

碱式硫酸镁晶须制备工艺条件的优化研究

蒋德敏^{1*}, 陈建钧², 刘代俊²

(1. 重庆三峡学院环境与化学工程学院, 重庆 404100;
2. 四川大学化学工程学院, 四川 成都 610065)

摘要: 为了制备长径比较大的碱式硫酸镁晶须, 以七水硫酸镁和氢氧化钠为原料, 在水热条件下, 考察水热物料摩尔比、温度、时间、搅拌强度、物料浓度等因素对晶须生长的影响。通过红外光谱仪(FT-IR)、X射线衍射仪(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)等对产物进行表征。单因素实验研究得到其水热合成优化工艺条件为: 氢氧化钠与硫酸镁的摩尔比为0.3, 水热合成温度为160~180℃, 加热恒温时间为4 h, 料浆搅拌强度为300 r/min, 每100 mL水介质中加入七水硫酸镁和氢氧化钠总质量为10 g, 陈化时间为12 h。分析结果表明, 在该水热条件下制备的须状产品的组成为 $MgSO_4 \cdot 5Mg(OH)_2 \cdot 3H_2O$, 晶须颗粒长度均匀, 直径在50 nm~1 μm之间, 长径比在100~150之间。

关键词: 碱式硫酸镁; 水热法; 制备

中图分类号: TQ132

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2017)02-0133-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2017.02.030

Study on optimization of preparation process for basic magnesium sulfate whisker

JIANG De-min^{1*}, CHEN Jian-jun², LIU Dai-jun²

(1. School of Environment and Chemical Engineering, Chongqing Three Gorges University, Chongqing 404100, China; 2. School of Chemical Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065, China)

Abstract: In order to prepare the basic magnesium sulfate whisker with large aspect ratio, using the magnesium sulfate heptahydrate and sodium hydroxide as raw materials, the effects of preparation parameters on the growth of whisker are studied, including molar ratio of magnesium sulfate heptahydrate and sodium hydroxide, temperature, time, stirring intensity and the concentration of magnesium sulfate heptahydrate and sodium hydroxide. The resultant product is characterized by Infrared spectroscopy (FT-IR), X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM). The optimal hydrothermal synthesis conditions are as follows: 0.3 of the molar ratio of sodium hydroxide and magnesium sulfate, 160-180℃ of hydrothermal synthesis temperature, 4 hours of hydrothermal time, 300 r/min of the stirring intensity of slurry, 10 g of total mass of magnesium sulfate heptahydrate and sodium hydroxide per 100 mL of water, 12 hours of aging time. The results show that the composition of the obtained whisker is $MgSO_4 \cdot 5Mg(OH)_2 \cdot 3H_2O$. The length of whisker is uniform. The diameter of whisker is between 50 nm-1 μm. The aspect ratio of whisker is between 100 and 150.

Key words: basic magnesium sulfate; hydrothermal method; preparation

碱式硫酸镁晶须是20世纪中期被发现的一种镁盐晶须, 碱式硫酸镁晶须是氢氧化镁、硫酸镁和水3种物质在晶体生长中按一定规律排列得到的一种人工控制晶体^[1-3]。碱式硫酸镁晶须具有阻燃抑烟、增强材料力学性质等优越性能, 常用作填充材料添加于塑料、橡胶、造纸、涂料等材料中^[4-6]。国内外对碱式硫酸镁晶须的制备研究已经成为热点^[7-11], 其填充补强性能与晶须的形貌、长径比、集聚状态等密切相关。Ma等^[12]以七水硫酸镁和氧化镁为原料合成碱式硫酸镁, 浓度为1.2~1.5 mol/L的硫酸镁溶液恒温25~30 h, 得到的扁平带状晶须产品, 宽度在0.1~1.0 μm, 长度在40~80 μm。

