

分类号

密级

UDC

编号

中南大學

CENTRAL SOUTH UNIVERSITY

硕士学位论文

论文题目: 提高阻燃级氢氧化铝失水温度的工
艺研究

研究生姓名: 李昌林

学科、专业: 有色金属冶金

学院(系、所): 冶金科学与工程学院

指导老师: 李 劼 (教授), 周向阳 (副教授)

分类号 VDC_____

密级_____

硕士学位论文

提高阻燃级氢氧化铝失水温度的工艺研究

The research of technology on raising the decomposition
temperature of flame-retardant grade aluminum
hydroxide

作者姓名：李昌林
学科专业：有色金属冶金
学院(系、所)：冶金科学与工程学院
指导教师：李劼(教授)
副指导教师：周向阳(副教授)

论文答辩日期_____

答辩委员会主席_____

中 南 大 学
2007 年 5 月

摘 要

氢氧化铝 (ATH) 是一种优良的阻燃剂, 具有阻燃、消烟、填充三种功能, 并且不挥发, 无毒, 可与多种物质产生协同阻燃; 然而, 氢氧化铝初始失水温度低的缺陷, 大大限制了它的应用领域。因此, 研究提高氢氧化铝热稳定性的工艺有着较大的实际应用价值。论文主要研究了多种表面改性处理方法对氢氧化铝热稳定性的影响, 并对表面处理提高氢氧化铝热稳定性的机理进行了初步分析; 另外, 还初步探讨了高耐热铝盐的常压合成工艺。主要获得的研究结果如下:

1、磷酸作为改性剂的干法改性处理工艺, 可以提高氢氧化铝的热稳定性。结果表明, 当反应条件为: 磷酸/氢氧化铝为 5wt%, 改性剂浓度为 0.2g/ml, 高速混料时间为 10min 时, 所得产品的初始失水温度可从 192℃ 提高到 208℃, 但改性后粉体粒径明显变粗, 团聚严重, 吸油率由原样的 44ml 蓖麻油/100g 氢氧化铝增大到了 74ml 蓖麻油/100g 氢氧化铝。

2、聚丙烯酸作为改性剂的干法处理可使氢氧化铝的初始失水温度从 192℃ 提高到 200℃, 并且改性粉体的吸油率 (41ml 蓖麻油/100g 氢氧化铝) 还低于原样; 当将磷酸与聚丙烯酸按 1: 1 (质量比) 配制成的改性剂对氢氧化铝实施干法改性处理时, 改性粉体的初始失水温度可提高到 203℃ 以上, 且其粒径和吸油率均较用净磷酸处理后的产品低。

3、研究发现, 当采用磷酸二氢铵 (MAP) 作为湿法改性的改性剂时, 改性处理后氢氧化铝的初始失水温度可达 205℃ 以上, 较优的改性工艺条件为: 加热温度 90℃; 搅拌反应时间 90min; MAP 添加量 (MAP/ATH) 5wt%; 料浆液固比 (L/S) 控制在 5; 氢氧化铝料浆终点 pH 值为 6.0~6.5。改性后氢氧化铝颗粒有轻微团聚现象, 吸油率较处理前略有增大, 为 51ml 蓖麻油/100g 氢氧化铝。

4、研制了一种新型改性剂 PNC, 经该改性剂处理后的氢氧化铝不仅具有与磷酸二氢铵改性粉体同样良好的热稳定性, 而且, 还可减少干燥过程中粉体的团聚, 降低粉体的吸油率 (吸油率为 41ml 蓖麻油/100g 氢氧化铝)。

5、从动力学、热力学角度分析了表面改性改善氢氧化铝热稳定性的机理。表面改性提高氢氧化铝热稳定性的动力学原因是, 氢氧化铝颗粒受热分解产生的水蒸气在逸出颗粒表面时, 除需克服 Al(OH)₃ 产物层的扩散阻力外, 还要克服表面改性在氢氧化铝表面所形成包覆层的阻碍; 表面改性提高氢氧化铝热稳定性的热力学原因是, 包覆层使氢氧化铝分解反应时的平衡水蒸气

分压增大，从而导致初始失水温度的提高。

6、常压下制备出了高热稳定性的铝盐样品（含羟基草酸铝和部分脱水的氢氧化铝），所得的铝盐样品初始失水温度为 231℃，420℃前样品的失重约为 45%，吸热值为 1981kJ/kg，分析结果表明，本研究所合成产物有作为阻燃剂的潜质。

关键词：氢氧化铝；热稳定性；表面改性；工艺

ABSTRACT

Aluminium hydroxide is a fine flame retardant, and it can be used for flame retardance, smoke suppression and filling. It is non-toxic, non-volatile and can be synergized with other flame retardants. While aluminium hydroxide has a low decomposition temperature, which limits its usage range. So, the research of technology on raising the thermal stability of aluminium hydroxide is of great importance. This paper mainly studied the effects of different surface modifications on the thermal stability of aluminum hydroxide, and primarily analysed the mechanism of raising thermal stability, meanwhile a novel aluminum salt with better thermal stability was prepared at atmospheric pressure, the main conclusions of the paper are as follows:

(1) The thermal stability of the aluminum hydroxide can be improved by dry surface modification with phosphoric acid. While the mass rate of phosphoric acid to the aluminum hydroxide is 5wt%, the concentration of the modification agent is 0.2g/ml, milling time is 10min, the initial loss temperature of crystal water in modified aluminum hydroxide rises from 192°C to 208°C, but the modified aluminum hydroxide has a larger particle size and bad agglomerate, the oil absorption turns to be 74ml castor oil per 100g aluminum hydroxide from the original of 44ml castor oil per 100g aluminum hydroxide.

(2) The initial loss temperature of modified aluminum hydroxide with polyacrylic acid can be up to 200°C, and the oil absorption is 41ml castor oil per 100g aluminum hydroxide, which is less than that of the original; When modified with the mixture of phosphoric acid and polyacrylic acid (mass ratio 1:1), the product's decomposition temperature can be 203°C, and its particle size and oil absorption are smaller than those of modified with phosphoric acid.

(3) It is found that the initial decomposition temperature of aluminum hydroxide modified with ammonium dihydrogen phosphate (MAP) can up to 205°C when wet modification process employed, the favourite condition is: temperature of 90°C, mixing time of 90min, MAP addition (MAP/ATH) of 5wt%, the ratio of liquid to solid of 5, the final pH value in the modifying solution of 6.0~6.5. The research shows the particle size of modified powder agglomerates a little, and the oil absorption increases a little, it is 51ml castor oil per 100g

aluminum hydroxide.

(4) A novel modifying agent PNC was exploited, the modified particle with this modifying agent has the same thermal stability as the aluminum hydroxide modified with MAP, and agglomerateds decreases, meanwhile the oil absorption is 41ml castor oil per 100g aluminum hydroxide, which is less than the original aluminum hydroxide.

(5) The mechanism of surface modification improving the thermal stability of aluminum hydroxide was analyzed from the views of dynamics and thermodynamics. The mechanism of surface modification improving the thermal stability of aluminum hydroxide, according to dynamics, is that water molecule produces when the modified aluminum hydroxide decomposes has to get over not only the obstruction of AlOOH , but also the obstruction of coating generated in surface modification; according to thermodynamics, because of the coating, the concentration of water molecule on the surface of aluminum hydroxide kernel increases so that the equilibrium vapor pressure increases, accordingly the decomposition temperature rises.

(6) An aluminum salt (contains hydroxy aluminum oxalate and partly decomposed aluminum hydroxide) with higher thermal stability was prepared at atmospheric pressure, and the result shows, the product has a decomposition temperature of 231°C , the decalescence of the decomposition of 1981kJ/kg , these all indicate that the product may be used as flame retardant in the future.

Keyword: aluminium hydroxide; thermal stability; surface modification; technology

目 录

第一章 文献综述.....	1
1.1 阻燃剂的要求.....	1
1.2 阻燃剂的分类.....	1
1.2.1 有机阻燃剂.....	2
1.2.2 无机阻燃剂.....	2
1.3 阻燃剂的发展趋势.....	3
1.4 氢氧化铝阻燃剂的特点.....	4
1.4.1 氢氧化铝阻燃剂的优点.....	5
1.4.2 氢氧化铝阻燃剂的缺陷.....	5
1.5 氢氧化铝阻燃剂的研究现状.....	6
1.6 论文目标及研究内容.....	9
第二章 氢氧化铝的干法改性.....	10
2.1 引言.....	10
2.2 实验原理与样品制备.....	10
2.3 实验主要原料和设备.....	10
2.4 主要的测试方法及其设备.....	11
2.5 结果与讨论.....	12
2.5.1 干法用改性剂的确定.....	12
2.5.2 磷酸干法改性 ATH 微粉的工艺研究.....	13
2.5.3 聚丙烯酸干法改性后 ATH 微粉的性能.....	17
2.6 本章小结.....	21
第三章 氢氧化铝滤饼湿法改性剂的选择.....	22
3.1 引言.....	22
3.2 实验部分.....	22
3.2.1 实验流程.....	22
3.2.2 实验原理.....	23
3.2.3 部分改性剂的制备.....	23
3.3 结果与讨论.....	23
3.3.1 液相包覆改性处理氢氧化铝的性能研究.....	23
3.3.2 几种常见酸表面化学改性氢氧化铝的性能研究.....	25

3.3.3 磷酸二氢铵类改性剂对氢氧化铝热稳定性的影响.....	28
3.4 本章小结	32
第四章 MAP 对 ATH 滤饼的表面化学改性工艺及相关机理分析	33
4.1 引言	33
4.2 磷酸二氢铵对氢氧化铝滤饼的表面化学改性工艺研究	33
4.2.1 单因素实验.....	33
4.2.2 正交实验.....	36
4.2.3 验证实验.....	38
4.2.4 扩大实验.....	40
4.2.5 磷酸二氢铵改性的综合分析.....	40
4.3 新型复合改性剂处理后氢氧化铝的性能.....	44
4.4 改性处理提高氢氧化铝热稳定性的机理分析	46
4.4.1 氢氧化铝颗粒分解动力学分析.....	47
4.4.2 氢氧化铝颗粒分解热力学分析.....	49
4.5 本章小结.....	50
第五章 高热稳定性铝盐的常压制备工艺探索.....	52
5.1 引言	52
5.2 实验流程	52
5.3 结果与讨论.....	52
5.3.1 前驱体合成用草酸浓度的确定.....	52
5.3.2 前驱体的合成及部分性能分析.....	53
5.3.3 高热稳定性铝盐产品的制备与表征.....	55
5.4 本章小结.....	56
第六章 结论与展望.....	57
6.1 实验的结论	57
6.2 前景与展望.....	58
参考文献.....	59
攻读硕士学位期间主要研究成果.....	63
致 谢.....	64

第一章 文献综述

随着合成工业的发展,塑料、橡胶、高分子材料、合成纤维等材料在社会各个领域的应用越来越广泛。这些材料的阻燃问题也日益突出,因此为合成工业领域研制高性能、低成本阻燃剂便具有非常重大的实际应用价值。

1.1 阻燃剂的要求

阻燃剂就是用以提高材料的抗燃性、阻止材料被引燃及抑制火焰传播的助剂,一个理想的阻燃剂最好能同时满足下述条件^[1]:

- (1) 阻燃效率高,获得中性阻燃效能所需的用量少。
- (2) 本身低毒或基本无毒(对大鼠口服的 $LD_{50}>5000\text{mg/Kg}$),燃烧时生成的有毒和腐蚀性气体量及烟量尽可能少。
- (3) 与被阻燃基材的相容性好,不易迁移和渗出。
- (4) 有足够高的热稳定性。在被阻燃基材加工温度下不分解,但分解温度也不宜过高,以在 $250\sim 400^{\circ}\text{C}$ 为宜。
- (5) 不致过多恶化被阻燃基材的加工性能和最后产品的物理机械性能及电气性能。
- (6) 具有可接受的紫外线稳定性和光稳定性。
- (7) 原料来源充足,制造工艺简便,价格低廉。

事实上,完全满足上述条件的阻燃剂几乎是不存在的。通常情况下,阻燃剂的用量较大,所以它的价格也是一个不可忽视的考虑因素。一个性能较优而价格偏贵的阻燃剂在与一个性能尚能满足使用要求但不甚理想而价格低廉的阻燃剂竞争时,前者往往败北。

1.2 阻燃剂的分类

从 20 世纪 60 年代至今,世界阻燃剂市场经历了一个蓬勃发展的阶段,目前已有数百个不同的品种,而且新型阻燃剂品种仍层出不穷。综观整个阻燃剂行业,若以添加阻燃剂的方式来划分,阻燃剂可分为添加型阻燃剂和反应型阻燃剂两种,其中添加型阻燃剂占了绝大部分;以元素来分可分为卤系、磷系、铝系、镁系等,本文将从有机阻燃剂和无机阻燃剂两个方面来分类。

1.2.1 有机阻燃剂

有机阻燃剂具有用量少、效果好的特点,尤其是它与合成材料之间的相容性优良。其种类主要有:

(1)卤系阻燃剂

含卤原子 F、Cl、Br、I 的化合物均可作为阻燃剂,其阻燃效率从 F 到 I 依次升高。卤素阻燃剂特别是溴化合物在阻燃剂中占有特别重要的地位。卤素阻燃剂在气相与凝固相都能起到延缓聚合物的燃烧。

(2)磷系阻燃剂

有机磷阻燃剂是与卤系阻燃剂并重的一类阻燃剂,磷系阻燃剂分为非卤磷系和含卤磷系阻燃剂,与卤系阻燃剂机理不同,磷系阻燃剂不是气相阻燃作用,而是液相和固相阻燃作用。

(3)膨胀型阻燃剂

膨胀型阻燃剂系以磷、氮为主要组成的阻燃剂,它不含卤素,也不采用氧化锑为协效剂,膨胀型阻燃剂主要是由炭源(成炭剂)、酸源(脱水剂)和气源(发泡剂)三部分组成,这类阻燃剂的高聚物受热时,表面能生成一层均匀的炭质泡沫层,此层隔热、隔氧、抑烟,并能防止产生熔滴,故具有良好的阻燃性能^[2]。

(4)有机硅氧烷类阻燃剂

有机硅类阻燃剂是近年来国外少数几个国家开发的一类新型的无卤、低烟、低毒阻燃剂,其作用机理是硅氧烷在燃烧时可以生成硅-碳阻隔层,起到阻燃效果。而且,与相应的有机化合物相比,聚硅氧烷具有燃烧时发热量低、烟雾少和毒性低等优点。

1.2.2 无机阻燃剂

无机阻燃剂具有热稳定性好、不挥发、不析出、不产生腐蚀性和有毒性的气体等特点,而且用量占各类阻燃剂的一半以上,居各类阻燃剂之首。目前研究和应用最多的为以下几种:

(1)磷系阻燃剂

磷系阻燃剂是各类阻燃剂中最为复杂,而研究得较为充分的一类。无机磷系阻燃剂主要包括红磷、各种磷酸盐、磷酰胺以及磷-氮基化合物等。含磷无机阻燃剂具有热稳定性好、不挥发、不产生腐蚀性气体、效果持久及毒性低等特点,获得广泛的应用。无机磷系阻燃剂是弱火焰抑制剂,对聚合物阻燃主要是以凝聚相阻燃为主,但当其气化进入火焰时,对火焰反应也有一定的阻缓作用。其受热时分解为磷酸、偏磷酸,以及氨和水等不燃性气体。偏磷酸进一步聚合为聚偏磷酸,熔融覆盖于基材表面,它是强脱水剂,能使聚合物脱水形成炭膜,起隔热阻燃作用^[3]。

(2)硼系阻燃剂

硼系无机阻燃剂是一类多功能阻燃剂,近年来发展较快,它主要包括硼酸锌、硼酸铵、偏硼酸钡等。其中硼酸锌是最广泛用于塑料的阻燃剂之一,是一种性能优良的无机阻燃剂。硼阻燃剂主要在凝相中发挥阻燃作用,在气相中仅对某些化学反应和卤化物才表现出阻燃作用。在固相中,硼酸盐熔化、封闭燃烧物表面,形成玻璃体覆盖层,起隔绝作用。此外,在燃烧温度下放出结合水,起冷却、吸热作用并且改变了某些可燃物的热分解途径,抑制可燃性气体生成^[4]。

(3)金属氢氧化物阻燃剂

金属氢氧化物阻燃剂主要以具有填充、阻燃、发烟抑制三重功能的氢氧化铝、氢氧化镁为主。其阻燃机理是:受热分解时,金属氢氧化物释放出结晶水,这个过程是个强吸热反应,吸热量很大,可起到冷却聚合物的作用,同时反应产生的水蒸气可以稀释可燃气体,抑制燃烧的蔓延,且新生的耐火金属氧化物 Al_2O_3 、 MgO 具有较高的活性,它会催化聚合物的热氧交联反应,在聚合物表面形成一层碳化膜,碳化膜会减弱燃烧时的传热传质效应,从而起到阻燃的作用。另外,此类氧化物还能吸附烟尘颗粒,起到抑烟作用。氢氧化物阻燃剂还具有阻流淌,促碳化,不挥发,不渗出,能长期保留在聚合物中等功效。但是氢氧化物的阻燃效果与其添加量有密切的关系,聚合物阻燃性会随加入量的增加而迅速增加,氧指数在 26 以上属难燃材料,但高加入量必将影响基材的加工性能和力学机械性能,材料的兼容性也会大大地降低^[5]。

(4)氧化铈

氧化铈是最重要的无机阻燃剂之一,单独使用时候阻燃作用很小,但是与卤系阻燃剂并用时可以大大提高卤系阻燃剂的效能,因此它是几乎所有卤系阻燃剂中不可缺少的协效剂。五氧化二铈是近几年研究成功,并广泛用于各种纤维生产中的新型无机阻燃剂,具有十分优良的阻燃性能,由于渗透性强,粘附力大,使被阻燃的纤维和织物耐洗耐用,阻燃性能持久^[6]。

(5)钼化合物

钼类化合物是迄今为止人们发现最好的抑烟剂,因此钼类化合物开发与应用成为目前阻燃剂领域的一个研究热点,通常使用的是三氧化钼和钼酸铵。美国开发出一系列不含铵的钼酸盐抑烟剂,它能耐 200℃ 以上的加工温度。钼化合物与一些其他阻燃剂有协同效应,可以复配使用,目前钼类化合物作为阻燃剂的研究在我国尚在起步阶段^[7]。

1.3 阻燃剂的发展趋势

卤系阻燃剂是阻燃剂中一个重要系列,也是使用最早的一类阻燃剂。这类阻燃剂价格低廉、添加量少、与合成材料的相容性和稳定性好,能保持阻燃剂制品原有的物化性能,曾经被广泛应用于各个领域。同时卤系阻燃剂也是目前倍受争议的一类阻燃剂,主要是因

为卤系阻燃剂发烟量大,释放出的卤化氢气体,这些有害气体的扩散速度远大于火焰的扩散速度,在火灾中妨碍了人们的撤离和灭火工作,使生命财产遭到严重损失。在火灾中,造成人员伤亡的主要原因是火灾中的烟气,被动吸入烟气致死的人员比直接被烧死的要多得多,据统计表明,火灾中 85% 以上的死因与烟气有关,其中大部分是吸入了烟尘及有毒气体昏迷后而致死的。二是 Dioxin 问题,多溴二苯醚是溴系阻燃剂中最重要和效果最好的品种,在阻燃领域占有举足轻重的地位,但是上个世纪八十年代以来,人们发现多溴二苯醚及其阻燃的合成材料的热解产物中含有多溴二苯并二烷(PBDD)和多溴二苯并呋喃(PBDF)两种有毒物质,另外两种阻燃剂——五溴二苯醚及八溴二苯醚则因其持续毒性及能在人体中积累。因此欧盟议会已经通过议案,禁止使用十溴二苯醚、五溴二苯醚及八溴二苯醚三种溴系阻燃剂^[8-10]。这使卤系阻燃剂将面临更多的争议。

随着对阻燃要求的提高和环保意识的增强,阻燃剂的无卤化、抑烟及减毒已经成为当前和今后阻燃剂研究领域的前沿性课题。目前国内外在该领域已经开展了大量的研究工作,国内外研究和应用较多的是新型无机阻燃剂。这些无机阻燃剂主要有:无机金属化合物阻燃剂、膨胀型阻燃剂、磷系阻燃剂、硅系阻燃剂和氮系阻燃剂等。氢氧化铝是一种重要的无机金属化合物阻燃剂,本身具有阻燃、消烟、填充三种功能、并且不挥发,无毒,又可与多种物质产生协同阻燃作用,被誉为无公害无机阻燃剂,其用量占阻燃剂使用总量的 40% 以上^[11-15]。因此充分发挥氢氧化铝阻燃剂的优异的阻燃性能对阻燃剂行业的发展具有重要意义。

1.4 氢氧化铝阻燃剂的特点

氢氧化铝(ATH)是正氢氧化铝(三水合氧化铝 $\text{Al}(\text{OH})_3$)和偏氢氧化铝(单水合氧化铝 $\text{AlO}(\text{OH})$)的统称。而作为阻燃剂的氢氧化铝亦名三水合氧化铝,主要是 α -三水合氧化铝,常以 $\alpha\text{-Al}(\text{OH})_3$ 表示,属单斜晶系,结晶或无定形的白色粉末,晶体结构是由紧密堆积的羟基离子以 A B 双层的方式构成,而铝离子处于上述堆积的羟基离子之中,在所形成的八面体空隙中,有 2/3 的空隙被铝离子所占据,其余的空隙是空着的,这种紧密堆积的羟基离子就构成一种层状结构,相邻两层间以羟基离子所形成的氢键相连接。氢氧化铝受热分解成 Al_2O_3 和 H_2O ,在 240~500℃ 范围内测得的数据表明,本反应的吸热量为 1967.2kJ/kg,吸收这样大的热量是使其具有阻燃作用的最主要原因。氢氧化铝受热脱水和相变非常复杂,根据差热曲线可推断,其结晶水的失去初始温度为 195-215℃,在 300℃ 左右,释放量达到高峰。其阻燃机理在 20 世纪 80 年代末至 90 年代初,国内外学者对此进行了较深入的探讨。一般观点认为:①吸热作用。在 200~350℃ 脱水吸热,抑制聚合物的温升;②稀释作用。氢氧化铝填充后,使可燃性高聚物的浓度下降,氢氧化铝脱水放出的水汽稀释可燃性气体和氧气的浓度,可阻止燃烧;③覆盖作用。氢氧化铝脱水后在可燃物表面生成 Al_2O_3 保护膜,隔绝氧气,可阻止继续燃烧;④碳化作用。阻燃剂在燃烧条

件下产生强烈脱水性物质，使塑料碳化而不易产生可燃性挥发物，从而阻止火焰蔓延^[16]。

1.4.1 氢氧化铝阻燃剂的优点

在所有的阻燃剂中，氢氧化铝用量占到了40%以上，主要是氢氧化铝阻燃剂具有下述优点：

- (1) 在化学上是惰性的，无毒，产生二次污染。
- (2) 具有阻燃、消烟、填充性能，可降低成本。
- (3) 不挥发，不渗出，能长期保留在塑料中。
- (4) 当塑料制品遭受电弧作用时，使塑料具有抗电弧和抗磁的优异性能；
- (5) 不仅白度值高，而且有优良的色度指标，对着色剂的遮盖性小。从而，使制品美观、色调高雅。
- (6) 在树脂中分散性好，加人量较多时，不易发生弯曲发白现象。
- (7) 具有低到中度的耐磨性，在压延机辊筒上具有自洁作用，可防止树脂粘附在辊筒上，成型加工性能良好。
- (8) 能与多种物质产生阻燃的协同效应。
- (9) 受热后的失水合产物为低温型 Al_2O_3 ，能阻熔滴，促进炭化过程，阻燃效果好。
- (10) 来源丰富，价格低廉。

1.4.2 氢氧化铝阻燃剂的缺陷

氢氧化铝作为阻燃剂，具有许多优异的特性。同时也存在许多不足，主要表现在：

(1) 由于氢氧化铝本身阻燃机理的限制，其阻燃效率较差， $\text{Al}(\text{OH})_3$ 阻燃剂单独使用时添加量需要在 60%以上时才具有较好的阻燃效果^[17]；

(2) 氢氧化铝是典型的极性无机材料，有较强的极性及亲水性，同非极性聚合物材料间相容性差，界面难以形成良好的结合和粘结。导致以其为阻燃剂的复合材料的加工性能和物理机械性能下降。因此，为增强氢氧化铝填料与基体界面间的相互作用，使氢氧化铝粉体能够更均匀地分散在基体树脂中，需对氢氧化铝进行表面处理，来有效地改善共混料的力学性能^[18-20]；

(3) 氢氧化铝的初始失水温度较低，稳定性差，在 200~320℃ 的温度范围内完成脱水反应，而对于加工温度在 270℃ 左右的热塑性塑料来说，氢氧化铝并不适用。只能用于加工温度较低的聚合物，特别是氢氧化铝的初始失水温度较低（180~200℃），在加工过程中结晶水还易引起发泡现象^[16]。

1.5 氢氧化铝阻燃剂的研究现状

氢氧化铝作为阻燃剂时具有许多优点,但也存在不少缺陷,为了提高氢氧化铝的综合阻燃性能,人们作了大量研究。

(1)氢氧化铝的超细化或纳米纤维化

氢氧化铝粒径大小直接影响其阻燃性和填充性。增加氢氧化铝粒子的表面积,使粒子表面水蒸气压上升,有利于阻燃性的提高。随着粒度变细,材料的限氧指数提高。这是因为阻燃作用的发挥是由化学反应所支配的,故而等量的阻燃剂,其粒径越小,比表面积就越大,阻燃效果就越好。现代填充技术发现,超细氢氧化铝具有以下优点:①超细无机刚性粒子可对高分子材料起到增韧增强效果,因此超细氢氧化铝粒子不仅使体系阻燃性能提高,也可解决其影响力学性能这一难题;②超细粒度的氢氧化铝也能够增加与阻燃聚合物基体之间的接触面积,增强两者界面相互作用的能力,从而能更有效地改善两者的相容性和共混料的力学性能;③氢氧化铝颗粒的超细化后,同样的使用量,由于氢氧化铝的比表面积大幅度提高,是粒子表面水蒸气分压下降,所以一定程度上可以提高阻燃效果。如氢氧化铝平均粒径为 $5\mu\text{m}$ 时,氧指数为 28,当平均粒径为 $1\mu\text{m}$ 时,氧指数为 33;④超细化后,有可能提高氢氧化铝的耐热性能。有 TGA 分析表明:超细化氢氧化铝的热分解温度比传统氢氧化铝升高 100°C 以上;⑤氢氧化铝颗粒的超细化,还有助于合成材料成品光滑度的提高以及其它力学、电学性能的改善,这在电缆护套和电器开关壳制品中尤为重要^[21,22]。因此,改善氢氧化铝粒度分布,制成纤维状或针状氢氧化铝既可以起到较好的阻燃效果,也可以改善高分子材料的力学性能^[23]。据报道,北京化工大学等单位学者利用超重力法、水合热法或固相法合成了纳米纤维状氢氧化铝,其阻燃性能相当优越,热分解温度比传统氢氧化铝提高 100°C 以上,但晶须或纤维的制备成本相对较高,还难以工业化^[24];国外也开发出针状和鳞片状氢氧化铝,成本较高^[25]。通过超细化或纳米纤维化可以提高氢氧化铝的阻燃性能,提高其热稳定性,改善其与高分子材料的相容性,但是目前这些产品的制造成本高,实现工业化有一定的难度。因此降低成本,开发适合大规模工业生产的工艺成为这一技术的关键。

