

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2016.06.005

改性伊利石对 ABS/ EVAC 膨胀阻燃复合材料的协效作用 *

赵松^{1,2}, 徐百平^{1,2}, 喻慧文², 王颖³

(1. 湖南工业大学包装与材料工程学院, 湖南省普通高校重点实验室, 湖南株洲 412008; 2. 广东轻工职业技术学院, 广东高校高分子材料加工工程技术开发中心, 广州 510300; 3. 莱斯大学化工与分子生物工程系, 德州休斯顿 77005)

摘要:采用十六烷基三甲基溴化铵 (OTAB) 对伊利石 (ILT) 进行表面处理, 以改善其与聚合物基体之间的相容性, 通过对比实验得出有机改性伊利石 (OILT) 使复合材料具有更优异的综合力学性能。同时研究了 OILT 用量对丙烯腈-丁二烯-苯乙烯塑料 (ABS)/ 乙烯-乙酸乙烯酯塑料 (EVAC) 阻燃复合材料力学性能、阻燃性能和热稳定性能的影响, 结果表明, 当 OILT 用量为 1% 时, 复合材料的拉伸强度最大, 为 16.85 MPa, 冲击强度达到 4.3 kJ/m², 氧指数也达最大值 27.3%, 燃烧级别达到 V-0 级, 且具有最好的起始热稳定性能。适量的 OILT 对 ABS/ EVAC 阻燃复合材料具有良好的阻燃协效作用。

关键词: ABS; EVAC; 伊利石; 有机改性; 阻燃协效作用

中图分类号: TQ322.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2016)06-0021-05

Synergistic Effect of Organic Illite on ABS/ EVAC IFR Composite

Zhao Song^{1,2}, Xu Baiping^{1,2}, Yu Huiwen², Wang Ying³

(1. Key Laboratory of Advanced Materials and Technology for Packing of Hunan Colleges and Universities, Hunan University of Technology, Zhuzhou 412008, China; 2. Technology Development Center for Polymer Processing Engineering of Guangdong Colleges and Universities, Guangdong Industry Technical College, Guangzhou 510300, China; 3. Department of Chemical and Biomolecular Engineering, Rice University, Houston TX 77005, America)

Abstract: The illite silicate (ILT) was surface modified by octadecyl trimethyl ammonium bromide (OTAB) to improve the compatibility between ILT and polymer matrix. The organic treatment illite (OILT) composites had a more excellent comprehensive mechanical properties which was proved through the comparative experiment. At the same time, the influence of OILT as synergistic agent on the mechanical properties, flame retardancy and thermal stability of ABS/ EVAC flame retardant composites was also studied. The results show that when the OILT content is 1%, the composite has the maximum tensile strength of 16.85 MPa, the notched impact strength of 4.3 kJ/m², the maximum oxygen index value of 27.3% and can reach V-0 rating, and also has the best property of the initial thermal stability. All of these indicate that the moderate adding of OILT can take a good synergistic effect on the flame retardancy in ABS/ EVAC composites.

Keywords: ABS; EVAC; illite; organic modification; flame retardancy synergistic effect

丙烯腈-丁二烯-苯乙烯塑料 (ABS) 作为综合性能优异的塑料之一, 广泛适用于环境电器或汽车产品之中, 这对材料阻燃性能的要求非常重要, 但基于对环保因素的考虑, 目前人们大多采取在加工过程中添加无卤膨胀型阻燃添加剂^[1], 其中以聚磷酸铵 (APP) 作为酸源和气源, 以季戊四醇 (PER) 作为碳源的膨胀阻燃体系研究最为广泛^[2-3]。对于 ABS 体系, 由于其中烯烃的存在, 使得其阻燃更为困难, 一般阻燃剂添加量需达到 30% 或者更多^[4-6]。而高填充量会导致复合材料力学性能的严重下降, 为此大多数研究者采用阻燃剂包裹法来改善阻燃剂与树脂之间的相容性, 从而提高复合材料的力学性能^[7-9]。笔者利用乙烯-乙酸乙烯酯 (EVAC) 乳

