

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2016.02.024

GF 对水镁石基阻燃剂阻燃 EVAC 复合材料性能的影响^{*}张宏鹏^{1,2}, 庞洪昌², 朱行坤², 宁桂玲², 冉文生¹, 孙志鹏¹

(1. 新疆维吾尔自治区产品质量监督检验研究院, 乌鲁木齐 830000; 2. 大连理工大学精细化工国家重点实验室, 辽宁大连 116024)

摘要:以水镁石、多聚磷酸、十二胺为原料,通过对水镁石颗粒进行表面改性包覆多聚磷酸胺制备水镁石/多聚磷酸胺复合阻燃剂,并填充到乙烯-乙酸乙烯酯塑料(EVAC)中,进一步与经过预处理的玻璃纤维(GF)混合得到复合阻燃剂阻燃 EVAC/GF 复合材料。通过力学性能测试、热重分析、极限氧指数测试、UL94 测试等表征手段考察了 GF 对复合材料阻燃性能与力学性能的影响。当复合阻燃剂质量分数为 46%、预处理 GF 质量分数为 4%、EVAC 质量分数为 50% 时,复合材料的 LOI 为 29.2%,拉伸强度为 11.93 MPa,断裂伸长率为 310.5%,达到 UL94 V-0 级别。

关键词: 乙烯-乙酸乙烯酯塑料; 水镁石; 玻璃纤维; 力学性能; 阻燃性能

中图分类号: TB383 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2016)02-0120-04

Effects of GF on Properties of EVAC Composites with Brucite-Matrix Flame Retardant

Zhang Hongpeng^{1,2}, Pang Hongchang², Zhu Xingkun², Ning Guiling², Ran Wensheng¹, Sun Zhipeng¹

(1. Xinjiang Uygur Autonomous Region Product Quality Supervision and Inspection Institute, Urumqi 830000, China;

2. State Key Laboratory of Fine Chemicals, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China)

Abstract: Brucite / ammonium polyphosphate complex flame retardant particles were synthesized from brucite, polyphosphoric acid and dodecylamine by layer-by-layer coating method, and filled into ethylene-vinyl acetate plastic (EVAC). Furthermore, pretreated glass fiber (GF) was employed to enhance the mechanical properties by physical mixing with complex flame retardant EVAC composite. The flame-retardant resistance and thermal stability were evaluated by mechanical performance test, thermogravimetry, limiting oxygen index test and UL94 rating test. When the mass fractions of complex flame retardant, pretreated GF, EVAC are 46%, 4%, 50%, the tensile strength, the elongation at break, the LOI are 11.93 MPa, 310.5%, 29.2%, respectively. The composites could reach UL94 V-0 level.

Keywords: ethylene vinyl acetate plastic; brucite; glass fiber; mechanical property; flame retardancy

随着科学技术的发展,高分子材料被广泛地应用于电力、建筑、交通运输及航空航天等领域。但是大部分高分子材料具有火焰传播速度快、热释放速率大、产生的浓烟和有毒气体量大、不易熄灭等特点,对人们的生命财产安全和环境造成巨大危害。因此,研究高分子材料的燃烧特性和阻燃防火技术具有十分重要的意义^[1-5]。

含卤阻燃复合材料由于其在阻燃过程中会产生大量有毒的卤化氢气体而被摒弃使用,从而使得无卤型阻燃复合材料成为研究热点。储量丰富的水镁石主要成分为氢氧化镁,因其具有良好的抑烟性能和环境友好等特点而备受人们关注^[6-8]。但目前存在的主要问题是填充水镁石阻燃剂的复合材料力学性能较差,无法满足实际应用的需要,阻碍了该类材料在高分子行业的发展^[9-11]。笔者所在课题组^[12]前期使用水溶液对水镁石粉进行活化后抽滤,滤饼中残留过多的水,使反应体系中的多聚磷酸过度

分解,影响最终阻燃剂的阻燃效果。为了得到阻燃和力学性能优异的复合材料,笔者在课题组前期提高水镁石阻燃性能和改善与乙烯-乙酸乙烯酯塑料(EVAC)相容性等工作的基础上,对复合阻燃剂的合成工艺进行改进,使用醇和水混合体系作为反应溶剂,能够有效控制反应体系的水含量,提高产品的阻燃性能,并加入玻璃纤维(GF)与复合阻燃剂混合应用于 EVAC 中,提高了 EVAC 复合材料的阻燃和力学性能。

