

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2023.09.023

接枝修饰 SiO₂及其在 PP 中协效阻燃与抗静电作用

郑骏驰^{1,2}, 吴超^{1,2}, 刘继丹^{1,2}, 孟征^{1,2}, 孙兆懿^{1,2}, 钱晶^{1,2}

(1.北京航天凯恩新材料有限公司,北京 100074; 2.北京航天试验技术研究所,北京 100074)

摘要:以显著提升二氧化硅(SiO₂)在聚丙烯(PP)中协效阻燃与抗静电作用效果为主要目标,首先,使用γ-氨丙基三乙氧基硅烷(KH-550)与γ-缩水甘油醚氧丙基三甲氧基硅烷(KH-560)尝试制备1-[3-(三乙氧基甲硅烷基)丙基氨基]-3-[3-(三甲氧基甲硅烷基)丙氧基]-2-丙醇(NDA)作为网络状分散助剂,结合红外光谱分析与液相色谱-质谱分析,证实NDA的成功合成。进一步,使用NDA对SiO₂进行接枝修饰,通过红外光谱及热失重分析证实了NDA在SiO₂表面的化学接枝;结合粒径分析与扫描电子显微镜观察确定经NDA修饰后的SiO₂(NDA-S)呈现一种粒子相互连接、但颗粒间普遍存在小空隙的特殊网络状结构。在阻燃改性PP中,使用5%(质量分数,下同)的NDA-S替代总计2.5%的阻燃剂,经阻燃性能、力学性能测试确认,该情况下材料阻燃性能得以保持的同时,弯曲强度及其弹性模量还有一定程度提升;在抗静电改性PP中,额外加入10%的NDA-S,经电阻率测试确认,该情况下材料的体积电阻率降低超过一个数量级。研究表明,引入NDA对SiO₂进行接枝修饰,能够提升SiO₂在PP中协效阻燃与抗静电作用效果,为降低相应材料成本提供一个新方案。

关键词:二氧化硅;化学接枝;协效阻燃作用;协效抗静电作用

中图分类号: TQ323.6 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2023)09-0144-08

Silica Modification by Grafting and Its Application in Polypropylen for Synergistic Flame-retardant and Antistatic

Zheng Junchi^{1,2}, Wu Chao^{1,2}, Liu Jidan^{1,2}, Meng Zheng^{1,2}, Sun Zhaoyi^{1,2}, Qian Jing^{1,2}

(1. Beijing Aerospace Kaen New Material Co. Ltd., Beijing 100074, China; 2. Beijing Institute of Aerospace Testing Technology, Beijing 100074, China)

Abstract : The main objective of this study was to achieve a significant improvement in the synergistic flame retardant and synergistic antistatic effects of silica in polypropylene (PP). Firstly, γ-aminopropyltriethoxysilane (KH-550) and γ-glycidol ether oxypropyl Trimethoxysilane (KH-560) was used to prepare 1-[3-(triethoxysilyl)propylamino]-3-[3-(trimethoxysilyl)propoxy]-2-propanol as a network dispersant agent (NDA) for silica modification. The successful synthesis of NDA was confirmed by Fourier transform infrared spectrum analysis and liquid chromatography-mass spectrometry analysis. Then, silica modified by using NDA (NDA-S) was investigated by using Fourier transform infrared and thermal gravimetric analyzer for confirming the chemical grafting between silica and NDA. Combined with scanning electron microscopy analyses and dynamic light scattering, it was clearly observed that the particles of NDA-S were connected to one another but were not conglutinated tightly, exhibiting a novel networked structure with a certain extent of inter-particle distance. In flame-retardant modified PP, the flame retardancy was maintained and the bending strength and modulus were improved, when a total of 2.5% flame retardant was replaced with 5% NDA-S, confirmed by flame retardancy test and mechanical properties test. In antistatic modified PP, the volume resistivity was decreased by more than an order of magnitude, when an additional 10% of NDA-S was added, confirmed by the resistivity tests. The research results indicate that the introduction of NDA for grafting modification of silica could enhance the synergistic flame retardant and antistatic effects of silica in PP, and provide a new solution for reducing the corresponding cost.

Keywords : silica ; chemical grafting ; synergistic flame retardant effect ; synergistic antistatic effect

通信作者: 郑骏驰, 博士后, 高级工程师, 主要从事高分子材料研发工作

收稿日期: 2023-07-06

引用格式: 郑骏驰, 吴超, 刘继丹, 等. 接枝修饰 SiO₂及其在 PP 中协效阻燃与抗静电作用[J]. 工程塑料应用, 2023, 51(9): 144-151.

Zheng Junchi, Wu Chao, Liu Jidan, et al. Silica modification by grafting and its application in polypropylene for synergistic flame-retardant and antistatic[J]. Engineering Plastics Application, 2023, 51(9): 144-151.