(2)氢氧化铝的表面改性处理

氢氧化铝具有较强的极性和亲水性,同极性聚合物材料相容性差。而超细化后,超细颗粒之间的团聚趋向加剧,影响它在聚合物中的分散性。氢氧化铝粒子团聚可能是由于氢氧化铝粒子携带有 3 个羟基,因而粒子极性较大,且随着氢氧化铝粒子的细微化,粒子间的距离较短,相互之间极易形成氢键而团聚。所以,氢氧化铝超细化后,必须进行表面改性^[26]。

氢氧化铝阻燃剂经过表面改性,不但可以避免团聚现象,改善其与有机聚合物的相容性和两者界面的亲合力,增强它在基材中的分散性,而且在保持阻燃级别不受影响的前提

下,减少氢氧化铝的添加量,提高阻燃材料的加工性能和减少氢氧化铝对基材物理力学性能的影响。同时表面改性处理后可以氢氧化铝表面形成包覆层,一定程度上提高氢氧化铝的热稳定性^[27,28]。氢氧化铝的表面改性处理的相关技术有:①表面有机化改性:为了改善氢氧化铝与聚合物间的相容性和界面亲和性,采用偶联剂对氢氧化铝阻燃剂进行表面处理是最为行之有效的方法之一。采用具有两性结构的硅烷类或钛酸酯类偶联剂对氢氧化铝进行处理,使其表面有机化,提高其与树脂的相容性。经硅烷处理后的氢氧化铝阻燃效果好,能够有效提高聚酯的弯曲强度和环氧树脂的拉伸强度;乙烯基—硅烷处理的氢氧化铝,可用于提高交联乙烯—醋酸乙烯共聚物的阻燃性、耐热性、抗湿性。单烷基钛酸酯对粗粒氢氧化铝的偶联效果不如对细粒氢氧化铝的偶联效果好。钛酸酯偶联剂和硅烷偶联剂也可以并用,能产生协同效应,增强改性效果。另外,烷基乙烯酮、异氰酸酯和含磷钛酸盐等,也可作为氢氧化铝表面处理的偶联剂。氢氧化铝还可以用高级脂肪酸(如硬脂酸)或其盐、润湿剂和增塑剂等处理,改善其分散性和操作性。因此,开发来源广、价格低、应用性能好的高效表面改性剂和先进的表面改性工艺是氢氧化铝表面有机化改性的重点^[29]。②表面无机包覆改性:目前主要通过偶联剂对氢氧化铝粉体进行表面有机化改性处理来改善其与有机高分子的相容性,提高制品的机械强度。但偶联剂能有效改善氢氧化铝的表面性质,提高其与有机高分子材料的加工性能,而提高氢氧化铝的热稳定性不明显。因此,要提高氢氧化铝的热稳定性,可以对氢氧化铝进行无机包覆改性处理。主要采用含 P、N、Ti、Zr 或 Si 等元素的某些无机盐或酸作为改性剂,如在酸性体系中 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 和磷酸或磷酸盐可以反应生成磷酸铝,在氢氧化铝表面形成均一的磷酸铝复合膜。根据反应体系的酸度和反应条件不同,表面磷铝化合物的 Al/P 比可以在 1:1~1:3 范围内调节,表面磷铝化合物的结构可以是多孔型也可以是紧密型。③无机-有机多层包覆改性或者有机-有机多层包覆改性:这是一种综合表面改性处理方法,是一种有效改善氢氧化铝表面性能,显著提高氢氧化铝热稳定性,提高氢氧化铝阻燃剂的使用性能的表面改性处理方法。王庆伟、夏忠、邢曙亚等通过表面包覆改性处理方法制备出一种热稳定性高可用作阻燃剂氢氧化铝粉体。其主要的过程是:将铝酸钠溶液进行净化后,加入选自碳酸钙、硅酸盐、磷酸盐的无机添加剂进行包覆处理;再加入 2%-12% 的含磷基硅烷或钛酸脂表面改性剂,进行有机化改性处理。分析结果表明所得的氢氧化铝阻燃剂热稳定性良好,初始脱水温度达 245℃。氢氧化铝表面处理可以改善其热稳定性,同时改善其与高分子材料的相容性,并且处理工艺简单,处理成本低,唯一的缺点是提高氢氧化铝失水温度的程度有限^[30]。

(3)氢氧化铝的高纯化处理

高纯化是指提高氢氧化铝的纯度,降低氢氧化铝中的离子不溶物特别是 Na_2O 的含量,使其中的 Na_2O 质量分数低于 0.2%。日本轻金属推出的高纯度氢氧化铝品级,其氢氧化铝含量大于 99.9%。美国 Alcoa 公司开发的氢氧化铝新品种中也有低碱含量氢氧化铝,其总 Na_2O 含量仅为常规产品的 1/10,作为阻燃绝缘材料(例如阻燃电线电缆护套)很有发展前途。Solem 公司的新品种耐热性氢氧化铝,其 Na_2O 含量低,超微细化,比表面积大,

电气性能优异,可在 290℃下使用^[29]。这种方法可以显著提高氢氧化铝的初始失水温度,增强了阻燃剂的某些特殊的性能,由于操作困难,成本高而未能广泛应用。

(4)氢氧化铝的协同复合化处理

少量的阻燃增效剂可以显著改善氢氧化铝填充体系的性能加提高阻燃性、抑制滴落、改善力学性能。与氢氧化铝起协同作用的无机阻燃剂范围很广泛,主要有 Ni、Zn、Mn、Zr、Sb、Fe、Ti 等的金属氧化物和碱土金属氢氧化物等。作为氢氧化铝的阻燃增效助剂,主要包括:①金属氧化物、金属配位化合物(如 Sb_2O_3 、 ZnO 、 Fe_2O_3 、 $\text{ZnSn}(\text{OH})_6$ 、 ZnSnO_3 等);②磷系化合物(赤磷、磷酸酯、聚磷酸铵(APP));③硅系化合物;④硼系化合物(硼酸锌、硼砂);⑤金属硝酸盐(硝酸铜、硝酸银);⑥碱土金属氢氧化物($\text{Mg}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$)。例如:Kinose 等采用包覆红磷与氢氧化铝对 ABS 进行协同效应阻燃时,获得了具有较好阻燃效果的协同阻燃体系。这主要是因为含磷阻燃剂具有强烈脱水作用,促使氢氧化铝脱除结晶水,产生吸热降温作用,使磷化合物吸水转化为焦磷酸盐玻璃体,从而共同使阻燃体系的阻燃效果增强;美国硼砂公司开发了硼酸与氢氧化铝协同阻燃体系,可耐 482℃ 高温;Lonza 公司的新产品 Martinad (ATH/MH),是以 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 和 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 为基础,专用于高温塑料的阻燃;Climax 公司开发的 Moly-FR-201 阻燃剂是钼酸铵和氢氧化铝的复合物,在 PVC 材料中添加 5~10 份,发烟量即可以减少 43%;日本日立电线公司以氢氧化铝为基础添加氧化铬-氧化铝等脱氢催化剂作为阻燃增效剂,开发出新型氢氧化铝阻燃剂,具有优异的阻燃性能,热分解温度高且燃烧时不发生水解^[29]。这种方法明显提高了氢氧化铝的阻燃性能,是目前研究的热点。

(5)氢氧化铝化学复合处理

普通氢氧化铝热稳定性稍差,初始失水温度较低。实验证明,氢氧化铝经过 160℃ 长期加热时,结晶水就会有微量析出;在 180℃ 加热时,可以明显观察到结晶水的脱除现象;加热温度超过 200~220℃ 时,氢氧化铝就会开始显著脱除结晶水。许多热塑性塑料和高温橡胶密炼和成型加工温度都超过 220℃,因此在加工过程中添加的氢氧化铝会脱水形成气泡,从而影响制品的力学性能。氢氧化铝热稳定性差一直是其在高温橡塑材料中使用受限的主要原因,这也是近几年阻燃材料研究领域所关注的热点之一。氢氧化铝与其他物质的化学复合是提高氢氧化铝初始失水温度的有效方法。如采用特殊方法制备镁铝水滑石类及插层镁铝水滑石,但效果并不理想^[31,32];氢氧化铝与草酸反应可生成碱性草酸铝(BAO),草酸铝在 330℃ 以下有较好的热稳定性,超过 450℃ 时分解,其阻燃性能与氢氧化铝相似,由于提高了热稳定性,可用于尼龙、PBT、PET 等聚合物^[33,34];磷酸与氢氧化铝或磷酸酯与氯化铝反应生成五价磷酸铝,温度超过 350℃ 时仍具有较好的热稳定性。磷酸铝对含氧的聚合物如热塑性聚酯、PBT、PET 及聚酰胺等,具有很好的阻燃效果,且添加量小,只需 15%~20%就可使氧指数达到 40%以上^[35]。氢氧化铝的化合复合可以显著的提高氢氧化铝的热稳定性,只是通过化合复合后产品的成本提高,同时一些化合复合的方法大规模应用有一定的难度。

(6)氢氧化铝部分脱水处理。

Nabaltec 为了提高氢氧化铝的失水温度,增加高压高温蒸汽处理工序,使氢氧化铝的三水铝石晶相转换为一水铝石。Neil brown 和 Michael Aggleton 等将氢氧化铝部分脱水后,再用有机物改性处理,所得产品热稳定性高,不吸湿,与高分子材料相容性好^[36]。这种方法脱去了氢氧化铝中部分结晶水,会在一定程度上降低粉体的综合阻燃性能。

1.6 论文目标及研究内容

目前,国内外市场的主要供应商有 Martinswerk, Alcoa, Alcan, Huber, Nabaltec、住友化学、昭和电工、中国铝业(产地山东铝)等。对比国内外氢氧化铝阻燃剂产品的物理化学指标发现,目前市场上的主流氢氧化铝阻燃剂产品化学纯度都很高,达 99.4%以上。国外产品的附着水、可溶氧化钠较低;吸油率低,失水温度高,加工性性能优良,用它们生产的产品表面光滑度高,内部不存在小气孔。国内产品,特别是山东铝厂生产 H-WF-1 型阻燃剂,粒度细小(平均粒径 $0.761\mu\text{m}$,国外化学法生产的产品粒度在 $1\mu\text{m}$ 左右),堆比小,用其作为填料生产的电缆护套料比重小,但加工性能稍差。主要的原因是,该阻燃级氢氧化铝的晶粒发育不完善,初始失水温度较国外的产品略低(在 195°C 左右)^[37]。为了使国内阻燃级氢氧化铝产品的性能达到国外的先进水平,中南大学于 2005 年同中国铝业山东分公司签订了关于提高阻燃级氢氧化铝产品热稳定性的研究合同,该合同规定的内容是将山东分公司所生产的氢氧化铝的初始失水温度(约 195°C)提高到 $200\sim 205^\circ\text{C}$,这也是本论文的研究目标;同时为了进一步拓展氢氧化铝的应用领域,论文还将探索以山东的氢氧化铝为原料、初始失水温度达到 230°C 的新型阻燃粉体制备技术。

为了实现上述的目标,论文拟从如下几个方面开展研究:

(1) 对氢氧化铝进行干法或湿法改性处理,并从动力学和热力学角度分析改性提高氢氧化铝热稳定性的机理;

(2) 探索在常压下、以氢氧化铝为原料合成初始失水温度高于 230°C 的新型阻燃粉体工艺,本研究拟采用一种特殊的复合法。

第二章 氢氧化铝的干法改性

2.1 引言

从上一章可知,为了进一步拓广阻燃级氢氧化铝的应用领域,研究提高其热稳定性的方法意义重大。表面处理是改善粉体性能的一种有效手段,通常的改性方法有干法与湿法两种^[38,39],其中,干法改性具有投资少、改性处理成本低等优点。因此,本章将重点研究提高氢氧化铝热稳定性的干法改性工艺。

2.2 实验原理与样品制备

所谓干法改性,指的是一定温度下借高速或低速混合机作用使固态或液态改性剂均匀地作用在干态粉末颗粒表面,形成一个表面处理层的工艺。干法可达到表面物理改性(如包覆等)或表面化学改性的目的;尤其是与粉碎或研磨等加工工艺同时进行可以获得更好的表面改性效果。

本章研究所用实验样品的制备过程可描述为:将一定量的氢氧化铝干粉加入到高速混料机中,取定量的表面改性剂配成溶液,把配好的表面改性剂溶液用注射器分数次喷散到氢氧化铝中,每次喷散完后立即开机混料机混合一定时间,表面改性剂溶液加完后将所得的粉料在 120℃烘干 12h,即为样品。

2.3 实验主要原料和设备

(1) 实验原料

实验原料有山铝提供的氢氧化铝微粉(H-WF-1 样品)和氢氧化铝滤饼, 95%的 CO₂ (工业级), 草酸、酒石酸、甘油、乙醇、硅烷、钛酸酯及聚丙烯酸(分子量 800-1000, 固含 30%) 等有机试剂, 硫酸铵、磷酸、硼酸、磷酸二氢铵、磷酸二氢钙及氢氧化钠等无机试剂, 去离子水。

(2) 主要实验设备

主要实验设备有: 恒温水浴锅(最高温度 95℃)、真空干燥箱、鼓风干燥箱、pH 计(测量范围 0~14)、电子天平(万分之一)、万能粉碎机、搅拌器等。(以后几章中所用的原料和设备同本章)

2.4 主要的测试方法及其设备

(1) 改性前后样品的热稳定性检测与表征。

本论文研究用实验样品的热稳定性采取以下两种方法进行分析与表征。

方法一：用在 205℃ 下保温 30min 的质量损失率 (R_{loss} , %) 来表征样品热稳定性，本方法仅可用来定性比较同一组样品的质量损失变化趋势，失重率 R_{loss} 按式 (2-1) 进行计算：

$$R_{\text{loss}} = (W_1 - W_2) / W_1 \times 100\% \quad (2-1)$$

式中： W_1 ——保温前氢氧化铝微粉的重量，g；

W_2 ——205℃ 下保温 30min 后氢氧化铝的质量，g；

方法二：用 DSC-TGA 测试技术分析样品在不同温度下的失重情况，所采用设备为美国 TA 公司生产的 SDT Q600 型测试仪。将少量的样品置于样品皿中，在 100ml/min 的氮气流量下升温至 800℃，升温速度为 5K/min。

(2) XRD 测试

处理前后氢氧化铝微粉中各组分的物相结构在 X-射线衍射仪（日本理学电机）上进行测试，阳极靶材为 Cu，管电压 50V，电流 100mA。

(3) SEM 测试

改性前后氢氧化铝微粉的形貌检测所采用设备是用日本电子公司（JEOL）JSM5600 型扫描仪。

(4) FTIR 测试

采用美国 Thermo Nicolet 公司 NEXUS 470 FT-IR 型傅里叶红外光谱仪进行红外光谱测定，分析产品表面的基团。

(5) 粒度分布的测定

采用 CILAS 1064 型粒度分布测试仪来测试粉末的粒度分布。

(6) 吸油率测试^[40]

吸油率主要是测定一定量的 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 粉料刚刚达到饱和浸润时所需要的蓖麻油量，用它来表征一定量的 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 刚达到饱和浸润所需的树脂量。检测方法如下：将氢氧化铝微粉在 105℃ 下干燥 1 小时，称取干燥试样约 5g，置于玻璃板上，用滴定管滴加蓖麻油，用玻璃棒轻轻调和，使蓖麻油与试样浸润均匀。当氢氧化铝试样与蓖麻油混合物出现小条状或小块状时，可将试样全部滚至玻璃棒上，同时玻璃板上不出现油迹为终点。计算出每 100g 氢氧化铝所吸附的蓖麻油量，即为氢氧化铝的吸油率。（以后几章中所用的测试方法和设备同本章）

2.5 结果与讨论

2.5.1 干法用改性剂的确定

本章拟从磷酸、磷酸二氢铵、草酸、钛酸酯、硅烷、三聚氰胺、甘油、硬脂酸及聚丙烯酸（固含 30%，分子量 800-1000）等试剂中选择干法用改性剂。干法用改性剂之所以从这些试剂中选取，是基于这些物质或者可与氢氧化铝反应形成热稳定性高的物质，或者这些物质可改善氢氧化铝同高聚物的相容性。

由于某些改性剂不能与水互溶或加到水中时发生水解，所以改性粉体的制备方式也不一样。用不同改性剂制备改性粉体的方法分述如下：①用磷酸、磷酸二氢铵及草酸作改性剂溶质时，首先将它们各取 2.5g 与水配成 12.5ml 的溶液，分 5 次均匀地喷入到 50g 氢氧化铝微粉，在万能粉碎机里搅拌混合均匀，然后在 120℃ 烘干 12h 备用；②用钛酸酯、硅烷、硬脂酸（熔化状态）及聚丙烯酸作改性剂时，将它们各取 2.5g，分 5 次均匀地喷入到 50g 氢氧化铝微粉中，然后干燥备用；③用三聚氰胺与甘油作改性剂时，将它们各取 0.5g 及 2g 均匀混合后、分 5 次加入到 50g 氢氧化铝微粉中。通过以上方法所制备改性粉体在 205℃ 下的失重分析结果见图 2-1。为作图和表示的方便磷酸、磷酸二氢铵、聚丙烯酸、草酸、钛酸酯、硅烷、混合物和硬脂酸分别用字母 P、NP、Cn、C2、T、S、H 和 CH 表示。

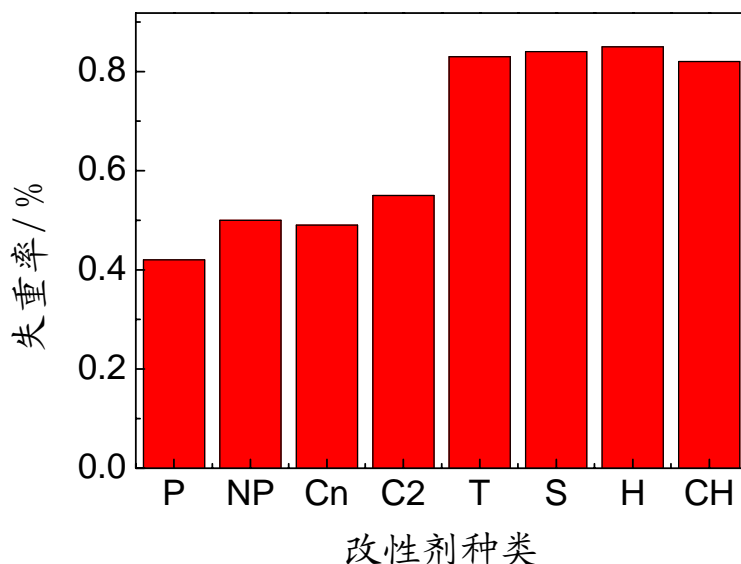


图 2-1 不同改性剂干法改性后氢氧化铝微粉的失重率

由图 2-1 可知：磷酸、聚丙烯酸、磷酸二氢铵、草酸这几种试剂对氢氧化铝微粉的热稳定性改善比较明显，其中用磷酸改性后氢氧化铝的失重率最低，达到了 0.4% 左右；

聚丙烯酸改性后粉体的失重率略高于磷酸的；在本工艺条件下，钛酸脂及硅烷等有机物对改善氢氧化铝微粉的热稳定性没有贡献。因此，实验将重点研究磷酸与聚丙烯酸作为改性剂的改性工艺。

2.5.2 磷酸干法改性 ATH 微粉的工艺研究

2.5.2.1 干法改性工艺条件对样品失重率的影响

[1] 分散体系对样品失重率的影响

分别取磷酸（以 H_3PO_4 计）2.5g，与 10ml 酒精、10ml 水配成溶液，分 5 次均匀地喷入到 50g 氢氧化铝微粉中，在万能粉碎机里高速混合 10min 后干燥取样。样品在 205°C 下的失重结果如图 2-2 中所示。分析该图可知：用水做分散介质时，磷酸干法改性氢氧化铝微粉后的效果相对要好。在实验中分散介质的作用是溶解表面改性剂，或者降低表面处理试剂的粘度，使得表面改性剂可以均匀的分散在氢氧化铝颗粒表面。氢氧化铝作为一种极性很强的粉体材料，表面具有很强的亲水性，水又有利于降低磷酸的粘度，有利于分散。因此，后面的研究均选用水作为磷酸的分散体系。

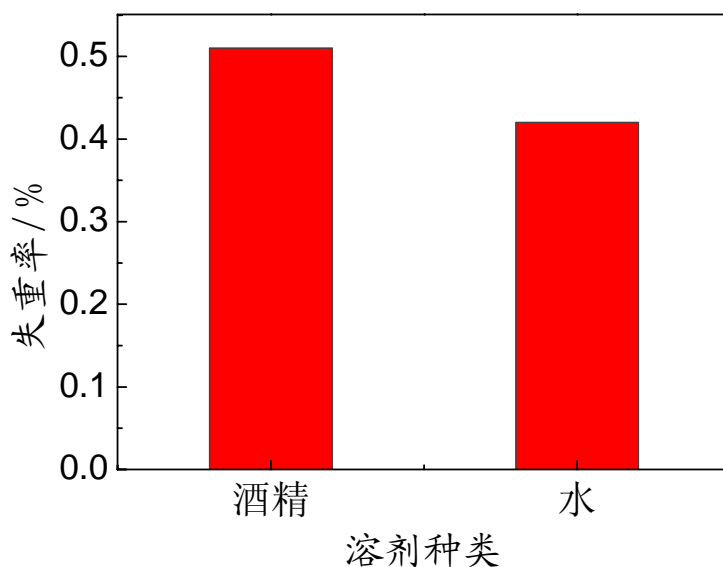


图 2-2 不同溶剂磷酸干法改性后的氢氧化铝失重率

[2] 磷酸用量对样品失重率的影响

实验中用 50g 氢氧化铝样品与磷酸反应，磷酸的量分别为 0、0.5g、1.5g、2.5g、3.5g，高速混料时间为 10min，为了降低浓磷酸的粘度，将磷酸配成 12.5ml 的溶液。图 2-3 中示出了不同磷酸量时所得样品在 205°C 下保温 30min 的失重率变化情况。可以看出产品的失重率随着磷酸用量的升高而降低，这可能的原因是：在同样的混料时间与磷酸溶液体积下，磷酸量的提高使氢氧化铝表面形成更厚的耐热包覆层，从而使所得粉体的失重率降低、热稳定性提高；但当磷酸浓度增大到一定值后（本研究是 2.5g），失重率下降趋势减

慢,并且实验中还发现高磷酸浓度所制备粉体中的团聚现象严重,可能是氢氧化铝表面形成的粘接性物质所致。

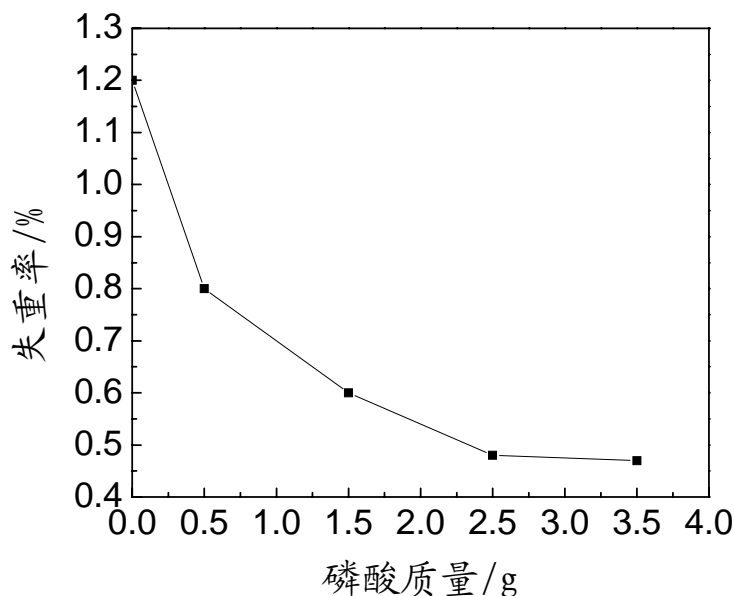


图 2-3 磷酸量对氢氧化铝失重的影响

[3] 磷酸溶液体积对样品失重率的影响

本部分研究采用磷酸的用量为 2.5g, 氢氧化铝微粉 50g, 磷酸与氢氧化铝粉的粉碎时间为 10min, 所稀释成的磷酸溶液的体积分别为 5ml、7.5ml、10ml、12.5ml、15ml。图 2-4 中示出了稀释成不同体积时所得样品在 205℃下保温 30min 的失重率变化情况。从图中可以看出, 当磷酸溶液的体积由 5ml 增至 15ml 时微粉的失重率降低。这可能的原因是增大溶液的体积, 溶液的粘度也降低, 低粘度的溶液能够更均匀地分散于氢氧化铝表面, 从而使氢氧化铝颗粒表面所形成的均匀耐热铝盐, 可以避免包覆不匀或未完全包覆。从图中也发现溶液体积为 12.5ml 后, 失重率的变化相对缓慢。考虑到干燥时含水量大, 能量消耗大, 综合起来磷酸溶液的体积取 12.5ml 比较适宜。

[4] 高速混料时间对样品失重率的影响

本部分所采用的磷酸量仍然为 2.5g, 磷酸溶液的体积为 12.5ml。图 2-5 中示出了混料时间分别为 5、10、15、20 min 时所得样品在 205℃下保温 30min 的失重率变化情况。从图可知, 产品的失重率随着反应时间的延长而降低, 但当反应时间大于 10min 后, 失重率的变化逐渐变的缓慢。出现这些现象的可能原因是: 随粉碎的进行, 磷酸溶液被分散到氢氧化铝的表面, 到一定的时间后分散基本上均匀, 这时氢氧化铝的失重率也基本上不变, 因而进一步延长粉碎时间对失重率影响不是特别明显。

