

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2013.04.022

OMMT 对 EVAC / 无卤阻燃共聚聚酯性能的影响

郑明嘉¹,周浩²,雷小均¹,胡兵¹,苏俊业¹

(1. 绵阳东方特种工程塑料有限公司,四川绵阳 621000 ;

2. 四川省非金属复合与功能材料重点实验室—省部共建国家重点实验室培育基地,西南科技大学,四川绵阳 621010)

摘要:以纳米有机蒙脱土(OMMT)作为乙烯-乙酸乙烯酯共聚物(EVAC)/无卤阻燃共聚聚酯(P-PET)共混物的改性剂,采用熔融挤出共混法制备了 EVAC/P-PET 共混合金。通过力学性能、差示扫描量热法(DSC)、熔体流动速率(MFR)、极限氧指数(LOI)、热失重分析(TGA)等手段,研究了 OMMT 对共混合金性能的影响。结果表明,OMMT 提高了共混合金的综合性能,当 EVAC/P-PET/OMMT 配比为 70/30/3 时,拉伸强度和断裂伸长率比不含 OMMT 的体系分别提高了 63.7% 和 38.1%,同时改善了共混合金的结晶性能。MFR 分析表明,OMMT 的加入降低了共混合金的熔体流动性能。LOI 和 TGA 表明,OMMT 的加入提高了共混合金的阻燃性和热稳定性。

关键词:纳米有机蒙脱土;乙烯-乙酸乙烯酯共聚物;无卤阻燃共聚聚酯;共混合金;性能

中图分类号:TQ325.5 **文献标识码:**A **文章编号:**1001-3539(2013)04-0089-04

Effect of OMMT on Properties of EVAC / Halogen-Free Flame Retardant Copolyester

Zheng Mingjia¹, Zhou Hao², Lei Xiaojun¹, Hu Bing¹, Su Junye¹

(1. Mianyang Dongfang Specialty Engineering Plastic Co., Ltd, Mianyang 621000, China ; 2. China State Key Laboratory Cultivation Base for Nonmetal Composites and Functional Materials, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, China)

Abstract : Ethylene-vinylacetate (EVAC) / halogen-free flame retardant copolyester (P-PET) alloy was prepared with organic montmorillonite (OMMT) as a modifier during melt extrusion. The effect of OMMT on properties of EVAC / P-PET blends was evaluated by mechanical property test, differential scanning calorimetry (DSC), melt flow rate (MFR), limited oxygen index (LOI) and thermogravimetric analysis (TGA). The result show that OMMT improve the overall performance of the blend, when EVAC / P-PET / OMMT is 70 / 30 / 3, the tensile strength and elongation at break are increased by 63.7% and 38.1% respectively based on neat blends, crystallization properties of the blends are also improved. The MFR analysis show that the addition of OMMT reduce the melt flow properties of the blends. LOI and TGA indicate that adding OMMT improve the flame retardant property and thermostability of the alloy.

Keywords : organic montmorillonite ; ethylene-vinylacetate ; halogen-free flame retardant copolyester ; blends ; properties

乙烯-乙酸乙烯酯共聚物(EVAC)是一种具有良好的加工性能、抗撕裂性能、电气性能、耐化学药品性能和耐应力开裂性能的热塑性弹性体,且与无机和有机阻燃剂有良好的相容性,因此在阻燃电缆材料中作为基体树脂被大量使用。但是, EVAC 也存在耐热性能差、易燃等问题^[1,2]。无卤阻燃共聚聚酯是一种新近合成的含磷聚对苯二甲酸乙二酯(P-PET),氧指数达 42%,其薄膜制品燃烧等级可达 UL94 V-0 级,具有优异的力学强度、抗冲击性、阻隔性、耐化学溶剂性以及极好的透明度等优点^[3,4]。缺点与聚对苯二甲酸乙二酯(PET)一样,结晶速率较慢,成型周期过长^[5]。将 EVAC 和 P-PET 共混合金化,可望实现二者的性能互补,以扩大 EVAC 的应

用范围。

EVAC 和 P-PET 在分子结构上存在巨大差异,热力学研究表明二者是不相容体系。若将 EVAC 和 P-PET 直接熔融挤出共混,所制得的合金材料性能并不理想。为提高共混合金的综合性能,加入第三组分是行之有效的方法。

