

氢氧化铝粉体表面化学改性的研究

桑俊利,赵洪,张键,宋晓莉
(天津化工研究设计院,天津 300131)

摘要:综述了氢氧化铝粉体在应用领域存在的主要问题,解释了氢氧化铝粉体表面化学改性的机理。详细地介绍了国内外氢氧化铝粉体的表面化学改性的方法,主要包括酯化反应法、偶联剂法、表面活性剂吸附法以及聚合物包覆法。经研究表明,氢氧化铝粉体表面化学改性后拓宽了其应用领域,具有良好的前景。

关键词:氢氧化铝;粉体;表面改性

中图分类号: TQ133.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1006-4990(2005)08-0015-03

Research on the chemical surface modification of aluminum hydroxide powder

Sang Junli, Zhao Hong, Zhang Jian, Song Xiaoli

(Tianjin Research & Design Institute of Chemical Industry, Tianjin 300131, China)

Abstract: The problems of aluminum hydroxide in applied area were reviewed. The surface modification mechanism of aluminum hydroxide was illustrated, and its chemical surface modification methods including esterization, coupling agent, surfactants absorption and polymer coating were introduced in detail, results showed that the application field of aluminum hydroxide was enlarged after its chemical surface modification.

Key words: aluminum hydroxide; powder; chemical surface modification

Al(OH)₃粉体是一种应用广泛的无机物质。Al(OH)₃ (三水合氧化铝 Al₂O₃ · 3H₂O)具有无毒、不挥发、不析出、价格便宜等特点,同时具有良好的阻燃性、消烟功能和相对较低的分解温度(180 ~ 200 °C),与橡胶、塑料、环氧树脂等多种聚合物有良好的阻燃匹配性^[1],但它在应用上受到两方面的限制:其一,Al(OH)₃与有机聚合物相容性差;其二,Al(OH)₃并非真正的水合物,而是一种结晶的Al(OH)₃,初始失水温度在 200 °C左右,不能用于填充加工温度较高的聚合物^[2]。Al(OH)₃进行改性显得尤为重要。通过对 Al(OH)₃表面改性,可提高 Al(OH)₃在聚合物中的分散性,改善 Al(OH)₃ /有机分散复合体系的加工流变性,提高力学性能,增加 Al(OH)₃在体系中的填充量。表面改性是根据需要对粉体的表面特性进行物理、化学、机械等深加工处理,控制其内应力,增加粉体颗粒间的斥力,降低粉体颗粒间的引力^[3],使粉体的表面物理、化学性质等发生变化,从而赋予粉体新的功能,并使性能得到改善。Al(OH)₃粉体表面改性的方法很多,可以分为物理改性和化学改性两类。但物理改性,如:低温等离子体改性法^[4]、高速气流冲击法^[5],它们存在

着处理需专用设备,设备投资大,实施困难等缺点而难于推广,因此,一般采用表面化学改性。

1 Al(OH)₃粉体表面改性机理

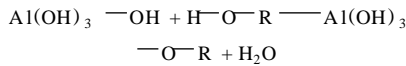
Al(OH)₃粉体表面能比较高,与表面能比较低的有机体的亲和性差。两者在相互混合时不能相容,导致界面上出现空隙。如果有机物是高聚物,空气中的水分进入上述空隙就会引起界面处高聚物的降解、脆化。Al(OH)₃表面改性即 Al(OH)₃粉体粒子表面与表面改性剂发生作用,降低 Al(OH)₃表面能,改善 Al(OH)₃粉体粒子表面的可润湿性^[6],增强粉体粒子在介质中的界面相容性,使 Al(OH)₃粉体粒子容易在有机化合物中分散。改性剂和 Al(OH)₃之间的作用力类型、作用点的多少、改性剂分子质量大小,以及 Al(OH)₃被改性后所形成的表面性质直接决定 Al(OH)₃改性效果。

2 Al(OH)₃粉体表面改性

2.1 酯化反应法

酯化反应是利用酸与醇的反应对 Al(OH)₃粒子进行改性。表面带有羟基的 Al(OH)₃粒子与高

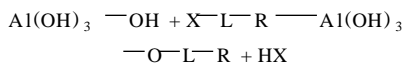
沸点的醇的反应如下:



