

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2015.04.022

YY-503 在无卤阻燃 PPE/SEBS 共混体系中的应用*

阳范文¹, 谭铭浩¹, 张良¹, 徐克谋²

(1. 广州医科大学生物医学工程系, 广州 511436; 2. 广州源泰合成材料有限公司, 广州 510665)

摘要:系统研究了多功能粉体改性剂 YY-503 对无卤阻燃聚苯醚(PPE)/苯乙烯-乙烯/丁烯-苯乙烯嵌段共聚物(SEBS)共混体系拉伸性能、弯曲性能、加工流变性能、表面光泽度、白度和阻燃性能的影响。随着 YY-503 用量的增加,共混体系的拉伸强度、断裂伸长率、弯曲强度和弯曲弹性模量均呈现先增加后减小的变化趋势,其最大值分别为 40.8 MPa, 46.8%, 62.8 MPa 和 2281 MPa;共混体系的缺口冲击强度和表面光泽度随 YY-503 用量的增加逐步增大;共混体系的熔体黏度较高,YY-503 的加入能延长塑化时间,但降低熔体黏度效果不理想;白度测试结果表明,当 YY-503 质量分数为 1% 时,共混体系的 L 值比与未添加时提高 5.9%;当 YY-503 质量分数为 0.5%~1% 时,共混体系的阻燃等级达到 V-0 级。当 YY-503 质量分数为 1% 时,无卤阻燃 PPE/SEBS 共混体系具有良好的综合性能和较高的性价比。

关键词:聚苯醚;弹性体;改性剂;无卤阻燃剂

中图分类号: TB324, TQ334

文献标识码: A

文章编号: 1001-3539(2015)04-0109-05

Applications of YY-503 in Halogen-Free Flame Retardant PPE/SEBS Blends

Yang Fanwen¹, Tan Minghao¹, Zhang Liang¹, Xu Kemou²

(1. Department of Biomedical Engineering, Guangzhou Medical University, Guangzhou 511436, China;

2. Guangzhou Yuantai Synthetic Material Co. Ltd., Guangzhou 510665, China)

Abstract: The effect of multifunctional powder modifier YY-503 on tensile properties, blending properties, processing rheological properties, surface gloss, whiteness and flame retardant properties of halogen-free flame retardant poly(phenylene ether)(PPE)/styrene ethylene-butylene styrene block copolymer(SEBS) blends were studied. With increase of YY-503 content, the tensile strength, elongation at break, blending strength and blending modulus of elasticity of PPE/SEBS blends first increase, then decrease. The maximum value are 40.8 MPa, 46.8%, 62.8 MPa and 2281 MPa respectively. Notched impact strength and surface gloss of PPE/SEBS blends gradually increase when the content of YY-503 increases. The melt viscosities of PPE/SEBS blends is high. The plastic time of PPE/SEBS blends can be increased by adding YY-503, while the melt viscosities of PPE/SEBS blends can not be decreased. Comparing to the blend without YY-503, L value of PPE/SEBS blends is improved 5.9% when the mass fraction of YY-503 is 1%. When the mass fraction of YY-503 is 0.5% to 1%, the flame retardant properties of PPE/SEBS blends can meet V-0 standard. When the mass fraction of YY-503 is 1%, halogen-free flame retardant PPE/SEBS blend has good comprehensive performance and high ratio of performance and price.

Keywords: poly(phenylene ether); elastomer; modifier; halogen-free flame retardant

普通高分子材料大多数可燃、容易引发火灾,在应用过程中存在着极大的安全隐患,严重威胁人们的生命和财产安全^[1]。传统聚氯乙烯(PVC)制备的电线电缆包覆材料含有大量的增塑剂和卤素,燃烧时释放出大量烟雾和毒气,对人体健康危害较大,严重时使人窒息死亡^[2-3]。随着欧盟 RoHs 指令的颁布实施和人们环保意识的加强, PVC 电缆料的应用日益受限。开发新型耐高温柔性无卤阻燃电缆料是防止和减少火灾事故的战略性措施之一,具有重要的理论价值和实际意义。