聚乙烯、聚丙烯(PP)等聚烯烃类塑料规模化合成制备技术成熟、产量大、性能均衡、加工成型方式多样,这意味着聚烯烃类塑料性价比高,用途广泛,就市场占有率而言,其产销量达到全球塑料的1/3以上^[1]。随着塑料产业的高速发展,越来越多的塑料被应用到制备高端器件中,以满足通信、电子、医学、机电等领域的需要^[2]。然而,聚烯烃类塑料也有着自身力学性能偏低、耐热性差、不具备额外功能等问题,这限制了其应用范围的拓展,导致其在有特殊性能要求的高端制件中难以直接使用^[3]。对聚烯烃类塑料进行改性,是实现其高价值应用拓展的必要方式,而具体的改性方法通常被分为化学和物理两类^[4]。其中,物理法改性以共混为主要实现方式,具有过程简单易控、成本低廉等特点,这与聚烯烃塑料本身性价比高的特征相吻合,因此是聚烯烃塑料最为广泛采用的改性方法。

在物理改性过程中,以共混方式向聚烯烃内加入各类功能组分,由此赋予材料显著的功能特征^[5]。其中,抗静电性与阻燃性是许多高端制件所必需的功能特征,这意味着对聚烯烃塑料进行抗静电与阻燃改性是拓展其高价值应用的重要选择^[6-7]。此前的研究者在以PP为代表的聚烯烃类塑料与抗静电助剂及阻燃剂等功能性助剂共混改性方面进行了相对充分的研究,相应的技术方案也已实现工业化应用。然而,随着近年阻燃材料及抗静电材料应用需求的爆发式增长,抗静电助剂及阻燃剂等功能性助剂的供应量日渐紧张,相应价格也随之显著上涨,这使相关企业、研究机构更加关注聚烯烃塑料改性中降低功能性助剂用量的策略。结合此前研究者所得结论可知,为聚烯烃塑料引入价格低廉的无机填充组分能够实现协效阻燃与抗静电作用,由此可以降低聚烯烃塑料中功能性助剂的用量,控制材料成本。在此背景下,进一步优化无机填充组分的协效作用,实现阻燃与抗静电聚烯烃材料中功能性助剂用量的进一步降低十分必要。

SiO₂具有由Si—O四面体排列形成的无定形结构,是典型的无机填充组分,在聚合物材料的增强中广泛应用^[8]。此前的研究者已经证实SiO₂在聚烯烃阻燃与抗静电改性中的协效作用,同时也发现了SiO₂的聚集结构及表面接枝基团类型对其协效作用效率有着显著影响^[9-10]。未经处理的SiO₂表面存在大量羟基,因此SiO₂粒子间极易相互结合而形成聚

集结构,这既对SiO₂发挥阻燃及抗静电协效作用不利,也对填充SiO₂的聚烯烃材料物理力学性能造成不良影响^[11]。常规的接枝修饰SiO₂通常在表面接枝并覆盖一定的化合物,由此减弱了SiO₂在聚烯烃内的聚集,提高了SiO₂协效作用的效率。理论上,当无机填充组分充分分散在聚烯烃内,形成网络状结构,能够更为有效抑制聚合物燃烧传递,同时诱使导电助剂贴合填充组分而形成通路,实现更高效的协效阻燃与抗静电作用。基于此,笔者期望能够从助剂设计出发,开发出一种具有网络状均匀分散结构的接枝修饰SiO₂,并在典型聚烯烃类材料—PP中利用该SiO₂的结构特征,在尽可能减少阻燃、导电等功能助剂使用的情况下,保持材料的阻燃特性,改善抗静电特性。

笔者首先尝试使用γ-氨丙基三乙氧基硅烷(KH-550)与γ-缩水甘油醚氧丙基三甲氧基硅烷(KH-560)制备用于SiO₂修饰的网络状分散助剂,并且验证该助剂与SiO₂的结合作用,同时表征用该助剂接枝修饰的SiO₂颗粒形态及表面基团特征,由此证实SiO₂接枝修饰后的网络状均匀分散结构。进一步,将该接枝修饰SiO₂进一步应用于PP中,通过表征材料的垂直燃烧等级、氧指数、体积电阻率等指标验证其与阻燃助剂、抗静电助剂间的协同作用,证实其应用效果。笔者期望能够提出切实可行的提升无机填充组分协效阻燃与抗静电效率的技术方案,以此满足国内高端功能制件行业对于PP为代表的聚烯烃类功能材料的需要。

1 试验部分

1.1 试验原料

PP:共聚型,511MK40T,沙特沙伯基础工业公司;

十溴二苯乙烷:工业级,山东海王化工股份有限公司;

三氧化二锑:工业级,常德辰州锑品有限责任公司;

导电炭黑母粒:自制,负载量25%,炭黑为250G,比利时益瑞石公司;

γ-氨丙基三乙氧基硅烷(KH-550)、γ-缩水甘油醚氧丙基三甲氧基硅烷(KH-560):工业级,南京能德化工有限公司;

