

氢氧化铝阻燃剂的制备及其表面改性概述

王 茜 王晓川 陈红武 邓 魁 宋格格 (洛阳中超新材料股份有限公司, 河南 洛阳 471800)

摘要: 简述了氢氧化铝阻燃剂的制备方法及其表面改性技术, 介绍了表面改性剂处理氢氧化铝的评价方法, 分析了表面改性氢氧化铝对聚丙烯、聚氯乙烯等塑料的加工性能及使用性能的影响, 指出氢氧化铝表面改性的重要性。

关键词: 氢氧化铝; 阻燃剂; 表面改性

超细氢氧化铝粉体具有阻燃、消烟、填充等多重功能, 能与多种物质产生协同阻燃效应, 作为环保阻燃剂广泛应用于电子、化工、电缆、塑料、橡胶等行业。新型材料工业的不断发展, 伴随人类对阻燃、环保要求的持续提高, 氢氧化铝粉体的应用领域更加广泛。氢氧化铝作为单一阻燃剂, 加入高分子材料中, 当填充量达到 50% 以上, 才能达到良好的阻燃效果^[1]。如此高的加入量导致制品的机械性能大幅降低, 同时制品的加工性能也较差。由于氢氧化铝是极性较强的无机材料, 有机聚合物是非极性材料, 两者的亲和性差、界面结合力小, 粉体加入量对复合材料的机械性能和加工性能都有直接影响。因此, 对氢氧化铝进行有效的表面改性, 提高制品的使用性能显得尤为重要。

1 超细氢氧化铝的制备方法

氢氧化铝的制备方法分为物理法和化学法。其中物理法主要是指机械法, 化学法主要有醇盐水解法、铝酸钠溶液碳分法、种子分解法等。

1.1 机械法

机械法采用搅拌磨或球磨机等粉碎设备将原料氢氧化铝加工成较细的氢氧化铝微粉。机械球磨生产的氢氧化铝微粉粒度分布宽, 颗粒形貌不规则, 在电线、电缆的生产中, 加工性能差, 各方面性能都低于化学法制备的氢氧化铝^[2]。机械法虽然制备过程简单, 但产品的粒度分布较宽, 颗粒形貌不规则, 因此应用受到限制。

1.2 醇盐水解法

醇盐水解法是将含铝醇盐在一定条件下进行水解, 水解产物即为氢氧化铝超细微粉。刘卫^[3]等使用氯化铝与氨气在乙醇中反应合成铝乙醇溶液, 在一定条件下水解得到超微细高纯氢氧化铝, 研究了醇盐水解技术及水解条件对颗粒的平均粒径、纯度等的影响。醇盐水解法制备氢氧化铝粉体的工艺较简单, 粉体粒度小、纯度高, 但所用原料含铝金属醇盐的成本高, 使其工业化应用得到限制。

1.3 铝酸钠溶液碳分法

铝酸钠溶液碳分法是将二氧化碳气体通入偏铝酸钠溶液中, 气体与偏铝酸钠溶液发生复分解反应, 使氢氧化铝晶体从溶液中沉淀析出。陈媛媛^[4]等将二氧化碳气体通入偏铝酸钠溶液中, 对比了常规分解和超声波场分

解中温度、气体流量、终点 pH 值、超声波功率等因素对所得粉体粒径的影响。在最佳条件下, 制备得到的氢氧化铝的平均粒径为 6.537 μm。

1.4 种子分解法

种子分解法是向偏铝酸钠溶液中加入活性晶种, 在活性晶种表面沉淀析出氢氧化铝晶体。许智芳^[5]等采用砂磨法种子, 在 75 度分解制备出了晶体结构致密、平均粒径在 1-2 μm 的超细氢氧化铝。刘焦萍^[6]等研究表明超细活性氢氧化铝晶种对生成氢氧化铝的结晶有很大影响, 以碳酸氢钠为引发剂合成的晶种粒度细、形貌规整、活性化, 加入偏铝酸钠溶液中可稳定生成粒度为 1-2 μm 的高白氢氧化铝, 应用于工业生产中, 得到的氢氧化铝产品的各项指标良好。

