

表面活性剂水热改性氢氧化镁表面性质^{*}

郑敏珠, 卢晗锋, 刘华彦, 陈银飞

(浙江工业大学化学工程与材料学院 绿色化学合成技术国家重点实验室培育基地, 浙江杭州 310014)

摘要: 氢氧化镁作为无机阻燃剂具有一系列的优点, 但存在与聚合物相容性不好、降低材料性能的缺点, 表面改性是解决这些问题的主要方法。采用水热技术, 用表面活性剂改性氢氧化镁表面性质, 以氢氧化镁在液体石蜡中的沉降时间作为其表面改性的参考指标。结果发现, 氢氧化镁经改性后可以均匀分散在液体石蜡中, 具有良好的疏水亲油性。其中表面活性剂 Tween-20 和 Span-80 的最佳用量为 5%, 硬脂酸钠和油酸钠的最佳用量为 8%。不同表面活性剂复配具有协同增效作用, 比单一表面活性剂改性更有效地提高了氢氧化镁表面亲油性。

关键词: 氢氧化镁; 无机阻燃剂; 液体石蜡; 表面活性剂

中图分类号: TQ132.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1006-4990(2008)07-0016-03

Study on surface modification of magnesium hydroxide by hydrothermal method with surfactants

Zheng Minzhu Lu Hanfeng Liu Huayan Chen Yinfei

(State Key Laboratory Breeding Base of Green Chemistry—Synthesis Technology, College of Chemical Engineering and Material Science Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, China)

Abstract: Magnesium hydroxide has a series of advantages as inorganic flame-retardant but its poor compatibility with polymers caused a marked deterioration of material properties. The surface modification was the main method to solve this problem. In this article magnesium hydroxide was modified by means of hydrothermal method with different surfactants and the sedimentation time in paraffin liquid was used to evaluate the effect of modification. Compared with the unmodified $Mg(OH)_2$, the modified one had better dispersion property in paraffin liquid and changed from hydrophilicity to hydrophobicity. The results showed that the optimum amount of surfactants Tween-20 and Span-80 was 5%, but the amount of sodium stearate and sodium oleate was 8%. The synergistic effect of mixed anionic surfactants was more remarkable than that of single surfactant which highly improved the surface hydrophobicity of $Mg(OH)_2$.

Key words: magnesium hydroxide; inorganic flame-retardant; paraffin liquid; surfactant

氢氧化镁作为阻燃剂, 由于其阻燃、无毒、抑烟、热稳定性高等特点日益引起人们的关注^[1-4]。但氢氧化镁作为阻燃剂存在以下缺点: 一是阻燃效率低, 要求较高的添加量; 二是其表面天然呈现“亲水疏油”的性质, 填充聚合物材料时严重影响其机械性能。因此, 提高氢氧化镁粉体在聚合物材料中的分散性研究显得尤为重要^[5-7]。氢氧化镁晶粒表面经过包覆处理后粒子由亲水性变为亲油性, 从而改善氢氧化镁的分散性以及与高分子材料的相容性^[8-10]。目前, 对氢氧化镁的改性主要包括干法和湿法^[11], 采用硅烷偶联剂干法改性氢氧化镁的研究^[12-13]比较多, 但对脂肪酸盐类及非离子表面活性剂湿法改性的研究^[14]比较少。笔者选用了几种常用的表面活性剂对纳米氢氧化镁进行湿法表面处

理, 同时进行复配改性, 探讨了不同的表面活性剂的用量和复配比例对氢氧化镁表面性质的影响。

1 实验及检测方法

1.1 实验原料

氢氧化镁、硬脂酸钠均为分析纯; 油酸钠, Span-80(山梨糖醇酐单油酸酯), Tween-20(聚氧乙烯去水山梨醇单月桂酸酯)均为化学纯。

1.2 实验过程

称取 3.68 g 氢氧化镁样品, 置于 100 mL 的水热晶化釜中, 加入 70 mL 蒸馏水和一定量的表面活性剂, 200℃ 水热改性 4 h, 冷却至室温, 过滤, 滤饼在 110℃ 下干燥 10 h。