笔者采用添加纳米有机蒙脱土(OMMT)来改善共混合金的性能,考察其对合金材料的力学性能、结晶性、熔体流动性能、阻燃性能和热稳定性的影响,为后期应用开发提供依据。

联系人:郑明嘉,博士,主要从事塑料成型加工及聚合物共混改性研究

收稿日期:2013-02-06

1 实验部分

1.1 原材料

EVAC: 2803, VA 质量分数为 28%, 熔体流动速率 (MFR) 为 3.0 g/10 min., 法国 Arkema 公司;

P-PET: D980-1, 特性粘度 $[\eta]$ 为 0.678 dL/g, 四川东材科技集团股份有限公司;

OMMT: I44P, 平均粒径为 16~20 nm, 美国 Nanocor 公司。

1.2 仪器及设备

同向啮合双螺杆配混挤出机: SJSH-30 型 (L/D 为 36/1), 南京橡塑机械厂;

实验高速混合机: SHR 型, 江苏省张家港市振新塑料机械厂;

微机控制电子万能试验机: RG T-10 型, 深圳市瑞格尔仪器有限公司;

差示扫描量热 (DSC) 仪: Pyris 6 型, 德国耐驰仪器公司;

MFR 仪: XNR-450A 型, 长春第二材料试验机厂;

极限氧指数 (LOI) 测定仪: M606B 型, 青岛山纺仪器有限公司;

同步热分析仪: SDT Q600 型, 美国 TA 仪器公司。

1.3 试样制备

实验前将 P-PET 颗粒在 100℃ 真空条件下干燥 24 h, EVAC 粒料在 60℃ 真空干燥 24 h。按一定配比称取 EVAC, P-PET, OMMT, 充分混合后在同向双螺杆挤出机中熔融挤出造粒, 挤出机各段温度依次为: 150, 200, 200, 190, 190, 190℃, 机头温度 190℃, 螺杆转速 100 r/min。造粒后所得共混物在 60℃ 真空条件下干燥 12 h 后制备出试样, 静置 24 h 后进行性能测试。试样中组分配比为: EVAC/P-PET(90/10, 80/20, 70/30, 60/40, 50/50); EVAC/PET/OMMT(70/30/1, 70/30/2, 70/30/3, 70/30/4, 70/30/5)。

2 结果与讨论

2.1 力学性能分析

(1)P-PET 含量对 EVAC/P-PET 共混合金力学性能的影响。

表 1 为不同配比 EVAC/P-PET 共混合金的力学性能。由表 1 可以看出, 随着 P-PET 含量的增加, 共混物的拉伸强度和断裂伸长率快速下降。这是因为 EVAC 与 P-PET 形成的共混物为热力学不相

容体系, 且结晶能力和黏度相差过大, 二者为完全相分离形式。共混物中 P-PET 含量越高, 在连续相 EVAC 中的分散越不均匀, 分散相粒径越离散, 从而降低了共混合金的力学性能。前期研究发现 P-PET 含量越高, 共混合金阻燃性能越好, 当含量为 30% 时, 氧指数从纯 EVAC 的 16% 上升到 21%。从提高阻燃性能和保持一定力学性能的角度考虑, 本实验选择 EVAC/P-PET(70/30) 为主要研究对象。

表 1 不同配比 EVAC/P-PET 共混合金的力学性能

EVAC/P-PET	拉伸强度/MPa	断裂伸长率/%
90/10	21.7	1411.0
80/20	13.5	1190.4
70/30	7.6	767.4
60/40	6.1	699.0
50/50	3.1	441.2

