

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2013.03.004

CaCO₃ 和 EG 与 APP/PER/ZB 体系协同阻燃交联 EVAC 基复合材料的研究

李雅南, 吴新锋, 王立春, 江平开

(上海交通大学化学化工学院, 上海市电气绝缘与热老化重点实验室, 上海 200240)

摘要: 采用膨胀型阻燃剂 [聚磷酸铵 / 季戊四醇 / 硼酸锌 (APP/PER/ZB) 体系] 对交联乙烯-乙酸乙烯酯塑料 (EVAC) 进行阻燃改性, 然后分别用 CaCO₃ 和可膨胀石墨 (EG) 进一步优化 EVAC/APP/PER/ZB 复合材料。采用极限氧指数 (LOI) 仪、锥形量热仪和扫描电子显微镜 (SEM) 研究了复合材料的阻燃性能及阻燃机理, 并测试了复合材料的力学性能和介电性能。结果表明, 随着 APP/PER/ZB 体系含量的增加, 复合材料的 LOI 逐渐升高, 热释放速率峰值、平均热释放速率、热释放总量逐渐降低; 拉伸强度、断裂伸长率和介电常数逐渐下降, 但介电损耗变化极小。CaCO₃ 和 EG 优化的复合材料阻燃性能和拉伸性能均比未优化的有所提高, 起到一定的协同阻燃效果, 其中 EG 的优化效果最好; CaCO₃ 对复合材料介电性能的影响与 APP/PER/ZB 体系大致相同, 但高频下 EG 的影响较为显著, 均明显降低了复合材料的介电常数和介电损耗峰值。

关键词: 乙烯-乙酸乙烯酯塑料; 膨胀阻燃; 协同阻燃

中图分类号: TQ325.5 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2013)03-0021-05

Synergistic Flame-Retardant Effects of CaCO₃ and EG with IFR (APP/PER/ZB System) on Crosslinking EVAC Composite

Li Yanan, Wu Xinfeng, Wang Lichun, Jiang Pingkai

(Shanghai Key Lab of Electrical Insulation and Thermal Aging, School of Chemistry and Chemical Engineering,
Shanghai Jiaotong University, Shanghai 200240, China)

Abstract: Crosslinking ethylene-vinyl acetate plastics (EVAC) were modified with intumescent flame retardant (APP/PER/ZB system) and CaCO₃ or expanded graphite (EG) was used to further optimize EVAC/APP/PER/ZB composites. Flame-retardant properties and mechanism of the composites were investigated by means of limiting oxygen index (LOI), cone calorimeter and SEM. Mechanical and dielectric properties of the composites were tested also. The results show that with the content of APP/PER/ZB system increasing, peak value of heat release rate, average heat release rate and total heat release of EVAC/APP/PER/ZB composite decrease, and LOI of the composite increases. Tensile strength, elongation at break and dielectric constant of the composite decrease, but dielectric loss changes slightly. The flame-retardant and mechanical properties of EVAC/APP/PER/ZB composites optimized by CaCO₃ and EG are higher than those of unoptimized composites, which have certain synergistic effect, and the optimization effect of EG is best. The effects of CaCO₃ on the dielectric properties of the composites are similar with APP/PER/ZB system, but the effects of EG under high frequency are obvious, which decrease the dielectric constant and dielectric loss obviously.

Keywords: ethylene-vinyl acetate plastic ; intumescent flame retardant ; synergistic flame-retardant

乙烯-乙酸乙烯酯塑料 (EVAC) 加工性能良好, 易于加工成型, 广泛应用于电线电缆和汽车工业等产品, 如用作半导体电屏蔽材料和阻燃基料, 制造电缆附件或电缆护套的粘结剂和汽车内饰制品等^[1-2], 因此对其阻燃性能普遍要求较高。随着 EVAC 中乙烯乙酸酯 (VAC) 含量的增加, 其阻燃性能有一定的提高, 当 VAC 质量分数由 0% 增加到 100% 时,

其极限氧指数 (LOI) 由 17% 提高到 19%, 燃烧热由 46.4 MJ/kg 降低到 23.0 MJ/kg^[3], 但是依旧不能满足一些特殊使用要求, 燃烧时产生带有毒气体的黑烟, 故 EVAC 的阻燃越来越引起人们的重视^[4-5]。