聚苯醚(PPE)的化学名称为聚 2,6-二甲基-1,4-苯醚,是一种主链上含有苯环的非极性线型高分子材料,具有良好的力学性能、耐热性能和阻燃性能等^[4-5]。将其与热塑性弹性体[如苯乙烯-丁二烯-苯乙烯三嵌段共聚物(SBS)或(苯乙烯-乙烯/丁

* 广东省科技厅产学研资助项目(2013B090500034),广州医科大学 2014~2016 年度本科教学质量与教学改革——卓越人才培养项目资助项目

联系人: 阳范文,教授,博士,主要从事生物医用高分子材料研究

收稿日期: 2015-01-12

烯-苯乙烯嵌段共聚物)(SEBS)等]共混制备的复合材料,在保持较高耐热温度的同时可提高材料的柔韧性,较好地解决了传统无卤线材在阻燃、质软、耐高温、环境友好等性能之间的平衡难题^[6-8]。然而,由于PPE主链上含有苯环结构,加上无卤阻燃剂如氢氧化镁需要较高的添加量才能获得良好的阻燃效果,该体系存在熔体黏度较高、外观容易产生缺陷和成型加工困难等不足。因此,如何降低熔体黏度、提高材料的表面光泽度,是制备上述材料需要解决的关键问题之一。

为了达到上述目的,最经济可行的方案是添加润滑改性剂。然而,硬脂酸锌等普通润滑剂在PPE无卤阻燃体系中应用不理想:一是其耐热温度低于250℃,而PPE的加工温度为260~280℃,两者加工温度不匹配;二是上述润滑剂对无卤阻燃剂如氢氧化镁、氢氧化铝的表面改性效果不佳,无卤阻燃剂分散不均匀,表面容易产生缺陷并影响阻燃效果。因此,必须选择耐热温度高,具备偶联、分散和增容等多功能的改性剂才能满足上述要求。

YY-503是广州源泰合成材料有限公司针对高温共混改性体系研发的一种多功能粉体改性剂,分子结构中含有反应活性基团如—OH, —COOH等和极性基团如—CONH—, —COO—等,耐热温度可达300℃,是一种集润滑、偶联、分散和增容于一体的多功能改性剂。笔者将YY-503应用于无卤阻燃PPE/SEBS共混体系,系统研究其用量对共混体系的拉伸性能、弯曲性能、表面光泽度、白度和阻燃性能等的影响,为高性能无卤阻燃PPE弹性体材料的应用提供理论基础。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PPE:蓝星化工新材料股份有限公司;

SEBS:台橡股份有限公司;

多功能改性剂:YY-503,广州源泰合成材料有限公司;

无卤阻燃剂:间苯二酚双(二苯基磷酸酯)、超细氢氧化镁,市售;

抗氧剂:1010,168,市售。

1.2 主要仪器与设备

双螺杆挤出机:SHT-40型, $L/D=40$,南京橡塑机械厂有限公司;

注塑机:HTB80型,宁波海天机械有限公司;

万能试验机:CMT40204(20 KN)型,深圳新三

思材料检测有限公司;

表面光泽度计:Micro-TRI-Gloss 4430型,德国BYK Gardner公司;

水平垂直燃烧测试仪:FZ-5401型,东莞市瀚阳电子仪器有限公司;

转矩流变仪:ROTI-55/20型,广州普同实验分析设备有限公司;

电脑测色仪:Color Eye 7000A型,日本X-rite公司。

1.3 试样制备

将PPE,SEBS及阻燃剂、抗氧剂、YY-503等组分按照表1配方进行称量,混合3~5 min。然后采用双螺杆挤出机进行熔融共混,挤出机的温度设定为:下料口250℃、第1区260℃、第2~4区270℃、第5~8区260℃、模头250℃,螺杆转速400 r/min。拉条、水冷切粒,制得无卤阻燃PPE/SEBS共混体系颗粒。

表1 无卤阻燃PPE/SEBS共混体系配方设计

材料	配方编号					%
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]	
PPE	40	40	40	40	40	
SEBS	18	18	18	18	18	
间苯二酚双(二苯基磷酸酯)	12	12	12	12	12	
超细氢氧化镁	25	25	25	25	25	
硫酸钡	4.6	4.1	3.6	2.6	1.6	
抗氧剂 1010	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	
抗氧剂 168	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	
YY-503	0	0.5	1	2	3	