液对改性后膨胀型阻燃剂 (IFRC) 进行包裹制备了 EVAC 包裹改性阻燃剂^[10], 以改善阻燃剂与 ABS 树脂之间相容性差的问题。但为了进一步提高复合材料的阻燃性能或降低其阻燃剂添加量, 大多数研究者又会采用硅酸盐矿石作为高分子阻燃复合材料中的阻燃协效剂, 其中以蒙脱土^[11-12], 4A 分子筛^[13]以及海泡石^[14-15]等的研究较为常见。然而却很少

* 国家自然科学基金项目 (11272093), 广东省高等职业院校珠江学者岗位计划资助项目 (2012), 广东省部产学研项目 (2012B091100432, 2013B090600123), 广东高校高分子材料加工工程技术开发中心滚动项目 (2013CXZDB004)

联系人: 徐百平, 博士, 教授, 主要研究方向为高分子材料加工

收稿日期: 2016-03-26

有文献报道伊利石 (ILT) 作为阻燃协效剂对复合材料的影响, ILT 作为一种典型的层状硅酸盐矿石, 不仅富含钠、钾等金属元素, 而且层间结晶水也十分稳定, 虽然相比蒙脱土和高岭土而言, ILT 具有更大的纵横比, 但通过对其进行有机改性处理, 制备有机改性 ILT(OILT), 将会明显改善其与聚合物基体之间的相容性, 成为新型高效的阻燃协效剂。

1 实验部分

1.1 原材料

ILT: 4000 目, 灵寿县东石矿产品加工厂;

ABS: HI121, 苏州亚赛塑料化学有限公司;

EVAC 乳液: 固体含量为 60%, 上海影佳工业有限公司;

APP: 聚合度 >1000, 深圳金龙化学科技有限公司;

PER: 化学纯, 阿拉丁试剂 (上海) 有限公司;

硅烷偶联剂: KH-570, 张家港国泰华荣化工新材料有限公司;

十六烷基三甲基溴化铵 (OTAB): 化学纯, 阿拉丁试剂 (上海) 有限公司;

无水碳酸钠 (Na_2CO_3): 分析纯, 阿拉丁试剂 (上海) 有限公司。

1.2 设备与仪器

新型非对称同向双螺杆挤出机: 螺杆直径 35 mm, 长径比 32, 自制^[16];

傅立叶变换红外光谱 (FTIR) 仪: 6700 型, 美国 Nicolet 公司;

电子万能试验机: CMT4204 型, 深圳市新三思材料检测有限公司;

悬臂梁冲击试验机: XJU5.5 型, 承德市金建检测仪器有限公司;

氧指数测定仪: XYC-75 型, 承德市金建检测仪器有限公司;

垂直燃烧仪: CFZ-4 型, 南京市江宁分析仪器厂;

热重 (TG) 分析仪: SDT-Q600 型, 美国 TA 公司;

扫描电子显微镜 (SEM): FEI-DualBeam 型, 美国 FEI 公司。

1.3 试样制备

(1) OILT 的制备。

取 ILT 粉末 50 g 分散到 2 L 浓度为 0.1 mol/L 的 Na_2CO_3 溶液中, 在 80℃ 水浴锅中高速搅拌

4 h, 最后过滤并用去离子水洗涤从而得到钠基 ILT (Na-ILT)。将所得到的 Na-ILT 和适量的 OTAB 制备成悬浊液, 并通过水浴加热高速搅拌 2 h 以达到充分改性。最后将所得的 OILT 用去离子水洗涤至无法检测到溴离子的存在, 然后烘干并制成粉末。

