

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2021.09.024

非 APP 无卤阻燃 PP / 充油 SEBS 弹性体材料研制

胡志^{1,2}

(1. 重庆科聚孚新材料有限责任公司, 重庆 401332; 2. 中煤科工集团重庆研究院有限公司, 重庆 400037)

摘要:以聚丙烯(PP)/充油氢化苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物(SEBS)弹性体为基体,加入非聚磷酸铵膨胀型无卤阻燃剂 FR-1420 制备得到了无卤阻燃弹性体材料,考察了阻燃剂用量、充油量对 PP/SEBS 材料阻燃性能、力学性能的影响,通过热重(TG)分析研究了材料的热分解行为。结果表明:未充油情况下,阻燃剂 FR-1420 的加入能显著提高 PP/SEBS 弹性体材料的垂直燃烧等级,FR-1420 质量分数达到 20% 时,材料 3.2 mm 样条即可达到 UL 94 V-0 级;白油的加入可以调节材料软硬度,但材料阻燃性能、力学性能降低。TG 分析显示,加入阻燃剂后 PP/SEBS 弹性体材料初始分解温度提前,残炭量增加;加入白油后,材料初始分解温度提前,但不影响材料残炭量。

关键词:聚丙烯/充油氢化苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物;弹性体;无卤阻燃;非 APP

中图分类号: TQ325.1+4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2021)09-0126-04

Preparation of APP-free Halogen-free Flame Retarded PP / Oil-extended SEBS Thermoplastic Elastomer

Hu Zhi^{1,2}

(1. Chongqing Copolyforce New Materials Co., Ltd., Chongqing 401332, China;

2. Chongqing Research Institute Co.Ltd of China Coal Technology & Engineering Group Corporation, Chongqing 400037, China)

Abstract : The flame retardant polypropylene (PP) / oil-extended styrene-ethylene-butylene-styrene (SEBS) was prepared by adding an ammonium polyphosphate (APP)-free intumescent flame retardant FR-1420. The effect of dosage on flame retardance and mechanical properties in PP / SEBS were studied. The thermal behaviors were evaluated by thermogravimetry analysis (TG). The results show that FR-1420 improve the vertical burning test level of PP / SEBS composites. V-0 grade is realized when 20% FR-1420 is added to the 3.2 mm PP / SEBS samples without oil addition. The addition of oil can adjust the hardness of the material, but the flame retardance and mechanical properties of the PP / SEBS reduce. The TG analysis prove that the addition of FR-1420 decrease the initial decomposition temperature but increase the char residue, the addition of oil decrease the initial decomposition temperature, but it does not affect the char residue amount.

Keywords : PP / oil-extended SEBS ; thermoplastic elastomer ; halogen-free ; APP-free

热塑性弹性体(TPE)因其既有传统橡胶的高弹性、耐老化、耐油等特性,同时又具备热塑性塑料易加工成型的特点,近年来发展迅猛,广泛应用于矿山、建筑、汽车等领域^[1-3]。苯乙烯-乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物(SEBS)是一种苯乙烯类TPE,通过选择加氢苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物(SBS)中丁二烯不饱和双键,具有比SBS更好的耐臭氧、抗氧化等性能。实际应用中,一般通过共混加入聚丙烯(PP),以PP/SEBS弹性体的形式使用,以改善SEBS刚性过高、黏度过大及价格过高的问题。

同时根据不同行业需求,也会加入白油、环烷油等软化剂^[4-6]以改善其流动性及软硬度。

PP/SEBS弹性体本身含有苯乙烯、聚烯烃等易燃组分,极限氧指数较低,充油后更容易燃烧,因此在阻燃要求较高的应用场景中,必须对其进行阻燃处理^[7]。通过含溴阻燃剂^[8]、无机阻燃剂^[9]、磷系阻燃剂^[10]等阻燃体系可以使PP/SEBS弹性体材料获得较好的阻燃性,但都存在一定的问題,如溴锑体系的环保问题,无机阻燃体系的添加量过大等。目前膨胀型阻燃剂通过固相成炭机理,在材料表面

通信作者:胡志,博士,副研究员,主要从事煤矿用新型材料以及高分子改性材料的理论与应用研究

收稿日期:2021-07-01

引用格式:胡志.非APP无卤阻燃PP/充油SEBS弹性体材料研制[J].工程塑料应用,2021,49(9):126-129.

Hu Zhi. Preparation of APP-free halogen-free flame retarded PP / oil-extended SEBS thermoplastic elastomer[J]. Engineering Plastics Application, 2021, 49(9):126-129.

