

文章编号: 1004-0609(2006)12-2115-05

磷酸改性处理后氢氧化铝的热稳定性^①

周向阳¹, 李昌林¹, 霍登伟², 李 劼¹, 伍上元¹

(1. 中南大学 冶金科学与工程学院, 长沙, 410083; 2. 中国铝业 山东分公司, 淄博 255052)

摘 要: 研究磷酸改善氢氧化铝粉体热稳定性的工艺及修饰处理对粉体形貌与物相的影响, 并探讨磷酸提高氢氧化铝热稳定性的机理。结果表明: 反应温度的提高、反应时间的延长及磷酸浓度的加大均有利于氢氧化铝热稳定性的提高, 当磷酸浓度为 10%、反应温度与时间分别取 90 ℃与 75 min 时, 可使氢氧化铝中结晶水的初始失去温度由 192 ℃提高到 211 ℃; 磷酸提高氢氧化铝热稳定性的原因可能是磷酸与氢氧化铝反应所生成的耐热铝盐包覆在氢氧化铝颗粒的表面; 所研究的修饰工艺没有改变粉体的三水铝石结构, 但磷酸处理会使粉体颗粒长大, 并且还会有大尺寸团聚粒子的出现。

关键词: 氢氧化铝; 磷酸; 改性; 热稳定性

中图分类号: TQ 133.1

文献标识码: A

Thermal stability of aluminum hydrate modified by phosphoric acid

ZHOU Xiang-yang¹, LI Chang-lin¹, HUO Deng-wei², LI Jie¹, WU Shang-yuan¹

(1. School of Metallurgical Science and Engineering,

Central South University, Changsha 410083, China;

2. Shandong Branch, China Aluminium Corporation, Zibo 255052, China)

Abstract: The modification technology for improving thermal stability of aluminum hydrate powder with phosphoric acid and its effects on morphology and phase of modified powder were investigated, and the improvement mechanism on thermal stability of aluminum hydrate was discussed. The results show that raising reaction temperature, prolonging reaction time and increasing concentration of phosphoric acid are favorable to improve the thermal stability of aluminum hydrate. The initial loss temperature of crystal water in aluminum hydrate rises from 192 ℃ to 211 ℃ at the phosphoric acid concentration of 10%, reaction temperature of 90 ℃ and reaction time of 75 min. The improvement mechanism of phosphoric acid on thermal stability of aluminum hydrate may be attributed to their interreaction which produces heat resistant aluminum salt film on the aluminum hydrate particle. The modification technology doesn't change the trihydrate alumina structure of powder, however, it will make the particles grow up and coarse granule appear.

Key words: aluminum hydrate; phosphoric acid; modification; thermal stability

氢氧化铝具有阻燃、消烟和填充三大功能, 是国际上公认的无公害阻燃剂, 每年都有很大的消费量。但由于氢氧化铝的初始分解温度较低(一般在 180~200 ℃之间), 其在塑料等制品成型过程中因部分结晶水的脱除而出现发泡现象, 导致制品中出现气孔, 从而影响了制品的力学性能^[1]。为了提高氢氧化铝的热稳定性, 人们研究了许多方法, 归纳

起来主要有如下几种。

1) 氢氧化铝的部分脱水处理^[2], 即把三水铝石型 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 的结合水部分脱除, 使与 Al_2O_3 结合水的表观分子数降低到 1.8~2.9, 脱水部分颗粒转变为勃姆石型结构, 从而提高了氢氧化铝的热稳定性, 但部分结晶水的脱除, 会降低粉体的综合阻燃性能。

① 收稿日期: 2006-06-07; 修订日期: 2006-10-08

通讯作者: 周向阳, 副教授, 博士; 电话: 0731-8836329; E-mail: 13908482918@hnmcc.com

2) 氢氧化铝的超微细化与高纯化^[3-5], 即通过超微细化增加氢氧化铝的表面积, 使粒子表面水蒸汽分压下降, 增强阻燃效果, 同时提高材料制品的力学性能和耐热功能; 降低粉体中杂质(特别是氧化钠)的含量, 同样可提高其阻燃性能, 但超细化及高纯化将会提高粉体的综合制备成本。