Al(OH)_3 粒子的表面改性反应过程中铝氧键开裂,Al与RO基结合,完成 Al(OH)_3 粒子表面酯化反应,使原来亲水疏油的表面变为亲油疏水的表面。中国的研究人员利用甘油和丙三醇对 Al(OH)_3 粒子进行表面改性,结果表明,改性后的 Al(OH)_3 粒子表面被改性剂有机化,提高了其在有机物中的填充性能^[7,8]。

2.2 偶联剂法

偶联剂法是利用偶联剂与 Al(OH)_3 粒子表面发生化学偶联反应进行改性的。一般偶联剂分子具有两种基团,一种与无机物表面进行化学反应,另一种(有机官能团)与有机物具有反应性或相容性^[9]。用偶联剂做表面处理主要是利用偶联剂这种具有两性结构的特点,使其分子中的亲无机性基团与粉体表面的基团反应,形成强固的化学键合,使另一部分亲有机性的基团暴露在外,形成亲有机物的活性表面层,以利于去和有机物反应或物理缠绕。借助于偶联剂的化学架桥作用,可以把两种性质大不相同的材料结合起来。表面带有羟基的 Al(OH)_3 粒子与偶联剂的反应如下:



L为Si,Al,Ti原子;R为有机功能团;X为卤素或烷氧基

早在1972年,国外已有报道用各种硅烷去提高以 Al(OH)_3 为填料的聚酯树脂的扭曲强度和环氧树脂的抗张强度。据报道,含有乙稀基硅烷处理过的 Al(OH)_3 可使交联乙烯-醋酸乙烯共聚物的抗湿性、耐热性、阻燃性都有提高。Vick^[10]等人发现硅烷体系对 Al(OH)_3 /PP复合体系非常适用。

近几十年来,中国研究人员也作了大量的工作,分别用硅烷偶联剂、钛酸酯偶联剂等对 Al(OH)_3 粉体改性。欧玉春、于中振等人^[11]用KH550硅烷偶联剂、NDZ-201钛酸酯偶联剂对 Al(OH)_3 粉体表面改性,并通过测定一系列正烷烃探针在未处理的 Al(OH)_3 、硅烷偶联剂处理的氢氧化铝的表面性质,对改性前后的吸附热力学函数进行比较,得出较满意的改性结果。偶联剂分子质量的大小对 Al(OH)_3 粉体表面改性效果有很大影响。王勇、仲含芳等人^[12]研究了用小分子硅烷偶联剂及所合成的大分子偶联剂表面改性的 Al(OH)_3 (ATH)对其填充的聚乙烯阻燃复合材料性能的影响,并对拉伸之后的

复合材料的微观形态进行了表征。研究发现,大分子偶联剂对阻燃材料的力学性能的改善效果比小分子偶联剂要好,同时大分子偶联剂还提高了材料的热稳定性。

除上述偶联剂外,还有文献报道用双金属偶联剂、铝酸酯偶联剂等改性 Al(OH)_3 粉体,均得到了较满意的结果。

2.3 表面活性剂吸附法

表面活性剂吸附法是利用表面活性剂与 Al(OH)_3 粒子表面发生物理或化学吸附达到改性的目的。 Al(OH)_3 粒子表面选择吸附含有极性-非极性组分的表面活性剂,可形成双电层,使其亲水表面变为憎水表面。在改性过程中,可加入助表面活性剂或电解质来加强改性效果。已有研究表明^[13],可通过加入某些无机阳离子改变粉体表面的电性质,从而吸附所需种类的表面活性剂,获得憎水表面,实现有机化改性。

张智宏^[14]等人研究阳离子表面活性剂十六烷基二甲基烯丙基氯化铵(CDAAC)在 Al(OH)_3 /H₂O界面上的吸附,结果表明用 PO_4^{3-} 活化后,CDAAC易在 Al(OH)_3 表面吸附,可使改性 Al(OH)_3 具有憎水性。刘有智^[15]等人利用表面活性剂三乙基苄基氯化铵磷酸钠对 Al(OH)_3 粒子进行改性,也制备了具有憎水表面的 Al(OH)_3 粉体。