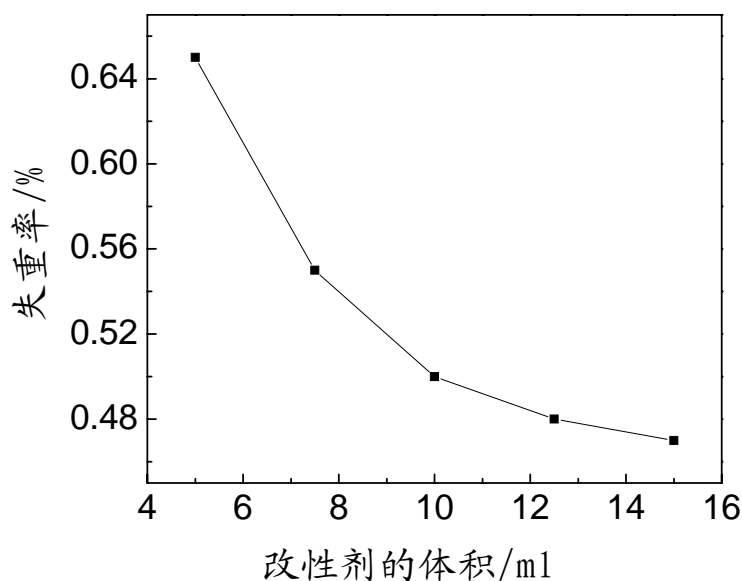


图 2-4 改性剂体积对失重的影响

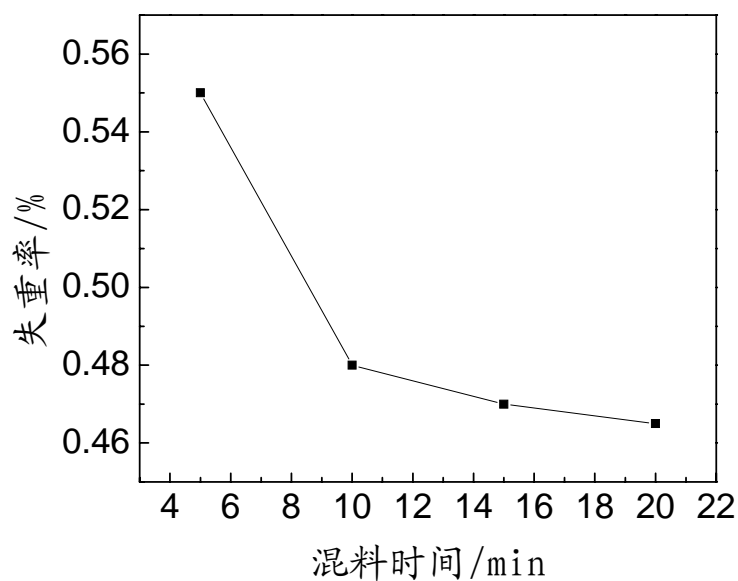


图 2-5 混料时间对失重的影响

2.5.2.2 磷酸干法改性后微粉的热稳定性、形貌和吸油率

为了进一步验证前面定性分析方法的准确性,研究磷酸干法改性工艺对改性粉体相关理化性能的影响,对改性样品进行进一步的分析测试是必要的。

图 2-6 为改性处理前后粉体的 DSC-TGA 曲线。比较改性处理前后两种粉体的 DSC-TGA 曲线不难发现:①改性处理前后样品的失重曲线形状相似,100℃以前两种粉体样品均有一定的失重,这应该这是由于粉体吸附空气中水分蒸发所导致;②粉体改性处理前(H-WF-1 样品)在 100℃到 600℃之间的总失重率约为 34%,但改性后样品的失重率却较改性前的略小,这一方面由于改性处理后磷酸铝盐存在所导致;另一方面磷酸与氢氧化铝

反应生成的产物有水的析出,在干燥时发生脱水现象,从而使氢氧化铝微粉含水量总体下降。③与氢氧化铝微粉原样(H-WF-1 样品)相比,磷酸干法改性后的氢氧化铝开始失水温度已提高到了 208℃左右,这说明磷酸改性处理是提高了氢氧化铝微粉热稳定性。

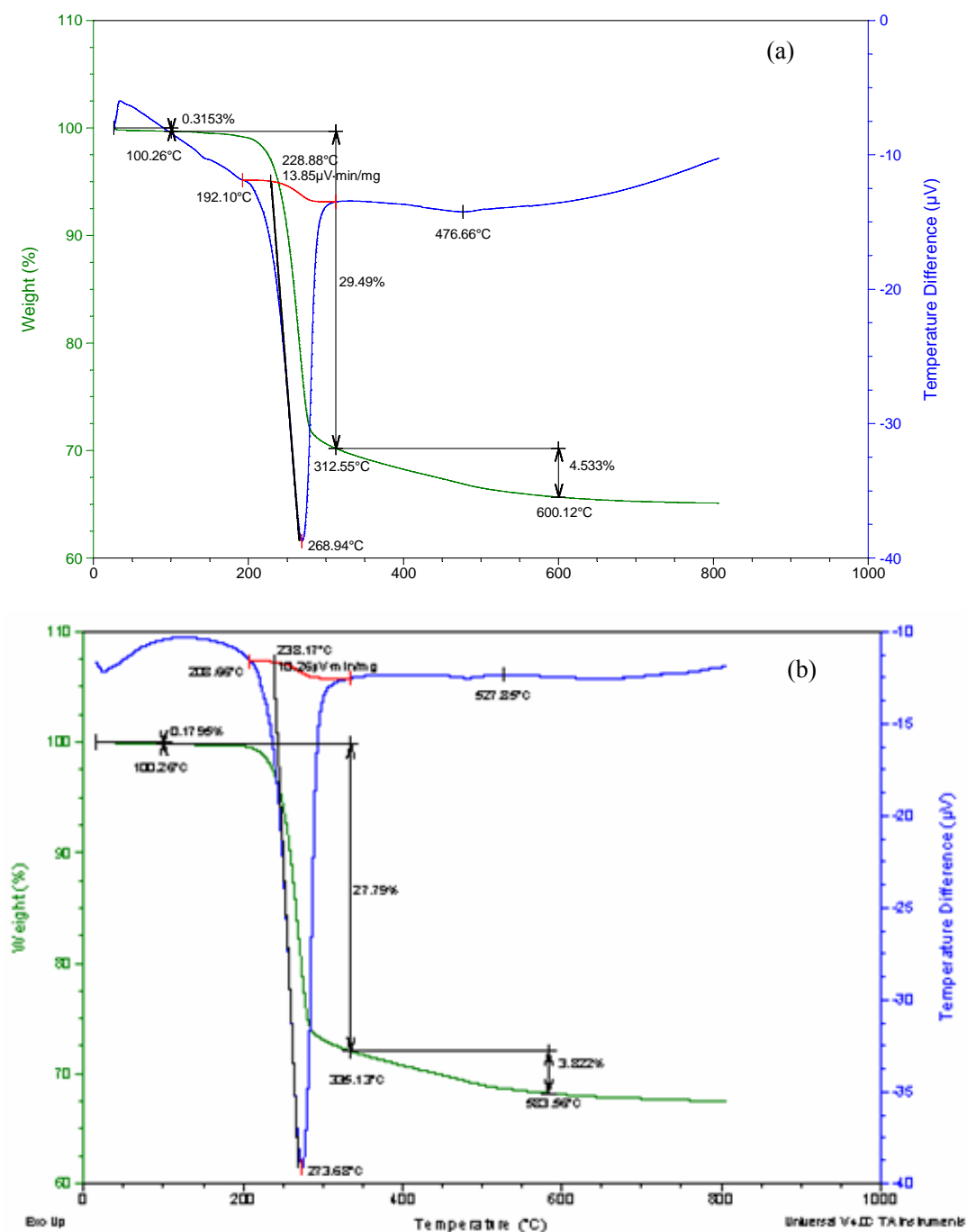


图 2-6 改性处理前后氢氧化铝粉体的 DSC-TGA 曲线 (a) H-WF-1; (b) 处理后

图 2-7 为改性处理前后粉体的 SEM 照片,通过对比后发现,磷酸改性处理后粉体团聚严重,形成二次团聚的大颗粒,这可能原因是:磷酸与氢氧化铝反应在颗粒表面形成了

一层铝盐包覆层, 包覆层中具有粘接性能的磷酸二氢铝类组分将不同颗粒粘接在一起, 干燥后形成二次团聚颗粒^[41,42]。

吸油率是影响使用时料浆粘度的主要因素, 填料氢铝的吸油率越高, 使用时料浆的粘度越大^[43], 经过吸油率的测定发现, 改性处理后样品的吸油率达 74ml 蓖麻油/100g 氢氧化铝, 比处理前 44ml 蓖麻油/100g 氢氧化铝大了很多。氢氧化铝的吸油率是由氢氧化铝聚集体空隙容积所决定的^[40], 从 SEM 图中可以发现改性处理后氢氧化铝颗粒团聚严重, 形成了粗大的二次团聚颗粒, 颗粒之间的空隙也明显, 并且氢氧化铝经过改性处理后发现, 二次团聚颗粒的表面更加粗糙, 凹凸不平, 有不少的棱角, 这提高了对蓖麻油的吸附能力, 因此吸油率增大很多。

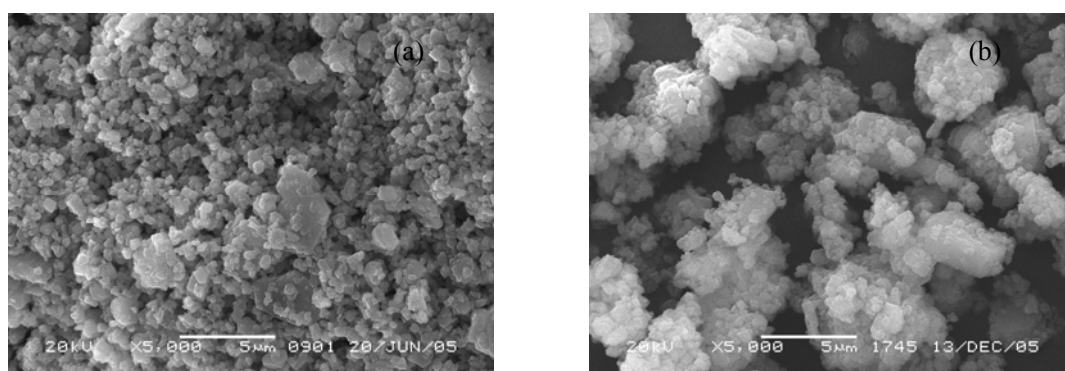


图 2-7 改性处理前后氢氧化铝粉体的 SEM 照片 (a) H-WF-1; (b)处理后

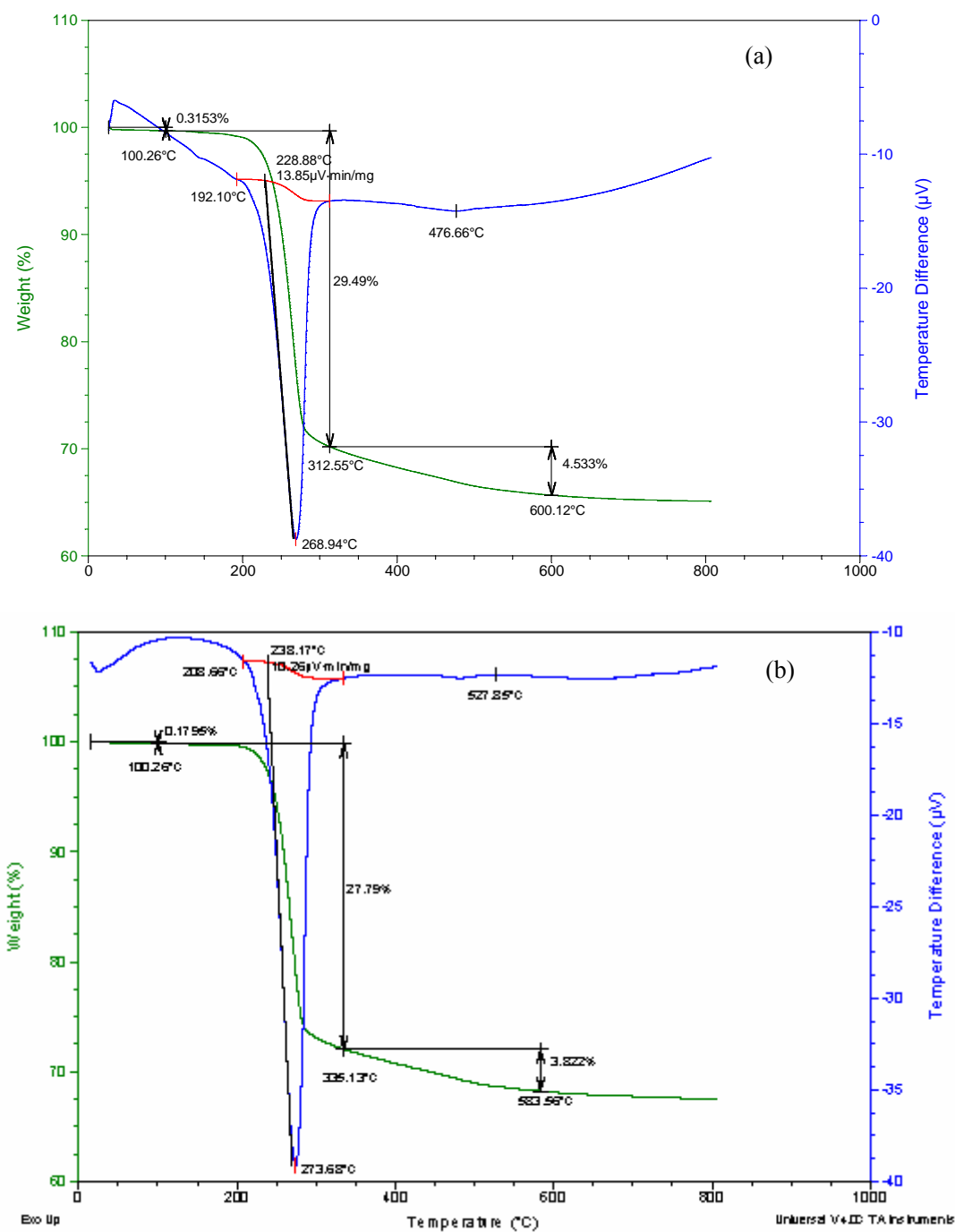
2.5.3 聚丙烯酸干法改性后 ATH 微粉的性能

以上的实验中发现磷酸干法处理后氢氧化铝微粉的热稳定性虽然有一定的提高, 但是粉体团聚严重, 吸油率增大了很多。从 2.5.1 研究可知, 聚丙烯酸表面处理可以提高氢氧化铝的热稳定性, 并且, 还有文献表明, 聚丙烯酸还可改善粉体的其它表面特性^[44,45]。因此, 以下实验选用磷酸、磷酸+聚丙烯酸的混合物、聚丙烯酸三种处理剂对氢氧化铝进行表面处理, 并重点对比了改性剂中聚丙烯酸对改性氢氧化铝热稳定性、形貌和吸油率的影响。以下的实验中, 样品的制备方法同氢氧化铝磷酸干法改性的操作相同, 即分别取磷酸、聚丙烯酸、磷酸+聚丙烯酸的混合物 (质量比 1: 1) 2.5g, 加入到去离子水中配 12.5ml 成溶液。将氢氧化铝干粉 50g 加入到万能粉碎剂的反应室内, 把配好的表面改性剂溶液用注射器分 5 次喷散到氢氧化铝中, 每次喷散完后立即开机粉碎并控制时间, 粉碎结束后, 将所得的粉料放到烘箱中烘干, 即为样品。

[1] 改性处理后氢氧化铝的热重分析

图 2-8 为改性处理前后粉体的 DSC-TGA 曲线。从图中可以看出改性前后氢氧化铝的失重曲线形状没有改变, 初始失水温度都有不同程度的提高, 其中用磷酸单独改性的氢氧

化铝产品的初始失水温度最高;由磷酸+聚丙烯酸的混合物处理的产品的初始失水温度次之,达到 203℃;聚丙烯酸处理的产品的初始失水温度提高不显著,只有 200℃。出现这些现象的原因可能是:磷酸与氢氧化铝反应可生成磷酸二氢铝,磷酸铝等化合物,这些物质热稳定性好,干燥后致密性好,而聚丙烯酸和氢氧化铝的作用形成的有机包覆层不如磷酸改性形成的磷酸二氢铝包覆层致密坚固,因此用磷酸+聚丙烯酸的混合物、聚丙烯酸改性氢氧化铝时,所得的氢氧化铝的产品热稳定性低于磷酸单独改性产品的。



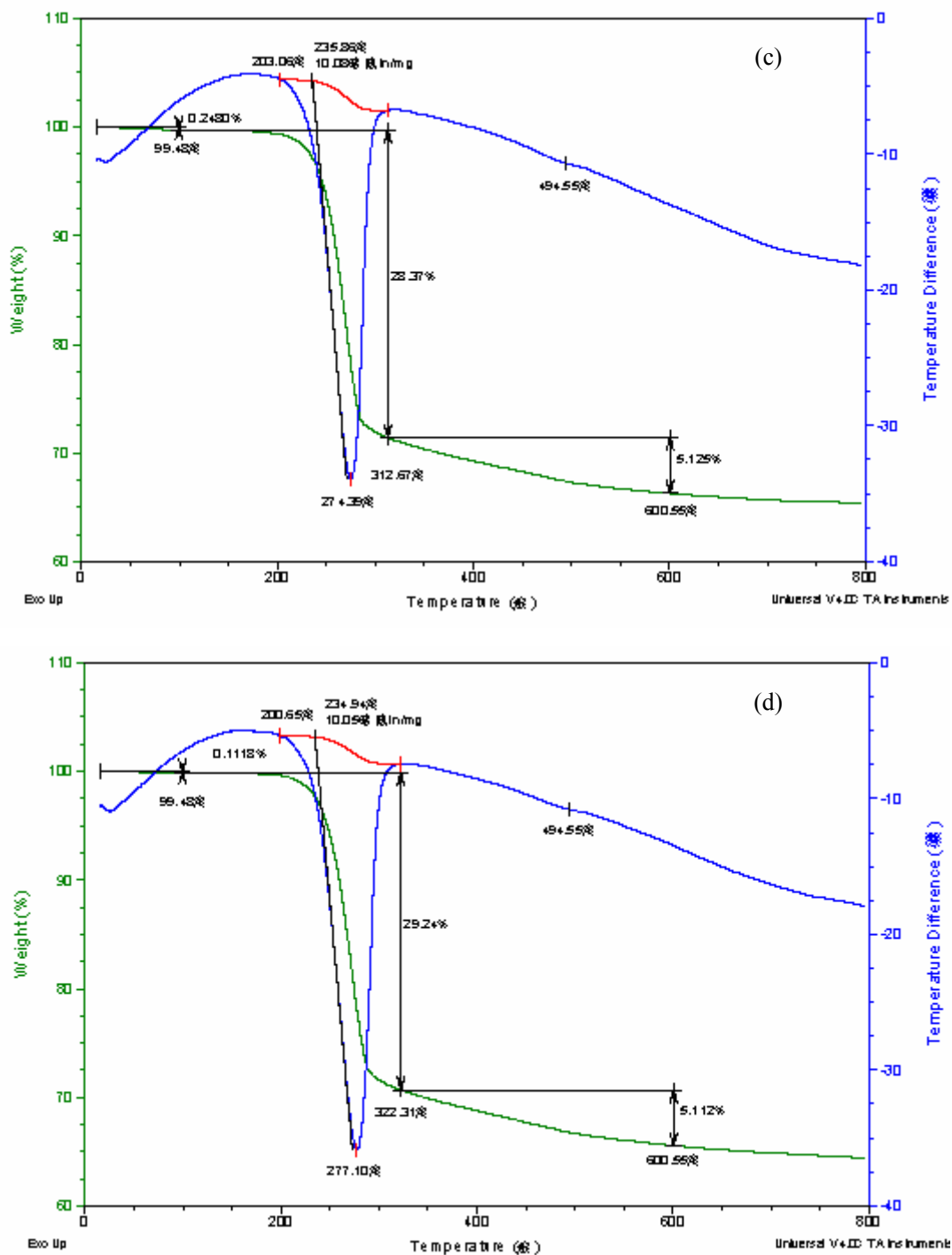


图 2-8 改性处理前后粉体的 DSC-TGA 曲线

(a) H-WF-1; (b) 磷酸处理; (c) 磷酸+聚丙烯酸混合物处理 (d) 聚丙烯酸处理

[2] 改性处理后氢氧化铝的粒度与形貌

图 2-9 为改性处理前后粉体的 SEM 照片, 从图中可以看出, 经过改性处理后, 氢氧化铝粒径均有不同程度的增大, 并且磷酸表面处理的氢氧化铝团聚严重, 磷酸+聚丙烯酸混合物处理后的次之。出现这些现象的原因是, 磷酸与氢氧化铝可以形成的磷酸二氢铝是

粘稠状的液体^[42]，可以将氢氧化铝颗粒粘结在一起，干燥后形成团聚大颗粒，当改性剂中有磷酸存在时，就会有磷酸二氢铝类物质的生成，团聚程度与磷酸二氢铝的量有关，磷酸二氢铝多则团聚严重。当用聚丙烯酸改性处理时，氢氧化铝的粒径有所增大，可能因为聚丙烯酸可以和氢氧化铝发生多种作用，包覆在氢氧化铝表面而致。

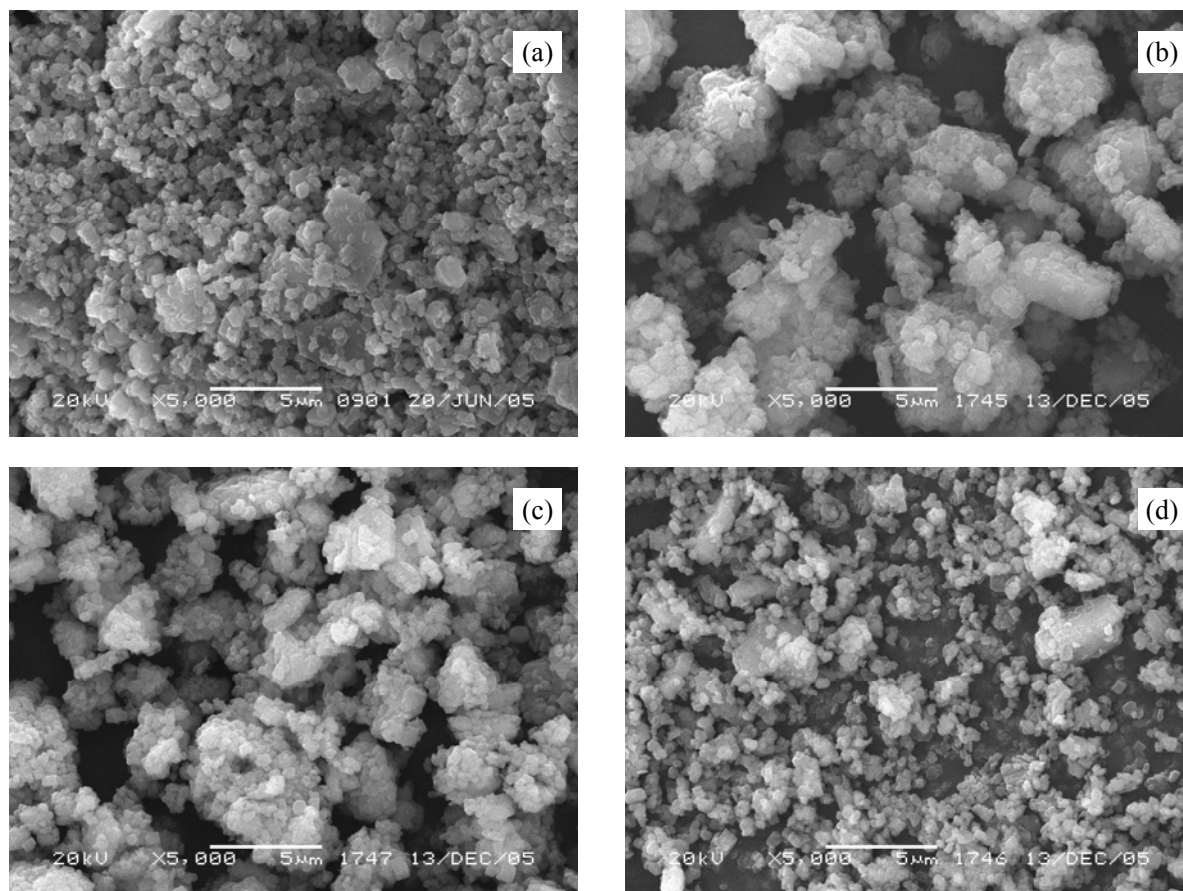


图 2-9 处理前后氢氧化铝粉体的 SEM 照片

(a) H-WF-1; (b) 磷酸处理; (c) 磷酸+聚丙烯酸处理 (d) 聚丙烯酸处理

[3] 改性处理后氢氧化铝的吸油率

表 2-1 为所测得的改性前后氢氧化铝的吸油率，从中看出：改性剂中含有磷酸时吸油率较大，单独用聚丙烯酸所得的氢氧化铝产品的吸油率略小于原样。氢氧化铝的吸油率是由氢氧化铝聚集体空隙容积所决定的，从扫描电镜图中看出当改性剂中含有磷酸时，改性所得的产品团聚严重，形成二次团聚的大颗粒，二次颗粒表面粗糙不平，甚至有尖锐的突起，颗粒间的空隙以明显增大，并且磷酸量多时二次颗粒较大，颗粒间的间隙也大，因此磷酸改性所得的产品的吸油率增大不少。用聚丙烯酸改性处理时所得氢氧化铝微粉的表面相对光滑，这应该是使得其吸油率低的一个重要因素，当然，改性剂——聚丙烯酸为有机物这一特征可能也是导致该种改性粉体吸油率低的另一个原因。

表 2-1 改性前后氢氧化铝的吸油率

	H-WF-1	磷酸处理	磷酸+聚丙烯酸处理	聚丙烯酸处理
吸油率 (ml/100g)	44	74	65	41

通过以上的实验发现：磷酸单独改性所得产品的热稳定性最好，起始失水温度达到了 208℃，然而其粒径最大，吸油率最高；聚丙烯酸改性处理后的氢氧化铝的热稳定性有一定的提高，初始失水温度也达到了 200℃，并且其吸油率还略有降低。用磷酸+聚丙烯酸的混合物改性处理时，氢氧化铝的初始失水温度可达到 203℃。

2.6 本章小结

本章采用干法改性来提高氢氧化铝的热稳定性，分别研究了选取磷酸、磷酸+聚丙烯酸、聚丙烯酸作为改性剂所得样品的热稳定性、粒度形貌和吸油率，主要的实验结果如下：

1、磷酸干法改性处理可提高氢氧化铝的热稳定性，实验中发现随着磷酸量、磷酸溶液体积的增大，粉碎时间的延长有利于氢氧化铝热稳定性的提高；

2、磷酸干法改性工艺中，当反应条件为：磷酸/氢氧化铝为 5wt%，改性剂浓度为 0.2g/ml，高速混料时间为 10min 时，所得产品的初始失水温度可从 192℃提高到 208℃，但改性后粉体粒径明显变粗，团聚严重，吸油率由原样的 44ml 蓖麻油/100g 氢氧化铝增大到了 74ml 蓖麻油/100g 氢氧化铝。

