

氢氧化铝粉体表面改性实验研究

Experimental Study on Surface Modification of Aluminum Hydroxide Powder

供稿|苏树玉, 伊家飞, 张旭明 / SU Shuyu, YI Jiafei, ZHANG Xuming

内
容
导
读

采用偶联剂 JN-201 钛酸酯和 KH-550 硅烷偶联剂对氢氧化铝粉体进行湿法表面改性研究, 考察了改性剂用量、改性时间、改性温度和不同改性剂对粉体改性效果的影响, 通过对改性前后氢氧化铝粉体的吸油值和活化指数性能指标表征, 确定氢氧化铝粉体适宜的改性条件。实验研究结果表明, 最适宜条件为: 改性剂为钛酸酯 JN-201 偶联剂, 改性温度为 80 °C, 改性时间为 40 min, 用量为 20 mL。

电线电缆的阻燃问题在 70 年代就引起世界各国的普遍关注, 作为电力传输系统, 如用于矿山、石油化工、钻井平台、发电厂、核电站、大型建筑物和公共设施的电力控制电缆, 对阻燃的要求更为突出。传统阻燃电缆的绝缘和护套材料, 广泛采用含卤聚合物或使用含卤阻燃剂, 这些含卤材料具有优良的阻燃性, 但在燃烧时, 会产生大量的烟雾和有毒的腐蚀性卤化氢气体, 这种烟雾和腐蚀性气体妨碍消防工作的进行和人员疏散, 造成所谓的“二次灾害”, 有时“二次灾害”造成的损失远大于火灾本身造成的损失, 因此, 越来越多的场合要求使用无卤或低卤的低烟低毒电线电缆。

阻燃剂可以使塑料、橡胶等可燃性的物质难以燃烧, 同时它具有自息性或消烟性等特点, 是重要的化工精密产品和有机聚合高分子材料的主要助剂之一^[1]。据文献报道, 阻燃剂主要分为 2 大类, 一类是有机阻燃剂, 传统的有机阻燃剂主要是以卤素等

阻燃剂为主。由于卤素类阻燃剂对可燃物的点火具有更好的抗燃烧效果, 因此在有机阻燃剂中是最好的, 且卤系阻燃剂与有机合成高分子材料或高分子复合材料的相容性也是较好的^[2]。第二类是无机阻燃剂。虽然卤素类阻燃剂在阻燃剂领域的阻燃效果在世界范围内得到认可, 但当使用该类阻燃剂时, 随着可燃物一起燃烧的同时也会释放出卤化氢等有害的气体, 虽然这种物质能阻止可燃物进一步燃烧, 但是它的毒性和腐蚀性, 严重污染了环境^[3]。随着人们环境保护意识的提高, 为了保护人类赖以生存的地球, 科研人员提出减少甚至禁止卤系阻燃剂的使用, 在全球阻燃剂市场, 卤系阻燃剂的使用量持续下降, 人类将使用无污染, 低毒性的无机阻燃剂来代替有毒的卤系阻燃剂^[4]。无机阻燃剂生产成本低, 产品运输方便, 燃烧产物低烟、低毒, 不会污染环境, 永久阻燃, 成为阻燃技术发展的重要方向。无机阻燃剂里氢氧化铝 (ATH) 粉体是无毒物生成和

作者单位: 广西盛隆冶金有限公司技术管理部, 广西 防城港 538000

无卤化氢排放的助剂之一。氢氧化铝在 200~220 °C 左右开始吸收热量而进行分解，吸收了大量的热能，降低可燃物周围温度，具有阻燃、消烟、填充等多重功能，且能与磷等多种物质产生协同阻燃效应，普遍被用在各类电木和橡胶成品等有机聚合物中^[5]，是一种用途广泛的化工产品，已成为电子、化工、电缆、塑料、橡胶等行业中重要的环保型阻燃剂。数据显示，约 2/3 的无机阻燃剂是氢氧化铝粉末。

