

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷



[12] 发明专利申请公开说明书

C01F 7/02

C01F 7/34

B82B 3/00

[21] 申请号 200410067540.8

[43] 公开日 2005 年 4 月 27 日

[11] 公开号 CN 1608997A

[22] 申请日 2004.10.27

[21] 申请号 200410067540.8

[71] 申请人 上海大学

地址 200072 上海市闸北区延长路 149 号

[72] 发明人 施利毅 王 燕 洪 玲 王 娜

[74] 专利代理机构 上海上大专利事务所
代理人 顾勇华

权利要求书 1 页 说明书 4 页

[54] 发明名称 纳米氢氧化铝的制备方法

[57] 摘要

本发明涉及一种纳米氢氧化铝的制备方法，属无机化合物制备工艺技术领域。本发明方法主要包括有均相沉淀法合成法和非均相沉淀共沸蒸馏法，该方法的特点是采用铝盐溶液和碱性溶液为原料，添加少量高分子保护剂如聚乙二醇或聚乙烯醇，在均质乳化反应器中发生均相沉淀反应，根据所需产物粒径调节搅拌速度，得到的氢氧化铝悬浊液经冷却、陈化、抽滤，洗涤，将所得滤饼加入正丁醇共沸溶剂的溶液，进行共沸蒸馏，烘干所得氢氧化铝胶体，最后制得纳米氢氧化铝粉体。本发明方法工艺流程简单、易于操作，所得的产物粒径分布均匀、纯度高，粒径在 25 - 100nm 范围内。另外该纳米氢氧化铝具有较好的阻燃性能和填充性能。

1. 一种纳米氢氧化铝的制备方法，主要包括有均相沉淀法合成法和非均相沉淀共沸蒸馏法，该制备方法的特征是具有以下具体工艺步骤：
 - a. 首先制备添加有高分子保护剂的硫酸铝水溶液，高分子保护剂为聚乙二醇或聚乙烯醇中的任一种；其加入量为硫酸铝质量的1—3%；
 - b. 将上述硫酸铝水溶液放置于均质乳化反应器中，加热，且在一定转速下搅拌30分钟；
 - c. 缓慢滴入碱性溶液于反应器中，并不断搅拌，控制转速3000—7000rpm，控制反应温度25—45℃，得到氢氧化铝悬浊液；碱性溶液为氢氧化钠、氨水、碳酸铵中的任一种；
 - d. 将所得的氢氧化铝悬浊液冷却、陈化、抽滤，所得滤饼用去离子水洗涤；在此过程中，陈化处理温度为20℃，时间为12小时；
 - e. 将上述所得滤饼中加入共沸溶液正丁醇溶液，并进行搅拌打浆，然后共沸蒸馏至水分被完全脱除，再继续蒸馏，蒸出共沸溶剂正丁醇；然后将所得的胶体进行烘干，最终得到疏松的纳米氢氧化铝颗粒。
2. 根据权利要求1所述的一种纳米氢氧化铝的制备方法，其特征是所述的共沸溶液正丁醇溶液中的共沸溶剂正丁醇的加入量是按氢氧化钠胶体滤饼的质量为基准，即每克氢氧化钠胶体滤饼加入相当于0.58—0.68毫升的共沸溶剂正丁醇；所得氢氧化铝胶体的干燥温度为100—130℃，干燥时间为6—12小时。
3. 根据权利要求1所述的一种纳米氢氧化铝的制备方法，其特征是所述的硫酸铝溶液的浓度为1—2mol/l；所述碱性溶液最佳为氢氧化钠溶液，其浓度为0.5—1.0mol/l。

纳米氢氧化铝的制备方法

技术领域

本发明涉及一种纳米氢氧化铝的制备方法，属无机化合物制备工艺技术领域。

背景技术

随着科学技术的进一步发展，人们生活水平的提高，化学建材塑料加工品及有机高分子聚合材料越来越广泛地用于建筑、交通、电器、通讯等领域。这些材料固有的易燃性而带来的火灾隐患已成为全球关注的社会问题，现阶段主要是通过加入阻燃剂来降低聚合物易燃性，减缓其燃烧速度。