产生可以隔热隔氧的炭层,达到阻燃效果的同时,具有低烟低毒的优点,成为目前研发的热点^[11]。传统的膨胀型阻燃剂通常含有聚磷酸铵(APP),存在吸湿性强、耐热温度较低等问题^[12]。

笔者通过添加新型非 APP 膨胀型阻燃剂 FR-1420^[13](焦磷酸哌嗪体系),研究了无卤阻燃 PP / 充油 SEBS 弹性体材料(SEBS 和 PP 质量比为 1 : 1)的阻燃性能及力学性能,通过热重(TG)分析研究了材料的热分解行为。

1 实验部分

1.1 主要原材料

SEBS : YH501,重庆巴陵化工有限公司;

PP : BX3900,韩国 SK 公司;

白油: 50[#],重庆佰仕多化工有限公司;

无卤阻燃剂: FR-1420,重庆科聚孚新材料有限责任公司。

1.2 主要设备及仪器

双螺杆挤出机: TE-35 型,江苏科亚化工装备有限公司;

水平垂直燃烧仪: CZF-2 型,泰思泰克(苏州)检测仪器科技有限公司;

电子万能试验机: CMT-4204 型,深圳新三思材料检测有限公司;

注塑机: SZ-90 型,广东东华机械有限公司;

高速混合机: SHR-10A 型,张家港市曙光机械厂;

TG 分析仪: TGA / DSC1 至尊型,梅特勒-托利多公司;

悬臂梁冲击试验机: ZBC1000 型,深圳新三思材料检测有限公司。

1.3 试样制备

将 SEBS、白油按比例加入高混机中,搅拌 30 min。等充油完全后,再将 PP、阻燃剂 FR-1420 按比例混合均匀后,加入双螺杆挤出机中熔融共混、挤出造粒,挤出机各段温度为 160,170,180,190,200℃,螺杆转速为 120 r/min。将所得粒料在 80℃下干燥 4 h,经注塑机注塑成标准样条后测试使用,注塑温度: 180 ~ 200℃;注射压力: 40 ~ 60 MPa。

1.4 性能测试

垂直燃烧性能按 UL94-2006 进行,样品厚度分别为 3.2 mm 和 1.6 mm。

拉伸强度按 GB / T 1040-2006 测试,拉伸速度

为 50 mm/min。

缺口冲击强度按 GB / T 1043-2008 测试。

邵氏(A)硬度按 GB / T 2411-2008 进行,样品厚度 4 mm。

2 结果与讨论

2.1 无卤阻燃 PP / SEBS 弹性体材料阻燃性能

表 1 列出了无卤阻燃 PP / SEBS 弹性体材料的 UL94 垂直燃烧测试结果。基料 PP / SEBS 中的两种组分均为易燃材料,特别是 SEBS 中的苯乙烯链段在燃烧条件下容易裂解为挥发性可燃组分,而 PP 的极限氧指数约为 17%,属于较难阻燃的高分子材料之一。从垂直燃烧测试中也观察到,基料 1[#]样品第一次点燃后,发生较为剧烈的燃烧现象,火焰一直烧至夹具,垂直燃烧等级为无级(NR)。

表 1 无卤阻燃 PP / SEBS 弹性体材料阻燃性能

样品编号	组分含量			垂直燃烧测试	
	PP / SEBS	白油	FR-1420	3.2 mm	1.6 mm
1 [#]	100	0	0	NR	NR
2 [#]	80	0	20	V-0	NR
3 [#]	70	0	30	V-0	V-0
4 [#]	60	0	40	V-0	V-0
5 [#]	70	10	20	V-0	NR
6 [#]	60	10	30	V-0	NR
7 [#]	50	10	40	V-0	V-0
8 [#]	60	20	20	V-0	NR
9 [#]	50	20	30	V-0	NR
10 [#]	40	20	40	V-0	V-2

