

用高分子保护的纳米 MgO 的合成

酒金婷* 李立平 葛 钊 张涑戎 屠 凡 花智仁 聂 凌

(北京服装学院材料工程系, 北京 100029)

本文利用高分子表面保护的化学沉淀方法成功地制备了粒径分布均匀的一类球型纳米 MgO。并对所制得的纳米粒子采用红外光谱 (IR)、透射电镜 (TEM)、差热及热重分析 (TG-DTA) 和 X 射线衍射 (XRD) 等现代分析测试手段进行了表面形貌、结构、晶形和组成等的表征。结果表明利用高分子的表面保护作用能够控制纳米微粒的形状和大小; 由于聚乙烯醇分子中多羟基与金属离子间强的相互作用, 因此获得的纳米微粒粒径更小, 分散性更好。

关键词: 纳米粒子 MgO 高分子表面保护作用 合成 表征
分类号: O614

纳米氧化镁具有不同与本体材料的光、电、磁及化学等特殊性能, 在电子、催化、陶瓷等领域有广泛的应用^[1-4]。近年来, 在纺织行业领域, 随着高性能阻燃纤维的需求越来越高, 合成新型高效的阻燃剂成为功能面料发展的热点之一。纳米氧化镁具有高硬度和高熔点, 常用来与木屑、刨花一起制造质轻、隔音、绝热、耐火的纤维板等耐火材料以及金属陶瓷等; 比较一些含磷或卤素的有机阻燃剂, 纳米氧化镁无毒、无味、添加量少, 是开发阻燃纤维的理想添加剂, 因此引起了人们的广泛关注。然而, 遗憾的是目前的纳米微粒的制备仍处于探索阶段, 还无法完全做到定向和随意剪裁制备纳米微粒, 因此, 纳米微粒的制备将是今后一个时期内纳米材料的主要研究内容和主攻方向。

纳米氧化镁的制备方法很多: 如电子束蒸发法、化学气相沉积法等, 均匀沉淀法、溶胶凝胶法等, 尽管能够获得所要求的纳米微粒, 但要获得高纯度、成分均匀、颗粒尺寸小且分布范围窄、无硬团聚体的纳米微粒还需要改善工艺条件或寻求最佳的制备方法。无机微粒表面与聚合物之间的作用力, 除静电作用、范德华力之外, 还能形成氢键或配位键。纳米微粒表面吸附了一层高分子, 即形成一层保护膜, 对粒子间由于高表面活性引起的缔合力起到减弱或屏蔽作用, 阻止粒子间絮凝; 而且由于聚合物的吸附产生一种新的斥力—空间位阻斥力, 也使粒子再团聚十分困难^[5]。利用这种方法已经合成了一些大小均匀、分散性好纳米微粒^[6-9], 实验表明利用高分子的表面包覆可以控制纳米微粒的大小, 并能改变纳米微粒的表面状态, 而且原材料价格低, 工艺简单。但目前, 还未见利用高分子的表面保护工艺制备纳米氧化镁的报道, 所以本文采用高分子的表面保护作用合成了颗粒尺寸均匀的一类球型纳米氧化镁。具体工艺如下。

1 实验部分

1.1 试剂及仪器

收稿日期: 2000-11-14。收修改稿日期: 2000-12-28。

北京市科技新星计划资助项目 (No. 9558103400)。

* 通讯联系人。

第一作者: 酒金婷, 女, 31 岁, 讲师; 研究方向: 化学纤维用纳米材料的合成。

$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 分析纯(天津市化学试剂一厂); NaOH , 分析纯(北京化学试剂公司); 聚乙二醇(PEG), 化学纯, 分子量 6000(上海化学试剂采购供应站); 聚乙烯醇(PVA) 5088: 浅黄色固体, 在热水中慢慢溶解后配成合适浓度的水溶液备用。

利用热重 - 差热分析仪(TG-DTA)了解纳米氧化镁的煅烧分解过程, 以此确定其煅烧温度及相变情况; 利用 X 射线衍射分析仪(XRD)对粉末样品的物相组成、晶型进行分析; 利用透射电子显微镜(TEM)对所得粉体的形貌、粒径大小进行分析; 利用红外光谱仪测定纳米微粒的表面结构组成。