将上述颗粒在80℃条件下干燥3~4 h,然后采用注塑机在260℃下注塑标准测试试样。

1.4 性能测试

拉伸性能按GB/T 1040-2006测试,拉伸速率为50 mm/min;

弯曲性能按GB/T 9341-2008测试,弯曲速率为2 mm/min;

缺口冲击强度按GB/T 1843-2008测试,温度为23℃;

表面光泽度按GB/T 8807-1988测试,选择60°角测试样板的光泽度;

流变性能:测试温度为250℃,时间为300 s;

热稳定性能:测试温度范围为50~650℃,升温速率为20℃/min;

白度:按照GB/T 7921-2008测试色板的 L^* 值(明度),其值越大,色泽越亮,颜色越白(浅)。色板尺寸为80 mm×50 mm×2 mm;

阻燃性能按 GB/T 2408-2008 中的垂直法进行测试。

2 结果与讨论

2.1 YY-503 用量对无卤阻燃 PPE/SEBS 共混体系拉伸性能的影响

YY-503 用量对无卤阻燃 PPE/SEBS 共混体系拉伸性能的影响如图 1 所示。

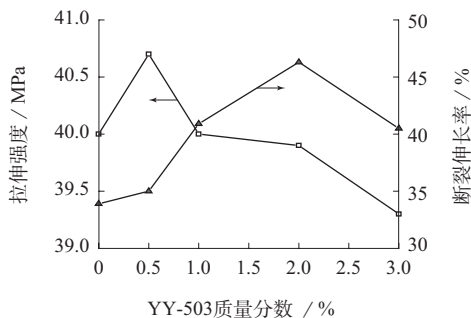


图 1 YY-503 用量对无卤阻燃 PPE/SEBS 共混体系拉伸性能的影响

由图 1 可以看出,随着 YY-503 用量的增加,无卤阻燃 PPE/SEBS 共混体系的拉伸强度和断裂伸长率均呈现先增加后减小的变化趋势。当 YY-503 质量分数为 0.5% 时,共混体系的拉伸强度达到最大值,为 40.8 MPa;当 YY-503 质量分数为 2% 时,共混体系的断裂伸长率达到最大值,为 46.8%。

YY-503 是一种具有偶联、润滑和增容功能的改性剂,其含有反应活性官能团(如 $-\text{COOH}$)能与氢氧化镁阻燃剂的羟基发生反应,非极性长链与 PPE, SEBS 具有一定的相容性,从而提高阻燃剂与高分子基体的界面作用力,使共混体系的拉伸强度和断裂伸长率得以提高。当 YY-503 质量分数达到 0.5% 时,能充分包覆氢氧化镁;再增加 YY-503 的用量,多余的 YY-503 将产生增塑效应,故拉伸强度反而下降。当 YY-503 质量分数达到 2% 时,YY-503 具有的偶联和增容功能,使氢氧化镁与高分子基体的相容性改善、界面结合力提高及材料内部的微观缺陷减少达到最佳效果。

2.2 YY-503 用量对无卤阻燃 PPE/SEBS 共混体系弯曲性能的影响

YY-503 用量对无卤阻燃 PPE/SEBS 共混体系弯曲性能的影响如图 2 所示。

由图 2 可以看出,随着 YY-503 用量的增加,无卤阻燃 PPE/SEBS 共混体系的弯曲强度和弯曲弹性模量也呈现先增加后降低的变化趋势。当 YY-503 质量分数为 0.5% 时,共混体系的弯曲强度

