

文章编号: 1673-2812(2007)04-0609-04

pH 值对氢氧化镁晶体生长的影响

李秋菊, 刘华彦, 卢晗锋, 郑敏珠, 谢晶, 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】 以氯化镁(分析纯)为原料, 反向滴加到氨水中制备普通氢氧化镁, 然后在 200°C 反应釜中对普通氢氧化镁进行水热改性。通过扫描电镜(SEM), X 射线多晶衍射仪(XRD), 全自动氮物理吸附仪(BET)和激光粒度仪等对样品进行表征分析, 得到不同 pH 条件下晶体生长情况和产品收率。结果表明, 常温沉淀过程中 pH 值为 10.0 时, 产品收率高, 粒径分布均匀, 分散性好。并且分析了 pH 值对氢氧化镁晶体生长作用机理。

【关键词】 氢氧化镁; pH 值; 阻燃剂; 水热法

中图分类号: TQ132.2 文献标识码: A

Effects of pH on the Growth of Mg(OH)₂ Crystals

LI Qiu-ju, LIU Hua-yan, LU Han-feng, ZHENG Min-zhu, XIE Jing, CHEN Yin-fei

(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】 The magnesium hydroxide was prepared by titrating magnesium chloride into ammonium hydroxide solution, then the samples were modified by hydrothermal method in autoclave at 200°C. The samples were characterized by Scanning electron microscope (SEM), X-ray diffraction (XRD), Laser granularity, and nitrogen adsorption measurements (BET). It was found that at pH = 10.0 the samples with uniform particle sizes and good dispersion were obtained. And the growth mechanism of the Mg(OH)₂ crystal in different pH values was also discussed.

【Key words】 magnesium hydroxide; pH value; flame retardant; hydrothermal method

1 前言

氢氧化镁作为无机添加型阻燃剂, 由于其阻燃、抑烟、无毒、热稳定性高等特点而成为人们研究的热点^[1-12]。但常温沉淀的普通氢氧化镁多为无定型晶体, 易于团聚, 在材料中分散性差, 易引起高聚物加工性能的降低, 基质材料的物性和机械性能均有所下降^[5-7], 因此, 工业上都是先常温沉淀生成普通氢氧化镁, 然后进行改性处理, 制备氢氧化镁阻燃剂。常用的有传统的“三步法”^[13], 即常温液相沉淀, 水热处理和表面改性三个步骤; 也有“二步法”^[14], 即常温液相沉淀和水热改性两个步骤, 所以研究液相沉淀阶段影响晶体生长的各种因素就显得尤为重要。

一般而言, 影响晶体形貌和粒径大小的因素有很多, 如反应温度、反应物浓度、搅拌速度、产品滴加速度和 pH 值等。对于影响因素 pH 值而言, Phillips V. A. 等^[15]考察了

60°C 时, pH 值对普通氢氧化镁晶体生长的影响, 认为随着 pH 的升高, 氢氧化镁的比表面积和直径/厚度比升高, 但并没有考虑普通氢氧化镁经过水热改性后形貌和粒径等的变化。此外, 文献^[4, 8, 10, 16]认为 pH 值对晶体生长有很大的影响, 并分析了其作用机理, 但对形貌和粒径方面的研究还不多。因此, 本文系统地研究了采用常温沉淀—水热改性制备氢氧化镁阻燃剂过程中 pH 值对形貌和粒径的影响, 并初步讨论了 pH 值在氢氧化镁结晶过程中的作用机理。

2 实验

2.1 氢氧化镁的制备

配制 1.5 mol/L 的氯化镁溶液 100 mL, 在 40°C 恒温水浴中, 利用蠕动泵反向滴加到剧烈搅拌的 25% 浓氨水中, 滴加氢氧化钠溶液调节至所需的 pH 值。加料结束后继续搅拌 60 min, 然后自然冷却至室温, 过滤洗涤后转移至 250 mL 的搅

收稿日期: 2006-09-10; 修订日期: 2006-11-15

基金项目: 浙江省科技厅重点资助项目(2006C21079)

作者简介: 李秋菊(1977-), 女, 硕士研究生, 主要从事无机材料合成。通讯作者: 陈银飞, E-mail: yfchen@zjut.edu.cn.