1.2 实验方法

在 $0.25\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 MgCl_2 水溶液中加入高分子 PEG(或 PVA), 控制高分子量在 2 ~ 3wt% MgCl_2 , 室温下充分搅拌反应 0.5 ~ 1h; 然后缓慢滴加 NaOH 稀溶液进行沉淀; 胶体体系在低温下陈化 24h。真空抽滤、反复用蒸馏水洗涤直到检测不到氯离子, 抽干, 在干燥箱中充分干燥。最后在一定温度下烧结获得纳米 MgO 。

2 结果与讨论

2.1 差热(TG/DTA)分析

图 1A 为在 PVA 中制备的 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的 TG/DTA 曲线, 从图中可以看到有三个失重台阶, 在 $100^\circ\text{C} \sim 180^\circ\text{C}$ 之间, 主要是残留水分的挥发、脱附所致。在 $210^\circ\text{C} \sim 330^\circ\text{C}$ 之间为聚合物 PVA 等有机物的燃烧分解, 对应于 DTA 曲线上都有宽的放热峰出现。在 $350^\circ\text{C} \sim 400^\circ\text{C}$ 温度范围的失重为 26.3%, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 分解为 MgO 的理论失重为 27.3%, 两者几乎相同, 因此这一范围的失重主要对应于 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的分解; 同时在 DTA 曲线有一个很强的吸热峰是由于 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 分解造成的。温度超过 450°C 后, 几乎没有进一步的热失重。

图 1B 为 PEG 溶液中制备 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的差热及热失重分析曲线, 在图中也有三个失重台阶, 在 $100^\circ\text{C} \sim 180^\circ\text{C}$ 之间, 主要是水、有机小分子的挥发、分解; 在 $240^\circ\text{C} \sim 270^\circ\text{C}$ 之间为聚合物 PEG 等有机物的分解; 在 $320^\circ\text{C} \sim 420^\circ\text{C}$ 温度范围的失重是由于 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 分解生成 MgO 引起的, 实验表明失重 25.4%, 同其理论失重 27.3% 几乎相同, 在 DTA 曲线上也有一个巨大吸热峰。温度超过 450°C 后, 没有进一步的热失重。

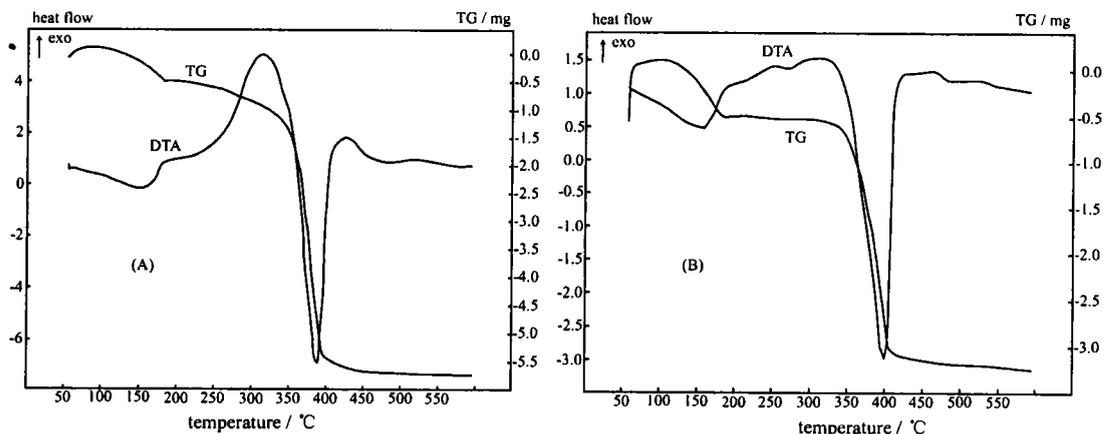


图 1 前驱体的差热及热重分析 PVA 和 PEG

Fig. 1 TG/DTA plots of the precursor with PVA(A) and PEG(B)