3) 与其它阻燃增效剂复合^[6-8], 即将氢氧化铝与热分解温度高的物质反应, 合成热分解温度介于两者之间的新品种, 如碱式碳酸铝镁; 该方法同样会提高阻燃微粉的综合制备成本。

4) 表面处理^[9-11], 即在氢氧化铝表面包覆一层或多层具有隔热作用的无机、有机或有机/无机物包覆层, 从而达到提高微粉热稳定性的目的; 该方法具有处理工艺简单及处理成本低等优点。

大量研究表明^[11-13], 氢氧化铝可以与磷酸反应生成热稳定性良好的磷酸铝、磷酸二氢铝等化合物。因此, 本文作者选用磷酸对氢氧化铝进行表面改性处理, 采用单因子实验方法研究了各种改性工艺参数对改性粉体热稳定性的影响, 还研究了改性处理对粉体形貌及物相的影响, 同时探讨了磷酸改善氢氧化铝粉体热稳定性的机理。

1 实验

本实验所采用的主要原料有氢氧化铝微粉(由山东铝业股份有限公司提供), 磷酸(质量分数为 85%, 分析纯), 去离子水; 主要设备有: 恒温水浴系统, SHB- IIIA 循环水式多用真空泵(郑州长城科工贸有限公司生产)及鼓风干燥箱等。

实验样品的制备过程可描述为: 将浓磷酸与去离子水配成一定浓度的磷酸溶液, 然后将该溶液预热到一定的温度后将氢氧化铝加入其中, 搅拌反应一段时间后进行过滤, 滤饼用去离子水洗涤 4 次后, 在 120 °C 烘干 12 h 即得实验样品。

本研究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 200 °C 下保温 30 min 的质量损失率来表征样品的热稳定性, 本方法仅可以用来定性比较同一组中样品的质量损失率, 质量损失率可计算为

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

式中 W_1 为保温前改性微粉的质量, g; W_2 为 200 °C 保温 30 min 后微粉的质量, g。

方法二: 用 DSC-DTA 测试技术分析样品在不

同温度下的质量损失情况, 所采用设备为美国 TA 公司生产的 SDT Q 600 型测试仪。将少量的样品置于样品皿中, 在 100 mL/min 的氮气流量下升温至 800 °C, 升温速度为 5 °C/min。

样品的形貌利用 SEM(日本电子公司(JEOL)JSM 5600 型扫描仪)来观察; 改性后粉体的物相用 XRD 来分析, XRD 测试在 D/max-rA 自动 X 射线衍射仪(日本理学电机)上进行, 阳极靶材为 Cu, 管电压 50 V, 电流 100 mA。

2 结果与讨论

2.1 反应温度对样品质量损失率的影响

为使本研究的结果具有工业应用价值, 必须尽可能减少处理过程中的废水排放, 因此, 本研究的反应体系所采取的液固比全部取 1: 1。

本部分研究采用质量分数为 10% 的磷酸溶液 50 mL 和氢氧化铝粉 50 g 为反应原料。磷酸与氢氧化铝粉的反应时间为 30 min, 所选取的反应温度分别为 30、50、70、90 和 100 °C(此时用电炉加热, 浆液沸腾)。图 1 所示为各温度下所得样品在 200 °C 下保温 30 min 的质量损失率变化情况。从图中可以看出, 当反应温度从 30 °C 升高到 100 °C 时, 微粉的质量损失率明显降低。这可能是因为提高温度有利于加速氢氧化铝与磷酸之间的反应, 从而使氢氧化铝颗粒表面所形成的耐热铝盐包覆较厚; 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^[14, 15]。从图中也发现 70 °C 后, 质量损失率的变化相对缓慢, 考虑到 100 °C 时水分蒸发严重, 能量消耗大, 综合考虑反应温度取 90 °C 比较适宜。