联系人: 江平开, 教授, 主要研究方向高介电高分子复合材料, 高分子阻燃

收稿日期: 2012-12-28

近些年来,膨胀型阻燃剂(IFR)由于其优异的阻燃性能得到广泛研究^[6-8]。IFR通常由碳源(成炭剂)、酸源(脱水剂)和气源(膨胀剂)3部分组成^[9-10]。IFR在受热时,成炭剂在脱水剂作用下脱水成炭,碳化物在膨胀剂分解的气体作用下形成蓬松发孔封闭结构的炭层。IFR具有无卤、低毒、低烟等优点,因此相对于其它类型的阻燃剂,IFR无疑是目前EVAC最佳的无卤、环境友好型阻燃剂。但是,在研究和应用的过程中,由于发现传统IFR[聚磷酸铵/季戊四醇/三聚氰胺(APP/PER/MEL)体系]仍然存在着阻燃效率不高的问题,对IFR的研究一直没有停止过。

对于IFR的最新研究,主要集中于2个方面:①采用增效材料,即在炭质层的形成和热降解过程中改善炭质层的结构和热稳定性;②采用性能更好的成炭剂,或采用兼具催化脱水、成炭及发泡功能中2种或2种以上功能的新型材料。

硼酸锌(ZB)作为成炭剂可以提高APP/PER的阻燃效率,APP/PER/ZB膨胀阻燃体系的质量分数在30%以下即可达到良好的阻燃效果^[11-12]。笔者采用APP/PER/ZB膨胀阻燃体系对交联EVAC进行阻燃,并采用CaCO₃和可膨胀石墨(EG)进行协同阻燃,以进一步优化EVAC/APP/PER/ZB阻燃复合材料。

1 实验部分

1.1 主要原材料

EVAC:Levaprene 500HV,熔体流动速率 ≤ 5 g/10 min (ASTM D1238-2004,100 °C,1.2 kg),VAC质量分数50%,门尼粘度ML(1+4)100 °C为 27 ± 4 ,密度1.00 g/cm³,德国Bayer公司;

EG:颗粒尺寸300 μm,膨胀倍率300倍,青岛兴和石墨有限公司;

微米CaCO₃:颗粒尺寸5 μm,上海一环化工有限公司;

过氧化二异丙苯(DCP):纯度99.3%,上海高桥石油化工公司;

三烯丙基异三聚氰酸酯(TAIC)、二烷基化二苯胺(DDA):台州黄岩东海化工有限公司;

APP:工业级,上海旭森非卤消烟阻燃剂有限公司;

PER、硬脂酸锌(ZnSt₂):化学纯,上海化学试剂公司;

ZB:工业级,淄博旭贝化工有限公司。

1.2 主要仪器及设备

Hakke密炼机:XSS-300型,上海科创橡塑机械设备有限公司;

平板硫化机:YX-25型,上海西玛伟力橡塑机械设备有限公司;

LOI仪:HC-2型,南京江宁分析仪器厂;

锥形量热仪:标准型,英国FTT公司;

万能拉力试验机:Instron4465型,美国Instron公司;

精密阻抗分析仪:4294A型,配有16451B型电介质材料测试电极附件,安捷伦科技(中国)有限公司;

场发射扫描电子显微镜(FE-SEM):JEM-4701型,日本Joel公司。

1.3 试样制备

将EVAC在40 °C的真空烘箱里干燥6 h,分别按照表1设计的配方将EVAC,APP/PER/ZB体系,CaCO₃,EG和其它助剂加入Hakke密炼机中,在110 °C下混炼约10 min出料;将获得的混合物在平板硫化机上于175 °C下热压10 min,再冷压至室温脱模,裁剪成标准试样。

表1 EVAC/APP/PER/ZB复合材料及其优化体系的配方 份

试样 代号	EVAC	APP/PER/ ZB体系 ¹⁾	CaCO ₃	EG	DCP	TAIC	DDA	ZnSt ₂
IFR0	100	0	0	0	2.0	0.5	0.5	0.5
IFR10	100	10	0	0	2.0	0.5	0.5	0.5
IFR10 _{CaCO₃}	100	9	1	0	2.0	0.5	0.5	0.5
IFR10 _{EG}	100	9	0	1	2.0	0.5	0.5	0.5
IFR20	100	20	0	0	2.0	0.5	0.5	0.5
IFR30	100	30	0	0	2.0	0.5	0.5	0.5