3、同磷酸干法改性氢氧化铝相比，聚丙烯酸作为改性剂的干法处理同样可使氢氧化铝的初始失水温度由 192℃提高到 200℃，并且改性粉体的吸油率（41ml 蓖麻油/100g 氢氧化铝）还低于原样；当将磷酸与聚丙烯酸按 1：1（质量比）配制成的改性剂对氢氧化铝实施干法改性处理时，改性粉体的起始失水温度可提高到 203℃以上，且其粒径和吸油率均较用净磷酸处理后的产品低。

4、从产品的初始失水温度、团聚程度、粒径和吸油率的变化情况综合来看，干法表面处理有待改善。

第三章 氢氧化铝滤饼湿法改性剂的选择

3.1 引言

上一章研究表明，干法改性对氢氧化铝热稳定性有一定程度的改善，但采用磷酸类改性剂时，很容易导致粉体团聚以及吸油率增大等缺陷；为了进一步提高氢氧化铝的热稳定性，也使改性工艺能与目前氢氧化铝生产实践相衔接，对氢氧化铝滤饼改性工艺的研究很有必要，湿法改性工艺对氢氧化铝滤饼是比较合适的，而改性剂的选择对改性的结果影响巨大。因此，本章的研究将围绕氢氧化铝滤饼的湿法改性剂的选择展开。

3.2 实验部分

3.2.1 实验流程

氢氧化铝滤饼表面处理工艺流程如图 3-1 所示，氢氧化铝滤饼的烘干制度为：在 120℃ 下烘干 12h。

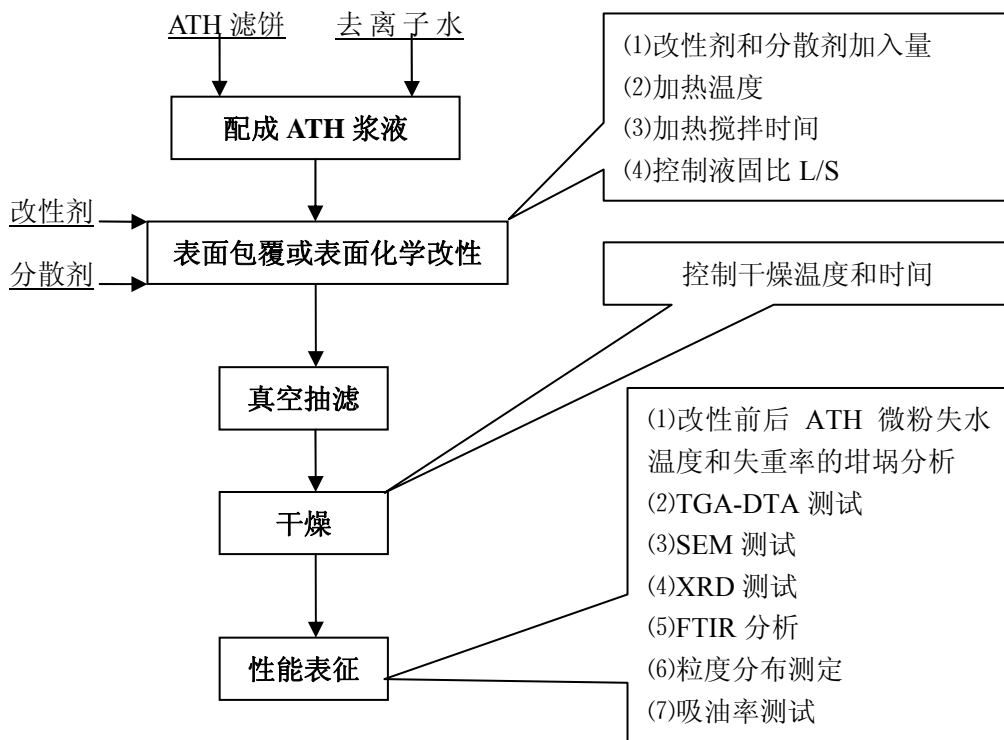


图 3-1 氢氧化铝滤饼表面处理工艺流程

3.2.2 实验原理

本章采用的湿法改性包括在粉末表面的液相包覆改性及在氢氧化铝颗粒表面发生化学反应生成包覆层的化学反应改性两种。

(1) 本部分所用的液相包覆改性指的是采用无机盐溶胶-凝胶法处理氢氧化铝滤饼。具体过程为：首先制备出拟薄水铝石和磷酸二氢铝 $[\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3]$ 溶胶，然后与氢氧化铝滤饼浆液混合，加热并搅拌，最后得到具有一定包覆量的氢氧化铝粉体。

(2) 本部分采用的化学反应改性的实质是，使含 P 或含 P、N 改性剂与氢氧化铝颗粒进行表面反应，使氢氧化铝颗粒表面形成一层或多层复合阻燃膜，从而达到提高氢氧化铝热稳定性的目的。如磷酸与氢氧化铝进行反应时，可在氢氧化铝颗粒表面生成 P-Al-O 复合阻燃膜层；磷酸二氢铵（MAP）在氢氧化铝表面发生化学作用时，在氢氧化铝颗粒表面会形成 P-Al-O-N 复合膜层，这种复合阻燃膜层具有立体网状结构，从而可提高氢氧化铝失水温度和热稳定性。

3.2.3 部分改性剂的制备

(1) 拟薄水铝石溶胶的制备

用碳化法制备拟薄水铝石溶胶。先配制含 Al_2O_3 浓度 60g/L 的铝酸钠溶液，然后通入浓度为 35% 的二氧化碳，在 45℃ 制成溶胶后使用。

(2) 磷酸二氢铝胶体的制备

将氢氧化铝 $[\text{Al}(\text{OH})_3]$ 与磷酸 (H_3PO_4) 按摩尔比 1: 3 反应制得。其搅拌反应温度控制在 110℃ 左右，所制得磷酸二氢铝溶胶备用。

3.3 结果与讨论

3.3.1 液相包覆改性处理氢氧化铝的性能研究

本部分主要考察了拟薄水铝石和磷酸二氢铝溶胶对氢氧化铝的表面包覆改性效果。

改性样品的制备：在含 10wt% 拟薄水铝石胶体或磷酸二氢铝胶体的溶液中，加入氢氧化铝滤饼，液固比控制在 5:1，并在 90℃ 下搅拌反应 90min 后抽滤，用温水洗涤四次，在 120℃ 干燥 12h。然后对所获得的样品在 205℃ 下进行热重率的坍塌分析。另外，本实验还研究了在样品制备过程中加入磷酸、三聚氰胺、磷酸及三聚氰胺等改性剂对氢氧化铝微粉性能的影响，这些改性剂的加入量为滤饼干质量的 5%。为了表示和作图的方便，各种物质用字母代替，拟薄水铝石胶体、磷酸、三聚氰胺、磷酸二氢铝胶体和未改性氢氧化铝滤饼分别简写 A、P、N、PA 和 O。测得样品的失重结果如表 3-1 和图 3-2 中所示。通

过分析图表可知：

表 3-1 几种液相包覆改性后的氢氧化铝的失重率对比

改性剂种类	坩埚重 / g	处理前总重 / g	处理后总重 / g	失重率 / %
拟薄水铝石胶体	12.4561	14.4533	14.4377	0.78
拟薄水铝石胶体+磷酸	12.7634	14.7601	14.7411	0.95
拟薄水铝石胶体+三聚氰胺	13.2676	15.2654	15.2508	0.73
拟薄水铝石胶体+磷酸+三聚氰胺	12.0966	14.0935	14.0771	0.82
磷酸	13.1300	15.1297	15.1213	0.42
磷酸+三聚氰胺	13.2453	15.2435	15.2299	0.68
磷酸二氢铝胶体	13.2311	15.2298	15.2148	0.75
磷酸二氢铝胶体+磷酸	13.4897	15.4869	15.4731	0.69
磷酸二氢铝胶体+三聚氰胺	11.7657	13.7622	13.7482	0.70
磷酸二氢铝胶体+磷酸+三聚氰胺	13.0954	15.0934	15.0794	0.70
未改性氢氧化铝滤饼	12.2659	14.2643	14.2399	0.98

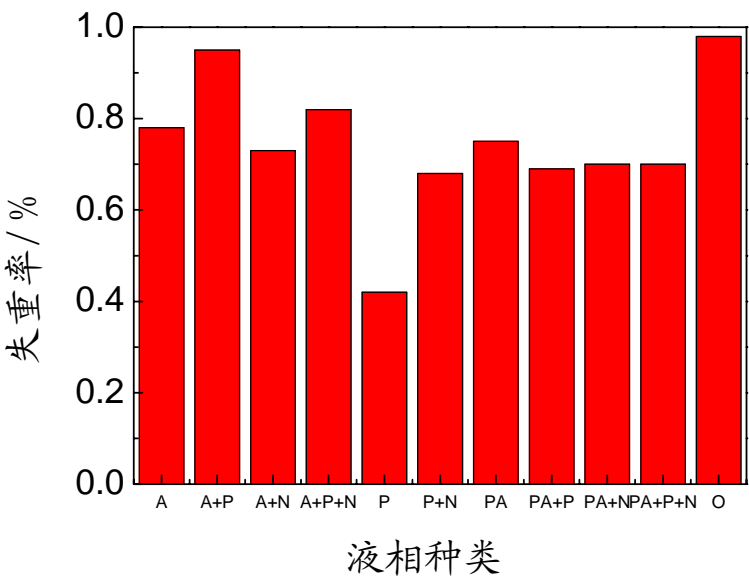


图 3-2 几种液相包覆改性后氢氧化铝的失重率

- (1)与原样比较,磷酸二氢铝胶体和拟薄水铝石胶体对氢氧化铝表面包覆改性都有一定的效果。其中磷酸二氢铝胶体对氢氧化铝的处理效果要稍好于拟薄水铝石胶体,前者可使氢氧化铝的失重率降低 0.23%, 后者可使氢氧化铝的失重率降低 0.20%;
- (2)磷酸二氢铝与拟薄水铝石溶胶对氢氧化铝表面包覆改性时,磷酸、三聚氰胺、磷酸加三聚氰胺等改性剂的同时加入对氢氧化铝的热稳定性有一定的影响。与单纯采用磷酸二

氢铝胶体比较,三聚氰胺等改性剂的同时使用可使氢氧化铝的失重率略微降低;与单纯采用拟薄水铝石胶体改性相比较,添加三聚氰胺也可使氢氧化铝的失重率降低 0.05%,但是磷酸、磷酸+三聚氰胺等改性剂的加入反而使氢氧化铝的失重率分别增加 0.17%和 0.04%。这说明磷酸对氢氧化铝表面磷酸二氢铝胶体包覆改性有促进作用,三聚氰胺对氢氧化铝表面拟薄水铝石胶体包覆改性有促进作用;

(3)与采用拟薄水铝石胶体或磷酸二氢铝胶体对氢氧化铝表面包覆改性相比,单纯采用磷酸或磷酸+三聚氰胺效果更明显。与原样比较,采用磷酸对氢氧化铝滤饼进行处理后,可使氢氧化铝的失重率降低 0.56%,采用磷酸+三聚氰胺对氢氧化铝滤饼进行处理也可使氢氧化铝的失重率降低 0.30%。这说明单纯采用磷酸对氢氧化铝滤饼进行处理时效果相对较好,其原因是磷酸在氢氧化铝表面进行的是化学改性作用,在氢氧化铝颗粒表面生成了 P-Al-O 复合阻燃膜层,提高了氢氧化铝的初始失水温度;

(4)由于液相包覆改性需要胶体溶液的制备,与表面直接化学改性相比在工艺上有一定的复杂性;而且对氢氧化铝表面包覆改性效果不如磷酸等对氢氧化铝表面化学改性效果好。因此,本研究排除了液相包覆改性,而选择对氢氧化铝表面直接化学改性这种方法。

3.3.2 几种常见酸表面化学改性氢氧化铝的性能研究

由 3.3.1 节分析可知,单纯采用磷酸对氢氧化铝滤饼进行处理,可降低氢氧化铝的失重率,但还不能说明它就是最好的改性剂,因此有必要考察几种常见酸对氢氧化铝滤饼的表面化学改性效果。实验以磷酸对氢氧化铝处理结果为对比目标,采用同上的实验方法,分别考查了磷酸、草酸、酒石酸、硼酸以及它们加三聚氰胺的综合改性效果。为了表示和作图的方便,各种物质用字母表示,磷酸、草酸、酒石酸、硼酸、三聚氰胺和未改性氢氧化铝滤饼分别用 P、C2、C4、B、N 和 O 表示。结果如表 3-2 和图 3-3 中所示,通过分析图表可知:

(1)与未改性氢氧化铝滤饼原样比较,采用磷酸、草酸、酒石酸、硼酸对氢氧化铝表面化学改性都有一定的效果,使氢氧化铝的失重率降低一半左右。除磷酸之外,酒石酸的处理效果相对较好,但是酒石酸处理后的氢氧化铝在干燥时有变黄现象,可能是微量酒石酸分解所造成的;

(2)与单纯酸对氢氧化铝的表面处理效果相比,三聚氰胺与草酸同时加入可使氢氧化铝的失重率降低 0.38%;而三聚氰胺在磷酸、酒石酸、硼酸处理氢氧化铝时却起反作用,反而使氢氧化铝的失重率不同程度地增加;

(3)比较改性后的氢氧化铝失重率数据可以看出,磷酸或草酸+三聚氰胺这两种改性剂对氢氧化铝的改性效果相对较好。

表 3-2 几种常见酸化学改性后的氢氧化铝失重率对比

改性剂种类	坩埚重 / g	轻烧前总重 / g	轻烧后总重 / g	失重率 / %
磷酸	-	-	-	0.42
草酸	12.0954	14.0963	14.0831	0.66
硼酸	13.2310	15.2321	15.2171	0.75
酒石酸	12.1317	14.1325	14.1201	0.62
磷酸+三聚氰胺	13.2453	15.2435	15.2299	0.68
草酸+三聚氰胺	11.7657	13.7668	13.7548	0.60
酒石酸+三聚氰胺	12.0962	14.0972	14.0830	0.71
硼酸+三聚氰胺	13.2680	15.2693	15.2535	0.79
未改性氢氧化铝滤饼	12.2659	14.2643	14.2399	0.98

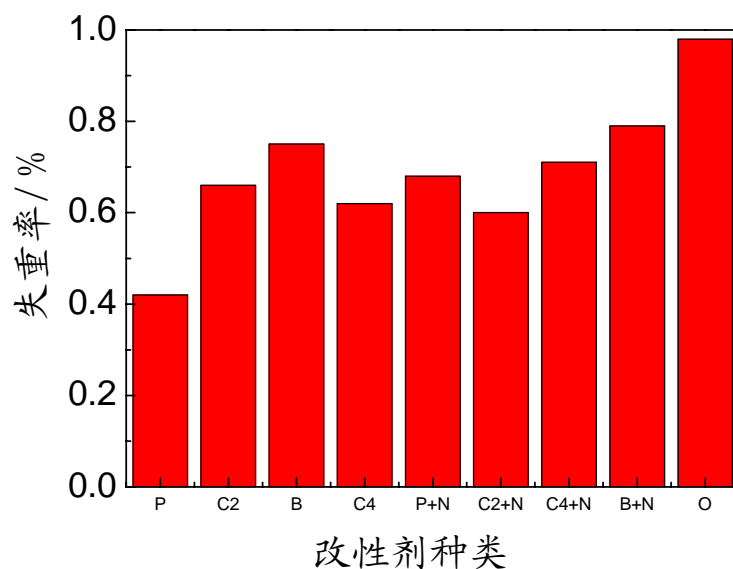


图 3-3 几种常见酸化学改性后氢氧化铝的失重率

图 3-4~图 3-6 分别为氢氧化铝滤饼干燥样及用磷酸与草酸+三聚氰胺改性后氢氧化铝的热重分析曲线，其相应的热分析基本数据列于表 3-3 中。从图表中可以发现：与氢氧化铝微粉 H-WF-1（见图 2-11）和氢氧化铝滤饼干燥样相比，磷酸或草酸加三聚氰胺改性后的氢氧化铝初始失水温度已提高到了 200℃左右，热分解温度达到了 230℃以上，主吸热峰温度也有所提高，但热稳定性仍然不太理想，因此，有必要在其它改性剂的选择上作进一步研究。

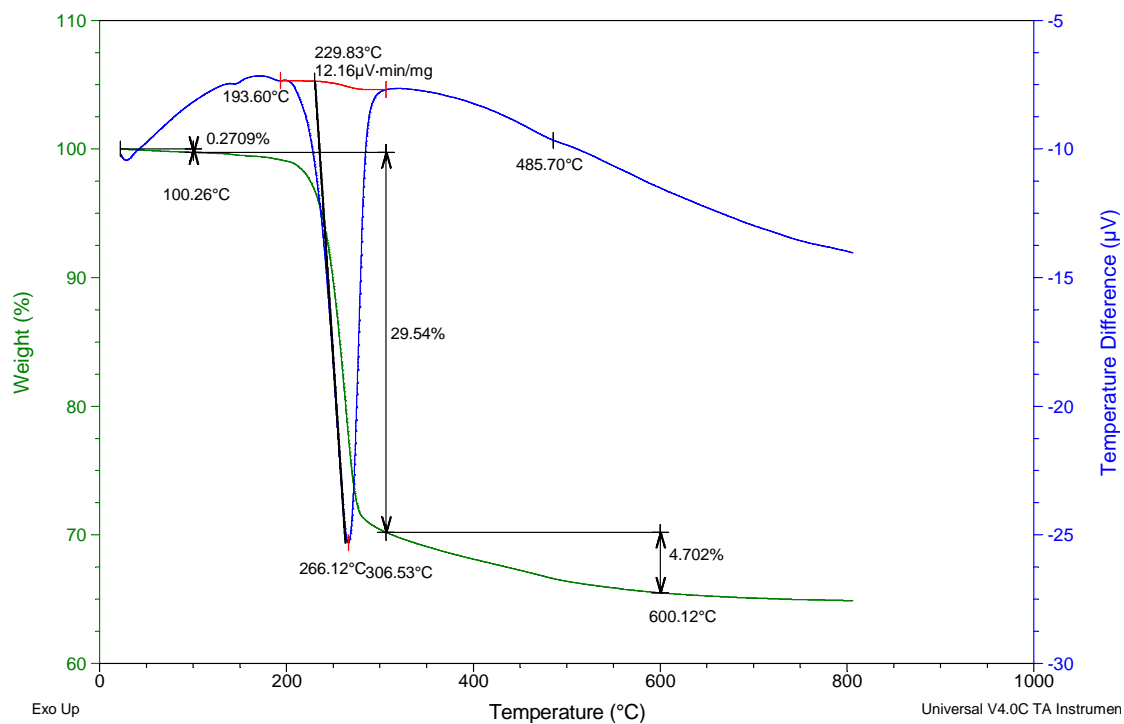


图 3-4 氢氧化铝滤饼的 DSC-TGA 曲线

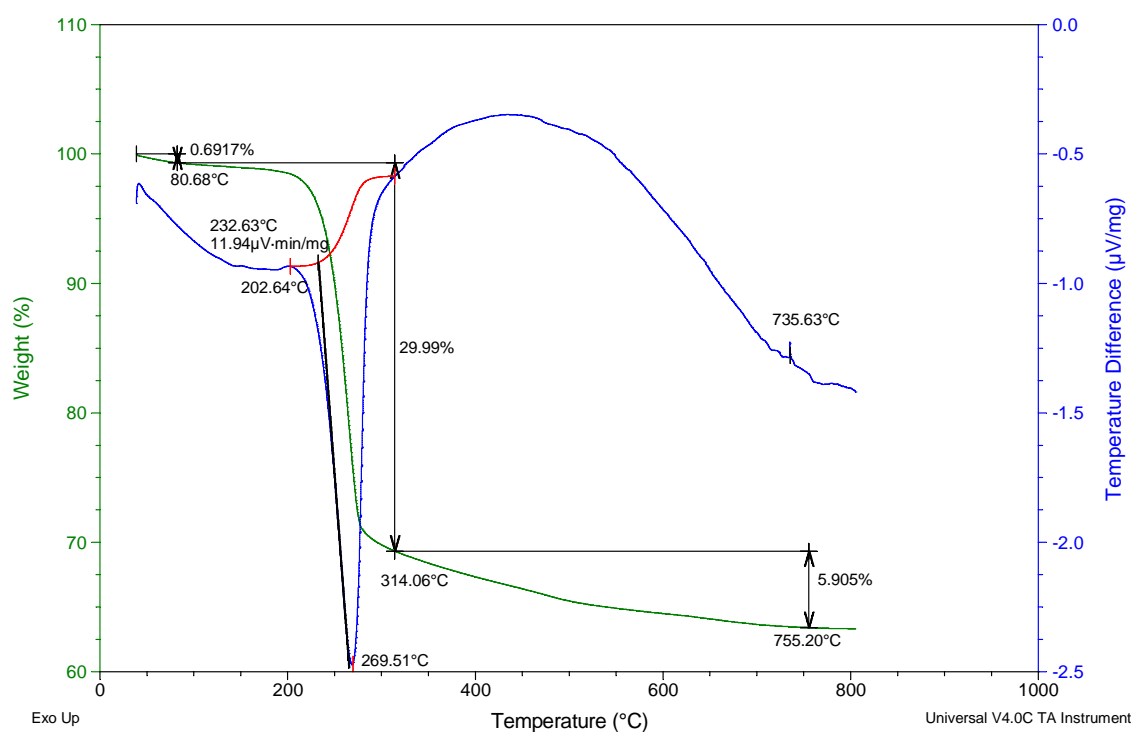


图 3-5 单纯采用磷酸改性后氢氧化铝的 DSC-TGA 曲线

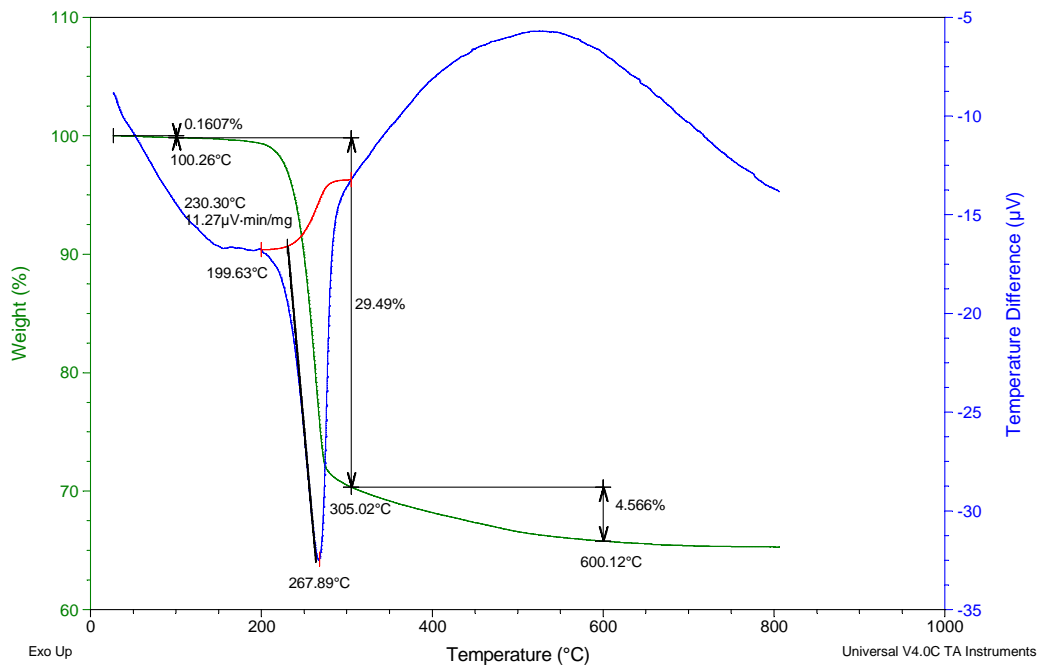


图 3-6 草酸加三聚氰胺改性后氢氧化铝的 DSC-TGA 曲线

表 3-3 磷酸或草酸加三聚氰胺改性后的氢氧化铝样品热分析结果

试样	初始失水 温度/℃	热分解 温度/℃	吸热峰 温度/℃	100℃前 失重率/%	100~600℃总 失重率/%
氢氧化铝滤饼 干燥样	193.60	229.83	266.12	0.2709	34.24
磷酸改性后的氢 氧化铝	202.64	232.79	270.90	0.2604	34.03
草酸+三聚氰胺 改性	199.63	230.30	267.89	0.1607	34.06

3.3.3 磷酸二氢铵类改性剂对氢氧化铝热稳定性的影响

与未改性氢氧化铝滤饼原样比较,磷酸处理样在 205℃下的失重率降低了 0.56%,即降低了一半多。磷酸改性后的氢氧化铝初始失水温度可以提高到 200℃以上,但氢氧化铝的热稳定性仍有待进一步提高。

前面的研究表明,在酸性体系中氢氧化铝和磷酸或磷酸盐可以反应生成磷酸铝,如果条件控制得当,在氢氧化铝表面可以形成均一的 P-Al-O 复合阻燃膜层。考虑到磷酸二

氢铵在防火涂料中可用作阻燃剂和膨胀催化剂,并且磷酸二氢铵水溶液呈酸性,与磷酸类似而含有 $[\text{H}_2\text{PO}_4^-]$ 离子,特别是还含有可以与高聚物良好相容性的 N 原子。因此,本节将重点研究磷酸二氢铵对氢氧化铝的改性作用,希望磷酸二氢铵能在氢氧化铝表面发生化学作用形成具有立体网状结构的 P-Al-O-N 复合膜,从而达到提高氢氧化铝初始失水温度和热稳定性的目的。

在这种理论思想指导下,我们选用了磷酸二氢铵($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$)以及甘油、三聚氰胺、磷酸、草酸、硼酸等复合试剂对氢氧化铝滤饼进行表面化学改性。实验也以磷酸对氢氧化铝处理结果为参比对象,采用同样的实验方法和条件,分别采用磷酸二氢铵、磷酸二氢铵+甘油、磷酸二氢铵+三聚氰胺、磷酸二氢铵+三聚氰胺+甘油、以及磷酸二氢铵与磷酸、草酸、硼酸等所形成的复合改性剂对氢氧化铝进行改性。

为了表示和作图的方便,各种物质用字母代替,磷酸、磷酸二氢铵、甘油、三聚氰胺、草酸、硼酸和未改性氢氧化铝滤饼分别用 P、NP、C3、N、C2、B 和 O 代替。改性后氢氧化铝试样的失重率分析结果表 3-4 图 3-7 所示。根据图表中数据分析可知:

