

纳米氢氧化铝的表面改性研究

刘丽君 郭 奋 陈建峰

(北京化工大学纳米材料先进制备技术与应用科学教育部重点实验室;教育部超重力工程研究中心,北京 100029)

摘 要: 介绍了纳米氢氧化铝的表面改性过程及多种因素的影响。应用表面改性剂进行了氢氧化铝表面改性研究,采用了比表面积测定、红外光谱分析等测试方法对改性效果进行评价,确定了最佳改性条件。检测了改性的氢氧化铝粉体。研究结果表明,氢氧化铝颗粒比表面积增大、吸油值降低、存在化学和物理吸附。

关键词: 纳米氢氧化铝;表面改性;红外光谱

中图分类号: TQ133.1

随着高分子材料在工业、民用乃至各个领域的广泛应用,阻燃材料引起了全社会的关注。近年来在美国、欧洲、日本等发达国家阻燃剂保持3.5%以上较高的年增长率^[1]。另一方面由于阻燃剂正向高效、低毒、低烟的环保方向发展,因此有机卤系阻燃剂的用量将逐年递减,而无卤阻燃体系,特别是无卤、低烟、低毒阻燃剂将受到用户的青睐^[2-4]。氢氧化铝由于无毒、低烟、不产生腐蚀性气体,不会产生二次污染,被称为无公害阻燃剂,是最具发展前景的填充型阻燃剂之一。北京化工大学教育部超重力工程研究中心开发的新型高性能铝系阻燃剂可广泛应用于普通氢氧化铝所不能使用的电工、电线、电缆、日用品、建筑材料、运输等塑料和橡胶制品中以及普通氢氧化铝不能使用的工程塑料中^[5]。

氢氧化铝作为用量最大的无机阻燃剂之一,由于其分子的极性较大及分子间氢键的影响,极易团聚,用氢氧化铝作为阻燃剂制备阻燃材料时往往会造成材料力学性能的下降,而通过对阻燃剂的表面进行改性则可解决这一问题^[6]。

目前国内外对粉体表面改性效果的评价大多是根据应用最终效果来评价,比如测定最终复合材料的冲击强度、拉伸强度、拉伸断裂伸长率、硬度以及熔体流变性能等参数来综合表征。评价可靠直观,但是工艺路线和过程复杂,周期较长。运用表面分析技术,测定改性颗粒表面性质,如活化指数、分散

性、吸油值、堆密度等,既简洁又经济,可以减少大量繁琐的应用效果评价工作,又为改性纳米氢氧化铝的应用提供了一定的理论基础^[7]。

活化指数是表征改性效果的重要指标。未改性纳米氢氧化铝表面是强极性的,在水中自然沉降。改性纳米氢氧化铝表面是非极性的,并且具有较强的疏水性,在水中由于巨大的表面张力使其在水面上漂浮不沉。所以,活化指数可以反映表面处理效果的好坏。本文主要是采用了活化指数与吸油值、比表面积、堆密度、水分含量等方法进行改性后的表征,旨在为表面改性提供一种简便直接的评价方法。

1 实验部分

1.1 实验原料

纳米氢氧化铝,粒径50~100 nm,本中心超重力法制备;改性剂,南京曙光化工厂;无水乙醇,分析纯,北京化工三厂;液体石蜡,化学纯,北京益利精细化学品有限公司;邻苯二甲酸二丁酯,北京化学试剂公司。

1.2 纳米氢氧化铝的表面改性方法

将纳米氢氧化铝粉体打浆,在高剪切乳化机上进行高速分散,调节好转速和温度后分别加入分散剂、改性剂,改性一段时间后抽滤、洗涤、干燥、粉碎、研磨、过筛得到活性氢氧化铝粉末。

1.3 改性氢氧化铝的表征与性能测试

1.3.1 样品活化指数的测定 取10 g改性后纳米氢氧化铝粉体加入150 mL蒸馏水中,用玻璃棒搅拌2 min,并静止2 h以上,然后将沉淀于杯底的物料过滤、烘干,称质量,由下式算出活化指数:活化指数=样品中漂浮部分的质量/样品总质量×100%。显

收稿日期:2003-10-31

基金项目:国家863计划资助(2002AA302605)