1.3 检测过程

氢氧化镁在液体石蜡中沉降时间的测定: 取改性后的氢氧化镁样品 2 g 置于 50 mL 液体石蜡中,

* 基金项目: 浙江省科技厅重点资助项目(2006C21079)。

超声搅拌 5 min使其混合均匀,倒入 50 mL柱塞量筒中,静置开始计时,直至氢氧化镁不再沉降,记录沉降时间。

2 实验结果与讨论

2.1 非离子表面活性剂的影响

在大量筛选非离子表面活性剂的基础上,选用 Tween-20 和 Span-80 对氢氧化镁粉体进行湿法表面改性处理。将改性后的粉体分散到液体石蜡中,测试沉降时间。表 1 给出了不同添加量的 Tween-20 和 Span-80 改性后的氢氧化镁沉降时间。由表 1 可见,随着改性剂用量的增加,改性氢氧化镁的沉降时间逐渐升高,然后保持恒定,两种表面活性剂呈现相同的规律。这是因为纳米氢氧化镁的比表面是一个定值,改性剂的用量少时,颗粒表面包覆不足,改性不完全;改性剂用量为 5% (改性剂占氢氧化镁的质量分数,下同)时,颗粒包覆已达到完全;再增加改性剂的用量,颗粒的沉降时间保持不变。因此,为了获得较好的改性效果并节约费用,非离子表面活性剂的最佳用量为 5%。非离子表面活性剂利用其大的分子长链包覆在氢氧化镁的颗粒表面,使得粒子具有疏水性。相较于 Tween-20, Span-80 改性样品的沉降时间更长。

表 1 非离子表面活性剂改性氢氧化镁沉降时间

表面活性剂 添加质量分数 /%	沉降时间 /min	
	Tween-20	Span-80
0	5	—
3	8	11
5	11	98
8	11	98

2.2 阴离子表面活性剂

表 2 为不同用量的硬脂酸钠和油酸钠改性氢氧化镁的沉降时间。由表 2 可见,随着改性剂用量的增加,沉降时间缓慢减小,然后急剧增加,两种阴离子表面活性剂具有相同的规律。这是因为当阴离子表面活性剂的用量为 3%时,氢氧化镁表面的阴离子表面活性剂达到单分子层吸附,其疏水基朝向外侧,氢氧化镁沉降时间比较长。用量增加至 5%时,达到双层吸附,亲水基团朝向外侧,氢氧化镁呈现亲水性,沉降时间减少。再增加用量时,氢氧化镁表面形成多层吸附使得部分非极性基团朝外,晶体的疏水性升高,沉降时间急剧增加。阴离子表面活性剂改性氢氧化镁的机理为:氢氧化镁表面含有的 Mg^{2+}

与高级脂肪酸根发生化学反应,生成高级脂肪酸镁吸附在氢氧化镁粉末的表面,高级脂肪酸的烃基与液体石蜡具有亲和性,使得其在石蜡中均匀分散。

表 2 不同阴离子表面活性剂改性氢氧化镁沉降时间

表面活性剂 添加质量分数 /%	沉降时间 /min	
	硬脂酸钠	油酸钠
3	10	26
5	9	23
8	25	75

2.3 阴离子表面活性剂的复配

固定表面活性剂总的质量分数为氢氧化镁固体的 5%,改变阴离子表面活性剂的配比研究其对表面改性的影响。表 3 给出了阴离子复配改性氢氧化镁的沉降时间。由表 3 可知,两种表面活性剂复配作用明显大于单离子表面活性剂的作用,具有协同增效性能。当油酸钠比例增加时,沉降时间延长,说明油酸钠在复配体系中的改性作用占主导,这可能与油酸钠的双键有关。

表 3 阴离子表面活性剂复配改性氢氧化镁沉降时间

m(硬脂酸钠) / m(油酸钠)	沉降时间 / min	m(硬脂酸钠) / m(油酸钠)	沉降时间 / min
1:2	67	2:1	36
1:1	53		

2.4 阴非离子表面活性剂的复配

固定表面活性剂总的质量分数为氢氧化镁固体的 5%,表 4 给出了阴离子和非离子表面活性剂复配改性氢氧化镁沉降时间。由表 4 可知,硬脂酸钠、油酸钠分别和 Tween-20 复配时,沉降时间明显大于单个表面活性剂的作用(复配质量比为 1:1 时,沉降时间稍微有所下降),但相对于阴离子表面活性剂的复配作用增效作用要弱。随着阴离子表面活性剂比例的增加,沉降时间先减少后增加,与单个阴离子表面活性剂的作用规律一致,可见与 Tween-20 复配,占主导作用的是阴离子表面活性剂。