表 3-4 磷酸二氢铵及其复合试剂改性后的氢氧化铝失重率对比

改性剂种类	坩埚重/g	处理前总重/g	处理后总重/g	失重率/%
磷酸	-	-	-	0.42
磷酸二氢铵	13.2666	15.2653	15.2589	0.32
磷酸二氢铵+甘油	12.0959	14.0941	14.0871	0.35
磷酸二氢铵+三聚氰胺	13.2634	15.2618	15.2506	0.56
磷酸二氢铵+三聚氰胺+甘油	13.1288	15.1270	15.1178	0.46
磷酸二氢铵+磷酸	13.1304	15.1292	15.1212	0.40
磷酸二氢铵+草酸	11.7650	13.7654	13.7566	0.44
磷酸二氢铵+硼酸	13.4897	15.4905	15.4777	0.64
未改性氢氧化铝滤饼	12.2659	14.2643	14.2399	0.98

(1)与未改性氢氧化铝滤饼原样比较,磷酸二氢铵及其复合试剂改性后的氢氧化铝在 205℃下的失重率明显降低,特别是磷酸二氢铵、磷酸二氢铵+甘油这两种试剂效果最明显,改性后的氢氧化铝失重率已减少三分之二左右。

(2)与磷酸处理后的氢氧化铝相比,磷酸二氢铵及其复合试剂改性后的氢氧化铝在 205℃下的失重率也有不同程度的降低,其中磷酸二氢铵、磷酸二氢铵+甘油这两种试剂改性后的氢氧化铝在 205℃下的失重率分别只有 0.32%和 0.35%,比磷酸处理样品的失重

率还低 0.10%和 0.07%。

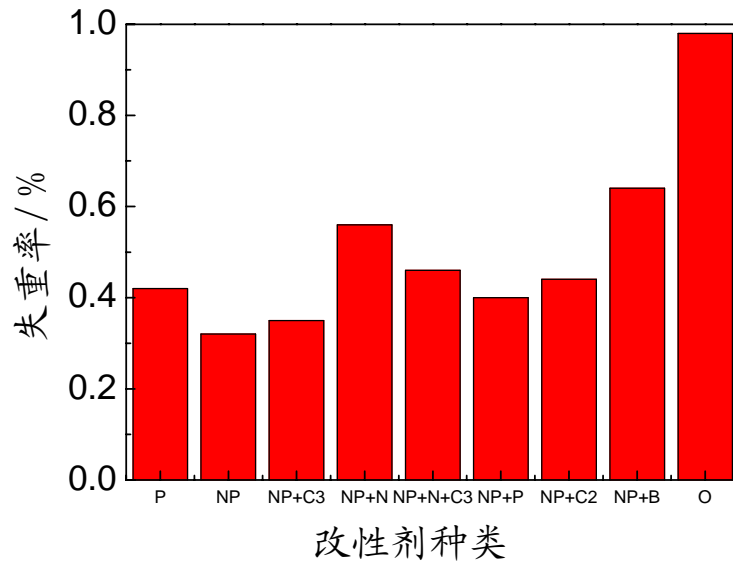


图 3-7 磷酸二氢铵及其复合试剂改性后氢氧化铝的失重率

为了验证坩埚失重分析法的实验结果，我们对用磷酸二氢铵、磷酸二氢铵+甘油这两种试剂改性后的氢氧化铝进行了差热分析，差热曲线结果如图 3-8 与图 3-9 所示。这两个试样与滤饼干燥样的热分析基本数据列于表 3-5 中。分析图、表可知：

(1)与氢氧化铝滤饼干燥样相比，MAP 或 MAP+甘油改性后的氢氧化铝初始失水温度已提高到了 208℃以上，其中前者已达到了 213℃左右；热分解温度已超过了 231℃，吸热峰温度也有所提高，其中 MAP 改性后氢氧化铝的吸热峰温度已提高到了 271℃左右。

表 3-5 MAP 或 MAP+甘油改性后的氢氧化铝样品热分析结果

试 样	初始失水 温度/℃	热分解 温度/℃	吸热峰温度 /℃	100℃前 失重率/%	100~600℃ 总失重率/%
MAP 改性后的氢氧化铝	213.18	234.73	271.03	0.2455	34.078
MAP+甘油 改性后的氢氧化铝	208.66	231.80	268.60	0.3829	33.626
氢氧化铝滤饼 干燥样	193.60	229.83	266.12	0.2709	34.242

(2)与氢氧化铝微粉 H-WF-1 和氢氧化铝滤饼干燥样相比，这两种改性后的氢氧化铝初始失水温度都有不同程度地提高，并已超过了 205℃这一研究目标；MAP 与 MAP+甘

油这两种改性剂之间相比较,前者对氢氧化铝的改性效果要好,这主要表现在初始失水温度和热分解温度高,且附着水含量低,100~600℃之间的总失重率也相对较高。

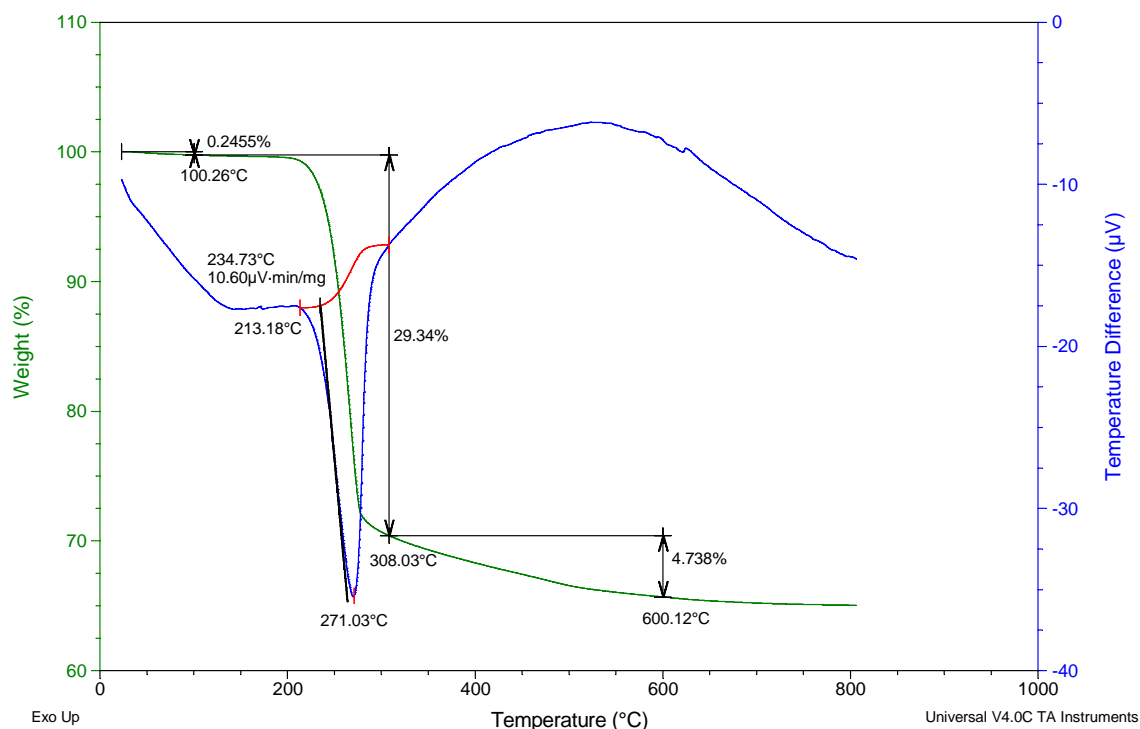


图 3-8 磷酸二氢铵改性后氢氧化铝的 DSC-TGA 曲线

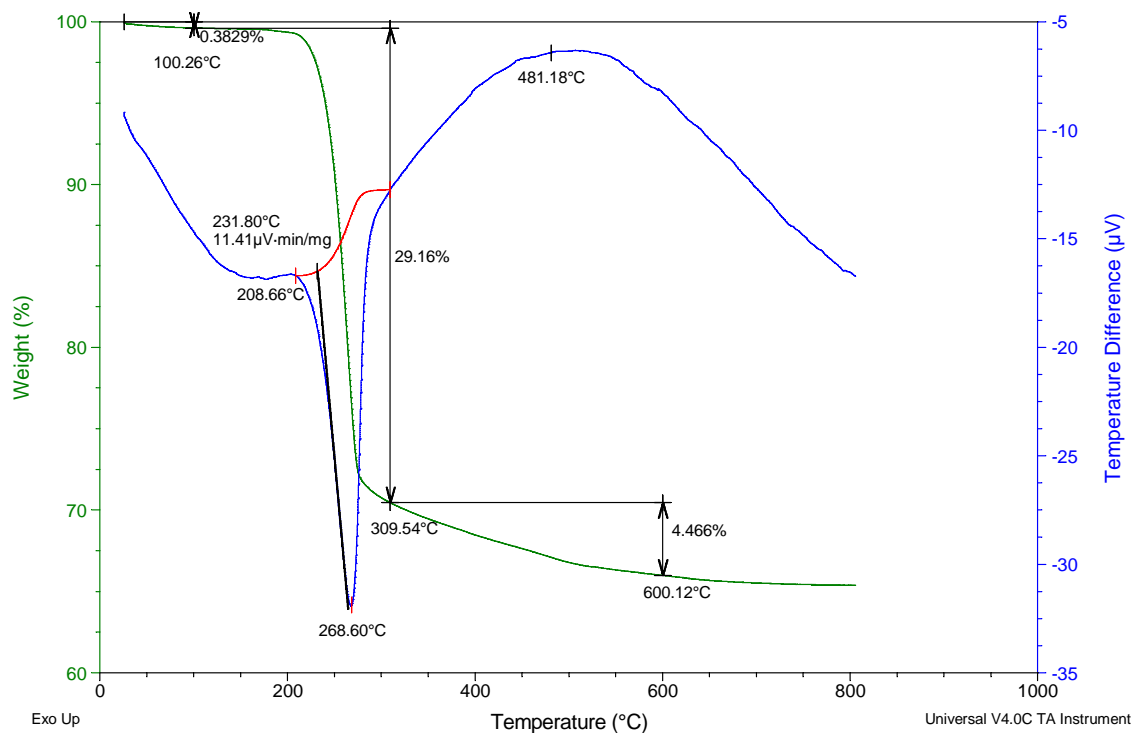


图 3-9 磷酸二氢铵加甘油改性后氢氧化铝的 DSC-TGA 曲线

3.4 本章小结

本章对比了不同改性剂湿法改性处理提高氢氧化铝热稳定性的效果，实验结果表明：

1、拟薄水铝石和磷酸二氢铝溶胶对氢氧化铝表面包覆改性可以提高氢氧化铝的热稳定性，但改善效果不太显著，且改性工艺复杂。

2、采用磷酸对氢氧化铝滤饼进行改性处理，能提高氢氧化铝的热稳定性，但距初始失水温度 205℃ 的目标仍有差距。

3、与 H-WF-1 微粉和氢氧化铝滤饼干燥样相比，磷酸二氢铵或磷酸二氢铵+甘油改性后氢氧化铝的初始失水温度均高于 205℃，但相对而言磷酸二氢铵要好些。

第四章 MAP 对 ATH 滤饼的表面化学改性工艺及相关机理分析

4.1 引言

上一章中研究了不同改性剂对氢氧化铝滤饼湿法改性的效果,研究表明磷酸二氢铵或磷酸二氢铵+甘油改性后氢氧化铝的热稳定性有较大的提高。其初始失水温度提高了 15℃左右,已超过了 205℃这一研究目标,两者比较磷酸二氢铵改性效果更好。因此,本章将系统地研究不同因素对磷酸二氢铵改性氢氧化铝滤饼效果的影响,确定磷酸二氢铵改性氢氧化铝滤饼的工艺条件,并测试改性前后氢氧化铝的热稳定性、粒度和吸油率变化情况。

4.2 磷酸二氢铵对氢氧化铝滤饼的表面化学改性工艺研究

在氢氧化铝滤饼表面化学改性实验中必须考虑加热温度、搅拌时间和速度、MAP 的加入量、液固比 (L/S)、干燥温度和时间等诸多因素。为了确定这些因素和最佳改性工艺条件,首先进行单因素实验,考察各因素对 MAP 改性氢氧化铝时的影响范围和趋势,然后确定正交实验的因素和水平;并通过正交实验和验证实验来确定各因素综合最优水平;最后根据确定的改性工艺条件在实验室进行扩大实验。

4.2.1 单因素实验

(1) 加热温度的影响

称取 70g 氢氧化铝滤饼(含氢氧化铝 42g)加入 200ml 去离子水配成浆液,在搅拌状态下加入磷酸二氢铵溶液(MAP 加入量为 2.1g),液固比(质量比)控制在 5:1,分别在 30℃、50℃、70℃、90℃下搅拌反应 60min 后抽滤,用温水冲洗过滤四次,在 120℃干燥 12h。改性后氢氧化铝样品在 205℃下失重率测定结果如图 4-1 所示。该图表明:高温下获得的氢氧化铝样品失重率要低,改性效果相对较好;小于 50℃下操作对氢氧化铝失重率变化趋势的影响较大,大于 50℃下操作时氢氧化铝失重率变化平缓。这可能的原因是提高温度有利于加速氢氧化铝与磷酸二氢铵之间的反应,从而使氢氧化铝颗粒表面所形成的耐热铝盐厚且致密;另外温度的升高,溶液中粒子的运动加快,也有利于铝盐的晶化,从而得到致密、坚固的包覆层。因此,结合生产实际,加热温度可在 50~90℃范围内选择确定。

(2) 搅拌时间的影响。

称取 70g 氢氧化铝滤饼（含氢氧化铝 42g）加入 200ml 去离子水配成浆液，在搅拌状态下加入磷酸二氢铵溶液（磷酸二氢铵加入量为 2.1g），液固比（质量比）控制在 5:1，分别在 90℃ 下搅拌反应 30、60、90、120min 后抽滤，用温水冲洗过滤四次，在 120℃ 干燥 12h。对改性后的氢氧化铝样品在 205℃ 下进行失重率测定，结果如图 4-2 所示。该图表明：搅拌反应时间长短对氢氧化铝的失重率变化趋势的影响不大，当反应时间长时可获得失重率低的氢氧化铝，改性效果相对较好；但是反应时间长会影响生产效率。出现这些现象的可能原因是：随反应的进行，具有强耐热性的铝盐包覆层在氢氧化铝颗粒的表面逐渐形成，并随反应时间的延长，铝盐包覆层逐渐致密起来，最后出现了改性粉体的失重率逐渐降低、耐热性逐渐提高的现象；但当达到一定反应时间后，磷酸二氢根离子需克服已形成致密包覆层的扩散阻力，才能扩散到内层与氢氧化铝进一步反应生成耐热铝盐，并且穿过该致密包覆层的磷酸二氢根离子量不会太多，因而导致了进一步延长反应时间对失重率变化影响不是特别明显的结果。搅拌速度以能均匀搅动浆液为宜，实验过程中搅拌速度为 200 转/min。因此，搅拌反应时间可在 60~120min 范围内研究确定。

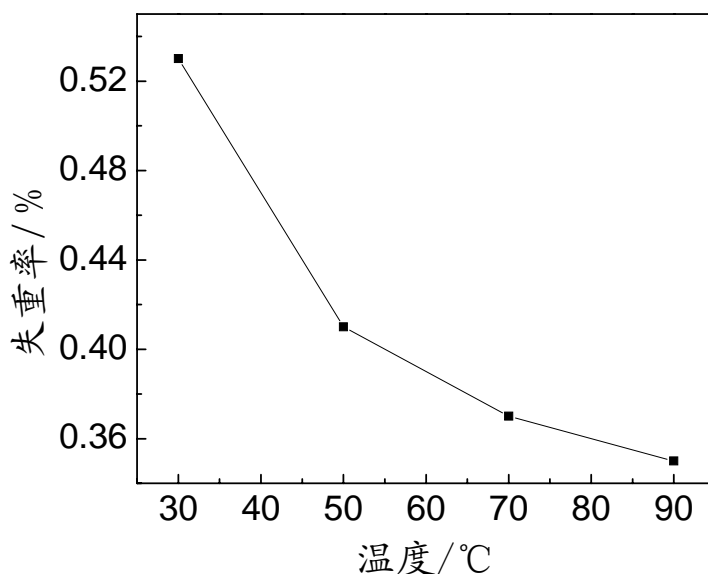


图 4-1 温度对 MAP 改性氢氧化铝失重率的影响

(3) MAP 添加量的影响。

同样称取 70g 氢氧化铝滤饼（含氢氧化铝 42g）加入 200ml 去离子水配成浆液，在搅拌状态下分别加入不同浓度的磷酸二氢铵溶液，其中磷酸二氢铵加入量分别为 0.42g、1.26g、2.10g、2.94g，相当于氢氧化铝的 1%、3%、5%、7%。液固比（质量比）控制在 5:1，分别在 90℃ 下搅拌反应 90min 后抽滤，用温水冲洗过滤四次，在 120℃ 干燥 12h。对改性后的氢氧化铝样品在 205℃ 下进行失重率测定，结果如图 4-3 所示。分析该图表明：随着磷酸二氢铵添加量的增加，所获得的氢氧化铝样品失重率降低，改性效果变好；当磷酸二氢铵添加量大于 3% 时，才能有更好的改性效果，但是对氢氧化铝失重率变化趋势的

影响变小。这可能的原因是：在同样的反应时间与反应温度条件下，磷酸二氢铵浓度的提高有利于促进氢氧化铝表面耐热铝盐层的形成、增厚以及致密化，从而使得高磷酸二氢铵浓度下所得粉体的失重率降低、热稳定性提高。因此，磷酸二氢铵添加量可在 3%~7% 之间研究确定。

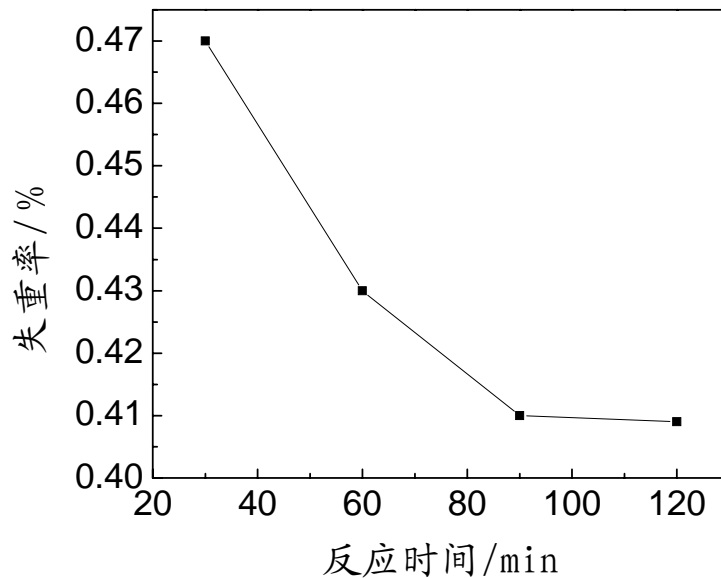


图 4-2 搅拌反应时间对 MAP 改性氢氧化铝失重率的影响

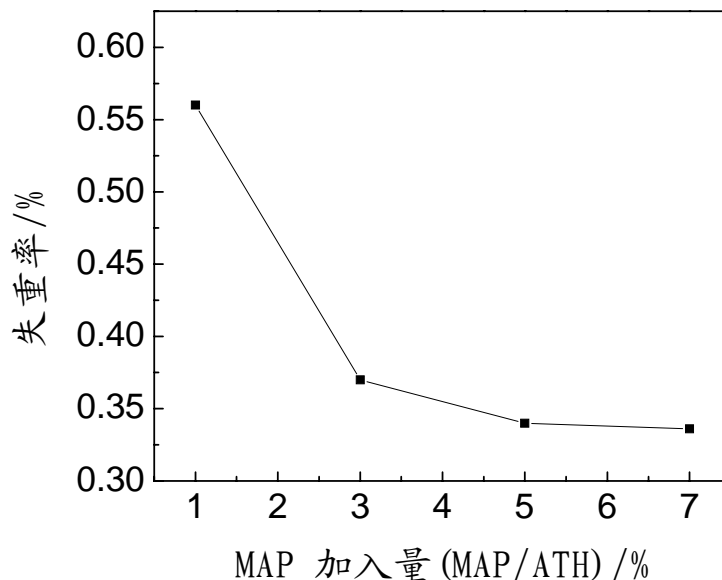


图 4-3 MAP 添加量对 MAP 改性氢氧化铝失重率的影响

(4) 料浆液固比 (L/S) 的影响。

称取 70g 氢氧化铝滤饼（含氢氧化铝 42g）加到去离子水中，配成不同液固比（质量比）的浆液，在 90℃ 下搅拌状态加入磷酸二氢铵溶液（磷酸二氢铵加入量为 2.1g），料浆液固比分别控制在 2、3、4、5，在搅拌反应 90min 后抽滤，用温水冲洗过滤四次，在 120℃

干燥 12h。对改性后的氢氧化铝样品在 205℃ 下进行失重率测定，结果如图 4-4 所示。分析该图表明：料浆液固比（L/S）大小对氢氧化铝的失重率变化趋势的影响不大；实验操作过程中发现，当料浆液固比（L/S）小于 3 时，滤液减少，磷酸二氢铵的流失也相应减少，但氢氧化铝料浆不容易分散，实际操作困难。因此，结合生产实际，料浆液固比控制在 3~5 范围内为宜。

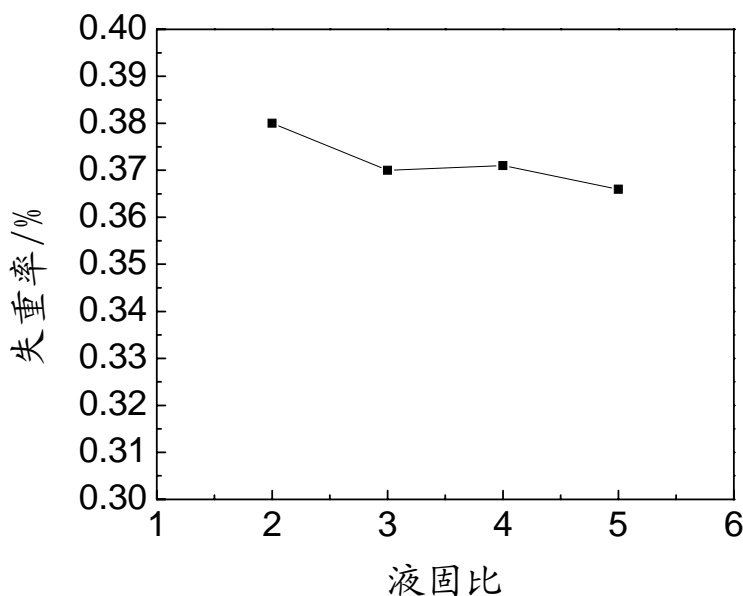


图 4-4 料浆液固比对 MAP 改性氢氧化铝失重率的影响

4.2.2 正交实验

由于磷酸二氢铵改性氢氧化铝过程中的影响因素较多，而单因素实验主要考察的是各因素的影响范围和趋势，不能确定各因素组合在一起的较优水平条件，即最佳组合工艺条件。因此，为了找出主要工艺条件的相对较优的组合，有必要在前面单因素实验基础上进行多因素多水平的正交实验。我们依据各实验因素的影响大小和现有工业生产工艺条件，选择了加热温度、搅拌反应时间、磷酸二氢铵添加量、料浆液固比（L/S）等四个因素作为考察的实验因素，并固定其他实验条件。实验设计采用四因素四水平正交实验方案，共 16 个实验。实验主要考察了 205℃ 和 210℃ 下各实验样品的失重率坍塌分析结果。实验设计及实验结果分析列于表 4-1 中。

分析该表可知：

(1) 从因素影响顺序来看，磷酸二氢铵添加量的影响最大，其次是加热温度，而搅拌反应时间和料浆液固比（L/S）这两个因素影响顺序有点不一致，由于这两个因素的极差 R 数量相差不大，可以同等对待；

(2) 从最优水平来看，205℃ 和 210℃ 下综合最优水平可分别为： $A_4B_3C_4D_2$ 和

A₃B₃C₄D₄。为了获得初始失水温度高的阻燃剂氢氧化铝，综合考虑上述单因素实验结果，并结合生产实际，较优的改性水平可确定为 A₄B₃C₄D₄，即加热温度 90℃、搅拌反应时间 90min、磷酸二氢铵添加量（MAP/ATH）7%、料浆液固比（L/S）控制在 5。另外，实验记录表明：反应终点时，氢氧化铝料浆的终点 pH 值在 6.0~6.5 之间变化。

表 4-1 实验设计及实验结果分析表

因素 水平 实验号		A	B	C	D	坩埚分析结果	
		加热温度	搅拌反应	MAP 添加量	料浆	失重率，%	
		/ °C	时间/min	/ %	液固比	205℃	210℃
	1	60	30	1	2	0.51	0.84
	2	60	60	3	3	0.39	0.59
	3	60	90	5	4	0.33	0.47
	4	60	120	7	5	0.36	0.34
	5	70	30	3	4	0.32	0.47
	6	70	60	1	5	0.50	0.62
	7	70	90	7	2	0.31	0.43
	8	70	120	5	3	0.32	0.57
	9	80	30	5	5	0.37	0.44
	10	80	60	7	4	0.35	0.39
	11	80	90	1	3	0.36	0.43
	12	80	120	3	2	0.23	0.40
	13	90	30	7	3	0.26	0.45
	14	90	60	5	2	0.28	0.51
	15	90	90	3	5	0.34	0.48
	16	90	120	1	4	0.47	0.57
各因素	K ₁	0.40/0.56	0.37/0.55	0.46/0.82	0.33/0.55	K 和 R 数据说明：前后数据分别为 205℃和 210℃下失重率坩埚分析结果	
各水平	K ₂	0.36/0.52	0.38/0.53	0.32/0.69	0.33/0.51		
的平均	K ₃	0.33/0.42	0.34/0.45	0.33/0.70	0.37/0.48		
效益	K ₄	0.31/0.50	0.35/0.47	0.32/0.60	0.39/0.47		
极差 R		0.09/0.14	0.04/0.10	0.14/0.22	0.06/0.08		
最优水平		90/80	90/90	7/7	3/5	综合最优水平为：	
因素影响顺序		C> A> D > B / C> A>B>D				A ₄ B ₃ C ₄ D ₂ / A ₃ B ₃ C ₄ D ₄	

4.2.3 验证实验

本部分主要对上述最优工艺条件所制备改性氢氧化铝的热稳定性进行了验证。所制备改性样的差热分析曲线如图 4-5 所示。几种 MAP 改性后的氢氧化铝样品热分析结果列于表 4-2 中。图表中数据表明：改性后氢氧化铝的热分解温度已提高到了 236℃左右，初始失水温度也提高到了 216℃左右。但是 100℃以前的失重率较高，约有 0.4%，这说明氢氧化铝中有一定量的附着水。

