

MCA/APP 协同作用对 E/VAC 燃烧性能与成炭机制的影响

冯钠 陈涛 赵建 刘巍 金鑫

(大连工业大学化工与材料学院, 大连 116034)

摘要 通过筛选复配, 组成了以三聚氰胺氰尿酸盐(MCA)为气源、聚磷酸铵(APP)为酸源的化学膨胀复配阻燃体系, 用于对(乙烯/乙酸乙烯酯)共聚物(E/VAC)进行阻燃改性。通过极限氧指数(LOI)测试、垂直燃烧实验研究了 MCA/APP 协同阻燃作用对 E/VAC 燃烧性能的影响; 并运用光学显微镜(OL)、扫描电子显微镜(SEM)和傅立叶变换红外光谱(FTIR)等分析手段对阻燃 E/VAC 体系燃烧后的结构进行了分析。结果表明, 随着 APP 在 MCA/APP 体系中比例的增加, 阻燃 E/VAC 的 LOI 由 25.2% 提高到 28.3%; 当 MCA/APP 配比为 1.8:1 时, 阻燃 E/VAC 的燃烧等级可以达到 FV-0 级; 燃烧试样膨胀层的 OL 分析表明, 随着 MCA 在 MCA/APP 体系中比例的增加, 其膨胀层横截面处的孔洞增多、孔径变大, 证明燃烧时形成了良好的膨胀和隔热层; 燃烧试样炭层的 OL 和 SEM 分析表明, 随着 APP 在 MCA/APP 体系中比例的增加, 燃烧试样形成了具有良好阻燃效果的多孔泡沫炭状层; FTIR 分析表明, 阻燃 E/VAC 试样燃烧时发生脱水炭化现象。

关键词 (乙烯/乙酸乙烯酯)共聚物 三聚氰胺氰尿酸盐 聚磷酸铵 燃烧炭层

(乙烯/乙酸乙烯酯)共聚物(E/VAC)是一种具有良好柔韧性和弹性的弹性体材料, 在电线电缆等领域具有广泛的应用。但是, E/VAC 的极限氧指数(LOI)仅为 18%, 容易燃烧, 极大地限制了其应用^[1]。因此对其进行阻燃研究具有现实意义。

化学膨胀阻燃与其它阻燃方法相比, 具有低烟、无毒、无腐蚀性气体、高效、经济实用等特点, 符合环境友好阻燃体系的要求, 被认为是当今阻燃材料的主要发展方向之一^[2]。化学膨胀阻燃的机理是, 当材料遇热或过火时, 酸源、炭源与气源通过化学反应迅速形成具有隔热、阻燃功能的多孔状炭阻挡层, 以阻止火焰的传播, 使基体免于进一步燃烧, 从而获得良好的阻燃效果^[3]。

三聚氰胺氰尿酸盐(MCA)是一种氮系阻燃剂, 具有无毒、与树脂相容性好、阻燃效率高等优点, 可以通过升华及分解释放出惰性气体以达到阻燃的目的, 具备了作为气源阻燃剂的特征; 而聚磷酸铵(APP)是典型的酸源阻燃剂, 具有凝聚及一定的促炭作用。但是目前关于 MCA/APP 化学膨胀体系协同阻燃 E/VAC 的深入报道甚少。

笔者通过在 E/VAC 中加入以 MCA 为气源、APP 为酸源的化学膨胀复配阻燃体系, 制备了 MCA/APP 阻燃 E/VAC 体系。通过 LOI 测试和垂直燃烧实验对阻燃 E/VAC 体系的燃烧性能进行研究, 并通过光学显微镜(OL)、扫描电子显微镜(SEM)和傅立叶变换红外光谱(FTIR)等手段对 MCA/APP 阻燃 E/VAC 体系的膨胀层和燃烧表面炭层结构进行了分析。

1 实验部分

1.1 原材料

E/VAC: VA 含量 18%, 韩国现代石油化工株式会社;

MCA: MCA-15, 青岛海大化工有限公司;

APP: 镇江星星阻燃剂有限公司;

其它助剂: 市售。

1.2 仪器及设备

双辊筒塑炼机: SK-160B 型, 上海橡塑机械厂;
平板硫化机: QLB-50D/Q 型, 江苏无锡中凯橡塑机械有限公司;

LOI 测试仪: HC-2 型, 江宁县分析仪器厂;

OL: SZ-66 型, 北京市永丰机电技术公司;

SEM: JSM-6460LV 型, 日本电子公司;