2 氢氧化铝的表面改性

氢氧化铝晶体具有很强的化学极性, 表面具有亲水性且疏油, 超细化粒子使其表面能比较高, 与其他高分子有机聚合物的化学相容性相对较差, 容易发生团聚。为此, 可通过采用固体表面阻燃活性剂复合处理或固体偶联剂复合改性等多种方式对其材料进行固体表面复合改性优化处理, 以便所获得的有机阻燃高聚物固体复合材料可以兼具有机阻燃力学性能好和流体力学性能优的特点。

2.1 氢氧化铝的表面改性方法

氢氧化铝的粉体表面化学改性处理是指在粉体表面直接吸附或者直接包覆另外一种或者多种化学物质, 形成一种具有物质核-壳双层结构的复合体, 其中的表面化学改性主要是表现对氢氧化铝粉体表面的有机化, 改性处理方式大致可分为物理包覆法和化学改性法两类。其中物理包覆法是指通过使用有机表面化学活性剂, 例如高级饱和脂肪酸、醇、胺、酯等对粉体表面进行包覆处理, 以利于增加颗粒内的间距, 降低分子团聚, 提高了有机氢氧化铝与有机高分子之间的化学亲和力, 改善复合制品的加工性能, 并进一步提高有机高聚物的抗冲击能力。化学改性法是通过利用有机偶联剂对氢氧化铝分子进行粉体表面基团改性, 利用偶联剂中的分子对其他有机物分子具有亲和性, 可以同时与有机物高分子和粉体发生反应, 使氢氧化铝与有机高聚物分子紧密结合在一起, 进而有效改善有机复合材料的使用性能。

2.2 氢氧化铝的表面改性效果评价

目前主要可用两种评价方法对氢氧化铝粉体的综合改性效果分别进行评价。其中,直接法是将改性氢氧化铝添加到高分子复合材料中,直接测定复合材料的耐热、阻燃、力学等主要性能。此评价方法的主要特点是操作过程较复杂,但实际测试结果的可靠性高。间接测定法是通过间接测定改性氢氧化铝粉在表面改性前后固体表面的物理化学反应性质,对粉体改性效果的评价指标主要包括活化指数、吸油值、分散稳定剂等。

2.3 氢氧化铝的表面改性的应用

郑炳发^[7]等分别使用硬脂酸、硅烷偶联剂、含氢硅油对氢氧化铝进行表面改性,以改善粉体与聚丙烯的亲水性。如表1所示,经硬脂酸表面处理的氢氧化铝使复合材料的缺口冲击强度有较大提高,硅烷偶联剂表面处理的氢氧化铝可在一定程度上改善复合材料的拉伸强度,含氢硅油则对复合材料的断裂伸长率提高较为明显。江李旺^[8]使用KH-550对氢氧化铝进行表面改性,与聚丙烯颗粒在双螺杆机中熔融共混,制备出测试样条。研究表明氢氧化铝的加入可以提高聚丙烯的加工性能,在合适填充量的情况下可使聚丙烯在拉伸强度、冲击强度和弯曲强度等力学性能方面均得到一定的提高。

表1 PP/ATH复合材料的极限氧指数和力学性能^[7]

| 改性剂种类 | 极限氧指数 /% | 拉伸强度 / MPa | 断裂伸长率 /% | 缺口冲击强度 /kJ*m ⁻² |
|-------|----------|------------|----------|----------------------------|
| 无 | 28.7 | 9.46 | 161.15 | 2.5 |
| 硬脂酸 | 29.0 | 10.55 | 210.13 | 3.8 |
| 硅烷偶联剂 | 29.3 | 14.47 | 238.54 | 3.3 |
| 含氢硅油 | 29.4 | 11.94 | 469.77 | 3.6 |