2.2 形貌特征

图 2A 为 MgO/PVA 粒子的透射电镜照片(温度 550℃)。从图中可以看出颗粒呈分散状态、颗粒间没有明显团聚,粒子形状类球型;根据电镜照片的粒径统计计算表明,粒度分布在 11~21nm,平均粒径为 15nm。在同样的实验条件下没有加高分子合成的 MgO 的电镜照片如图 2B(煅烧温度 500℃),可以看出粒子主要是长短不一的棒状,而且颗粒与颗粒间团聚严重,无法确定其长径比(长度与半径的比)范围。MgO 形状的改变与高分子的表面保护作用有关。在水溶液中,因为 PVA 分子中强的极性基团 -OH 的存在,能够和金属离子形成螯合物或发生化学吸附^[7, 8],另外长的高分子链结构,使其紧紧围绕在金属离子周围,形成金属离子处于高分子网络中的结构,在这样的反应环境中,由于受高分子网链的限制,纳米粒子一旦形成,就能够长成形状一致大小均匀的颗粒稳定在高分子网络中,也即粒子形状和大小被限制了。因此高分子表面保护作用很好地控制了纳米 MgO 的形状和大小。图 2C 为 MgO/PEG 粒子的透射电镜照片(温度 500℃)。比较 MgO/PVA,从图可以看出,利用 PEG 分子合成的纳米粒子分散性稍差、有一些明显团聚,粒度分布也比较宽,在 13~33nm 之间,平均粒径为 23nm。相同的是形状也为类球型。

2.3 纳米 MgO 的 XRD 图

X 射线衍射是测量纳米微粒的常用手段。不仅可以确定试样的物相及其相含量,还可以判断颗粒尺寸的大小等。当晶粒度小于 100nm 时,由于晶粒的细小可引起衍射线的宽化,其衍射线半高强度处的宽化度 B 与晶粒尺寸 D 关系为: $B = 0.89 \lambda / D \cos \theta$, 式中 B 表示单纯因晶粒度效应引起的宽化度^[10]。根据公式可以计算粒子的尺寸。

图 3 为不同制备条件下 MgO 的 X-射线衍射图谱,400℃下煅烧 2h。从图中可以看出,粒子的晶化已经非常完全,其 d 值与标准衍射卡 4~829 完全一致,为立方晶系结构 MgO。按照最强衍射峰(2θ 在 42.6°的峰)计算不同条件制备的

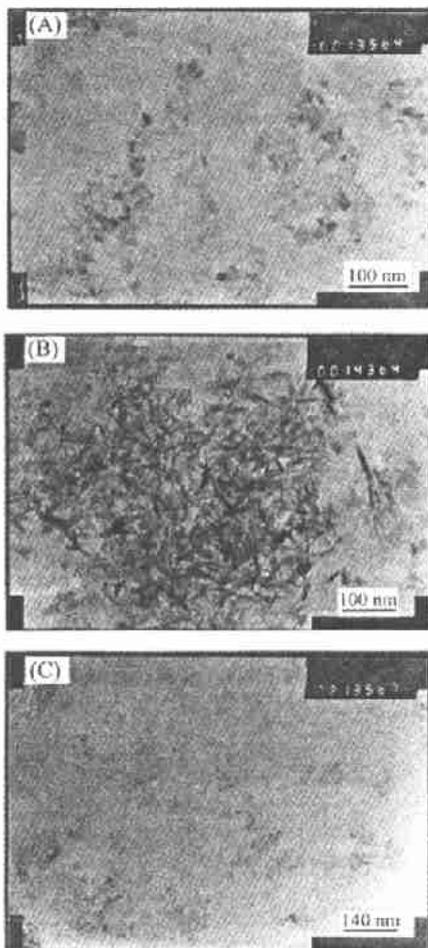


图 2 MgO 的 TEM 照片 PVA,没有聚合物和 PEG

Fig. 2 TEM micrographs of MgO particles PVA (A), without polymer (B) and PEG (C)

