

改善氢氧化铝阻燃性能的研究

肖亚明¹, 冯晓明²

(1. 中南大学 冶金科学与工程学院, 湖南 长沙 410083; 2. 山东铝业股份有限公司, 山东 淄博 255065)

摘 要 : 氢氧化铝粉体可用作塑料、橡胶等高聚物的填料, 氢氧化铝的晶体结构、粒度、颗粒形状、表面性质等决定其填充性能。本文中简述了氢氧化铝的阻燃特性, 介绍了通过氢氧化铝微粉化、高纯化、表面改性等途径和协同效应改善氢氧化铝的阻燃性能的研究状况。

关键词 : 氢氧化铝; 阻燃性; 微粉; 表面活性

中图分类号 : TS195.2⁴ **文献标识码** : A

文章编号 : 1008-5548 (2005) 03-0044-03

Research on Improving Flame-retardant Performance of Aluminum Hydroxide

XIAO Ya-ming¹, FENG Xiao-ming²

(1. School of Metallurgy and Materials, Central South University, Changsha 410083; 2. Shandong Aluminum Co. Ltd., Zibo, 255065, China)

Abstract: Aluminum hydroxide powder can be used as filler for plastics and rubber. Its crystal structure, particle size and shape, surface properties can effect the filling behavior. The flame-retardant performance of aluminum hydroxide are described. The developing states of the researches on improving flame-retardant performance of aluminum hydroxide by means of ultrafine processing, purifying, surface modifying and coordinated effect are introduced. **Key words**: aluminum hydroxide; flame-retardant performance; ultrafine powder; surface modification

氢氧化铝粉体可用作塑料、橡胶等高聚物的填料。这些无机填料的晶体结构、粒度、粒形、表面性质等决定其填充性能。现代新型高聚物材料不仅要求非金属矿物填料具有增容和降低材料成本的功效, 更重要的是具有补强或提高高聚物耐热性等功能。

为了达到阻燃目的, 需要大量填充, 这样势必影响阻燃材料的力学性能和加工特性。因此, 通过精细化(微粉化、高纯化、表面活性化)和协同效应来提升氢氧化铝的品质。

1 氢氧化铝的阻燃特性

氢氧化铝兼具填充、阻燃、抑烟等多重功能, 是

收稿日期: 2005-03-03

第一作者简介: 肖亚明(1969-)男, 高级工程级, 在职攻读工程硕士学位。

用量最大的安全环保型无机阻燃剂。氢氧化铝在 245~320 °C 范围内已基本上完成了脱水反应, 释放出 3 分子结晶水, 吸收潜热, 降低温度, 即阻燃技术中的“冷却技术”。同时, 产生的大量水蒸气又能稀释可燃气体; 分解生成的 Al_2O_3 与其他碳化物一起形成一道阻燃屏障, 减小烧蚀速率, 防止火焰蔓延。

氢氧化铝的另一突出功能是其抑烟效应。添加氢氧化铝的甲基丙烯酸系树脂, 其烟浓度随氢氧化铝添加量的增加而呈线性减少。当添加 100 份时, 制品的发烟量仅为纯树脂的 1/12。在软聚氨酯泡沫中添加氢氧化铝的低发烟效应如图 1 所示。应当指出, 氢氧化铝的阻燃能力不是太强, 需要高填充才具阻燃性, 这样必然影响材料的物理机械性能。因此, 必须对氢氧化铝进行物理或化学改性, 改变其聚结状态与表面特征, 使之高功能化。

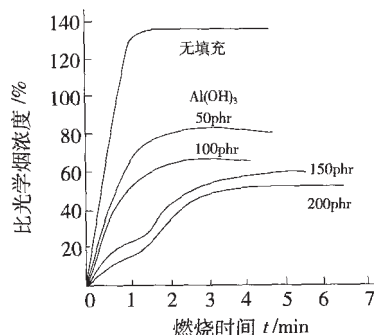


图 1 软聚氨酯泡沫中 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 的低发烟效应(NBS 法)