在众多的阻燃剂品种中，卤素阻燃剂以其阻燃效果好、不影响材料物化性能而得到广泛应用。但是，加入卤素阻燃剂的聚合物在燃烧时发烟量大、易放出腐蚀性气体（如 HCl、HBr 等）和有害性气体，易造成二次危害。因此，当今世界的阻燃剂研究朝无卤化的方向发展。氢氧化铝阻燃剂即三水合氧化铝，占无机阻燃剂的 80% 以上，在塑料中可作填料和阻燃剂，具有填充、阻燃和抑烟三重功能，且无毒、无腐蚀、价格竞争力强。在国外被誉为无公害阻燃剂。氢氧化铝发生脱水反应的温度为 300-350℃，当受热时，氢氧化铝会释放结晶水，吸收大量热量，从而抑制聚合物材料温度上升，延缓其热分解并降低燃烧速度，产生的水蒸气能稀释可燃性气体；脱水而产生的氧化铝形成一覆盖层，限制燃烧、切断氧气供给，阻止可燃气体的流动，从而起到阻燃作用。

但是氢氧化铝本身的阻燃效率较低，要求较高的添加量，普通氢氧化铝在达到阻燃份额时，因其颗粒粒度大，界面结合力小，难以在聚合物中均匀分散，使得聚合物材料的机械力学性能大大降低；而纳米氢氧化铝，由于粒径小、比表面积大，增强了与基体材料的相互作用，可以更均匀地分散在基体材料中，发挥阻燃效果的同时能有效地改善基体材料的机械力学性能。因此，氢氧化铝粉体的超细化是今后的发展方向。

近年来，国内外在超细或纳米氢氧化铝阻燃剂的制备和应用方面作了大量的研究工作。在美国专利 US4492682 和 US3268295 中，提出了利用碳分分解法在剧烈搅拌下，往铝酸钠溶液中通入二氧化碳气体得到凝胶，洗涤过滤后再分散到其他溶液中进行热处理，得到平均粒径小于 10nm 的超细氢氧化铝。但该方法碳分分解时间长，当溶液体积仅为 0.5 升时，碳分分解过程还需要 15-30 分钟时间，其效率较低，且得到的凝

胶不均匀。中国专利 CN1116185A 中公开了一种在旋转床超重力场条件下一步法直接制备超细氢氧化铝的方法，可以得到颗粒为 25-100nm 的超细氢氧化铝。但此种方法得到的氢氧化铝颗粒粒度分布不均，且工艺复杂，工业化成本较高。

发明内容

本发明的目的是提供一种条件简易、粒度分布均匀、粒径易控制的纳米氢氧化铝的制备方法。

本发明一种纳米氢氧化铝的制备方法，主要包括有均相沉淀法合成法和非均相沉淀共沸蒸馏法，该制备方法的特征是具有以下具体工艺步骤：

a. 首先制备添加有高分子保护剂的硫酸铝水溶液，高分子保护剂为聚乙二醇或聚乙烯醇中的任一种；其加入量为硫酸铝质量的 1—3%；

b. 将上述硫酸铝水溶液放置于均质乳化反应器中，加热，且在一定转速下搅拌 30 分钟；

c. 缓慢滴入碱性溶液于反应器中，并不断搅拌，控制转速 3000—7000rpm，控制反应温度 25—45℃，得到氢氧化铝悬浊液；碱性溶液为氢氧化钠、氨水、碳酸铵中的任一种；

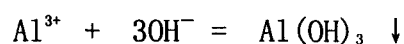
d. 将所得的氢氧化铝悬浊液冷却、陈化、抽滤，所得滤饼用去离子水洗涤；在此过程中，陈化处理温度为 20℃，时间为 12 小时；

e. 将上述所得滤饼中加入共沸溶液正丁醇溶液，并进行搅拌打浆，然后共沸蒸馏至水分被完全脱除，再继续蒸馏，蒸出共沸溶剂正丁醇；然后将所得的胶体进行烘干，最终得到疏松的纳米氢氧化铝颗粒。