SiO₂粉体:VN3,工业级,德固赛(青岛)有限公司;

乙醇:99.9%纯度,北京化工厂。

1.2 试验设备及仪器

高速搅拌机:EUROSTAR 20型,德国艾卡公司;

电热鼓风干燥箱:DF205型,北京京通仪器厂;

双螺杆挤出机:SHJ-26型,江苏诚盟装备股份有限公司;

注塑机:SA900/260型,浙江宁波海天塑机集团有限公司;

傅里叶变换红外光谱(FTIR)仪:TENSOR 27型,德国布鲁克公司;

热失重(TG)分析仪:TGA 1型,瑞士梅特勒-托利多公司;

液相色谱-质谱(LC-MS)仪:UPLC/Premier型,美国Waters公司;

激光粒度分析仪:Zetasizer Nano ZS型,英国马尔文公司;

扫描电子显微镜(SEM):S-4800型,日本Hitachi公司;

万能试验机:UTM-1422型,承德金建检测仪器有限公司;

复合式冲击试验机:ZBC7251-B型,美特斯工业系统(中国)有限公司;

极限氧指数测试仪:JF-3型,南京市江宁区分析仪器厂;

塑料燃烧试验机:JN-SLZR-UL94型,东莞市杰恩检测设备有限公司;

全自动电阻率仪:GEST-121 A型,北京冠测精电仪器设备有限公司。

1.3 网络状分散助剂的制备

取1 mol的KH-550及1 mol的KH-560,加入氮气气氛的三口瓶中,在磁子搅拌下,加热至130 °C,反应5 h。待冷却至室温后,即得到产物,将其命名为NDA。

1.4 接枝修饰SiO₂粉体的制备

将乙醇与水按照9:1的比例加入烧杯中,通过加入盐酸调节其pH值至4左右之后,向烧杯中加入此前合成的NDA,其加入量为溶液总质量的2%,在50 °C下搅拌5 h后,得到水解后的NDA溶液。

取牌号为VN3的SiO₂加入到上述水解后的NDA溶液中,通过称量,控制NDA为VN3质量的1/9,将该混合液升温至60 °C,充分搅拌混合(搅拌转速在500~600 r/min)5 h,完成NDA对SiO₂的接枝

修饰。进一步,将所得的混合液转移至托盘内,并将托盘放置于电热鼓风干燥箱内,调节干燥箱温度为80 °C,进行24 h的脱水干燥,所得产物充分破碎后得到NDA修饰的SiO₂粉体,将其记作NDA-S。反复使用上述方法,以KH-550及KH-560替代NDA,制备得到另外两种接枝修饰的SiO₂粉体,分别记作550-S与560-S。

将NDA-S, 550-S, 560-S与纯SiO₂粉体各取3 g,使用滤纸包覆后放置于索氏提取器中,以乙醇为溶剂,进行24 h的抽提。将完成抽提的4种SiO₂样品置于电热鼓风干燥箱内,调节干燥箱温度为80 °C,进行12 h的脱水干燥,最后得到4种经抽提的SiO₂样品,用于后续的表征分析。

1.5 阻燃与抗静电聚烯烃材料

先按照配方,即:阻燃协效样品中使用5%的SiO₂、协效抗静电样品中使用10%的SiO₂,称取所需原料,并将其在高混锅中进行2 min的混合搅拌。选择长径比为40:1的挤出机,将挤出机的温度分段设定,温度范围设置为180~230 °C。混合后的原料收集后,由喂料口加入挤出机进行挤出,经水冷切粒后得到改性PP材料。

所得改性PP材料在使用电热鼓风干燥箱85~95 °C烘干3 h后,加入注塑机制备得到力学性能、阻燃性、抗静电性能测试所需的标准样条,注塑过程中,注塑机的温度同样分段设定,温度范围为210~230 °C,注塑压力与保压压力分别设定在80 MPa与50 MPa,注塑后冷却时间设定为15 s。

1.6 测试或表征

(1) FTIR分析。

针对KH-550, KH-560及合成的NDA,首先取溴化钾粉末放置于模具中,在10 MPa压力下压制30 s制成薄片,取待测的样品滴加在该薄片上。再将载有样品的薄片靠近红外灯,进行干燥处理,以去除样品中的挥发性物质。

针对几种接枝修饰前后的SiO₂,将其依次与溴化钾粉末混合并充分研磨后,转移至模具中,使用10 MPa的压力进行30 s的压制,制备得到样品薄片。

上述所得助剂及SiO₂样品都使用FTIR仪进行测试,测试的波数范围为4 000~400 cm⁻¹。

(2) LC-MS分析。

取KH-550, KH-560及合成的NDA,以色谱级甲醇作为流动相,进样量控制在5 μL。样品的电离

采用TIC 阳极源离子电离模式,结合多反应级的检验方式得出样品的分子量,对应分子量的检测范围设定为50~800 m/z。

(3) TG分析。

称量约8 mg的SiO₂样品,放于TG专用坩埚中,使用热力学失重分析仪在温度范围30~800 °C,升温速度为10 °C/min,氮气条件下进行测试。

(4)动态光散射(DLS)分析。

将NDA-S, 550-S, 560-S与纯SiO₂粉体依次加入水中,配成固含量为0.01%的浆液,取出4个DLS专用比色皿,将所得的4种浆液分别加入其中,保持浆液加入量在比色皿容量的约40%,由此完成样品准备。将各个样品分别放入DLS仪器内,室温下使用入射角为135°的红色激光进行粒径扫描分析。

