

碳酸镁晶须的反向沉淀法制备及其阻燃性能*

Synthesis of Magnesium Carbonate Whisker by Reverse Precipitation Method and Its Flame Retardant Property

阮恒¹,黄尚顺¹,桑艳霞²,龚福忠^{2**}

RUAN Heng¹,HUANG Shangshun¹,SANG Yanxia²,GONG Fuzhong²

(1. 广西壮族自治区化工研究院,广西南宁 530001;2. 广西大学化学化工学院,广西南宁 530004)

(1. Guangxi Research Institute of Chemical Industry, Nanning, Guangxi, 530001, China; 2. College of Chemistry and Chemical Engineering, Guangxi University, Nanning, Guangxi, 530004, China)

摘要:【目的】制备碳酸镁晶须并研究其作为填充物时对复合材料阻燃和力学性能的影响。【方法】以镁盐和碳酸钠为原料,采用反向沉淀法制备碳酸镁晶须,并考察镁盐($MgSO_4 \cdot 7H_2O$ 、 $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 、 $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ 等)、反应时间、滴液速度、表面活性剂[十二烷基硫酸钠(SDS)、十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)、壬基酚聚氧乙烯醚(OP-10)]等因素对碳酸镁晶须形貌的影响;同时研究经钛酸酯偶联剂 NDZ-311 改性后的碳酸镁晶须对高密度聚乙烯(HDPE)材料的阻燃性能和力学性能的影响。【结果】所制备的碳酸镁晶须形貌为棒状,以 $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ 与 Na_2CO_3 反应 30 min,硫酸镁溶液滴加速率为 $3.5 mL \cdot min^{-1}$ 时所制备的碳酸镁晶须长径比最大;表面活性剂可显著提高其长径比。经钛酸酯偶联剂 NDZ-311 改性后的碳酸镁晶须可明显提高 HDPE 的阻燃性能和拉伸强度,当其添加量为高密度聚乙烯的 40wt% 时,复合材料的拉伸强度提高一倍。【结论】采用反向沉淀法可制备棒状碳酸镁晶须,该晶须对 HDPE 具有良好的阻燃和增强性能。

关键词:碳酸镁晶须 反向沉淀法 表面改性 阻燃性能

中图分类号:TQ132.2 **文献标识码:**A **文章编号:**1005-9164(2016)03-0255-06

Abstract:【Objective】Magnesium carbonate whisker was prepared, and its influence on the flame retardant and reinforcement properties of composite materials were studied when it is used as a filler. 【Methods】The magnesium carbonate whisker was synthesized by reverse precipitation method, and the raw materials was magnesium salt and Na_2CO_3 . The effects of some factors on the morphology of magnesium carbonate whisker were studied, including the variety of magnesium salts ($MgSO_4 \cdot 7H_2O$, $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ and $MgCl_2 \cdot 6H_2O$), reaction time, dropping speed and surfactants [sodium dodecyl sulfate (SDS), cetyl trimethyl ammonium bromide

(CTAB), nonylphenol polyoxyethylene ether (OP-10)]. Meanwhile, the flame retardant and mechanical properties of HDPE, which was filled with the magnesium carbonate whisker modified with titanate coupling agent, were also investigated. 【Results】The prepared magnesium carbonate whisker is rod-like in morphology, and the largest ratio of length to axes diameter is obtained when $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ reacts with

收稿日期:2016-05-25

修回日期:2016-06-15

作者简介:阮恒(1965—),女,高级工程师,主要从事无机化工产品研发。

* 广西石化资源加工及过程强化技术重点实验室主任课题基金项目(2011Z002)资助。

** 通讯作者:龚福忠(1965—),男,教授,主要从事功能材料研究, E-mail: fzgong@gxu.edu.cn。

Na_2CO_3 , and the whisker length reaches the greatest value when reaction time is 30 min. The three surfactants can greatly enhance the ratio of length to axes diameter. The addition of magnesium carbonate whisker modified with titanate coupling agent can obviously improve the flame retardant performance of high density polyethylene (HDPE) and tensile strength. When the content of filled whisker is 40wt% of HDPE, the tensile strength has double. **【Conclusion】** The rod-like magnesium carbonate whisker can be synthesized by reverse precipitation method, and has good effects on flame retardant and reinforcement on HDPE.