表面改性的意义及实验步骤

氢氧化铝粉体表面改性意义

氢氧化铝粉体属于无机阻燃剂，它不能与有机高分子材料很好的相容，氢氧化铝粉体颗粒之间会发生团聚难以均匀分布在有机材料中，加上两者之间的性能存在较大差异，导致氢氧化铝与有机聚合物亲和性非常差。如果不经过改性处理就添加到有机聚合物中，那将会造成氢氧化铝粒子分散不均匀，影响有机聚合物成品的强度和力学性能，粒子较大的地方产生应力集中，使得材料变得很脆弱，严重时直接成为废品。氢氧化铝的表面具有亲水的

特性，而有机合成材料表面则与其差异较大，粉体添加到有机材料中非常困难。因此，改变 ATH 表面这种亲水疏油性，使其表面的亲水基向内侧，以加强氢氧化铝表面与高分子界面的结合力，从而达到更好的阻碍有机材料燃烧效果，就必须改变 ATH 粉体表面的特性。

改性效果表征指标

目前可用 2 种方法对 ATH 改性后的效果进行评价。其中，直接法是指通过测定改性氢氧化铝添加到复合材料中的一系列性能，如阻燃性、力学分散性等，然后做出效果评价。此方法的特点是测试效果可靠，但过程较复杂。间接法是经过测定氢氧化铝粉体改性后表面的物理和化学性质，然后在和未改性的 ATH 粉体作对比得出的改性效果评价^[6]。

表面改性是优化无机粉体材料性能的关键技术之一，对提高无机粉体的应用性能和价值起着至关重要的作用。无机粒子的表面改性是指在无机粒子的表面包裹另一种或多种物质，形成核-壳复合结构（图 1），提高无机粒子的疏水性，即提高粒子的阻燃效果。

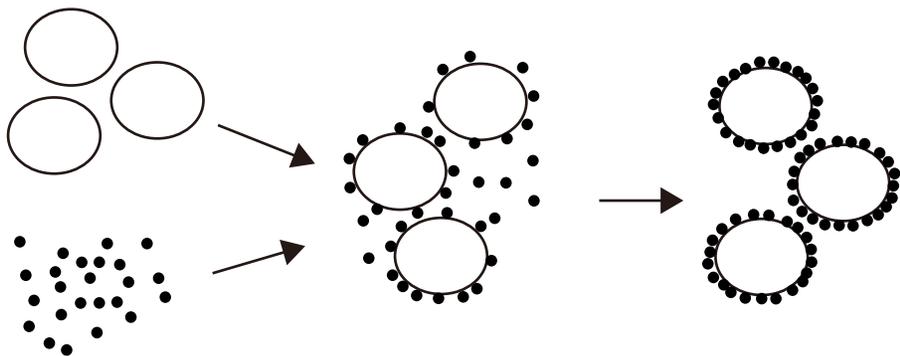


图 1 无机粒子表面改性示意图

> 吸油值

吸油值是表征 ATH 粉体在有机聚合物中分散性的重要指标，反映了氢氧化铝粉体的孔隙率与比表面积的大小。氢氧化铝粉体经表面改性后提高了粉体在有机高分子聚合物中的分散性，减少了由于粉体之间产生团聚而形成的间隙，所以吸油值可以说明 ATH 改性之后的效果。吸油的数值越小，氢氧化铝改性的效果就越好，表明 ATH 疏水性和亲油性有所提高，即粉体改性后增加阻燃效果。影响氢氧化

铝吸油值的因素主要有粒径大小、粒度分布及颗粒形貌、表面团聚程度等。当粒度大小相同时，氢氧化铝吸油值越低应用状态越好。粉体吸油值的计算公式如下：

$$R = (M_a - M_b) / M_a \times 100\% \quad (1)$$

式中， R 为吸油值， M_a 为吸油后粉体质量， M_b 为吸油前粉体质量。

> 活化指数

氢氧化铝是一种极性非常强的无机材料，放到

水中氢氧化铝粉体会自然下沉。但是经过改性后,氢氧化铝表面被改性剂全部包覆起来,表面变成了非极性,疏水性增强,放到去离子水中无法再下沉,疏水性增强可以反映出改性后氢氧化铝粉体的阻燃效果。活化指数数值的大小可以很好反应ATH粉体表面的活化效果,即可以利用活化指数对改性处理后粉体表征。其计算公式如下:

$$I = M_w/M \times 100\% \quad (2)$$

式中, I 为活化指数, M_w 为粉体浮在水中质量, M 为样品粉体总质量。

实验设备和实验药品

本文采用的实验设备及药品试剂如表1和表2所示。

表1 实验采用的实验设备

仪器名称	型号	生产厂家
集热式恒温加热磁力搅拌器	DF-101S	巩义市予华仪器有限责任公司
循环水式真空泵	SHZ-DⅢ	巩义市予华仪器有限责任公司
电热鼓风干燥箱	DHG-9140A	上海-恒科学仪器有限公司
分析天平	XSE204	METTLER TOLEDO