FTIR 仪: Spectrum-One-B 型, 美国铂金埃默尔仪器有限公司。

1.3 试样制备

将 100 份 E/VAC 放入双辊筒塑炼机进行塑化, 塑化后分别加入 70 份 MCA 或不同配比的 MCA/APP 复配阻燃体系进行混炼, 达到一定混炼时间后, 将物料放入平板硫化机进行热压, 而后取出冷压制成试样。

1.4 性能测试

LOI 按照 GB/T 2406-1993 测试;

垂直燃烧实验按照 GB 4609-1984 进行;

结构分析: 在空气中点燃试样, 达到燃烧时间后

熄灭,对获得炭层和膨胀层的试样结构用 OL 观察并拍照;在一定 O₂ 浓度条件下点燃试样,对完全燃烧后获得炭层的试样^[4]进行喷金处理,用 SEM 进行观察并拍照。

2 结果与讨论

2.1 MCA/APP 协同阻燃 E/VAC 体系的燃烧性能

表 1 列出 MCA/APP 阻燃 E/VAC 的 LOI、垂直燃烧等级及燃烧现象。由表 1 可以看出,随着 MCA/APP 体系中 APP 比例的增加,阻燃 E/VAC 的 LOI 一直呈上升趋势,由 25.2% 提高到 28.3%。当 MCA/APP 配比为 2.5 :1 时,阻燃 E/VAC 燃烧等级达到 FV - 1 级,燃烧没有蔓延到夹具;当 MCA/APP 配比为 1.8 :1 时,阻燃 E/VAC 的燃烧等级达到 FV - 0 级,离火燃烧时间小于 10 s。

表 1 MCA/APP 阻燃 E/VAC 的 LOI、垂直燃烧等级及燃烧现象

MCA/APP 配比	LOI/%	燃烧等级	燃烧时间 /s	燃烧蔓延	是否滴落
6 :1	25.2		> 30	有	无
4 :1	25.9		> 30	有	无
2.5 :1	26.1	FV - 1	10 ~30	无	无
1.8 :1	27.3	FV - 0	< 10	无	无
1 :1	28.3	FV - 0	< 10	无	无

人们都知道,要想形成良好的化学膨胀阻燃体系,需要有两个基本条件:①热性质的匹配;②组分用量的匹配^[3]。MCA 的热失重温度范围为 285 ~ 420℃,微分热失重 (DTG) 峰值对应的温度在 393℃^[4]。而 APP 的热解温度为 260 ~420℃^[5],这样两者的分解或升华温度在很大的范围内交叠,即达到了膨胀阻燃体系在组分热性质上匹配的要求。在 MCA/APP 体系中,组分用量过于单一时无法达到有效的阻燃效果,当 MCA 用量较大时,阻燃 E/VAC 体系的 LOI 相对较低,垂直燃烧实验无法达到一定的等级,随着 MCA/APP 比趋于 1,阻燃 E/VAC 体系的 LOI 不断提高,并且燃烧等级可以达到 FV - 0 级。说明在化学膨胀阻燃体系中,只有当气源、酸源等组分达到合理的配比时,体系才能达到良好的阻燃效果。这表明 MCA 和 APP 在热力学上能够达到良好的匹配,当组分配比合理时,两者可以组成理想的化学膨胀复配阻燃体系。

2.2 MCA/APP 协同阻燃 E/VAC 体系的膨胀层结构

图 1 是燃烧时间为 30 s 时 MCA/APP 协同阻燃 E/VAC 试样膨胀层的 OL 照片。由图 1 可以看出,

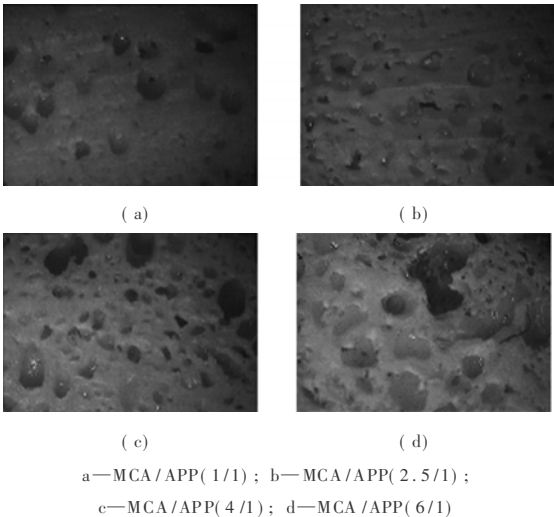


图 1 MCA/APP 协同阻燃 E/VAC 燃烧试样膨胀层 OL 照片(×10)