表 4 阴非离子表面活性剂复配改性
氢氧化镁沉降时间

复配 质量比	沉降时间 /min			
	硬脂酸钠 + Tween-20	油酸钠 + Tween-20	硬脂酸钠 + Span-80	油酸钠 + Span-80
1:2	18	37	68	84
1:1	10	18	62	89
2:1	25	87	51	96

硬脂酸钠和 Span-80 复配改性氢氧化镁,随着 Span-80 用量的减少,沉降时间减少。油酸钠和 Span-80 复配改性氢氧化镁,随着 Span-80 用量的减少,沉降时间增加。这可能是由于 Span-80 改性氢氧化镁的作用处于硬脂酸钠和油酸钠之间,当两种表面活性剂复配时,主要是由占主导作用的改性离子决定。

3 结论

1) 采用非离子表面活性剂对氢氧化镁改性,主要是改性剂包覆在氢氧化镁的表面,其最佳用量为 5%。2) 采用阴离子表面活性剂改性,活性剂以键能作用吸附在氢氧化镁表面,改性剂的最佳用量为 8%。3) 阴离子表面活性剂复配具有协同增效作用。4) 阴离子表面活性剂复配后,阴离子与非离子的改性作用相差比较大时,阴离子改性起主导作用;当阴离子与非离子的改性作用相近时,两种活性剂存在竞争作用。

参考文献:

- [1] 李晓昆,张宏.阻燃级氢氧化镁制备过程中的分散问题[J].青海大学学报(自然科学版),2006,24(4):30-33,44.
- [2] Fabien Carpentier Serge Boubigot Charring of fire retarded ethylene vinyl acetate copolymer magnesium hydroxide/zinc borate formulations[J]. Polymer Degradation and Stability, 2000, 69(1): 83-92.
- [3] Ranjit K T. Kenneth K J Amphiphilic templating of magnesium hydroxide[J]. Langmuir, 2005, 21(26): 12386-12394.
- [4] 罗士平,李锦春,孙惠,等.阻燃剂氢氧化镁表面改性及其在 EVA 中的应用[J].塑料助剂,1999(2):13-17.
- [5] Clerc L. Ferry L. Leroy E. et al Influence of talc physical properties on the fire retarding behaviour of (ethylene-vinyl acetate copolymer/magnesium hydroxide/talc) composites[J]. Polymer Degradation and Stability, 2005, 88(3): 504-511.
- [6] 李召好,马培华,李法强.阻燃型氢氧化镁表面改性研究[J].海湖盐与化工,2005,34(3):14-16.
- [7] 李晓昆,陈建军,孙海霞,等.阻燃级氢氧化镁制备过程中表面有机改性[J].盐湖研究,2006,14(1):60-65.
- [8] 刘立华,宋云华,陈建铭,等.硬脂酸钠改性纳米氢氧化镁效果的研究[J].北京化工大学学报,2004,31(3):31-33.
- [9] 杜高翔,郑水林,李杨.阻燃用氢氧化镁及水镁石粉体的表面改性研究现状[J].非金属矿,2002,25(9):10-12.
- [10] 冯丽,刘炯天,王建怀,等.表面活性剂对纳米 Sb_2O_3 和纳米 Sb_2O_3 分散性的影响[J].无机材料学报,2006,21(4):972-978.
- [11] 闫修川,李召好,李法强,等.阻燃用氢氧化镁改性研究现状[J].盐湖研究,2005,13(4):67-71.
- [12] 杜高翔,郑水林,李杨.超细氢氧化镁粉体的表面改性及其高填充聚丙烯的性能研究[J].中国塑料,2004,18(7):75-79.
- [13] 杜高翔,郑水林,姜其山,等.超细氢氧化镁的表面改性[J].化工矿物与加工,2005,34(9):7-13.
- [14] 刘丽君,郭奋,陈建峰.纳米氢氧化铝的表面改性研究[J].北京化工大学学报,2004,31(3):22-26.
- [1] 李晓昆,张宏.阻燃级氢氧化镁制备过程中的分散问题[J].青海大学学报(自然科学版),2006,24(4):30-33,44.
- [2] Wang Bo Ma Hongzhu Shi Qizhen Synthesis of nanosized NaY zeolite by confined space method[J]. Chinese Chemical Letters, 2002, 13(4): 385-388.
- [3] 张慧宁,王德举,唐颀.低温水热合成超微 NaA 沸石[J].日用化学工业,2004,34(4):226-228.
- [4] Takahashi M. Shimazaki M. Yamamoto J. Thermoreversible gelation and phase separation in aqueous methyl cellulose solutions[J]. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 2001, 39(1): 91-100.
- [5] Wang Huanting Hohnberg B A. Yan Yushan Synthesis of template-free zeolite nanocrystals by using in situ thermoreversible polymer hydrogels[J]. Journal of the American Chemical Society, 2003, 125(33): 9928-9929.
- [6] Li L. Thangamathesvaran P M. Yue C Y. et al Gel network structure of methylcellulose in water[J]. Langmuir, 2001, 17(26): 8062-8068.
- [7] Kobayashi K. Huang C I. Lodge T P. Thermoreversible gelation of aqueous methylcellulose solutions[J]. Macromolecules, 1999, 32(21): 7070-7077.
- [8] Wang Huanting Wang Zhengbao Yan Yushan Colloidal suspensions of template-removed zeolite nanocrystals[J]. Chemical Communications, 2000(23): 2333-2334.
- [9] 王银叶,贾堤,高富,等.煅烧高岭土制备系列纳米分子筛及表征[J].化工矿物与加工,2005,34(8):16-18.
- [10] Flanigen E M. Khatami H. Szymanski H A. Molecular sieve zeolites[J]. Advances in Chemistry Series, 1971, 101: 201-228.