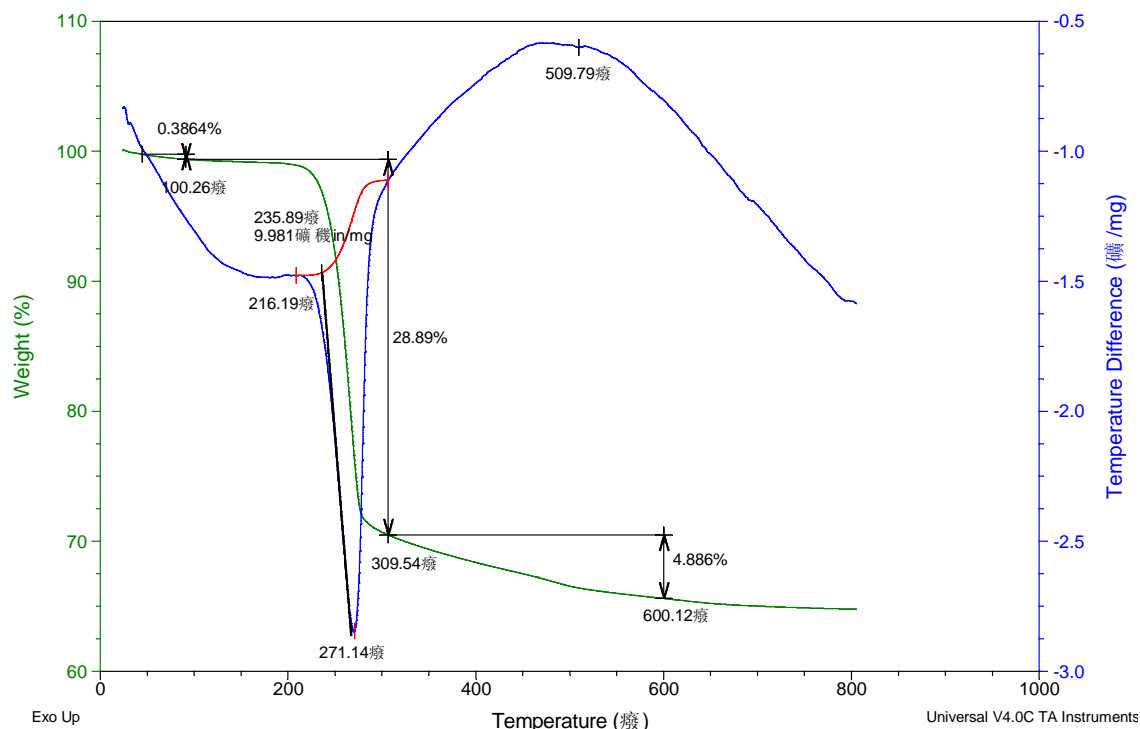


图 4-5 MAP 添加量为 7%时改性后氢氧化铝的 DSC-TGA 曲线

为了找到一个具有最低附着水含量及良好热稳定性的改性工艺，我们又在正交实验的基础上对 MAP 添加量进行了单因素验证实验，分别考察了磷酸二氢铵添加量分别为 0%、1%、3%、5%、7%、9%时氢氧化铝的改性效果。不同 MAP 添加量时改性后的氢氧化铝失重率如图 4-6 中所示。图中数据表明：磷酸二氢铵添加量为 3%~7%时改性后的氢氧化铝失重率相对较低；205℃下各改性后的氢氧化铝失重率数据显示，磷酸二氢铵添加量为 5%~7%时，氢氧化铝有较低的失重率；210℃下各改性后的氢氧化铝失重率数据显示，磷酸二氢铵添加量为 5%时，氢氧化铝失重率最低，可认为其具有较高的热稳定性。

为了验证这种分析结果，实验对磷酸二氢铵添加量为 5%时改性后的氢氧化铝进行了热分析，其 DSC-TGA 曲线如图 4-7 中所示。图表中数据表明：改性后氢氧化铝的热分解温度已提高到了 237℃左右，吸热峰温度也提高到了 276℃，初始失水温度也有 208℃左右，而且 100℃以前的失重率可降低到 0.18%以下。综合分析表明，与磷酸二氢铵添加量为 7%时相比，添加量为 5%时所获得的氢氧化铝具有更好的热稳定性。因此，磷酸二氢

铵添加量可确定为 5%。即主要工艺条件可确定为：加热温度 90℃、搅拌反应时间 90min、磷酸二氢铵添加量（MAP/ATH）5wt%、料浆液固比（L/S）控制在 4~5、氢氧化铝料浆终点 pH 值 6.0~6.5。

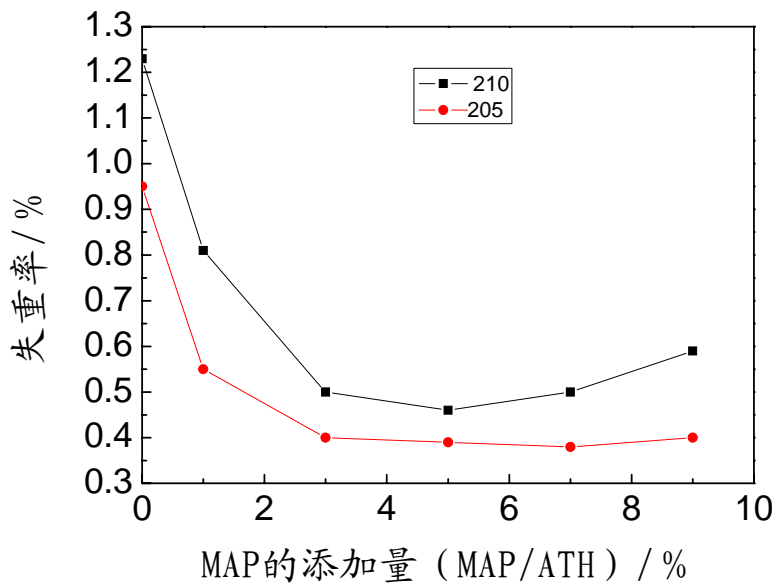


图 4-6 MAP 添加量对改性氢氧化铝失重率的影响

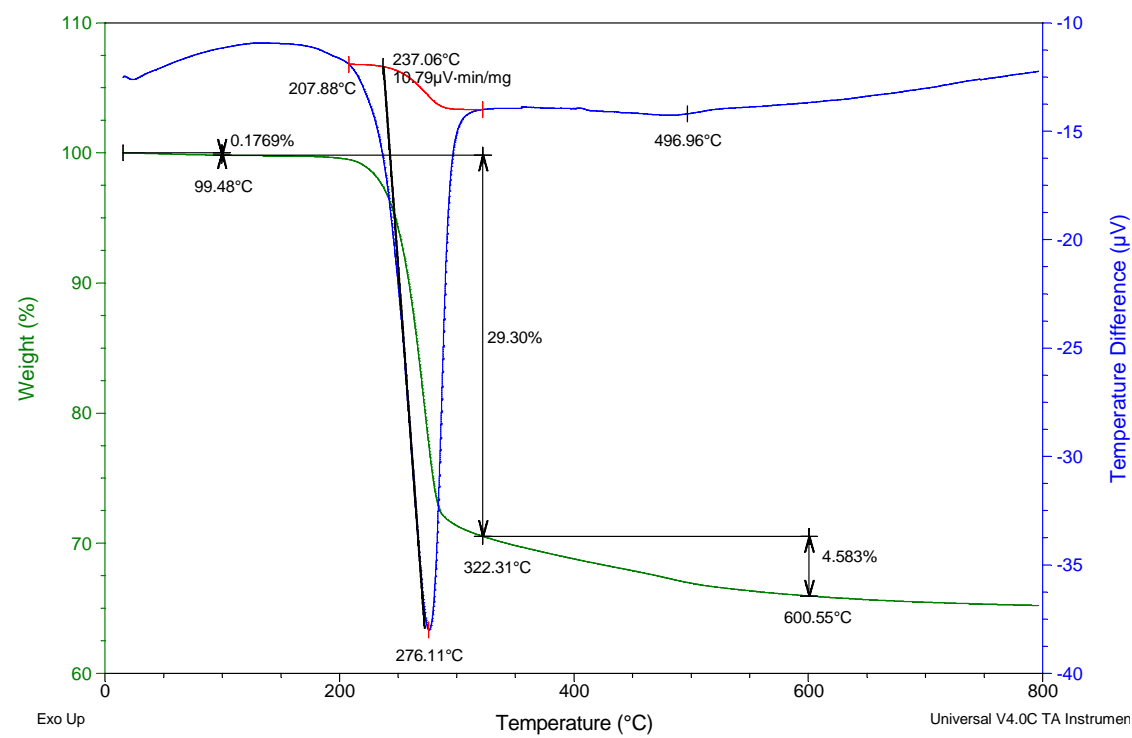


图 4-7 MAP 添加量为 5%时改性后氢氧化铝的 DSC-TGA 曲线

4.2.4 扩大实验

本研究还进行了扩大实验（一次处理氢氧化铝量为 1000g），对重复性进行了验证。图 4-8 中为扩大实验改性后氢氧化铝的 DSC-TGA 曲线。图表中基本数据表明：改性后氢氧化铝的热分解温度保持在 237℃ 以上，吸热峰温度也保持在 276℃ 左右，初始失水温度可提高到 210℃ 左右，这说明扩大实验有重显性。改性样在 100℃ 以前的失重率与实验室干燥样(见图 3-4)的接近，但较 H-WF-1 有轻微增加，这应该是实验室的干燥条件与生产实际中的差异所致。

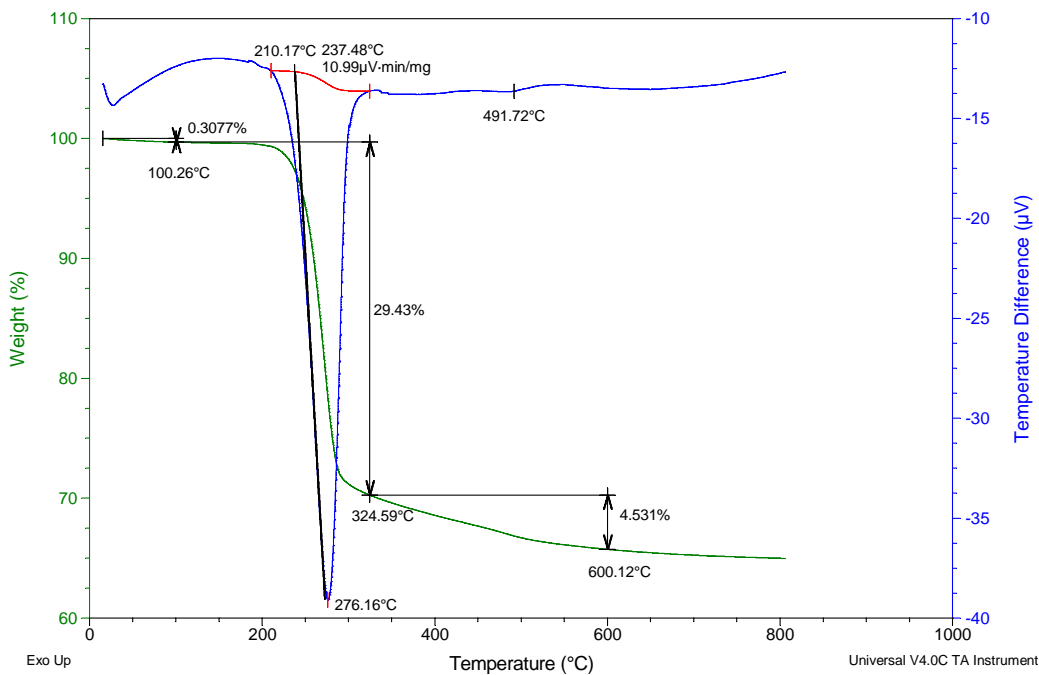


图 4-8 扩大实验 MAP 改性后氢氧化铝的 DSC-TGA 曲线

4.2.5 磷酸二氢铵改性的综合分析

(1) 热稳定性分析

经磷酸二氢铵改性后氢氧化铝样品的热分析结果的原始数据列于表 4-2 中，根据表 4-3 计算出的不同温度段上的失重率列于表 4-4 中。综合表 4-2、4-3、4-4 中的数据分析可知：

①在 100~200℃、100~205℃、100~210℃这三个温度段上，改性后氢氧化铝的失重率要比未改性氢氧化铝的少四分之三左右,说明磷酸二氢铵改性大大提高了氢氧化铝的热稳定性；

表 4-2 几种 MAP 改性后的氢氧化铝样品热分析结果

试 样	初始失水 温度/℃	热分解 温度/℃	吸热峰 温度/℃	100℃前 失重率/%	100~600℃ 总失重率/%
MAP 添加量为 7%时改性后的氢氧化铝	216.19	235.89	271.14	0.3864	33.776
MAP 添加量为 5%时改性后的氢氧化铝	207.88	237.06	276.11	0.1769	33.883
扩大实验 MAP 改性后的氢氧化铝	210.17	237.48	276.16	0.3077	33.961
氢氧化铝滤饼干燥样	193.60	229.83	266.12	0.2709	34.242

表 4-3 几种 MAP 改性后氢氧化铝样品的热分析原始数据

MAP 添加量为 7%时 改性后的氢氧化铝		MAP 添加量为 5%时 改性后的氢氧化铝		MAP 改性 扩大实验的氢氧化铝	
Temperature /℃	Weight /mg	Temperature /℃	Weight /mg	Temperature /℃	Weight /mg
33.6947	11.8712	15.4396	16.8643	15.5917	18.0841
100.037	11.8254	100.027	16.8341	100.019	18.0286
200.010	11.8096	200.019	16.8102	200.020	18.0035
205.024	11.8026	205.010	16.8029	205.020	17.9938
210.030	11.7993	210.034	16.7917	210.008	17.9822

表 4-4 几种 MAP 改性后氢氧化铝样品的几个温度段上的失重率计算结果

失重率/% 试样编号	温度段	室温~	100℃	100℃	100℃	200℃	205℃
		100℃	~200℃	~205℃	~210℃	~205℃	~210℃
MAP 添加量为 7%时改 性后的氢氧化铝		0.386	0.134	0.193	0.221	0.059	0.028
MAP 添加量为 5%时改 性后的氢氧化铝		0.179	0.142	0.185	0.252	0.043	0.067
扩大实验 MAP 改性后的 氢氧化铝		0.307	0.139	0.193	0.268	0.054	0.064
氢氧化铝滤饼 干燥样		0.271	0.678	0.777	0.957	0.100	0.181

②在 200~205℃、205~210℃这两个温度段上的改性样的失重率也少了 60%左右，这

进一步说明改性后氢氧化铝的失水温度、热分解温度和吸热峰温度都得到了显著提高。

(2) SEM 图

图 4-9 为几种氢氧化铝样品的 SEM 图, 通过比较可以看出, 氢氧化铝滤饼干燥样和磷酸二氢铵改性样的分散性均较微粉 H-WF-1 中的差, 这应该是实验室干燥条件没有工业生产中好所导致; 但氢氧化铝滤饼干燥样与磷酸二氢铵改性样的分散性相当, 所以可以认为磷酸二氢铵改性处理并没有影响氢氧化铝的粒度。

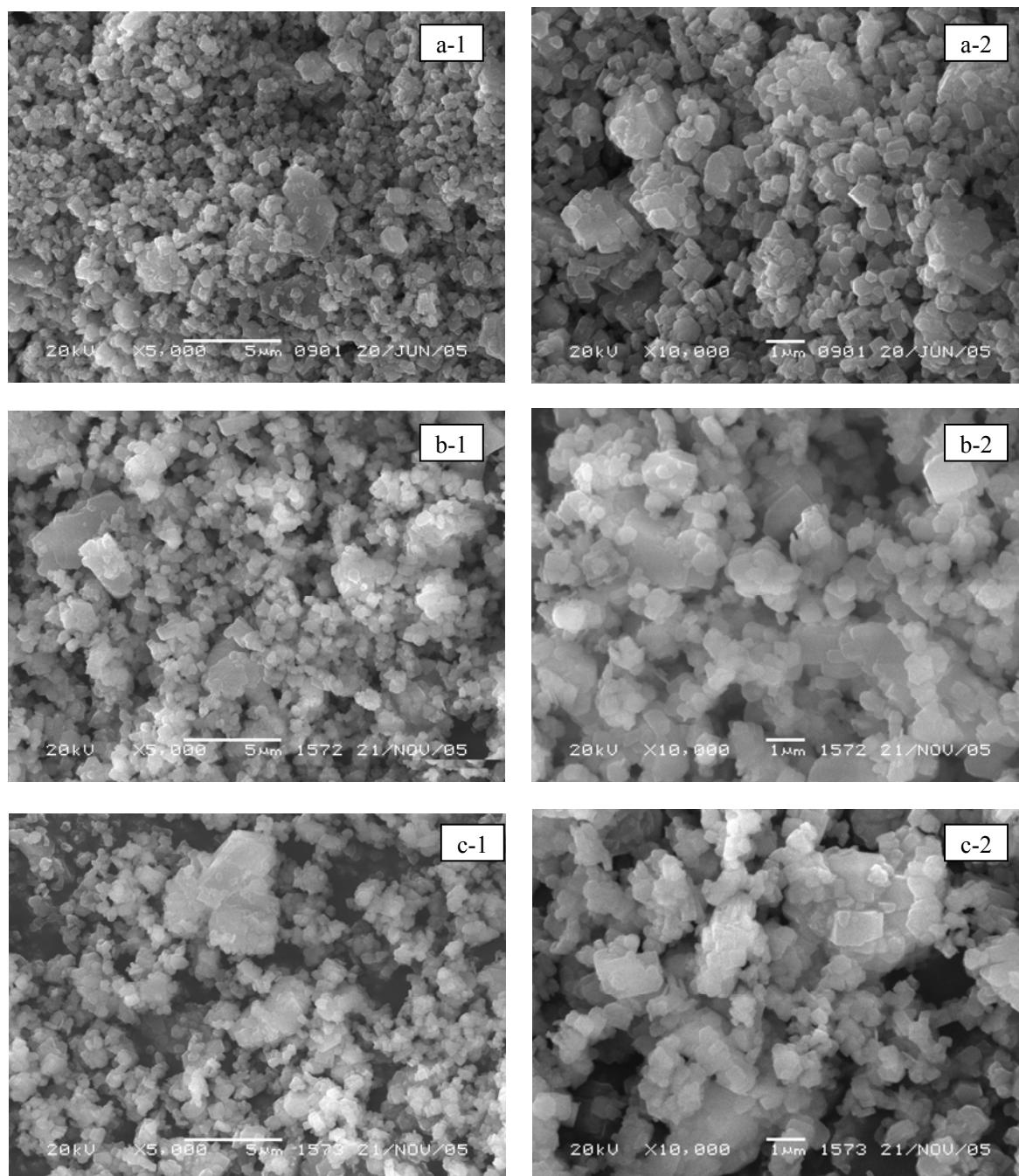


图 4-9 几种氢氧化铝样品的 SEM 图

(a-1)与(a-2) 为 H-WF-1, (b-1)与(b-2) 为滤饼干燥样, (c-1)与(c-2) 为 MAP 改性后氢氧化铝

(3) X 衍射图谱

图 4-10 为改性处理前后样品的 XRD 图谱。显然, 改性处理并没有改变粉体的三水铝石结构, 但改性后粉体的主要衍射峰强度均有不同程度的降低, 这表明改性后粉体的表面包覆上了一层其它物质, 也正是氢氧化铝表面所包覆的这层物质使得改性处理后氢氧化铝的热稳定性得到了提高。

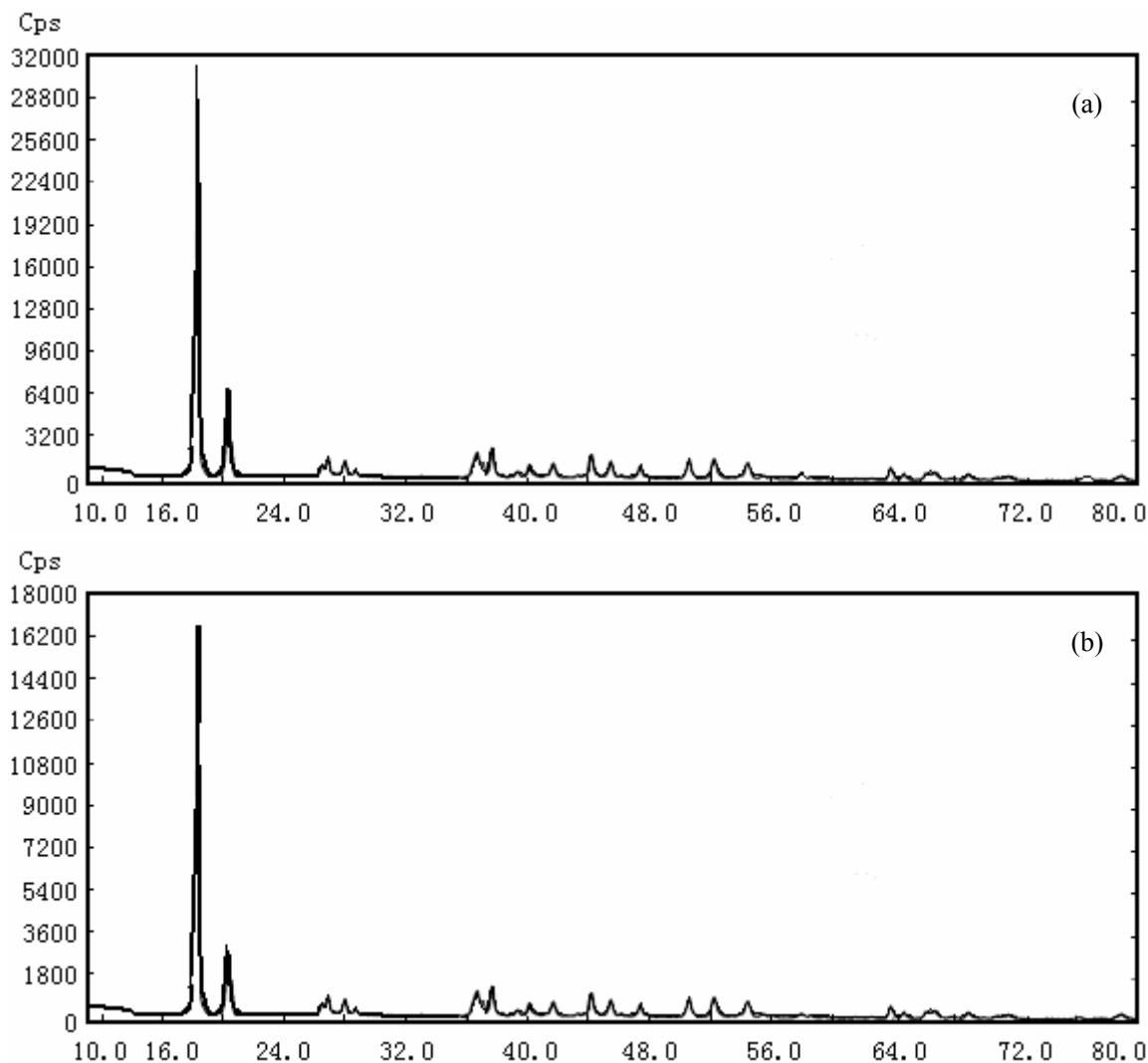


图 4-10 处理前后氢氧化铝粉体的 XRD 曲线 (a) 滤饼干燥样; (b) 处理后

(4) 红外光谱

图 4-11 为改性处理前后粉体的红外光谱图。通过对比后可以发现, 磷酸改性处理后粉体颗粒在 1111cm^{-1} 波段处出现的振动峰, 对应的是磷酸二氢根、磷酸一氢根或磷酸根^[46-48], 另外改性后氢氧化铝的红外谱图显示在 $3700\sim 3000\text{cm}^{-1}$ 波数范围内的一OH 振动强度减弱, 因为此时的一OH 与 P 相连, 极性减弱, 振动强度减弱。测量反应后滤液的 pH 值, 滤液显酸性, 各种现象表明在氢氧化铝表面形成了磷酸二氢铝类物质。

(5) 吸油率分析

经过吸油率的测定发现, 改性处理后样品的吸油率达 51ml 蓖麻油/ 100g 氢氧化铝 (低

于国内一些产品的吸油率 55 ml 蓖麻油/100g 氢氧化铝)，比处理前 44ml 蓖麻油/100g 大了一些。氢氧化铝由磷酸二氢铵改性后，表面为亲水性，并且在反应过程中生成磷酸二氢铝类的粘接物，因此从 SEM 图中可以发现改性处理后氢氧化铝颗粒有团聚现象，聚颗粒的表面更加粗糙，凹凸不平，有些的棱角，这提高了对蓖麻油的吸附能力，因此吸油率增大。

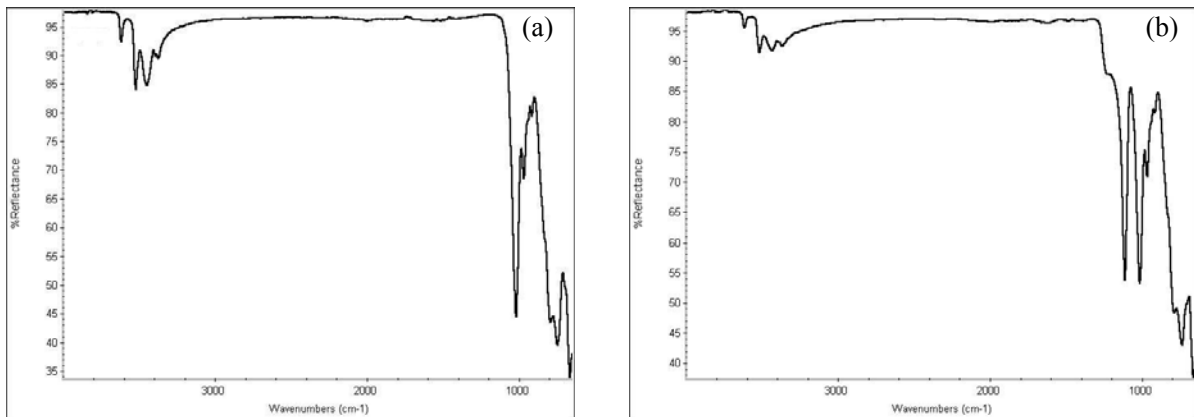


图 4-11 改性处理前后氢氧化铝粉体的红外光谱图 (a) 滤饼干燥样; (b) 处理后

4.3 新型复合改性剂处理后氢氧化铝的性能

前面的研究表明，磷酸二氢铵对氢氧化铝的改性处理达到了论文的目标值（氢氧化铝的初始失水温度在 200~205℃）。磷酸二氢铵改善氢氧化铝的可能原因是磷酸二氢铵与氢氧化铝表面发生了化学反应，形成了具有立体网状结构的 P-Al-O-N 复合膜，从而达到了提高氢氧化铝初始失水温度和热稳定性的目的。为了进一步改善氢氧化铝的稳定性、分散性和吸油率，我们研制了一种新型的复合改性剂 PNC。