注:1)所有配方的APP/PER/ZB体系中各组分质量比均为APP:PER:ZB=3:1:1。

1.4 性能测试与表征

(1) LOI测试。

LOI按ASTM D2836-1997测试,试样尺寸为120 mm×6.5 mm×3 mm。

(2) 锥形量热测试。

按ASTM E1354-1994及ISO 5660-1-2002进行锥形量热测试。将待测阻燃试样(10 cm×10 cm×0.3 cm)除加热面外均用铝箔纸包裹以防止加热后的熔融滴落,然后放入不锈钢样品盒中并加盖上框,在铝箔底部加垫石棉来阻隔热传递。辐射热流强度为35 kW/m²;实验误差约为±5%。

(3) 拉伸性能测试。

拉伸性能按ASTM D638-1989测试,试样为1 mm厚的哑铃形,拉伸速率为200 mm/min。

(4) 介电频谱测试。

利用精密阻抗分析仪及其电介质材料测试电极附件测试试样的介电常数和介电损耗,测试频率区间为 100 Hz~1 MHz,施加电压为 1 V,试样厚度为 1 mm。

(5) FE-SEM 表征。

采用 FE-SEM 观察试样燃烧后所得残渣的微观形貌,每组试样测试前进行镀金处理,扫描的加速电压为 20 kV。

2 结果与讨论

2.1 阻燃性能

(1) LOI 测试结果与分析。

表 2 是 EVAC/APP/PER/ZB 复合材料及其优化体系的 LOI 测试结果。从表 2 可以看出,随着 APP/PER/ZB 体系的用量由 0 份增加到 30 份, EVAC/APP/PER/ZB 复合材料的 LOI 逐渐升高,由纯 EVAC 的 18% 依次提高到 21%,23% 和 24%。在阻燃剂总用量 (10 份) 相同的条件下, CaCO₃ 和 EG 优化的 EVAC 基复合材料的 LOI 均为 22%,而未优化的复合材料的 LOI 为 21%,表明 CaCO₃ 和 EG 可进一步提高 EVAC 基复合材料的阻燃性能,与 APP/PER/ZB 体系并用时表现出一定的协同阻燃作用。

表 2 EVAC/APP/PER/ZB 复合材料及其优化体系的 LOI

试样代号	IFR0	IFR10	IFR10 _{CaCO₃}	IFR10 _{EG}	IFR20	IFR30
LOI/%	18	21	22	22	23	24

(2) 锥形量热测试结果与分析。

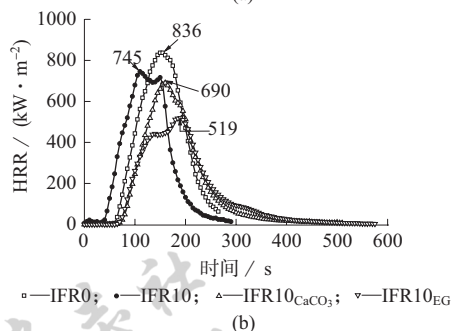
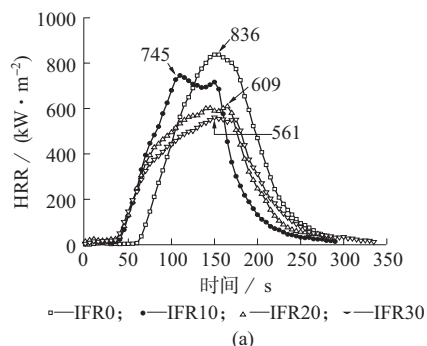
表 3 是 EVAC/APP/PER/ZB 复合材料及其优化体系的锥形量热仪测试结果。图 1 是相应的热释放速率 (HRR) 曲线。

表 3 EVAC/APP/PER/ZB 复合材料及其优化体系的

项目	锥形量热测试结果					
	TTI ¹⁾ / s	PHRR ²⁾ / (kW·m ⁻²)	AHRR ³⁾ / (kW·m ⁻²)	THR ⁴⁾ / (MJ·m ⁻²)	FPI ⁵⁾ / (m ² ·s·kW ⁻¹)	残炭 率/%
IFR0	53	836	315	101	0.063	1.5
IFR10	44	745	302	98	0.059	6.1
IFR10 _{CaCO₃}	59	690	283	82	0.086	7.3
IFR10 _{EG}	61	519	266	77	0.118	8.9
IFR20	43	609	294	91	0.071	9.3
IFR30	41	561	287	79	0.073	11.9