拌釜,添加一定量的表面活性剂,配成5%的悬浮液,搅拌4小时,然后冷却、过滤、洗涤、干燥,制备出阻燃剂 $Mg(OH)_2$ 样品。

2.2 样品形貌及粒径表征

用日本Hitachi公司生产的S-4700型场发射扫描电镜观察晶体的形貌;X射线多晶衍射仪(Thermo ARL SCINTAG X'TRA)分析晶体结构,Cu $k\alpha$ 靶,0.04°/s;用ASAP2020全自动氮物理吸附仪,在150℃预处理4小时测定样品比表面积;Malvern UK 2000激光粒度仪测定产品的表观粒度。

3 实验结果与讨论

3.1 pH值对氢氧化镁晶体形貌和结构的影响

实验研究了pH为9.0、10.0、13.0时对晶体形貌的影响,如图1所示,其中A₂、B₂和C₂分别是A₁、B₁和C₁的局部放大图(×10倍)。从图1(A₂、B₂、C₂)可以看出,pH值的

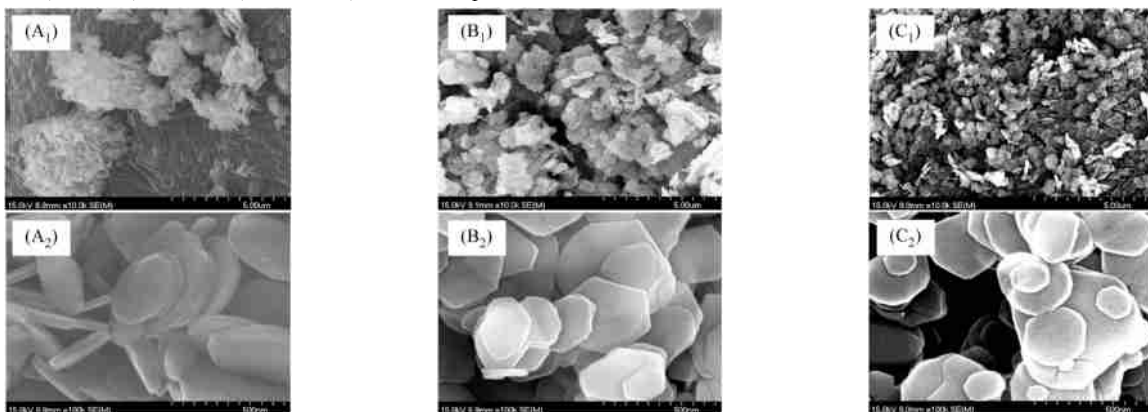


图1 不同pH值下制备氢氧化镁的SEM图

Fig.1 SEM image of magnesium hydroxide in different pH values (A₁,A₂: pH=9.0; B₁,B₂: pH=10.0; C₁,C₂: pH=13.0)

可知,当pH值发生改变时,氢氧化镁样品的衍射峰强度发生改变,衍射峰的位置并没有改变,表明只是氢氧化镁晶体的生长方向发生改变。随着pH值的升高,晶体(001)晶面强度先升高后降低,从表1可以看出,pH=9.0时 I_{001}/I_{101} 为0.9806,当pH为10.0时升高到1.0501,继续升高pH到13.0, I_{001}/I_{101} 又下降到0.8914。这说明在pH=10.0时,表面暴露的晶面以(001)为主。根据文献^[5], (001)晶面是氢氧化镁晶体极性较弱的晶面,因此更易于与有机材料混熔,和图1结论相一致。

表1 pH值对氢氧化镁不同晶面的半峰宽和强度的影响

Table 1 Influence of pH on the density and half width of XRD peaks of magnesium hydroxide

	001/°	110/°	I_{001}/I_{101}
pH=9.0	0.2805	0.2323	0.9806
pH=10.0	0.2650	0.2246	1.0501
pH=13.0	0.2979	0.2622	0.8914

