

# 氢氧化铝的化学改性研究

马淑花 郭 奋 陈建峰

(北京化工大学教育部超重力工程研究中心, 北京 100029)

**摘 要:** 将由二氧化碳碳化分解偏铝酸钠溶液得到的氢氧化铝在高温高压下, 加入特定无卤改性剂进行化学改性, 得到物质 X。通过 TG, TEM, XRD, FTIR 等手段对其热学性能、形貌、晶型、改性机理等进行分析 and 表征。可以得知: 此物质 X 是一种新的化学物质, 它是氢氧化铝被化学改性的产物, 呈菱形片状, 厚度在 80 ~ 100 nm 之间, 其热分解温度达到 340 °C 以上, 失质量率在 50 % 左右, 分解热为 2352.5 kJ/kg; 发生化学改性的主要原因是铝原子是缺电子原子, 而改性剂氧原子具有孤电子对, 二者易发生配位。

**关键词:** 氢氧化铝; 化学改性; 新物质; 配位

**中图分类号:** TQ133.1

阻燃热塑性塑料最常用的方法是添加卤素阻燃剂<sup>[1]</sup>。这类阻燃剂在其生产、塑料成型加工时的使用以及废塑料焚烧处理等过程中都会产生剧毒的二噁英或呋喃等危害人体健康和污染环境的物质。近年来西欧、北美和日本等发达国家或地区都颁布并实施了卤系阻燃剂的禁令。例如, 在电线、电缆塑料包皮中, 美、英等西方国家都已明令禁止使用卤素系阻燃剂<sup>[2]</sup>。在世界阻燃剂市场中, 以往占阻燃剂市场主导地位的卤系的需求量不断下降, 取而代之的是无机系和磷系这些无卤、低毒或无毒阻燃剂。

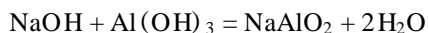
氢氧化铝是典型的无卤阻燃剂, 热稳定性好, 无毒, 受热分解不产生腐蚀性气体, 原料来源广泛, 价格低廉, 是目前使用量最大的无卤阻燃剂。它在 245 ~ 320 °C 内完全脱水, 只适用于热分解温度较低的塑料如 PP, PE<sup>[2]</sup>, 应用范围受到了限制。本研究利用我国丰富的铝资源, 用特定的无卤改性剂将氢氧化铝化学改性, 使其分解温度提高, 控制工艺条件使改性产品超细化, 以期在阻燃应用中减少添加量, 降低其对塑料加工性能和物理机械性能的影响<sup>[3-4]</sup>。

## 1 实验部分

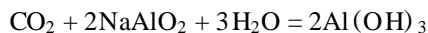
### 1.1 纳米改性氢氧化铝的制备

首先, 在高浓度的氢氧化钠溶液煮沸时, 加入工

业级氢氧化铝(二者的摩尔比为 1 ~ 2), 继续煮沸, 直到氢氧化铝完全溶解, 冷却、稀释至所需浓度, 然后过滤, 除去不溶物质, 得到澄清的偏铝酸钠溶液

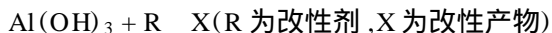


其次, 在温度为 20 ~ 50 °C 时, 将配制好的一定浓度的偏铝酸钠溶液放入四口烧瓶中, 与来自钢瓶的 CO<sub>2</sub> 气体发生化学反应, 即偏铝酸钠碳化分解, 生成氢氧化铝沉淀



(或  $\text{AlOOH}$ ) + Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>

同时溶液不断搅拌, 以使气液充分混合。用 pH 计确定碳化反应的终点。当 pH 值达到预定值时, 停止通气, 结束反应。将所得的白色浆料过滤、洗涤, 得到氢氧化铝凝胶。最后, 将氢氧化铝凝胶加入到一定量的去离子水中, 搅匀, 连同改性剂一并放入高压釜中, 在 100 ~ 200 °C 下进行化学改性, 即



将改性产物取出后加入晶型控制剂<sup>[5-6]</sup>, 冷却到常温, 过滤、洗涤, 然后在 110 °C 下干燥 16 h, 即得白色粉末物质 X。

### 1.2 表征方法

用 HITACHI 800 型透射电镜 (TEM) 分析颗粒形貌、粒径; 用日本理学公司 D/max2500VB2 + / PC 型 X 射线衍射仪 (XRD) 进行晶型分析; 在氮气氛围下, 以 10 °C/min 的升温速度用国产的 PCT-1A 差热天平 and 自带 RSZ 热分析系统 (TG/DTA) 分析分解温度、失质量率和分解热; 用美国尼高力公司 Nicolet 60 SXB 傅立叶红外光谱仪 (FTIR) 进行红外光谱

