

E/VAC 包覆膨胀型阻燃剂阻燃聚丙烯微观结构研究

芦笑梅

王万力

(北京联合大学,北京 100101) (中国建筑科学研究院,北京 100013)

摘要 利用扫描电子显微镜研究了(乙烯/乙酸乙烯酯)共聚物(E/VAC)包覆法制备的膨胀型阻燃剂(IFR)阻燃聚丙烯(PP)的微观结构,着重探讨了E/VAC的品种对阻燃PP微观结构与性能的影响,并用傅立叶变换红外光谱表征了反应产物的结构。实验结果表明,采用此法制得的IFR可显著提高其与PP的相容性,具有阻燃、防潮、增韧效果。

关键词 (乙烯/乙酸乙烯酯)共聚物 包覆 膨胀型阻燃剂 微观结构 防潮 阻燃 聚丙烯

聚丙烯(PP)近年来一直是需求增长最快的通用塑料。随着其应用范围的扩大,PP的阻燃日益引起人们关注。虽然含卤阻燃剂是目前世界上产量较大的有机阻燃剂之一,且以添加量低、阻燃效果明显、价格适中而受到重视。但是,它在燃烧时会放出污染环境且对人体有害的腐蚀性气体,因此研究开发无卤阻燃剂是当今世界阻燃领域的发展趋势。

膨胀型阻燃剂(IFR)是一种新型无卤阻燃剂,具有燃烧时烟雾少、释放出的气体无害,生成的炭层能有效地防止聚合物熔滴等优点,受到国内外有关研究人员高度重视,这种阻燃剂十分适合于PP的阻燃。膨胀型阻燃体系主要含有酸源、碳源和发泡源3类组分,以往多以聚磷酸铵(APP)、多元醇及三聚氰胺(MEL)复合组分组成^[1],其缺点是添加量大、极性、与PP相容性差、易吸潮,影响PP的耐候性,限制了阻燃PP的应用。近几年用于PP的IFR的发展趋于分子设计,其组分由低分子发展为含有3种组分的大分子,因而显著提高了阻燃效果,改善了IFR与PP的相容性。但合成的IFR仍然存在吸潮问题,为了克服这一缺点,有人用12胺、18胺,也有人尝试用硅烷偶联,对该体系进行表面改性,但效果都不够理想,吸潮性问题依然存在。

针对IFR的吸潮问题,笔者采用(乙烯/乙酸乙烯酯)共聚物(E/VAC)对其进行包覆微胶囊化^[2],既提高了IFR阻燃PP的防潮性,又改善了IFR与PP的相容性。并用傅立叶变换红外光谱(FT-IR)研究、分析了反应产物的结构,用扫描电子显微镜(SEM)观察分析阻燃PP的断面形态,着重探讨了E/VAC的种类对其微观结构与性能的影响。

1 实验部分

1.1 主要原料

PP: 粉料,燕化总公司树脂研究所;

磷酸(H_3PO_4): 分析纯,北京红星化工厂;

APP: 北京化工研究院;

季戊四醇(PER): 化学纯,北京通县育才精细化工厂;

MEL: 分析纯,北京化工厂;

E/VAC: EVA45/50、EVA28/25、EVA18/3,韩国现代化学公司。

1.2 主要仪器设备

双辊筒炼塑机: SK-160B型,上海橡胶机械厂;

平板硫化机: 25 t, 上海第一橡胶机械厂;

混合机: SHJJ-1型,北京白菊电器公司;

氧指数仪: HC-2型,江宁县分析仪器厂;

万能拉力机: AG-200A型,日本岛津制作所;

FT-IR仪: MAGNA-IR760型,美国Nicolet公司;

热分析仪: Du Pont 2000型,美国Du Pont公司;

热分析仪: Perkin-Elmer型,美国PE公司;