3.2 pH值对氢氧化镁晶体粒径大小和比表面积的影响

通过对不同pH值下氢氧化镁粒度和比表面积分析(见表2)可知,对于极性较弱的(001)面和极性较强的(110)面而

变化对样品形貌的影响不大,产品都是六方片状晶体。当pH值从9.0升高到10.0时,晶体的六方片状轮廓越来越规则,棱角也逐渐分明;当pH从10.0继续升高到13.0时晶体又呈现圆片状轮廓,六方片状不明显。因此在pH=10.0时获得了棱角分明,最规则的六方片状晶体,说明此时晶体发育最完善,晶体的表面极性最弱,也就更容易与高分子材料混熔。

从图1(A₁、B₁、C₁)可以看出,pH=9.0时,产品团聚最严重,六方片状的氢氧化镁堆叠、团聚在一起。随着pH值的提高,产品分散更均匀,片状晶体的直径方向显露越多,但当pH=13.0时(与pH=10.0比较),产品的团聚又有所加剧。这是因为在低pH值的时候,晶体成核速度大于晶体长大速度,大量细小晶核为降低表面能而团聚在一起。高pH值促进了晶体的沿边生长,降低了表面极性,所以不易团聚。这一结论也可以从图2得到证实。

图2是氢氧化镁样品在不同pH值下的XRD图。从图2

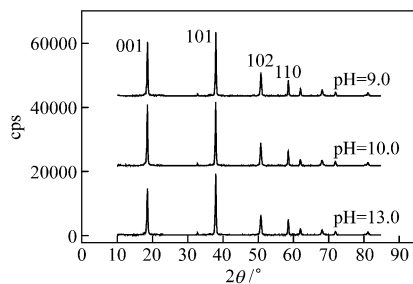


图2 不同pH值下氢氧化镁的XRD图谱

Fig.2 XRD pattern of magnesium hydroxide in different pH values

言,随着pH值的变化,晶粒度都是先增大后减小,在pH=10.0时达到最大,分别为30.04nm和36.99nm。表观粒度的变化趋势也如此(见图3),当pH=10.0时表观粒径达到最大,为755nm。如果用

$$A = \frac{\text{表观粒度}}{\text{平均晶粒度}}$$

表示晶体的团聚程度,可以计算得出,在pH为9.0和10.0时A相等,结合图3 pH为9.0时粒径分布不均匀,可以得出pH=10.0时晶体的粒径分布均匀,团聚程度最低。

产品的比表面积随着 pH 值的升高而增大, 在 pH 从 9.0 到 10.0 过程中变化很大, 在 pH 从 10.0 到 13.0 过程中变化比较小, 这是因为在低 pH 值时颗粒团聚在一起的缘故。随着 pH 值的升高, 颗粒沿直径方向长大, 分散性变好, 导致了比表面积变大。

3.3 pH 值对氢氧化镁产品收率的影响

pH 值不同导致生成的氢氧化镁产品收率有很大的差异。Lv Jianping 等^[16]认为用氨水作为沉淀剂控制晶体的大小和形貌, 用强碱调节 pH 值来提高产品收率。当 pH 值从 9.0 到 10.0 时, 产品收率增长非常快, 从 51.24% 增长到 90.33%, 之后产品收率提高不大, 当 pH 值达到 13 时, 产品收率为 94.25%。因此综合考虑, 调节 pH=10.0 来提高产品收率已经足够。

表 2 pH 值对氢氧化镁粒度和比表面积的影响

Table 2 Influence of pH on the granularities and surface areas of magnesium hydroxide

	001/nm	101/nm	110/nm	BET/m ² ·g ⁻¹	A
pH=9.0	28.38	35.77	50.69	11.76	20.4
pH=10.0	30.04	36.99	47.14	15.27	20.4
pH=13.0	26.72	31.69	41.10	16.02	22.2