(2)OMMT 用量对 EVAC/P-PET 合金力学性能的影响。

OMMT 含量对 EVAC/P-PET 合金力学性能的影响, 结果如图 1 所示。

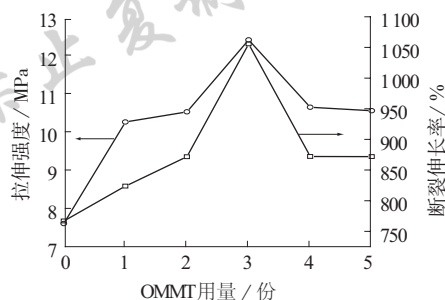


图 1 OMMT 用量对共混合金拉伸强度和断裂伸长率的影响

从图 1 可以看出, 添加 OMMT 后共混合金的力学性能较未添加的共混合金有明显提高。随着 OMMT 用量的增加, 共混合金的力学性能逐渐提高, 当 OMMT 用量为 3 份时, 拉伸强度和断裂伸长率达到最大值, 分别为 12.5 MPa 和 1059.8%, 较未添加 OMMT 的共混合金提高了 63.7% 和 38.1%。但是当 OMMT 用量大于 3 份时, 力学性能反而呈现下降趋势。OMMT 是层状材料, 填充进聚合物后, 一般都能够有效提高材料刚性, 对伸长率和韧性则负面影响较多。本实验中拉伸强度和断裂伸长率的提高是因为 OMMT 的加入使连续相的黏度大幅提高, 加之片状 OMMT 本身微观上的切割摩擦作用, 使得共混物内部的剪切分散作用大大加强, 促进了 P-PET 在 EVAC 中的分散。至于 OMMT 用量超过 3 份后拉伸性能的下降, 一方面与 OMMT 发生团聚有关, 另一方面也是 OMMT 使材料刚性增加导致的结果。

2.2 DSC 分析

研究发现^[6],晶核形成速率和晶粒生长速率的提高有利于提高聚合物的结晶速率。而 OMMT 作为无机成核剂显著改善 PET 的结晶性能已经得到证实^[7]。图 2 为添加不同用量的 OMMT 所制备的 EVAC/P-PET 共混合金的 DSC 升温曲线。其中 P-PET 组分的热转变温度数据列于表 2 中。

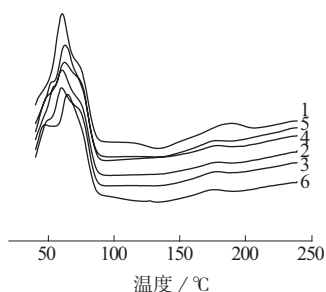


图 2 EVAC/P-PET 共混体系的 DSC 曲线

表 2 共混合金中 P-PET 的热转变温度数据

试样编号	EVAC/P-PET/OMMT	$T_g/^\circ\text{C}$	$T_{cc}/^\circ\text{C}$	$\Delta T_{cc}/^\circ\text{C}$	$T_m/^\circ\text{C}$
1	70/30/0	49.8	137.5	87.7	182.9
2	73/30/1	51.6	145.2	83.6	179.3
3	70/30/2	55.9	143.4	87.5	177.2
4	70/30/3	56.6	143.2	86.6	176.8
5	70/30/4	55.1	142.5	87.4	175.1
6	70/30/5	58.2	140.1	81.9	174.7

聚合物在玻璃化转变温度(T_g)以上的冷结晶难易程度可以用过热程度 ΔT_{cc} (冷结晶温度 T_{cc} 与 T_g 之差)来评价。 ΔT_{cc} 值越小,表示在 T_g 以下较低的温度就可以结晶,即易于结晶。从图 2 升温曲线及表 2 数据可以看出,添加 OMMT 后, EVAC/P-PET 共混合金的 ΔT_{cc} 都有所降低,这表明在低温区 OMMT 起到成核剂的作用,加快了 P-PET 的结晶速率。从表 2 数据中还发现,共混合金的熔融温度 T_m 随着 OMMT 含量的增加呈现下降趋势,这主要是由于 P-PET 形成的晶体较小,且结构不够完善所致。 ΔT_{cc} 随着蒙脱土含量增加时下降程度的不规律性,也可能与此有关。

2.3 熔体流动性能分析

MFR 是聚合物加工中表征熔体流动特性和材料可加工性的一个重要指标,在工业上常采用它来表示熔体黏度的相对值。流动性好, MFR 大;流动性差, MFR 小。图 3 所示为 OMMT 用量对共混合金 MFR 的影响。

