钛酸酯偶联剂表面改性纳米氢氧化铝阻燃剂的工艺

王艳飞[1]，郭尧[1]，张艳维[1]，宋海香[1]，牛永生[1]，张红松[2]

（1.安阳工学院 化学与环境工程学院，河南 安阳 455000
2.河南工程学院 机械工程学院，郑州 451191）

摘 要：目的 以化学键合法替代传统物理包覆法改性纳米氢氧化铝（Nano-ATH）阻燃剂，改善其在有机高聚物中的分散稳定性和相容性。**方法** 以钛酸酯偶联剂 UP-311 湿法表面改性 Nano-ATH，运用正交实验的方法，研究改性剂用量、改性温度、改性时间对 Nano-ATH 粒径的影响，并通过红外光谱、粒度及 Zeta 电位等分析手段对最佳改性条件下制备的 Nano-ATH 的改性效果进行评价。**结果** 最佳改性条件为：改性剂用量 3%（占 Nano-ATH 质量的百分比），改性温度 75 ℃，改性时间 30 min，钛酸酯偶联剂与 Nano-ATH 以化学键结合。**结论** Nano-ATH 的表面性能由亲水疏油变为亲油疏水，达到了对 Nano-ATH 阻燃剂改性修饰的目的。

关键词：纳米氢氧化铝；正交实验；阻燃剂；表面改性；钛酸酯偶联剂
中图分类号：TQ133.1 **文献标识码：**A **文章编号：**1001-3660(2017)04-0217-05
DOI：10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2017.04.035

Optimization of Titanate Coupling Agent Surface Modification of Nano-sized Aluminum Trihydroxide Flame Retardant

WANG Yan-fei[1], GUO Yao[1], ZHANG Yan-wei[1], SONG Hai-xiang[1], NIU Yong-sheng[1], ZHANG Hong-song[2]

(1.School of Chemical and Environmental Engineering, Anyang Institute of Technology, Anyang 455000, China;
2.School of Mechanical Engineering, Henan Institute of Engineering, Zhengzhou 451191, China)

ABSTRACT: The work aims to improve the dispersivity and compatibility of nano-sized aluminum trihydroxide (Nano-ATH) flame retardant modified in chemical grafting method instead of traditional physical adsorption method. Wet surface modification of Nano-ATH was carried out with titanate coupling agent UP-311. Effects of coupling agent usage, modification temperature and modification time on particle size of Nano-ATH were studied in orthogonal experiment method. The modification effect on Nano-ATH prepared under optimal modification conditions was evaluated by such analytical means as infrared spectroscopy, particle size and Zeta potential, respectively. The optimal modification conditions were: m (modifier):m (Nano-ATH) as 0.03:1, modification temperature as 75 ℃, and modification time as 30 min. Nano-ATH could be bonded with titanate coupling agent UP-311 by virtue of chemical bond. Surface property of the Nano-ATH powder is changed obviously after modification, the hydrophile-oleophobic Nano-ATH turns into lipophilic-hydrophobic Nano-ATH, and the purpose of surface modifica-

收稿日期：2016-10-10；修订日期：2016-12-05
Received：2016-10-10；**Revised**：2016-12-05
基金项目：河南省教育厅科学技术研究重点项目（13B430009）
Fund：Supported by the Key Project of Science and Technology of Education Office of Henan Province (13B430009)
作者简介：王艳飞（1978—），女，博士，副教授，主要从事阻燃材料的合成及应用研究。
Biography：WANG Yan-fei(1978—), Female, Ph.D., Associate professor, Research focus: synthesis and application of flame retardant.
通讯作者：张红松（1976—），男，博士，教授，主要从事材料表面改性技术的研究。
Corresponding author：ZHANG Hong-song(1976—), Male, Ph.D, Professor, Research focus: materials surface modification.

tion is achieved.