当 MCA/APP 配比为 1 :1 时,试样截面平滑,只有少量的气孔,并且孔径较小;当 MCA/APP 配比为 2.5 :1 时,试样气孔数量大大增加;当 MCA/APP 配比为 4 :1 时,试样气孔孔径变大,气孔数量继续增加;当 MCA/APP 配比为 6 :1 时,试样截面开始变得凹凸不平,气孔孔径变得很大。

研究发现,化学膨胀复配阻燃体系燃烧后,气源产生的不燃性气体使熔融体系膨胀发泡,形成的膨胀层迅速使基体和燃烧区域隔离开,而且转移了大量的热量,使其远离基体,起到了阻燃的作用。MCA/APP 阻燃 E/VAC 试样燃烧后,随着 MCA/APP 体系中 MCA 比例的增加,其膨胀剧烈,气孔数量增加,孔径变大,横截面凹凸不平。按照“升华吸热”理论^[6],照片上的孔洞是由于 MCA 升华后留下的空位造成的。孔洞的产生还可能是因为 MCA 在燃烧过程中分解产生水、氮气等不燃性气体,而这些气体通过发泡作用使材料变成膨胀体,当这些气体脱离燃烧环境后留下大量的空位,从而形成大量的孔洞。

图 2 是 MCA/APP(6/1) 阻燃 E/VAC 试样燃烧时间分别为 0、10、30、70 s 时的照片。由图 2 可见,随着燃烧时间的增加,试样的体积不断膨胀、增大,进一步说明燃烧后 MCA 不断升华和分解,产生大

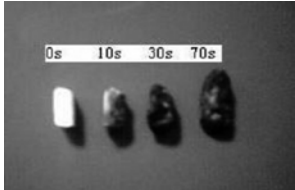
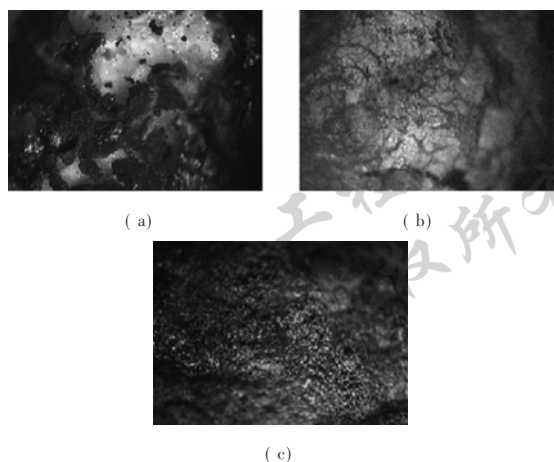


图 2 不同燃烧时间的 MCA/APP 阻燃 E/VAC 试样的照片

量的气体,使试样的体积不断膨胀,在试样燃烧部分和未燃烧部分形成有效的隔离层,分散和转移了大量的热量,同时避免了试样被进一步引燃。研究表明,MCA 在 MCA/APP 阻燃 E/VAC 体系中是一种有效的气源组分。

2.3 MCA/APP 协同阻燃 E/VAC 体系的燃烧炭层微观结构

图3 分别是 MCA、MCA/APP(6/1)、MCA/APP(2.5/1) 阻燃 E/VAC 燃烧试样炭层表面的 OL 照片。由图 3a 可以看出, MCA 阻燃 E/VAC 试样燃烧时形成的炭层不能覆盖整个试样表面;而 MCA/APP(6/1) 阻燃 E/VAC 试样燃烧时形成的炭层覆盖密集程度要高于前者,但是仍然未能完全覆盖试样表面,见图 3b;由图 3c 可见,当 MCA/APP 配比为 2.5 : 1 即 APP 用量增加到 20 份后,试样炭层致密程度大为提高,已经能完全覆盖到燃烧试样的整个表面。



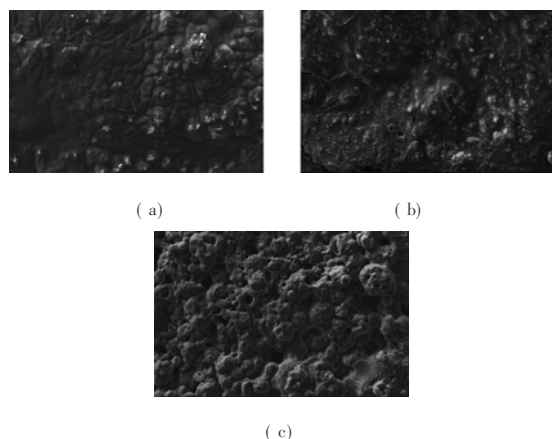
a—MCA; b—MCA/APP(6/1); c—MCA/APP(2.5/1)