注:1) 点燃时间;2) 热释放速率峰值;3) 前 200 s 内的平均热释放速率;4) 热释放总量;5) 火灾指数,其值为 TTI 与 PHRR 的比值。

由表 3 和图 1 可以看出,随着阻燃剂 APP/PER/ZB 体系用量的增加, EVAC 基复合材料的 PHRR, AHRR, THR 均逐渐降低, FPI 和残炭率均逐渐增加,表明复合材料的阻燃性能逐渐得到改善。对比 EVAC/APP/PER/ZB 复合材料阻燃优化前



a—不同 APP/PER/ZB 用量比较; b—优化前后比较

图 1 EVAC/APP/PER/ZB 复合材料及其优化体系的 HRR 曲线后的测试结果可以发现,在阻燃剂总用量 (10 份) 相同的条件下, CaCO₃ 和 EG 优化的复合材料的 PHRR, AHRR 和 THR 均比未优化前有所降低, TTI, FPI 和残炭率则有所提高,说明 CaCO₃ 和 EG 均起到了协同阻燃的作用。另外,在所有的复合材料中, EG 优化的复合材料的 PHRR, AHRR 和 THR 最低,而 TTI 和 FPI 最高,残炭率也高于 CaCO₃ 优化的复合材料,这说明 EG 对 EVAC/APP/PER/ZB 复合材料的阻燃优化效果更好。

(3) FE-SEM 表征与分析。

EVAC/APP/PER/ZB 复合材料及其优化体系燃烧后所得残渣的 FE-SEM 照片如图 2 所示。

从图 2a 可以看出,没有优化的 EVAC/APP/PER/ZB 复合材料的残炭非常疏松,在燃烧时不利于对燃烧气体的向外传输、氧气的向内传输进行阻隔,也不利于燃烧热量的阻隔,所以需要向复合材料添加一定的协同阻燃剂以进一步阻燃优化。

从图 2b 可以看出, CaCO₃ 优化后的复合材料形成了一个交联型的多孔的蜂窝状发泡结构,这种结构就如一个发泡的隔热板可以阻隔燃烧所需要的热量,也可以加长氧气和可燃气体的传播路程,从而阻止燃烧的进行。

从图 2c 可以看出, EG 优化后的复合材料形成了一个致密的且有很多炭粒的成炭层,其中夹杂着石墨层,这种结构可以增加成炭层的强度,EG 的存

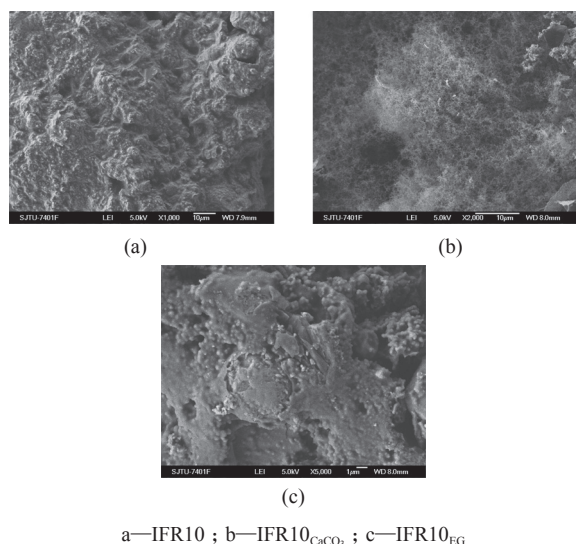


图2 EVAC/APP/PER/ZB 复合材料及其优化体系燃烧后所得残渣的FE-SEM照片

在也有利于成炭层的形成。形成的致密炭层结构可以非常有效地阻隔可燃气体和氧气的传输,也可以阻断热量的传递,所以EG优化的复合材料的阻燃性能各项指标均更高。

从以上分析可以看出,加入 CaCO_3 形成的网状结构,以及加入EG形成的致密石墨增强结构均有利于提高复合材料的阻燃性能,其中EG形成的致密石墨增强结构更为有效。