KEY WORDS: nano-sized aluminum hydroxide; orthogonal experiment; flame retardant; surface modification; titanate coupling agent

Nano-ATH 具有阻燃、消烟、填充三大功能，可作为阻燃剂和抑烟剂，广泛应用于电工、电子、电线电缆、日用品、建筑材料、运输等塑料及橡胶制品中[1—4]。但是，Nano-ATH 粒子呈强极性，亲水疏油，特别是随着粒子的细微化，其粉体极易团聚[5—6]。作为阻燃剂应用时，在有机高聚物基料中难以均匀分散，与基料之间的结合力差，极易造成界面缺陷，导致材料性能下降，影响其作为阻燃添加剂在塑料和橡胶中的应用效果[7—8]。大量研究表明[9—15]，解决这一问题的关键是在 Nano-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，从而增强与有机高聚物的分散稳定性和相容性，提高复合材料的力学及综合性能。

传统物理包覆法改性 Nano-ATH，改性剂和 Nano-ATH 主要通过范德华力等物理作用相结合，包覆不稳定。当 Nano-ATH 用于阻燃聚合物时，在聚合物加工温度下，改性剂较容易从纳米颗粒上脱附下来，从而使改性失效。而钛酸酯偶联剂能将无机粉末和有机聚合物以化学作用结合起来，明显改善二者间的亲和性，提高填料的分散稳定性，增加填料的填充量等，所以在改性无机粉体中应用非常广泛[16]。文中采用钛酸酯偶联剂 UP-311 作为改性剂，主要有两方面的考虑：一是 UP-311 具有水解稳定性，遇水不发生水解反应，适用于含水分的无机粉末填充物改性体系；二是 UP-311 中含有阻燃元素磷，能与 ATH 复配，起到阻燃增效的作用。

文中采用正交实验设计方法，以含阻燃元素的钛酸酯偶联剂 UP-311 对 Nano-ATH 进行湿法表面改性，研究改性条件对 Nano-ATH 粒径的影响，并对其结构和性能进行表征。本研究以期得到粒径小、分散稳定性好的 Nano-ATH 阻燃剂，将对 Nano-ATH 的阻燃改性研究具有积极的借鉴意义。

1 实验

1.1 改性 Nano-ATH 的制备

一定温度下，将无水乙醇溶解的钛酸酯偶联剂 UP-311（南京优普化工有限公司）加入到 Nano-ATH 溶胶（自制）中，搅拌后离心分离，水洗，醇洗，干燥，用玛瑙研钵充分研磨，得到改性 Nano-ATH 粉体。

1.2 结构与性能测试

1）粒度及 Zeta 电位分析：改性 Nano-ATH 经超声分散在蒸馏水中，质量浓度为 0.01%，采用 SZ-100 型纳米粒度/Zeta 电位分析仪（日本 Horiba 公司）测试，粒径测量范围 0.3 nm ~ 8 μm，Zeta 电位测量范围 −200 ~ 200 mV。

2）红外光谱表征：室温下，研磨一定量的 KBr 和改性 Nano-ATH 的混合物，将其压为片状，采用 Spectrum Rx-1 型红外仪（美国 Perkin Elmer 公司）测试，分辨率 0.8 cm^{-1}，信噪比 60000:1。

2 结果和讨论

2.1 粒径分析

根据探索性实验，影响改性效果的因素主要是反应温度、反应时间和改性剂用量。本实验预先确定了这 3 种影响因素及考察范围：反应温度为 65 ~ 85 ℃，改性时间为 30 ~ 50 min，改性剂用量（占 Nano-ATH 质量的百分比）为 1% ~ 3%。以改性 Nano-ATH 的粒径大小为考察目标进行 $L_9(3^4)$正交实验设计，因素水平选择见表 1。

表 1 正交实验 $L_9(3^4)$因素和水平

Tab.1 The factor levels of $L_9(3^4)$ orthogonal design

水平	因素		
	A/%	B/℃	C/min
1	1	65	30
2	2	75	40
3	3	85	50

注：A 表示改性剂用量，B 表示改性温度，C 表示改性时间。

表 2 为正交实验结果。分析表 2 粒径大小的实验数据，得到改性优化条件为 $A_3B_2C_1$（8#样品），即：改性剂用量为 3%，改性温度为 75 ℃，反应时间为 30 min。此条件下改性 Nano-ATH 的粒径为 91.1 nm。由表 2 极差分析的 R 值可知，各因素对改性 Nano-ATH 粒径大小的影响顺序为：A>B>C，即改性剂用量为主要影响因素，其次是改性温度，最后是改性时间。

