

氢氧化铝及红磷协同阻燃热收缩材料的制备及性能

汪 艳,周小舟

(武汉工程大学材料科学与工程学院,湖北 武汉 430074)

摘 要:采用氢氧化铝(ATH)以及红磷(RP)复配作为阻燃剂,聚乙烯(PE)和乙烯-醋酸乙烯共聚物(EVA)为基体材料,通过化学交联的方法制备新型无卤阻燃热收缩材料.实验结果表明,ATH 与 RP 在分别添加 40 份和 10 份的情况下,可以使 100 份的 PE/EVA 热收缩材料达到 V-0 级阻燃;经过 ATH 沉淀包覆的红磷具有更好的体系相容性,能得到较高的拉伸强度和断裂伸长率;随着 EVA 份数的增加,热收缩材料的拉伸强度和断裂伸长率随之提高.最佳配方比为 PE:EVA:ATH:RP=20:80:40:10.

关键词:包覆红磷;返滴法;吸水;机械性能;热收缩率

中图分类号:TQ324.8

文献标识码:A

doi:10.3969/j.issn.1674-2869.2012.11.011

0 引 言

热收缩材料作为一种高技术产品,在电缆安装及绝缘保护,电子元器件以及各类管道的快速安装,修复补口方面有着大量的运用^[1].而随着技术的进步,对于热收缩材料的阻燃性能提出了新的要求,不仅要求有良好的阻燃性能,同时要求使用环境污染较低的阻燃剂.ATH 作为一种新型无卤阻燃剂,自上世纪 60 年代以来开始被广泛应用于高分子材料的阻燃.但 ATH 作为阻燃剂本身有投料量大,阻燃效果差,影响材料机械性能的副作用^[2-3].因此需要用其他阻燃剂与 ATH 进行复配,以达到良好的阻燃效果,减少阻燃剂的用量.红磷正是一种适合与 ATH 进行复配的阻燃剂^[4].虽然红磷本身有一定的毒性,会大幅度降低材料的机械性能,但是经过包覆后的红磷可以降低毒性,增大红磷在塑料体系中的相容性,从而提高红磷在高分子材料中的实用程度^[5].申云飞^[6]报道了一种用氢氧化铝表面处理红磷的方法,经过处理的红磷弥补了上述缺点,具有良好的性能.F. Laouit, L. Ferry 等^[7]对包覆红磷和氢氧化铝配合阻燃聚合物做了研究,红磷可以提高聚合物的氧指数,但是添加质量过高时会极大的影响机械性能.因此本文以 ATH 和经过包覆的红磷作为无卤阻燃剂,制备了新型的热收缩材料.

1 实验部分

1.1 药 品

LDPE,中国石油化工股份有限公司北京燕山分公司;EVA,韩国三星集团;红磷,天津天力化学试剂有限公司;过氧化二异丙苯(DCP),国药集团化学试剂有限公司;硬脂酸(St),国药集团化学试剂有限公司;硫酸铝,国药集团化学试剂有限公司;三烯丙基异三聚氰酸酯(TAIC),国药集团化学试剂有限公司;ATH,大连泽辉科技有限公司.

1.2 仪 器

小型密炼机 SU-70C,常州苏研科技有限公司;压力成型机 XLB-0350-350,浙江湖州东方机械有限公司;电子式万能试验机 GP-TS2000S,中国深圳高品检测设备有限公司;垂直水平燃烧测试仪 HZ-CZF,承德合众仪器仪表制造有限公司.

1.3 红磷与氢氧化铝的表面处理

将红磷放入球磨机中,以蒸馏水润湿,球磨 4 h,将得到的红磷经过过滤、干燥,得到球磨后的精细红磷.取球磨后的红磷 20 g,分散于 80 mL 蒸馏水中,再加入 20%NaOH 溶液 40 mL,在 100 ℃ 下保温加热 2 h.之后将溶液过滤,洗涤,烘干后得到干燥的滤饼.将滤饼与 6.60 g 硫酸铝分散于 100 mL 蒸馏水中,用 5%NaOH 溶液调节 pH 到 7,

收稿日期:2012-08-20

作者简介:汪 艳(1966-),女,湖北武汉人,教授,博士.研究方向:高分子材料配方设计、成型加工、复合改性及快速成型材料等.

