

# 油酸湿法表面改性氢氧化铝阻燃剂的正交优化

王艳飞, 杨 爽, 吕会超, 张艳维, 宋海香, 陆 壮

(安阳工学院 化学与环境工程学院, 河南 安阳 455000)

**摘 要:**以含不饱和键的油酸为改性剂,用湿法表面改性氢氧化铝(ATH)阻燃剂.采用正交试验法考察了改性剂用量、改性温度和改性时间对改性 ATH 的活化指数及其在分散介质中相对黏度的影响,通过傅里叶变换红外光谱仪分析了表面改性 ATH 的表面结构.结果表明: $m_{(\text{油酸})} : m_{(\text{ATH})}$  为 0.025 : 1,改性温度为 90 ℃,改性时间为 45 min 为最佳工艺条件;油酸与 ATH 以离子键结合,表面性能由亲水疏油变为亲油疏水,达到了对 ATH 阻燃剂改性修饰的目的.

**关键词:**正交试验;氢氧化铝;油酸;表面改性;阻燃剂

**中图分类号:**TQ133.1; O614

**文献标志码:**A

氢氧化铝(ATH)阻燃剂具有阻燃、消烟、填充三大功能,并因其化学惰性、无毒、无二次污染被誉为绿色阻燃剂<sup>[1]</sup>.据统计,2013 年全球阻燃剂用量最大的是 ATH 阻燃剂,占阻燃剂总用量的 33%<sup>[2]</sup>.但 ATH 阻燃效率低,如果要使材料达到较高的阻燃级别,需添加较大量的 ATH,由于 ATH 极性较大及氢键的影响,极易团聚,与聚合物的相容性又差,将会在复合材料中分散不均,严重影响制品性能.大量研究表明<sup>[3-7]</sup>,解决这一问题的关键是在 ATH 与有机聚合物共混前对其表面进行有机改性,改善其表面的物理化学性质,以达到“疏水亲油”的效果,从而增强与高聚物的相容性,提高复合材料的力学及综合性能.

油酸为单不饱和 Omega-9 长链脂肪酸,价格低廉,来源广泛,以它改性的 ATH 具有反应活性,可与含不饱和和双键的聚合物单体发生交联作用,从而进一步加强 ATH 和聚合物材料的相容性;同时,由于交联结构的存在,还会使阻燃高分子材料的耐热性提高.

本研究对油酸改性 ATH 进行了正交优化,讨论了 ATH 湿法表面改性的最佳工艺条件,表征了改性 ATH 的结构,为制备高性能的阻燃复合材料提供工艺参考.

## 1 实验部分

### 1.1 主要仪器和试剂

Spectrum Rx-1 型红外仪(KBr 压片),美国 Perkin Elmer;QNQ 落球式黏度计,北京卓尔康.

氢氧化铝,分析纯,北京化工厂;油酸,分析纯,天津市大茂化学试剂厂;液体石蜡,化学纯,天津市天力化学试剂有限公司;无水乙醇,分析纯,天津市富宇精细化工有限公司.试剂均为市售化学纯或分析纯商品.

### 1.2 改性方法

在一定温度下,将 ATH 粉体与蒸馏水置于烧瓶内充分搅拌、分散,然后加入油酸表面改性剂继续搅拌一定时间,抽滤、干燥,用玛瑙研钵充分研磨,得到改性 ATH 粉体.

### 1.3 分析和测试方法

#### 1.3.1 活化指数的测定

用量筒量取 50 mL 水加入分液漏斗中,取改性后的 ATH 粉体 1.00 g 加入其中,1 min 内上下摇动约

收稿日期:2015-07-14;修回日期:2015-11-08.

基金项目:河南省教育厅科学技术研究重点项目(13B430009)

第 1 作者简介(通信作者):王艳飞(1978-),女,内蒙古赤峰市人,安阳工学院副教授,博士;研究方向:阻燃高分子材料;

E-mail: 82831401@qq.com;地址:河南省/安阳市/开发区/黄河大道西段.