Key words: magnesium carbonate whisker, reverse precipitation method, surface modification, flame retardant property

0 引言

【研究意义】镁系阻燃剂是近年来开发的一种新型无机阻燃剂,它具有阻燃、抑烟、阻滴、除酸、稳定性好、不挥发、价格低廉等优点,其生产、使用以及废弃物处理过程中均无毒无害,在国际市场上有逐渐替代溴系阻燃剂的趋势,市场前景十分广阔。普通镁盐作为阻燃剂应用于聚合物中时,由于其表面极性很强,在聚合物中的分散性和相容性差,使聚合物的阻燃性能和力学性能受到很大影响(如阻燃效率低,冲击强度、延伸率下降,加工性能恶化),导致其应用受到限制。晶须是一种高纯度单晶材料,其长径比通常大于10,原子排列规律有序,作为改性增强材料时显示出极佳的物理机械性能,能显著提高复合材料的拉伸强度、抗弯强度和热变形温度,效果远远超过目前大量使用的各种添加剂。因此,既能阻燃又能提高复合材料力学性能的无机镁盐晶须是未来镁系阻燃剂的发展方向^[1-2]。**【前人研究进展】**目前研究开发的镁盐晶须主要有氢氧化镁晶须、氧化镁晶须、碱式硫酸镁晶须、碳酸镁晶须^[3-5]。在这些镁盐晶须中,碳酸镁晶须一般是以 MgSO_4 、 MgCl_2 和可溶性碳酸盐为原料,采用正向沉淀法或反向沉淀法制备(将 Na_2CO_3 溶液滴加到 MgSO_4 溶液中进行反应的方法称为正向沉淀法;反之,将 MgSO_4 溶液滴加到 Na_2CO_3 溶液中进行反应的方法称为反向沉淀法),合成所需温度低,工艺简单,易实现工业化^[6-12],青海中信国安科技发展有限公司已于2012年成功实现工业化量产^[13]。**【本研究切入点】**碳酸镁晶须作为阻燃剂使用前需要进行表面改性,通常所采用的表面改性剂是硬脂酸钠^[14]。但迄今为止,除硬脂酸钠外,未见其他改性剂用于碳酸镁表面改性的研究,也未见关于碳酸镁晶须作为聚合物阻燃材料的应用试验研究。**【拟解决的关键问题】**本研究采用反向沉淀法制备碳酸镁晶须,并用钛酸酯偶联剂对其进行表面疏水化改性,然后将其添加到高密度聚乙烯中,研究碳酸镁晶须对高密度聚乙烯材料

的阻燃性能和力学性能的影响。

1 材料与方法

1.1 材料

主要试剂: $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Na_2CO_3 , 十二烷基硫酸钠(SDS)、十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)、壬基酚聚氧乙烯醚(OP-10),以上试剂均为分析纯(广东汕头市西陇化工厂);钛酸酯偶联剂 NDZ-311(南京曙光化工集团有限公司);高密度聚乙烯(南宁化工集团)。

主要仪器设备:扫描电子显微镜(日本日立公司, S-3400N型),微型注射机(武汉市瑞鸣塑料机械制造有限公司, SZ-15),微型锥形双螺杆挤出机(武汉市瑞鸣塑料机械制造有限公司, SJSZ-10A型),万能试验机(承德市金建检测仪器有限公司, XWW型)。

1.2 方法

1.2.1 碳酸镁晶须的合成

室温条件下,在250 mL烧瓶中加入100 mL $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ Na_2CO_3 溶液(根据实验需要再加入一定量的表面活性剂),搅拌下按反应计量比滴加 $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 镁盐溶液,滴加完毕后继续反应一定时间,然后过滤,洗涤,在 80°C 下干燥3 h即得白色碳酸镁产品。添加表面活性剂时,则需在实验开始前先准确称量0.2 g表面活性剂(SDS、CTAB、OP-10)并溶解在100 mL纯净水中,然后再加入固体 Na_2CO_3 配成浓度为 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 Na_2CO_3 溶液。

1.2.2 碳酸镁晶须的表面改性

在250 mL锥形瓶中加入50 mL无水乙醇和0.2 g钛酸酯偶联剂 NDZ-311,混合均匀后加入10 g按1.2.1节方法制备的碳酸镁晶须,超声分散5 min,然后在振荡器上震荡1 h,过滤浆料,将滤饼放入真空干燥箱于 70°C 干燥3 h,即得改性后的碳酸镁晶须。