(2) OILT 协效阻燃复合材料的制备。

将阻燃剂及相关分散剂和 OILT 粉末通过 EVAC 乳液进行改性包裹, 具体操作方法见文献 [10]。然后将包裹改性阻燃剂粉末和 ABS 按一定比例进行配料, 然后置于 80℃ 干燥箱中干燥 2 h, 具体配方见表 1。所有复合材料都通过自制的新型非对称同向双螺杆挤出机来制备, 螺杆转速比为 1:2。挤出机各区间温度为 170~210℃, 两根螺杆的转速分别为 60 r/min 和 120 r/min, 冷却方式为水冷。将制备好的阻燃复合材料利用万能制样机按国标制取不同尺寸样条。

表 1 OILT 协效阻燃复合材料的质量配方 %

试样编号	ABS	OILT	EVAC 包裹 IFRC	
			IFRC	EVAC
OILT-0	52	0	30	18
OILT-1	52	1	29	18
OILT-3	52	3	27	18
OILT-5	52	5	25	18

1.4 性能测试

拉伸性能按 GB/T 1040-2006 进行测试, 1A 型试样, 拉伸速度为 5 mm/min;

冲击性能按 GB/T 1843-2008 进行测试, A 型缺口;

极限氧指数 (LOI) 按 GB/T 2406.2-2009 进行测试, 样品尺寸为 80 mm × 10 mm × 4 mm;

垂直燃烧按 GB/T 2408-2008 进行测试, 样品尺寸为 125 mm × 13 mm × 3 mm;

TG 分析: 在氮气环境下以 10℃/min 的升温速率从室温升至 700℃;

SEM 分析: 将样品通过液氮冷却并脆断, 然后对断面喷金后进行拍摄。

2 结果与讨论

2.1 OILT 特性分析

图 1 示出 ILT 及 OILT 的 FTIR 谱图。从两条曲线对比中可以看到, 改性前后谱图变化不大, 其中 3620 cm^{-1} 与 3624 cm^{-1} 为 ILT 层间游离—OH 的吸收振动峰, 而 3436 cm^{-1} 与 3433 cm^{-1} 为 ILT 结构通道中的结合水分子的伸缩振动峰。相比 ILT 的红外谱图, OILT 在 2917 cm^{-1} 与 2847 cm^{-1} 处新增

了两个强吸收峰,主要为十六烷基中 C—H 键的伸缩振动^[17],由此可以推断出 Na-ILT 中的钠离子已成功被 OTAB 所置换,从而得到了改性后的 OILT,这一点也与图中 OILT 的—OH 浓度峰比 ILT 明显减弱相吻合,而 OILT 在 800~650 cm⁻¹ 间波峰的增强则主要为样品中无机离子(如 CO₃²⁻等)浓度增加所导致。

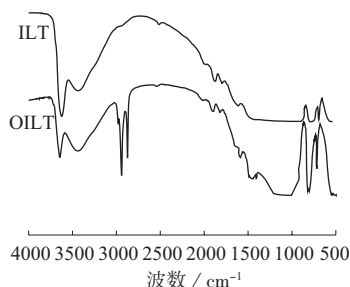


图1 ILT与OILT的FTIR谱图

为研究 ILT 改性处理对阻燃复合材料性能的影响,实验中以 3% ILT 添加量的复合材料(未改性 ILT 阻燃复合材料记为 ILT-3)为研究对象,分别对比 ILT 改性前后复合材料力学性能和阻燃性能的变化,结果见表 2。由表 2 可知,ILT 改性后复合材料的力学性能和阻燃性能都优于改性前的复合材料,其中拉伸强度由 11.84 MPa 提升为 15.54 MPa,冲击强度由 4.53 kJ/m² 提升为 4.70 kJ/m²,LOI 也由 25.4% 提升为 26.1%,提升量分别为 31%,3.7% 和 2.7%。其中拉伸强度提升量尤为显著主要是因为填料与基体树脂之间相容性对材料的拉伸强度影响最大,在拉伸过程中材料会首先在两相相容性较差的地方出现裂纹,然后随着裂纹的进一步扩展而导致材料的断裂。