第一作者:女,1979年生,硕士生

E-mail: liulj @grad. buct. edu. cn

然,活化指数在 0~1 之间,此值越大,表明有机改性的效果越好。

1.3.2 红外光谱测试 将样品在美国 Nicolet 公司生产的 FT-IR60SXB 型红外光谱仪作漫反射投射谱,波数范围为 $400 \sim 4\,000\text{ cm}^{-1}$ 。红外吸收光谱直接反映分子内部结构,分子中不同的基团和键各有其特征振动频率和相对应的吸收谱带,可通过活性氢氧化铝粉体的红外光谱图确定其所含的基团,从而推定其结构特征,判断改性前后样品的表面结构变化情况。

2 结果与讨论

2.1 改性条件对改性效果的影响

2.1.1 改性剂的分散对表面改性的影响 实验研究了加入有机溶剂将改性剂分散与不加溶剂分散时对样品活化指数的影响,如图 1 所示。图 1 中曲线

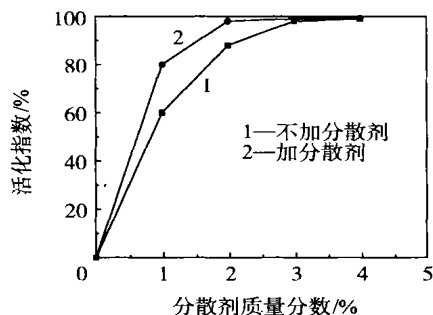


图 1 改性剂的分散对活化指数的影响

Fig. 1 Effect of disperse of the modifier on activation indices

1 和曲线 2 对比可以看到加入有机溶剂将改性剂分散后的活化指数均高于未加有机溶剂的活化指数。说明改性剂的分散有效地降低了分子间的团聚现象。因为改性过程中表面活性剂的离子端吸附在颗粒表面,长链烃基形成了空间位阻,既可以阻止纳米颗粒团聚,又可以提高超细颗粒与基液的亲和力和相容性,有助于形成稳定的分散体系。在改性过程中加入分散剂,它可以起到助表面活性剂的作用,降低水溶液的表面张力,消除颗粒间的非架桥羟基,避免在干燥过程中颗粒形成硬团聚。

2.1.2 改性剂用量对表面改性的影响 由图 2 可知,随着改性剂用量的增加,纳米氢氧化铝的活化指数逐渐增大。当改性剂用量为纳米氢氧化铝质量的 3% 时,活化指数达到最大 100%,再增加改性剂的用量时,活化指数不再增加。这是因为当改性剂用

量较小时,纳米氢氧化铝的表面改性不完全,大部分改性纳米氢氧化铝不能飘浮在水面上,即活化指数很小。随着用量的增加,纳米氢氧化铝表面的改性剂达到单分子层覆盖,改性剂的疏水基朝向外侧,此时活化指数达到最大值。在纳米氢氧化铝的表面形成的多层物理吸附使部分极性基团朝外,粒子之间搭桥导致絮凝,使得稳定性变差,改性效果变差,使得活化指数下降。

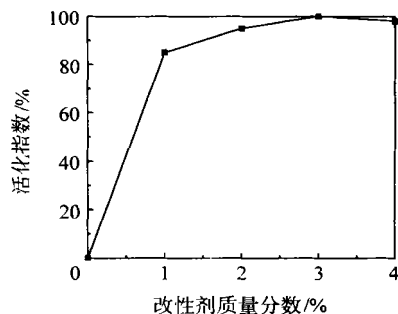


图 2 改性剂用量对活化指数的影响

Fig. 2 Effect of dosage of the modifier on activation indices

2.1.3 料浆质量分数对表面改性的影响 实验研究了料浆质量分数对样品活化指数的影响。由图 3 可知,当料浆质量分数较低时,样品的活化指数较小。随着质量分数的增加,活化指数逐渐增大。在相同的搅拌速率下,当料浆质量分数较低时,纳米氢氧化铝粒子和改性剂分子之间的接触面积小,纳米氢氧化铝表面不能被完全包覆,活化指数较小。单位体积内药剂的质量分数随着料浆质量分数的增加而增加,活化指数也随之增大。再增加料浆质量分数时,单位浓度氢氧化铝吸附的改性剂减少,活化指数又有下降。

