

文章编号: 1006-544X (2007) 01-118-04

# 氢氧化铝表面改性及热分解行为

覃月宁, 吴伯麟, 倪 媛

(桂林工学院 a. 有色金属及材料加工新技术教育部重点实验室, b. 材料与化学工程系, 广西 桂林 541004)

**摘 要:** 通过机械球磨法制备不同粒径的氢氧化铝, 配制不同的表面活性剂, 采用湿法工艺对氢氧化铝进行表面改性研究. 通过对比表面积、吸油值、SEM 等性能测定, 发现改性后的氢氧化铝吸油量降低, 明显改善了在聚合物单体中的分散性. 通过热分析研究了粒度对氢氧化铝的热分解影响, 发现粒度达到  $3\ \mu\text{m}$  后, 分解曲线变成只有一个独峰. 与 PVC 复合进行阻燃测试, 发现氢氧化铝的粒度越细, 填充量增加, 阻燃效果好. 表明即使颗粒较粗的氢氧化铝, 经过合适的表面改性, 在 PVC 中也可以实现高掺量.

**关键词:** 氢氧化铝; 表面改性; 阻燃剂

**中图分类号:** TQ133.1

**文献标志码:** A

氢氧化铝是一种无毒无害的有效阻燃剂, 是目前用量最大的无机阻燃剂, 在我国储量丰富. 但国内生产的氢氧化铝在塑料中掺量不高或很难掺入, 分散性也不好, 无法起到有效阻燃作用. 本实验将氢氧化铝进行普通工业球磨, 制备不同粒径的粉体, 用少量非离子表面活性剂与硬脂酸复配, 制备新型复合表面活性剂, 采用湿法表面改性工艺, 使表面活性剂在氢氧化铝粉体表面进行化学包覆, 改善氢氧化铝与高聚物基料的亲水性, 提高在塑料中的掺入量, 增加阻燃性<sup>[1-5]</sup>. 并研究其粒度对热分解行为的影响及掺入 PVC 后对阻燃性能的影响.

## 1 实验方法

### 1.1 不同粒径氢氧化铝的制备

称取一定量的工业氢氧化铝放入球磨罐中, 配以合适的料球比, 分别在 Y90L-6 混料球磨机中球磨 5、20、42 和 80 h.

### 1.2 不同表面活性剂的配制

1 号表面活性剂由丙酮溶解硬脂酸制得.

2 号表面活性剂由硬脂酸、含芳香烃基团的试

剂 A, 无水乙醇水浴加热溶解制得.

3 号表面活性剂则由硬脂酸、石蜡、含直链非离子基团的试剂 B、试剂 C、无水乙醇水浴加热溶解制得.

### 1.3 氢氧化铝表面改性实验

称取 3 份 5 g/份球磨过的氢氧化铝, 放入玛瑙研钵中, 再分别加入一定比例的 1 号表面活性剂、2 号复合表面活性剂和 3 号复合表面活性剂, 充分研磨 10 min 后将改性过的氢氧化铝放入干燥的烧杯中, 再在 100 ℃ 的 FN101-2A 鼓风电阻恒温干燥箱中干燥 4 h, 取出后再放入玛瑙研钵中研磨数分钟, 以防止改性过的氢氧化铝在干燥过程中产生团聚.

按照国家标准 GB 5211.15-88<sup>[6]</sup> 测定不同粒度、不同表面活性剂处理的氢氧化铝的吸油量及其在聚合物单体中的吸油量.

### 1.4 $\text{Al}(\text{OH})_3/\text{PVC}$ 阻燃样品制备

将 1 g PVC 加入 20 mL 四氢呋喃溶剂中, 于电热套中加热溶解, 称取 PVC 总量的 50% (质量分数) 表面处理好的不同粒度氢氧化铝阻燃剂, 将两者混合均匀, 添加 20% (体积分数) 的邻苯二

收稿日期: 2006-01-05

基金项目: 广西区学位委员会 2003 年学位授权点学科建设经费资助项目

作者简介: 覃月宁 (1979-), 女, 硕士, 研究方向: 功能材料.

