

文章编号:1673-9981(2008)02-0129-04

氢氧化铝在聚乙烯中阻燃性能的研究

高岩, 张燕芬, 彭小红

(江西理工大学材料与化学工程学院, 江西 赣州 341000)

摘 要:研究了聚乙烯(HDPE)/氢氧化铝(ATH)体系的阻燃性能,结果表明:要使 HDPE 的阻燃性能达到一定要求,至少 $w(\text{ATH})$ 为 60% 以上;ATH 与氢氧化镁(MH)一起使用,当 $m(\text{ATH}) : m(\text{MH}) = 1 : 1$ 时,体系有较好的阻燃性;ATH 与阻燃剂如红磷、聚磷酸铵和季戊四醇复配时,阻燃剂有较好的阻燃协同效应,并且可以适当降低 ATH 的用量。

关键词:氢氧化铝;聚乙烯;阻燃剂

中图分类号: TF122.3 **文献标识码:** A

近几十年来,塑料、橡胶、合成纤维等聚合物材料及其制品得到蓬勃发展,它们正迅速代替传统的钢材、金属、水泥、木材及棉等天然聚合物,广泛应用于工业、农业、军事等领域中。大多数高聚物的氧指数低于 21,属于易燃、可燃材料,在燃烧时热释放速率大、热值高、火焰传播速度快、不易熄灭,有时还产生浓烟和有毒气体,对环境造成污染,对人们的生命安全造成威胁。目前,发达国家对高聚物材料的阻燃处理给予了极大的重视^[1]。如何提高合成高聚物及天然高聚物材料的阻燃性,已经成为一个急需解决的问题。

氢氧化铝(ATH)是目前广泛用于聚烯烃材料中的无卤阻燃添加剂。其优点是:起阻燃和填充作用、燃烧时不产生有毒或腐蚀性气体、价格低廉。其缺点是:阻燃效率低;所需填充量大,严重影响了被阻燃高聚物材料的物理机械性能和加工性能。为了降低 ATH 的填充量及提高聚乙烯(HDPE)的阻燃性,常加入一些阻燃剂如金属氧化物、硼酸锌、红磷、炭黑、可膨胀石墨、脂肪酸金属盐等。本文就红磷及聚磷酸铵和季戊四醇与 ATH 复配,对 HDPE 阻

燃性的影响进行了研究。

1 实验

1.1 原料及仪器

原料:氢氧化铝(ATH)、氢氧化镁(MH)、改性甘油、无水乙醇、红磷、聚磷酸铵(APP)、季戊四醇(PER)及聚乙烯(HDPE)。

仪器:旋转分离器、袋滤器、恒温水浴加热锅、真空抽滤装置、可控温干燥箱、磁力加热搅拌器、锥形量热仪、JJ-1 定时搅拌器及氧指数测定仪等。

1.2 方法

取一定量的氢氧化铝放入容器中,加入无水乙醇,用搅拌器进行搅拌,然后向该容器中缓慢滴入改性甘油,在恒温水浴锅中加热到 85~100℃,反应进行 4 h 后停止加热,冷却至室温。将产物抽滤并静置 0.5 h,再将产品放到干燥箱中干燥 4 h,最后用氧指数测定仪测定氧指数,以确定最佳的改性工艺参数。

收稿日期:2008-01-14

作者简介:高岩(1978-),男,河南郑州人,硕士研究生。

2 结果与讨论

2.1 HDPE/ATH 体系的阻燃性

HDPE 氧指数约为 17.5,说明 HDPE 在空气中很容易着火燃烧.表 1 为 ATH 添加量对 HDPE 氧指数(LOI)的影响.由表 1 可知,随着 ATH 添加量的增加,HDPE 的氧指数逐渐增大.这是由于 ATH 受热后会释放出结晶水并吸收一定热量,使 HDPE 的温度降低,从而减慢其降解速度;ATH 分解释放出的水蒸气能稀释可燃气体的浓度并起冷却作用;燃烧时氢氧化铝有助于炭化层的形成.当 ATH 的质量分数为 60%时,HDPE/ATH 体系的阻燃级别达到 FV-2 级、氧指数为 27.2;当 ATH 的质量分数为 65%时,HDPE/ATH 体系的阻燃级别达 FV-0 级,氧指数为 28.20.通常氧指数在 27 以上的材料才称为阻燃性材料,由此可知,ATH 的阻燃率比较低,需很大的添加量才能有较好的阻燃效果.