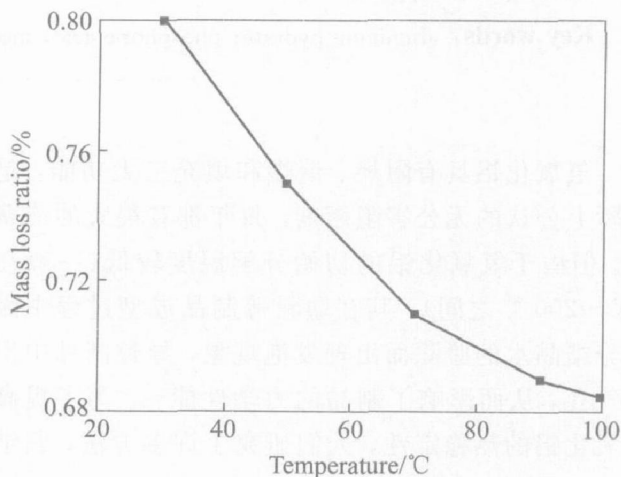


图 1 温度对质量损失率的影响

Fig. 1 Effect of temperature on mass loss ratio

2.2 反应时间对样品质量损失率的影响

本部分实验所采用的磷酸溶液质量分数仍然为 10%，并且固定反应温度为 90 ℃。图 2 所示为反应时间分别为 30、45、60、75 和 90 min 时所得样品在 200 ℃下保温 30 min 的质量损失率变化情况。从图可知，产品的质量损失率随着反应时间的延长而降低，但当反应时间大于 75 min 后，质量损失率的变化逐渐变的缓慢。出现这些现象的原因可能是：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^[15-16]，最后出现了改性粉体的质量损失率逐渐降低、耐热性逐渐提高的现象；但当达到一定反应时间后，磷酸需克服已形成致密包覆层的阻碍，才能扩散到内层与氢氧化铝进一步反应生成耐热铝盐，并且透过该致密包覆层的磷酸量不会太多，因而导致了进一步延长反应时间对质量损失率变化影响不是特别明显的结果。

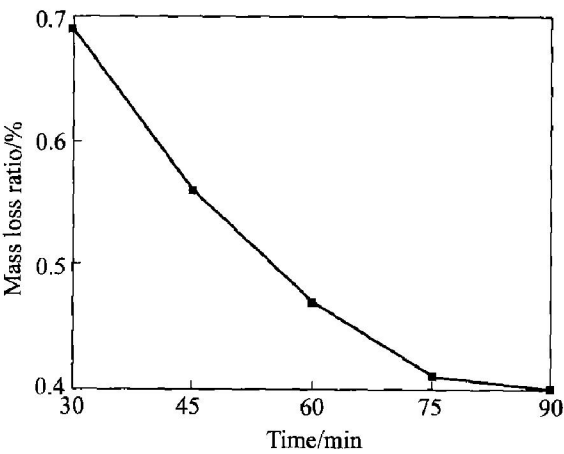


图 2 反应时间对质量损失率的影响

Fig. 2 Effect of action time on mass loss ratio

2.3 磷酸质量分数对样品质量损失率的影响

本部分实验所采取的反应时间与反应温度分别为 75 min 与 90 ℃，分别选取质量分数为 2.5%、5%、7.5%、10% 及 12.5% 的磷酸作为研究对象。图 3 所示为不同磷酸溶液质量分数时所得样品在 200 ℃下保温 30 min 的质量损失率变化情况。可以看出产品的质量损失率随着质量分数的升高而降低，原因可能是：在同样的反应时间与反应温度条件下，磷酸质量分数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，从而使得高磷酸质量分数下所得粉体的质量损失率降低、热稳定性提高；但当磷酸质量分数增大到一定值后(10%)，质量损失率下降趋势减慢，并且实验中还发现在高磷酸质量分数时所制备粉体中，团聚现象较严重。