SEM: HITACHI S-450型,日本日立公司。

1.3 试样制备

(1) IFR的制备及包覆

首先在烧杯中加入APP,并在 N_2 保护下缓慢加入 H_3PO_4 ,然后在190℃恒温条件下搅拌至熔融状态,加入PER、MEL,反应5 h后再加入MEL搅拌均匀,在180℃恒温状态下加入适量E/VAC,搅拌均匀,反应0.5 h得产物。将产物在230~250℃下脱气处理2 h,趁热将反应物移出,冷却后研磨得到不同白色粉末状的E/VAC包覆IFR,分别表示为: IFR-2(用EVA45/50包覆)、IFR-3(用EVA28/25包覆)、IFR-4(用EVA18/3包覆)。采用同法

制得未用 E/VAC 包覆的 IFR-1。

(2) 阻燃 PP 试样制备

将未包覆的 IFR-1 和 E/VAC 包覆的 IFR-2、IFR-3、IFR-4 分别与 PP 按一定配比在混合机中混合 4~5 min, 将混好的原料放入(170±5)℃的双辊筒炼塑机中塑炼 10 min, 在平板硫化机中按不加压预热、加热加压(压力约 20 MPa)、加压冷却的顺序压制 20 min 出模, 制得各种测试试样^[3]。

1.4 性能测试

拉伸性能和缺口冲击强度分别按 GB/T 1040-1992 和 GB/T 1843-1996 测试。

氧指数按 GB/T 2406-1993 测试。

将样品纯化后, 采用熔融涂片法进行 FT-IR 分析。

将 2~10 mg 样品在空气(或 N₂ 气氛)下, 以 10℃/min(或 20℃/min)的升温速率对样品进行热重(TG)分析, 最高升温 700℃, 气体流量 80~100 mL/min。

将试样真空镀金 0.5 h, 镀层厚度约为 15 nm, 用 SEM 观察试样的结构形态。

吸水性测定是将被测试样放置在 50℃的水中 24 h, 然后取出在 80℃下干燥至恒重, 测试试样的失重百分率。

2 结果与讨论

2.1 E/VAC 包覆 IFR 阻燃 PP 的性能

表 1 列出 IFR-1、IFR-2、IFR-3、IFR-4 阻燃 PP 的性能, 并与纯 PP 的性能进行了对比。由表 1 可知, 3 种 E/VAC 包覆 IFR 均起到了阻燃、防潮、增韧的作用。

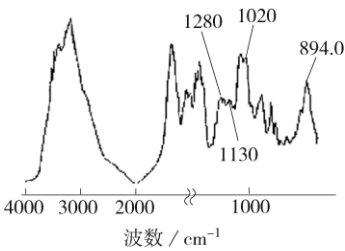
表 1 IFR 阻燃 PP 与纯 PP 的性能比较

项目	PP / IFR-1	PP / IFR-2	PP / IFR-3	PP / IFR-4	纯 PP
氧指数 / %	34.2	32.6	32.9	33.6	18
吸水率 / %	10.52	1.24	1.83	7.86	
缺口冲击强度 / kJ·m ⁻²	3.24	4.68	4.26	3.94	3.69
拉伸强度 / MPa	24.4	25.4	26.8	25.1	33.6
断裂伸长率 / %	12.4	17.0	19.4	15.0	14.0

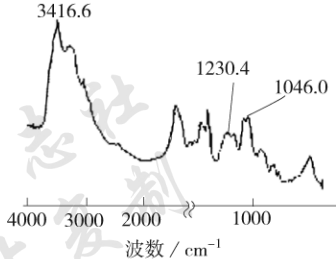
2.2 IFR 的 FT-IR 分析

图 1 为 APP/PER/MEL 简单混合物和 IFR-1 的 FT-IR 谱图。由图 1a 可知, 在 894.0、1020、1130、1280 cm⁻¹ 有 PER 的特征吸收峰。而在图 1b 中, PER 的特征吸收峰已消失, 在 1230.4 cm⁻¹ 和 1046.0 cm⁻¹ 处出现了 P=O 和 P-O-C 官能团

的特征吸收峰, 并在 3416.6 cm⁻¹ 处有 -NH₂ 的吸收峰。这与文献值^[4] 基本一致, 说明 PER 与 APP 已经反应生成了新的物质, 即已经合成了大分子结构的 IFR-1。



(a)