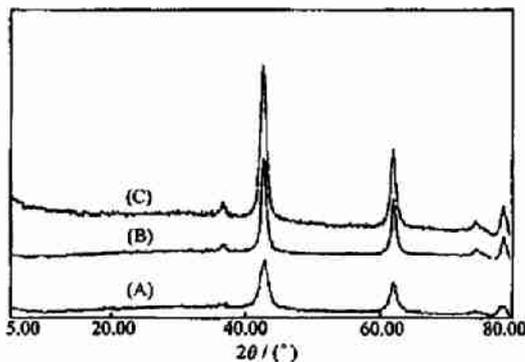


图 3 MgO 的 XRD 图

Fig. 3 XRD patterns of precursor with PVA (A), PEG (B) and without polymer (C)

MgO 的粒径,式 $D = 0.89 \lambda / B \cos \theta$ 中 $\lambda = 0.154 \text{ nm}$, 计算表明在 PVA 中是 10nm, 在 PEG 中为 20nm, 没有加高分子的是 25nm。结果与 TEM 观察结果一致。

2.4 纳米微粒的 IR 谱图

红外吸收光谱 (Infrared Spectroscopy-IR) 是对物质结构进行分析的一种手段。物质的红外光谱具有特征性, 不同的物质其红外光谱图不同。在本研究中主要应用红外光谱对粒子的表面结构进行分析。

图 4 是煅烧前(1)后(2)粉体的红外光谱图。从(1)中可以看出, 在 PVA(A)中粉体在 2860 和 2950 cm^{-1} 的吸收是来自于 PVA 分子中的 $-\text{CH}-\text{CH}_2$ 的碳氢振动吸收, 经过反复的水洗过程, 在粒子表面还吸附有聚合物分子, 但在 PEG(B) 中前驱体经反复水洗后高分子几乎被完全洗掉, 没有明显的碳氢振动吸收。在 3500 cm^{-1} 出的吸收是吸附水引起的。在 860 cm^{-1} 的吸收与 Mg-OH 基团有关。另外, 在 $1400 \sim 1600 \text{ cm}^{-1}$ 吸收峰可能与 KBr 中的微量水分和样品制备中吸收空气中的成分有关^[11]。煅烧后图 4(2)的结果表明, 除了在 860 cm^{-1} 的 Mg-O 键的吸收增强以外, 有机物的吸收峰大大减弱几乎消失。

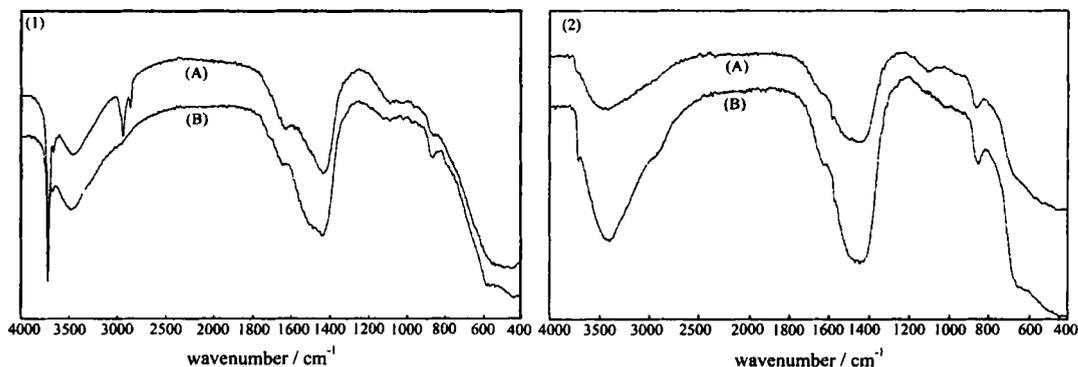


图 4 煅烧前(1)后(2)粉体的 IR 光谱

Fig. 4 FT-IR spectra of precursor with PVA (A) and PEG (B)