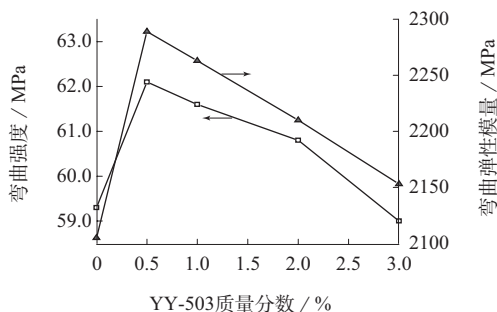


图 2 YY-503 用量对无卤阻燃 PPE/SEBS 共混体系弯曲性能的影响

和弯曲弹性模量均达到最大值,分别为 62.8 MPa 和 2281 MPa;继续增加 YY-503 用量,共混体系的弯曲强度和弯曲弹性模量反而降低。

材料的弯曲性能表征其抵抗外界弯曲应力的能力,当 YY-503 质量分数为 0.5% 时,恰好完全能有效覆盖无机组分表面,产生了良好的偶联和增容效应,提高了氢氧化镁、填料和高分子基体的界面作用力,故弯曲强度和弯曲弹性模量达到最大值。进一步增加 YY-503 用量时,由于 YY-503 产生增塑效应,材料抵抗外力能力下降,故弯曲强度和弯曲弹性模量随之降低。

2.3 YY-503 用量对无卤阻燃 PPE/SEBS 共混体系缺口冲击强度的影响

YY-503 用量对无卤阻燃 PPE/SEBS 共混体系缺口冲击强度的影响如图 3 所示。

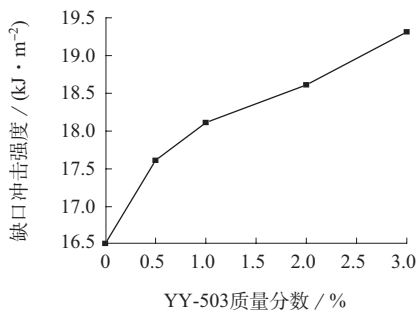


图 3 YY-503 用量对无卤阻燃 PPE/SEBS 共混体系缺口冲击强度的影响

由图 3 可以看出,随着 YY-503 用量的增加,无卤阻燃 PPE/SEBS 共混体系的缺口冲击强度逐步增大。未添加 YY-503 时,共混体系的缺口冲击强度为 16.5 kJ/m²;当 YY-503 质量分数为 0.5% 时,共混体系的缺口冲击强度为 17.6 kJ/m²;当 YY-503 质量分数为 3% 时,共混体系的缺口冲击强度为 19.3 kJ/m²,比未添加 YY-503 时提高约 17%。

YY-503 的偶联和增容效应提高了阻燃剂、填

料与高分子基材的界面结合力,与材料中添加的SEBS弹性体产生协同效应。当YY-503质量分数为0.5%时,共混体系的拉伸强度、弯曲强度达到最大值,证实了YY-503的加入产生了良好的偶联和增容效果;继续提高YY-503的用量,多余的YY-503可能分布在高分子基体之间,使链段的活动能力增大,材料抵抗冲击载荷的能力提高,冲击强度增大。

2.4 YY-503用量对无卤阻燃PPE/SEBS共混体系表面光泽度的影响

YY-503用量对无卤阻燃PPE/SEBS共混体系表面光泽度的影响如图4所示。

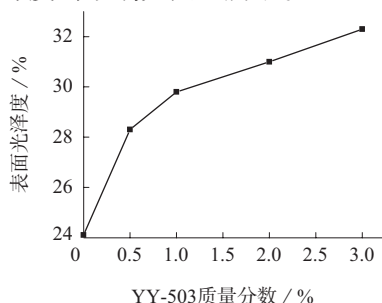


图4 YY-503用量对无卤阻燃PPE/SEBS共混体系表面光泽度的影响

由图4可以看出,随着YY-503用量的增加,无卤阻燃PPE/SEBS共混体系的表面光泽度呈上升趋势。当YY-503质量分数为1%时,共混体系的表面光泽度为28.5%,比未添加时的24%提高约19%;当YY-503质量分数超过1.5%时,共混体系的表面光泽度继续增加,但增加幅度变缓,说明YY-503的加入可改善制品的外观效果。

YY-503的加入,一是提高了阻燃剂、无机填料与高分子基体之间的相容性,组分之间的结合效应改善,从而可提高共混体系的表面光泽度;二是当其质量分数超过0.5%时,将产生增塑润滑效应,一方面降低了高分子链段之间的内部摩擦力,另一方面减小了注塑成型过程中材料与模具的摩擦阻力,故共混体系的表面光泽度增大。YY-503用量越大,增塑效应越强,故共混体系的表面光泽度越大。