表2 实验采用的药品试剂

试剂名称	规格	生产厂家
氢氧化铝	分析纯	国药集团化学试剂有限公司
硅烷KH-550	分析纯	东莞市康锦新材料科技有限公司
钛酸酯JN-201	分析纯	东莞市康锦新材料科技有限公司
去离子水	分析纯	广西富森饮品有限公司
无水乙醇	分析纯	南京化学试剂股份有限公司
蓖麻油	分析纯	商丘市亮峰卫生用品有限公司

实验步骤

> 氢氧化铝粉体的改性

(1) 用分析天平称量 5 g 氢氧化铝粉体加入规格 250 mL 的烧杯里。

(2) 调配一定浓度的硅烷和钛酸酯改性剂混合液,用量筒分别量取硅烷 10、20、30 mL 和钛酸酯 10、20、30 mL 加入小烧杯中,再按 1:1 体积比的量取无水乙醇加入到不同烧杯并用玻璃棒搅拌均匀。

(3) 将稀释的不同规格的硅烷、钛酸酯分别沿着玻璃棒缓慢加入到装有氢氧化铝粉体的烧杯中并

匀速搅拌,再向烧杯加 100 mL 的去离子水搅拌,用保鲜膜对烧杯口进行封装,以防止在改性过程中液体飞溅出来。

(4) 将调好的一定浓度氢氧化铝浆液用恒温加热磁力搅拌器在温度为 70、80、90 °C 以一定的搅拌速度搅拌 30、40、50 min 进行改性。

(5) 将实验后的氢氧化铝浆液用循环水式真空泵抽滤后得到湿润的粉体。

(6) 最后将湿润的粉体用电热鼓风干燥箱在 110 °C,干燥 6 h,取出干燥后的氢氧化铝粉体放入样品袋贴上标签待用。

> 吸油值的测定

(1) 用分析天平称塑料烧杯的质量并记录,再称取 2.5 g 改性后的粉体加入塑料烧杯中。

(2) 用胶头滴定管往烧杯缓慢滴加蓖麻油,直到样品粉末状吸油全部混成团状为止。

(3) 最后将吸油后的粉体和烧杯一起称重,利用吸油值公式计算得出吸油值。

> 活化指数的测定

(1) 用规格 250 mL 烧杯装 150 mL 的去离子水待用。

(2) 然后使用天平将称 2 g 改性氢氧化铝粉末放入去离子水烧杯中,并用玻璃棒连续搅拌约 1 min。静置 1 h 后分离沉淀杯底的粉体。

(3) 分离杯底和浮在水面的粉体,将杯底的粉体在 180 °C 干燥 6 h 后称重,利用式(2)算出活化指数。

实验结果及分析

硅烷 KH-550 改性

> 改性时间对改性效果的影响

在 80 °C,以 2000 r/min 的搅拌速度进行改性,硅烷的量为 10 mL。测定改性时间 30、40 和 50 min 改性后氢氧化铝粉体吸油值和活化指数,结果见表 3。

由表 3 可知,改性时间由 30 延长到 40 min 时,随着改性时间的延长,活化指数也随之升高,当时间到达 40 min 时,活化指数达到 45.09%,是因为改性时间在比较充足的情况下,反应比较完全。时间

表3 不同的改性时间 ATH 粉体的吸油值和活化指数

改性时间/min	吸油值/%	活化指数/%
未改性	40.14	0
30	39.46	33.08
40	36.59	45.09
50	41.89	38.82

50 min, 活化指数又出现降低。

➤ 改性温度对改性效果的影响

改性时间为 40 min, 以 2000 r/min 的搅拌速度下进行改性, 硅烷的量为 10 mL。测定 70、80 和 90 °C 温度改性后氢氧化铝粉末的吸油值和活化指数, 结果见表 4。