(b)

a—APP/PER/MEL 简单混合物; b—IFR-1

图 1 APP/PER/MEL 简单混合物和 IFR-1 的 FT-IR 谱图

IFR-2 的 FT-IR 谱图如图 2 所示。IFR-2 的谱图形状与 IFR-1 的相近, 在 3369.3、1225.1、1046.0 cm⁻¹ 分别出现 -NH₂、P=O 和 P-O-C 的吸收峰, 说明加入 E/VAC 后, IFR 的官能团并没有发生化学转变, 与图 1b 对比可知, -NH₂ 的特征吸收峰位置发生明显偏移, 由 IFR-1 的 3416.6 cm⁻¹ 偏移至 IFR-2 的 3369.3 cm⁻¹ 处, 这是由于 IFR 的极性基团 -NH₂ 与 E/VAC 中的极性基团 -COOR 相互吸附, 即 E/VAC 中的羰基 C=O 与 IFR 中的 -NH₂ 能形成分子间氢键结合, 致使 -NH₂ 的官能团特征吸收峰移向低波数, 同时说明了 IFR 与 E/VAC 之间结合较强, 可以相互混溶。

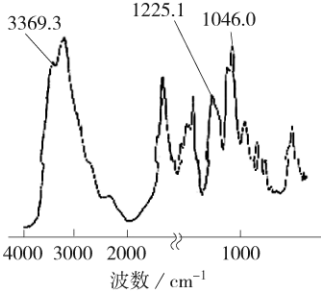


图 2 IFR-2 的 FT-IR 谱图

2.3 IFR 阻燃 PP 的 TG 分析

图 3 为 PP/IFR-1 和 PP/IFR-2 的 TG 曲线。

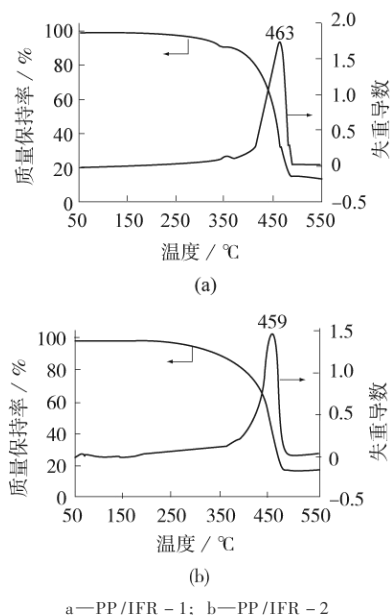


图3 PP/IFR-1和PP/IFR-2的TG曲线

图3表明加入E/VAC后阻燃PP的热降解反应峰温从PP/IFR-1的463℃下降为PP/IFR-2的459℃。这与E/VAC的热稳定性较低有关。图4为IFR-1与IFR-2的TG曲线。由图4可清楚地看出,IFR-2的热稳定性不如IFR-1。