2.2 力学性能

图3为EVAC/APP/PER/ZB复合材料及其优化体系的力学性能。

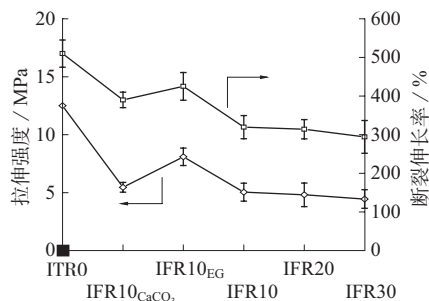


图3 EVAC/APP/PER/ZB 复合材料及其优化体系的力学性能

从图3可以看出,APP/PER/ZB体系及 CaCO_3 和EG的加入,均导致EVAC基复合材料的拉伸强度和断裂伸长率有所降低。不加阻燃剂的交联EVAC的拉伸强度和断裂伸长率分别为12.5 MPa和505.18%。而当APP/PER/ZB体系用量为10,20和30份时,复合材料的拉伸强度分别降低到5.04,4.81和4.45 MPa,断裂伸长率分别降低到319.54%,314.14%和294.30%。在阻燃剂总用量(10份)相同的条件下, CaCO_3 和EG优化的

复合材料力学性能均比未优化的有所提高, CaCO_3 优化的复合材料的拉伸强度和断裂伸长率分别提高到5.46 MPa和374.93%,EG优化的复合材料的拉伸强度和断裂伸长率分别提高到8.08 MPa和425.22%。可以发现,在所有复合材料中,EG优化的复合材料的力学性能最高,这说明EG与APP/PER/ZB体系的协同阻燃对EVAC力学性能的不良影响最小,优化效果最好。

2.3 介电性能

图4为EVAC/APP/PER/ZB复合材料及其优化体系的介电性能。

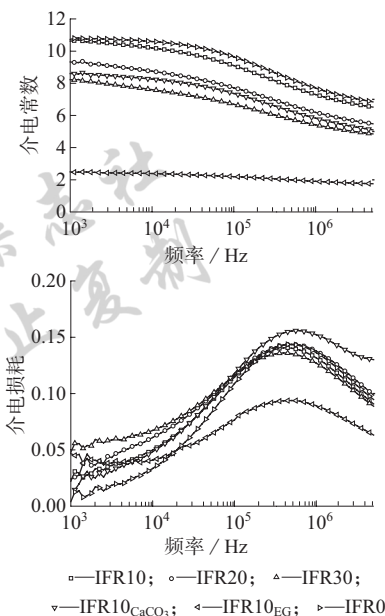


图4 EVAC/APP/PER/ZB 复合材料及其优化体系的介电性能

由图4可以看出, EVAC由于其链上有极性较大的VAC基团(偶极子),而且EVAC的玻璃化转变温度较低,在常温下极性基团随电场的变化而翻转,因此本身具有较高的介电常数。随APP/PER/ZB体系用量的增加复合材料的介电常数逐渐降低,这是因为APP/PER/ZB体系用量的增加减小了复合材料中能随电场运动的偶极数量。在IFR10体系中,把其中1份的IFR替换成 CaCO_3 或EG,复合材料的介电常数会进一步降低,这是由于 CaCO_3 和EG的加入阻碍了链段运动,即减弱了偶极随电场的运动,其中片状EG的减弱作用更为明显,因此添加EG的复合材料的介电常数降低最为明显。

从图4还可以看出,在低频下,复合材料介电损耗随APP/PER/ZB体系用量的增加而略有增加,这是因为APP/PER/ZB体系中含有聚合物盐,电导率大,复合材料的漏电电导随其用量的增加而

变大,从而使得介电损耗有所增加。由于CaCO₃和EG对复合材料的漏电导影响不大,因此其对低频下复合材料的介电损耗影响与APP/PER/ZB体系相差不大。在高频下,APP/PER/ZB体系对复合材料的介电损耗峰影响很小,添加CaCO₃的复合材料介电损耗峰值虽有所上升,但上升幅度极小。由于片状EG能够大幅度降低链段的运动能力,从而使复合材料在高频下的介电损耗峰值下降明显。

3 结论

(1) 随着APP/PER/ZB体系用量的增加,交联EVAC基复合材料的阻燃性能逐渐提高;CaCO₃和EG优化的复合材料的LOI比未优化的有所提高,PHRR,AHRR和THR进一步降低,FPI,TTI及残炭率进一步提高,表现出一定的协同阻燃效应。

(2) 添加CaCO₃形成的网状结构,以及添加EG形成的致密石墨增强结构都有利于EVAC基复合材料阻燃性能的提高,其中EG的致密石墨增强结构更为有效。

(3) 随着APP/PER/ZB体系用量的增加,EVAC基复合材料的拉伸强度和断裂伸长率逐渐降低,但CaCO₃和EG优化后的复合材料力学性能均比未优化的有所提高。其中EG优化的复合材料力学性能最好。