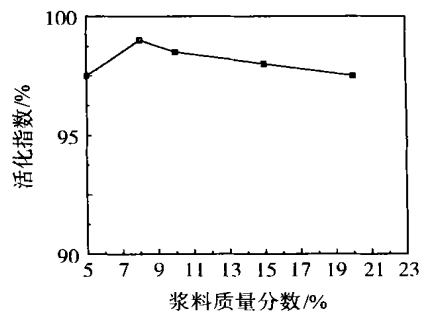


图 3 改性浓度对活化指数的影响

Fig. 3 Effect of concentration of the modifier on activation indices

2.1.4 改性温度对表面改性的影响 表面改性温

度对活化指数的影响见图 4。在改性过程中加入表面改性剂时,必须保证适宜的表面改性温度才能取得较好的改性效果。当改性温度低于改性剂的活性点时,大多数的改性剂不能起到很好的表面改性效果。当改性温度高于一定温度时,改性剂比较容易与纳米氢氧化铝反应,活化指数增大较快;当温度达到 80 时活化指数达到了 98 %。

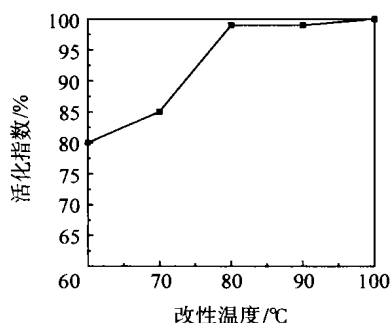


图 4 改性温度对活化指数的影响

Fig. 4 Effect of modification temperature on activation indices

2.1.5 搅拌速率对表面改性的影响 纳米氢氧化铝表面改性试验中,采用高速搅拌机研究了搅拌速率对活化指数的影响。由图 5 可知转速较低时活化指数较低,这是因为改性剂没有完全与粉体表面接触。搅拌速率为 5 000 r/min 时,活化指数基本恒定在 98 %左右。改性剂在氢氧化铝表面一般是单分子层吸附。吸附有两种:一是通过表面异性电荷的静电作用,二是通过恰当官能团的络合。前者是物理吸附,后者是化学吸附。当化学吸附完全后,改性剂分子之间主要为物理吸附,作用力小。当搅拌速率较高时,在氢氧化铝表面的物理吸附的改性剂分子逐渐脱落,使得活化指数降低。

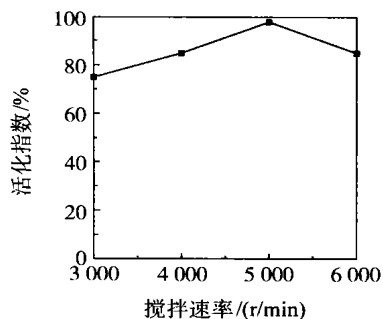


图 5 搅拌速率对活化指数的影响

Fig. 5 Effect of stirring rate to activation indices

2.1.6 改性时间对表面改性的影响 对氢氧化铝改性时,除保证适宜的改性温度和搅拌速率外,必须

保证一定的改性时间。由图 6 可见,当改性时间太短时,改性剂不能完全吸附在纳米氢氧化铝表面;当改性时间增加到 20 min 时,改性剂与纳米氢氧化铝充分反应,活化指数达到最大值 100 %,再增加改性时间活化指数有所下降。这是因为随着改性时间增加,改性剂分子之间是以物理吸附存在,随着时间的变化,物理间的作用力变弱,改性剂分子脱落,活化指数反而有所降低。

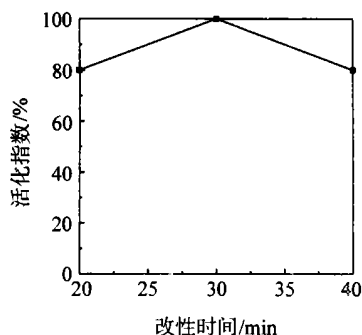


图 6 改性时间对活化指数的影响

Fig. 6 Effect of modification time on activation indices

2.2 改性效果的评价

2.2.1 电镜分析 将改性前后的纳米氢氧化铝样品在 TCQ-250 型超声波清洗器中分散 30 min,在电子显微镜下观察分析其颗粒形貌和分散情况。如图 7 和图 8 所示。图 7 和 8 分别为改性前后的透射电