通讯作者: 吴伯麟, 博士, 教授.

甲酸二乙酯作增塑剂，倒入成型槽放入烘箱于 50℃干燥，让四氢呋喃挥发，揭下就成了长约 8 cm、宽 5 cm、厚约 0.3 mm 的薄膜。

2 产品表征方法

将样品（使用水作分散介质）用超声波分散仪分散，采用欧美克粒度分析仪（LS - POPIII）对球磨后的粉体进行粒度分析。采用日本的 SX - 40 型扫描电镜观察颗粒形貌，德国 NETZSCH 公司的 DSC204 Phoenix 差示扫描仪和 TG2091 ris - FTIR 热重红外光谱仪进行综合热分析。

将一端固定，以水平拉力匀速拉动另一端直至断裂，对照标尺，测量断裂所达到的最大伸长度。测定 Al(OH)<sub>3</sub>/PVC 阻燃体系的力学性能。

将试样垂直装在试管夹上，点燃后用秒表记录自熄时间并观察燃烧现象。测定 Al (OH)<sub>3</sub>/PVC 阻燃体系的阻燃性能。

3 结果与讨论

3.1 粒度

从不同球磨时间的 Al (OH)<sub>3</sub> 粒度分析结果（表 1）可看出，机械球磨时间越长，其颗粒越细、平均粒径越小、比表面积越大。部分机械能转变为新生表面的表面能越多，吸附作用越强，从而提高其与表面活性剂的键合力。氢氧化铝的粒径越小，对高聚物基材的增强作用也越大。但颗粒越细，表面能越高，就越易团聚。从图 1 中可看到氢氧化铝机械球磨的时间越长，消耗的电

能越大，但粒度的细化并未与之成正比。从经济效益角度出发，制备细颗粒的氢氧化铝机械球磨 20 h 最好。从图 2 可看出工业生产的氢氧化铝颗粒形貌不一，各种形状混杂，团聚严重，必须进行表面处理才能实现在高聚物中的分散。

3.2 氢氧化铝吸油量

按国家标准测定氢氧化铝的吸油量（表 2），从中可以看出改性后的吸油量都明显比改性前的低，表明经过表面改性处理的氢氧化铝团聚减少，

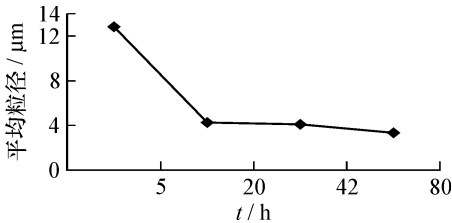


图 1 球磨时间对 Al(OH)<sub>3</sub> 粒度的影响  
Fig. 1 Effect of ball milling time on Al(OH)<sub>3</sub> grain size

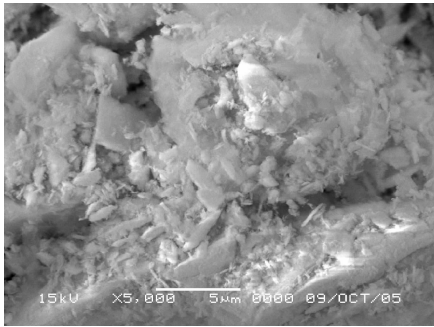


图 2 球磨 42 h 的 Al(OH)<sub>3</sub> SEM 图  
Fig. 2 SEM of Al(OH)<sub>3</sub> milled for 42 h

表 2 Al(OH)<sub>3</sub> 改性前后的吸油量及其在聚合物单体中的吸油量

Table 2 Al(OH) <sub>3</sub> oil absorption value before and after modification and in the Monomer of polymer	mL/(100 g)					
	滴加介质					
	蓖	麻	油	苯乙烯	丙烯酸	
Al(OH) <sub>3</sub> 平均粒度/μm	3.35	4.1	4.25	12.82	4.1	4.1
未改性 Al(OH) <sub>3</sub>	44	44	42	30	108	30
1 号表面活性剂改性后	38	28	26	24	52	24
2 号复合表面活性剂改性后	32	26	24	23	48	24
3 号复合表面活性剂改性后	30	24	22	22	44	22