(5) SEM分析。

取少量待测的SiO₂粉末,将其加入无水乙醇中,配制成固体含量约为0.01%的悬浮液。该悬浮液超声分散2 h后,滴加到硅片的光滑表面上,之后对该面硅片喷金,停放一段时间后,使用SEM观察并记录SiO₂粉体的微观形貌及分散状态。

(6)阻燃性能测试。

材料的极限氧指数按照GB/T 2406-2009进行测试,样品尺寸为100 mm×6.5 mm×3 mm;

材料的垂直燃烧等级按照GB/T 2408-2021进行测试,样品尺寸为125 mm×13 mm×3.2 mm。

(7)抗静电性能测试。

材料的体积电阻率按照GB/T 31838.2-2019进行测试,样品为直径100 mm、厚度3 mm的圆片。

(8)力学性能测试。

材料的拉伸强度按GB/T1040-2006进行测试,拉伸速率为50 mm/min;

材料的弯曲强度及其弹性模量按GB/T9341-2008进行测试,测试速率为2 mm/min;

材料的悬臂梁缺口冲击强度按GB/T1843-2008进行测试,测试速率为50 mm/min。

2 结果与讨论

2.1 NDA的合成表征

首先以KH-550与KH-560合成网络状分散剂NDA,该产物的化学结构两端分别有三个烷基基,理论上这些基团能够在水解后与SiO₂表面的活性羟基结合反应,进而实现对SiO₂接枝修饰。考虑到空间位阻作用,NDA两端的烷基基与不同的SiO₂

粒子发生接枝反应的可能性更大,此时SiO₂颗粒间就能形成被相互连接但又不直接接触的结构,当大量此类结构同时存在时,SiO₂便构建了空间网络状结构。图1为网络状分散剂NDA的化学结构。

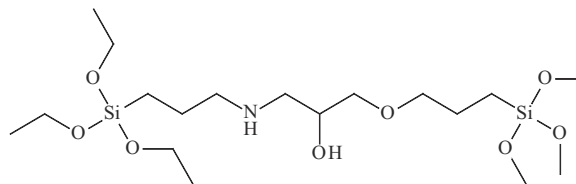


图1 网络状分散剂NDA的化学结构

为证实NDA的结构与设计一致,采用FTIR与LC-MS对KH-550, KH-560及NDA的结构进行了表征分析。

(1) KH-550, KH-560及NDA的FTIR谱图。

图2所示的FTIR谱图中, KH-550, KH-560及NDA谱图的主要峰都被标记在图中,每个峰理论上对应的基团也被注明。KH-560分子具有硅氧基(-Si-O-), 甲基(-CH₃), 亚甲基(-CH₂-)及特有的环氧基团; KH-550分子具有具有硅氧基、甲基、亚甲基与特有的伯胺基团(-NH₂), 在KH-550与KH-560的红外图谱中, 以上基团对应的峰都可找到。而在合成产物NDA的红外图谱中, 环氧基团与伯胺基团的峰都消失了。理论上, 使用KH-550与KH-560反应合成NDA的过程为环氧基团与伯胺基团发生环氧开环反应的过程。这一反应过程对应的基团变化, 与红外图谱展现的基团变化完全一致。因此, 红外结果可以证实, NDA的合成过程与设计的反应过程一致; 而制备得到的产物也具有设计的NDA应有的全部特征基团。

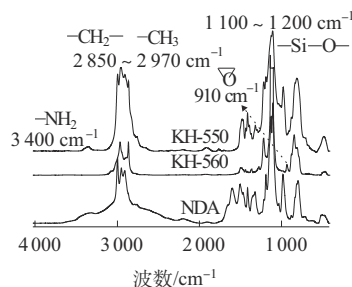


图2 KH-550, KH-560及NDA的FTIR谱图

(2) KH-550, KH-560及NDA的LC-MS分析。

表1为KH-550, KH-560及NDA的LC-MS结果, 直接对比可见, 三种样品液相色谱主要峰对应的保留时间完全不同。色谱的出峰次序与物质的分子量、极性等因素都有关, NDA色谱主要峰对应的保留时间明显大于KH-550与KH-560, 这说明其