1.2.3 极限氧指数和拉伸强度测定

将碳酸镁晶须样品、高密度聚乙烯按40:60的

质量比在高速混合机中混合均匀,然后用熔融共混法在微型双锥双螺杆试验机中加工挤出,将挤出的样品在微型注塑机中注塑成测试所需的样条。按国家标准 GB/T 2406.2—2009《塑料 用氧指数法测定燃烧行为 第2部分:室温试验》和 GB/T 16421—1996《塑料 拉伸性能小试样试验方法》分别测定极限氧指数和拉伸强度。

2 结果与分析

2.1 镁盐对碳酸镁形貌的影响

图 1 为 $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 与 Na_2CO_3 反应 30 min(反应时间指滴加完毕后开始计时的时间,以下同)得到的碳酸镁晶须。由图 1a 可知, $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 与 Na_2CO_3 反应所生成的碳酸镁虽然为棒状,但长短不一,长度小于 $10 \mu\text{m}$,未生成晶须。 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 与 Na_2CO_3 反应所生成的碳酸镁也为棒状,但长短不一,部分长度大于 $10 \mu\text{m}$,多数小于 $10 \mu\text{m}$,说明只有部分的碳酸镁生成晶须(图 1b)。 $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 与 Na_2CO_3 反应所生成的碳酸镁为长短比较均匀、棒状、长度约 $15 \mu\text{m}$ 、厚度约 $1 \mu\text{m}$ 的晶须,长径比为 $15:1$ (图 1c)。以上结果说明 SO_4^{2-} 对碳酸镁晶须的生成最有利, NO_3^- 次之, Cl^- 最不利。这可能与 3 种阴离子的电负性及其在水溶液中的离子半径、水化能力等有关,具体原因有待进一步研究。因此,选定 $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 为原料进行后续实验。

2.2 反应时间对碳酸镁形貌的影响

由图 2a 可知,反应 10 min 所得的碳酸镁为短棒和小颗粒状,说明反应时间短,微小颗粒没有足够时间生成棒状。反应时间为 30 min 时,所生成的碳酸镁长短比较均匀(图 2b);当反应时间增加到 40 min 时,又出现少量短棒状的碳酸镁(图 2c);而当反应时间进一步增加到 60 min 时,大部分产物变为表面粗糙的短粗棒,更有一部分产物变为细颗粒(图 2d)。上述结果说明反应时间少于 30 min 或大于 40 min 都不能生成碳酸镁晶须,因此选定最佳反应时间为 30 min。

2.3 硫酸镁溶液滴加速度对碳酸镁晶须形貌的影响

从图 3a 可以看出,硫酸镁溶液滴加速度低于 $3.5 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 时,所得产物为长径比较大的晶须。随着滴加速度的增加,碳酸镁晶须长径比变小,晶须不均匀,表面粗糙(图 3b~d)。这是因为硫酸镁滴入速度较慢时,成核速率低于生长速率,晶粒有足够的生长时间变为晶须;当滴加速度较快时,成核速率大于生长速率,短时间内生成更多的细微颗粒,不利于