在 60 ℃ 下保温 1 h, 过滤, 洗涤干燥得到包覆好的红磷(ATH-RP).

ATH 则使用硬脂酸(St)进行表面处理, 取 25 g St 加入 200 mL 蒸馏水中, 加热至 70 ℃ 得到无色透明溶液, 将 125 g ATH 缓慢加入得到的无色透明溶液中, 用搅拌桨以 400 r/min 的速度快速搅拌 1 h, 过滤、洗涤、烘干得到表面处理好的 ATH.

1.4 生产流程

热收缩材料的生产成型流程为:

按配方称料混合→密炼机高温混合→模压机高温模压成型→性能测试

密炼机工艺参数为全段 110 ℃, 密炼机转速 30 r/min, 密炼 10 min. 模压机上下板温度均为 160 ℃, 在 10 MPa 压力下热压 20 min.

2 结果与讨论

2.1 SEM 扫描电镜测试

以 SEM 扫描电子显微镜对包覆红磷及未处理红磷进行观察, 包覆红磷及未处理红磷的 10 μm 尺寸 SEM 扫描电镜图见图 1, 图 2.

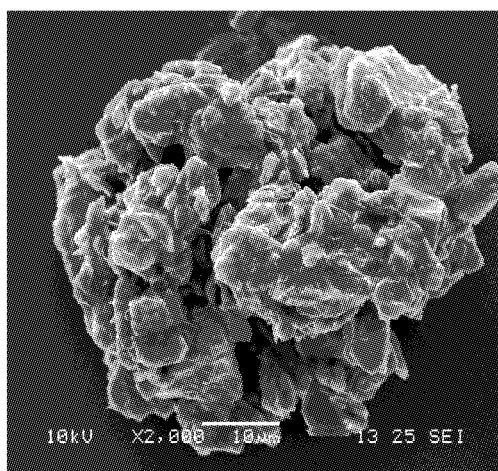


图 1 未包覆红磷的 SEM 电镜图(10 μm)
Fig. 1 SEM photograph of unencapsulated red phosphorus (10 μm)

由图中可以清晰的看出, 未包覆的红磷由于吸水而互相粘连团聚. 而包覆后的红磷则均匀地分散, 说明包覆改善了红磷本身的分散性.

包覆红磷及未处理红磷的 5 μm 尺寸 SEM 扫描电镜图见图 3, 图 4.

图 3 未包覆的红磷表面圆润, 因为红磷在空气中会形成磷氧化物, 磷氧化物吸水潮解成偏磷酸, 而偏磷酸本身是玻璃状物质, 所以未包覆红磷表面呈现出玻璃状. 而图 4 的 ATH 包覆红磷, 由于 ATH 在空气中性质稳定, 所以表面干燥纯净.

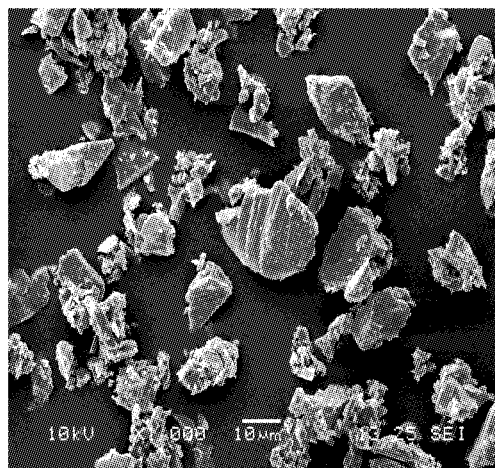


图 2 包覆红磷的 SEM 电镜图(10 μm)
Fig. 2 SEM photograph of encapsulated red phosphorus (10 μm)