2.5 高分子表面保护作用对粒子的影响

利用化学沉淀方法合成纳米 MgO 的过程中, 加入高分子后, 由于其表面保护作用很好地控制了合成粒子的形状和大小, 比较两种保护剂合成的最终微粒的结果, 加入 PVA 制备的纳米 MgO 微粒具有更好的性能, 粒径更小而且粒径分布更窄。分析两种高分子的结构可以看出, 在 PVA 中包含大量的自由的强极性羟基基团, 在水溶液中这些基团与金属离子之间形成螯合键^[8, 12], 紧密围绕在金属离子周围, 形成一个由高分子链限制形状的有限结构, 使合成的粒子形状和大小被限制。但在 PEG 分子中, 除了分子两端的孤立羟基外, 主要依靠分子长链中的醚氧原子与金属作用^[13], 由于空间位阻, 这些醚氧原子与金属的作用力比较弱, 因此在金属离子周围形成一个比较疏松的结构, 最终合成的粒子形状稍差, 大小不均匀。从粉体的红外光谱图中我们也能看出 PVA 分子与前驱体有更强的相互作用。作者认为利用高分子表面保护作用合成纳米微粒的过程中, 高分子与金属离子之间有一定的相互作用才能保证合成微粒的稳定性和理想的形状结构, 这也是在合成纳米微粒过程中许多人选择带有极性基团的高分子作为分散剂的原因^[6-9]。

3 结 论

本文在 高分子表面保护作用下利用化学沉淀方法成功地合成了纳米 MgO, 结果表明利用不同的高分子可以控制纳米微粒的形状和大小; 以 PVA 作为表面保护剂制备的纳米微粒分散性好, 平均粒径 15nm, 粒径分布窄, 主要是由于 PVA 分子中包含的极性羟基基团与金属离子之间强的相互作用的结果。

参 考 文 献

- [1] ZHANG Li-De(张立德), MOU Ji-Mei(牟季美) *The Science of Nano-Materials(纳米材料科学)*, Shenyang: Liaoning Science and Technology Press, 1994, p109.
- [2] Du Y., Inman D. *J. Mater. Chem.*, 1995, 5(11), 1927.
- [3] Fork D. K., Anderson G. B. *Appl. Phys. Lett.*, 1993, 63(8), 1029.
- [4] Tasai M. T., Shih H. C. *J. Mater. Sci.*, 1993, 28(16), 4530.
- [5] LUO Zhong-Fu(罗忠富) *Gongneng Gaofenzi Xuebao(Journal of Functional Polymer)*, 1998, 555.
- [6] Dance I. G., Choy A., Scudder M. L. *J. Am. Chem. Soc.*, 1984, 106, 6285.
- [7] Nguyen M. H., Lan S. J., Kriven W. M. *J. Mater. Res.*, 1999, 14(8), 3417.
- [8] Gulgun M. A., Nguyen M. H., Kriven W. M. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1999, 82, 556.
- [9] Sang W., Qian Y., Liu Y. et al *J. Phys. Condens Mater.*, 1996, 8, L499.
- [10] Wagner C. N. J., Aqua E. N. *X-Ray Anal.*, 1964, 4, 46.
- [11] LI Chun-Hu(李春虎), ZHAO Jiu-Sheng(赵九生), WANG Da-Xiang(王大祥) *Wuji Cailiao Xuebao(Journal of Inorganic Materials)*, 1995, 11(3), 557.
- [12] Rogers R. D., Bond A. H., bauer C. B. *Separation Sci. Tech.*, 1993, 28, 1091.
- [13] Walker W. J. Reed J. S. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1999, 82(3), 585.

The Preparation of MgO Nanoparticles Protected by Polymer

JIU Jin-Ting* LI Li-Ping GE Yue ZHANG Shu-Rong TU Fan HUA Zhi-Ren NIE Ling
(Department of Material and Engineering, Beijing Institute of Clothing Technology, Beijing 100029)

The MgO nanoparticles with narrow size distribution has been successfully prepared using chemical precipitation, in which the polymer is surface protection agent of particle. The structure, crystal type and surface state were characterized by means of physical techniques, including IR, TEM, TG-DTA and XRD measurement. The IR data revealed that intensive interaction exist between PVA and precursor, and the microstructure measured by TEM and XRD is spherical-like shape and cubic MgO. The average size is only 15nm in polyvinyl alcohol (PVA) comparing with 23nm in polyethylene glycol (PEG), The different size may be related to the molecular structure of polymer. The results showed that the shapes and sizes of nanoparticles could be controlled and modified by polymer.

Keywords: nanoparticles MgO polymer protection agent synthesis
characterization