晶须生长。因此选择硫酸镁溶液滴加速度为 $3.5 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

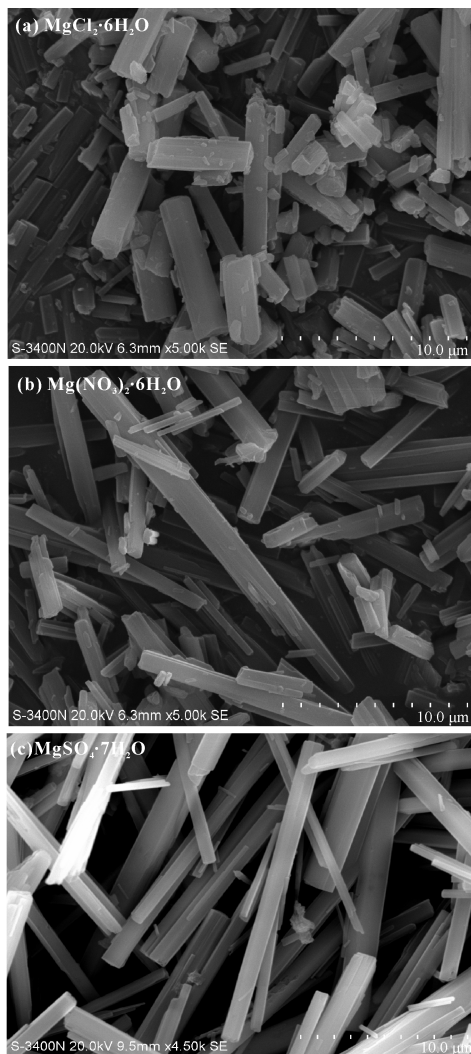


图 1 镁盐对碳酸镁形貌的影响

Fig. 1 The effects of magnesium salts on morphology of magnesium carbonate

2.4 表面活性剂对碳酸镁形貌的影响

由图 4a 可知,未加入表面活性剂时,得到的碳酸镁长短不一,粗细也不一;加入表面活性剂后,晶须长度都明显增长,长径比约为 $40:1$,细颗粒极少,晶须表面光滑(图 4b~d)。说明表面活性剂十分有利于碳酸镁晶须的生成。

2.5 改性碳酸镁晶须的阻燃性能

一般认为,极限氧指数(Limiting Oxygen Index, LOI)小于 21% 的属于易燃材料,LOI 为 21%~27% 的是可燃材料,具有自熄性,LOI 大于 27% 的为难燃材料。由表 1 可知,加入未经改性的碳酸镁晶须时,所得的碳酸镁晶须/HDPE 复合材料的 LOI 由 19% 提高到 21.3%,增加 2.3%,说明未改性的碳酸镁晶须对高密度聚乙烯有一定的阻燃效果;加入经改性的碳酸镁晶须后,所得复合材料的 LOI 由 19% 提高到