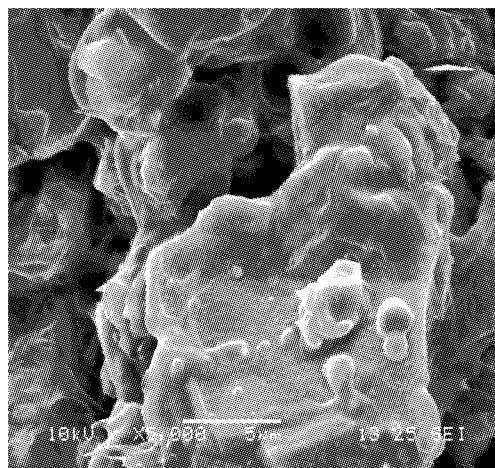


图 3 未包覆红磷的 SEM 电镜图(5 μm)
Fig. 3 SEM photograph of unencapsulated red phosphorus (5 μm)

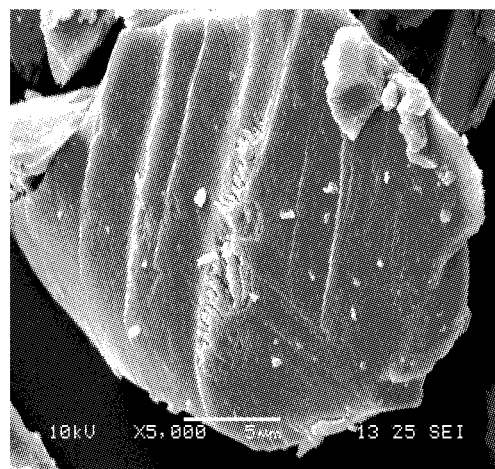


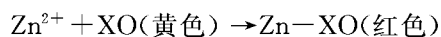
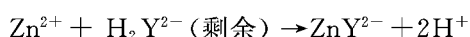
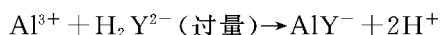
图 4 包覆红磷的 SEM 电镜图(5 μm)
Fig. 4 SEM photograph of encapsulated red phosphorus (5 μm)

综合看来, ATH 包覆对提高红磷分散性, 降低红磷的吸水性起到了一定的作用.

2.2 返滴法滴定包覆红磷中 ATH 的质量分数

曾莉、黄定芳^[8]等提出了几种测定铝离子浓度的方法,根据我们的实际选择反滴法来制定实验方案:先称取 1 g 包覆红磷,以过量稀硫酸洗去红磷表面包覆的 ATH,煮沸,过滤,得到澄清的滤液,将滤液定容到 250 mL 以后,取 10 mL 进行滴定。

所用试剂:0.02 mol/L EDTA(H_2Y^{2-})溶液,二甲酚橙(XO)指示剂,0.02 mol/L 氯酸锌溶液(Zn^{2+}),0.2 mol/L 醋酸-醋酸钠缓冲溶液。滴定反应方程式如下:



以氯酸锌溶液滴定过量 EDTA,根据 EDTA 消耗量计算出 Al^{3+} 的总量,从而计算出包覆红磷中 ATH 的含量。

$$w(\text{ATH}) = \frac{m_{\text{ATH}}}{m_{\text{总}}}$$

经过测定,试验中以 Zn^{2+} 滴定过量 EDTA 溶液,消耗 0.02 mol/L Zn^{2+} 7.25 mL;以 Zn^{2+} 滴定空白 EDTA 溶液,消耗 0.02 mol/L Zn^{2+} 10.25 mL。经过计算可知 ATH 占总质量的百分比为 11.7%,包覆红磷中的红磷含量为 88.3%。