1 实验部分

1.1 主要原材料

水镁石粉:工业级,粒径 5 μm ,丹东兴诺化工科技有限公司;

^{*} 国家自然科学基金项目(21476045),新疆维吾尔自治区产品质量监督检验研究院基金项目(1501)

联系人:庞洪昌,博士,副教授,主要从事微纳米功能材料的研究

收稿日期:2015-11-23

多聚磷酸:分析纯,国药集团化学试剂有限公司;

十二胺:分析纯,天津市光复精细化工研究所;

GF:杭州高科复合材料有限公司;

EVAC:台湾塑胶工业股份有限公司;

γ -氨丙基三乙氧基硅烷:KH-550,广州市中杰化工科技有限公司。

1.2 主要仪器与设备

开炼机:XK型,无锡晨光橡塑机械厂;

密炼机:SU-70B型,常州苏研科技有限公司;

电子拉力试验机:JSL-5000N型,江都市精艺试验机械有限公司;

热重(TG)分析仪:TGA/SDTA 851e型,瑞典梅特勒-托多利公司;

极限氧指数(LOI)测定仪:YG813型,杭州第二纺织机械厂;

水平垂直燃烧测试仪:CZF-5型,北京卓锐仪器设备有限公司。

1.3 试样制备

(1) 复合阻燃剂的制备:配制乙醇与水的混合溶液 600 mL (水含量为 10%),将 100 g 水镁石粉倒入上述溶液中搅拌成浆并球磨 10 min,再将球磨后的溶液倒入高压反应釜中并置于 100℃烘箱中活化 2 h。向装有磁力搅拌的 1000 mL 三口烧瓶中加入活化好的水镁石溶液,置于 70℃水浴锅中,再向烧瓶中加入 32 g 溶于乙醇的多聚磷酸,反应 10 min,随后加入 9 g 溶于乙醇的十二胺,反应 1 h,经循环水真空泵抽滤,用乙醇润洗 3 次,放入 80℃烘箱干燥 12 h,即可得到白色疏松干燥的水镁石/多聚磷酸胺复合阻燃剂(简称复合阻燃剂)。

(2) GF 的预处理:将 3 g GF 放入含有 0.5% KH-550 的水溶液中,超声 10 min,然后放入 80℃烘箱中干燥。

(3) 复合材料的制备:按照表 1 配方称量各种原料,利用密炼机将 EVAC 与复合阻燃剂共混,得到复合阻燃剂阻燃 EVAC 复合材料,再使用开炼机将预处理的 GF 混入复合阻燃剂阻燃 EVAC 复合材料中,得到复合阻燃剂阻燃 EVAC/GF 复合材料。同时制备水镁石阻燃 EVAC 复合材料。用压力成型机压成样片,最后切割成标准试样。混炼温度为 120℃,压片温度为 150℃。

1.4 性能测试与表征

拉伸强度和断裂伸长率按 GB/T 10654-2001

表 1 EVAC 复合材料配方

序号	EVAC	复合阻燃剂	GF	水镁石	%
1	100	0	0	0	
2	50	0	0	50	
3	50	50	0	0	
4	50	49	1	0	
5	50	48	2	0	
6	50	47	3	0	
7	50	46	4	0	

测试,拉伸速率为 200 mm/min。

TG 分析:按 GB/T 27761-2011 测试,空气气氛,温度范围为室温~800℃,升温速率为 10℃/min。

LOI 按 GB/T 2406.2-2009 测试,试样尺寸为 100 mm×6.5 mm×3 mm。

垂直燃烧性能按 UL94-2012 测试。

2 结果与讨论

2.1 拉伸性能

为了研究水镁石类阻燃剂对 EVAC 复合材料力学性能的影响,首先向 EVAC 基体中填充质量分数为 50% 的水镁石原粉样品,结果显示,水镁石阻燃 EVAC 复合材料的拉伸强度为 8.48 MPa,断裂伸长率仅为 128.9%,无法满足电缆护套行业对复合材料力学性能的需求(拉伸强度不低于 9 MPa,断裂伸长率不低于 150%)。这是因为未经处理的无机粉体表面含有大量的羟基,亲水性强,与塑料的相容性差,使得无机粉体在基体中团聚,难以均匀分散,导致拉伸性能降低。