2.4 聚合物包覆

聚合物包覆法是利用高分子聚合物在粉体粒子表面形成一层聚合物膜以达到改性的目的。用聚合物包覆 Al(OH)_3 粒子可使用高分子聚合物直接与粒子表面的羟基键合形成聚合物膜,也可使用聚合物的单体通过聚合反应在粒子表面形成聚合物膜。据文献报道^[16],用羧化聚丁二烯(CPB)改性 Al(OH)_3 可提高SBR补强性能。未处理的 Al(OH)_3 表面活性低,与SBR橡胶大分子结合不好。加入CPB后,CPB中的羧化基团(-COOR)与 Al(OH)_3 中-OH相结合,羧化后丁烯中的双键与SBR中的不饱和双键加成,从而使 Al(OH)_3 与橡胶大分子产生牢固的结合,提高了 Al(OH)_3 的补强效果。朱德钦、生瑜^[17,18]等人以聚乙烯缩丁醛、环氧树脂、中羟值端羟基聚丁二烯、丁基酚醛树脂等大分子键合方式包覆处理的 Al(OH)_3 粉末并研究了其与LDPE的界面性质和性能,结果表明与未处理的 Al(OH)_3 相比,改性后的 Al(OH)_3 的表面张力均明显下降,其中表面张力的极性分量大幅度下降而色散分量稍有提高,与LDPE的界面张力以及它的极性分量和色

散分量均下降。段玉丰、付朝霞^[19]等人则采用了原位聚合制备了一种核-壳结构的聚苯乙烯/ $\text{Al}(\text{OH})_3$ 复合粒子以改善 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 的性能。

3 结论

粉体表面改性是一门新兴的学科,表面改性机理的研究、改性方法以及改性效果的表征有待进一步完善。 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 粉体的表面改性已经成为其研究和开发中的一个极其重要的课题,对其进行深入细致的研究必将扩宽其在其它领域的应用,因而具有良好的前景。

参考文献:

- [1] 方红宇. 阻燃剂用工业矿物[J]. 矿产保护与利用, 1996(3): 30 - 32
- [2] 张鹏远, 高花, 陈建峰, 等. 超细改性氢氧化铝的表面处理及其对尼龙 66 阻燃性能的影响[J]. 工程塑料应用, 2002, 30(12): 12 - 14
- [3] 汤国虎, 叶巧明, 连红芳. 无机纳米粉体表面改性研究现状[J]. 材料导报, 2003, 17(9): 33 - 35
- [4] 温贵安, 章文贡. 无机粉体的低温等离子体表面改性[J]. 粉体技术, 1997, 3(2): 27 - 32
- [5] 谷元. 粉粒体表面改性技术及其应用[J]. 化工进展, 1994(1): 33 - 41
- [6] Liauw C M, Lees G C, Hurst R N, *et al.* Investigation of the surface modification of aluminium hydroxide filler and optimum modifier dosage level[J]. *Plastics, Rubber and Composites Processing and Applications*, 1995, 24: 211 - 219
- [7] 朱静, 裴秀中. 表面改性氢氧化铝超细粉体填料的红外光谱研究[J]. 材料保护, 2003, 36(8): 16 - 17
- [8] 裴秀中. 氢氧化铝超细粉体填料表面改性[J]. 安徽工业大学学报, 2003, 20(2): 133 - 135
- [9] 裴秀中. 超细粉体填料表面化学修饰[J]. 上海化工, 2003, 28(1): 21 - 23
- [10] Vick S C, Fairhurst D. Organosilicon chemicals in ATH filled polyolefins[J]. *Plast Compounding*, 1984(7): 61 - 67
- [11] 欧玉春, 于中振, 梁恩芳, 等. 聚合物复合材料填充剂的表面性质及其分散性的研究[J]. 高分子学报, 1993, 1(1): 87 - 95
- [12] 王勇, 仲含芳, 韦平, 等. 大分子偶联剂对 PE 氢氧化铝阻燃复合材料性能的影响[J]. 中国塑料, 2004, 18(1): 67 - 70
- [13] 沈钟. 固体表面改性及其应用[J]. 化工进展, 1993(2): 41 - 47
- [14] 张智宏, 沈钟, 邵长生. 阳离子对阴离子表面活性剂在 $\text{Al}(\text{OH})_3$, CaCO_3 粉体上吸附的影响[J]. 无机化学学报, 1999, 15(4): 451 - 456
- [15] 刘有智, 李裕, 柳来栓. 改性纳米 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 粉体的制备[J]. 过程工程学报, 2003, 3(1): 57 - 61
- [16] 张殿荣, 杨清芝, 刘伟民, 等. 用羧基化聚丁二烯改性的氢氧化铝增强 SBR[J]. 合成橡胶工业, 1993, 16(4): 227 - 229
- [17] 朱德钦, 生瑜, 章文贡. 大分子键合处理氢氧化铝的制备及其与 LDPE 的性能研究[J]. 塑料工业, 2001, 29(5): 38 - 40
- [18] 生瑜, 兰明荣, 张文贡. 大分子键合处理氢氧化铝的表面性质及其与常用聚合物的界面特性[J]. 中国塑料, 1999, 13(1): 80 - 84
- [19] 段玉丰, 付朝霞, 李法杰, 等. 原位聚合制备核-壳结构聚苯乙烯-氢氧化铝复合粒子的研究[J]. 中国塑料, 2004, 18(2): 21 - 25