改性剂用量决定了 Nano-ATH 的改性程度，当改性剂用量较少时，样品的改性效果较差，随着改性剂用量的增加，改性效果逐渐变好。这可能是由于当改性剂用量少时，Nano-ATH 粒子和改性剂分子之间的

接触面积小，Nano-ATH 表面不能被完全包覆，Nano-ATH 的表面改性不完全。随着改性剂用量的增加，Nano-ATH 表面被改性剂单分子层覆盖，改性剂的离子端吸附在颗粒表面，改性剂的疏水长链烃基朝向外侧，形成了空间位阻，阻止纳米颗粒团聚。本文中当改性剂用量为 3%时，改性效果最好。

改性温度存在一个最佳值，本文最佳改性温度为 75 ℃，在改性过程中加入改性剂时，必须保证适宜的表面改性温度才能取得较好的改性效果。这可能是由于钛酸酯偶联剂改性 Nano-ATH 属化学吸附，温度低不利于吸附位点活化而产生的吸附位点少。但改性吸附又属于放热反应，随着温度升高，吸附速率将小于解析速率，吸附量随温度升高反而降低。

改性时间的影响最小，这可能是由于钛酸酯偶联剂改性 Nano-ATH 是化学吸附作用，改性剂分子一旦和 Nano-ATH 发生化学键合，改性时间再增加对化学吸附作用影响也不大，所以改性时间对改性效果影响较小。

表 2　正交实验结果

Tab.2 The results of orthogonal design experiment

实验	因素			平均粒径/nm
	A/%	B/℃	C/min	
1#	1	65	30	267.4
2#	1	75	40	238.5
3#	1	85	50	274.6
4#	2	65	40	149.2
5#	2	75	50	145.5
6#	2	85	30	178.2
7#	3	65	50	108.7
8#	3	75	30	91.1
9#	3	85	40	137.9
K_1	780.5	525.3	536.7	
K_2	472.9	475.1	525.6	
K_3	337.7	590.7	528.8	
$\bar{K}_1$	260.2	175.1	178.9	
$\bar{K}_2$	157.7	158.4	175.2	
$\bar{K}_3$	112.6	196.6	176.3	
R	147.6	38.5	3.7	

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。

2.2　分散稳定性分析

图 1 为最优改性 Nano-ATH（8#样品）的粒径分布图。由图 1 中的体积分布曲线可以看出，改性 Nano-ATH 粒度分布窄，主要分布在 80～110 nm 之间，大粒径的 Nano-ATH 颗粒少，平均粒径为 91.1 nm。图 1 中的累积分布曲线斜率大，也说明改性 Nano-ATH 的粒度集中在较小的范围。总之，钛酸酯

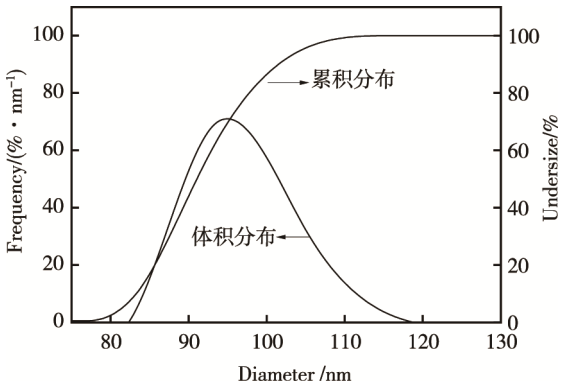


图 1　改性 Nano-ATH 的粒径分布图

Fig.1 Size distribution of modified Nano-ATH

改性后的 Nano-ATH 颗粒分布均匀，分散稳定性好。

根据 DLVO 理论，Zeta 电位的绝对值越大，纳米粒子之间的斥力越大，粒子之间越不容易聚沉，分散效果就越好。根据图 2 最优改性 Nano-ATH（8#样品）的 Zeta 电位分布图可知，改性 Nano-ATH 的 Zeta 电位平均值为−60.1 mV，说明改性 Nano-ATH 具有很好的分散稳定性。