由表 1 可知,在未充油的情况下(2[#]~4[#]),阻燃剂 FR-1420 对 PP / SEBS 弹性体材料阻燃性较好,添加 20% (质量分数) 阻燃剂 FR-1420 的 2[#] 样品,其 3.2 mm 样条即可达到 UL94 V-0 级;当阻燃剂含量增加至 30 %,3[#] 样品的 1.6 mm 样条则从 2[#] 的 NR 无级提高至 UL94 V-0 级,试验过程中也观察到随着阻燃剂含量的增加,样品第一次点燃后燃烧时间 t_1 及第二次点燃后燃烧时间 t_2 均明显减小,同时样条表面均产生膨胀型炭层,如图 1 所示。从表 1 可以看出,10% 白油的加入不影响 3.2 mm 样品的垂直燃烧等级(5[#]~7[#]),结果均为 UL94 V-0 级,但在试验过程中观察到 5[#]~7[#] 样品的 t_1 及 t_2 较未加白油的样品增加。同时,对比 3[#] 及 6[#] 样品的 1.6 mm 测试结果,阻燃剂添加量均为 30%,加了白油的 6[#] 样品 1.6 mm 样条垂直燃烧等级则降为了 NR 无级。当白油添加量增加至 20% 后(8[#]~10[#]),3.2 mm 样条垂直燃烧等级均无影响,达到 UL94 V-0 级,1.6 mm 样条阻燃性能降低,燃烧测试发现,不仅 t_1 和 t_2 增加,样条点燃后出现样条拉长,带火

滴落引燃脱脂棉现象,这主要是因为白油加入提高了材料的流动性,在点燃后样条容易受热变软,出现滴落现象。通过样条表面成炭现象,可发现阻燃剂 FR-1420 主要通过“固相成炭”机理^[14]实现阻燃作用,通过阻燃剂的膨胀成炭,在材料表面形成隔热隔氧炭层,实现高分子材料内部可燃物的逸出及外部热源的隔离。

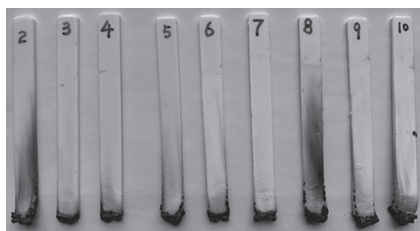


图1 无卤阻燃 PP/SEBS 弹性体材料垂直燃烧测试后样条表面形貌

2.2 无卤阻燃 PP/SEBS 弹性体材料热分解行为

通过 TG 分析可以研究高分子材料在受热情况下分解情况,可以得到初始分解温度、最大热分解温度等参数,是研究高分子材料阻燃机理的重要手段。表 2 为无卤阻燃 PP/SEBS 弹性体材料在氮气氛围下的 TG 数据。

表 2 无卤阻燃 PP/SEBS 弹性体材料热重分析数据

样品编号	初始分解温度 / °C	最大热分解温度 / °C	最大失重速率 / (%·°C ⁻¹)	600°C 质量保持率 / %
1 [#]	399	449	2.17	0.47
2 [#]	385	457	1.85	8.04
3 [#]	367	459	1.54	12.8
4 [#]	353	454	1.25	20.3
5 [#]	330	459	1.49	11.0
6 [#]	323	459	1.41	13.1
7 [#]	324	454	1.26	17.6
8 [#]	311	459	1.21	9.97
9 [#]	310	455	1.17	14.9
10 [#]	305	458	0.91	19.9

图 2 为无卤阻燃 PP/SEBS 弹性体材料不同配方的 TG 及 DTG 曲线。由图 2 可知,氮气气氛下,纯 PP/SEBS 基料初始分解温度(初始分解温度为样品 5% 热失重温度)为 399℃,失重平台主要发生在 400~500℃,最大热分解温度在平台中间 449℃,最大失重速率为 2.17%/°C,失重主要为基料 SEBS, PP 的在惰性气氛下的热分解,600℃ 残炭为 0.47%,说明基料 PP/SEBS 弹性体在高温下基本全部分解可燃性气态产物。

未充油情况下(2[#]~4[#]样品),加入阻燃剂 FR-1420 后,样品初始分解温度随着阻燃剂含量的增加,逐渐降低,600℃ 残炭则随着阻燃剂含量增加而逐渐增大,最大热分解温度和基料 PP/SEBS 相差

不大,主要是基料的热分解。充油情况下(5[#]~10[#]),材料热分解分为两个平台,第一个失重平台发生在 300~400℃,主要是白油和阻燃剂的热分解,第二个失重平台发生在 400~500℃,主要是基料的热分解。最大失重速率随着阻燃剂的增大逐渐降低,说明阻燃剂的加入延缓了材料的分解速度。600℃ 残炭主要和阻燃剂含量有关,白油在高温下完全分解,其含量不影响残炭量。