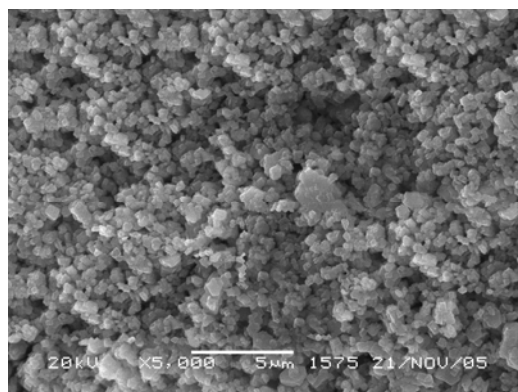


图 4-12 新型改性剂处理后氢氧化铝的 SEM 图

用新型复合改性剂制备改性氢氧化铝样品的工艺为：取含氢氧化铝干质量 100g 的滤饼加到 200ml 的去离子水中配成料浆，在搅拌的情况下将该料浆加热到 90℃，然后缓慢加入 PNC 复合改性剂 250ml，在该温度下搅拌反应 60min 后过滤，滤饼经 3 次热水洗涤

后在 120℃干燥 12h，即得该性样。

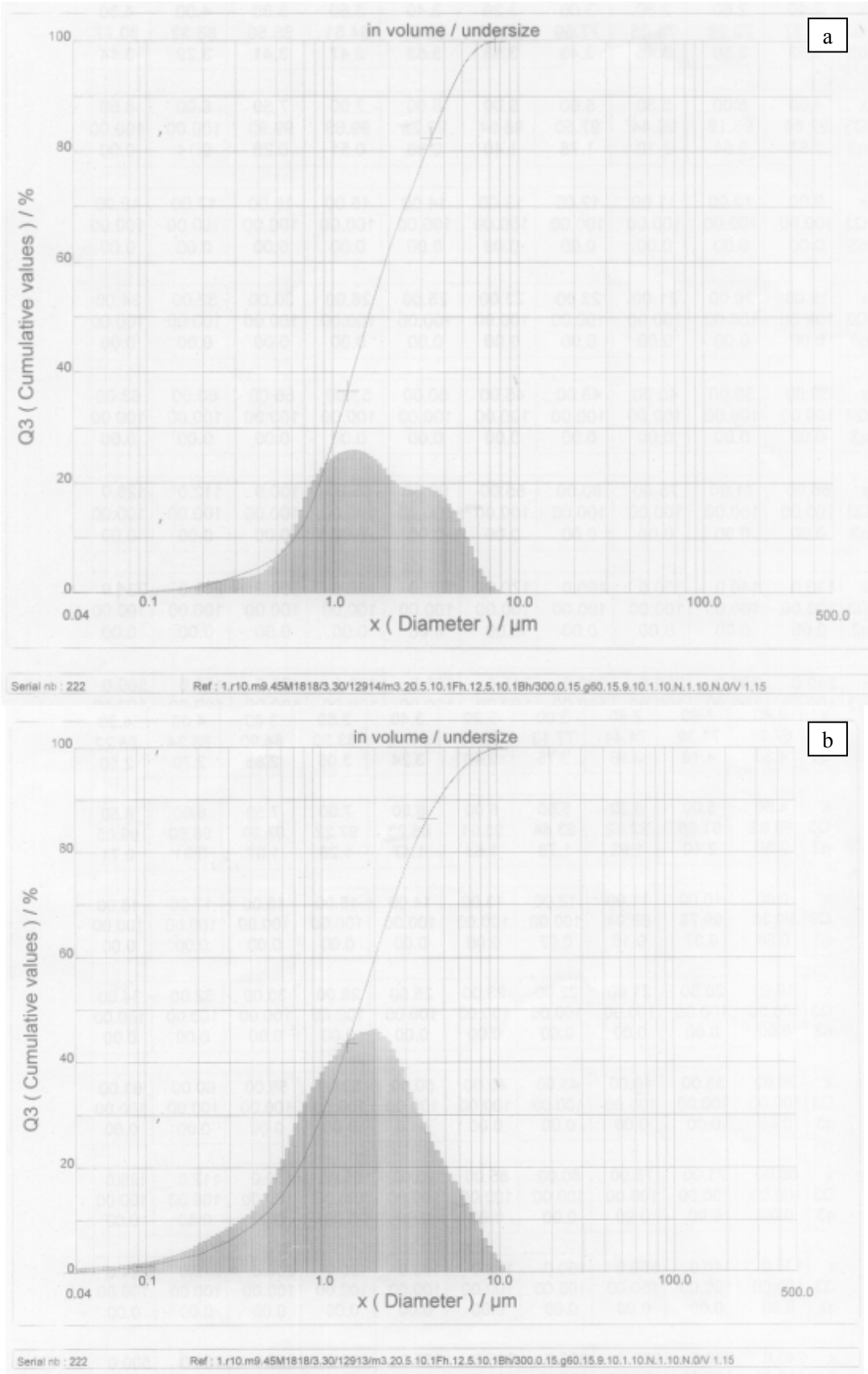


图 4-13 新型改性剂处理前后氢氧化铝的粒度分布图(a) H-WF-1; (b) 处理后

图 4-12 为该改性样的 SEM 图。同 4-9(c-1)与(c-2)相比, 粒度分布更加均匀, 这应该是复合改性剂 PNC 中含有 TX-10 这种非离子表面活性剂的原因。改性前后粒度分布变化(见图 4-13)也表明, 改性后样品的粒度分布更窄。吸油率的测试表明: 由新型改性剂吸油率为 41ml 蓖麻油/100g 产品, 低于原料的吸油率。这些结果均说明本复合改性剂对氢氧化铝微粉有良好的分散性。

图 4-14 为改性样的热重曲线。比较山铝提供的微粉样(见图 2-6(a))、滤饼干燥样(图 3-4)、MAP 改性扩大样(见图 4-8)与新型改性剂的改性样(见图 4-12)可知: ①这 4 个样在 100℃ 以前的失重率接近, 分别为 0.3153%、0.2709%、0.3077%及 0.1836%, 这主要是由于这几个样的粒度基本相同, 比表面积接近, 从而使得它们的吸附水量也基本相同; ②这 4 个样的初始失水温度分别为 192.10℃、193.60℃、210.17℃及 213.18℃, 主要的分解分别发生在 228.88℃、229.83℃、237.48℃及 237.09℃, 主吸热峰的温度分别为 269.84℃、266.12℃、276.16℃及 276.19℃, 这些数据表明, 磷酸二氢铵及新型复合改性剂均可以改进氢氧化铝的热稳定性, 并且, 新型复合改性剂的改性效果似乎还要比磷酸二氢铵的好。

综合上面分析可知, 所研制的新型复合改性剂在改善氢氧化铝粉体的分散性及热稳定性方面均较别的改性剂强。

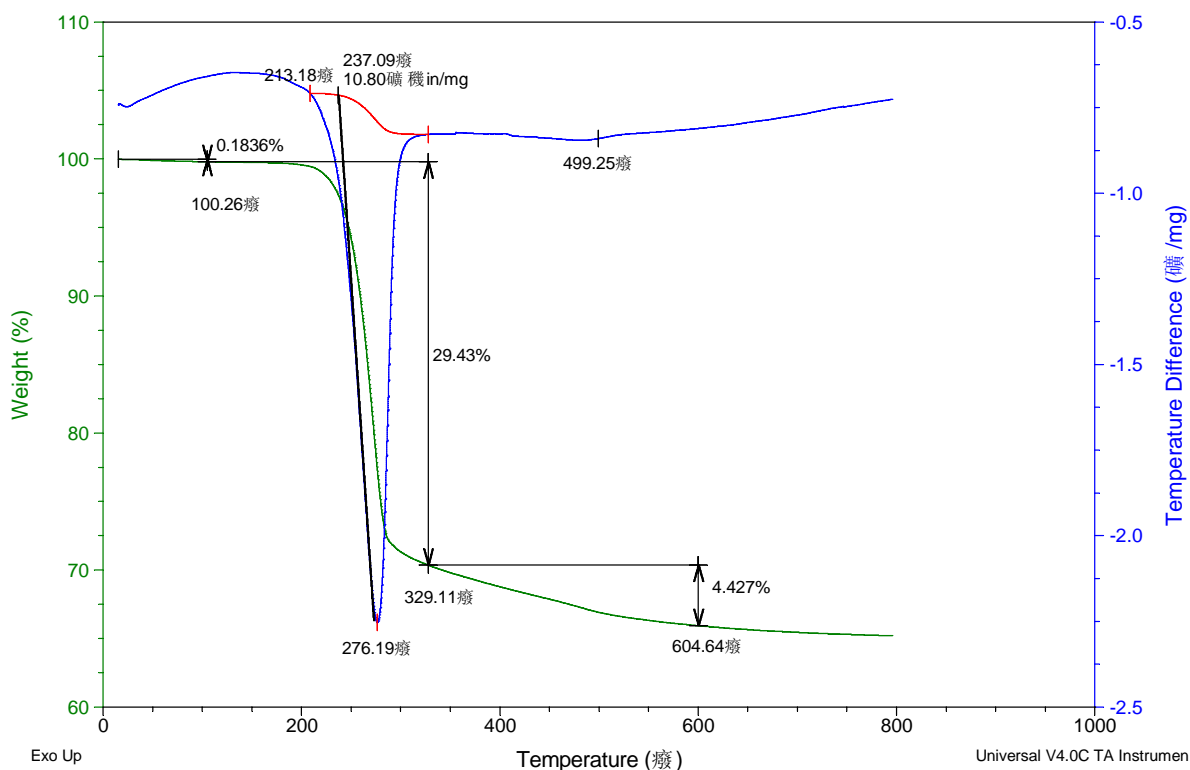


图 4-14 新型改性剂处理后样品的 DSC-TGA 曲线

4.4 改性处理提高氢氧化铝热稳定性的机理分析

从前面的研究可知, 表面改性可以提高氢氧化铝热稳定性的直接原因是粉体表面形成

了一层含铝磷酸盐,对于包覆层的作用,看法很多^[49~52]。本部分将从动力学与热力学两方面来分析表面包覆改善氢氧化铝热稳定性的机理。

通常氢氧化铝的受热分解是分步进行的^[53],在 200~250℃,氢氧化铝分解为一水软铝石与水蒸气,并吸收大量的热,所生产的水蒸气可稀释可燃气体和氧气浓度,这也是氢氧化铝作为阻燃剂的主要原因;500℃左右一水软铝石转变为无水 γ - Al_2O_3 ;当受热温度提高到一定程度后, γ - Al_2O_3 最终变成 α - Al_2O_3 。

因本文所研究氢氧化铝是作为阻燃剂使用,这里只讨论氢氧化铝从受热到分解为一水软铝石这一过程中的动力学、热力学情况,并假设氢氧化铝颗粒为球形,以此来说明包覆提高氢氧化铝分解温度的原因。

4.4.1 氢氧化铝颗粒分解动力学分析

动力学主要研究反应的速度及各种因素对反应速度的影响情况,本部分从动力学角度研究氢氧化铝包覆层前后分解反应的区别。氢氧化铝的分解过程现象可以描述为,氢氧化铝受热至分解温度后开始分解,生成一水软铝, $\text{Al}(\text{OH})_3$ 被 AlOOH 包围,分解出来的 H_2O 气体将穿过 AlOOH 层向气相扩散。因而分解反应主要由下两阶段组成,即 $\text{Al}(\text{OH})_3$ - AlOOH 相界面上的分解反应 $\text{Al}(\text{OH})_3 = \text{AlOOH} + \text{H}_2\text{O}$, H_2O 在产物 AlOOH 层中扩散。

氢氧化铝晶体结构致密,分解反应自外向内逐渐深入,存在形状规整的相界面。对于球形颗粒而言,相界面随时间的延续而逐渐向内收缩, $\text{Al}(\text{OH})_3$ 内核逐渐缩小,可认为是收缩核模型。

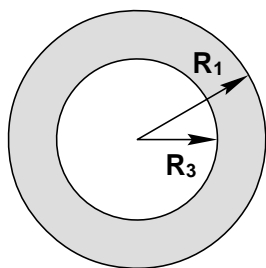


图 4-15 氢氧化铝分解模型

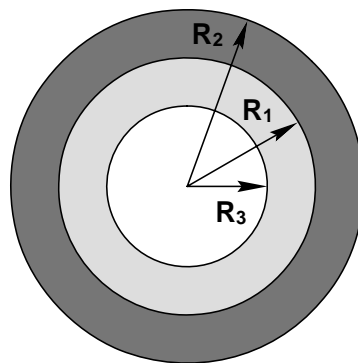


图 4-16 氢氧化铝包覆后分解模型

由于氢氧化铝分解后析出 H_2O ,在较低的温度下其分解产物 AlOOH 是疏松的。在此情况下, H_2O 在产物层中扩散速度较快,分解反应阶段是氢氧化铝分解反应的限制性环节。

氢氧化铝的分解模型如图 4-15 所示,以下是根据收缩核模型计算的氢氧化铝球状颗

粒分解时在分解反应为控制步骤时的速度方程。

由于反应析出 H_2O 气体, 氢氧化铝的重量不断减少, 用重量随时间减少, 即 $-\frac{dW}{dt}$ 来表示反应速度。

对于分解反应, 反应速度在其它条件一定的情况下仅取决于反应面积, 即相界面面积 A 。因而:

$$-\frac{dW}{dt} = KA \quad (4-1)$$

式中 K —以重量变化表示的反应速度常数;

A —反应界面面积, $A=4\pi r^2$, r 为内核半径;

W —内核重量, $W = (\frac{4}{3}\pi r^3) \rho$, ρ 为 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 的密度。

而 H_2O 气体通过包覆层扩散的速度用 J 表示, 为

$$J = \frac{4\pi(C - C_0)}{\frac{R_1 - R_3}{R_1 R_3 D_1}} \quad (4-2)$$

式中 D_1 — H_2O 气体在 AlOOH 层中的扩散系数;

C —氢氧化铝内核表面 H_2O 气体的浓度;

C_0 —空气中 H_2O 气体的浓度;

包覆后氢氧化铝的分解模型如图 4-16 所示, 此时分解反应速度用 $-\frac{dW}{dt}$ 来表示

$$-\frac{dW}{dt} = KA \quad (4-3)$$

由于氢氧化铝表面有包覆层, 则 H_2O 气体通过包覆层扩散的速度用 J' 表示,

$$J' = \frac{4\pi(C' - C_0)}{\frac{R_2 - R_1}{R_1 R_2 D_3} + \frac{R_1 - R_3}{R_1 R_3 D_2}} \quad (4-4)$$

式中 D_2 — H_2O 气体在包覆层中的扩散系数;

没有被包覆时, 氢氧化铝分解后析出 H_2O , 其分解产物 AlOOH 是疏松的。在此情况下, H_2O 在产物层中扩散速度较快, 分解反应阶段是氢氧化铝分解反应的限制性环节。反应中各个步骤的平衡时, H_2O 在产物层中扩散速度 (折换成重量随时间的变化时) 与氢氧化铝的反应速度相当, 此时一水软铝石两侧的浓度差一定。若包覆后仍为化学反应控制, 则化学反应速度不变, 氢氧化铝内核表面得水蒸气浓度由 C_0 增大到 C' , 此时 H_2O 在产物层中扩散速度仍与氢氧化铝的反应速度相当。若为扩散控制或混和控制时, 当氢氧化铝被包覆后, 由于气体要通过包覆层和一水软铝石双层, 总扩散系数减小, 导致氢氧化铝的分解速度与气体的扩散速度不平衡, 氢氧化铝分解速度减小, 氢氧化铝内核表面得水蒸气浓度由 C 增大到 C' , 最终建立平衡, 并且氢氧化铝包覆后的分解速度要小于未包覆

的氢氧化铝。有以上的方程可以看出氢氧化铝分解速度受影响的程度与包覆层的扩散系数和厚度有关^[54]。

4.4.2 氢氧化铝颗粒分解热力学分析

物质的失水温度是与热力学相关,本部分从热力学原理研究影响氢氧化铝的失水温度的原因与因素。

对于氢氧化铝分解反应方程 $\text{Al}(\text{OH})_3 = \text{AlOOH} + \text{H}_2\text{O}$

反应的标准平衡常数,

$$K_p^\theta = P_{\text{H}_2\text{O}} \cdot a_{\text{AlOOH}} / (a_{\text{Al}(\text{OH})_3} \cdot P^\theta) \quad (4-5)$$

$$P_{\text{H}_2\text{O}} = K_p^\theta P^\theta a_{\text{Al}(\text{OH})_3} / a_{\text{AlOOH}} \quad (4-6)$$

式中 a_{AlOOH} , $a_{\text{Al}(\text{OH})_3}$ 分别表示一水软铝石和氢氧化铝的活度

当一水软铝石和氢氧化铝均为纯物质处于标准状态时,则 a_{AlOOH} , $a_{\text{Al}(\text{OH})_3}$ 为 1, 因此,

$$\ln P_{\text{H}_2\text{O}} = \ln K_p^\theta + \ln P^\theta \quad (4-7)$$

根据等温方程

$$-RT \ln K_p^\theta = \Delta_r G_m^\theta \quad (4-8)$$

代入得

$$\ln P_{\text{H}_2\text{O}} = -\Delta_r G_m^\theta / RT + \ln P^\theta \quad (4-9)$$

式中 $\Delta_r G_m^\theta / RT$ 为反应式 $\text{Al}(\text{OH})_3 = \text{AlOOH} + \text{H}_2\text{O}$ 得标准吉布斯自由能得变化值。

在反应物和生成物均不发生相变的温度范围内, $\Delta_r G_m^\theta$ 与温度的关系和近似用直线表示, 即:

$$\Delta_r G_m^\theta = A + BT \quad (4-10)$$

故式 $\ln P_{\text{H}_2\text{O}} = -\Delta_r G_m^\theta / RT + \ln P^\theta$ 可改写为:

$$\lg(P_{\text{H}_2\text{O}} / P^\theta) = \frac{M}{T} + N \quad (4-11)$$

式中 M, N 为常数, 根据范特霍夫等压方程式可知

$$M = -\Delta_r H_m^\theta / 2.303R \quad (4-12)$$

式中, $\Delta_r H_m^\theta$ 为分解反应的标准摩尔焓变化。

$$\lg(P_{H_2O}/P^\theta) = \frac{M}{T} + N \quad (4-13)$$

式(4-13)表明了分解压与初始失水温度的关系,由大气中的水蒸气的含量可以求出氢氧化铝的初始失水温度^[55]。

从氢氧化铝分解的动力学分析来看,当氢氧化铝包覆后,一水铝石内表面水蒸气的浓度增大,即氢氧化铝分解反应的平衡水蒸气分压增大,由分解压与失水温度的关系可以看出,包覆后氢氧化铝的初始失水温度提高。提高的程度与包覆层的扩散系数和厚度有关,包覆的越致密、越厚,内部的水蒸气的浓度越大,即氢氧化铝分解反应的平衡水蒸气分压越大,初始失水温度越高。

总之,氢氧化铝被包覆后,氢氧化铝受热分解过程中,分解反应时水蒸气扩散速率减小,总分解反应的速率因此可能减小,可能会延迟分解反应的发生。氢氧化铝表面有包覆层后,当氢氧化铝分解时,由于包覆层对传质的阻碍,氢氧化铝内核表面的水分子浓度提高,即氢氧化铝分解反应的平衡水蒸气分压增大,初始失水温度相应的提高。温度提高的程度与包覆层的厚度、水蒸汽在包覆层中的扩散系数等它一些物理性质有关。

实验中也发现不同的表面处理剂与氢氧化铝反应时,产物的热稳定性不同,可能由于不同的表面处理剂与氢氧化铝反应生成的包覆层的物理化学性能不同造成。同时发现,当反应条件有利于得到致密,厚度大的包覆层时,产物的热稳定性也相对高,这些现象与上述的分析是一致的。

从上面的分析来看,包覆层可以起到延迟氢氧化铝的分解和提高氢氧化铝的初始失水温度的作用。

4.5 本章小结

本章研究了磷酸二氢铵和新型改性剂湿法改性后氢氧化铝微粉的性能,所得主要结论如下:

1、磷酸二氢铵改性处理氢氧化铝的较优工艺条件为:磷酸二氢铵添加量为滤饼干质量的 5%,料浆液固比为 5:1,改性温度控制在 90℃;搅拌反应时间 90min,氢氧化铝料浆终点 pH 值为 6.0~6.5。通过该工艺所制备的改性氢氧化铝初始失水温度达到了 205℃以上,并且该工艺具有良好的重现性。

2、磷酸二氢铵作为改性剂的湿法改性处理没有改变氢氧化铝的结构;改性后样品表面出现了 P=O 基团,说明在粉体表面发生了化学反应;改性后氢氧化铝颗粒有轻微团聚现象,吸油率较处理前略有增大,为 51ml 蓖麻油/100g 氢氧化铝。

3、研制了一种新型改性剂 PNC,经该改性剂处理后的氢氧化铝不仅具有与磷酸二氢铵改性粉体同样良好的热稳定性,而且,还可减少干燥过程中粉体的团聚,降低粉体的吸油率(吸油率为 41ml 蓖麻油/100g 氢氧化铝)。

4、从动力学和热力学角度分析了表面改性提高氢氧化铝热稳定性的原因。表面改性提高氢氧化铝热稳定性的动力学原因是,氢氧化铝颗粒受热分解产生的水蒸气在逸出颗粒表面时,除需克服 AlOOH 产物层的扩散阻力外、还要克服表面改性在氢氧化铝表面所形成包覆层的阻碍;表面改性提高氢氧化铝热稳定性的热力学原因是,包覆层使氢氧化铝内核表面的水分子浓度提高,即使氢氧化铝分解反应的平衡水蒸气分压增大,从而使初始失水温度相应得到提高。

第五章 高热稳定性铝盐的常压制备工艺探索

5.1 引言

前面几章的实验结果表明，干法和湿法改性均可以提高氢氧化铝的热稳定性，并且，优化后的工艺条件还可以使氢氧化铝的初始失水温度提高到 210℃左右；但由于表面改性并没有改变粉体的内部结构，从而使得氢氧化铝热稳定性的提高很有限。因此，要得到热稳定性更高的铝基阻燃粉体，合成新的热稳定性更高的物质很有必要。以氢氧化铝为原料可以得到许多热稳定性高的物质^[33,34,58]，其中羟基草酸铝因为分解温度在 340℃左右，使得其在阻燃领域有着潜在的应用前景；然而，羟基草酸铝通常是通过高压法来合成。使得其生产成本过高，也限制了其大规模商业化应用进程，因此，研究羟基草酸铝的常压合成工艺意义重大。

5.2 实验流程

本章拟通过水热法来合成高热稳定性的铝盐，所用的原料为氢氧化铝和草酸。实验流程设计如下：

将草酸和氢氧化铝加入到一定量的去离子水中搅拌均匀形成料浆，将所得的料浆在一定的温度下加热，当水分差不多蒸干后，再加水加热，反复几次，将所得产物在热水中漂洗，洗去未反应的草酸即为前驱体。然后将所得的前驱体在某一温度下轻烧后，再对轻烧产物进行有机表面处理，即得产品。

5.3 结果与讨论

5.3.1 前驱体合成用草酸浓度的确定

根据拉乌儿定律，如果在水溶液中加入不挥发性的溶质，溶液的蒸汽压会比纯水的蒸汽压低，当溶液的蒸汽压等于外压时溶液开始沸腾。因此溶液的浓度增加时，溶液的沸点升高^[60]。文献[34]表明当温度达到 110℃，反应 2 小时后，产物中就已出现了羟基草酸铝，并且随着反应温度的升高，反应的速度加快。基于这些原理，实验中研究了草酸浓度与溶液沸点的关系，并由此确定常压合成羟基草酸铝时草酸溶液的浓度范围。

草酸浓度与溶液沸点如图 5-1 所示，显然，溶液浓度的增加使得其沸点升高。

在溶液浓度为 0.53g/ml 时，其沸点达到了 110℃；当溶液的浓度为 0.71g/ml 时，沸点高达 120℃。这些实验现象以及结合文献[34]研究可知，在常压下，当将草酸溶液浓度提高到 0.53g/ml 以上，以氢氧化铝与草酸溶液为原料，可以得到含有部分羟基草酸铝的前驱体。因此，前驱体合成用草酸浓度的范围可确定在 0.53g/ml 以上。

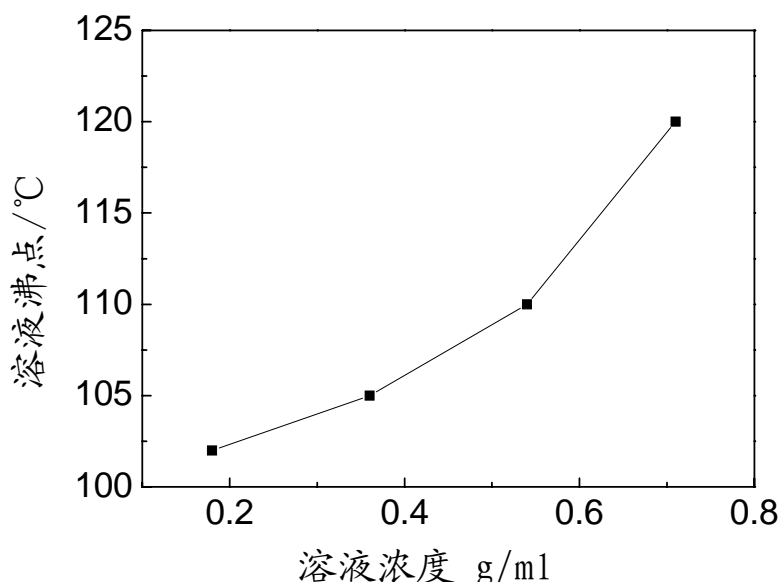


图 5-1 溶液的沸点与溶液浓度的关系

5.3.2 前驱体的合成及部分性能分析

本部分实验合成前驱体用原料为浓度为 0.71g/ml 的草酸溶液 50ml 和 50g 氢氧化铝微粉。将草酸溶液与氢氧化铝微粉调成均匀的浆液后，将上述浆液放到烘箱中于 120℃ 下加热反应，当水分差不多蒸干后，再加水加热，反复 3 次，将所得产物在热水中漂洗干燥得到前驱体。