图3 不同 MCA/APP 配比时燃烧试样炭层的 OL 照片(×10)

通常,化学膨胀体系燃烧炭层产生的过程为:在较低温度下,酸源释放出来的多元醇或无机酸在稍高温度下发生酯化反应,多元醇和酯脱水炭化,产生炭残余物^[7]。这表明酸源对于炭层的致密程度起到重要的作用。随着 APP 用量的增加,炭层的致密程度得到提高,说明 APP 在燃烧过程中起到了促进炭层生成并具有凝聚的作用。致密的炭层覆盖在燃烧试样表面,能很好地起到阻隔 O₂、抑制燃烧的作用,从而提高了阻燃 E/VAC 的燃烧性能。

图4 是 MCA/APP 配比不同时 E/VAC 燃烧试样炭层表面的 SEM 照片。由图4 可以看出, MCA 阻燃 E/VAC 试样燃烧炭层有大量的裂纹,较为疏松;当 MCA/APP 配比为 4 : 1 时,其试样表面炭层几乎没有裂纹,与图 4a 相比,炭层更加致密;当 MCA/

APP 配比为 1.8 : 1 时,试样燃烧表面具有明显的多孔膨胀炭层结构,炭层厚实、致密,见图 4c。



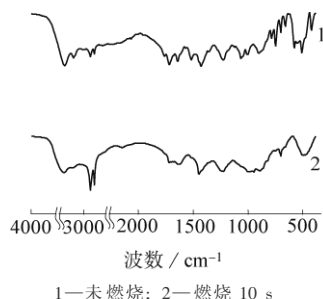
a—MCA; b—MCA/APP(4/1); c—MCA/APP(1.8/1)

图4 不同 MCA/APP 配比时燃烧试样炭层的 SEM 照片(×500)

可以认为, MCA 阻燃 E/VAC 试样燃烧时,炭层的覆盖、阻隔作用相对较弱, O₂ 等易燃气体会顺着裂纹和裂缝进入体系内部,遇明火后,可以引燃未燃烧部分;当 E/VAC 中添加了 MCA/APP 体系后,其炭层的致密程度得到提高,裂纹数量大为减少;当 MCA/APP 配比为 1.8 : 1 时,阻燃试样燃烧后形成了多孔泡沫状膨胀炭层,这种炭层是典型的化学膨胀体系燃烧时形成的炭层,具有良好的覆盖和阻隔作用,使易燃气体很难进入体系内部,从而达到良好的阻燃作用。这说明 APP 的加入有利于 E/VAC 体系燃烧时形成完整的炭层,有利于阻燃 E/VAC 体系阻燃性能的提高。

2.4 MCA/APP 协同阻燃 E/VAC 体系的 FTIR 谱图

图5 是 MCA/APP(1/1) 阻燃 E/VAC 试样未燃烧和燃烧 10 s 的 FTIR 谱图。由图5 可以看出,未燃烧试样在 1735.34 cm⁻¹ (C=O) 处有强峰值,在 3400 cm⁻¹ (—OH) 附近的峰值较强;而燃烧试样在相应位置处的峰值较弱,在 400 ~1700 cm⁻¹ 范围内有很多较弱峰已消失^[8]。



1—未燃烧; 2—燃烧 10 s

图5 MCA/APP 阻燃 E/VAC 试样的 FTIR 谱图

产生这种现象的原因是,酸源 APP 在较低温度下释放出聚磷酸,它在稍高温下发生酯化反应,酯脱水炭化,产生了炭残余物。这种炭残余物主要来源于 E/VAC 中的碳原子,所以从 FTIR 谱图上可看出,燃烧后因脱水炭化使 1735.34 cm^{-1} 处的 C=O 和 3400 cm^{-1} 处的一OH 峰值减弱,很多含碳氢的官能团曲线因发生脱水炭化而趋于平滑。

3 结论

(1) 随着 MCA/APP 体系中 APP 比例的增加, MCA/APP 阻燃 E/VAC 试样的 LOI 由 25.2% 提高到 28.3%;垂直燃烧等级达到 FV-0 级。

(2) 随着 MCA/APP 体系中 MCA 比例的增加, 阻燃 E/VAC 试样的膨胀层横截面气孔数量增多、孔径变大,形成了有效的膨胀层。

(3) 随着 MCA/APP 体系中 APP 比例的增加, 阻燃 E/VAC 试样的炭层致密和覆盖程度得到提高, 燃烧后形成了有利于阻燃的多孔泡沫状炭层。

EFFECT OF MCA/APP ON FLAME RETARDANCE AND CHARRED MECHANISM OF E/VAC

Feng Na, Chen Tao, Zhao Jian, Liu Wei, Jin Xin

(Department of Chemical Engineering Material, Dalian Polytechnic University Dalian, 116034, China)