分子结构完全不同于KH-550与KH-560,且其分子量更高^[12]。对应三种样品液相色谱主要峰的质谱分析结果见表1,其中NDA的主要质谱为426,该值与NDA的理论分子量457相差31,即为相差1个甲氧基的质量,这与该产物质谱测试过程中存在甲氧基脱落有关,这也进一步说明NDA按照设计的反应过程成功合成。

表1 KH-550, KH-560及NDA的LC-MS主要结果

样品	主要峰保留时间/min	对应质谱分析结果/(m·z ⁻¹)
KH-550	4.6	177
KH-560	3.1	149
NDA	5.7	426

2.2 NDA接枝修饰SiO₂粉体的表征

将NDA, KH-550, KH-560接枝修饰的SiO₂粉体与纯SiO₂粉体进行了FTIR, TG, DLS及SEM分析, 由此对比SiO₂经表面接枝修饰后, 在表面化学特征、聚集结构等方面发生的变化。

(1) SiO₂接枝修饰前后的FTIR分析。

图3为接枝修饰前后SiO₂样品的FTIR图谱, 图谱都采用最大-最小值法, 以1 100 cm⁻¹处硅氧基峰为统一标准, 进行了归一化处理。从图中看出, 与纯SiO₂的红外图谱比较, 三种接枝修饰SiO₂(550-S, 560-S, NDA-S)在2 830~2 960 cm⁻¹处都具有2个明显的峰, 其分别对应亚甲基和甲基峰^[13]。而所有SiO₂样品全部经过抽提, 未与SiO₂化学接枝的所有有机物会被完全去除, 因此可知KH-550, KH-560及NDA都能够以化学接枝的形式存在于SiO₂表面。红外图谱中3 350 cm⁻¹和1 650 cm⁻¹处分别为羟基(—OH)的伸缩与变形振动峰。因红外图谱经过归一化处理, 图谱中羟基峰的相对强度越高则代表SiO₂表面暴露的羟基数量越多。对比可见, 550-S, 560-S, NDA-S在3 350 cm⁻¹处峰的相对强度明显弱于纯SiO₂。这说明改性过程中SiO₂表面暴露的羟基数量明显减少。本实验条件下, SiO₂表面羟基与KH-550, KH-560及NDA分子发生接枝反应, 是

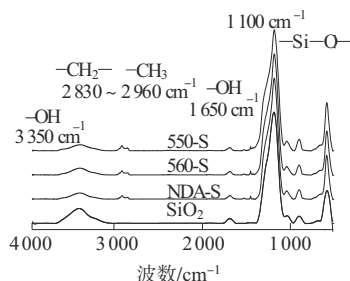


图3 纯SiO₂及550-S, 560-S, NDA-S的FTIR谱图

SiO₂羟基数量下降的主要原因。

(2) SiO₂接枝修饰前后的TG分析。

图4为接枝修饰前后SiO₂样品的TG曲线, 该测试同样使用抽提后SiO₂样品, 这意味着未通过化学接枝方式与SiO₂结合的助剂会被去除。热失重曲线可根据失重趋势分为两个阶段, 不同样品在各阶段内的失重见表2。第一阶段内样品失重的主要原因是水的脱除, 而第二阶段内样品失重主要原因包括有机物的分解和硅羟基间的进一步脱水反应^[14]。

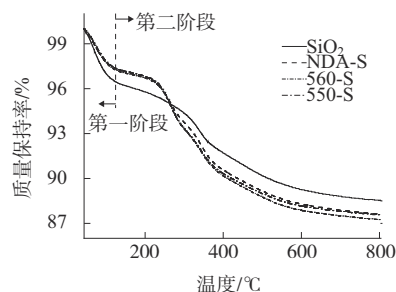


图4 纯SiO₂及550-S, 560-S, NDA-S的TG曲线

表2 SiO₂及接枝修饰SiO₂的失重量

样品	第一阶段失重量/%	第二阶段失重量/%
SiO ₂	3.54	7.94
NDA-S	2.64	9.76
560-S	2.74	10.02
550-S	2.65	9.85

从表2可见, 550-S, 560-S, NDA-S在第一阶段的失重量基本相当且显著低于纯SiO₂, 这证实SiO₂经修饰后亲水性下降, 结合水量减少。在第二阶段内550-S, 560-S, NDA-S的失重量依然基本相当, 且明显大于纯SiO₂, 这进一步证实了KH-550, KH-560及NDA都能够接枝在SiO₂的表面, 实现对SiO₂的修饰。