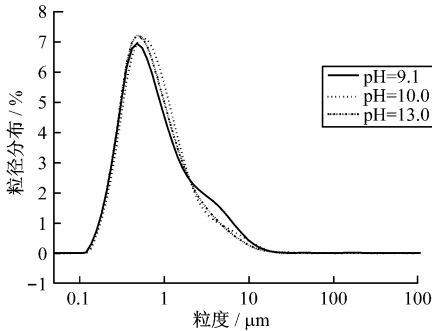
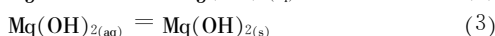
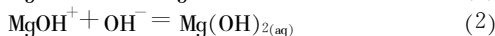
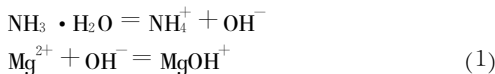


图 3 不同 pH 下的产品粒度分布图

Fig. 3 Distribution image of magnesium hydroxide particles in different pH values

3.4 氢氧化镁晶体生长反应机理的讨论

当前氢氧化镁的制备方法有顺向滴定法, 即将氨水或强碱加入氯化镁溶液中; 反向滴定法, 即将氯化镁溶液滴加到碱液中, 以及双滴定法即同时滴加碱液和氯化镁溶液。在顺向滴定中可能存在的反应如下:



在反向滴定过程中, 初始时 pH 值高于 10.0, 由于有大量的 OH⁻ 存在, 当加入 1.5mol/L Mg²⁺ 时, 方程(1)、(2)迅速发生, 晶体的成核速度远远大于其长大速度, 生成的大量细小颗粒为降低表面能而团聚在一起。

通过对不同 pH 值时溶液中 Mg²⁺ 的平衡浓度(见表 3)

进行计算, 可以看出继续滴加氯化镁使 pH 降至 9.0 时, 溶液中的 Mg²⁺ 浓度为 0.12mol/L, 比初始浓度大大降低, 但相比较于溶液中的 OH⁻ 浓度仍过量, 此时开始滴加 NaOH 溶液调节 pH 值, 提高了产品的收率, 而且晶体的成核速度降低, 更有利于晶体的生长, 粒径趋于均匀。根据等电位点理论^[4,8], 此时氢氧化镁胶体表面带正电, 易于吸附异性 OH⁻ 负离子, 由于 Mg²⁺ 和 OH⁻ 的鲍林半径分别为 0.065nm 和 0.153nm, Mg²⁺ 和 OH⁻ 之间的距离较两个 Mg²⁺ 之间的距离大, 斥力较小, 因而晶体沿边生长而不是团聚在一起。

当 pH 达到 10.0 时, OH⁻ 和 Mg²⁺ 浓度基本平衡, 此时溶液中的 Mg²⁺ 浓度已经很小, 继续滴加 NaOH 溶液调节 pH 值至 13.0, 对产品收率影响不大, 而且由于 OH⁻ 浓度很高, 很易生成细小的晶核。此时氢氧化镁胶体表面带负电, 在成核过程中 Na⁺ 无选择性地吸附在晶核的各个晶面, 而阻碍 Mg²⁺ 的嵌入, 使得晶体无法长大, 易于团聚。

表 3 不同 pH 值时溶液中 Mg²⁺ 的平衡浓度/mol·L⁻¹

Table 3 Eastimated molar equilibrium concentrations in solutions of Mg²⁺ ions in different pH values

	C _{OH⁻}	C _{Mg²⁺}	C _{MgOH⁺}	C _{Mg²⁺} / C _{MgOH⁺}
pH=9.0	10 ⁻⁵	0.12	4.2×10 ⁻⁴	2.9×10 ²
pH=10.0	10 ⁻⁴	1.2×10 ⁻³	4.2×10 ⁻⁵	2.9×10 ¹
pH=13.0	10 ⁻¹	1.2×10 ⁻⁹	4.2×10 ⁻⁸	2.9×10 ⁻²

$$K_w = C_{\text{H}^+} \cdot C_{\text{OH}^-} = 10^{-14} (\sim 40^\circ\text{C})$$

$$K_{\text{SP}} = C_{\text{Mg}^{2+}} \cdot C_{\text{OH}^-}^2 = 1.2 \times 10^{-11} (18^\circ\text{C})$$

$$K_1 = C_{\text{MgOH}^+} / C_{\text{Mg}^{2+}} \cdot C_{\text{OH}^-} = 350 (25^\circ\text{C})$$