一般说来, 由于氢氧化铝的有效使用温度范围较低, 故而适用于加工温度较低的树脂, 如 PE、即 PVC、PU 软质泡沫、环氧树脂、不饱和聚酯、丙烯酸树脂和 ABS 树脂等。

2 改善氢氧化铝的阻燃性能

为了抑制共混物粘度增大, 提高水合物的脱水温度, 改善阻燃材料的机械强度和降低吸水性, 必须采取微粉化、高纯化、表面改性化等措施。

2.1 微粉化

阻燃填充剂的粒度与制品的性能有着密切的关系。因为阻燃作用的发挥是由化学反应所支配的,故而等量的阻燃剂,其粒径愈小,比表面积就愈大,阻燃效果就愈好,如图2所示。

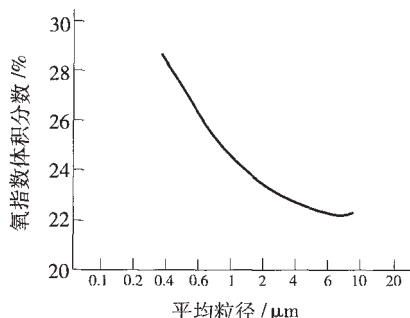


图2 ATH的平均粒径与阻燃特性

氢氧化铝是典型的极性无机材料,与有机聚合物特别是非极性聚烯烃的亲合性差,界面结合力小,导致以其为阻燃剂的复合材料的加工工艺性和物理机械性能下降。超细粒度的氢氧化铝,由于增强了界面的相互作用,可以更均匀地分散在基体树脂中,从而能更有效地改善共混料的力学性能。例如,在EEA树脂中添加等量(100 phr)氢氧化铝时,氢氧化铝的平均粒径越小,共混料的拉伸强度就越高,见图3所示。

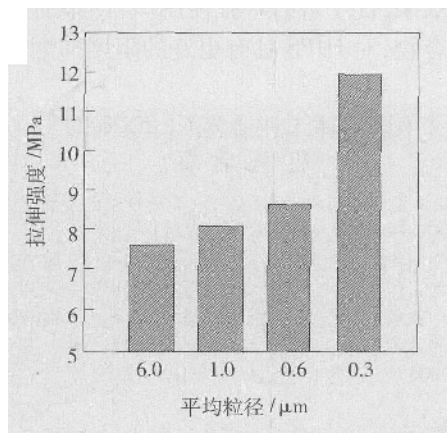


图3 氢氧化铝的平均粒径与拉伸强度的关系
(EEA树脂100份,ATH100份)

美国Huber公司开发的新品种Micral 1000和Micral 1500,平均粒径分别为 $1.0\mu\text{m}$ 和 $1.5\mu\text{m}$,而且粒度分布范围窄,可改善注塑和挤塑加工工艺。采用Micral 1000配方的物料,挤塑能力可提高40%。美国Climax公司的Hydrax系列ATH有5个品种,均有极窄的粒度分布范围。Alcoa公司的S-13超细氢氧化铝,其粒径为 $0.2\sim 0.5\mu\text{m}$,粒度分布范围控制严格,且硅含量低,同时还能与较大粒径的氢氧化铝

混合,以提高装填密度和降低粘度。日本轻金属(株)开发的B703、B1403即是平均粒径小于 $2\mu\text{m}$ 的微粒级氢氧化铝。

2.2 高纯化

高纯化是指去除 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 中的杂质,使其中的 Na_2O 质量分数低于0.2%。日本轻金属(株)推出的高纯度氢氧化铝品级,其 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 含量大于99.9%。

美国Alcoa公司开发的氢氧化铝新品种中也有低碱含量氢氧化铝,其总 Na_2O 含量仅为常规产品的1/10,作为阻燃绝缘材料(例如阻燃电线电缆护套)很有发展前途。Solem公司的新品种耐热性氢氧化铝,其 Na_2O 含量低,超微细化,比表面积大,电气性能优异,可在 290°C 下使用。