对水镁石表面进行改性,水镁石首先与多聚磷酸进行反应,使得水镁石表面的羟基转变为多聚磷酸的长链,进一步与十二胺发生酸碱反应,使得水镁石表面包覆了一层多聚磷酸胺,增强了粉体与塑料之间的相容性。图 1 为 GF 添加量对复合阻燃剂阻燃 EVAC 复合材料拉伸性能的影响。

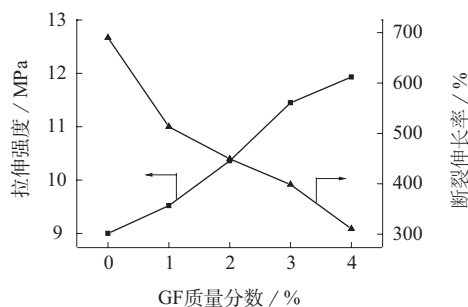


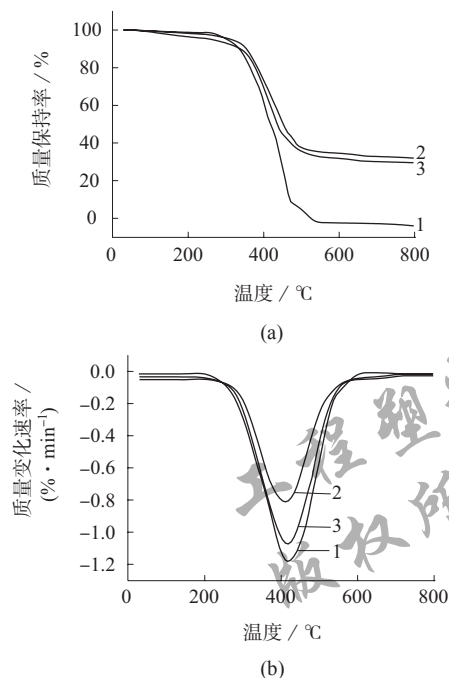
图 1 GF 添加量对复合阻燃剂阻燃 EVAC 复合材料拉伸性能的影响

由图 1 可以看出,当仅加入质量分数为 50% 的复合阻燃剂时,复合材料的拉伸强度由加入水镁石时的 8.48 MPa 增加到 9 MPa,断裂伸长率由加

入水镁石时的 128.9% 增加到 690%。随着 GF 含量的增加,复合阻燃剂阻燃 EVAC/GF 复合材料的拉伸强度显著提高,但断裂伸长率显著下降。当 GF 质量分数为 4% 时,复合材料的拉伸强度达到 11.93 MPa,断裂伸长率达到 310.5%。

2.2 TG 分析

图 2 为纯 EVAC,复合阻燃剂阻燃 EVAC 复合材料及 GF 质量分数为 2% 时,复合阻燃剂阻燃 EVAC/GF 复合材料的 TG 和 DTG 分析曲线,相应的测试数据见表 2。



1—纯 EVAC ; 2—复合阻燃剂阻燃 EVAC 复合材料;
3—复合阻燃剂阻燃 EVAC/GF 复合材料 (GF 质量分数为 2%)
a—TG 曲线; b—DTG 曲线

图 2 纯 EVAC 及其复合材料的 TG 和 DTG 分析曲线

表 2 纯 EVAC 及其复合材料的 TG 和 DTG 数据

材料	$T_{0.1} / ^\circ\text{C}$	$T_{\max} / ^\circ\text{C}$	$R_{\max} / (\% \cdot \text{min}^{-1})$	800℃时的质量保持率/%
纯 EVAC	330	417	1.18	0
复合阻燃剂阻燃 EVAC 复合材料	354	411	0.83	31.98
复合阻燃剂阻燃 EVAC/GF 复合材料	337	418	1.07	29.55

注: GF 质量分数为 2%, $T_{0.1}$ 表示失重 10% 的温度, $T_{\max}$ 表示最大失重温度, $R_{\max}$ 表示最大质量变化速率。

由图 2 和表 2 可以看出,三种复合材料的 TG 和 DTG 曲线基本相似。EVAC 在 280~470℃ 区间发生乙酸乙烯酯分解并释放出乙酸,470℃ 时的热失重率为 88.05%; 在 470~530℃ 区间发生碳主链断裂,在 530℃ 时的炭残余量几乎为零。向 EVAC 中