Zhang等^[13]在硫酸镁和氢氧化钠摩尔比为6时, 在190℃恒温5 h后得到松枝状的产品, 宽度在0.5~1.0 μm, 长度在50~100 μm。对碱式硫酸镁晶须的制备研究报道中, 晶须的长径比较小, 聚集度高, 分散性差。在应用中要求晶须具有高长径比和高分散纤维状^[4]。因此, 笔者以水热法合成过程制备碱式硫酸镁晶须, 考察水热工艺条件对晶须长径比的影响, 并制备得到分散好的纤维状晶须。

1 实验方法

1.1 仪器及试剂

GSH型水热反应釜, 威海环宇化工机械有限公司

收稿日期: 2016-08-15

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(21076131); 四川省科技支撑计划(2014GZ0076); 重庆三峡学院人才引进项目(20151115)

作者简介: 蒋德敏(1987-), 男, 硕士, 助教, 研究方向为化工新技术、新工艺开发, 通讯联系人, jdmhuagong@163.com。

司生产;202A-0 型电热恒温干燥箱,北京中兴伟业仪器有限公司生产;AL204 型电子天平,梅特勒托利多仪器(上海)有限公司生产;CD-UPF-1 型超纯水机,成都超纯科技有限公司生产;SHB-III 型循环水式真空泵,郑州长城科工贸有限公司生产;JSM-5900LV 型扫描电子显微镜,日本电子(JEOL)生产;NEXUS670 型傅里叶变换红外光谱仪,美国电热(尼高力)公司生产;X'Pert Pro MPD 型 X 射线衍射仪(XRD),荷兰飞利浦公司生产。

七水硫酸镁、氢氧化钠、无水乙醇,均为分析纯。

1.2 实验过程

将反应物料按照设定的比例加入水热反应釜中,按操作程序紧固密封件,检查密封情况,插入温度控制传感器探头。打开磁头冷却水,设定温度,接通电源,并开始加热,同时设定搅拌转速以混合反应物料。待设定的恒温时间完成后,停止加热,在继续搅拌条件下自然降温,冷却至室温后取出料浆,先用超纯水洗涤,最后用无水乙醇洗涤 2 次,将洗涤好的晶须放在烘箱中干燥。

2 结果与讨论

2.1 物料摩尔比的影响

在水热恒温温度为 170°C , 反应加热时间为 4 h, 料浆搅拌转速为 300 r/min , 以 100 mL 水作为反应介质的条件下, 考察氢氧化钠和硫酸镁摩尔比(0.1、0.2、0.3、0.4、0.5、0.6)对晶须长径比的影响, 结果如图 1 所示。

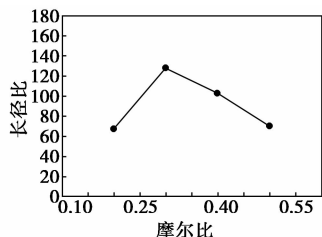


图 1 物料摩尔比对长径比的影响

因物料摩尔比为 0.1 和 0.6 时无晶须出现, 图 1 中未显示出这 2 种情况的长径比值。从图 1 可以看出, 氢氧化钠与硫酸镁摩尔比为 0.3 时的长径比最大, 为 127.95; 氢氧化钠与硫酸镁比超过 0.3 后, 长径比开始减小。氢氧化钠与硫酸镁的摩尔比不仅对晶须的长径比有影响, 同时直接影响晶须的形成, 因此, 氢氧化钠与硫酸镁的最佳摩尔

比为 0.3。

2.2 水热温度的影响

在加热时间为 4 h, 料浆搅拌速率为 300 r/min , 氢氧化钠与硫酸镁的摩尔比为 0.3, 以 100 mL 水作为反应介质的条件下, 考察水热恒温温度(150°C 、 160°C 、 170°C 、 180°C 、 190°C)对碱式硫酸镁晶须的影响, 结果如图 2 所示。