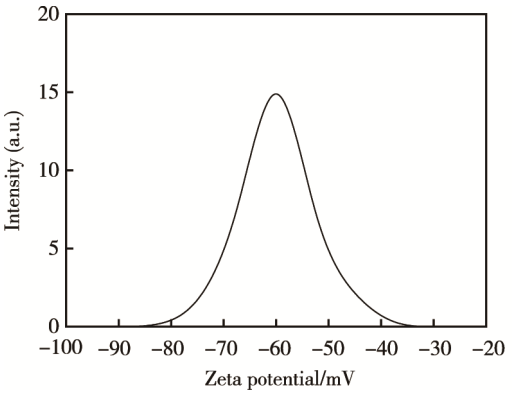
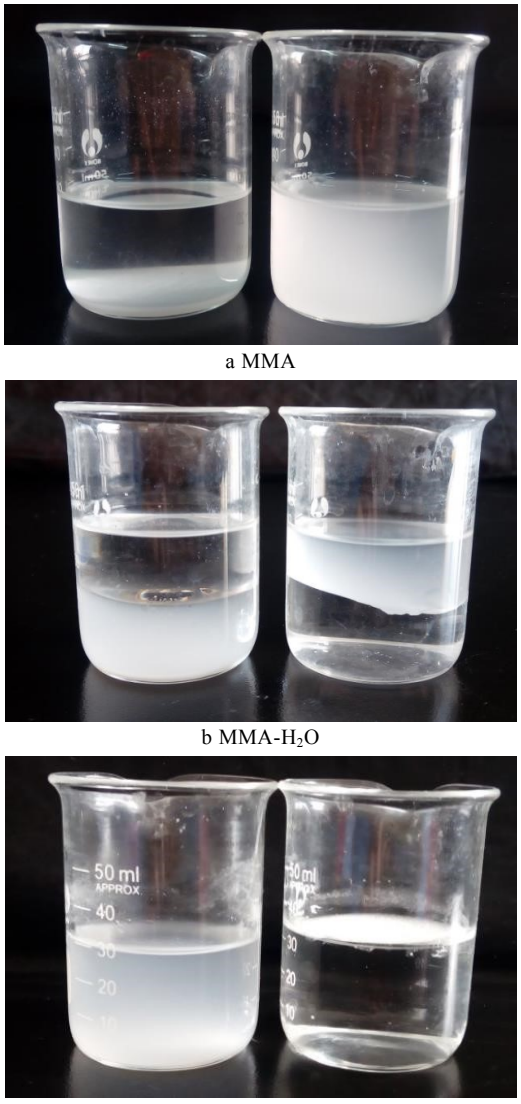


图 2　改性 Nano-ATH 的 Zeta 电位分布图

Fig.2 Zeta potential distribution of modified Nano-ATH

为了更直观说明改性 Nano-ATH 的分散稳定性，将改性前后的 Nano-ATH 分别分散在 MMA、MMA-H_2O 混合溶液和 H_2O 中，24 h 后观察分散稳定情况如图 3（a、b、c 三组图中，均是左侧烧杯为改性前的 Nano-ATH，右侧烧杯为改性后的 Nano-ATH）所示。未改性 Nano-ATH 表面是强极性的，在水中自然沉降；改性 Nano-ATH 表面是非极性的，具有较强的疏水性，在水中由于巨大的表面张力使其在水面上漂浮不沉，而在有机相中却能分散均匀。观察图 3a 和 3c，改性前的 Nano-ATH 均匀分散在水中，却不能分散在 MMA 有机介质中，沉于 MMA 底部，而改性后的 Nano-ATH 均匀分散在 MMA 中，却漂浮在水面上。这说明改性前的 Nano-ATH 为完全亲水性，改性后的 Nano-ATH 由亲水性转变为亲油性。同样的结论在图 3b 中得到证实，因为改性前 Nano-ATH 的亲水性，被