收稿日期: 2008-01-29

作者简介: 郑敏珠 (1983-), 女, 硕士在读, 主要从事无机材料合成。

联系人: 陈银飞

联系方式: yichen@zjut.edu.cn

(上接第 15 页)

route to nanosized zeolites[J]. Inorganic Chemistry, 2000, 39(11): 2279-2283.

[2] Wang Bo Ma Hongzhu Shi Qizhen Synthesis of nanosized NaY zeolite by confined space method[J]. Chinese Chemical Letters, 2002, 13(4): 385-388.

[3] 张慧宁,王德举,唐颀.低温水热合成超微 NaA 沸石[J].日用化学工业,2004,34(4):226-228.

[4] Takahashi M. Shimazaki M. Yamamoto J. Thermoreversible gelation and phase separation in aqueous methyl cellulose solutions[J]. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 2001, 39(1): 91-100.

[5] Wang Huanting Hohnberg B A. Yan Yushan Synthesis of template-free zeolite nanocrystals by using in situ thermoreversible polymer hydrogels[J]. Journal of the American Chemical Society, 2003, 125(33): 9928-9929.

[6] Li L. Thangamathesvaran P M. Yue C Y. et al Gel network structure of methylcellulose in water[J]. Langmuir, 2001, 17(26): 8062-

8068.

[7] Kobayashi K. Huang C I. Lodge T P. Thermoreversible gelation of aqueous methylcellulose solutions[J]. Macromolecules, 1999, 32(21): 7070-7077.

[8] Wang Huanting Wang Zhengbao Yan Yushan Colloidal suspensions of template-removed zeolite nanocrystals[J]. Chemical Communications, 2000(23): 2333-2334.

[9] 王银叶,贾堤,高富,等.煅烧高岭土制备系列纳米分子筛及表征[J].化工矿物与加工,2005,34(8):16-18.

[10] Flanigen E M. Khatami H. Szymanski H A. Molecular sieve zeolites[J]. Advances in Chemistry Series, 1971, 101: 201-228.

收稿日期: 2008-02-22

作者简介: 李朝圣 (1983-), 男, 在读硕士, 从事催化化学和催化新材料的研究, 已发表论文 1 篇。

联系方式: gych@gdut.edu.cn