(3) SiO₂接枝修饰前后的DLS分析。

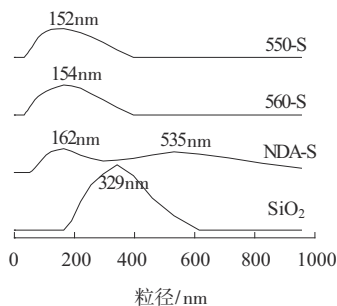


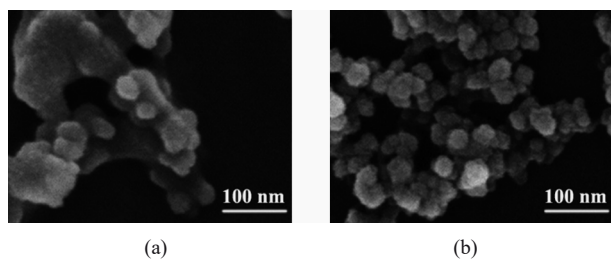
图5 接枝修饰前后SiO₂的粒径分布曲线

图5为接枝修饰前后SiO₂的粒径分布曲线。如图5所示, 纯SiO₂的平均粒径为329 nm, 而550-S与560-S的平均粒径则达到152 nm与154 nm; 相对以

上三种样品,NDA-S的粒径分布范围最宽,且粒径分布曲线上存在两个峰,两个峰对应的平均粒径分别为162 nm和535 nm。SiO₂改性过程中, SiO₂表面的暴露羟基会因与助剂的接枝反应而减少,这导致SiO₂通过羟基间氢键作用而形成的颗粒自聚集结构也大幅减少,由此使SiO₂的宏观粒径变小。与KH-550及KH-560不同的是,NDA的两个末端都具有烷氧基团,因此NDA在接枝修饰SiO₂过程中,能同时接枝在两个不同SiO₂颗粒上,从而将两个SiO₂颗粒连接在一起,当大量SiO₂颗粒被连接后,一种新的、具有较大整体粒径的网络状SiO₂结构就形成了,这也是粒径表征中一部分NDA-S具有较大粒径的主要原因。

(4) SiO₂接枝修饰前后的SEM观察。

为进一步直观分析NDA接枝修饰SiO₂的效果,对纯SiO₂和NDA-S进行了SEM观察对比,见图6所示。由图6可见,纯SiO₂颗粒完全黏结在一起,形成一个聚集体,颗粒间完全没有空隙,也不具有明显的边缘。而NDA-S的结构明显更加疏松, SiO₂呈现一种粒子相互连接、但颗粒间普遍存在小空隙的特殊网络状结构,同时,NDA-S中的大部分SiO₂颗粒存在明显的边缘。这进一步证明NDA这种两个末端都具有硅氧烷结构的改性剂在接枝修饰SiO₂过程中会使SiO₂颗粒连接在一起构成网络结构,同时, SiO₂粒子之间因为NDA的存在又不会相互接触和吸附,由此就形成了SiO₂颗粒间的空隙。



(a) 纯SiO₂; (b) NDA-S
a—纯SiO₂; b—NDA-S

图6 纯SiO₂及NDA-S的SEM照片

2.3 接枝修饰SiO₂对PP的阻燃协效作用

为验证接枝修饰SiO₂在PP阻燃中的协效作用,分别尝试加入固定用量5%的纯SiO₂, 550-S, 560-S及NDA-S,由此形成5个阻燃改性PP样品,见表3。其中阻燃剂十溴二苯乙烷与三氧化二锑的使用量是此前研究中确定能够使PP垂直燃烧稳定达到V-1等级的最低阻燃剂用量, SiO₂加入量则是根据此前研究中发现无机组分协效阻燃的平均加入量而

确定。

表3 阻燃改性PP实验配方

组分/%	试样名称				
	无协效 阻燃	SiO ₂ 协效	550-S 协效	560-S 协效	NDA-S 协效
PP	70	65	65	65	65
十溴二苯乙烷	22.5	22.5	22.5	22.5	22.5
三氧化二锑	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5
SiO ₂	0	5	0	0	0
550-S	0	0	5	0	0
560-S	0	0	0	5	0
NDA-S	0	0	0	0	5

(1)不同接枝修饰SiO₂对阻燃改性PP的极限氧指数与垂直燃烧等级影响。

表4为SiO₂协效阻燃改性PP的阻燃性能。由表4可以看出,单独加入5%的纯SiO₂无法有效改变阻燃改性PP材料的整体阻燃性能;而加入550-S与560-S在改变阻燃PP的极限氧指数方面作用也相对有限,但是能够有效提升材料的垂直燃烧等级;加入NDA-S则能够同时提高阻燃改性PP的极限氧指数与垂直燃烧等级,协效作用最为显著。结合此前对接枝修饰前后SiO₂的形貌特征分析,该结果与SiO₂的分散状态有关。作为一种无机填充组分, SiO₂在充分分散状态下加入对于提升聚烯烃类材料的阻燃性能理论上有一定帮助,然而,未经修饰的SiO₂极性较强,在聚合物中自聚集严重,未能够与聚烯烃充分结合,因此难以发挥协效阻燃作用。550-S与560-S都是经过表面接枝修饰的SiO₂,在聚合物中的自聚集不再显著,与聚合物基体的相容性也相对较好,通过实现SiO₂在PP中的均匀分散,550-S与560-S都发挥了一定的协效阻燃作用。NDA-S不但经过表面修饰,能够实现在PP中均匀分散,还能够以网络状的形式存在于PP中,由此能够在凝聚相中发挥更显著的阻燃作用^[15]。