2.5 YY-503用量对无卤阻燃PPE/SEBS共混体系加工流变性能的影响

YY-503用量对无卤阻燃PPE/SEBS共混体系加工流变性能的影响见表2。

由表2可以看出,当共混体系中YY-503的质量分数为0.5%时,共混体系的平衡扭矩比未添加

表2 YY-503用量对无卤阻燃PPE/SEBS共混体系加工流变性能的影响

项目	YY-503 质量分数 / %				
	0	0.5	1	2	3
平衡扭矩 / (N·m)	26.4	24.6	26.3	26.3	26.8
最大扭矩塑化时间 / s	44.0	45.1	47.4	48.5	51.6

时降低约6.8%;当YY-503质量分数超过1%时,平衡扭矩与未添加时相当。其原因可能是平衡扭矩取决于润滑功能和偶联增容功能的此消彼长所致。YY-503的润滑特性降低共混体系的熔体黏度,然而由于其对氢氧化镁的偶联和增容,使氢氧化镁和高分子基体之间的相互作用增强,导致共混体系的黏度增大,这两种效应的最终结果表现为其对熔体强度的降低作用不明显。

比较不同配方的最大扭矩峰对应的塑化时间可知,随着YY-503用量的增加,共混体系的塑化时间增加,当YY-503的质量分数为1%时,比未添加时延长了3.4 s。说明YY-503的加入降低了从加料到熔融塑化过程中的摩擦阻力,避免了熔融塑化阶段剪切力太大引起氢氧化镁等阻燃剂分解的问题,对改善共混体系的加工性能有利。

2.6 YY-503用量对无卤阻燃PPE/SEBS共混体系白度的影响

YY-503用量对无卤阻燃PPE/SEBS共混体系白度的影响见表3。

表3 YY-503用量对无卤阻燃PPE/SEBS共混体系白度的影响

项目	YY-503 质量分数 / %				
	0	0.5	1	2	3
L值	82.6	85.3	87.5	87.9	87.6

从表3可知,添加YY-503后,无卤阻燃PPE/SEBS共混体系的L值比未添加时有明显提高,说明加入YY-503确实降低了共混体系的剪切力,对于保持材料的稳定性有利。其原因在于,YY-503降低了从加料到熔融塑化过程中的摩擦阻力,克服了熔融塑化阶段剪切力太大引起氢氧化镁等阻燃剂分解的问题,避免熔融加工过程中共混体系内部局部温度过高引起材料降解和黄变的问题。当YY-503质量分数为1%时,L值较未添加YY-503时提高5.9%;进一步增加YY-503的用量,L值变化不大。

2.7 YY-503用量对无卤阻燃PPE/SEBS共混体系阻燃性能的影响

YY-503用量对无卤阻燃PPE/SEBS共混体系阻燃性能的影响见表4。

从表4可知,当添加YY-503的质量分数为

表 4 YY-503 用量对无卤阻燃 PPE/SEBS 共混体系阻燃性能的影响

项目	YY-503 质量分数 / %				
	0	0.5	1	2	3
UL94 阻燃等级	V-2	V-0	V-0	V-1	V-2

0.5%~1% 时,无卤阻燃 PPE/SEBS 共混体系的阻燃等级可达 V-0 级;添加 YY-503 质量分数为 2% 时,共混体系的阻燃等级为 V-1 级;而未添加 YY-503 和添加 YY-503 质量分数为 3% 时,共混体系的阻燃等级只能达到 V-2 级。

当共混体系中未添加 YY-503 时,可能由于体系中的氢氧化镁分散不太理想,存在团聚或分散不均匀的问题,无法达到最佳的阻燃效果;添加 YY-503 质量分数为 0.5%~1% 时,YY-503 极性链段的羧基和羟基等活性基团能与氢氧化镁发生反应,并包覆在其表面,YY-503 的非极性链段与高分子基材具有较好的相容性,提高了氢氧化镁与高分子基材间的界面相容性,避免了氢氧化镁团聚或分散不均匀的问题,体系中的氢氧化镁以较小的粒径均匀分散在分子基材中,达到良好的阻燃效果,故阻燃性能最好;当添加 YY-503 的质量分数超过 2% 时,从共混体系拉伸强度和弯曲强度分析结果可知,其用量过多,增塑效应增强,体系的黏度降低过大,对氢氧化镁的分散和阻燃产生不利影响,导致阻燃性能变差。