120次,静置1h以上,然后打开活塞放出沉降于底部的样品,抽滤、烘干(100℃下烘12h)、称质量.用原称取的质量(1.00g)减去沉降样品的质量即可得漂浮部分的质量.活化指数用下式计算:

$$\text{活化指数}(H) = \frac{\text{漂浮质量}}{\text{样品总质量}} \times 100\%$$

### 1.3.2 分散介质中相对黏度的测定

25℃下,称取1.00g改性ATH粉末,分散到40mL液体石蜡中,将该悬浮液加入落球黏度计样品管中,选择合适比重的球置于管中,让球自由下落.由于使用同一个小球,其仪器常数 $k$ 及球体的密度 $\rho$ 是固定的,根据黏度 $\eta = kt(\rho - \rho_0)$ ,其中 $\rho_0$ 为液体石蜡的密度,可以通过球由上刻度线落至下刻度线所需时间 $t$ 来反映其在分散介质中的相对黏度.平行测定5次,计算平均相对黏度.

### 1.3.3 红外光谱的测定

改性ATH粉末与KBr压片,波数范围4000~400 $\text{cm}^{-1}$ ,扫描速度为10Hz.

## 2 结果与讨论

### 2.1 正交试验设计

首先根据探索性实验预先确定了3种影响因素及考察范围:反应温度为80℃~90℃,反应时间为30min~60min,改性剂用量为2%~3%.以改性ATH的活化指数和其在介质中的相对黏度为考察目标进行 $L_9(3^4)$ 正交实验.因素水平选择见表1.

表1 正交实验 $L_9(3^4)$ 因素和水平

水平	因素		
	A/℃	B/min	C/%
1	80	30	2.0
2	85	45	2.5
3	90	60	3.0

注:A表示改性温度,B表示改性时间,C表示改性剂用量,改性剂用量以“(改性剂质量/ATH质量)×100%”计算.

#### 2.1.1 极差分析

正交实验结果见表2、表3.由表2和表3极差分析可知,各因素对活化指数和相对黏度的影响顺序均为:A>B>C,即改性温度为主要影响因素,其次是改性时间,最后是改性剂用量.分析表2、表3中活化指数和相对黏度的实验数据,得到改性优化条件均为 $A_3B_3C_3$ ,即:反应温度为90℃,反应时间为60min,改性剂的用量为2.5%.

表2 以活化指数(H)为考查指标的实验结果及统计分析表

实验	因素			H/%
	A/℃	B/min	C/%	
1	80	30	2.0	96.40
2	80	45	2.5	96.47
3	80	60	3.0	92.45
4	85	30	2.5	80.30
5	85	45	3.0	78.09
6	85	60	2.0	63.10
7	90	30	3.0	96.50
8	90	45	2.0	97.22
9	90	60	2.5	97.30
$K_1$	285.32	273.20	256.72	
$K_2$	221.49	271.78	274.07	
$K_3$	291.02	252.85	267.04	
$k_1$	95.11	91.07	85.57	
$k_2$	73.83	90.59	91.36	
$k_3$	97.01	84.28	89.01	
R	23.18	6.79	5.79	

注: $R = \max(\bar{K}_1, \bar{K}_2, \bar{K}_3) - \min(\bar{K}_1, \bar{K}_2, \bar{K}_3)$ ;A, B和C注解见表1.

表3 以分散介质中相对黏度( $t$ )为考查指标的实验结果及统计分析表

实验	因素			$t/s$
	A/ $^{\circ}C$	B/min	C/%	
1	80	30	2.0	12.6
2	80	45	2.5	11.7
3	80	60	3.0	13.0
4	85	30	2.5	16.2
5	85	45	3.0	14.0
6	85	60	2.0	15.0
7	90	30	3.0	13.6
8	90	45	2.0	11.6
9	90	60	2.5	10.9
$K_1$	37.3	42.4	39.2	
$K_2$	45.2	37.3	38.8	
$K_3$	36.1	38.9	40.6	
$K_1$	12.4	14.1	13.1	
$K_2$	15.1	12.4	12.9	
$K_3$	12.0	13.0	13.5	
R	3.1	1.7	0.6	

注: $R = \max(\bar{K}_1, \bar{K}_2, \bar{K}_3) - \min(\bar{K}_1, \bar{K}_2, \bar{K}_3)$ ; A, B和C注解见表1.