(4) 随着APP/PER/ZB体系用量的增加,EVAC基复合材料的介电常数逐渐降低,介电损耗变化极小。CaCO₃对复合材料介电性能的影响与APP/PER/ZB体系大致相同,但高频下EG的影响较大,明显降低了复合材料的介电常数和介电损耗峰值。

参考文献

- [1] Roman-Lorza S, Rodriguez-Perez M A, Saez J A D, et al. Cellular structure of EVA / ATH halogen-free flame-retardant foams[J]. J Cell Plast, 2010, 46(3):259-279.
- [2] Ye Lei, Wu Qianghua, Qu Baojun. Synergistic effects and mechanism of multiwalled carbon nanotubes with magnesium hydroxide in halogen-free flame retardant EVA / MH / MWNT nanocomposites[J]. Polym Degrad Stabil, 2009, 94(5):751-756.
- [3] 张军,纪奎江,夏延致. 聚合物燃烧与阻燃技术[M]. 北京:化学工业出版社,2005:129-136.
- [4] 李红霞,黄宏海,田明,等. Mg(OH)₂和Al(OH)₃阻燃EVA性能的研究[J]. 中国塑料,2006,20(9):67-72.
- [5] Li Hongxia, Huang Honghai, Tian Ming, et al. Flame retardancy of EVA filled by Mg(OH)₂ and Al(OH)₃[J]. China Plastics, 2006, 20(9):67-72.
- [6] 郝冬梅,林倬仕,尹亮,等. 微胶囊化膨胀阻燃剂及膨胀阻燃聚丙烯性能的研究[J]. 工程塑料应用,2007,35(5):12-15.
- [7] Hao Dongmei, Lin Zhuoshi, Yin Liang, et al. Study on microencapsulated intumescent flame retardant and properties of intumescent flame retardant polypropylene[J]. Engineering Plastics Application, 2007, 35(5):12-15.
- [8] 瞿英俊,许向彬,赵博,等. 膨胀阻燃剂/蒙脱土协同作用对聚丙烯性能的影响[J]. 工程塑料应用,2009,37(2):28-31.
- [9] Qu Yingjun, Xu Xiangbin, Zhao Bo, et al. Influence of intumescent flame retardant / MMT on properties of PP[J]. Engineering Plastics Application, 2009, 37(2): 28-31.
- [10] 韩建竹,夏英,赛锡高,等. 膨胀型无卤阻燃ABS的制备及性能研究[J]. 工程塑料应用,2007,35(1):8-11.
- [11] Han Jianzhu, Xia Ying, Jian Xigao, et al. Preparation and property of intumescent halogen-free flame retardant ABS[J]. Engineering Plastics Application, 2007, 35(1):8-11.
- [12] Le Bras M, Bourbigot S, Le Bras M, et al. Fire retardancy of polymers—the use of intumescence[M]. Cambridge: The Royal Society of Chemistry, 1998:64.
- [13] Baljinder K K, Horrocks A R. Complex char formation in flame retarded fibre-intumescent combinations—II. Thermal analytical studies[J]. Polym Degrad Stabil, 1996, 54(2-3):289-303.
- [14] 夏英,赛锡高,王新红,等. 硼酸锌在膨胀型无卤阻燃ABS中的协同作用[J]. 合成树脂及塑料,2007,24(4):23-27.
- [15] Xia Ying, Jian Xigao, Wang Xinhong, et al. Synergistic effect of zinc borate in intumescent halogen-free flame retardant ABS composite[J]. China Synthetic Resin and Plastics, 2007, 24(4):23-27.
- [16] 林晓丹,贾德民,陈广强,等. 硼酸锌在膨胀型阻燃聚丙烯中的协同阻燃机理研究[J]. 塑料工业,2002,30(2):41-42.
- [17] Lin Xiaodan, Jia Demin, Chen Guangqiang, et al. Studies of mechanism of synergistic effect of zinc borate in intumescent flame retarded Polypropylene[J]. China Plastics Industry, 2002, 30(2):41-42.

亚洲PVC需求今年或增7%

日本乙烯基环境委员会近日称,今年亚洲市场聚氯乙烯(PVC)树脂需求预计增长7%左右。

目前,亚洲PVC市场供需平衡,但预计今后一段时期将趋紧。因为中国和亚洲其他经济体的增长值得期待,美洲市场需求扩大也将降低美国企业的出口量。(工程塑料网)