

氢氧化铝粉体表面改性的研究

李桂英,孔振兴,戴子林

广东省工业技术研究院(广州有色金属研究院),广东 广州 510650

摘要:分别选用几种有机物对氢氧化铝粉体进行表面改性,通过改性粉体的吸油值、活化度及粒度分析对改性效果进行表征。研究表明:含长链的化合物油酸、硬酯酸甘油酯及TC-114均是优良的改性剂,当它们的用量达到2%~2.5%时,改性粉体的吸油值可降低至30~31,活化度可达93%~97%;有机化改性使氢氧化铝粉体的粒径变小。

关键词:氢氧化铝粉体;表面改性;吸油值;活化度;粒径

中图分类号:TQ133.1

文献标识码:A

氢氧化铝粉体作为用量最大的无机填充剂之一,具有白度高、无毒无公害、分散性好及价格低廉等优势,广泛用于电工、电线电缆、日用品、建筑材料及运输等方面的塑料和橡胶制品中。由于氢氧化铝具有良好的阻燃性能、消烟功能和相对较低的分解温度(180~200℃),以及与橡胶、塑料环氧树脂等多种聚合物有良好的阻燃匹配性,是最具发展前景的填充型阻燃剂之一^[1]。

作为无机填料的氢氧化铝粉体,在物理形态和化学结构上与有机高聚物极不相同,两者亲和性差,即氢氧化铝与基质(有机高聚物)的界面相容性差,难以在基质中均匀分散,特别是超细氢氧化铝。由于氢氧化铝分子的极性较大,以及分子间氢键的影响,如果将其直接填充到基质中,会造成团聚而分散不均,这样不仅限制了氢氧化铝在聚合物中的添加量,而且还严重影响了材料的力学性能。因此,有必要对氢氧化铝粉体表面进行改性,改善其表面的物理化学性质,增强它与有机高聚物或树脂的相容性,使之在基质中易于分散,从而提高材料的工艺性能,以及力学、热学、阻燃等性能^[2-3]。

本文根据氢氧化铝粉体表面改性的机理,选取了若干改性剂如硅烷偶联剂、有机酸等,对氢氧化铝粉体进行表面改性,从吸油值、活化度及激光粒度分析方面对改性的效果作出评价。

1 实验部分

1.1 原料

山东狮邦化工科技有限公司提供的氢氧化铝粉体、方舟(佛冈)化学材料有限公司提供的硅烷偶联剂KH-570、天长市宏盛精细化工厂生产的钛酸酯偶联剂TC-114,以及钛酸四丁酯、油酸、硬酯酸甘油酯、聚乙二醇1000、液体石蜡(沸点 $\geq 300^\circ\text{C}$)、甲基丙烯酸、乙醇、甲苯、亚麻油等化学纯试剂。

1.2 改性方法

无机粉体的表面改性方法可分为干法和湿法。干法是将改性剂与无机粉体在特定设备中直接混合,而使粉体表面被改性剂包覆的方法。该方法的特点是操作方便,适合工业上大规模应用。而湿法由于改性剂添加量较多,需根据改性剂种类选用合适的溶剂,且有后续的脱溶剂、干燥等程序,因而成本较高。所以,本研究采用干法对氢氧化铝粉体表面进行化学改性。为了增强包覆效果以及减少改性剂的用量,用适量的稀释剂与改性剂混合,根据改性剂的不同,所采用的稀释剂为水、乙醇或甲苯等,稀释剂与改性剂按质量比1:1均匀混合。

首先把氢氧化铝粉体样品干燥预热,再称取一

定量加入到 500 mL 烧瓶中,用高速搅拌混合机搅拌,同时加热至 110 ℃,然后将稀释好的改性剂缓慢滴加到高速搅拌的氢氧化铝粉体中并开始计时,待反应 30 min 后停机,将经改性后的样品进行干燥并打散。