### 2.1.2 计算分析

因为选用  $L_9(3^4)$  正交表, 实际上应该有 27 个方案, 但本实验仅做了 9 次实验, 最佳方案可能在做过的 9 次实验中, 也可能不在, 所以必须计算分析, 找出最佳方案. 为了直观起见, 用因素水平变化为横坐标, 指标的平均值为纵坐标, 画出水平与指标关系图, 如图 1 及图 2 所示.

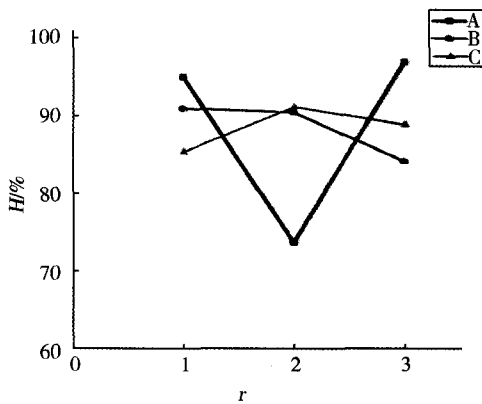


图1 水平与活化指数指标关系

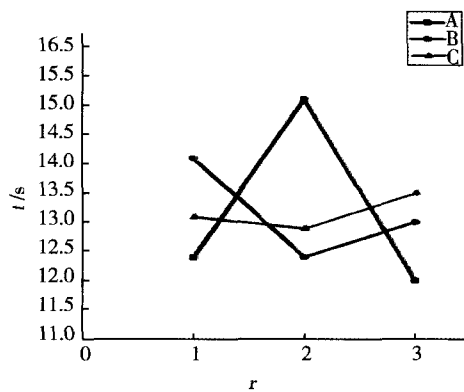


图2 水平与相对黏度指标关系图

从图 1 和图 2 可明显看出, 从活化指数和分散介质中的相对黏度两个指标综合来看最佳方案应为  $A_3B_2C_2$ .

### 2.1.3 验证性实验分析

从计算分析结果可得出最佳方案为  $A_3B_2C_2$ , 而正交实验得出的最佳方案为  $A_3B_3C_3$ , 即 9 号方案. 正交实验的 9 个方案中没有  $A_3B_2C_2$  这一方案, 其是否为最佳方案, 需要通过实验来证明.

为了与正交实验选出的最佳方案进行对比, 用  $A_3B_2C_2$  方案和  $A_3B_3C_3$  各做一次验证性试验, 测得活化指数分别为 98.13% 和 97.10%, 分散介质中的平均流动时间分别为 10.7 s 和 11.1 s, 说明  $A_3B_2C_2$  方案确实为最佳方案, 即最佳改性工艺为: 改性温度  $90^{\circ}C$ , 改性时间 45 min, 改性剂用量 2.5%.

## 2.2 改性 ATH 的红外光谱分析

我们把最佳方案得到的油酸改性 ATH 用乙醇充分洗涤后进行红外光谱分析, 结果如图 3 所示. 与未改性 ATH 和油酸的标准红外图谱比对, 发现油酸改性后, ATH 在  $980\text{ cm}^{-1}$  处原有的  $\nu_{Al-O-H}$  吸收峰几乎消失, 油酸在  $3007\sim 4000\text{ cm}^{-1}$  区间固有的  $\nu_{O-H}$  强宽吸收变窄,  $\nu_{C-O}$  在  $1700\text{ cm}^{-1}$  附近的强宽吸收消失, 在

1380  $\text{cm}^{-1}$ 附近出现  $-\text{CH}_3$  对称弯振动,在 1467  $\text{cm}^{-1}$ 附近出现  $-\text{CH}_2$  面内弯曲振动,在 1860  $\text{cm}^{-1}$ 附近出现酯键  $\text{RCOO}-$  的特征吸收,在 1566  $\text{cm}^{-1}$ 附近出现  $\text{C}=\text{C}$  伸缩振动的特征吸收峰.由此可见,改性后的 ATH 出现了甲基、亚甲基、双键及酯键等特征吸收,表明油酸已与 ATH 复合成键,达到了对 ATH 改性修饰的目的.