表4 不同的改性温度氢氧化铝粉体的吸油值和活化指数

改性温度/°C	吸油值/%	活化指数/%
未改性	40.14	0
70	36.69	23.53
80	36.59	45.09
90	36.74	37.86

由表 4 可知, 改性温度由 70 升高至 80 °C 时, 活化指数升高, 在 70 °C 改性时的活化指数没有那么明显, 说明这个温度还没有达到硅烷改性剂的熔点, 不能完全反应形成包覆层, 漂浮在水面的粉体就会有点少。在 80 °C 温度下粉体与硅烷相对于完全反应, 活化指数达到 45.09%。改性温度对吸油值的影响不是很明显, 但从该实验可以看出改性的温度为 80 °C 相对适宜。

➤ KH-550 用量对改性效果的影响

在 80 °C 的温度下, 以 2000 r/min 的搅拌速度改性 40 min。测定了 10、20 和 30 mL 的硅烷剂量对氢氧化铝粉体改性后的吸油值和活化指数, 数据详见表 5。

表5 不同硅烷 KH-550 用量改性氢氧化铝粉体的吸油值和活化指数

KH-550用量/mL	吸油值/%	活化指数/%
未改性	40.14	0
10	36.59	45.09
20	33.89	52.77
30	34.50	43.90

由表 5 可知, 没有经过表面改性的氢氧化铝粉体的活化度为 0, 没有经过改性的粉体有较强的极

性, 亲水性特别强, 将氢氧化铝粉体置于去离子水中会全部沉到水底。在改性粉末之后, 活化指数具有显著变化, 其随着硅烷 KH-550 的添加剂量的增加而增加。表明氢氧化铝粉末的表面被涂覆并且粉末的表面从亲水变为疏水, 很多 ATH 粉体会漂浮在去离子水的上面。硅烷 KH-550 用量在 10 mL 时, 只有部分氢氧化铝粉体表面被包覆起来; 剂量在 20 mL 左右, 活化指数达到了峰值, 在此阶段大部分氢氧化铝粉体被包覆起来, 硅烷分子中的亲水基团与 ATH 粉末反应, 使改性的氢氧化铝与去离子水界面产生较大的张力, 加上反应之后生成的分子层包裹在 ATH 粉体表面, 导致在水中达到漂浮粉体量的最大值; 但是当硅烷 KH-550 用量为 30 mL 时, 活化指数明显降低, 是因为硅烷与氢氧化铝发生反应形成许多分子层包裹在粉体表面, 使得粉体的极性基团也向外侧迁移, 破坏了粉体粒子的稳定性, 导致沉降的粉体增多。随着硅烷 KH-550 的剂量增加, 改性 ATH 粉末的吸油值降低。剂量为 20 mL, 吸油值为 33.89%。

钛酸酯 JN-201 改性

➤ 改性时间对改性效果的影响

改性温度为 80 °C, 搅拌速度 2000 r/min, 钛酸酯 JN-201 的量为 10 mL。研究了改性时间对改性后氢氧化铝粉体吸油值和活化指数的影响, 结果见表 6。

表6 不同的改性时间氢氧化铝粉体的吸油值和活化指数

改性时间/min	吸油值/%	活化指数/%
未改性	40.14	0
30	32.14	72.33
40	25.36	78.13
50	31.06	74.21

从表 6 可知, 在其他条件不变的情况下, 改性时间为 40 min 时, 活化指数为 78.13%, 该时间改性效果最优, 不同改性时间的活化指数都达到了 70% 以上。改性时间从 30 延长到 40 min, 吸油值减少, 在 40 min 时, 吸油值降至 25.36%, 50 min 时吸油值又开始上升, 改性效果变差。