表4 SiO₂协效阻燃改性PP的阻燃性能

样品	极限氧指数/%	垂直燃烧等级
无协效阻燃	28.1	V-1
SiO ₂ 协效	27.9	V-1
550-S协效	28.3	V-0
560-S协效	28.2	V-0
NDA-S协效	29.1	V-0

(2)接枝修饰SiO₂替代部分阻燃剂实现阻燃改性PP材料优化研究。

引入接枝修饰SiO₂作为阻燃协效组分的主要目的在于探索在达到特定阻燃效果的情况下,尽可能降低材料中阻燃剂的用量,以此实现材料成本与

性能方面的共同优化。因此,本研究中,以无协效组分的阻燃改性PP的阻燃性能为标准,研究加入5%质量分数的NDA-S作为协效阻燃组分的情况下,阻燃剂用量降低程度,并表征上述两种材料的主要力学性能。

表5为SiO₂协效作用对阻燃改性PP设计及性能的影响。由表5可见,使用NDA-S协效阻燃可以使PP在降低总计2.5%阻燃剂用量的情况下,阻燃性能得以保持。同时,材料的弯曲强度及其弹性模量也因具有网络状结构的接枝修饰NDA-S加入而有4.8%和7.1%的上升。结合以上分析可知,制备的NDA-S协效阻燃作用相对显著,在PP中引入该接枝修饰SiO₂能够实现阻燃剂用量的减少、力学性能的提升,这对于进一步降低阻燃PP材料成本,拓展其应用具有一定的意义。

表5 SiO₂协效作用对阻燃改性PP设计及性能的影响

项目	无协效阻燃	NDA-S协效
极限氧指数/%	28.1	28.2
垂直燃烧等级	V-1	V-1
十溴二苯乙烷用量/%	22.5	20.5
三氧化二锑用量/%	7.5	7
拉伸强度/MPa	24.2	24.5
弯曲强度/MPa	33.5	35.1
弯曲弹性模量/MPa	1410	1510
悬臂梁缺口冲击强度/(kJ·m ⁻²)	7.7	8.0

2.4 接枝修饰SiO₂对PP的抗静电协效作用

为验证接枝修饰SiO₂在PP抗静电中的协效作用,在此前研究确定的抗静电改性PP配方中,加入固定用量10%的纯SiO₂,550-S,560-S及NDA-S,由此形成5个抗静电改性PP样品,具体配方见表6。

表6 抗静电改性PP实验配方 %

组分	试样名称				
	无协效抗静电	SiO ₂ 抗静电	550-S抗静电	560-S抗静电	NDA-S抗静电
PP	60	50	50	50	50
炭黑母粒	40	40	40	40	40
SiO ₂	0	10	0	0	0
550-S	0	0	10	0	0
560-S	0	0	0	10	0
NDA-S	0	0	0	0	10

表7 SiO₂协效抗静电改性PP的体积电阻率

样品	体积电阻率/(Ω·cm)
无协效抗静电	2.8×10 ⁹
SiO ₂ 协效抗静电	8.7×10 ⁸
550-S协效抗静电	5.3×10 ⁸
560-S协效抗静电	6.6×10 ⁸
NDA-S协效抗静电	9.1×10 ⁷

几种试样的体积电阻率测试结果见表7。由表7可见,无论是否经过接枝修饰,SiO₂的加入都能够降低PP的体积电阻率,实现抗静电的协效作用。这是因为无机填充组分占据了PP内的空间,从而迫使导电炭黑在小的空间范围内分布,由此使导电通路更为高效地实现构建。相对比而言,NDA-S的协效抗静电作用最为显著,这与其分散结构及表面作用共同相关。从表面作用看,接枝于二氧化硅表面的NDA部分仍具备活性基团,这意味着在NDA-S与炭黑、PP熔融共混过程中,这部分NDA与炭黑表面的羟基或羧基也能够发生接枝反应,由此促使炭黑结合NDA-S,实现炭黑向NDA-S的富集;从分散结构来看,NDA-S在PP中具有颗粒相互连接又均匀分布的网络状结构,这意味着富集在NDA-S周边的炭黑能够在NDA-S诱导下更为高效地形成网络状导电通路,实现PP材料抗静电性能的优化改善。

结合以上分析可知,所制备的NDA-S协效抗静电作用同样显著,在PP中引入该接枝修饰SiO₂同样能够实现抗静电改性PP材料的成本降低,为其应用拓展提供一定的帮助。

3 结论

(1)使用KH-550和KH-560可以合成一种两端分别有三个烷氧基的网络状分散助剂NDA。

(2)NDA能够通过化学接枝的方式对SiO₂进行修饰,其接枝率与KH-550和KH-560基本相当;经NDA修饰后的SiO₂呈现一种粒子相互连接、但颗粒间普遍存在小空隙的特殊网络状结构。