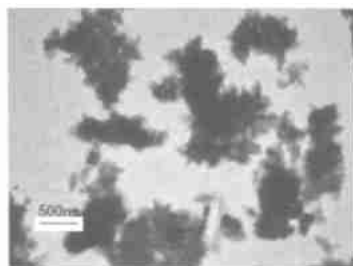


图 7 改性前的纳米 ATH 电镜照片

Fig. 7 TEM photographs of unmodified nano-ATH

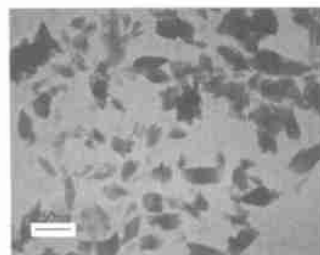
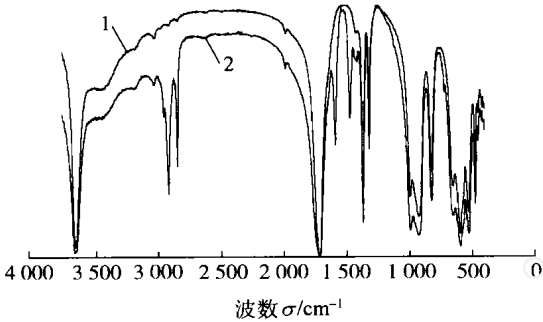


图 8 改性后的纳米 ATH 电镜照片

Fig. 8 TEM photographs of modified nano-ATH 电镜照片。可以看出未改性的进一步团聚,而改性的则

没有再进一步团聚,改性的氢氧化铝粒径保持在纳米尺寸内,而未改性的由于进一步团聚,其粒径大于 100 nm。说明改性起到了分散和防止团聚的作用。这是因为纳米粒子比表面积较大,常常团聚成二次粒子,从而减小体系的总表面积或界面能。改性剂的加入,可以使填料表面形成一层单分子覆盖膜,这样就可以极大的减小其表面能,减轻粒子间的强吸附作用。同时,当粒子相互接近时,由于粒子表面改性剂的存在,使其运动受到限制。因此,对纳米离子进行表面改性,可以达到防团聚的目的。

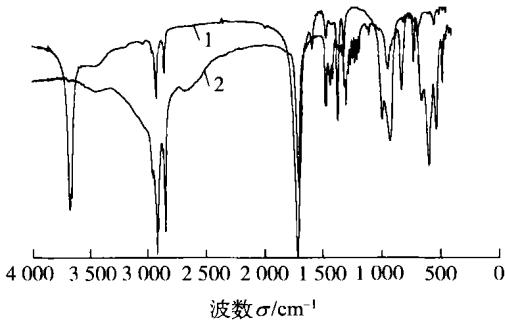
2.2.2 红外光谱分析



1. 未改性氢氧化铝;2. 改性氢氧化铝

图 9 改性前后的氢氧化铝粉体的红外光谱图

Fig. 9 FTIR of unmodified and modified ATH
化铝红外光谱发生了明显的变化,在 $1\,470.41\text{ cm}^{-1}$ 处出现甲基振动峰,其中在 $2\,850\sim2\,919\text{ cm}^{-1}$ 处为典型的有机亚甲基的不对称伸缩吸收峰。吸收峰尖锐、分裂清晰,再对改性剂和改性后的氢氧化铝分子进行了对比,发现此峰值为改性剂的特征峰,但是峰值变化很小,这说明为改性剂与氢氧化铝没有形成化学键合,只是物理吸附于氢氧化铝分子表面。图 10 为改性后的氢氧化铝和改性剂对比,在 $1\,613.77\text{ cm}^{-1}$ 出现的特征峰为新出现的峰值,根据分析推测



1. 改性后的氢氧化铝 2. 改性剂

图 10 改性后的氢氧化铝与改性剂的红外光谱图

Fig. 10 FTIR of modified ATH and modifier

得出此峰的出现是氢氧化铝和改性剂分子的络合而成,有关详细信息将进一步试验关注。

2.2.3 分散稳定性研究 将改性前后的氢氧化铝加入相同的水-甲苯体系中,经震荡后静止 48 h,结果发现未改性氢氧化铝全部沉积在水相底部,经表面处理的氢氧化铝很好地分散于有机相,说明氢氧化铝表面处理后,由亲水性转变为亲油性,而且分散稳定性好。

2.2.4 氢氧化铝改性前后的性能指标 分别测得改性前后的氢氧化铝的吸油值、比表面积、堆密度等理化性能,结果列于表 1。

表 1 氢氧化铝改性前后性能变化

Table 1 Performances of unmodified and modified ATH

项目	吸油 值 $\times 10^2$ /(g/g)	比表 面积 /(m^2/g)	粒径 /nm	堆密度 /(g/mL)	水分质 量分数 /%	在聚丙烯 中氧指数 /%
未改性氢 氧化铝	66.4	23.4	50~100	0.8	0.2	18.5
改性后的 氢氧化铝	35.4	32.8	50~150	1.1	0.1	20.1