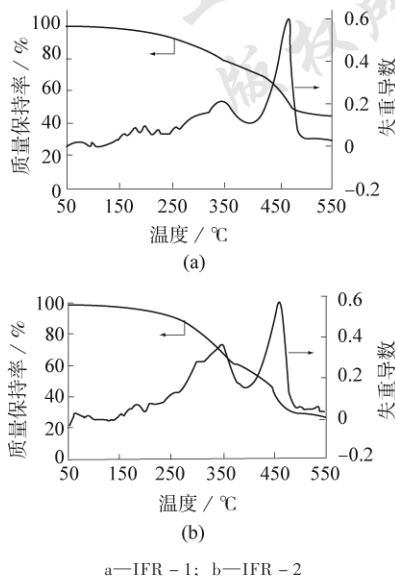


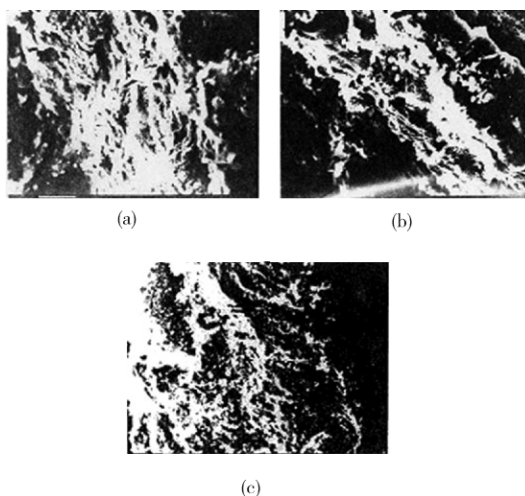
图4 IFR-1和IFR-2的TG曲线

另外,试验发现E/VAC的加入使PP的结晶温度有所降低,可降低PP组分结晶的完整性和晶片厚度,从而改善其韧性。

2.4 IFR阻燃PP的SEM分析

图5为PP/IFR-2、PP/IFR-3、PP/IFR-4的SEM照片。

由图5a可以看出,在PP/IFR-2中,大部分阻



a—PP/IFR-2; b—PP/IFR-3; c—PP/IFR-4

图5 PP/IFR-2、PP/IFR-3和PP/IFR-4的SEM照片

燃剂颗粒较均匀地镶嵌在断面上,且裸露在外面的部分与嵌入基体的部分基本相当,颗粒的界面较模糊;阻燃剂断裂发生在颗粒周围的PP上,表现出良好的界面状态。在图5b的PP/IFR-3中,颗粒分布与图5a相似,但有较明显的阻燃剂颗粒脱离基体现象,说明包覆作用力不足。在图5c的PP/IFR-4中,大量的阻燃剂颗粒完全裸露在断面上,且界面十分清晰,表明了阻燃剂与PP为不相容体系,断裂发生在两者的界面上。根据传统的三元共混理论,PP/IFR/(E/VAC)的分散存在3种情况:①E/VAC完全分散于PP中;②E/VAC部分包覆阻燃剂;③E/VAC完全包覆阻燃剂。

在PP/IFR-2中,PP作为连续相,EVA45/50包覆阻燃剂为分散相,由于EVA45/50中乙烯链段部分与PP的物性相近,它和PP分子链中都有相当数量的一CH₂—结构单元,EVA45/50与PP因次甲基链的相容作用而具有相容性,两相界面的亲和性较好,使EVA45/50均匀而稳定地分散在PP基体中。同时,由于EVA45/50分子的侧基—COOCH₃与阻燃剂中的极性基团产生的氢键相吸附,使EVA45/50在阻燃剂颗粒表面形成均匀的胶囊包覆层,达到完全包覆阻燃剂的效果。即形成了防水保护膜,其防潮性最好。

PP/IFR-3的情况比较接近PP/IFR-2,即EVA28/25对阻燃剂粒子的包覆情况较好,但由于EVA28/25的熔体流动速率较小,熔体粘度较低,熔点较高,因此,包覆反应所需温度较高。在210℃包覆条件下,EVA28/25与阻燃剂粒子之间形成了氢键吸附,包覆情况较好,所以PP/IFR-3的防潮性

较好,加之 EVA28/25 的极性比 EVA45/50 小,与 PP 基体相容性好,所以力学性能可得到改善。

在 PP/IFR-4 中,阻燃剂粒子完全裸露在断面上,界面十分清晰。这是因为: EVA18/3 中乙酸乙烯酯(VAC)的含量低,极性基团含量少,分子极性小,与阻燃剂中的极性基团产生氢键相吸附的几率小,所以 EVA18/3 与基体 PP 及阻燃剂的相容性都不好,不能很好地包覆阻燃剂粒子。

4 结论

(1) 未经包覆的 IFR-1 膨胀型阻燃剂,阻燃效果很好,但存在严重的吸潮问题。

(2) 用 E/VAC 包覆膨胀型阻燃剂用于聚丙烯阻燃时,IFR-4 的防潮效果不够理想;IFR-2 的防潮效果最好,但由于其 VAC 含量高,与 PP 的相容性不如 IFR-3,因此其制品的力学性能不如 IFR-3;