收稿日期: 2003-12-08

基金项目: 国家 863 计划资助项目 (2002AA302605)

第一作者: 女, 1970 年生, 硕士生, 工程师

E-mail: guof@mail.buct.edu.cn

测定。

## 2 结果和讨论

### 2.1 颗粒的行貌和大小

将氢氧化铝和新物质以无水乙醇为介质,超声分散 15 min,在微栅上制备 TEM 样品后在透射电镜下观察其形貌、进行粒径分析,得图 1。从图 1 可以明显看出,新物质 X 与未改性的氢氧化铝形貌存在很大差别。未改性的氢氧化铝为絮状的无定形产品,而新物质 X 为大小均一的菱形片状颗粒,其厚度大约在 80 ~ 100 nm 之间。

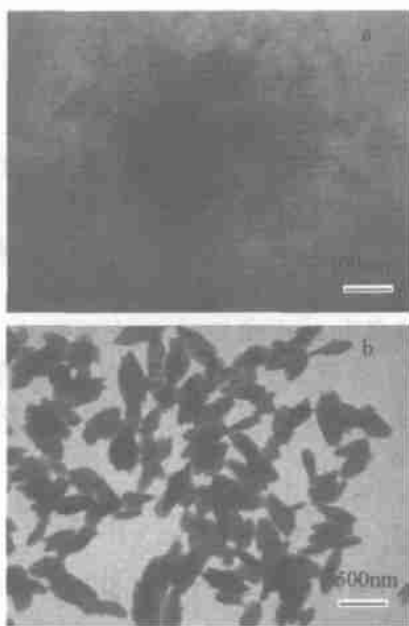


图 1 氢氧化铝改性前后的 TEM 图片

Fig. 1 TEM images of aluminium hydroxide (a) and X (b)

施尔畏<sup>[7]</sup>等曾经提出,高温高压下制备粉体晶粒时,晶粒的形成经历了溶解和结晶两个过程。若以粉体或凝胶作为前驱物,溶解是指在水热反应初期前驱物微粒之间的团聚或凝胶微粒之间的连结被破坏;微粒自身溶解并以离子或离子团的形式进入溶液,进而成核、生长形成晶粒。

本实验中采用的前驱体是氢氧化铝,在常温、常压下是难溶于水的物质。在高压釜中,随着温度的升高和水蒸气自发形成的压力的增大,氢氧化铝的溶解度不断增大,逐渐溶解于介质水中,可能与改性剂反应形成一种新的物质。在反应初期,随着这种新的物质浓度不断增大,形成一定的过饱和度后,就会析出大量的细小颗粒。它们首先作为晶核,随着反应的进一步进行以及随后的晶型控制,不断生长

成为发育良好的片状晶粒。

### 2.2 X射线衍射图谱分析

为确认化学改性的成功与否以及分析改性前后氢氧化铝的晶相变化情况,将改性前后的氢氧化铝以及改性前氢氧化铝直接经过高温高压处理(不加改性剂)的产物进行 X 射线衍射图谱分析,如图 2。

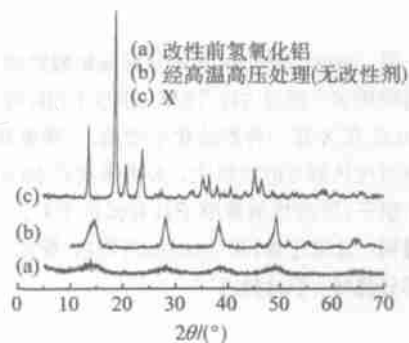


图 2 氢氧化铝和 X 的 XRD 图谱

Fig. 2 X-ray diffraction spectra of aluminium hydroxide and X

比较图 2 的三条谱线,可以看出,(a)与(b)的出峰位置相同,但(b)的衍射峰比(a)的衍射峰要窄。这说明仅仅经过高温高压处理,物质的晶相没有发生变化,但从衍射峰的半峰宽度来看,高温高压处理后晶格发育更为完整。X 衍射峰的出峰位置与氢氧化铝的衍射图谱相比发生了很大变化,X 衍射峰在  $2\theta$  分别为  $13.580^\circ$ ,  $18.760^\circ$ ,  $20.660^\circ$  和  $23.780^\circ$  等多处有较强的衍射峰。查阅标准图库 PDF 中含有 Al, O, H 以及改性剂中所含元素的图谱,发现其中  $2\theta$  值在  $13.580^\circ$  处的衍射峰与 Bohmite ( $21 - 1307^\#$ ) 接近,  $2\theta$  值在  $18.760^\circ$  和  $20.660^\circ$  处的衍射峰与 Bayerite ( $20 - 0011^\#$ ) 接近,但没有发现与图 2 衍射图中各衍射峰都相吻合的晶相。这说明氢氧化铝加入改性剂经过高温高压处理后与改性剂发生了化学反应,使其晶体结构发生了变化,从而出现了不同于其本身的新的晶相 X,亦即改性过程中合成了一种新的化学物质。这也验证了前面的预测。