2.3 表面活性化

采用具有两性结构的硅烷类或钛酸酯类偶联剂对氢氧化铝进行处理,使其表面有机化,只要方法得当,就可以改善阻燃填充剂氢氧化铝与基体聚合物之间的亲和性,提高材料的加工性能和力学性能,因为界面的粘合状态对于材料的物理机械性能有着重要的影响。由于分散性更好,体系粘度减小,可以高填充,降低制品成本;由于吸水性降低,使电气性能更优良。

2.3.1 硅烷偶联处理

作为在物质表面改性中应用最广、发展最快的一种专门技术,硅烷偶联处理成效显著。氢氧化铝经硅烷偶联剂A-174(γ -甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷)处理后,加到聚酯树脂中,大大地降低粘度,提高材料的抗弯强度。

市售硅烷偶联剂处理的氢氧化铝有Great Lakes Mineral公司的SH系列与SA系列(分别用乙烯基类、甲基丙烯酰氧基类硅烷处理),Solem Industries的SW系列与Hyflex系列(分别用氨基类、各种硅烷偶联剂处理)。日本昭和轻金属公司开发的H-34、H-34HL也是经过硅烷偶联处理的氢氧化铝新品种。

2.3.2 钛酸酯偶联处理

钛酸酯偶联剂有单烷氧基型、单烷氧基焦磷酸酯基型、螯合型和配位体型之分。对于聚烯烃之类的热塑性树脂与干燥填充剂尤其具有良好的偶联改性效果。其长链烷基($\text{C}_{12}\sim\text{C}_{18}$)借助于范德华力与基体聚合物分子相互缠绕结合,转移应力应变,提高材料的力学性能;同时改变无机填料的表面状态,降低体系粘度,实现高填充。

其中的单烷氧基型特别适用于干燥或煅烧法填

料(如氢氧化铝)体系。应用较广的是三异硬脂酰基钛酸异丙酯,例如美国 Kenrich 公司的 KR-TIS,中国科学院化学研究所的 KHT-101 等。

钛酸酯偶联剂还可以与硅烷偶联剂并用,产生协同效应,增强改性效果。用 SY-1 钛酸酯偶联剂处理氢氧化铝,再与聚乙烯泡沫塑料混炼,实验结果表明,聚乙烯阻燃泡沫塑料的力学性能与流动性均有明显地改善。

2.3.3 脂肪酸盐类

氢氧化铝也可以用高级脂肪酸(如硬脂酸)或其盐、润湿剂和增塑剂等处理,改善其分散性和操作性,或者与 $Mg(OH)_2$ 或其他无机阻燃助剂复配,强化其阻燃功能。

美国 Alcoa 公司的 ATH Lubal 即是粒径 $1\mu m$ 的氢氧化铝经脂肪酸处理的新品种。而该公司早先开发的 Dowsonite 阻燃剂则是 $Al(OH)_3$ 和 Na_2CO_3 的一种共晶体($Na_2CO_3 \cdot 2Al(OH)_3$),在 $300\sim 350^\circ C$ 下分解释放出水和 CO_2 对 HCl 和烟有较强的抑制作用,是 PVC、聚烯烃的优良阻燃剂。Solem 公司销售的 Eerozen II 则是由超微细化氢氧化铝和 $Mg(OH)_2$ 复配而成,用于聚烯烃阻燃效果好。该公司新近推出的 Zeogen 和 Halofree 系列阻燃剂是以改性氢氧化铝为基础的无机阻燃剂,无卤、低烟、低毒、无腐蚀性,而且热稳定性好。Zeogen 15 的耐热性高达 $330^\circ C$,既适用于 PE、PP、EVA,又可用于加工温度高的工程塑料 PBT 与尼龙的阻燃。以 Zerogen 15 阻燃 PP 的比光密度 D_{4min} (NBS 法)仅为卤系阻燃剂阻燃 PP 的 1/50。