1.3 测试及表征

按 YS/T 618-2007 标准中所示的方法测量吸油值,参考 GB/T 19281-2003 标准中所示的方法测量活化度,用英国产 Malvern 激光粒度仪测定粉体粒径。测试时以水为介质,用超声分散改性后的粉体。

2 结果与讨论

2.1 改性机理及不同改性剂的影响

无机粉体的有机化改性机理:一种是有机物改性剂通过静电作用被吸附在粉体表面上,其实质是一种物理吸附;另一种是改性剂与粉体表面残余的

羟基发生反应,而缔合在粉体表面上,其实质是一种化学吸附。显然,如果选用的改性剂含有可与粉体表面羟基反应的官能团,则发生化学吸附的几率较大。发生化学吸附的无机粉体的改性效果较佳,不易脱吸附,其所制成的填充高分子材料具有优良的力学性能。故含有活性羟基或羧基的有机化合物、硅烷偶联剂及钛酸酯或铝酸酯偶联剂等,均为改性剂的首选。

经改性后的无机粉体表面包覆一层有机物,其与有机物的相容性增加,从而使其吸油值下降。因此,可用吸油值来评价改性效果。另外,各种改性剂与无机粉体表面结合的程度,通过抽提后有机物脱除率可知。有机物脱除率 $x = (R_2 - R_1) / (R_0 - R_1)$, 其中 R_0 , R_1 及 R_2 分别为纯氢氧化铝粉体的吸油值、改性氢氧化铝粉体的吸油值和改性粉体经抽提 5 h 后的吸油值。表 1 给出几种改性粉体的吸油值,以及它们在索氏提取器中抽提 5 h 并经充分干燥后的吸油值。

表 1 改性氢氧化铝粉体吸油值抽提前后的变化

Table 1 Variation of oil adsorption value of modified aluminum hydroxide powder before and after extraction

序号	改性剂 ¹⁾	吸油值		抽提后有机物 脱除率/%
		抽提前	抽提 5 h 后	
1	TC-114(钛酸酯偶联剂)	31.3	31.8	7
2	硬酯酸甘油酯	30.0	31.8	21
3	油酸	31.6	32.8	17
4	聚乙二醇 1000	32.9	35.2	41
5	液体石蜡	28.6	36.9	84
6	钛酸四丁酯	37.3	37.0	-25
7	甲基丙烯酸	37.5	38.0	50
8	KH-570	38.2	38.3	33
9	未经改性的氢氧化铝粉体	38.5	—	—

注:1)改性剂的质量分数均为 2%

由表 1 可知,虽然钛酸四丁酯、甲基丙烯酸及 KH-570 改性剂含有可与粉体表面羟基反应的基团,但是改性粉体吸油值下降不明显,与纯氢氧化铝粉体吸油值接近,考虑到实验误差的影响,抽提后有机物脱除率失去了参考意义。这是由于上述三种改性剂的分子太小,分子链太短,难以覆盖无机粉体表面。若要使短链的小分子也具有好的改性效果,则必须提高粉体表面的羟基含量,这可通过降

低粉体的粒径来实现。目前已有研究者,用硅烷和甲基丙烯酸制备出了在有机溶剂中分散性良好的改性纳米氢氧化铝粉体^[4]。由表 1 还可知,长链改性剂 TC-114、硬酯酸甘油酯、油酸、聚乙二醇 1000 及液体石蜡改性剂对粉体表面有良好的覆盖作用,它们均可使粉体的吸油值有效降低,改性效果较好。但是,从抽提后的结果来看,上述几种改性剂与粉体结合的强度有较大差别,其中经钛酸酯偶联剂