另外它的热稳定性比 IFR-3 差,阻燃性也不如 IFR-3。

(3) IFR-2 和 IFR-3 膨胀型阻燃剂无论在防潮性、与聚丙烯的相容性、物理力学性能方面均比未包覆 E/VAC 的 IFR-1 有较大提高,且不析出、不迁移,能起到阻燃、防潮、增韧的作用,解决了困扰多年的 IFR 阻燃聚丙烯的防潮问题。

参考文献

- 1 孟娟. 新型膨胀型聚丙烯阻燃剂的合成及应用研究: [硕士论文]. 北京: 北京理工大学, 1998.
- 2 Marosi G, Ravadits I. Role of migration process in the efficiency of intumescent flame retardant additives in polypropylene. *Fire Retardancy of Polymers*, 2000(2), 325
- 3 欧育湘. 阻燃剂——制造、性能及应用. 北京: 兵器工业出版社, 1997.
- 4 李静辉. E/VAC 的性能与应用. *工程塑料应用*, 2001, 29(2): 25

MICROSTRUCTURE OF POLYPROPYLENE RETARDED BY E/VAC COATING INTUMESCENT FLAME RETARDANT

Lu Xiaomei

Wang Wanli

(Beijing Union University, Beijing 100101, China) (Academy of Building Research, Beijing 100013, China)

ABSTRACT The microstructure of polypropylene (PP) retarded by E/VAC coating intumescent flame retardant (IFR) was studied with SEM. Effects of E/VAC kinds on the microstructure and properties were discussed in detail, and the structure of reactive product was characterized by FT-IR. Experimental results showed that the compatibility between flame retardant and PP could be greatly improved by using this method, and the coated IFR had actions of flame retardance, humidity resistance and toughening.

KEYWORDS E/VAC, coating, intumescent flame retardant, microstructure, humidity resistance, flame retardance, polypropylene

欢迎订阅《2004 年中国工程塑料加工应用技术研讨会论文集》

为推动我国工程塑料加工应用技术进步,中国工程塑料工业协会加工应用专委会于 2004 年 9 月 25 日~30 日在成都召开“2004 年中国工程塑料加工应用技术研讨会”。为配合本次会议,《工程塑料应用》杂志社从会议征集的众多来稿中精选出 88 篇优秀论文,连同 12 篇深受读者欢迎的塑料成型加工实用技术讲座,编辑出版了会议的《论文集》。在这些论文中,既有对行业发展有指导意义的专论、综述,也有反映塑料行业技术前沿的专项研究成果;既有高屋建瓴的理论性分析,又有丰富具体的技术实践。内容涉及工程塑料、改性塑料、加工、应用、测试、设备与模具及市场等方方面面。

这百篇论文,紧密结合科研、生产实际,内容丰富翔实,技术水平较高,集中研讨了全行业人士关心的“热点”、“难点”问题,对塑料行业今后的发展大有裨益。这百篇论文,集中反映了我国塑料行业蓬勃发展的现状,展示了我国工程塑料加工应用领域的高新技术成果。她以丰富的内容、翔实的资料为从事工程塑料研究、生产和教学的同行们提供了一本不可多得的宝贵文集,架起了一座相互交流、共同发展的桥

梁。该《论文集》50 元/册。另我社尚有部分 2003 年、2002 年、2001 年和 2000 年编辑出版的《论文集》,价格优惠,共 120 元。全套论文集 170 元,欢迎广大读者同时订阅。

《2004 年中国工程塑料加工应用技术研讨会论文集》 50 元/册;
《2003 年塑料助剂和塑料加工应用技术研讨会论文集》 45 元/册;
《2002 年中国工程塑料加工应用技术研讨会论文集》 30 元/册;
《2001 年中国工程塑料加工及模具技术研讨会论文集》 25 元/册;
《2000 年中国工程塑料加工应用技术研讨会论文集》 20 元/册。

邮局汇款

收款单位: 山东省济南市 108 信箱杂志社
邮政编码: 250031
电话: 0531-5816706-805, 802 5947355

银行汇款

户名: 中国兵器工业集团第五三研究所
开户银行: 济南市工商银行八一分理处
帐号: 1602001209014424079