表2 改性处理对阻燃复合材料力学和燃烧性能的影响

试样	冲击强度 / (kJ·m ⁻²)	拉伸强度 / MPa	断裂伸长 率 / %	LOI / %
ILT-3	4.53	11.84	23.72	25.4
OILT-3	4.70	15.54	27.86	26.1

图 2 为 3% ILT 改性前后协效阻燃 ABS 复合材料的 SEM 照片。由图 2a 可以看出,改性前的 ILT 与基体树脂之间相容性比较差,出现了明显的分界;而从图 2b 中可以看到,改性后的 ILT 能够与树脂基体基本融合,由此可以推断出改性处理确实改善了 ILT 表面活性,提高其与 ABS 树脂之间的结合力。

2.2 OILT 对阻燃复合材料力学性能的影响

图 3 示出不同 OILT 添加量协效阻燃 ABS 复合材料的力学性能。从图中可以看出,复合材料的拉伸强度随 OILT 添加量的增加呈现先升高后

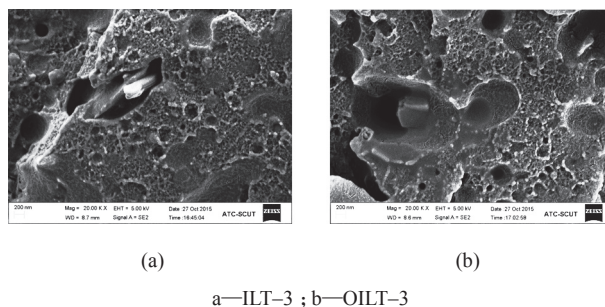


图2 ILT-3和OILT-3的SEM照片(放大20000倍)

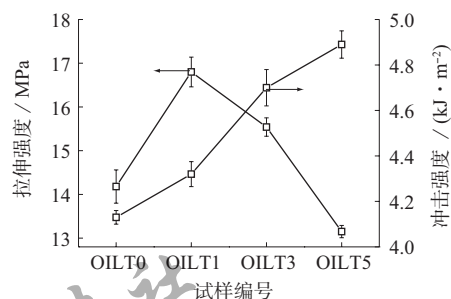


图3 不同OILT添加量对阻燃复合材料的力学性能

下降的趋势,当 OILT 添加量为 1% 时,复合材料的拉伸强度达到最大值 16.85 MPa,相比未添加 OILT 的复合材料(其拉伸强度为 14.12 MPa),提高率达到 19.33%。然而当 OILT 的添加量进一步增加时,复合材料的拉伸强度却呈现下降趋势,当 OILT 添加量为 3% 时,复合材料拉伸强度为 15.45 MPa。而当 OILT 添加量为 5% 时,其拉伸强度仅为 13.20 MPa,甚至相比未添加 OILT 时下降了 6.52%。主要是由于少量的 OILT 在聚合物基体中起到了增强效果,而添加量过大后会导致其在聚合物基体中出现团聚和脱离现象,从而降低了复合材料的拉伸强度。

由图 3 还可看出,复合材料的冲击强度随 OILT 添加量的增加而逐渐上升,当填充量为 1% 时,冲击强度为 4.3 kJ/m²;当填充量为 5% 时,达最大冲击强度 4.89 kJ/m²,相比未添加 OILT 对照组(其冲击强度为 4.12 kJ/m²)提升了 18.7%。复合材料的冲击强度随 OILT 添加量的增大而不断增加,其原因在于 OILT 与 ABS 树脂之间的相容性得到了明显的改善,相比极性较大的阻燃添加剂(APP)而言,OILT 由于层间插入的 OTAB 与基体树脂结合更为紧密,从而提高了复合材料的总体冲击强度。