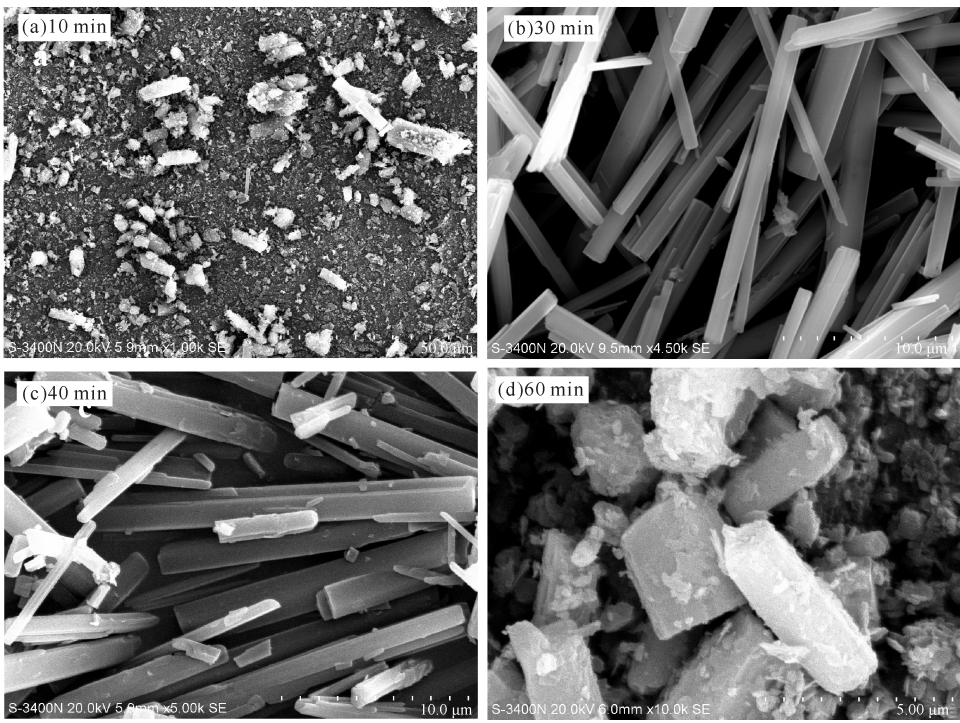


图 2 反应时间对碳酸镁形貌的影响

Fig. 2 The effect of reaction time on morphology of magnesium carbonate

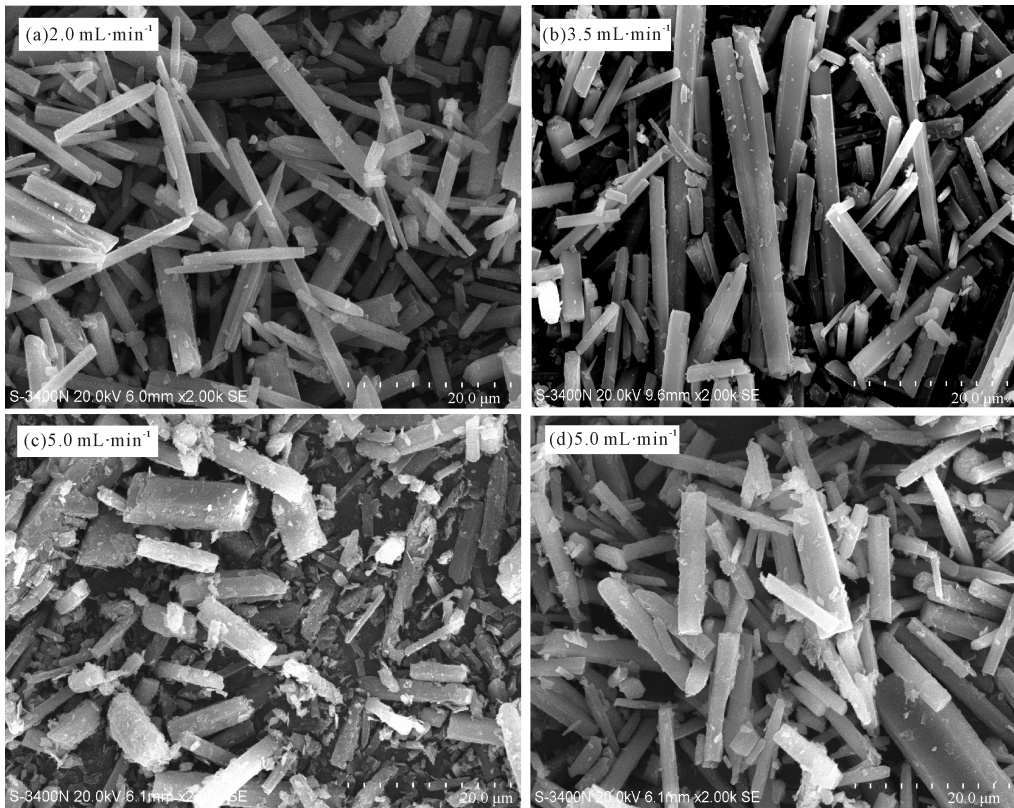


图 3 硫酸镁溶液滴加速度对碳酸镁晶须的影响

Fig. 3 The effect of dropping speed on morphology of magnesium carbonate

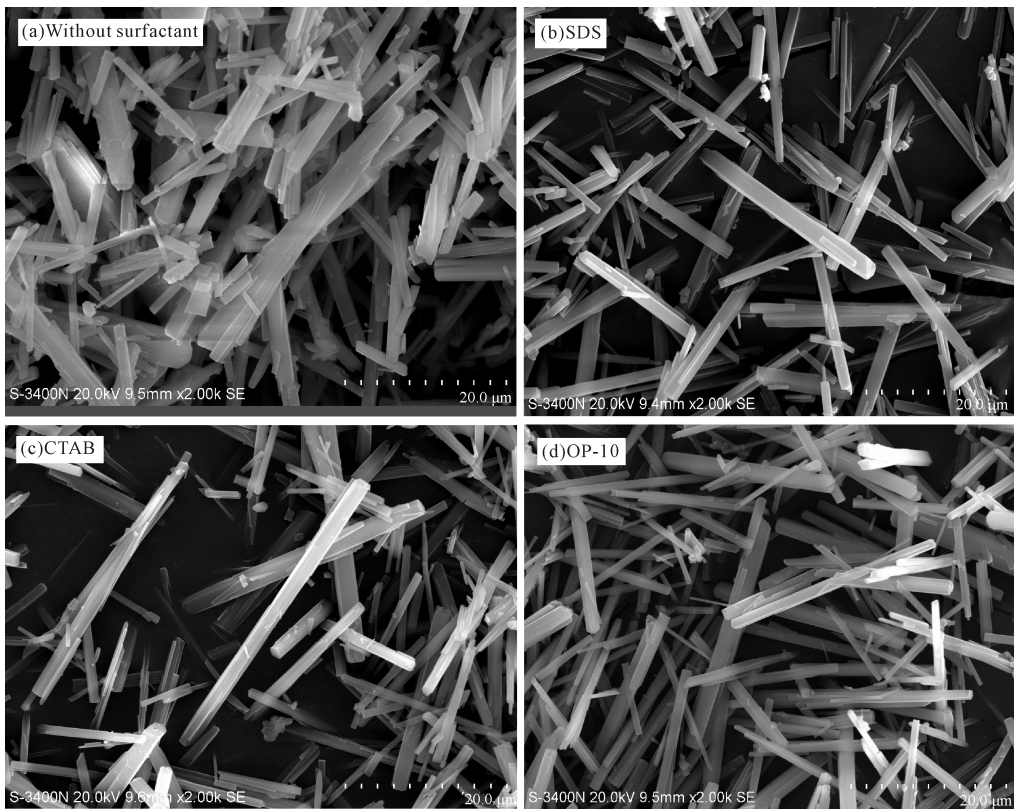


图4 表面活性剂对碳酸镁晶须的影响

Fig. 4 The effect of different surfactants on morphology of magnesium carbonate

22.8%，增加3.8%，说明改性后的碳酸镁晶须对高密度聚乙烯阻燃效果较好。样品燃烧试验现象表明，HDPE在空气中可以直接点燃并持续燃烧；未改性碳酸镁晶须/HDPE复合材料在空气中燃烧时间短，可自熄；改性碳酸镁晶须/HDPE复合材料在空气中不能燃烧。这是由于经钛酸酯偶联剂NDZ-311改性后，碳酸镁晶须表面由亲水性变为疏水性，使其与HDPE的相容性更好，在HDPE中分散更均匀。在燃烧过程中，随着温度的升高， $MgCO_3 \cdot 3H_2O$ 均匀地分解出水蒸气和二氧化碳，使聚合物材料与空气隔绝效果，从而使燃烧所需氧浓度即极限氧指数提高。从表1还可以看出，加入碳酸镁晶须后，得到的高密度聚乙烯复合材料的拉伸强度 P 也明显提高，而加入经钛酸酯改性的碳酸镁后其拉伸强度提高一倍。

表1 碳酸镁晶须/HDPE复合材料的极限氧指数和拉伸强度
Table 1 The LOI and tensile strength of $MgCO_3$ whisker/HDPE composite materials

| 样品 Samples | LOI (%) | ΔLOI (%) | 拉伸强度 Tensile strength (P , MPa) | ΔP (MPa) |
|--|---------|------------------|--|------------------|