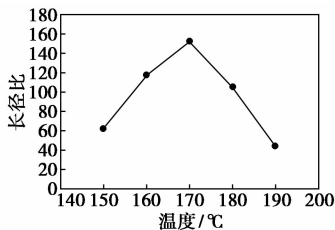


图 2 温度对长径比的影响

由图 2 可以看出, 晶须的生长对温度比较敏感, 当水热合成温度在 150°C ~ 170°C 之间时, 产品长径比随温度的上升而增大; 当水热温度超过 170°C , 在 170°C ~ 190°C 之间时, 长径比随温度的上升反而降低。因此, 晶须水热合成的最佳生长温度为 160°C ~ 180°C 。

2.3 水热时间的影响

在水热合成温度为 170°C , 料浆搅拌速率为 300 r/min , 氢氧化钠与硫酸镁的摩尔比为 0.3, 以 100 mL 水作为反应介质的条件下, 考察反应时间对晶须长径比的影响, 结果如图 3 所示。

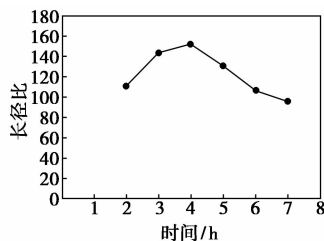


图 3 水热合成时间对长径比的影响

从图 3 可以看出, 水热合成时间对晶须的生长影响很显著, 当水热恒温时间在 2 ~ 4 h 内, 长径比随合成时间的延长而增大, 但是, 水热合成恒温时间超过 4 h 后, 长径比却随时间的延长而降低。因此, 晶须的最佳水热合成恒温时间为 4 h。

2.4 搅拌转速的影响

在合成温度为 170°C , 恒温时间为 4 h, 氢氧化钠与硫酸镁的摩尔比为 0.3, 以 100 mL 水作为反应介质的条件下, 考察搅拌转速(100 、 200 、 300 、 400 、 500 、 600 r/min)对晶须水热合成的影响, 结果如图 4

所示。

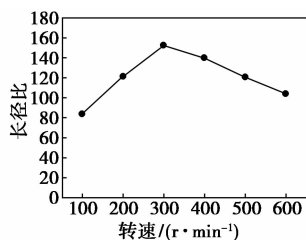


图4 搅拌转速对晶须长径比的影响

从图4可以看出,搅拌转速对长径比的影响比较显著,合适的搅拌速度有利于增大晶须的长径比。料浆搅拌速率在100~300 r/min时,长径比随搅拌转速的增加而增大;当搅拌转速超过300 r/min后,提高转速反而使长径比减小,不利于晶须的生长。因此,该水热条件下的最佳搅拌转速为300 r/min。

2.5 物料质量浓度的影响

在水热合成温度为170℃,恒温时间为4 h,转速分别为300 r/min,氢氧化钠与硫酸镁的摩尔比为0.3,以100 mL水作为反应介质和条件下,考察每100 mL反应溶剂中七水硫酸镁和氢氧化钠加入的总质量(5、10、15、20、25、30、35 g)对晶须水热合成的影响,结果如图5所示。

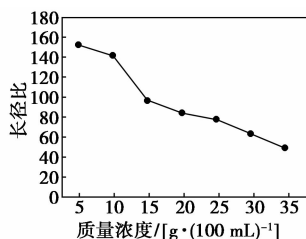


图5 物料质量浓度对长径比的影响

从图5可以看出,在反应物摩尔比和液相体积等不变的情况下,产品长径比随反应物总质量的增加而减小。因反应物总质量增加,硫酸镁和氢氧化钠的浓度相应的越高,溶液中过饱和度越大,单位体积内晶核越多,即晶须的颗粒数越多,同时溶液中反应物浓度在单位时间内降低量越大,随着时间的推移,溶液中反应物浓度越来越低,最后晶须停止生长。通过对晶须长度的研究,表明硫酸镁和氢氧化钠的总质量浓度越高,晶须的长度越短,同时直径也越小,但是长度变短更加厉害,导致产品的长径比减小。在晶须生产制备过程中希望得到较大的长径比,同时达到较高产量,因此,每100 mL反应溶剂中七水硫酸镁和氢氧化钠(氢氧化钠与硫酸镁的摩尔比为0.3)加入的总质量以10 g为宜。