### 2.3 热学性能分析

将加入改性剂经过高温高压处理后的新物质 X 在氮气氛下以  $10^\circ/\text{min}$  的升温速度进行 TG/DTA 分析,用北京光学仪器厂 RSZ 热分析系统进行数据处理,得到图 3。

由图 3 TG 曲线可以得知,新物质 X 在  $340^\circ$  前基本不分解,在  $340 \sim 420^\circ$  的温度范围内吸收大量的热,在  $399.0^\circ$  时热解脱水速率为最大,在  $420^\circ$

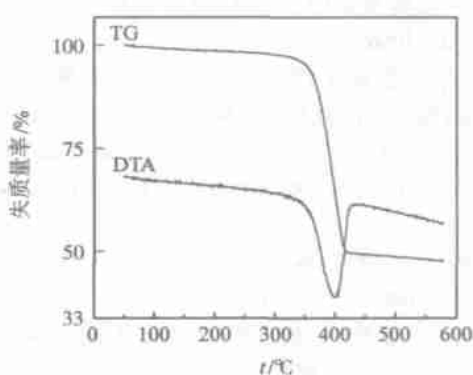


图3 X的TG/DTA曲线

Fig. 3 TG and DTA curves of X

后基本不失质量,整体失质量率达到50.28%。

DTA曲线是差热分析曲线,它描述的是样品与参比物之间的温差随温度或时间的变化关系。从曲线峰的面积测量反应物的质量和反应热是DTA中广泛采用的一种方法。最简单的表达式<sup>[8]</sup>

$$Hm = KA$$

其中,  $H$  是反应热;  $m$  是反应物样品的质量;  $K$  是标定系数;  $A$  是曲线峰的面积。标定系数与样品支持器的几何形状和热传导率有关。当样品支持器的几何形状和热传导率不变时

$$H = \frac{A}{m}$$

因此,通过与标准样品对比,就可得到未知物的反应热。本实验采用硝酸钠作为标准物质,得知此新物质X的分解热为2352.5 kJ/kg。而普通市售阻燃剂氢氧化铝的初始分解温度在210℃,总失质量率在33.0%左右,其分解热为1967.2 kJ/kg<sup>[31]</sup>。

## 2.4 X的其它性能测试

**2.4.1 煅烧产物测试** 将白色粉末X在600℃下煅烧0.5 h,将所得产物进行XRD分析(图略)。结果表明,X经过煅烧后得到 $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 。

**2.4.2 松装密度和紧实密度** 目前,国内尚没有关于阻燃剂性能的统一标准,因此参照国标方法(CBT 5061—98)简易测定了样品的松装密度和紧实密度。其结果是:物质X的松装密度为0.44 g/cm<sup>3</sup>,紧实密度为0.72 g/cm<sup>3</sup>。

## 2.5 氢氧化铝化学改性的机理分析

由二氧化碳碳化分解偏铝酸钠溶液得到的产物随着反应温度、碳化终点pH值的不同而不同。在本实验条件下,在温度低于30℃、偏铝酸钠溶液低浓度下,碳化终点pH值为10.5~11时,得到勃姆

凝胶;当温度在30~40℃、偏铝酸钠溶液低浓度下,碳化终点pH值为11.5~12时,得到拜铝石。因为偏铝酸钠溶液碳化分解反应是一个放热反应。为得到较高的收率,实验中在低于30℃的情况下碳化分解,控制碳化终点pH值,使碳化产物是勃姆凝胶,其分子式是 $\text{AlOOH}$ 。

由于铝原子位于元素周期表ⅢA族,它的价电子构型为 $ns^2 np^1$ ,价电子层中只有三个电子,价电子数少于其轨道数,因此铝是缺电子原子,有空的p轨道。而且其形成 $\text{Al}^{3+}$ 离子所需电离能很大,约5000~6000 kJ/mol,所以铝的+3价化合物具有很强的共价性<sup>[9]</sup>。而本实验中所选的改性剂中氧原子有孤对电子,铝、氧二者之间很容易发生O—Al的电子授-受作用而配位,形成氧桥化合物。此时,氧原子的孤对电子云不再局限在氧原子周围,而是在整个分子中,形成电子离域现象,从而增强了分子的稳定性,因此其受热分解温度自然提高。