收稿日期: 2005 - 03 - 16

作者简介: 桑俊利 (1975—), 男, 硕士, 工程师, 已发表论文 3 篇。

联系方式: junlisang@163.com

氧化锌粉体的制备及在光催化法处理造纸废水中的应用

以氧化锌粉体作为光催化剂,对经预处理的造纸废水进行处理,结果表明:在氧化锌粉体投入量为 0.4000 g/L ,双氧水的投入量为 235.3 mmol/L , pH 为 4.00 时,利用 500 W 汞灯光照 7 h ,废水的 COD_c 去除率为 98.8% ,出水 COD_c 为 20 mg/L 。废水的预处理过程:取一定量的造纸废水放入烧杯中, COD_c 为 2167 mg/L ,用质量分数为 30% 的 NaOH 溶液调节 pH 到 12.00 左右,经搅拌加热后即有絮状沉淀,过滤后的滤液备用,滤液 COD_c 为 $1104\sim 1626\text{ mg/L}$ 。氧化锌粉体的制备:将浓度为 1.5 mol/L 的硫酸锌溶液加热至 $70\sim 80^\circ\text{C}$,搅拌下滴加体积分数为 50% 的氨水,使之生成 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 胶体,搅拌、陈化。将 0.5 mol/L 的碳酸铵溶液加入到 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 胶体中,并不断搅拌,滴加完后继续反应,过滤,用去离子水洗涤至无硫酸根离子,将滤饼于 100°C 下烘干,即得前驱体。将前驱体在 400°C 下煅烧 2 h ,冷却后研磨过 $75\text{ }\mu\text{m}$ 筛,即得到氧化锌样品。实验操作:准确称取一定

量的氧化锌置于石英反应管中,再加入 10.00 mL 预处理过的造纸废水和一定质量分数为 30% 的双氧水,将反应管置于光化学反应器中,通入适量空气使氧化锌粒子始终处于悬浮状态,并用 500 W 汞灯光照一段时间,反应结束后,离心分离出催化剂,取上层清液测 COD_c 值,计算 COD_c 的去除率。工业化应用的设想:将生化法与光催化法联合使用,集生化法处理成本低和光催化法处理效果好的优点于一身。其工艺过程为:造纸废水 初沉淀 过滤 光催化处理 生化处理 二次沉淀 上清液排放或回用。此流程的关键是要解决催化剂回收和降低光源电耗两大难题,因此可将催化剂改性以充分利用太阳光将其固定在载体上,在光反应器的设计上采用低液层厚度的连续处理,目前这些方法在其它工业废水的处理上都已进行了大量研究,如能用在造纸废水的处理上,并解决工程放大问题,该方法将会有广阔的应用前景。