2.6 陈化时间的影响

在水热温度为170℃,恒温时间为4 h,转速分别为300 r/min,七水硫酸镁和氢氧化钠加入的总质量为15 g,氢氧化钠与硫酸镁的摩尔比为0.3,以100 mL水作反应介质的条件下,考察陈化时间(6、12、24、48、72 h)对晶须长径比的影响,结果如图6所示。

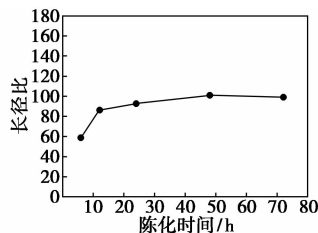


图6 陈化时间对长径比的影响

从图6可以看出,料浆的陈化时间对晶须的长径比影响较小,陈化时间在6~12 h之间时,晶须的长径比随料浆陈化时间的延长而增大;当陈化时间超过12 h后,晶须的长径比不再随陈化时间的延长而变化,因此,晶须料浆的陈化时间选择12 h为宜。

3 产品检测分析

通过以上单因素实验得到其水热合成优化工艺条件为:氢氧化钠与硫酸镁的最佳摩尔比为0.3,水热合成温度为160~180℃,加热恒温时间为4 h,料浆搅拌转速为300 r/min,每100 mL水介质中七水硫酸镁和氢氧化钠加入总质量为10 g,陈化时间为12 h。在优化工艺参数条件下合成碱式硫酸镁晶须,并对其进行表征分析。

3.1 晶须产品的红外检测

利用红外光谱对晶须进行分析,结果如图7所示。由图7可以看出,产物的特征吸收峰为3 655.87、3 610.30、3 547.32、3 423.62、1 633.83、1 118.17、816.33、671.34、641.437、598.29、421.37 cm⁻¹。在3 655.87 cm⁻¹附近有一强吸收峰,表明晶须产品中有游离的羟基存在;在3 423.62 cm⁻¹处有吸收峰出现,为产品中羟基的伸缩振动峰;在1 633.83 cm⁻¹附近出现一很弱的吸收峰,说明晶须产品中既有羟基又有水分子;在816.33 cm⁻¹和571.34 cm⁻¹处存在较强吸收峰,表明水分子在晶须产物中与金属镁离子之间以配位键形式连接。晶须在1 118.17 cm⁻¹处存在一强的吸收峰,同时641.43 cm⁻¹处存在一中强的吸收峰。通过以上分析,可充分说明S在晶须产品中以SO₄²⁻

存在。因此,晶须产品中含有水分子、羟基和硫酸根,即晶须为碱式硫酸镁。

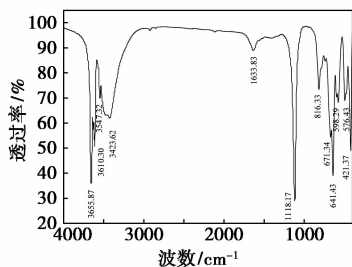


图 7 晶须的红外图谱

3.2 晶须产品的 XRD 检测

从红外谱图分析可得晶须产品中含有 H_2O 、 $-\text{OH}$ 、 SO_4^{2-} , 为了进一步确定其晶须产品结构组成, 对晶须进行 X 射线衍射 (XRD) 检测分析, 产品的 X 射线衍射图谱如图 8 所示。从图 8 中可以得出。将检测所得的晶须衍射谱图与 JCPDS (86-1322) 标准中的标准谱图对比分析, 可以确定在水热条件下制备的须状产品的组成结构为 $\text{MgSO}_4 \cdot 5\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 。