均匀分散在下层水相，而改性后的 Nano-ATH 分散在上层 MMA 有机相中。总之，改性后的 Nano-ATH 在 MMA 中的分散稳定性好，说明钛酸酯偶联剂 UP-311 对 Nano-ATH 的改性是成功的。



a MMA

b MMA-H_2O

c H_2O

图 3　Nano-ATH 改性前与改性后的稳定情况对比

Fig.3 The stability of bare (Left beaker) and modified (Right beaker) Nano-ATH

2.3　改性机理分析

偶联剂 UP-311 改性 Nano-ATH 可能有两种机理：物理包覆或者化学键合。为了确定是何种机理，我们将改性后的 Nano-ATH 用乙醇充分洗涤，将洗涤前后的改性 Nano-ATH 进行红外光谱分析，红外谱图如图 4 所示。图 4 中 1 号样品为乙醇洗涤后的改性 Nano-ATH，2 号样品为未用乙醇洗涤的改性 Nano-ATH。

从图 4 中可以看出，乙醇洗涤前后的改性 Nano-ATH 谱图极为相似，在 3465 cm^{-1}、1652 cm^{-1} 附近都出现了—OH 的吸收峰，在 1384cm^{-1} 附近都出现—CH_3 的特征吸收峰，在 2920.56 cm^{-1} 处都出现 C—H 的伸缩振动吸收峰，说明钛酸酯偶联剂与 Nano-ATH 发生了化学键合。这是因为乙醇为钛酸酯偶联剂分子的良溶剂，若钛酸酯分子只是在 Nano-ATH 表面发生了物理包覆，则在用乙醇充分搅拌洗涤样品后，钛酸酯分子会发生脱落，则其红外谱图中—CH_3 和 C—H 伸缩振动峰应消失，而实际上洗涤后的 Nano-ATH 上仍然存在这两个峰，证明钛酸酯偶联剂与 Nano-ATH 形成了化学键合，机理如图 5 所示。

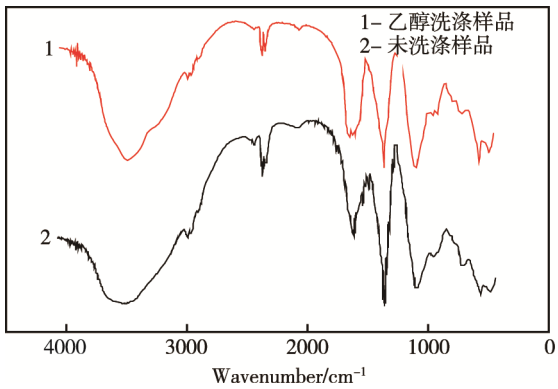


图 4　醇洗前后改性 Nano-ATH 的红外光谱图

Fig.4 The FT-IR of bare and alcohol-washed modified Nano-ATH

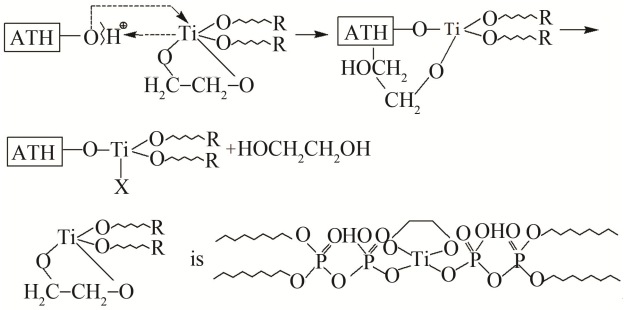


图 5　钛酸酯偶联剂改性 Nano-ATH 的机理示意图

Fig.5 Coupling mechanism of modified Nano-ATH by the titanate coupling agents

3　结论

1）正交实验表明，钛酸酯偶联剂 UP-311 表面改性 Nano-ATH 的最佳工艺条件为：改性剂用量 3%，改性时间 30 min，改性温度 75 ℃。

2）通过粒径与 Zeta 电位分析，改性 Nano-ATH 的最优粒径为 91.1 nm，最优改性 Nano-ATH 的 Zeta 电位为−60.1 mV，分散稳定性很好。

3）通过红外光谱分析得知钛酸酯偶联剂 UP-311 分子与 Nano-ATH 发生了化学键合。

参考文献：

[1]　GUO X J, ZHAO L H, ZHANG L, 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.