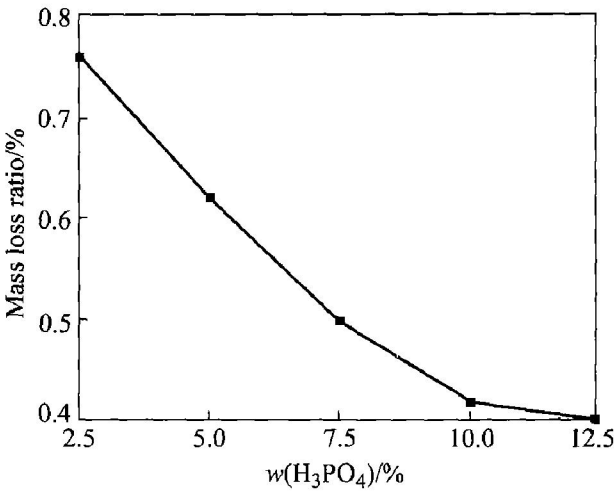


图 3 磷酸质量分数对质量损失率的影响

Fig. 3 Effect of mass fraction of phosphoric acid on mass loss ratio

2.4 磷酸改性处理后样品的热稳定性、物相及形貌

本部分研究样品的制备条件为反应温度 90 ℃，反应时间 75 min，磷酸质量分数 10%。

图 4 所示为改性处理前后粉体的 DSC-TGA 曲线

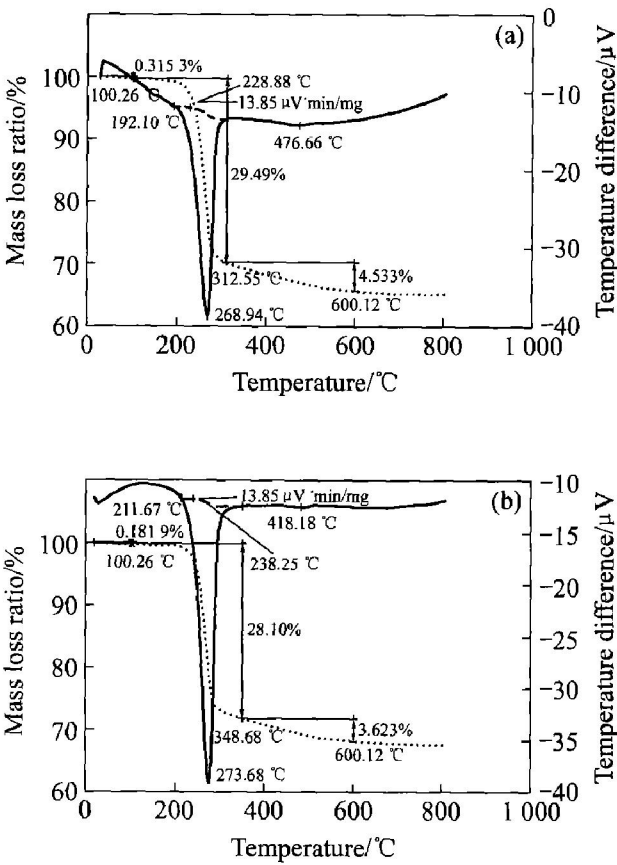


图 4 改性处理前后 Al(OH)₃ 粉体的 DSC-TGA 曲线

Fig. 4 DSC-TGA curves of Al(OH)₃ powder before and after modification

(a) —Before modification; (b) —After modification

线。比较两种粉体的 DSC-TGA 曲线不难发现: 1) 改性处理前后样品的质量损失曲线形状相似; 100 °C 以下两种粉体样品均有一定的质量损失, 这应该是粉体中的吸附水蒸发所致; 2) 改性前在 100 °C 到 600 °C 之间的总质量损失率约 34%, 改性后质量损失率较改性前减少约 2.3%, 这应该是改性处理后磷酸铝盐的存在所致; 3) 粉体的初始结晶水失去温度由改性前的 192.10 °C 提高到改性后的 211.67 °C, 说明磷酸改性可有效提高氢氧化铝微粉热稳定性, 但提高的幅度不是特别显著。

图 5 所示为改性处理前后样品的 XRD 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; 但三水铝石结构的依然存在, 这也是表面处理只可有限改善热稳定性的根本原因。

图 6 所示为改性处理前后粉体的 SEM 像。通过对比后不难发现, 磷酸改性处理后粉体颗粒有不同程度的长大, 并且还有尺寸较大的团聚粒子出现, 这可能是由于以下两方面的原因: 1) 磷酸与氢氧化铝反应所形成的磷酸铝盐层包覆在粉体颗粒表面, 从而使得粉体颗粒长大; 2) 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, 从而造成了大团聚粒子的出现。因此, 当采用磷酸进行改性时, 抑制大团聚粒子的形成相当重要, 关于这方面的研究将会在以后的论文中报道。