分散度提高，颗粒间的空隙减少，而表面活性剂的表面包覆又使颗粒间的空隙进一步减少，使氢氧化铝的表面由极性变为非极性，颗粒间的摩擦减少，润滑性能变得较好，增大堆积密度。

从表 2 中可以看出，无论在蓖麻油还是聚合物单体苯乙烯、丙烯酸中，3 号复合表面活性剂改性后的氢氧化铝，分散性最好、吸油量最低、改性效果最好；2 号复合表面活性剂改性效果次之；1 号改性剂第三，但与未改性的相比，改性效果仍然十分显著。

硬脂酸分子（RCOOH）是一种不对称结构，只有羧基那一端有可能与氢氧化铝粉体表面的 OH<sup>-</sup> 或 Al—OH 形成氢键，从而以单分子层包覆氢氧化铝粉体表面，通过空间位阻稳定作用达到分散作用（图 3）。同时硬脂酸分子还能以物理吸附的形式相结合，使氢氧化铝粉体表面由亲水性变为亲油性，在聚合物基料中有较好的分散性，吸油量降低。

表 1 不同球磨时间的 Al(OH) <sub>3</sub> 物理特性 Table 1 Grain size distribution of Al(OH) <sub>3</sub> ball milled in different time				
球磨时间/h	80	42	20	5
平均粒径/μm	3.35	4.1	4.25	12.82
比表面积/(m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> )	3.34	3.18	2.91	1.30

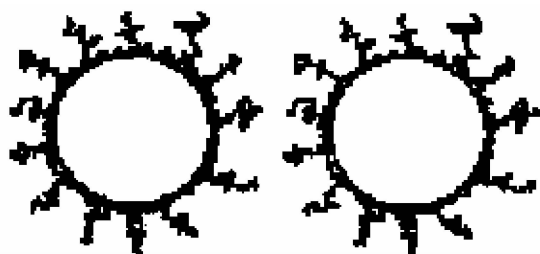


图3 硬脂酸对氢氧化铝粉体的空间位阻的稳定作用  
Fig.3 Stabilization of the space steric hindrance of stearic acid to  $\text{Al}(\text{OH})_3$

3 号复合表面活性剂是以硬脂酸、石蜡、氯化石蜡为基质,用直链非离子表面活性剂和其他试剂进行改性的复合表面活性剂.长链与阴离子表面活性剂硬脂酸在无水乙醇溶液中形成混合胶团,长链型分子“插入”硬脂酸的表面活性离子之间,使得原来的硬脂酸“离子头”之间的电性斥力减弱,再加上和硬脂酸碳氢链间的疏水相互作用,在混合溶液中易形成胶团,临界胶团浓度降低.在氢氧化铝粉体表面更易吸附,故 3 号复合表面活性剂的表面活性高于单一的硬脂酸.直链的非离子表面活性剂稳定性较含芳香烃的非离子表面活性剂高,所以 3 号复合表面活性剂改性效果最好.而 2 号复合表面活性剂含有芳香烃,与聚合物单体在结构上相近,所以改性效果也较好.

3.3 氢氧化铝的热分析

在综合热分析仪上进行热分解试验,测试结果见表 3 及图 4.

未球磨的氢氧化铝有 3 个吸热峰,而球磨过后则变成了 2 个,主要是第 2 和第 3 个峰,且随球磨时间的延长、粒度的细化,第 3 个峰也越变越矮,逐渐不明显.由多组数据得出,氢氧化铝样品的粒度大小影响热分解的峰温:晶粒粗大,峰温较高,吸热段多;粒度变细,样品变得较蓬松、容易吸附,比表面积大、松装密度小,称取相当

的量,所占坩埚的容积多,吸收热量后其热量不容易散发,上部水蒸气扩散后形成硬壳,底部水蒸气不易扩散蒸发,水蒸气只能从坩埚壁排出,造成其峰温宽化,吸热量增多.