2.3 OILT 对阻燃复合材料阻燃性能的影响

表 3 示出不同 OILT 添加量阻燃复合材料的阻燃性能。对于 ABS 树脂,其 LOI 仅为 17.8% 且极易燃烧,而当加入 30% 阻燃剂后,其 LOI 提升为

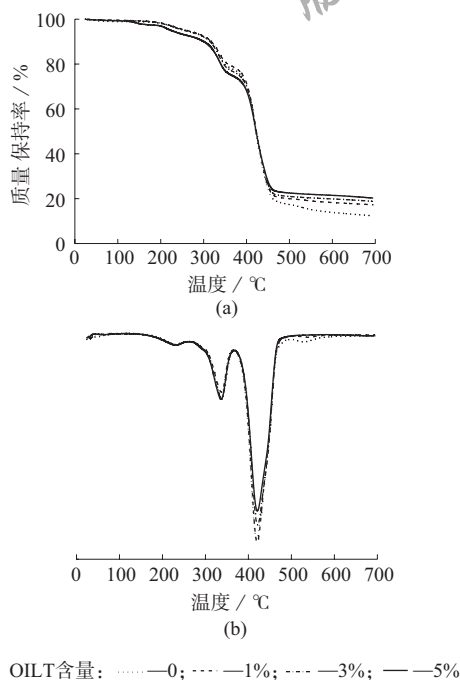
26.5%且垂直燃烧级别达到V-0级。当保持添加剂填充量依然为30%时,随着OILT的引入,复合材料的LOI呈现先增加后减少的趋势。当OILT添加量为1%时,达最大LOI,为27.3%,且垂直燃烧性能达到V-0级;而当添加量进一步增加后,材料LOI和垂直燃烧性能又呈现出了下降趋势。当OILT添加量较低时,更有助于材料的隔热与隔氧作用,因此表现出更优异的阻燃性能;然而随着OILT添加量的增加,其形成的障碍层也将会阻碍阻燃剂加热过程中形成的 N_2 或 NH_3 等不燃气体的释放,抑制了连续性炭层的形成。

表3 不同OILT添加量对阻燃复合材料的燃烧性能

试样	LOI/%	垂直燃烧等级 (UL-94)
ABS	17.8	无
OILT-0	26.5	V-0
OILT-1	27.3	V-0
OILT-3	25.8	V-1
OILT-5	25.2	V-2

2.4 OILT对阻燃复合材料热稳定性性能的影响

图4为OILT协效阻燃复合材料的TG和微分热重(DTG)曲线。从图4a可以看出,当复合材料添加1%的OILT时具有最好的起始热稳定性,而当OILT添加量进一步增加后,材料的起始热稳定性又有所下降,这一点与复合材料的阻燃性能表现相符。当温度在370~450℃区间时,其主要为复合



a—TG曲线;b—DTG曲线

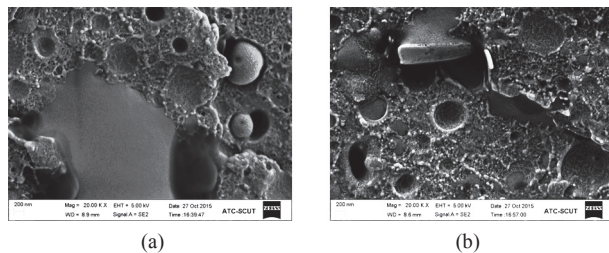
图4 不同OILT添加量对阻燃复合材料的热性能

材料中ABS树脂的热分解,所以各样品的热分解曲线基本接近且表现为急剧下降。当温度超过500℃时,则聚合物的分解基本完成且炭层也大致形成,此时OILT-5和OILT-3都具有较高残炭量,分别达到27.8%和21.7%,主要是由于ILT本身具有较高的热稳定性,即使在较高温度下也不会降解,所以增加了材料的最终残炭量。但对比OILT-1与OILT-0的最终残炭量,发现OILT-1明显高出很多,其500℃残炭量为20.6%,相比OILT-0而言(其残炭量为18.2%)提升了13.2%。复合材料在500~700℃温度区间的质量降解率表现为材料最终残炭的稳定性,由此可以看出OILT协效阻燃复合材料的最终残炭稳定性都优于未添加OILT复合材料对照组。