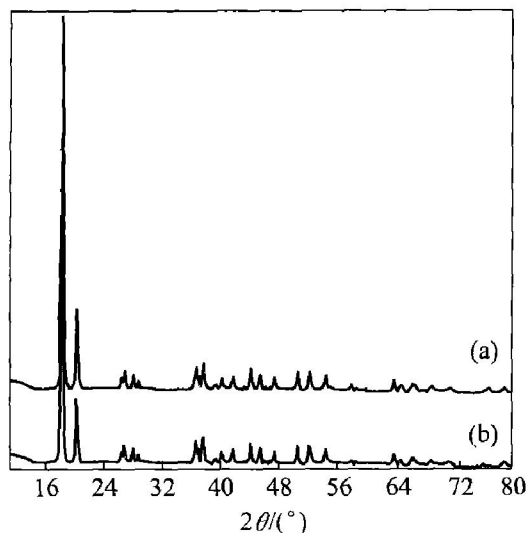


图 5 处理前后 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 粉体的 XRD 曲线

Fig. 5 XRD patterns of $\text{Al}(\text{OH})_3$ powder before and after modification

(a) —Before modification; (b) —After modification

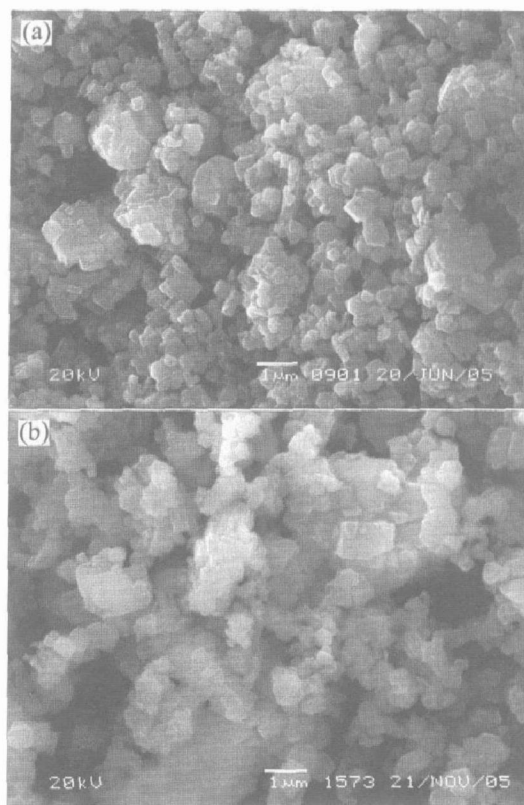


图 6 处理前后 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 粉体的 SEM 像

Fig. 6 SEM images of $\text{Al}(\text{OH})_3$ powders before and after modification

(a) —Before modification; (b) —After modification

3 结论

1) 磷酸对氢氧化铝改性处理可提高氢氧化铝的热稳定性。反应温度的提高、反应时间的延长及浓度的增大有利于氢氧化铝热稳定性的提高。

2) 用质量分数为 10% 的磷酸, 在 90 °C 下处理 75 min 后得到的改性氢氧化铝粉体具有 211 °C 以上的初始结晶水脱去温度, 该温度较未处理前提高了近 20 °C。

3) 磷酸改性处理之所以可提高氢氧化铝的热稳定性, 原因可能是磷酸与氢氧化铝反应所生成的高耐热磷酸铝盐包覆在氢氧化铝颗粒的表面。

4) 磷酸的改性处理会使粉体颗粒有不同程度的长大, 并且还会有大尺寸团聚粒子的出现。

REFERENCES

- [1] 王庆伟, 夏 忠, 刑曙亚, 等. 一种氢氧化铝阻燃剂的制备方法[P]. CN 02153734. 8, 2002-12-3.
WANG Qing-wei, XIA Zhong, XING Shurya, et al.
A Preparation Method of Aluminum Hydrate Flame