加入复合阻燃剂后,复合阻燃剂阻燃 EVAC 复合材料的热失重主要集中在 291~346℃ 和 346~544℃ 两个阶段,346℃ 时的热失重率为 5.6%。这是由于包覆到粉体表面的多聚磷酸十二胺分解产生的。544℃ 时的热失重率为 60%,是水镁石粉体与表面未分解完的多聚磷酸十二胺的热分解产生的。复合阻燃剂阻燃 EVAC 复合材料分解 10% 时的温度为 354℃,比纯 EVAC 提高 24℃。这是因为复合阻燃剂在燃烧时形成的炭层对材料的热降解有一定的抑制作用,进而提高了材料的热稳定性。同时还可以看出, EVAC 的最大质量变化速率为 1.18%/min,所对应温度为 417℃; 加入复合阻燃剂后,复合阻燃剂阻燃 EVAC 复合材料的最大质量变化速率降低为 0.83%/min。这可能是因为加入复合阻燃剂后,促进了炭层的形成。当升温至 800℃ 时,质量保持率为 31.98%。当向复合阻燃剂阻燃 EVAC 复合材料中加入 GF 后,复合材料在 418℃ 时达到最大质量变化速率,为 1.07%/min,比纯 EVAC 的有所降低,800℃ 时的质量保持率为 29.55%。

2.3 阻燃性能

表 3 给出纯 EVAC 及其复合材料的 LOI 和垂直燃烧性能。

表 3 纯 EVAC 及其复合材料的 LOI 和垂直燃烧性能

序号	LOI/%	是否有熔滴点燃脱脂棉	UL94 等级
1	19.5	是	
2	24.5	是	
3	33.5	否	V-0
4	32.3	否	V-0
5	31.5	否	V-0
6	30.8	否	V-0
7	29.2	否	V-0

从表 3 可以看出,纯 EVAC 的 LOI 仅为 19.5%,且有熔滴点燃脱脂棉; 向 EVAC 中添加 50% 的水镁石粉后,水镁石阻燃 EVAC 复合材料的 LOI 提升到 24.5%,仍然有熔滴产生,无法满足阻燃的需求。向 EVAC 中加入 50% 复合阻燃剂后,复合阻燃剂阻燃 EVAC 复合材料的 LOI 达到 33.5%,且无熔滴产生,样条点燃后迅速熄灭,达到 UL94 V-0 级别。随着 GF 的加入,复合阻燃剂阻燃 EVAC/GF 复合材料的 LOI 略有下降,但复合材料均达到了阻燃的要求。当 GF 质量分数为 4% 时,复合材料的 LOI 达到 29.2%,仍然满足阻燃的需求。这是因为复合阻燃剂的质量分数均在 45% 以上,保证了复合材料燃烧后无滴落物,达到了 UL94 V-0 级别,体现了很好的阻燃性能。

3 结论

利用逐层包覆的方法制备出水镁石 / 多聚磷酸胺复合阻燃剂,与经过预处理的 GF 混合后填充到 EVAC 中,制备了阻燃和力学性能优异的 EVAC 复合材料。当复合阻燃剂的质量分数为 46%、预处理的 GF 质量分数为 4%、EVAC 质量分数为 50% 时,复合材料的 LOI 为 29.2%,UL94 测试为 V-0 级,拉伸强度为 11.93 MPa,断裂伸长率为 310.5%,满足使用要求。