TC-114改性的粉体抽提前后吸油值几乎没有变化,抽提后有机物脱除率为7%,表明该改性剂与氢氧化铝粉体之间基本上以化学键结合,即发生化学吸附;而经油酸、硬酯酸甘油酯改性粉体的有机物脱除率分别为17%和21%,表明它们与氢氧化铝粉体之间主要发生化学吸附,但也伴随少量物理吸附;聚乙二醇1000则由于分子上的羟基活性不如羧酸,其改性粉体的有机物脱除率为41%,表明一部分吸附为化学吸附,同时也有相当部分吸附为物理吸附;经液体石蜡改性的粉体虽然吸油值最低,但抽提实验脱除了大部分有机物,表明石蜡与氢氧化铝粉体之间主要发生的是物理吸附,这是由于经液体石蜡改性的粉体不含反应基团。虽然如此,由于石蜡既可降低粉体吸油值又具有一定润滑作用,因此在塑料工业中可作为无机粉体改性时的稀释剂使用。

综上所述,选择改性剂时,必须综合考虑改性剂的分子大小(链长短)、所含反应基团种类及活性等因素,本研究优选油酸、硬酯酸甘油酯、TC-114作为氢氧化铝粉体的改性剂。

2.2 改性剂用量对吸油值的影响

选择油酸、硬酯酸甘油酯和TC-114三种改性剂,分别按质量分数为0.5%、1.0%、1.5%、2.0%、2.5%和3.0%的用量进行改性实验,结果见图1。

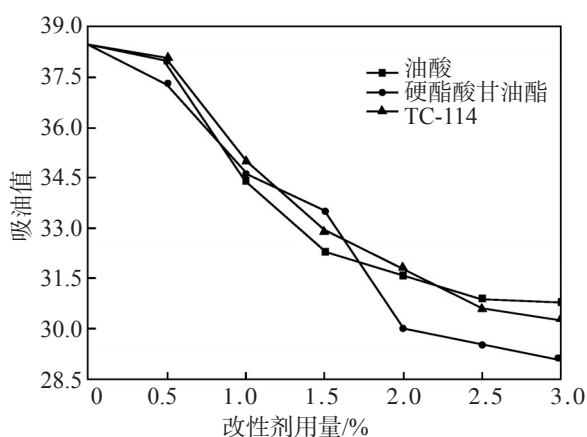


图1 不同改性剂及其用量对吸油值的影响

Fig.1 Effect of different modifiers and their dosage on oil adsorption value

从图1可以看出:油酸、硬酯酸甘油酯和TC-114这三种改性剂均能使改性粉体吸油值明显降低,当改性剂添加量达到2%~2.5%时,吸油值可降低至30~31,降幅达19%~22%;当继续增加改性

剂用量时,粉体吸油值下降幅度已不明显。因此,从改性成本考虑,改性剂的适宜用量为2%~2.5%。

2.3 改性剂用量对活化度的影响

无机粉体经有机化改性后疏水性能明显增强,甚至很难被水湿润。由于粉体的粒径极小,改性粉体与水混合时往往悬浮在水相中,通过测定悬浮粉体(改性不好的粉体沉于底部)的质量分数,就可知粉体有机化改性的效果。因此,活化度同吸油值一样,也是评价粉体改性效果的重要指标。未改性的氢氧化铝表现出强极性,在水中完全沉降,其活化度为0。经改性后的粉体表面被有机物覆盖,其极性减弱,具有疏水特性。在水中以漂浮状态存在的改性粒子的质量分数越大,表明粉体的活化度越大。活化度高的粉体具有疏水性强、亲油性高及吸油值低等特点。图2为不同改性粉体用量与活化度的关系曲线图。