2.3 吸水性能测试

分别称取未处理红磷和包覆红磷各 3.0 g,放入同样大小的培养皿中,均匀摊开,分别暴露在空气中 10 天;每隔 24 h 称量培养皿一次,增加的质量即为红磷吸收的水的质量,另培养皿放入干净通风橱中防止干扰。吸收的水的质量占总质量的百分比与时间的关系如图 5 所示。

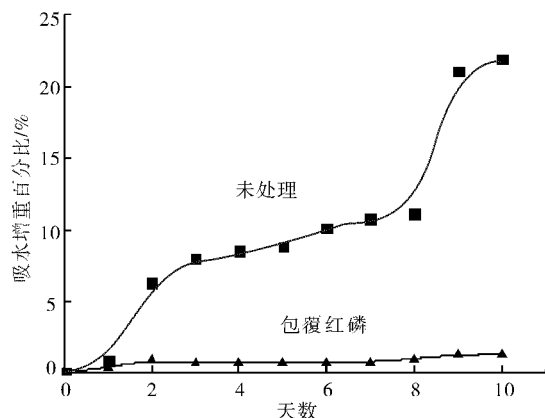


图 5 红磷吸水增重

Fig. 5 Weight increment of red phosphorus by water absorption

注: 由于空气湿度不同,故吸水速率在阴雨天出现了较大起伏
如图 5 可以清晰的看出,未处理的红磷在空

气中吸收了水分增重,在放置 10 天以后吸收的水分质量已经达到总重的 20% 以上。而包覆红磷的吸水量很低,甚至在最高点都远低于 2.5%。由此可以表明包覆的红磷有效地降低了红磷本身的吸水性,使红磷在空气中变得稳定,干燥,利于加工。

2.4 拉伸性能测试

热收缩材料分为两个实验组,按照表 1 配方进行制样,然后将样品用裁刀裁成规定形状后进行拉力测试。试样裁剪成 115 mm × 6 mm × 2 mm 的哑铃型试样,拉伸速度为 200 mm/min。

表 1 实验配方表

组分	未包覆红磷实验组				包覆红磷实验组			
组号	1	2	3	4	5	6	7	8
PE	20	30	40	50	20	30	40	50
EVA	80	70	60	50	80	70	60	50
DCP	2	2	2	2	2	2	2	2
St	1	1	1	1	1	1	1	1
TAIC	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
改性 ATH	40	40	40	40	40	40	40	40
RP	10	10	10	10				
ATH-RP					10	10	10	10

实验结果如图 6 以及图 7 所示。

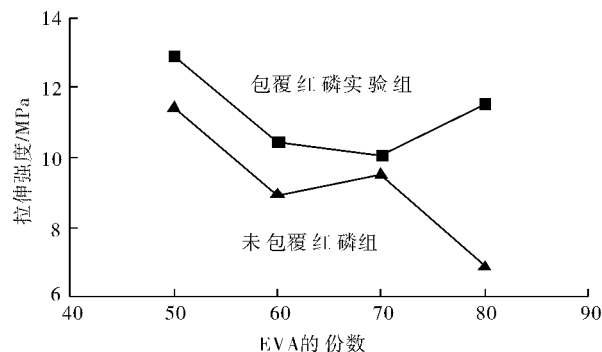


图 6 两个实验组的拉伸强度对比

Fig. 6 Tensile strength contrast of different experimental groups

经过包覆后的红磷无论是在拉伸强度还是断裂伸长率上均高于未包覆的红磷。这是因为经过氢氧化铝包覆后的红磷在体系中有较好的相容性,对体系的机械性能影响较小。在包覆实验组中,随着 EVA 分数的增加,断裂伸长率上升,拉伸强度先减小后上升,说明 EVA 起到了良好的增韧作用,在添加到 80 份时,由于 EVA 对包覆红磷的增容作用,拉伸强度得到了一定的回升。对于未包覆红磷组而言,由于经过球磨的红磷拥有较细的粒度,在体系中仍然得到了比较好的分散,但是总