ABSTRACT The chemical intumescent flame retardant system was prepared with E/VAC as matrix, MCA as gas source, APP as acid source. The flame retardance of system was studied by limiting oxygen index(LOI) and vertical burning method, and the structure of char forming was analyzed by OL, SEM and FTIR. The results showed that with the increasing of APP ratio, the LOI values of composites increased from 25.2% to 28.3%; when the ratio of MCA/APP reached to 1.8, the flammability came up to FV-0 by the vertical burning test. The analysis of OL and SEM indicated that charred layers appeared more compact with increasing of APP. It was also found that the apertures of composites increased, and the dimension of the apertures was larger than before with the increasing of MCA. The result of FTIR showed that the system appeared dehydrating and charring.

KEYWORDS E/VAC, MCA, APP, charred layers

新型 STS 配混挤出机问世

科倍隆科亚(南京)机械有限公司即将在上海雅氏展览会上展出其制造的新型 STS Advanced 配混挤出机。该挤出机严格采用 CE 认证标准,具有高性能的驱动装置和可编程触摸式操作控制系统,其主驱动能力使得螺杆转速提高到 800 r/min,使主机产量提高了将近 30%,且可降低能耗、节约成本。新型 STS 配混挤出机采用两类新型的耐磨材料,既提高了操作安全性,又使维护和保养更简便。主机底座采用高强度设计,使整个挤出机的结构更坚固,更符合人体工程学的要求。

(荣)

大庆炼化 PA14D 聚丙烯进入管材市场

大庆炼化公司自主研发的牌号为 PA14D 的聚丙烯经国家化学建筑材料测试中心测试鉴定,被授予产品资质证书,此举意味着大庆炼化公司的 PA14D 牌聚丙烯取得了进入国内管材市场的绿色“通行证”。

PA14D 牌聚丙烯属于无规产品,可广泛用于制造各种冷热水管。由于其生产工艺流程复杂、操作难度大,目前国内

(4) MCA/APP 阻燃 E/VAC 试样燃烧时发生分解和化学反应,出现脱水炭化现象。

参考文献

- [1] 龚浏澄,徐定宇,秦立洁,等.塑料成型加工实用手册[M].北京:北京科学技术出版社,1996.
- [2] Camino G, Luda M P. Mechanistic study on intumescence[C] // In 6th European meeting on fire retardancy of polymeric materials. Lille: 1997: 21-23.
- [3] 王建祺,郝建薇,韩志东,等.无卤阻燃聚合物基础与应用[M].北京:科学出版社,2005: 48-49, 54-55.
- [4] 李振中. 氰尿酸三聚氰胺与氢氧化镁协效阻燃(E/VAC)的研究[D].合肥:中国科学技术大学,2003.
- [5] Camino G, Delobel R. Fire retardancy of polymeric materials[M]. New York: Marcel Dekker, 2000.
- [6] 彭治汉,邓向阳. 氮系阻燃剂 MCA 阻燃尼龙 6 的机理研究[J]. 高分子材料科学与工程, 1998(14): 107-109.
- [7] 欧育湘,陈宇,王筱梅. 阻燃高分子材料[M]. 北京:国防工业出版社,2001.
- [8] 陈允魁. 红外吸收光谱法及其应用[M]. 上海:上海交通大学出版社,1997.

的管材大多为进口产品。2006 年大庆炼化公司的 30 万 t/a 聚丙烯装置通过调试,成功生产出合格的 PA14D 牌聚丙烯。2007 年该产品被送往国家化学建筑材料测试中心进行鉴定,经过静液压热稳定性测试,达到了“无破裂、无泄漏”要求,成功取得进入国内 PP-R 管材市场的“通行证”。

大庆炼化公司聚丙烯厂已与 PA14D 牌聚丙烯用户沈阳金德塑料有限公司确立了合作关系,为下一步大规模生产 PA14D 牌产品提供了市场保障。

(芳)

可口可乐公司拟在北美实行聚酯瓶全回收

随着人们环保意识的增强,废弃物品的回收利用正受到越来越广泛的关注,可口可乐公司最近宣布全回收饮料包装的举措值得重视和学习。

据悉,可口可乐公司宣布的是一项长期计划,即在北美实现回收或再利用 100% 的聚酯瓶罐和铝罐。2008 年回收或再利用的材料预计达到 5 万 t 以上。以往被视为无用的废弃包装材料将成为一种有价值的资源,可谓达到环境保护、节约成本的双赢。

(环聚网)