3.4 氢氧化铝粒度对 PVC 的阻燃效果影响

表 4 为经 3 号表面活性剂处理的氢氧化铝在 50% (占 PVC 总量的质量分数) 的同等掺量下,不同粒度的  $\text{Al}(\text{OH})_3/\text{PVC}$  阻燃体系的各项性能测试结果.纯 PVC 燃烧时,当样条点燃后,很快燃烧,燃烧区域不断熔融,火焰越来越大,熔滴现象严重,熔滴物带着火焰往下落,滴落之后仍然继续燃烧,而且在燃烧时会释放出很浓的黑烟.而在添加了氢氧化铝阻燃剂后,燃烧时发烟情况改变很大,随着粒度的减小,拉伸强度增加、分散性提高、发烟量下降、自熄时间缩短.说明粒度越细、添加量越大,对 PVC 基体具有一定的补强作用,改善阻燃性.

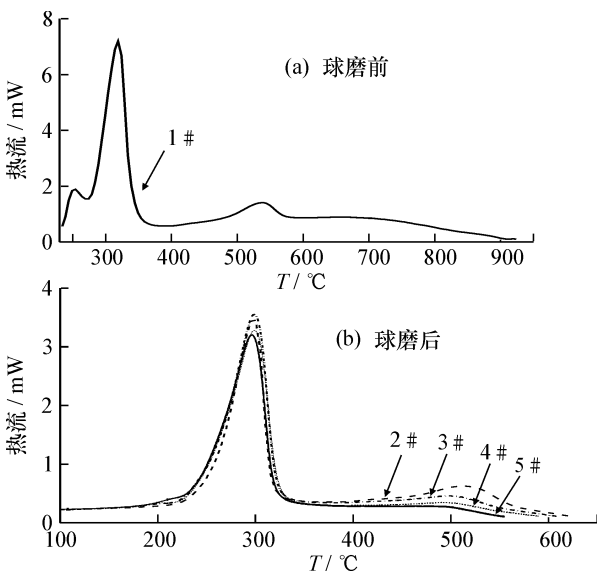


图4 样品的 DSC 图谱  
Fig.4 DSC curve of 1#(a) and 2#,3#,4#,5#(b) samples

表3  $\text{Al}(\text{OH})_3$ 热分解阶段失重率  
Table 3 Rate of weight loss  $\text{Al}(\text{OH})_3$  in thermal decomposition

编号	$\text{Al}(\text{OH})_3$ 平均 粒度/ $\mu\text{m}$	第一吸热谷		第二吸热谷		第三吸热谷		总失重率 /%
		失重率/%	峰温/ $^{\circ}\text{C}$	失重率/%	峰温/ $^{\circ}\text{C}$	失重率/%	峰温/ $^{\circ}\text{C}$	
1#	30 ~ 50	5.1	252.1	23.3	319.1	6.7	539.0	35.1
2#	12.82	—	—	23.3	298.0	8.1	513.4	31.4
3#	4.25	—	—	27.4	299.5	7.3	501.4	34.7
4#	4.1	—	—	28.1	299.1	6.5	500.1	34.6
5#	3.35	—	—	26.3	296.6	6.4	496.1	32.7

表 4 粒度对 Al(OH)<sub>3</sub>/PVC 阻燃体系性能影响

Table 4 Effect of grain size on flame retardancy of Al(OH)<sub>3</sub>/PVC system

Al(OH) <sub>3</sub> 水平拉伸 粒度/ $\mu\text{m}$	量/cm	透明度	分散性	发烟、炭层 生成情况	自熄时 间/s
纯 PVC	8→24	透明	—	黑烟,大,无炭层	—
30~50	8→24	半透明	差,团聚严重	黑烟,较大,少量炭层	8
12.82	8→24	半透明	一般	黑烟,较少,炭层较多	3
4.25	8→28	半透明	较好	白烟,较少,炭层较多	2