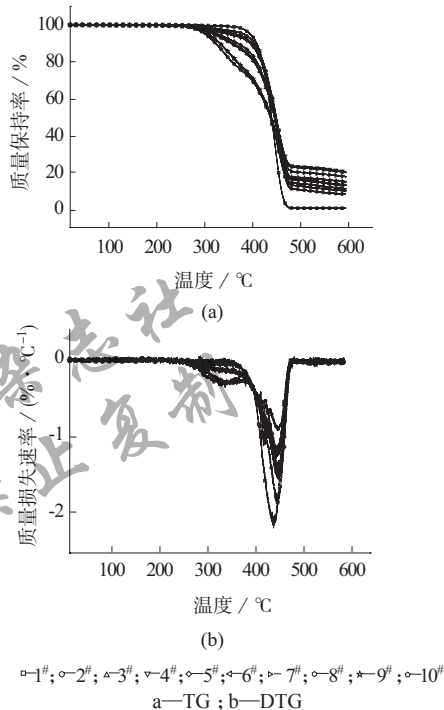


图 2 无卤阻燃 PP/SEBS 在氮气气氛下 TG 及 DTG 曲线

2.3 无卤阻燃 PP/SEBS 弹性体材料力学性能

粉体阻燃剂作为刚性粒子加入会导致材料力学性能的改变,如拉伸强度的降低、冲击强度的降低等;而白油的加入一方面可以调节弹性体材料的软硬度,另一方面对材料的拉伸强度、冲击强度等也有较大影响。表 3 为无卤阻燃 PP/SEBS 弹性体材料不同配方下力学性能数据。

表 3 无卤阻燃 PP/SEBS 弹性体材料力学性能

样品编号	拉伸强度 / MPa	断裂伸长率 / %	缺口冲击强度 / (kJ·m ⁻²)	无缺口冲击强度 / (kJ·m ⁻²)	邵氏(A) 硬度
1 [#]	14.1	332	52.2	46.7	98.0
2 [#]	13.4	330	49.5	42.9	97.8
3 [#]	12.3	333	53.1	39.2	97.8
4 [#]	11.4	333	56.0	31.0	97.5
5 [#]	9.0	336	39.5	35.4	97.0
6 [#]	7.6	344	31.5	31.7	96.3
7 [#]	6.0	305	33.8	31.3	96.3
8 [#]	4.9	220	24.0	26.2	94.8
9 [#]	4.1	116	17.2	19.4	93.0
10 [#]	3.4	102	17.5	18.4	90.8

由表 3 可知,未充油样品(2[#]~4[#])材料的邵氏硬度和基料 PP/SEBS 相比变化不大,阻燃剂 FR-1420 的加入使材料拉伸强度及冲击强度降低;添加 10% 的白油后,材料邵氏硬度下降,同时拉伸强度和冲击强度均出现较大程度的下降,这主要是因为随着白油的加入,基料中弹性体 SEBS 含量相对会降低,同时白油作为小分子软化剂会进入弹性体材料分子链之间,减弱分子间作用力,导致材料拉伸强度及冲击强度等力学性能下降^[15]。

3 结论

(1) 无卤阻燃剂 FR-1420 对 PP/SEBS 弹性体材料具有较好的阻燃效果,加入 20% 的 FR-1420 即可使 3.2 mm 样条达到 UL94 V-0 级;加入白油后,材料阻燃性能下降,白油含量越高,所需阻燃剂添加量越高。

(2) 无卤阻燃剂 FR-1420 加入使 PP/SEBS 弹性体材料初始分解温度提前,残炭量增加,阻燃剂通过固相膨胀成炭的方式起阻燃作用;白油加入后进一步降低了材料初始分解温度,白油高温下完全分解,白油含量不影响材料高温下残炭量。

(3) 无卤阻燃剂 FR-1420 加入后,PP/SEBS 弹性体材料力学性能降低不明显,邵氏硬度无变化;白油加入后材料力学性能下降明显,但可以明显改善材料软硬度。