结合 TEM 照片和 BET 的分析结果,可以发现,虽然改性后氢氧化铝粒子的尺寸略有增大,但是改性氢氧化铝的比表面积却明显大于未改性氢氧化铝的比表面积。这说明,未改性的氢氧化铝粒子由于粒子的表面能很高,在干燥的过程中发生了团聚,从而降低了粒子的比表面积,而改性后的氢氧化铝粒子由于表面包覆了有机物而降低了表面能,防止了干燥时团聚现象的发生,氢氧化铝粒子的分散性大大改善,因此比表面积反而较未改性氢氧化铝的大。堆密度变大,吸油值降低。水分含量也是区别粒子表面亲水性和亲油性的方法之一。粒子的亲油性越强含水量越高。从实验数据来看,改性之后的氢氧化铝粒子水分含量较低,说明改性效果较好。将未改性的纳米氢氧化铝和改性之后的氢氧化铝分别加入聚丙烯塑料后,阻燃性能改性的氢氧化铝比未改性的氢氧化铝有所提高,这是因为改性前的氢氧化铝粒子大多数以团聚状态存在,塑料燃烧时速度不均一,阻燃性能不稳定。而改性后的氢氧化铝粒子分散性能较好,氢氧化铝粒子基本上以纳米形态比较均匀的分散在树脂中,燃烧速度均匀,从而氧指数提高,塑料的阻燃性能变好。

3 结 论

(1) 改性实验结果表明, 实验优化条件为温度为 80 , 时间 30 min, 固液比为 10 %, 搅拌速率为 5 000 r/min。

(2) 通过红外光谱分析得知, 改性后的氢氧化铝分子表面包覆了改性剂分子, 有新的物理和化学吸附。

(3) 改性前后的纳米氢氧化铝吸油值降低较大、比表面积增大、堆密度变大、水分含量降低, 使塑料的阻燃性能变好, 流变性能比未改性前变好。

参 考 文 献

[1] 陈兴娟, 王金阳, 刘佳, 等. 无机阻燃剂的表面处理技术

[J]. 化学工程师, 2001, 8(4): 22 - 23

[2] 韩越新, 陈经华, 王泽红, 等. 纳米碳酸钙表面改性研究[J]. 矿冶, 2003, 12(1): 48 - 51

[3] 冯定松, 谢洪泉, 何平. 用 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 提高共聚甲醛阻燃性的研究[J]. 石化技术与应用, 1999, 17(2): 79 - 81

[4] 任欢鱼, 庄红, 刘勇健. Fe_3O_4 纳米颗粒的表面改性[J]. 化学研究, 2003, 14(1): 11 - 13

[5] 陈建峰, 邹海魁, 刘润静, 等. 超重力反应沉淀法合成纳米材料及其应用[J]. 现代化工, 2001, 21(9): 9 - 12

[6] 丁浩, 韩玉淑, 卢寿慈. 湿法超细磨矿中的硬脂酸钠改性重质碳酸钙研究[J]. 非金属矿, 1997, 118(4): 32 - 35

[7] 杜振霞, 贾志谦, 饶国瑛, 等. 改性纳米碳酸钙表面性质的研究[J]. 现代化工, 2001, 21(4): 42 - 44

Surface modification of nanosized aluminium trihydrate

Liu Li-jun Guo Fen Chen Jian-feng

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

Abstract: The process of surface modification of ATH and various factors effecting the process were described. The surface modification results were analysed by the methods of the specific surface area measurement and infrared absorption spectroscopy, and the best conditions for modification were obtained. The results indicate that the modified ATH has a larger specific surface area and lower DBP absorbency with chemical and physical adsorption behaviours.

Key words: nanosized aluminium trihydrate; surface modification; infrared absorption spectroscopy

(责任编辑 云志学)

本刊成为我国三大中文科技期刊检索系统“核心期刊”

继科技部中国科学技术信息研究所、中科院文献情报中心之后,《北京化工大学学报》(自然科学版)又被北京大学图书馆列为核心期刊。

到目前为止,本刊已成为我国三大中文科技期刊检索系统的核心期刊。

学报编辑部