4 结 论

(1) 氢氧化铝机械球磨的时间越长，其颗粒越细。但考虑到经济效益，制备微米级的氢氧化铝，球磨 20 h 最佳。氢氧化铝粉体颗粒越细，比表面积越大，吸油率越高；氢氧化铝粉体颗粒越粗，比表面积越小，吸油率越低。

(2) 复配了不同表面活性剂，探讨了它们在氢氧化铝中的机理作用。以硬脂酸、石蜡、氯化石蜡为基质，添加直链非离子表面活性剂和其他试剂的复合表面活性剂改性氢氧化铝，能使极性、亲水性的氢氧化铝与非极性、亲油的塑料具有良好的相容性。用含芳香烃的非离子表面活性剂和其他试剂来改性硬脂酸的亲油性复合表面活性剂

改性的氢氧化铝，改性效果也较好。

(3) Al(OH)<sub>3</sub> 的脱水分为 3 个阶段，不同特性的氢氧化铝热分解行为有差异。晶粒大小影响 DSC 曲线变化，粗颗粒呈现 3 个峰温，球磨后第 1 个吸热峰消失，且粒度越细，第 3 个吸热峰的峰温趋于平缓，有消失的倾向，而第 2 个吸热峰变化不大。

(4) 将 Al(OH)<sub>3</sub> 和 PVC 混合制膜进行阻燃测试发现，随着 Al(OH)<sub>3</sub> 粒度的减小，填充量增加，在 PVC 基体中的分散性提高，抗拉伸强度提高，离火后自熄时间缩短。

参考文献：

[1] 郑水林. 粉体表面改性 [M]. 北京：中国建材工业出版社，2003：72-74.

[2] 赵国玺，朱瑶. 表面活性剂作用原理 [M]. 北京：中国轻工业出版社，2003：27.

[3] Kuni hik T. Science of flame retardant for polymer [J]. J. of Polymer, 2000, 49 (4): 242-247.

[4] Chen J F, Wang Y H, Guo F, et al. Study on flame retardant based on aluminum hydroxide [J]. Ind. Eng. Chem. Res., 2000, 39 (4): 948-954.

[5] 刘丽君，郭奋，陈建峰. 纳米氢氧化铝阻燃剂表面改性及其在聚丙烯中的应用 [J]. 中国塑料，2004，18 (2): 74-77.

[6] GB 5211. 15-88，颜料吸油量的测定 [S].

Surface Modification and Thermal Decomposition  
Action of Aluminium Hydroxide

QIN Yue-ning, WU Bo-lin, NI Yuan  
(a. Key Laboratory of New Processing Technology for Nonferrous Metals and Materials , Ministry of Education, b. Department of Materials and Chemical Engineering , Guilin University of Technology, Guilin 541004, China)

**Abstract:** The grain size of aluminium hydroxide is controlled by ball milling time. Different polymeric surfactants are prepared . Aluminium hydroxide is modified by the surfactant with the wet craft. The data obtained from the specific surface area, oil absorption value and SEM indicate that the oil absorption value of modified a-luminium hydroxide is lower than the unmodified aluminium hydroxide. So in the organic compound the append quantity of aluminium hydroxide is improved. The effect of grain size on the mass change of aluminium hydroxide is studied. Results show that the peaks of decompounded change only with the grain size, and only a peak when grain size is 3 $\mu\text{m}$ . Flame retardance results of aluminium hydroxide compounded with PVC show that the aluminium hydroxide additive quantity increases, while its retardancy effect improves , when the aluminium hydroxide grain size decreases. It is concluded that more aluminium hydroxide can be added into PVC by surface modification.

**Key words:** aluminium hydroxide; surface modification; flame retardant