[2] DAIMATSU K, SUGIMOTO H. Preparation and Physical Properties of Flame Retardant Acrylic Resin Containing Nano-sized Aluminum Hydroxide[J]. Polymer Degradation and Stability, 2007, 92: 1433—1438.

[3] 刘振宇, 梅文杰, 熊玉竹. 纳米无机阻燃剂及其阻燃机理研究进展[J]. 现代塑料加工应用, 2012, 24(5): 60—63.
LIU Zhen-yu, MEI Wen-jie, XIONG Yu-zhu. Research Advances in Inorganic Fire-retardant and Their Flame Retardant Mechanism[J]. Modern Plastics Processing and Applications, 2012, 24(5): 60—63.

[4] CHANG Q, ZHU L H, LUO Z H, et al. Sono-assisted Preparation of Magnetic Magnesium-Aluminum Layered Double Hydroxides and Their Application for Removing Fluoride[J]. Ultrasonics Sonochemistry, 2011, 18: 553—561.

[5] CUI W G, GAO Y L, BU X L, et al. Surface Modification of Aluminum Trihydroxide and Its Application in High Impact Polystyrene[J]. Chemical Engineering, 2009, 37 (4): 57—59.

[6] LU Y, YIN Y D, MAYERS B T, et al. Modifying the Surface Properties of Superparamagnetic Iron Oxide Nanoparticles through a Sol-Gel Approach[J]. Nano Letters, 2002, 2(3): 183—186.

[7] LI X, MA G B, LIU Y Y. Synthesis and Characterization of Magnesium Hydroxide Using a Bubbling Setup[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2008, 48(2): 763—768.

[8] 梅庆波, 朱鹏, 刘惠平, 等. 司班表面活性剂对氢氧化铝表面改性的研究[J]. 无机盐工业, 2015, 47(4): 14—17.
MEI Qing-bo, ZHU Peng, LIU Hui-ping, et al. Research on Surface Modification of Aluminum Hydroxide by Surfactants of Span[J]. Inorganic Chemicals Industry, 2015, 47(4): 14—17.

[9] 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.
ZHANG Le, DING Xue-jia, HU Wen-tao, et al. Impact of Dry Modification of Aluminum Hydroxide on Properties of PVC[J]. China Plastics, 2014, 28(9): 85—88.

[10] WANG Y, ZHANG X, YAN J L, et al. Surface Modification of Hydroxyapatite with Poly (methyl methacrylate) Via Surface-initiated ATRP[J]. Applied Surface Science, 2011, 257(14): 6233—6238.

[11] 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.
GAO Wei-wei, YU Ke-jing, CAO Hai-jian, et al. Research and Preparation of Complex Flame Retardant of DOPO-ATH[J]. Modern Chemical Industry, 2012, 32(2): 52—55.

[12] 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.
LI Gui-ying, KONG Zhen-xing, DAI Zi-lin. Study on Surface Modification of Aluminum Hydroxide Powder[J]. Materials Research and Application, 2012, 6(1): 41—44.

[13] KANGO S, KALIA S, CELLI A, et al. Surface Modification of Inorganic Nanoparticles for Development of Organic-inorganic Nanocomposites—A Review[J]. Progress in Polymer Science, 2013, 38(8): 1232—1261.

[14] ZHANG J Y. Preparation and Flame Retardancy of A Novel Flame-retardant Poly(ethylene-co-vinyl acetate)/ Aluminum Hydroxide Composites Containing Phosphorus[J]. Polymer Composites, 2011, 32(12): 1970—1978.

[15] ZHANG D S, LIU Z Q, LI L J, et al. Surface Modification of Magnesium Hydroxide with Stearic Acid[J]. Advanced Materials Research, 2012, 602—604: 1693—1699.

[16] 李红玲, 董斌, 韩延安, 等. 钛酸酯偶联剂的偶联机理及研究进展[J]. 表面技术, 2012, 41(4): 99—102.
LI Hong-ling, DONG Bin, HAN Yan-an, et al. The Coupling Mechanism and Research Progress on Titanate Coupling Agents[J]. Surface Technology, 2012, 41(4): 99—102.