由图4b可知,复合材料的热分解主要包括三个阶段,在200~300℃区间有一个小的降解峰,主要为复合材料中阻燃剂的初步分解,表现为APP开始分解为偏磷酸,酸源的释放是保证PER作为碳源能够在其达到分解温度之前得到充分的炭化;在300~370℃区间有一个中等降解峰,主要为复合材料中EVAC的降解,此时EVAC分解所产生的乙酸不仅能够进一步促进碳源的炭化,同时释放出的水蒸气也能达到稀释可燃挥发物气体的作用;在370~500℃区间则主要为ABS树脂的降解峰,当温度超过500℃时,曲线基本接近平衡,说明在500℃时材料已基本分解完全。

2.5 OILT协效阻燃复合材料的SEM分析

图5为OILT-0与OILT-1复合材料的SEM照片。由图5a可以看出,由于阻燃剂APP颗粒与树脂基体之间极性相差较大,出现了明显的不相容性,表现为颗粒周边出现明显的光滑隔离边界;而5b中则可以看出,OILT与基体树脂之间相容性较好,表现为周边边界模糊,与基体已基本融合,这一点与前面力学性能讨论中OILT-1在拉伸强度和冲击强度方面都优于OILT-0也基本符合。



a—OILT-0;b—OILT-1

图5 OILT-0与OILT-1复合材料的SEM照片

3 结论

(1) 采用 OTAB 对 ILT 进行表面改性处理可制备与 ABS 树脂相容性较好的 OILT。

(2) 当 OILT 添加量为 1% 时,实验制备的阻燃 ABS 复合材料具有良好的力学性能和燃烧性能,其拉伸强度可达到 16.85 MPa,冲击强度为 4.3 kJ/m², LOI 可达到 27.3%,且垂直燃烧级别达到 V-0 级别。

(3) 从热稳定性能考虑,当 OILT 添加量为 1% 时,材料热稳定性表现相对最佳,不仅具有较好的起始热稳定性且最终残炭量相对未添加 OILT 对照组也明显提高,这样通过加入少量的 OILT 作为协效阻燃剂,不仅减少了 APP-PER 的用量,降低了成本,同时又改善了复合材料的阻燃效率。