| HDPE | 19.0 | / | 13.2 | / |
| $MgCO_3$ whisker /HDPE (unmodified whisker) | 21.3 | 2.3 | 17.8 | 4.6 |
| $MgCO_3$ whisker/HDPE (modified whisker) | 22.8 | 3.8 | 26.4 | 13.2 |

3 结论

采用反向沉淀法在常温下成功制备出碳酸镁晶须。当反应时间为30 min，以 $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ 与 Na_2CO_3 为原料时合成的碳酸镁晶须长径比最大，长度最均匀。在反应体系添加表面活性剂SDS、CTAB、OP-10以及控制 $MgSO_4$ 溶液的滴加速度都有利于碳酸镁晶须的生长。经钛酸酯偶联剂NDZ-311改性后的碳酸镁晶须添加到高密度聚乙烯材料中，所得复合材料的阻燃效果和拉伸强度均明显提高，拉伸强度提高一倍。

参考文献：

- [1] 关瑞芳, 李宁. 无机阻燃剂的应用现状及其发展前景[J]. 合成材料老化与应用, 2013, 42(4): 55-57.
GUAN R F, LI N. The application status and development prospect of inorganic flame retardant[J]. Synthetic Materials Aging and Application, 2013, 42(4): 55-57.
- [2] 马来波, 蔡荣华, 王颖, 等. 碳酸镁晶须制备的研究进展[J]. 盐业与化工, 2013, 42(4): 1-8.
MA L B, CAI R H, WANG Y, et al. Research progress of preparation of magnesium carbonate whisker[J]. Journal of Salt and Chemical Industry, 2013, 42(4): 1-8.
- [3] 刘志彬, 张运法, 翟学良. 镁盐晶须的应用与开发[J]. 无机盐工业, 2010, 42(11): 11-13.