- Retardant[P]. CN 02153734. 8, 2002-12-3.
- [2] Brown N, aggleton M. Nonhygroscopic Thermally Stable Aluminum Hydroxide[P]. US 6280839 B1, 1999-8-28.
- [3] 李学锋, 陈绪煌, 周密. 氢氧化铝阻燃剂在高分子材料中的应用[J]. 中国塑料, 1999, 13(6): 80-85.
LI Xue-feng, CHEN Xu-huang, ZHOU Mi. Applications of $\text{Al}(\text{OH})_3$ flame retardant in polymers[J]. China Plastics, 1999, 13(6): 80-85.
- [4] 程志凌, 陈文捷. 塑料阻燃剂技术的进展[J]. 齐鲁石油化工, 2002, 30(1): 56-58.
CHENG Zhi-ling, CHEN Wen-jie. Technology development of plastic flame retardant[J]. Qilu Petrochemical Technology, 2002, 30(1): 56-58.
- [5] 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, 2003, 19(3): 33-37.
HUANG Dong, NAN Hai, WU He. Flame retardancy property and application of $\text{Al}(\text{OH})_3$ [J]. Materials Exploitation and Application, 2003, 19(3): 33-37.
- [6] 高艳阳. 碱式碳酸铝镁的制备[J]. 华北工学院学报, 2001, 22(1): 54-56.
GAO Yan-yang. Preparation of basic magnesium aluminum carbonate[J]. Journal of Northchina Institute of Technology, 2001, 22(1): 54-56.
- [7] 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.
REN Qing-li, CHEN Shou-tian, LUO Qiang, et al. Optimization of differential scanning calorimetry endothermic value and thermal analysis of the hydrotalcite[J]. Journal of Xi'an Jiaotong University, 2002, 36(4): 353-357.
- [8] Misra C, Pa P B. Synthetic Hydrotalcite[P]. US 788853, 1990-2-27.
- [9] 蔡水洲. 天然氢氧化铝的表面改性[J]. 非金属矿, 2001(24): 23-25.
CAI Shui-zhou. Modification of natural aluminum hydroxide[J]. Non-Metallic Mines, 2001(24): 23-25.
- [10] 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.
SI Ji-chun, ZHENG Shui-lin, LU Mai-xi. Surface modifying and applied research of aluminum hydroxide[J]. Powder Surface Modification, 2005(2): 17-20.
- [11] 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.
MA Shu-hua, GUO Fen, CHEN Jian-feng. Chemical modification of aluminum hydroxide[J]. Journal of Beijing University of Chemical Technology, 2004, 31(4): 19-22.
- [12] 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.
WANG Yong-qiang. Flame Retardant Materials and Application Technology[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2003. 76-77.
- [13] 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.
QIN Wen-qing, LI Feng. Flame Retardant Technology of Material Surface Coating[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2004: 39.
- [14] 潘成强, 钱君律, 伍艳辉, 等. 温度对硝酸法制备拟薄水铝石影响的研究[J]. 精细石油化工进展, 2003(10): 40-42.
PAN Cheng-qiang, QIAN Jun-lu, WU Yan-hui, et al. Influence of temperature on preparation of pseudo-boehmite by nitric acid process[J]. Advances in Fine Petrochemicals, 2003(10): 40-42.
- [15] 李浩莹, 陈运法, 臧丽坤, 等. 水热法制备针状羟基磷灰石[J]. 材料导报, 2002(10): 305-307.
LI Hao-ying, CHEN Yun-fa, ZANG Li-kun, et al. Preparation and characterization of needle-like hydroxyapatite under hydrothermal conditions[J]. Material Review, 2002(10): 305-307.
- [16] 李亚玲, 王玉红, 陈建峰, 等. 超重力反应结晶法制备纳米硫化锌实验研究[J]. 材料科学与工程学报, 2003(3): 375-378.
LI Ya-ling, WANG Yu-hong, CHEN Jian-feng, et al. Preparation of nano-ZnS in the rotating packed bed reactor[J]. Journal of Material Science & Engineering, 2003(3): 375-378.

(编辑 何学锋)