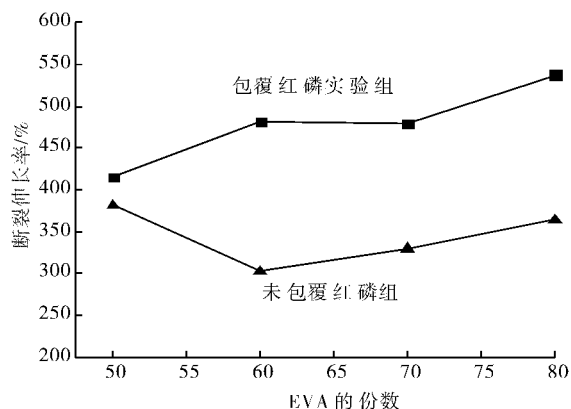


图 7 两个实验组的断裂伸长率对比

Fig. 7 Breaking elongation contrast of different experimental groups

体性能均低于包覆红磷实验组. 因为拉伸性能是热收缩材料最主要的性能指标, 因此综合拉伸性能最好的 5 号试样是这组配方中的最佳试样, 最佳配方比为 PE : EVA : ATH : RP = 20 : 80 : 40 : 10.

2.5 阻燃性能测试

选取表 1 中的 1、2、3、5 号试样, 裁成标准样条依照国标 GB/T2408—2008 进行垂直燃烧测试, 测试结果如表 2 所示.

表 2 垂直燃烧性能测试结果

Table 2 Test results of vertically burning performance

试样组号	阻燃级别	备注
1	V-0	
2	V-0	有滴落, 未引燃棉垫
3	V-0	有滴落, 未引燃棉垫
5	V-0	

选取的试样均达到 V-0 级阻燃, 引燃之后的余焰时间和余辉时间均小于 3 s, 试样燃烧表面有清晰致密的碳层, 这说明了材料具有良好的阻燃性能, 红磷与 ATH 的复配达到了良好的阻燃效果. 由 1 号样和 5 号样可以看出, 未包覆的红磷与 ATH 产生了同样的阻燃效果, 因而对红磷进行包覆的主要作用是降低了红磷本身的毒性, 同时增加了红磷在体系中的相容性从而提高了制品的机械性能. 2, 3 号样产生了融坠物, 但未引燃棉垫, 猜测是随着 EVA 含量的降低, 体系整体的交联度下降, 被引燃后网状交联结构被破坏而生成了滴落, 但滴落未引燃棉垫, 因此制品整体的阻燃性能没有被破坏.

2.6 热收缩性能测试

依照表 1 的配方, 制备 115 mm × 6 mm × 2 mm 的热收缩材料试样, 在试样上做 40 mm 长的

标记, 记做 l_0 . 然后用电子拉力机将试样拉伸到原长的 300%, 测量标记的长度, 记做 l_1 . 将处理好的样条放入 120 °C 的甘油溶液中加热 10 s, 取出以后用冷水冷却, 测量标记的长度, 记做 l_2 . 依照如下公式计算热收缩率及热收缩还原率:

$$\text{热收缩率} = \frac{l_1 - l_2}{l_1} \quad \text{热收缩还原率} = \frac{l_2}{l_0}$$

热收缩率表明了材料在加热后收缩的长度与拉伸后总长度的比值, 这个值越大, 说明热收缩材料的性能越好. 而热收缩还原率则体现了热收缩材料还原到原始长度的能力, 这个值约接近 100%, 说明材料在收缩后越接近原始形状, 热收缩性能也就更好. 实验结果如表 3 所示.