3 结论

(1) 随着 YY-503 用量的增加,无卤阻燃 PPE/SEBS 共混体系的拉伸强度和断裂伸长率呈现先增加后减小的变化趋势,当 YY-503 质量分数分别为 0.5%,2% 时,共混体系的拉伸强度、断裂伸长率分别达到最大值。

(2) 随着 YY-503 用量的增加,共混体系的弯曲强度和弯曲弹性模量呈现先增加后减小的变化规律,当 YY-503 质量分数为 0.5% 时,共混体系的弯曲强度和弯曲弹性模量达到最大值。

(3) 随着 YY-503 用量的增加,共混体系的缺口冲击强度和表面光泽度逐渐增大。

(4) 共混体系的熔体黏度较高,YY-503 的加入能延长塑化时间,避免熔融塑化阶段剪切力太大引起阻燃剂分解,但熔体黏度下降不明显。

(5) 当 YY-503 质量分数为 1% 时,共混体系的 L 值比未添加时提高 5.9% 说明 YY-503 可降低熔融共混过程中的摩擦力,避免体系剪切力过大引发的组分降解和颜色黄变等问题。

(6) 当 YY-503 质量分数为 0.5%~1% 时,其能对氢氧化镁阻燃剂进行充分包覆,提高两相之间的界面相容性,避免氢氧化镁团聚或分散不均匀,使共混体系获得理想的阻燃效果。

(7) 综合考虑力学性能、表面光泽度和阻燃性能等可知,当 YY-503 质量分数为 1% 时,无卤阻燃 PPE/SEBS 共混体系具有良好的综合性能和较高的性价比。

参考文献

- [1] 林斌,张子男,张洪斌. 热塑性弹性体的无卤阻燃研究进展 [J]. 中国塑料,2013,27(4):1-6.
Lin Bin, Zhang Zinan, Zhang Hongbin. Advances on the research of halogen-free flame retardant thermoplastic elastomers[J]. China Plastics,2013,27(4):1-6.
- [2] 吴涛,张建耀,张维龙,等. 电线电缆用阻燃热塑性弹性体的研究应用进展 [J]. 弹性体,2008,18(5):66-69.
Wu Tao, Zhang Jianyao, Zhang Weilong, et al. Progress in study and application of flame retardant thermoplastic elastomers applied to wires and cables[J]. China Elastomerics,2008,18(5):66-69.
- [3] 陈海婷,冯震,周赞斌. 无卤阻燃苯乙烯类热塑性弹性体研究应用进展 [J]. 化工新型材料,2011,39(4):43-46.
Chen Haiting, Feng Zhen, Zhou Zanbin. Advances on the research and application of halogen-free flame retardant polystyrene thermoplastic elastomer[J]. New Chemical Materials,2011,39(4):43-46.
- [4] 蒋智杰. 聚苯醚/弹性体复合材料的制备及性能 [D]. 广州:华南理工大学,2013.
Jiang Zhijie. Preparation and properties of polyphenylene oxide / elastomer composite[D]. Guangzhou:South China University of Technology,2013.
- [5] 李爱英,常杰云. 聚苯醚改性的研究进展与应用 [J]. 工程塑料应用,2011,39(2):96-99.
Li Aiyong, Chang Jieyun. Progress and application in modification of PPE[J]. Engineering Plastics Application,2011,39(2):96-99.
- [6] Li Jianxiong, Chan Chiming. Phase structure and mechanical properties of modified poly(phenylene oxide)with high fluidity[J]. Polymers for Advanced Technologies,2012,23(4):803-809.
- [7] 李培国,王辉,杜娟. 补强和未填充聚亚苯基醚基 TPE 的可持续性 [J]. 橡胶参考资料,2012(4):39-42.
Li Peiguo, Wang Hui, Du Juan. Sustainability of reinforcement and unfilled polyphenylene ether-based TPE[J]. Rubber References,2012(4):39-42.
- [8] Nerkar M, Bandyopadhyay S, Kamalakaran R, et al. Recycling of poly(phenylene ether) blends[J]. Journal of Applied Polymer Science,2011,120(5):2921-2927.