3 协同效应

作为水合金属化合物的阻燃增效助剂,主要包括:(1)金属氧化物、金属配位化合物(如 Sb_2O_3 、 ZnO 、 Fe_2O_3 、 $ZnSn(OH)_6$ 、 $ZnSnO_3$ 等)与硼酸锌;(2)磷系化合物(赤磷、磷酸酯);(3)硅系化合物;(4)金属硝酸盐(硝酸铜、硝酸银);(5)聚磷酸铵(APP)。

研究表明,硼酸锌、聚磷酸铵、有机硅化合物和硬脂酸钡对氢氧化铝有明显的阻燃增效作用。少量有机硅化合物的阻燃增效作用十分显著。在 100 份 LDPE/EVA 中加入 5 份有机硅化合物的阻燃作用相当于氢氧化铝量增长近 2 倍的阻燃效果。

有机硅系阻燃剂作为高分子阻燃剂,以其高效、安全、环保的优异功能而引人注目。以聚碳酸酯(PC)的阻燃为例,只要在 PC 中添加 10%~20%的二甲基

硅氧烷(DMS),就能使共混物热分解时碳化物生成量增大,氧指数高达 40。

美国 DOW Corning 公司开发的 D.C.RM 系列阻燃剂,即为硅树脂微粉改性剂。由水合金属化合物、硅橡胶和硬脂酸钡组成的复合阻燃剂,可使阻燃 MDPE 的氧指数达到 34.8,燃烧速率(HB,VB)分别为 14、15 mm/min,且无熔滴现象。

氢氧化铝与有机磷酸酯(例如三芳基磷酸酯)复合使用,可使 PVC 的氧指数达到 31.2,着火时间大于 600 s。有机磷酸酯兼具阻燃与增塑双重功能。磷系阻燃剂的阻燃机理是脱水反应,促进炭化作用,使碳化物生成量增加,在基材表面形成强固的膨胀型阻燃层。

日本大八化学工业开发的有机磷阻燃剂 BCP(商品名为 CR741C),因为在分子骨架中引入双酚 A,所以具有更加优良的实用特性。

氢氧化铝与赤磷的协同效应,可使环氧树脂的阻燃性达到 UL 94V-0 标准要求。为了提高赤磷的安全性、稳定性,减少带色性,并改善其与基体树脂的相容性,一般要对其进行微胶囊化处理。氢氧化铝与赤磷并用,还是 PE 的高效无机阻燃剂。

$Al(OH)_3$ 、 $Mg(OH)_2$ 和赤磷以适量配比混合使用的阻燃效果,优于各自单独使用。若再添加少量的铜或锌化合物,对 HIPS 具有更好的阻燃抑烟效果。

《中国粉体工业通鉴》(2006 版) 征稿启事

《中国粉体工业通鉴》(2005 版)已于近日由西安地图出版社出版(书号:ISBN-7-80670-775-1/G·158),面向全国发行。

为如实记录中国粉体工业的发展新进程,给国内粉体工业提供全方位的信息参考,由我国粉体行业众多知名专家和 30 余家专业媒介联合打造的《中国粉体工业通鉴》第 2 卷即(2006 版)将继续编辑出版。为进一步加强《通鉴》的技术指导性,更新项目信息,提供市场前瞻信息,使 2006 版《通鉴》更权威、更实用、更全面,特面向全国征集有关稿件。

一 征稿内容

1. 综述性论文 我国粉体设备、粉体加工技术、粉体产品开发及应用的国内外发展现状和展望;“十一·五”重点领域发展战略等。
2. 项目信息 难题求解、寻求合作、招商引资、技术转让、专利转让
3. 市场分析文章 预测并分析当前或未来热门产品的发展走向。字数不限。

4. 行业动态

二 征稿时间

2005 年 6 月~2006 年 1 月

三 投稿办法

1. 以电子文本投稿,ftj001@sinacom,并以电话联系确认;
2. 证明材料复印件发到自动传真 0575-6047158;
3. 来稿需注明作者单位、姓名、职务、职称及联系方式。如有不明之处,请与《通鉴》主编吴宏富联系。电话:0575-6899158、6049158