### 3 结 论

(1) 采用油酸为 ATH 的改性剂,正交优化实验结果表明:改性温度对改性效果的影响最大,其次是改性时间,最后是改性剂用量.确定了最佳工艺条件为:改性温度 90  $^{\circ}\text{C}$ ,改性时间 45 min,改性剂用量 2.5%.

(2) 改性剂油酸与 ATH 复合成键,达到了对 ATH 改性修饰的目的.

(3) 本实验初步完成了油酸湿法表面改性 ATH 阻燃剂的正交优化,但其应用性能研究还有待进一步探讨.

### 参 考 文 献

- [1] 周政懋. 中国阻燃剂产业发展现状与趋势[C]//2013年全国高分子学术论文报告会论文摘要集——主题 M:阻燃高分子. 上海,2013.
- [2] 张 月. 国内外阻燃剂市场分析[J]. 精细与专用化学品,2014,22(8):20-24.
- [3] 张 乐,丁雪佳,胡文涛,等. 干法改性氢氧化铝对聚氯乙烯性能的影响[J]. 中国塑料,2014,28(9):85-88.
- [4] Guo Xiaojun, Zhao Leihua, Zhang Li, et al. Surface modification of magnesium aluminum hydroxide nanoparticles with poly(methyl methacrylate) via one-pot in situ polymerization[J]. Applied Surface Science,2012,258(7):2404-2409.
- [5] 高卫卫,俞科静,曹海建,等. DOPO-氢氧化铝复合型阻燃剂的研究与制备[J]. 现代化工,2012,32(2):52-55.
- [6] 李桂英,孔振兴,戴子林. 氢氧化铝粉体表面改性的研究[J]. 材料研究与应用,2012,6(1):41-44.
- [7] Daimatsu K, Sugimoto H, Kato Y, et al. Preparation and physical properties of flame retardant acrylic resin containing nano-sized aluminum hydroxide[J]. Polymer Degradation and Stability,2007,92(8):1433-1438.

## Optimization of Oleic Acid Surface Modification of Aluminum Trihydroxide Flame Retardant via Orthogonal Experiment

WANG Yanfei, YANG Shuang, LYU Huichao, ZHANG Yanwei, SONG Haixiang, LU Zhuang

(Department of Chemical and Environmental Engineering, Anyang Institute of Technology, Anyang 455000, China)

**Abstract:** Wet surface modification of aluminum trihydroxide (ATH) flame retardant has been carried out with oleic acid. The effects of processing time, processing temperature and quantity of reagents on the activation index and relative viscosity were studied with orthogonal method as the experimental technique. The thermal stability and structure of ATH were characterized through thermogravimetry and fourier transform infrared spectroscopy. It was found the optimal modification conditions were:  $m_{(\text{modifier})} : m_{(\text{aluminum hydroxide})}$  was 0.025 : 1, the modified temperature was 90  $^{\circ}\text{C}$  and modified time was 45 min. ATH be bonded with the Oleic by ionic bonding and the surface property of ATH powder changes obviously after modification, The modified results showed that the hydrophile-oleophobic ATH turns into lipophilic-hydrophobic ATH.

**Keywords:** orthogonal experiment; aluminum hydroxide; oleic acid; surface modification; flame retardant

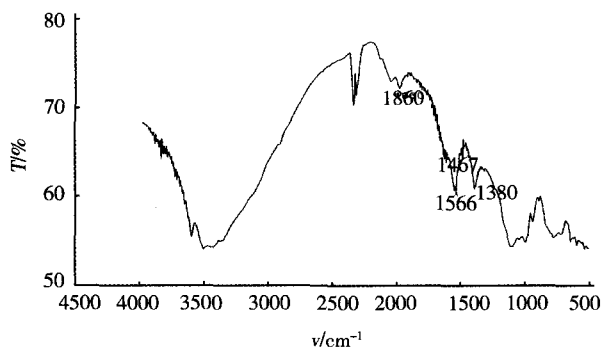


图3 改性ATH的红外光谱图