表 3 热收缩性能实验结果

Table 3 Experimental results of heat-shrinkable performance

试样组号	热收缩率/%	热收缩还原率/%
1	66.21	107.38
2	62.53	106.53
3	61.01	105.28
4	67.68	102.40
5	66.15	102.52
6	67.30	101.37
7	67.37	100.25
8	63.82	104.98

由表 3 中可以看出, 5~8 组包覆红磷实验组的热收缩性能更强, 而 1~4 组未处理红磷实验组的性能略差一点. 但所有的热收缩材料的收缩率均超过了 50%, 还原率均未大于 110%, 达到了一般热收缩材料的使用要求.

3 结 语

根据以上实验结果, 可以得出如下结论:

a. 成功的用 ATH 对红磷进行了表面包覆, SEM 电镜显示 ATH 在红磷表面形成了一层致密的包覆层, 使红磷分散的更均匀;

b. 通过返滴法确定了包覆红磷外层 ATH 的质量分数为 11.7%, 支持了之前的结论. 同时通过实验证明包覆后红磷的吸水性得到了极大的改善;

c. 通过测试机械性能证明通过包覆提升了红磷在 PE/EVA 体系中的相容性, 使热收缩材料的性能有所提升;

d. PE/EVA 的比例会影响热收缩材料的性能, 热收缩材料的机械性能会随着 EVA 分数的提升而增强;

e. ATH 和红磷复配有良好的阻燃效果,使 PE/EVA 体系热收缩材料达到了 V-0 级阻燃;

f. 经过热收缩性能测试,所有的热收缩材料均达到了一般热收缩材料的使用要求,综上所述,无卤阻燃热收缩材料的最佳配方为 PE : EVA : ATH : RP=20 : 80 : 40 : 10.

参考文献:

- [1] 胡晖,张有勇,申景强,等.国内热收缩材料的研究和产业化的进展[J].塑料工业,2007,35(4):1-4.
- [2] 崔隽,姜洪雷,吴明艳,等.阻燃剂的现状与发展趋势[J].山东轻工业学院学报,2003,17(1):14-17.
- [3] 史翎,段雪.阻燃剂的发展及在塑料中的应用[J].塑料,2002,31(3):11-15.
- [4] 叶卫红,刘玲.红磷/氢氧化镁高效阻燃体系研究[J].石化技术与应用,2000,18(6):538-540.
- [5] 鹿海军,马晓燕,颜红侠.磷系阻燃剂研究新进展[J].化工新型材料,2001,29(12):7-10.
- [6] 申云飞,杨贵兰.阻燃剂红磷[J].山西化工,1994(1):29-33.
- [7] laotid F, Ferry L, Lopez-Cuesta J M. Red phosphorus/aluminium oxide compositions as flame retardants in recycled poly(ethylene terephthalate)[J]. Polymer Degradation and Stability, 2003,82:357-363.
- [8] 曾莉,黄定芳,古星,等.氢氧化铝中氧化铝含量测定的几种方法比较[J].四川理工学院学报,2010,23(5):583-585.

Preparation and performance of cooperative flame retardants of aluminum trihydrate and red phosphorus on heat-shrinkable material

WANG Yan, ZHOU Xiao-zhou

(School of Material Science and Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China)

Abstract: New halogen-free flame retardant heat-shrinkable materials were prepared by chemically cross linking with aluminum trihydrate (ATH) and red phosphorus (RP) compounded as flame retardant, polyethylene (PE) and ethylene-vinyl acetate copolymer (EVA) as the basic material. The experimental results indicate that when 40ATH and 10RP respectively are added, the flame retardancy of 100 PE/EVA heat shrinkable materials can be achieved to V-0. RP precipitated and cladded through ATH has better compatibility, and can get higher tensile strength and breaking elongation. As the addition of EVA, the tensile strength and breaking elongation of heat-shrinkable materials are also improved. The best ratio of the formula is PE : EVA : ATH : RP=20 : 80 : 40 : 10.

Key words: encapsulated red phosphorus; reverse titration; water absorption; mechanical properties; heat-shrinkable rate

本文编辑:龚晓宁