共沸溶液正丁醇溶液中的共沸溶剂正丁醇的加入量是按氢氧化钠胶体滤饼的质量为基准，即每克氢氧化钠胶体滤饼加入相当于 0.58—0.68 毫升的共沸溶剂正丁醇；所得氢氧化铝胶体的干燥温度为 100—130℃，干燥时间为 6—12 小时。

硫酸铝溶液的浓度最适宜为 1-2mol/l；所述碱性溶液最佳为氢氧化钠溶液，其浓度为 0.5—1.0mol/l。

本发明方法中，制备纳米氢氧化铝的基本反应式如下：



本发明方法中，加入高分子保护剂为聚乙二醇或聚乙烯醇的作用是防止纳米氢氧化铝胶体粒子发生团聚。采用正丁醇共沸溶剂是为了使氢氧化铝粒子容易变小，粒径均匀。

本发明方法的优点是工艺流程简单、易于操作、投资小、成本低。制备得到的纳米氢氧化铝的颗粒粒径在 25-100nm 范围内。产品粒度分布均匀、纯度高。另外，与聚烯烃类基体材料相容性良好，产品的阻燃性能、填充性能均远优于其它普通氢氧化铝产品。

具体实施方式

现将本发明的实施例具体叙述如后：

实施例 1

将 34.2 克 $Al_2(SO_4)_3$ 固体溶于 100 毫升去离子水中，构成浓度为 1mol/l 的 $Al_2(SO_4)_3$ 溶液，加入 0.5 克聚乙二醇，搅拌 30 分钟。另将 12 克 NaOH 溶于 600 毫升去离子水中，形成浓度为 0.5mol/l 的 NaOH 碱性溶液。将上述硫酸铝溶液加入到均质乳化反应器，缓慢滴加上述配置的 NaOH 溶液，边滴加边搅拌，搅拌器转速控制为 6000rpm，控制反应温度为 25℃，得到氢氧化铝悬浊液；然后经冷却，在 20℃ 下陈化 12 小时，再进行抽滤，所得滤饼用去离子水洗涤，直至检不出硫酸根离子；将滤饼与事先制备好的正丁醇共沸溶液一起放在容器内，进行搅拌打浆；然后共沸蒸馏至水分被完全脱除，继续蒸馏，蒸出共沸溶剂正丁醇；然后将所得胶体在 130℃ 下烘干 8 小时，最终得到平均粒径为 25nm 氢氧化铝粉体。

实施例 2

本实施例的工艺过程与上述实施例 1 相同。将 34.2 克 $Al_2(SO_4)_3$ 固体溶于 100 毫升去离子水中，构成浓度为 1mol/l 的 $Al_2(SO_4)_3$ 溶液，加入 0.5 克聚乙二醇，搅拌 30 分钟。另将 12 克 NaOH 溶于 600 毫升去离子水中，形成浓度为 0.5mol/l 的 NaOH 碱性溶液。将上述硫酸铝溶液加入到均质乳化反应器，缓慢滴加上述配置的 NaOH 溶液，边滴加边搅拌，搅拌器转速控制为 3000rpm，控制反应温度为 45℃，得到氢氧化铝悬浊液；然后经冷却，在 20℃ 下陈化 12 小时，再进行抽滤，所得滤饼用去离子水洗涤，直至检不出硫酸根离子；将滤饼与事先制备好的正丁醇共沸溶液一起放在容器内，进行搅拌打浆；然后共沸蒸馏至水分被完全脱除，继续蒸馏，蒸出共沸溶剂正丁醇；然后将所得胶体在 130℃ 下烘干 8 小时，最终得到平均粒径为 50nm 氢氧化铝粉体。

实施例 3

本实施例的工艺过程与上述实施例 1 相同。所不同的是物料在均质乳化反应器中反应时，搅拌器转速为 7000rpm，控制反应温度为 30℃，最终得到平均粒径为 30nm 氢氧化铝粉体。

在上述实施例中，所采用的正丁醇共沸溶液中的共沸溶剂正丁醇的配置加入量按氢氧化铝胶体滤饼的质量为基准，即每克氢氧化铝胶体滤饼加入相当于 0.61 毫升的共沸溶剂正丁醇。