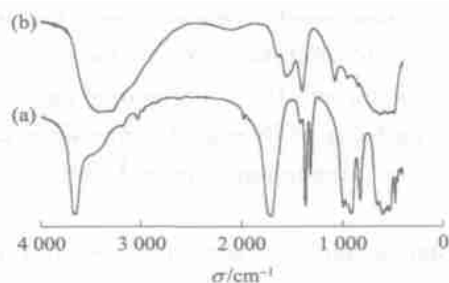


图4 氢氧化铝和X的红外光谱图

Fig. 4 IR spectra of aluminium hydroxide (a) and X (b)

图4是改性前氢氧化铝(b)和新物质X(a)的红外光谱图。对比二者的红外光谱图,可以得知,新物质中在1709 cm<sup>-1</sup>出现了很强的C=O键的吸收峰,这应该归因于氢氧化铝中的铝原子和改性剂中的氧原子发生配位,说明氢氧化铝化学改性成功。

## 3 结论

(1)加入特定改性剂,成功将氢氧化铝进行化学改性,改性后物质是一种新的物质X;

(2)X为菱形片状,厚度在80~100 nm左右;

(3)X的热分解温度在340℃以上,失质量率达到50%,分解热为2352.5 kJ/kg,可用作高温分解型聚合物的阻燃填料;

(4)氢氧化铝化学改性机理是铝原子是缺电子原子,改性剂氧原子具有孤电子对,二者发生电子授-受作用而配位。

## 参 考 文 献

- [1] 欧育湘. 工程塑料用新型阻燃剂[J]. 江苏化工, 2000, 28(23): 25 - 27
- [2] 黄汉生. 日本非卤素阻燃剂发展动向[J]. 现代化工, 2002, 22(12): 52 - 55
- [3] 李少康. 无机镁铝阻燃剂及其应用发展趋势浅析[J]. 无机盐工业, 2003, 35(3): 11 - 13
- [4] 王 平, 陈伟红, 郑兰芳. 纳米无机阻燃剂在聚合物基复合材料中的应用研究进展[J]. 材料科学与工程学报, 2003, 21(1): 122 - 125
- [5] 李巧玲, 魏 雨, 李 琳, 等. 纺锤形  $-\text{Fe}_2\text{O}_3$  成核前水解机理研究[J]. 无机材料学报, 2000, 15(6): 1093 - 1096
- [6] 吴权义, 张玉峰, 黄校先, 等. 原位生长棒晶氧化铝陶瓷的制备[J]. 硅酸盐学报, 2000, 28(6): 585 - 588
- [7] 施尔畏, 夏长泰, 仲维卓. 水热法制备的  $\text{BaTiO}_3$  微粒的特性[J]. 无机材料学报, 1995, 10(4): 385 - 388
- [8] 陈镜泓, 李传儒. 热分析及其应用[M]. 北京: 科学出版社, 1987, 257 - 264
- [9] 邵学俊, 董平安, 魏益海. 无机化学[M]. 第二版. 武昌: 武汉大学出版社, 2003, 229 - 231

## Chemical modification of aluminium hydroxide

Ma Shu-hua Guo Fen Chen Jian-feng

(Research Center of the Ministry of Education for High Gravity Engineering and Technology, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

**Abstract:** Sodium aluminate was carbonated by  $\text{CO}_2$  in a stirred tank reactor to form aluminium hydroxide, which was subsequently chemically modified with a special non-halogen modifier under a high temperature and pressure to yield a substance X. By means of TG, TEM, XRD and FTIR, it is found that the substance X is a new flat rhombic substance whose decomposition temperature is higher than 340 °C, weight loss approximately 50 %, and enthalpy of thermal decomposition 2352.5 kJ/kg. The main mechanism of the modification is coordination effect of aluminium atom with empty p orbits and oxygen atom with isolated pairs of electrons in the modifier.

**Key words:** aluminium hydroxide; chemical modification; new substance; coordination

(责任编辑 云志学)

(上接第 18 页)

## Key factors on preparation of rutile nano-titania

Hou Qiang Guo Fen

(Research Center of the Ministry of Education for High Gravity Engineering and Technology, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

**Abstract:** Nanometer titania was directly prepared using  $\text{TiCl}_4$  solution at lower temperature by liquid phase deposition. The effects of reactant concentration, reaction temperature, pH value, additive and calcine on  $\text{TiO}_2$  crystalline size and morphology were discussed. The  $\text{TiO}_2$  particles were characterized by TEM, XRD and BET. The result shows the product is quasi spherical rutile titania nanoparticles with stable product quality. The nano-titania powders can be prepared with different sizes and even dispersion by controlling reaction conditions. This method is simple and may be employed to prepare rutile nanocrystals without heat treatment.

**Key words:** liquid phase deposition; titania; rutile

(责任编辑 云志学)