(3)在阻燃改性PP中,NDA-S能够发挥协效阻燃作用,使材料的LOI值上升1%;同时,使用5%的NDA-S能够在降低总计2.5%阻燃剂用量的情况下,阻燃PP材料阻燃性能得以保持,此时材料的弯曲强度及其弹性模量还能够分别提升4.8%和7.1%。

(4)在抗静电改性PP中,NDA-S能够发挥协效抗静电作用,使材料的体积电阻率降低超过一个数量级。

参考文献

- [1] Boan N K, Hillmyer M A. Post-polymerization functionalization of polyolefins[J]. Chemical Society Reviews, 2005, 34:267-275.
- [2] Balzade Z, Sharif F, Anbaran S R G. Tailor-made functional polyolefins of complex architectures: recent advances, applications, and prospects[J]. Macromolecules, 2022, 55:6 938-6 972.
- [3] Williamson J B, Czaplowski W L, Alexanian E J, et al. Regioselective C-H xanthylation as a platform for polyolefin functionalization

- [J]. *Angewandte Chemie-International Edition*, 2018, 57: 6 261 – 6 265.
- [4] Chen L Y, Malollari K G, Uliana A, et al. Selective, catalytic oxidations of C-H bonds in polyethylenes produce functional materials with enhanced adhesion[J]. *Chem*, 2021, 7:137–145.
- [5] 郭红军. 聚烯烃高值化改性及其应用研究进展[J]. *工程塑料应用*, 2019, 47(9):158–162.
- Guo H J. Research progress of shape memory polycaprolactone materials[J]. *Engineering Plastics Application*, 2019, 47(9): 158–162.
- [6] 胡言丽. 聚烯烃阻燃电缆技术综述[J]. *科技创新与应用*, 2017, 194(10):41.
- Hu Yanli. Review of polyolefin flame retardant cable technology [J]. *Technology Innovation and Application*, 2017, 194(10):41.
- [7] Dos Santos M S, Montagna L S, Rezende M C, et al. A new use for glassy carbon: Development of LDPE/glassy carbon composites for antistatic packaging applications[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2019, 136. DOI.10.1002/app.47204.
- [8] 龙金芬, 金肖肖, 黄桥风, 等. 白炭黑制备的研究进展[J]. *化工技术与开发*, 2021, 50(11):35–37.
- Long Jinfen, Jin Xiaoxiao, Huang Qiaofeng, et al. Research progress on preparation methods of white carbon black[J]. *Technology & Development of Chemical Industry*, 2021, 50(11):35–37.
- [9] 李振华, 吴春蕾, 段先健, 等. 二氧化硅在聚合物阻燃中的应用研究进展[J]. *中国塑料*, 2011, 25(4):7–11.
- Li Z H, Wu C L, Duan X J, et al. Research progress of application of SiO₂ in flame retarded polymers[J]. *China Plastics*, 2011, 25(4): 7–11.
- [10] 徐伟华. 纳米SiO₂/有机磷协同阻燃木塑复合材料性能的研究[J]. *林产工业*, 2022, 59(2):13–16, 27.
- Xu W H. Study on the properties of nano-SiO₂/organophosphorus synergistic flame retardant wood-plastic composites[J]. *China Forest Products Industry*, 2022, 59(2):13–16, 27.
- [11] Zheng Junchi, Han Dongli, Zhao Suhe, et al. Constructing a multiple covalent interface and isolating dispersion structure in silica/rubber nanocomposites with excellent dynamic performance [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018(23):19 922–19 931.
- [12] 路文初, 张廷志, 程星. 有机硅烷KH-550的气相色谱/质谱分析[J]. *理化检验(化学分册)*, 2001, 37(9):391–393, 396.
- Lu W C, Zhang T Z, Cheng X. GC/MS analysis of silane KH-550 [J]. *Physical Testing and Chemical Analysis (Part B: Chemical Analysis)*, 2001, 37(9):391–393, 396.
- [13] Jiang Y Y, Yan P Y, Wang Y J, et al. Form-stable phase change materials with enhanced thermal stability and fire resistance via the incorporation of phosphorus and silicon[J]. *Materials & Design*, 2018, 160:763–771.
- [14] Zheng J C, Han D L, Ye X, et al. Chemical and physical interaction between silane coupling agent with long arms and silica and its effect on silica/natural rubber composites[J]. *Polymer*, 2018, 135:200–210.
- [15] 康兴隆, 鲁哲宏, 柳妍, 等. 改性纳米二氧化硅协效二乙基次磷酸铝阻燃尼龙6 [J]. *材料导报*, 2021, 35(18):18 047–18 051.
- Kang X L, Lu Z H, Liu Y, et al. Modified nano-silica synergistic aluminum diethylphosphinate flame retardant nylon 6[J]. *Materials Reports*, 2021, 35(18):18 047–18 051.