参考文献

- [1] Doğan M, Bayramlı E. Effect of boron phosphate on the mechanical, thermal and fire retardant properties of polypropylene and polyamide-6 fibers[J]. *Fibers and Polymers*, 2013, 14(10):1 595–1 601.
- [2] 邓前军,张五一,陈东初,等. 氮磷反应型阻燃剂的合成及其阻燃聚氨酯的性能[J]. *工程塑料应用*, 2014, 42(6):88–92.
Deng Qianjun, Zhang Wuyi, Chen Dongchu, et al. Synthesis of reactive flame retardant containing nitrogen and phosphorus and its flame retardancy to polyurethane[J]. *Engineering Plastics Application*, 2014, 42(6):88–92.
- [3] Feng Caimin, Zhang Yi, Liu Siwei, et al. Synergistic effects of 4A zeolite on the flame retardant properties and thermal stability of a novel halogen-free PP / IFR composite[J]. *Polymers for Advanced Technologies*, 2013, 24(5):478–486.
- [4] Zou Huan, Sun Jun, Gu Xiaoyu, et al. Preparation and characterization of flame retardant and low smoke releasing oil-resistant EVA / NBR blends[J]. *Chinese Journal of Polymer Science*, 2015, 33(4):554–563.
- [5] Chen Jinyu, Ratera I, Ogletree D F, et al. Atomic force microscopy study of beta-substituted-T7 oligothiophene films on mica:Mechanical properties and humidity-dependent phases[J]. *Langmuir*, 2005, 21(3):1 080–1 085.
- [6] Cárdenas M Á, Basurto F C, García-López D, et al. Mechanical and fire retardant properties of EVA / clay / ATH nanocomposites:Effect of functionalization of organoclay nanofillers[J]. *Polymer Bulletin*, 2013, 70(8):2 169–2 179.
- [7] Ye Lei, Miao Yueying, Yan Hong, et al. The synergistic effects of boroxo siloxanes with magnesium hydroxide in halogen-free flame retardant EVA / MH blends[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2013, 98(4):868–874.
- [8] 杨莉,李秀云,廖德添,等. 磷-硅阻燃剂协效氢氧化镁无卤阻燃 EVA 的研究[J]. *中国塑料*, 2012(6):87–90.
Yang Li, Li Xiuyun, Liao Detian, et al. Synergistic effects of phosphorus-silicon flame retardant with magnesium hydroxide in halogen-free flame retarded EVA[J]. *China Plastics*, 2012(6):87–90.
- [9] Matusinovic Z, Wilkie C A. Fire retardancy and morphology of layered double hydroxide nanocomposites:A review[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, 22(36):18 701–18 704.
- [10] 张清辉,郑水林,张强,等. 氢氧化镁 / 氢氧化铝复合阻燃剂的制备及其在 EVA 材料中的应用[J]. *北京科技大学学报*, 2007(10):1 027–1 030.
Zhang Qinghui, Zheng Shuilin, Zhang Qiang, et al. Preparation and application of Mg(OH)₂-coated Al(OH)₃ composite flame retardant[J]. *Journal of University of Science and Technology Beijing*, 2007(10):1 027–1 030.
- [11] Bai Gang, Guo Chuigen, Li Liping. Synergistic effect of intumescent flame retardant and expandable graphite on mechanical and flame-retardant properties of wood flour-polypropylene composites[J]. *Construction and Building Materials*, 2014, 50:148–153.
- [12] Wang Xuesong, Pang Hongchang, Chen Wendan, et al. Nanoengineering core / shell structured brucite @ polyphosphate @ amine hybrid system for enhanced flame retardant properties[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2013, 98(12):2 609–2 616.

全球聚丙烯需求年均增速将高于 5%

海湾石化和化工协会(GPCA)于2016年1月13日发布的报告称,由于挤出加工需求的强劲增长,全球聚丙烯需求的年均增长率预计高达5%。(中国聚合物网)

薄膜与挤出机制造商 Integrated 增加新生产线

薄膜和挤出机制造商 Integrated Packaging Films 正计划投资 300 万美元来扩大其安大略省埃尔德工厂的产能。

总裁 Bill Mechar 表示,公司希望缩短交期,并且正在在不同的市场做调研。

据 Mechar 估计,公司开设第三条挤压线来加工原始或者循环利用的聚对苯二甲酸乙二酯(PET)和聚丙烯(PP)。第四条产线将于明年3月投产,将提高13 607 t的综合年产能,是扩张前的2倍。

Integrated 最近在庆祝其 19 年的业务,将用其多余的产能提高在热成型市场的地位并生产 PET 片。Mechar 表示,

现在公司在制造卷材,但是将来生产线将增加一台压片机来生产单片。(中塑在线)

“新生代”服装塑料垃圾造

服装原材料除了棉、毛、皮、涤纶等,还有什么?塑料垃圾。总部在西班牙马德里的服装公司 Ecoalf 回收利用塑料瓶、渔网、轮胎等废旧物品生产外套、马夹、背包等“新生代”服饰,大受市场欢迎。Ecoalf 与 200 艘渔船签订合同,让他们无偿帮助收集海上垃圾,公司老板哈维尔·戈耶内切说,别人眼中那都是垃圾,在他看来全是原材料。仅两个月,公司就收到 2 t 塑料垃圾和 2 t 其它垃圾。废塑料经整理、煮沸、分类,撕成小碎片,再分解成纤维,就可用来生产服饰了。2015 年, Ecoalf 用回收垃圾制成的“新生代”服饰成功进驻英国伦敦的哈罗德、美国纽约的布卢明代尔。这家只有 18 名员工的公司 2015 年年产值达到 480 万美元(约合 3 072 万元人民币)。(工程塑料网)