- LIU Z B,ZHANG Y F,ZHAI X L. Application and development of magnesium salt whisker [J]. *Inorganic Chemicals Industry*,2010,42(11):11-13.
- [4] 马志岭,贾巍,高文贵,等. 碱式硫酸镁晶须的合成及应用[J]. *无机盐工业*,2006,38(4):40-41.
- MA Z L,JIA W,GAO W G,et al. Synthesis and application of hydrous magnesium oxysulfate whisker[J]. *Inorganic Chemicals Industry*,2006,38(4):40-41.
- [5] 董殿权,胡晓瑜. 碱式硫酸镁晶须的制备表征及应用研究[J]. *化工新型材料*,2013,41(6):87-89.
- DONG D Q,HU X Y. Preparation and characterization of basic magnesium sulfate whiskers and research of its application[J]. *New Chemical Materials*,2013,41(6):87-89.
- [6] CHENG W,LI Z. Nucleation kinetics of nesquehonite ($MgCO_3 \cdot 3H_2O$) in the $MgCl_2 - Na_2CO_3$ system[J]. *Journal of Crystal Growth*,2010,312(9):1563-1571.
- [7] WANG Y,LI Z B,DEMOPOULOS G P. Demopoulos, controlled precipitation of nesquehonite ($MgCO_3 \cdot 3H_2O$) by the reaction of $MgCl_2$ with $(NH_4)_2CO_3$ [J]. *J Cryst Growth*,2008(6):1220-1227.
- [8] 邵平平,李志宝,密建国. 碳酸镁水合物在 283~363 K 范围内的晶体组成及晶型[J]. *过程工程学报*,2009,9(3):520-525.
- SHAO P P,LI Z B,MI J G. Composition and morphology of magnesium carbonate hydrates synthesized by the reaction of $MgSO_4$ with Na_2CO_3 in 283~363 K[J]. *The Chinese Journal of Process Engineering*,2009,9(3):520-525.
- [9] 闫平科,田海山,高玉娟,等. 高长径比三水碳酸镁晶须的合成研究[J]. *人工晶体学报*,2012,41(1):158-164.
- YAN P K,TIAN H S,GAO Y J,et al. Research on the synthesis of nesquehonite whisker with high aspect ratio[J]. *Journal of Synthetic Crystals*,2012,41(1):158-164.
- [10] GUO M,LI Q,YE X ,et al. Magnesium carbonate precipitation under the influence of polyacrylamide [J]. *Powder Technology*,2010,200(1/2):46-51.
- [11] YANG C,SONG X,SUN S,et al. Effects of sodium dodecyl sulfate on the oriented growth of nesquehonite whiskers[J]. *Advanced Powder Technology*,2013,24(3):585-592.
- [12] 闫平科,薛国梁,高玉娟,等. 表面活性剂对三水碳酸镁晶须形貌的影响研究[J]. *硅酸盐通报*,2013,32(9):1729-1732.
- YAN P K,XUE G L,GAO Y J,et al. Study on the effects of different surface-active agent on the morphology of nesquehonite whisker[J]. *Bulletin of the Chinese Ceramic Society*,2013,32(9):1729-1732.
- [13] 沈兴,王明文,周华蕾,等. 无水碳酸镁作为阻燃剂的深度开发与应用探讨[J]. *中国阻燃*,2015(3):21-24.
- SHENG X,WANG M W,ZHOU H L,et al. Depth development and application of anhydrous magnesium carbonate as the flame retardant[J]. *China Flame Retardant*,2015(3):21-24.
- [14] 王余莲,印万忠,王雷,等. 硬脂酸对三水碳酸镁晶须表面改性的研究[J]. *东北大学学报:自然科学版*,2014,35(12):1783-1786.
- WANG Y L,YIN W Z,WANG L,et al. Surface modification of nesquehonite whiskers with stearic acid[J]. *Journal of Northeastern University: Natural Science*,2014,35(12):1783-1786.

(责任编辑:米慧芝)