图 5-2 为前驱体的 XRD 分析图谱，此图与氢氧化铝的衍射图（见图 4-11(a)）相比发生了很大变化，样品中出现 $\text{Al}_2(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{OH})_4$ 的特征峰（ $2\theta=13.580^\circ, 18.760^\circ, 20.660^\circ, 23.780^\circ$ ）^[58,59]，同时保留了氢氧化铝的特征峰，也就是说所得到的产物中含有羟基草酸铝与氢氧化铝两种组分。这些表明，以氢氧化铝与草酸溶液为原料，在常压条件下加热，可以得到羟基草酸铝；也说明在常压下，羟基草酸铝的合成并不彻底。

图 5-3 为氢氧化铝和前驱体的红外扫描图。图中显示前驱体在 1716 cm^{-1} 、1367 cm^{-1} 和 913 cm^{-1} 等波段处出现了强烈的振动峰，对比后发现是草酸根的特征峰^[61]，说明本研究工艺下，氢氧化铝和草酸反应所生成的羟基草酸盐有可能是包覆在未反应的氢氧化铝颗粒表面，也有可能是包覆产物与反应产物共存。

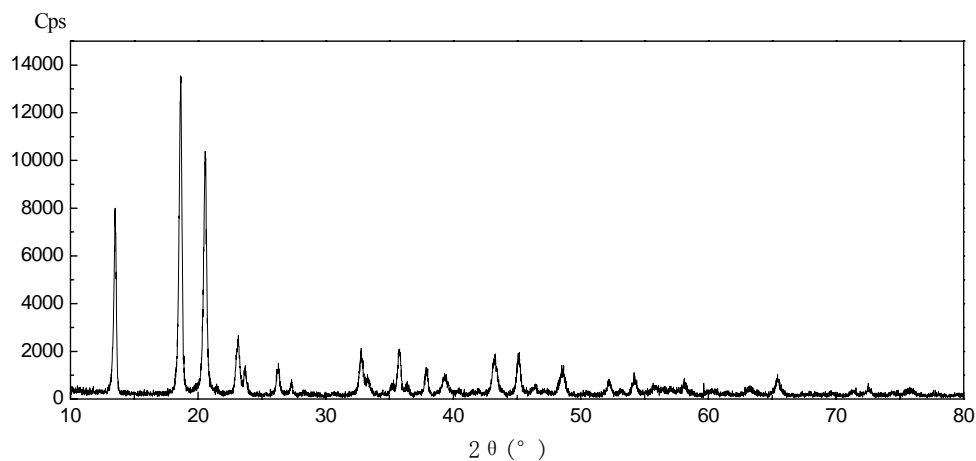


图 5-2 前驱体的 XRD 图

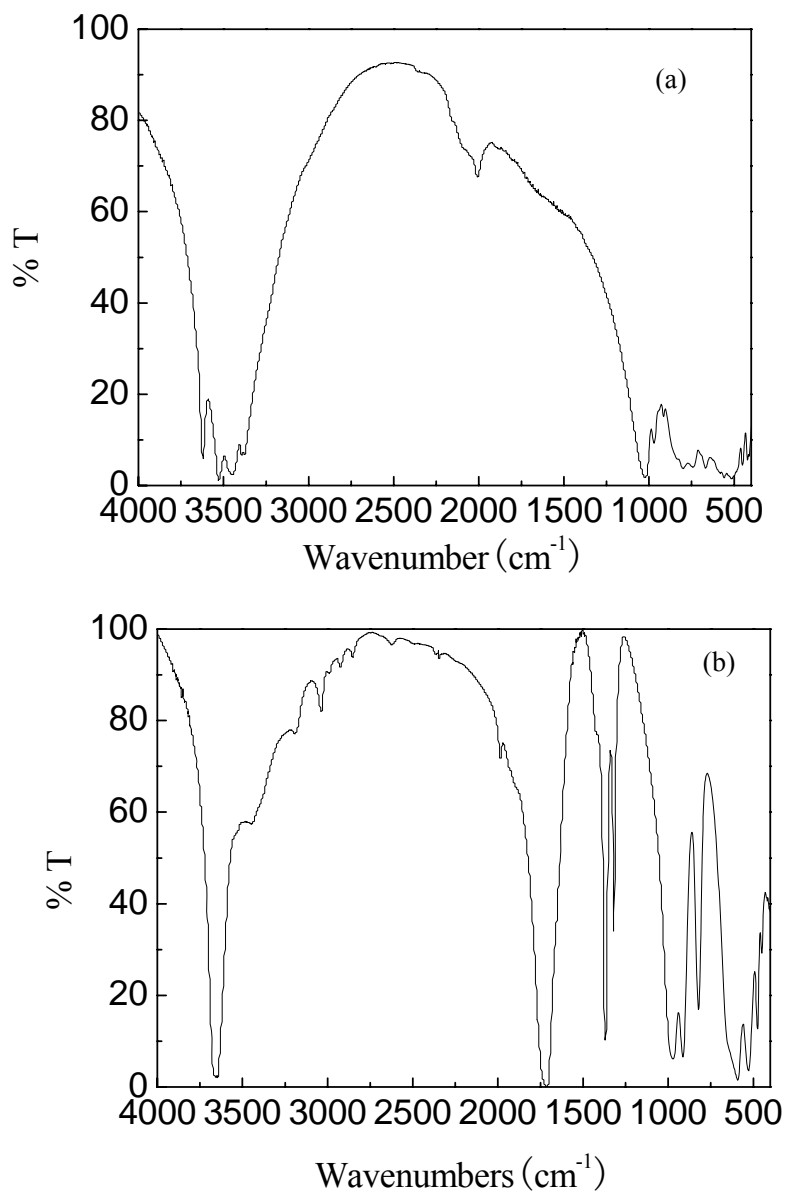


图 5-3 样品的红外光谱图 (a)氢氧化铝 (b)前驱体

5.3.3 高热稳定性铝盐产品的制备与表征

从前面研究可知, 氢氧化铝与草酸溶液常压反应的产物中除含有羟基草酸铝外, 还存在氢氧化铝; 氢氧化铝的存在, 势必会导致该产物的初始失水温度较低 (或者低温失重率较高), 240℃ 下的失重率测试结果也显示, 合成产物在该温度下有较高的失重率, 达到了约 1.8%。为了得到高热稳定性的铝盐 (指其初始失水温度高于 230℃), 对常压下所合成前驱体进行进一步处理是必要的。

本部分研究用样品的制备可描述如下: 取前一部分所得前驱体 50g, 在 240℃ 下轻烧 30min (以有利于氢氧化铝的部分脱水) 后, 加入到含某有机改性剂的丙酮溶液中, 搅拌均匀、并使丙酮挥发后即得到本部分实验样品。

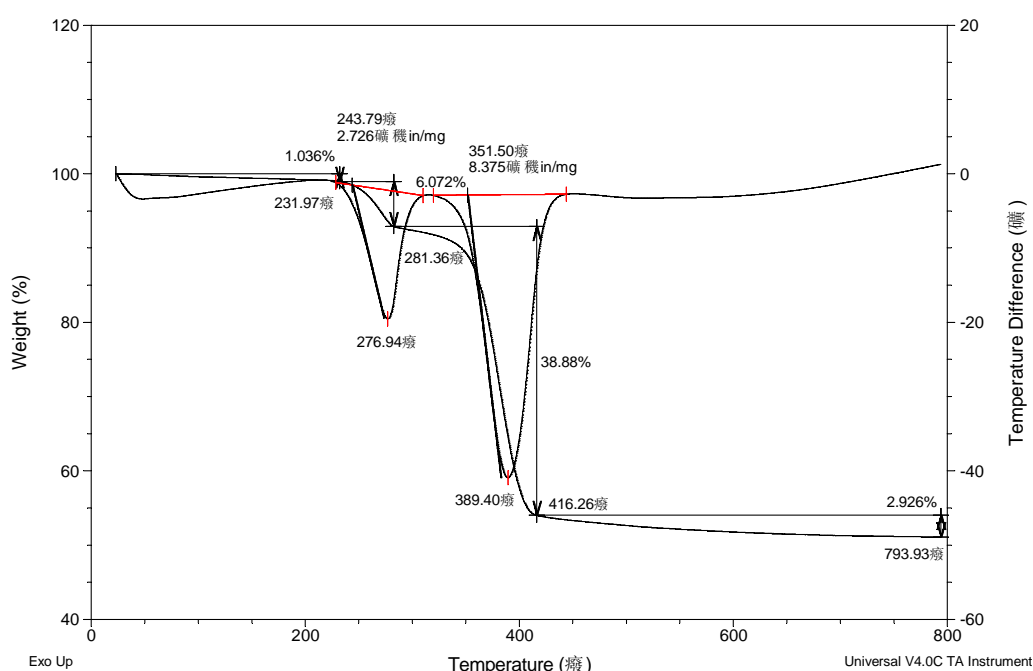


图 5-4 高热稳定性铝盐样品的 DSC-TGA 曲线

图 5-4 为样品的热重分析结果。从图中可以看出, 样品的开始分解 231.97℃, 这相对于表面处理样品有不小的提高; 231℃~281℃之间的失重率为 6.072%, 这应该由于样品中有机组分的挥发 (本实验所用有机改性剂的沸点 230℃左右)、以及样品的部分分解所致; 281℃~416℃之间的失重率为 38.88%, 这应该由于样品的大规模分解所致; 420℃前样品的总失重约为 45%, 大大超过了氢氧化铝的总失重率 (失重约 34%), 这进一步表明, 合成产物中含有失重率高的羟基草酸铝组分。

从图 5-4 还可以知道, 产品在 276.94℃和 389.40℃处有两个尖锐的吸热峰, 吸热峰所对应位置与氢氧化铝的吸热峰 (见图 4-7) 和水热法合成的羟基草酸铝吸热峰位置接近^[62]。并且测量结果还显示, 样品的吸热值为 1981 kJ/kg, 略大于

氢氧化铝的 (1967 kJ/kg)。

综上可知：本研究所合成产物具有大的失重率、高的初始失水温度以及大的热分解吸热值，这些表明本研究工艺所合成产物具有作为阻燃剂的优良潜质。

5.4 本章小结

本章探索性地研究了高热稳定性铝盐的常压制备工艺，主要的结论如下：

1、将草酸溶液与氢氧化铝微粉调成均匀的浆液，然后将所得浆液放到烘箱中于 120℃ 下加热反应，可以得到含有羟基草酸铝的前驱体，将前驱体轻烧，表面有机改性可以得到高热稳定性的铝盐产品。

2、实验中制备的高热稳定性铝盐样品的开始失水温度为 231℃，420℃ 前样品的失重约为 45%，吸热值为 1981kJ/kg。这些表明，本研究所合成产物有作为阻燃剂的潜质。

第六章 结论与展望

6.1 实验的结论

本论文主要研究了多种改性处理方法对氢氧化铝热稳定性的影响,并对表面处理提高氢氧化铝热稳定性的机理进行了初步分析,同时尝试性地在常压下制备出高热稳定性铝盐样品。主要结论如下:

1、磷酸作为改性剂的干法改性处理可以提高氢氧化铝的热稳定性。当反应条件为:磷酸/氢氧化铝为 5wt%,改性剂被稀释为 0.2g/ml 的溶液,高速混料时间为 10min 时,所得产品的起始失水温度可从 192℃提高到 208℃,但改性后粉体粒径明显变粗,团聚严重,吸油率由原样的 44ml 蓖麻油/100g 氢氧化铝增大到了 74ml 蓖麻油/100g 氢氧化铝。

2、聚丙烯酸作为改性剂的干法处理可使氢氧化铝的初始失水温度由 192℃提高到 200℃,改性后粉体粒度略有增大,吸油率(41ml 蓖麻油/100g 氢氧化铝)低于原样;当将磷酸与聚丙烯酸按 1:1(质量比)配制成的改性剂对氢氧化铝实施干法改性处理时,改性粉体的初始失水温度可提高到 203℃以上,且其粒径和吸油率均较用净磷酸处理后的产品低。

3、实验中比较了液相包覆、常见酸表面化学包覆和磷酸二氢铵类改性剂包覆的效果,发现磷酸二氢铵为(MAP)作为湿法改性的改性剂时,改性后氢氧化铝的热稳定性最好,样品初始失水温度可达 205℃以上。

4、采用磷酸二氢铵(MAP)作为湿法改性的改性剂时,较优的改性工艺条件为:加热温度 90℃;搅拌反应时间 90min;MAP 添加量(MAP/ATH) 5wt%;料浆液固比(L/S)控制在 5;氢氧化铝料浆终点 pH 值为 6.0~6.5。研究结果表明:MAP 作为改性剂的湿法改性处理没有改变氢氧化铝的结构;改性后样品表面出现了 P=O 基团,说明在粉体表面发生了化学反应;改性后氢氧化铝颗粒有轻微团聚现象,样品的吸油率较处理前略有增大,为 51ml 蓖麻油/100g 氢氧化铝。

5、研制了一种新型改性剂 PNC,经该改性剂处理后的氢氧化铝不仅具有 MAP 改性粉体同样良好的热稳定性,而且,还可减少干燥过程中粉体的团聚,降低粉体的吸油率(吸油率为 41ml/100g)。

6、从动力学、热力学角度分析了表面改性改善氢氧化铝热稳定性的机理。表面改性提高氢氧化铝热稳定性的动力学原因是,氢氧化铝颗粒受热分解产生的水蒸气在逸出颗粒表面时,除需克服 AlOOH 产物层的扩散阻力外、还要克服表面改性在氢氧化铝表面所形成包覆层的阻碍;改性处理提高氢氧化铝热稳定性的

热力学原因是, 包覆层使氢氧化铝分解反应时的平衡水蒸气分压增大, 从而导致失水温度的提高。

7、实验中将草酸溶液与氢氧化铝微粉调成均匀的浆液, 然后将所得浆液放到烘箱中于 120℃ 下加热反应, 可以得到含有羟基草酸铝的前驱体, 将前驱体轻烧, 表面有机改性可以得到高热稳定性的铝盐产品。所得样品的开始分解 231℃, 吸热值为 1981kJ/kg, 结果表明所合成产物有作为阻燃剂的潜质。

6.2 前景与展望

实验中尝试性地在常压下制备出高热稳定性的铝盐产品, 所得样品的开始分解 231℃, 420℃ 前样品的失重约为 45%, 吸热值为 1981kJ/kg, 样品具有良好的热稳定性和吸热性能, 有作为阻燃剂的潜质。由于时间上的仓卒, 仍有许多工作有待深入研究。根据实验中的体会及我在文献查询中所得的资料, 特提出以下建议, 供进一步研究和探讨:

(1) 常压制备高热稳定性铝盐产品工艺的系统研究。实验中在常压条件下得到了具有高热稳定性的铝盐产品, 但并没有研究最优工艺条件。因此有必要在工艺方面做深入研究, 找出简便易行的工艺及相关条件。

(2) 深入研究所得高热稳定性铝盐产品的阻燃性能。实验中得到的高热稳定性的铝盐样品初始失水温度高, 吸热值大, 有作为阻燃剂的潜质。为了确认所得产品是否可以用作阻燃剂还需要进一步研究产品的分散性和吸油率等特性。

参考文献

- [1] 欧育湘. 阻燃剂—制造、性能及应用[M]. 化学工业出版社, 1997. 1-3
- [2] 鲍治宇, 董延茂. 膨胀型阻燃剂的研究进展[J]. 化学世界, 2006, 5: 311-315
- [3] 于永忠, 吴启鸿, 葛世成. 阻燃材料手册[M]. 群众出版社, 1990, 70-71
- [4] 赵雪, 朱平, 张建波. 硼系阻燃剂的阻燃性研究及其发展动态[J]. 染整技术, 2006, 28(4): 9-13
- [5] 许容鹏, 丁路跃. 无卤阻燃剂在阻燃尼龙中的应用[J]. 浙江化工, 2006, 37(5): 18-20
- [6] 刘海燕, 刘海波, 郭平. 无机阻燃剂进展[J]. 化学与黏合, 2005, 26(3): 172-174
- [7] 吕咏梅. 我国无机阻燃剂研究及应用进展[J]. 塑料助剂, 2004, 4: 1-3
- [8] 马娟, 刘一臣, 曹晓光. 无卤阻燃剂研究进展[J]. 化学工程师, 2005, 119(8): 15-17
- [9] 李玉芳, 伍小明. 塑料阻燃剂的研究开发进展[J]. 四川化工, 2006, 9(2): 30-34
- [10] 孙承凡. 塑料用无机阻燃剂技术进展与方向[J]. 化工技术与开发, 2006, 35(9): 28-30
- [11] 马雅琳, 王标兵, 胡国胜. 阻燃剂及其阻燃机理的研究现状[J]. 材料导报, 2006, 20(5): 392-395
- [12] 胡涛, 许干, 谭立强. 新型无卤阻燃剂的研究与应用[J]. 江西化工, 2005, 4: 26-28.
- [13] 王晓栋. 环保型阻燃剂的研究进展[J]. 化学工程师, 2006, 126(3): 33-35
- [14] 杨海洋, 肖鹏, 胡炳环. 无卤阻燃剂的研究进展[J]. 塑料工业, 2006, 34(5): 69-72
- [15] 李明. 塑料阻燃剂的研究进展[J]. 上海化工, 2006, 31(6): 27-31
- [16] 王庆伟, 王建立, 王锦. 超细氢氧化铝阻燃剂的制备、应用及展望[C]. 2005年中国阻燃学会年会: 125-130
- [17] 黄东, 南海, 吴鹤. 氢氧化铝的阻燃性质与应用研究[J]. 材料开发与应用, 2004, 19(3): 33-37
- [18] Sônia Marlí Bohrz Nachtigall, Maximiliano Miotto, Elisângela Edila Schneider, Raquel Santos Mauler and Maria Madalena Camargo Forte. Macromolecular coupling agents for flame retardant materials[J]. European Polymer Journal, 2006, 5: 990-999

- [19] Hippi U, Mattila J, Korhonen M, et al. Compatibilization of polyethylene/aluminum hydroxide (PE/ATH) and polyethylene/magnesium hydroxide (PE/MH) composites with functionalized polyethylenes [J]. *Polymer*, 2003, 4: 1193-1201
- [20] 李学锋, 陈绪煌, 周密. 氢氧化铝阻燃剂在分子材料中的应用[J]. *中国塑料*, 1999, 13(6):80-85
- [21] Beyer, Gunter. Nanocomposites offer new way forward for flame retardants [J]. *Plastics, Additives and Compounding*, 2005, 7(5): 32-35
- [22] Beyer, Gunter. Flame retardancy of nanocomposites from research to technical products [J]. *Journal of Fire Sciences*, 2005, 23(1): 75-87
- [23] Lee, David A., Herbiet, Rene. New aluminum hydroxide and magnesium hydroxide grades with enhanced flame retardancy [J]. *Society of Petroleum Engineers International Conference on Polyolefins*, 2006, 2: 842-878
- [24] Dong-Guang Wang, Fen Guo, Jian-Feng Chen, et al. A two-step way to synthesize nano inner-modified aluminum trihydroxide [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2007, 293(1-3): 201-209
- [25] Hubertus Schmidt, Albrecht husmann. Pa. Method for the production of fillers and flame retardants based on gibbsite and application in plastics. [P]. *United States Patent 788853*, 1990-2-27
- [26] Plentz, Rafael S.; Miotto, Maximiliano; Schneider, Elisangela E.; et al. Effect of a macromolecular coupling agent on the properties of aluminum hydroxide/PP composites [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2006, 101(3): 1799-1805
- [27] 蔡水洲. 天然氢氧化铝的表面改性[J]. *非金属矿*, 2001, 24:23-25
- [28] 四季春, 郑水林, 路迈西. 氢氧化铝的表面改性及应用研究[J]. *粉体表面改性*, 2005, 2: 17-20
- [29] 耿建刚, 冯晓明. 浅议提高氢氧化铝阻燃性能[C]. 2005 年中国阻燃学会年会: 16-19
- [30] 王庆伟, 夏忠, 邢曙亚等. 一种氢氧化铝阻燃剂的制备方法[P]. 中华人民共和国知识产权局 02153734.8, 2004.8.18
- [31] 任庆利, 陈寿田, 罗强等. 铝镁碱式碳酸盐阻燃剂的热分析及吸热值优化[J]. *西安交通大学学报*, 2002, 36(4): 353-357
- [32] Chanakya Misra, Plum boro, Pa. Synthetic Hydrotalcite [P]. *United States Patent 788853*, 1990-2-27
- [33] 马淑花, 郭奋, 陈建峰. 氢氧化铝的化学改性研究[J]. *北京化工大学学报*,

- 2004, 31(4):19-22
- [34] 王东光, 郭 奋, 陈建峰, 等. 超重力-水热法制备绿色纳米阻燃材料[J]. 化工进展, 2006, 25(2): 181-185
- [35] 王永强. 阻燃材料及应用技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003, 76-77
- [36] Neil Brown, Michael aggleton. Nonhygroscopic thermally stable aluminum hydroxide [P]. United States Patent 6280839 B1, 1999-8-28
- [37] 霍登伟, 耿建刚, 冯晓明. 超细氢氧化铝阻燃填料及其进展[C]. 2005 年中国阻燃学会年会: 118-124
- [38] 毋伟, 陈建峰, 卢寿慈. 超细粉体表面修饰[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004
- [39] 卢寿慈. 粉体技术手册[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004, 343
- [40] 橡胶配合剂 沉淀水合二氧化硅 临苯二甲酸二丁酯吸收值的测[S]. GB10528-89
- [41] 袁爱群. 三聚磷酸二氢铝的二水物的合成工艺[J]. 四川化工与腐蚀控制, 2003, 3: 9-12
- [42] 覃文清, 李风. 材料表面涂层防火阻燃技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004, 39
- [43] 高建阳. $\text{Al}(\text{OH})_3$ 物化指标对其制品的影响[J]. 化学工程师, 2006, 1: 62-64
- [44] 刘付胜聪, 肖汉宁, 李玉平. 聚丙烯酸在纳米 TiO_2 表面吸附行为的研究[J]. 高等学校化学学报, 2005, 4: 742-746
- [45] Shui, Miaoa. Polymer surface modification and characterization of particulate calcium carbonate fillers[J]. Applied surface science, 2003, 220(1-4):359-366
- [46] 蒋先明, 何伟平. 简明红外光谱识谱法[M]. 桂林: 广西师范大学出版社, 1992, 31-34
- [47] 董庆华. 红外光谱法[M]. 北京: 石油化学工业出版社, 1977, 207
- [48] EFIMOV A M. IR fundamental spectra and structure of pyrophosphate glasses along the $2\text{ZnO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ join (Me being Na and Li)[J]. J Non Crystal Solids, 1997, 209(4):209-226
- [49] 方吉祥, 杨志懋, 丁秉钧. $\text{SiO}_2/\text{TiH}_2$ 包覆粉体的制备及其释氢特性[J]. 高等学校化学学报, 2005, 7: 1225-1227
- [50] Schulz, Uwe; Leyens, Christoph; Fritscher, Klaus; Peters, Manfred; Saruhan-Brings, Bilge; Lavigne, Odile; et. al. Some recent trends in research and technology of advanced thermal barrier coatings[J]. Aerospace Science and Technology, 2003, 7: 73-80
- [51] 王志成, 陈海群, 江晓红, 杨绪杰, 陆路德, 汪信. 超细红磷阻燃剂的表面包

- 覆研究[J]. 塑料工业, 2004, 4: 34-37
- [52] Carta, G.; Rossetto, G.; Zanella, P.; Battaini, S.; Sitran, S.; Guerriero, P.; Cavinato, G.; Armelao, L.; et.al. Synthesis and characterization of metal oxide multilayers obtained via MOCVD as protective coatings of graphite against oxidation[J]. Surface and Coatings Technology, 2002, 2-3: 124-131
- [53] 杨重愚. 轻金属冶金学[M]. 冶金工业出版社, 2002, 61
- [54] 傅崇说. 有色冶金原理[M]. 冶金工业出版社, 1993, 81
- [55] 李洪桂. 冶金原理[M]. 中南大学教材科, 2002, 300-305
- [56] Misra; Chanakya (Pittsburgh, PA), Perrotta; Anthony J. (Monroeville, PA). Aluminum hydroxide lithium oxalate compounds: USA: 5,075,472[P]. 1991-12-24
- [57] 周海牛, 庄志强, 王 歆. BaTiO₃ 粉体的水热法合成[J]. 中国陶瓷, 2001, 37(3): 44-47
- [58] 郭奋, 张纪尧, 陈建峰, 等. 旋转床-水热耦合法制备改性氢氧化铝的研究[J]. 高校化学工程学报, 2003, 17(2): 190-194
- [59] 公延明, 张鹏远, 陈建峰. 水热合成高效超细氢氧化铝阻燃剂[J]. 无机盐工业, 2003, 35(2): 24-26
- [60] 梁英教. 物理化学. 冶金工业出版社. 132. 1988
- [61] R. L. Frost, 杨静, Z. Ding. 草酸盐矿物的 Raman 和红外光谱特种研究: 寻找行星生命的有效方法[J]. 科学通报, 2003, 48(12): 1320-1327
- [62] 北京工业大学. 羟基草酸铝及其制备方法、羟基草酸铝作为阻燃剂: 中国: CN1640805A [P]. 2005-7-20

攻读硕士学位期间主要研究成果

一、 攻读硕士期间发表的学术论文

- [1] 周向阳, 李昌林, 霍登伟, 等. 磷酸改性处理后氢氧化铝的热稳定性 [J]. 中国有色金属学报, 2006, 16(12): 2115-2119

二、 获奖情况

2006.11 中南大学研究生二等奖学金

2006.12 2005~2006 年年度“优秀硕士研究生”

三、 专利

- [1] 一种复合改性剂及其用于改性氢氧化铝的制备方法, 申请号: 200610031558.1

致 谢

本论文是在导师李劫教授 (博导)、周向阳副教授 (硕导) 的悉心指导下完成的, 两位导师敏锐的洞察力、严谨的治学态度、渊博的学识和对科学孜孜不倦的追求精神使我受益匪浅, 在近三年的研究生生涯中, 两位导师对我的学习、实验和论文的撰写倾注了大量的心血与智慧, 并在生活上给予了我很大的帮助。值此论文完稿之际, 谨向两位导师表示衷心的感谢。

感谢轻金属及工业电化学研究所刘宏专老师、伍上元老师、肖劲老师、赖延清老师、苏玉兰老师的热情帮助。

在实验期间, 我得到了师兄银魁、杨宇、龙波和同学刘希泉以及师弟王辉、尚保卫、张华的大量帮助, 与他们的讨论使我受益匪浅, 在此向他们表示衷心的感谢。

感谢曹雁冰等博士和李国等硕士提供的宝贵意见和有力帮助。感谢与我一同在研究所学习和生活的各位师兄师姐的关心和照顾。

在这三年的学习和生活中, 我的父母、朋友给予了我极大的关心、鼓励和帮助, 没有他们的付出, 我的论文难以完成, 在此感谢他们对我的关心和支持。