表 1 HDPE/ATH 体系的阻燃性

Table 1 Retardant capability of HDPE/Al(OH)₃ system

w(ATH)/%	LOI	阻燃级别
47	23.1	低于 FV-2
50	24.0	低于 FV-2
56	25.9	低于 FV-2
60	26.3	低于 FV-2
62	27.2	FV-2
63	27.4	FV-2
65	28.2	FV-0
66	30.1	FV-0

2.2 HDPE/MH/ATH 复配体系的阻燃性

HDPE/MH/ATH 体系阻燃性列于表 2.由表 2 可知,在阻燃剂质量分数为 54%的条件下,当 $m(\text{ATH}):m(\text{MH})=1:1$ 时,HDPE/MH/ATH 体系的氧指数为 27.1.这是由于氢氧化铝和氢氧化镁二者受热均会发生分解反应并吸收热量,反应生成的水蒸气可降低可燃气体的浓度,而残渣沉积于聚合物表面,起到隔离氧气的作用;氢氧化镁能促进聚合物表面炭化,而铝能促进镁的炭化反应^[2];氢氧化

镁的分解温度接近聚合物的分解温度,这样可在聚合物分解时就稀释其产生的可燃性物质,从而更有效地起到阻燃作用.二者配合还可以弥补氢氧化铝分解温度低的缺陷,使氢氧化铝在比较宽的温度范围内起作用.

表 2 HDPE/MH/ATH 体系阻燃性

Table 2 Retardant capability of HDPE/Mg(OH)₂/Al(OH)₃ system

w(ATH)/%	w(MH)/%	LOI	阻燃级别
45	9	25.7	低于 FV-2
41	13	25.6	低于 FV-2
36	18	26.1	低于 FV-2
32	22	26.7	低于 FV-2
27	27	27.1	FV-2
23	31	26.4	低于 FV-2
18	36	25.9	低于 FV-2

2.3 助阻燃剂对 HDPE/ATH 体系的协同效应

氢氧化物的阻燃效率低,需大量添加才能达到阻燃要求.由于其阻燃效果常以牺牲材料的力学性能为代价,因此使其大规模的应用受到限制.通过添加助阻燃剂可提高 ATH 的阻燃效率,减少 ATH 的用量,扩大其应用范围.

2.3.1 HDPE/ATH/红磷体系的阻燃性

图 1 为 ATH 质量分数为 50%时,HDPE/ATH/红磷阻燃体系的氧指数随红磷添加量变化的曲线.从图 1 可以看出,随着红磷质量分数的增加,体系氧指数先升高后降低;当红磷质量分数为 3.5%时,HDPE/ATH/红磷体系的阻燃效果最好.这是由于加热时红磷主要被氧化生成氧化磷、磷酸及磷酸衍生物,生成的氧化磷促使树脂脱水、炭化,使可燃裂解产物减少;同时由于磷酸、亚磷酸及聚偏磷酸的生成,在树脂表面形成一层玻璃状熔融物,阻止了火焰向聚合物表面传热和由聚合物表面向外扩散分解物,成为隔断氧气的障碍层,从而抑制了火焰的蔓延.另一方面上述过程具有吸热作用,可降低聚合物自身的热氧化,达到阻燃的目的.当添加过多的红磷时,体系氧指数反而下降,这是由于红磷的可燃性产生作用.

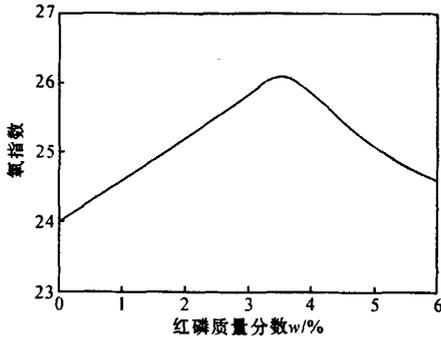


图1 HDPE/ATH/红磷阻燃体系的氧指数变化曲线

Fig.1 LOI curve of HDPE/ Al(OH)₃/red phosphorus system

2.3.2 HDPE/ATH/MH/红磷体系的阻燃性能

HDPE/ATH/MH/红磷体系的阻燃性列于表3.由表3可知,在红磷质量分数为3.5%的条件下,当氢氧化铝和氢氧化镁质量分数均为26%时,体系氧指数为28.8,达到FV-0级.这表明,阻燃剂复配使用的效果明显好于单独使用的效果.这是由于含磷阻燃剂具有强脱水作用,可使氢氧化铝和氢氧化镁除结晶水、吸热更彻底^[3].红磷颜色及吸水性的缺陷可通过微胶囊化来克服.红磷的加入使HDPE/ATH/MH/红磷体系的阻燃性提高.