张根浩^[9]研究了多种表面改性剂改性氢氧化铝对乙烯-醋酸乙烯共聚物的影响,发现表面改性可以提高粉体在复合体系中的分散性,改善氢氧化铝与聚合物的相容性,进而提高复合材料的阻燃及物理性能。不同改性剂处理氢氧化铝对复合材料的阻燃及力学性能的影响如表2所示,其中硅烷偶联剂改样品的极限氧指数最高,钛酸酯改性样品的拉伸强度和断裂伸长率较优,两种阴离子混合表面活性剂的改性效果优于单一阴离子表面活性剂,且硅烷偶联剂的成本较高,在能够达到同等改性效果的前提下,可以适当选用成本较低的阴离子表面活性剂处理超细氢氧化铝粉体。

表2 不同改性剂处理氢氧化铝对复合体系阻燃及力学性能的影响^[9]

| 样品 | 改性剂类型 | 极限氧指数 /% | 拉伸强度 /MPa | 断裂伸长率 /% |
|----|-------|----------|-----------|----------|
| | | | | |

| | | | | |
|----|--------------|------|------|-----|
| 1# | 钛酸酯偶联剂 | 35.3 | 13.8 | 259 |
| 2# | 硅烷偶联剂 | 36.2 | 14.2 | 243 |
| 3# | 阴离子表面活性剂 | 32.5 | 12.8 | 230 |
| 4# | 2种阴离子混合表面活性剂 | 34.6 | 13.6 | 221 |
| 5# | 未处理 | 30.3 | 11.5 | 198 |

3 总结

超细氢氧化铝作为阻燃剂添加到高分子聚合物中,大幅降低了复合材料的加工及物理性能。通过对氢氧化铝阻燃剂进行表面改性处理,可以有效提高材料的阻燃、机械性能。目前常用偶联剂对氢氧化铝进行改性处理,偶联剂的用量少、效果好,但成本高。因此需要开发复合、高效、价格合适的表面处理剂,来增强氢氧化铝与有机高分子材料的相容性,提高复合材料的加工及物理性能。

在开发高效、价格合适的表面处理剂的同时,表面处理工艺也应同时做出调整,根据目标要求,选择适合的表面改性剂及改性工艺,以最小的表面改性剂用量,实现其在氢氧化铝颗粒表面形成单分子层吸附,改善改性剂的使用效率。对表面处理后的无机粉体颗粒,应该建立系统的产品评价体系,从粉体的物理、化学性质,到粉体填充到高聚物中的表现,综合评价表面改性剂对粉体表面处理的效果。

参考文献:

- [1] 卢立山,刘妍,姜春贤.超细改性Al(OH)₃阻燃剂的研究[J].弹性体,1998(4):20-23.
- [2] 王建立,和风枝,陈启元.阻燃剂用超细氢氧化铝的制备、应用及展望[J].中国粉体技术,2007,13(1):38-42.
- [3] 刘卫,吴贤熙,陈肖虎,张立成.醇盐水解工艺制备超微细氢氧化铝的研究[J].轻金属,2004(1):11-13.
- [4] 陈媛媛,韩忠艳,陈秋,梅菊.偏铝酸钠溶液碳分制备氢氧化铝粉体实验研究[J].世界有色金属,2020,21(3):129-131.
- [5] 许智芳,郝云升,王科,张之强.超细氢氧化铝制备工艺条件的研究[J].山东冶金,2016,38(5):39-42.
- [6] 刘焦萍,李壮,张建平等.超细活性氢氧化铝晶种制备及工业应用[J].轻金属,2016,(8):22-26.
- [7] 郑炳发,辛明亮,等.氢氧化铝阻燃剂表面改性及其在聚丙烯中的应用[J].中国塑料,2011(04):93-97.
- [8] 江李旺.改性氢氧化铝对聚丙烯物理化学性能的影响研究[J].广东石油化工学院学报,2018,028(001):18-22.
- [9] 张根浩.不同表面改性剂处理氢氧化铝对乙烯-醋酸乙烯共聚物材料性能的影响[J].云南化工,2019,046(004):115-116,119.