4 结 论

常温合成—水热改性两步法制备氢氧化镁产品, 常温合成中溶液 pH 值对晶体生长起很重要的作用。(1) pH 值的变化对产品的形貌影响不大, pH 值从 9.0 到 13.0, 产品都是六方片状晶体, 在 pH=10.0 时获得了最规则、棱角分明的六方片状晶体。(2) 随 pH 值的提高, 产品的一次粒径先升高后降低, 在 pH=10.0 时达到最大, 使得此时产品粒径分布均匀, 分散性最好。(3) 随 pH 值升高, 产品收率逐渐升高, 在 pH=10.0 时收率达到 90.33%。

参 考 文 献

- [1] 郭如新. 透过国外氢氧化镁阻燃剂的发展看中国[J]. 精细与专用化工, 1999, 15: 13~16.
- [2] Sangechel K. Flame retardancy and smoke suppression of magnesium hydroxide filled polyethylene[J]. Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics, 2003, 41(9): 936~944.
- [3] Xu Hui, Deng Xin-rong. Preparation and properties of superfine Mg(OH)₂ flame retardant[J]. Trans. Nonferrous Met. Soc. China, 2006, 16: 488~492.

(下转第 619 页)

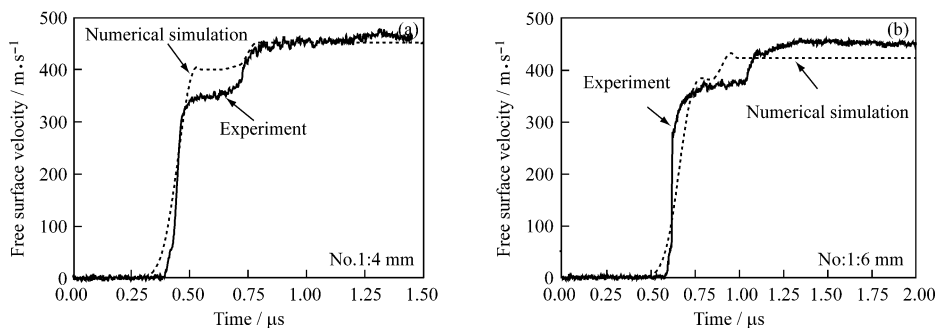


图 4 双点样品自由面质点速度数值模拟结果

Fig. 4 Numerical simulation results for double specimens of alumina (a) 4mm; (b) 6mm

实际材料有所差异,引起数值模拟结果与实验结果的不同。

4 结 语

按照平面冲击波加载原则,设计完成了氧化铝陶瓷平板冲击压缩实验,实验的冲击压力水平为 6.7GPa ~ 7.5GPa。采用 VISAR 测试了 A95 陶瓷自由面质点速度历程,根据 VISAR 测试的样品自由面质点速度历程判读了陶瓷材料由弹性变形向非弹性变形转折点,计算得出了 A95 陶瓷的 Hugoniot 弹性极限。采用 JH-2 材料模型模拟了冲击压缩下氧化铝陶瓷的自由面质点速度历程,对比数值模拟结果与实验结果,发现两者变化趋势一致,在起跳时间、最后的速度幅值等存在一定的差异, JH-2 材料模型能够较好地模拟冲击压缩下陶瓷材料的物理力学特性。但如何正确确定材料的物理力学参数,选择适合的材料模型能够在很大程度上影响数值模拟结果的准确性。

参 考 文 献

[1] Kanel G I, Rasorenov S V, Fortov V E. The failure waves and

spallations in homogeneous brittle materials[M]. Shock Compression of Condensed Matter-1991. Virginia, USA, 1991. Elsevier Science Publishers BV, 1992, 451~454.

[2] Kanel G I, Razorenov S V, Fortov V E. Shock-Wave phenomena and the properties of condensed matter[M]. New York: Springer-Verlag, Inc., 2004, 147~152.