表3 HDPE/ATH/MH/红磷体系的阻燃性

Table 3 Retardant capability of HDPE/red phosphorus /Mg(OH)₂/Al(OH)₃ system

阻燃剂			LOI	阻燃级别
w(ATH)/%	w(MH)/%	w(红磷)/%		
22	22	3.5	24.0	低于FV-2
23	23	3.5	24.7	低于FV-2
24	24	3.5	25.2	低于FV-2
25	25	3.5	26.2	低于FV-2
26	26	3.5	28.8	FV-0级

2.3.3 HDPE/ATH/APP/PER体系的阻燃性

HDPE/ATH/APP/PER体系的阻燃性列于表4,其中ATH质量分数为26%.由表4可以看出,当w(APP)=23%和w(PER)=5.6%时,体系阻燃级别达到FV-0级.这是由于APP受热分解生

成聚磷酸和NH₃,聚磷酸可作为脱水剂使聚合物脱水、炭化,形成炭化层,而释放出的NH₃可使炭化层膨胀,加入的PER有助于炭化层的形成.所形成的炭化膨胀层起到隔热、隔氧、抑烟的作用,并能防止熔滴的产生,达到阻燃的目的.

表4 HDPE/ATH/APP体系的阻燃性

Table 4 Retardant capability of HDPE / Al(OH)₃/ammonium polyphosphate (APP) system

阻燃剂		LOI	阻燃级别	燃烧现象
w(APP)/%	w(PER)/%			
15	0	26.8	低于FV-2级	燃至夹具,滴落严重,无炭化层
17	4	27.1	FV-2级	自熄,有滴落,有炭化膨胀层,少量白烟
19	4.8	27.3	FV-2级	自熄,有滴落,有炭化膨胀层,少量白烟
21	5.2	27.7	FV-1级	自熄,有滴落,有炭化膨胀层,少量白烟
23	5.6	28.2	FV-0级	离火即自熄,无滴落,无烟,炭化膨胀层加厚

3 结论

(1) 在聚乙烯中单独添加氢氧化铝阻燃剂, 要使 HDPE/ATH 体系的阻燃性达到一定的要求, ATH 质量分数需达 60% 以上。

(2) $m(\text{MH}) : m(\text{ATH}) = 1 : 1$ 时, HDPE/ATH/MH 体系具有较好的阻燃性, 并且比单独使用一种氢氧化物时的添加量少。

(3) 助阻燃剂红磷及聚磷酸铵对 HDPE/ATH

阻燃体系具有一定的阻燃增效作用, 可以使体系的阻燃性提高, ATH 阻燃剂的添加量减少。

参考文献:

- [1] 王永强. 阻燃材料及应用技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003.
- [2] 王正洲. 微胶囊化红磷增效氢氧化镁阻燃聚乙烯的燃烧特性[J]. 火灾科学, 2001, 10(2): 72.
- [3] 高世双, 刘敏江. 无卤阻燃聚乙烯体系的研究[J]. 上海塑料, 2000, 12(4): 15-16.

Study of aluminum hydroxide on the flame retardant property of polyethylene

GAO Yan, ZHANG Yan-fen, PENG Xiao-hong

(School of Materials and Chemical Engineering, JiangXi University of Science and Technology, Ganzhou 341000, China)

Abstract: The flame-retardant property of HDPE/ATH was studied, it shows that more than 60% by weight of ATH is required to make the HDPE up to a certain request; when ATH and MH are used together ($w(\text{ATH}) : w(\text{MH}) = 1 : 1$), the system has better flame retardance; when ATH use with auxiliary flame retardant like red phosphorous (RP), APP and PER, auxiliary flame retardant has great flame-resistant synergistic effect, it also reduces suitably the dosage of ATH.

Key words: aluminum hydroxide; polyethylene; flame retardant