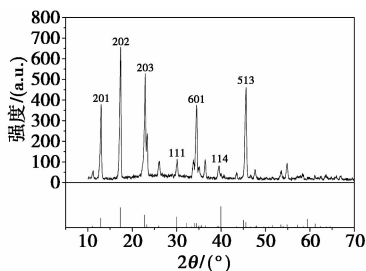


图 8 晶须的 XRD 图谱

3.3 晶须表面形貌分析

对晶须产品进行 SEM 分析, 结果如图 9 所示。从图 9 可以看出, 晶须颗粒表面光滑, 无其他杂质颗粒依附; 晶须产品呈纤维状, 分散性好, 聚集度低, 有少量晶须尖端出现分叉。单根纤维状晶须颗粒的直径小, 长度比较大, 其长径比一般比较大, 这种晶须长度和直径分布均匀。晶须表面结晶比较完整, 晶须一维生长较好, 不含其他颗粒物杂质。



图 9 晶须形貌 SEM 图

4 总结

碱式硫酸镁晶须的组成结构为 $\text{MgSO}_4 \cdot 5\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 单因素研究得到其水热合成优化工艺条件为: 氢氧化钠与硫酸镁的最佳摩尔比为 0.3, 水热合成温度为 $160 \sim 180^\circ\text{C}$, 加热恒温时间为 4 h, 料浆搅拌转速为 300 r/min, 每 100 mL 水介质中加入七水硫酸镁和氢氧化钠总质量为 10 g, 陈化时间为 12 h。在此工艺参数条件下合成得到的晶须表面光滑, 不含其他杂质颗粒针状晶须。晶须直径在 $50 \text{ nm} \sim 1 \mu\text{m}$ 之间, 长径比在 $100 \sim 150$ 之间。

参考文献

- [1] 郭如新. 碱式硫酸镁晶须及其在高聚合物中的应用[J]. 塑料助剂, 2012, 6: 16-19.
- [2] 胡晓瑜, 韩充, 朱晓龙. 氢氧化镁晶须制备表征及改性研究[J]. 无机盐工业, 2013, 45(9): 15-17.
- [3] 鲁利梅, 赵斌, 郭宏飞, 等. 硫酸镁与氨水水热反应合成碱式硫酸镁晶须[J]. 人工晶体学报, 2015, 44(8): 2171-2177.
- [4] 唐开菊, 王渴, 翟松涛, 等. 碱式硫酸镁晶须阻燃 PVC/ABS 合金的研究[J]. 现代塑料加工应用, 2016, 28(1): 50-52.
- [5] 张晓颖, 王国辉, 李倩, 等. 碱式硫酸镁晶须对液体硅橡胶性能影响研究[J]. 功能材料, 2012, 43: 51-53.
- [6] 刘猛, 王海增, 张芳华, 等. 碱式硫酸镁晶须对膨胀阻燃聚丙烯的协效作用[J]. 高分子材料科学与工程, 2016, 32(3): 59-63.
- [7] Yan Xiaoxing, Xu Dongli, Xue Dongfeng. SO_4^{2-} ions direct the one-dimensional growth of $5\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [J]. Acta Materialia, 2007, (55): 5747-5757.
- [8] 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, 4(6): 87-89.
- [9] 吕越, 范天博, 姚建平. 氨沉淀法一步水热合成碱式硫酸镁晶须研究[J]. 化工新型材料, 2014, 42(12): 88-90.
- [10] Zhao Wenpeng, Gao Chuanhui, Wang Ting, et al. Effect of alcohols additives on hydrothermal formation of magnesium hydroxide sulfate hydrate whiskers[J]. Crystal Research Technology, 2015, 50(8): 676-681.
- [11] 党力, 乃学瑛, 董亚萍, 等. 微波法快速制备碱式硫酸镁晶须[J]. 人工晶体学报, 2016, 45(1): 21-27.
- [12] Ma Xinlong, Ning Guoqing, Qi Chuanlei, et al. One-step synthesis of basic magnesium sulfate whiskers by atmospheric pressure reflux[J]. Particuology, 2015, 808: 1-6.
- [13] Zhang Y, Gao Y F, Liu J R. One-step hydrothermal preparation of magnesium hydroxide sulphate hydrate whiskers using raw ore of mirabilite associated with bloedite[J]. Materials Research Innovations, 2015, 19(2): 167-173. ■