[3] Meyers M A. Dynamic behavior of materials [M]. New York: John Wiley & Sons, Inc., 1994, 297~300.

[4] Johnson G R, Holmquist T J. An improved computational constitutive model for brittle materials[A]. In: Schmidt S C, Shaner J W, et al. High Pressure Science and Technology-1993 [M]. New York: AIP Press, 1994, (2): 981~984.

[5] Anderson C E, Johnson G R, Holmquist T J. Ballistic experiments and computations of confined 99.5% Al₂O₃ ceramic tiles [A]. Proceedings of the 15th international symposium on ballistics [C]. Israel, Jerusalem, 1995, 2: 65~72.

[6] Johnson G R, Cook W H. A constitutive model and data for metals subjected to large strain, high strain rates and high temperatures[A]. Proceedings of the 7th international symposium on ballistics [C]. Netherlands, Hague, 1983, 541~547.

[7] 经福谦. 实验物态方程导引(第二版)[M]. 北京: 科学出版社, 1999, 25~28.

(上接第 611 页)

[4] Henrist, C., Mathieu, J. P., Vogels, C., et al. Morphological study of magnesium hydroxide nanoparticles precipitated in dilute aqueous solution[J]. J. Cryst. Growth, 2003, 249(1-2): 321~330.

[5] 吴会军, 向兰, 金永成, 等. 高分散氢氧化镁粉体的制备及其影响因素[J]. 无机材料学报, 2004, 19(5): 1181~1185.

[6] 向兰, 吴会军, 金永成, 等. 阻燃型氢氧化镁制备技术评述[J]. 海湖盐与化工, 2001, 30(5): 1~4.

[7] Cook M., Harper, J. F. Influence of magnesium hydroxide morphology on the crystallinity and properties of filled polypropylene[J]. Adv Polym Technol, 1998, 17(1): 53~62.

[8] Shirure V. S., Pore A. S., Pangarkar V. G.. Intensification of precipitation using narrow channel reactors: magnesium hydroxide precipitation[J]. Ind. Eng. Chem. Res., 2005, 44(15): 5500~5507.

[9] Giorgi R., Bozzi C., Dei L. et al. Nanoparticles of Mg(OH)₂: synthesis and application to paper conservation[J]. Langmuir, 2005, 21(18): 8495~8501.

[10] Hsu J. P., Nacu A. Preparation of submicron-sized Mg(OH)₂ particles through precipitation [J]. Colloids and Surfaces A,

Physicoche. Eng. Aspect, 2006, 262: 220~231.

[11] Sain M., Park S. H., Suhara F., Law S.. Flame retardant and mechanical properties of natural fibre-PP composites containing magnesium hydroxide[J]. Polymer Degradation and Stability, 2004, 83: 363~367.

[12] Yu J. C., Xu Anwu, Zhang Lizhi, et al. Synthesis and characterization of porous magnesium hydroxide and oxide nanoplates[J]. J. Phys. Chem. B, 2004, 108(1): 64~70.

[13] 徐旺生, 张翼. 新型无机阻燃剂的研究进展[J]. 江苏化工, 2002, 30(4): 20~22.

[14] 李志强, 吴庆流, 向兰, 等. 常温合成条件对两步法制备氢氧化镁阻燃剂中试研究的影响[J]. 化工学报, 2005, 56(6): 1106~1111.

[15] Phillips V. A., Kolbe J. L., Opperhauser H.. Effect of pH on the growth of Mg(OH)₂ crystals in an aqueous environment at 60°C[J]. J. Cryst. Growth, 1977, 41(2): 228~234.

[16] Lv J. p., Qiu Longzhen, Qu Baojun. Controlled growth of three morphological structures of magnesium hydroxide nanoparticles by wet precipitation method[J]. J. Cryst. Growth, 2004, 267(3~4): 676~684.

[17] 向兰, 金永成, 金涌. 氢氧化镁的结晶习性研究[J]. 无机化学学报, 2003, 19(8): 838~842.