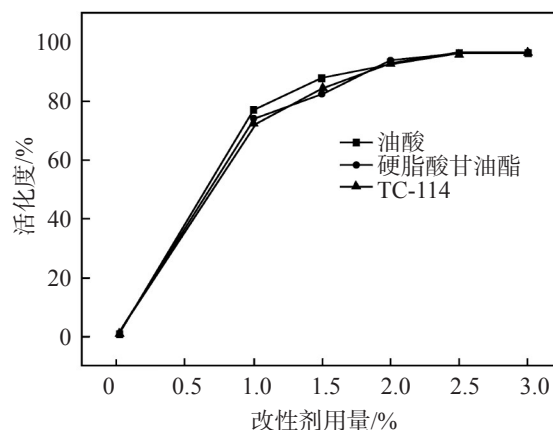


图2 不同改性剂用量与活化度的关系

Fig.2 Relationship between activation grade and different modifier dosage

从图2可以看出,三种改性剂均能改进粉体的亲油性。当改性剂加入量为1%时,粉体活化度可达70%以上;当改性剂添加量达2%~2.5%时,粉体活化度达到93%~97%,已能满足工业上对活性氢氧化铝的使用要求;当继续增加改性剂用量时,粉体活化度并没有明显增加。因此,从活化度来看,改性剂适宜添加量为2%~2.5%。

2.4 激光粒度分析

为考察改性剂对氢氧化铝粉体粒径的影响,分别将纯氢氧化铝粉体以及三种改性粉体进行了激光粒度分析,有关测试数据列于表2。

表2 激光粒度分析结果

Table 2 Analytical results of laser particle size

改性剂	$D_{50}/\mu\text{m}$	平均径/ μm	$D(10\sim90)/\mu\text{m}$
油酸	1.865	2.802	0.637~6.216
硬酯酸甘油酯	1.681	2.783	0.579~7.437
TC-114	1.706	2.645	0.711~7.462
纯氢氧化铝粉体	3.300	5.703	0.973~11.504

由表2可以看出,改性粉体与纯氢氧化铝粉体相比,中值粒径 D_{50} 、平均径及 $D(10\sim90)$ 的数值均有明显下降.表明经过改性后,部分相互团聚的氢氧化铝颗粒被打开,变成了更小的粒子.

一般对无机粉体而言,粒度越小的粉体具有更高的吸油值,这是因为一个大粒子被打散成多个更小的粒子后比表面积或表面能会增加.但是在粉体有机化改性时,当大粒子被打散成更小粒子的过程中,小粒子表面马上被长链有机分子所覆盖,其结果是整个粉体体系的比表面或表面能不但没有增加,反而是通过这种覆盖有所降低,即在降低了粒径的同时也降低了粉体的吸油值.

3 结论

(1)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,油酸、硬酯酸甘油酯及TC-114是优良的改性剂.

(2)当油酸、硬酯酸甘油酯或TC-114的用量达2%~2.5%时,粉体的改性效果明显,可使粉体吸油值降幅达19%~22%,活化度达93%~97%;

(3)有机化改性使粉体的粒径变小.

参考文献:

- [1] 裴宁,宋锡瑾卜,章玲英,等.有机-水两相体系制备超细氢氧化铝[J].浙江大学学报:理学版,2009,36(1):57-61.
- [2] 苏爱玲,许智芳,张新峰,等.氢氧化铝表面改性研究[J].河南化工,2010,27(1):15-16.
- [3] 刘丽君,郭奋,陈建峰.纳米氢氧化铝的表面改性研究[J].北京化工大学学报,2004,31(3):22-26.
- [4] 牛丽红.原位表面修饰法制备亲油性氢氧化铝纳米微粒及其表征[D].北京:北京化工大学,2008.

Study on surface modification of aluminum hydroxide powder

LI Guiying, KONG Zhenxing, DAI Zilin

Guangdong General Research Institute of Industrial Technology (Guangzhou Research Institute of Non-Ferrous Metals),
Guangzhou 510650, China

Abstract: Several organic materials were chosen to modify aluminum hydroxide powder. The modification effects were characterized by oil adsorption value, activation grade and laser particle size of the modified powder. Results indicated that oleic acid, art-pearl glyceride and TC-114 that had long chains in the structure were excellent modifiers. The oil adsorption value of modified powder could reduce to 30-31, and the activation grade could get to 93-97% when adding 2-2.5% modifiers to aluminum hydroxide powder. It was also found that the particle size of modified aluminum hydroxide powder got smaller.

Key words: aluminum hydroxide powder; surface modification; oil adsorption value; activation grade; particle size