➤ 改性温度对改性效果的影响

改性时间为 40 min, 搅拌速度 2000 r/min, 钛酸

酯 JN-201 的量为 10 mL。测定 70、80 和 90 °C 下改性后氢氧化铝粉末吸油值和活化指数。结果见表 7。

表 7 不同的改性温度氢氧化铝粉体的吸油值和活化指数

改性温度/°C	吸油值/%	活化指数/%
未改性	40.14	0
70	29.93	62.49
80	25.36	78.13
90	29.26	73.40

由表 7 可知，由于钛酸酯 JN-201 的熔点较低，改性温度从 70 升高到 80 °C，钛酸酯在氢氧化铝粉末反应中相对容易熔化，活化指数上升较快。钛酸酯 JN-201 与 ATH 表面部分羟基发生了化学反应，使 ATH 由亲水疏油变为亲油疏水，增加了其分散稳定性，改性前的 ATH 团聚严重，改性后的 ATH 团聚明显减少，分散性有较好的提升。在 80 °C 活化指数达到最大为 78.13%，该温度粉体与熔化后的钛酸酯偶联剂接触充分，其亲油无机基团更好地与氢氧化铝反应形成包覆层。吸油值在 80 °C 为 25.36%。

➤ JN-201 用量对改性效果的影响

改性时间为 40 min，搅拌速度 2000 r/min，改性温度为 80 °C。探究钛酸酯 JN-201 改性剂用量分别 10、20、30 mL 对氢氧化铝粉体改性后的吸油值和活化指数的影响，结果见表 8。

表 8 钛酸酯 JN-201 用量改性氢氧化铝粉体的吸油值和活化指数

钛酸酯 JN-201 用量/mL	吸油值/%	活化指数/%
未改性	40.14	0
10	25.36	78.13
20	23.65	80.44
30	29.34	62.79

从表 8 可知，钛酸酯用量为 20 mL 时，改性效果最好，氢氧化铝粉体的活化指数达到最大值为 80.44%；钛酸酯用量从 10 增加到 20 mL，氢氧化铝粉体吸油值降低，用量为 20 mL 时，吸油值到达最小值 23.65%。钛酸酯用量继续增加到 30 mL 时，粉体的吸油值又增加，改性效果变差，实验结果表明钛酸酯改性剂用量为 20 mL 粉体改性效果最佳。

表 9 为两种试剂在最优条件下的改性指标，可见经过钛酸酯改性后的氢氧化铝，其吸油值和活化指数都优于硅烷改性结果。

表 9 硅烷与钛酸酯最优改性条件下的吸油值和活化指数

改性剂名称	吸油值/%	活化指数/%
硅烷 KH-550	36.59	45.09
钛酸酯 JN-201	23.65	80.44

结论

(1) 氢氧化铝粉体经硅烷改性测得的活化指数比经钛酸酯改性小很多，改性后的粉体漂浮在水中的也较少。在吸油值方面，钛酸酯改性效果也优于硅烷。

(2) 氢氧化铝粉体的有机化改性效果与改性剂的种类、分子链的长短有关，钛酸酯 JN-201 对氢氧化铝粉体的改性是优良的。

(3) 有机化改性使粉体的粒径变小，与粉体表面部分羟基发生了化学反应，使粉体由亲水疏油变为亲油疏水性，氢氧化铝粉体阻燃性能提高。

参考文献

- [1] 贾静娴, 刘立华. 粘度法表征氢氧化铝阻燃剂的改性效果. *广东化工*, 2011, 38(10): 145
- [2] Gui H, Zhang X H, Liu Y Q, et al. Effect of dispersion of nano-magnesium hydroxide on the flammability of flame retardant ternary composites. *Compos Sci Technol*, 2007, 67(6): 974
- [3] 和秀岭. 常规阻燃纤维的技术现状与发展趋势. *广东科技*, 2013, 22(2): 180
- [4] 刘立华, 薛瑞. 硬脂酸锌对氢氧化铝阻燃剂的湿法表面改性研究. *化工科技市场*, 2010, 33(6): 29
- [5] 关瑞芳, 李宁. 无机阻燃剂的应用现状及其发展前景. *合成材料老化与应用*, 2013, 42(4): 55
- [6] 李彦生, 刘相尧, 柳志刚. 铝型混合树脂制备高纯氢氧化铝. *应用化工*, 2007(3): 246

作者简介：苏树玉（1996—）男，本科，助理工程师，2019年毕业于百色学院金属材料工程，主要从事热处理工艺、过程质量管控等工作。通信地址：广西防城港市港口区公车镇沙潭江街道擎天海奥城 5 栋二单元 1107；E-mail: 1327009179@qq.com。