(4) 从复合材料显微结构可以看到,改性后的 ILT 与基体树脂之间的相容性明显得到改善。

参考文献

- [1] Ebadi M, Mirdamadian Z, Ghanbari D, et al. The effect of aminated carbon nanotube and phosphorus pentoxide on the thermal stability and flame retardant properties of the acrylonitrile-butadiene-styrene[J]. *Journal of Cluster Science*, 2014, 25:541-548.
- [2] Camino G, Costa L, Trossarelli L. Study of the mechanism of intumescence in fire retardant polymers: Part I—Thermal degradation of ammonium polyphosphate-pentaerythritol mixtures[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 1983, 6:243-252.
- [3] Camino G, Costa L, Trossarelli L. Study of the Mechanism of intumescence in fire retardant polymers: Part II —Mechanism of action in polypropylene-ammonium polyphosphate-pentaerythritol mixtures[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 1984, 7:25-31.
- [4] Dai Peibang, Wang Deyi, Wang Yuzhong. Thermal degradation and combustion behavior of a modified intumescent flame-retardant ABS composite[J]. *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, 2010, 7:473-486.
- [5] Dai Peibang, Meng Fandi, Wang Xiuli, et al. Effect of an ultrahigh rubber ABS impact modifier resin on mechanical properties of intumescent flame-retardant ABS composites[J]. *Journal of Macromolecular Science*, 2010, 49:542-551.
- [6] 夏英, 蹇锡高, 刘俊龙, 等. 聚磷酸铵/季戊四醇复合膨胀型阻燃剂阻燃 ABS 的研究[J]. *中国塑料*, 2005, 19(5):39-42.
Xia Ying, Jian Xigao, Liu Junlong, et al. Study on intumescent flame retardant APP/PER retarded ABS[J]. *China Plastics*, 2005, 19(5):39-42.
- [7] Lai Xuejun, Zeng Xingrong, Li Hongqiang, et al. Preparation and properties of flame retardant polypropylene with an intumescent system encapsulated by thermoplastic polyurethane[J]. *Journal of Macromolecular Science*, 2012, 51:35-47.
- [8] 朱文. 聚合物包裹法制备有机/无机复合粒子研究进展[J]. *山东科学*, 2010, 23(5):22-27.
Zhu Wen. Advances in preparation of polymer-encapsulated organic and inorganic nanocomposite particles[J]. *Shandong Science*, 2010, 23(5):22-27.
- [9] 袁彦超, 容敏智, 章明秋. 三聚氰胺-甲醛树脂包裹环氧树脂微胶囊的制备及表征[J]. *高分子学报*, 2008(5):472-479.
Yuan Yanchao, Rong Minzhi, Zhang Mingqiu. Preparation and characterization of poly(melamine-formaldehyde) walled microcapsules containing epoxy[J]. *Acta Polymer Sinica*, 2008(5):472-479.
- [10] 赵松, 喻慧文, 徐百平, 等. 一种改性无卤阻燃 ABS 组合物: 中国, CN201510469422.8[P]. 2015-10-07.
Zhao Song, Yu Huiwen, Xu Baiping, et al. A modified halogen-free flame-retardant ABS composite: China, CN201510469422.8[P]. 2015-10-07.
- [11] Nehra S, Dahiya J B, Kumar S. Effect of nanoclays on thermal and flame retardant properties of intumescent coated cotton fabric[J]. *Asian Journal of Research in Chemistry*, 2013, 6(7):676-682.
- [12] Wang Zhenyu, Han Enhou, Ke Wei. Fire-resistant effect of nanoclay on intumescent nanocomposite coatings[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2007, 103:1 681-1 689.
- [13] Nie Shibin, Qi Shaohua, He Mingshan, et al. Synergistic effects of zeolites on a novel intumescent flame-retardant low-density polyethylene (LDPE) system[J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2013, 114:581-587.
- [14] 闫永岗, 韦平, 王仕峰, 等. 海泡石对聚丙烯复合材料的协效阻燃作用研究[J]. *工程塑料应用*, 2014, 42(5):80-83.
Yan Yonggang, Wei Ping, Wang Shifeng, et al. Study on synergistic effect of sepiolite on intumescent flame retardant polypropylene system[J]. *Engineering Plastics Application*, 2014, 42(5):80-83.
- [15] Huang N H, Chen Z J, Wang J Q, et al. Synergistic effects of sepiolite on intumescent flame retardant polypropylene[J]. *Express Polymer Letters*, 2010, 12:743-752.
- [16] 徐百平, 王玫瑰, 何亮, 等. 同向旋转非一致自洁多螺杆塑化排气挤出装置及方法: 中国, CN201110149868.4[P]. 2011-06-07.
Xu Baiping, Wang Meigui, He Liang, et al. Self-cleaning plasticizing venting and extruding apparatus by co-rotating non-twin multi-screws and method: China, CN201110149868.4[P]. 2011-06-07.
- [17] Chen Shaohua, Wang Bin, Kang Jian, et al. Synergistic Effect of organic vermiculite on the flame retardancy and thermal stability of intumescent polypropylene composites[J]. *Journal of Macromolecular Science*, 2013, 52:1 212-1 225.