参考文献

- [1] 王宇韬,张师军,初立秋,等.聚烯烃及其弹性体阻燃及研究进展[J].塑料工业,2020,48(9):1-5.
Wang Yutao, Zhang Shijun, Chu Liqiu, et al. Research progress of flame-retardant polyolefin and polyolefin elastomer[J]. China Plastics Industry, 2020, 48(9):1-5.
- [2] 卢春华,程凤梅,刘泉,等.环烷油填充 EPDM/PP TPV 的性能研究[J].弹性体,2016,26(3):28-32.
Lu Chunhua, Cheng Fengmei, Liu Quan, et al. Preparation of EPDM/PP thermoplastic elastomer modified by naphthenic oil[J]. China Elastomerics, 2016, 26(3):28-32.
- [3] 周登凤,林靖淞,罗煜,等.环烷油对 PP/EPDM 动态硫化热塑性弹性体的影响[J].工程塑料应用,2019,47(2):131-137.
Zhou Dengfeng, Lin Jingsong, Luo Yu, et al. Effects of naphthenic oil on PP/EPDM dynamic vulcanized thermoplastic elastomer[J]. Engineering Plastics Application, 2019, 47(2):131-137.
- [4] 倪卓,林煜豪,郭震,等.SEBs/PP 共混材料的研究及其进展[J].塑料,2020,49(2):99-104.
Ni Zhuo, Lin Yuhao, Guo Zhen, et al. Research and development of SEBS/PP blends[J]. Plastics, 2020, 49(2):99-104.
- [5] 刘永焯,官习鹏,许永昌,等.不同的充油工艺对充油 SEBS 改性 PP 的影响[J].塑料工业,2012,40(11):35-38.
Liu Yongzhuo, Guan Xipeng, Xu Yongchang, et al. Influence of different oil-extended crafts on PP modified by oil-extended SEBS[J]. China Plastics Industry, 2012, 40(11):35-38.
- [6] 刘永焯,官习鹏,许永昌,等.充油 SEBS 改性 PP 性能研究[J].塑料工业,2012,40(3):61-64.
Liu Yongzhuo, Guan Xipeng, Xu Yongchang, et al. Study on property of PP modified by oil-extended SEBS[J]. China Plastics Industry, 2020, 40(3):61-64.
- [7] 倪卓,郭震,陈国浪. SEBS/PP 共混材料阻燃性能及其机理[J].黑龙江科学,2019,10(14):10-13.
Ni Zhuo, Guo Zhen, Chen Guolang. Thermal decomposition kinetics of flame retardant properties of SEBS/PP blends[J]. Heilongjiang Science, 2019, 10(14):10-13.
- [8] 周立新,周伟平,周燎原. SEBS 阻燃技术研究[J].精细化工中间体,2006,36(3):52-54.
Zhou Lixin, Zhou Weiping, Zhou Liaoyuan. A study on flame-retardant technology of SEBS[J]. Fine Chemical Intermediates, 2006, 36(3):52-54.
- [9] 刘述梅,袁俊轩,葛俊静,等. PP-g-MAH 对 SEBS/PP/MH/EG 阻燃复合体系结构与性能的影响[J].塑料工业,2012,40(6):70-73.
Liu Shumei, Yuan Junxuan, Ge Junjing, et al. Influence of PP-g-MAH on the structure and properties of SEBS/PP/MH/EG flame-retardant composites[J]. China Plastics Industry, 2012, 40(6):70-73.
- [10] 张文龙,姜洋,戴亚杰,等. SEBS/SEBS-g-MAH/PP 阻燃复合材料的性能[J].塑料,2018,47(3):20-22.
Zhang Wenlong, Jiang Yang, Dai Yajie, et al. Properties of SEBS/SEBS-g-MAH/PP flame retardant composites[J]. Plastics, 2018, 47(3):20-22.
- [11] Chen Li, Wang Yuzhong. A review on flame retardant technology in China. Part I: development of flame retardants[J]. Polymer for Advanced Technologies, 2010, 21(1):1-26.
- [12] 潘勇军,徐建波,林昌武,等. APP/PER 阻燃 SEBS/PP 共混物的研究[J].塑料工业,2008,36(2):59-61.
Pan Yongjun, Xu Jianbo, Lin Changwu, et al. Study on SEBS/PP blend flame retarded by APP/PER[J]. China Plastics Industry, 2008, 36(2):59-61.
- [13] Hu Zhi, Zhong Zhiqiang, Gong Xiaodi. Flame retardancy, thermal properties, and combustion behaviors of intumescent flame-retardant polypropylene containing (poly)piperazine pyrophosphate and melamine polyphosphate[J]. Polymers for Advanced Technologies, 2020, 31:2 701-2 710.
- [14] Levchik G F, Levchik S V, Lesnikov A I. Mechanisms of action in flame retardant reinforced nylon 6[J]. Polymer Degradation and Stability, 1996, 54:361-363.
- [15] 战双双,苑宾,牟晓娟,等.充油 SEBS/PP 热塑性弹性体的制备及性能研究[J].塑料科技,2015,43(1):46-50.
Zhan Shuangshuang, Yuan Bin, Mou Xiaojuan, et al. Study on properties of oil-extended SEBS/PP thermoplastic elastomer and its preparation[J]. China Plastics Industry, 2015, 43(1):46-50.