由图 3 可知,随着 OMMT 用量从零增加到 3 份,共混合金的 MFR 逐渐降低,共混物熔体流动性逐步下降。OMMT 用量超过 3 份后,曲线发生转折,

MFR 变化甚微。这反映出 OMMT 的用量达到 3 份以上时,增加部分多以团聚形式存在,因此对流动性的影响变弱。对于注塑、挤出等不同的加工方式,应合理选择 OMMT 用量,以满足对材料流动性的不同要求。

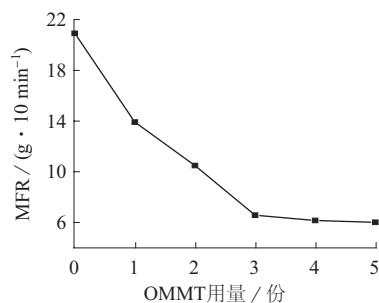


图 3 OMMT 用量对共混合金 MFR 的影响

2.4 阻燃性分析

图 4 所示为 OMMT 用量对共混合金阻燃性的影响。从图 4 可以看出,添加 OMMT 的共混合金的氧指数提高,且随着 OMMT 用量的增加逐渐上升。一般认为,氧指数 $<22\%$ 属于易燃材料,氧指数在 $22\% \sim 27\%$ 之间属可燃材料,氧指数 $>27\%$ 属难燃材料。由图 4 可见,随着 OMMT 用量的增加,共混合金已经从可燃材料逐渐变为难燃材料,阻燃等级明显提升。这主要是因为 OMMT 在聚合物燃烧时硅酸盐片层会富集到燃烧表面,形成比聚合物基体中分布密度更大的层状硅酸盐分布区。燃烧后基体的残留物与这些层状硅酸盐片层紧密结合在一起,形成具有“硅-炭”结构的多层致密阻隔层,起到隔氧、隔热以及阻止内部可燃挥发物向燃烧表面迁移的作用,延缓、阻止燃烧进行^[8]。

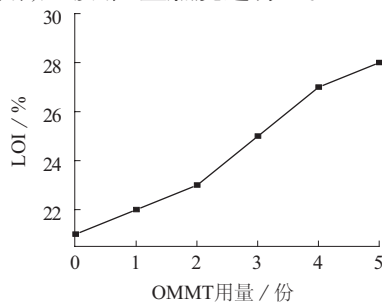


图 4 OMMT 用量对共混合金 LOI 的影响

2.5 热重分析

图 5 为 OMMT 用量对共混合金热稳定性的影响。由图 5 可知,添加 OMMT 后共混合金的热分解起始温度明显提高,且随 OMMT 用量的增加呈现上升趋势。观察 450°C 以后的曲线可以发现,含有 OMMT 共混合金的残炭量高于不含 OMMT 的

共混合金, OMMT 用量越高, 残炭量越大。这是由于 OMMT 的片层结构能够阻止共混合金分解时产生的小分子的运动和挥发, 同时也降低了外界氧气向共混合金内部扩散的速度, 使得片层中间的 EVAC 和 P-PET 不易发生热分解, 所以共混合金的热分解温度和残炭量提高。这一结果也印证了氧指数的分析结论, 可见 OMMT 的加入提高了共混合金的热稳定性^[9]。

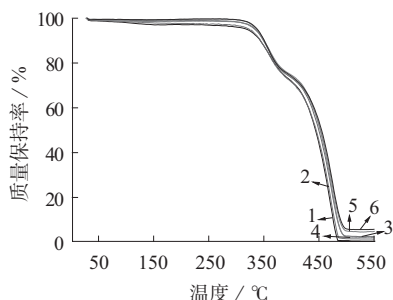


图5 OMMT 用量对共混合金热稳定性的影响

3 结论

(1) P-PET 含量越大, EVAC/P-PET 共混合金的力学性能越差; 添加改性剂 OMMT 后共混合金力学性能明显改善, 其中 OMMT 用量为 3 份时, 力学性能最优。

(2) OMMT 起到成核剂的作用, 加快了 EVAC/P-PET 共混合金中 P-PET 的结晶速率。

(3) EVAC/P-PET 共混合金中 OMMT 的用量越大, 共混合金的 MFR 越低, 当 OMMT 用量超过 3 份时, MFR 变化不大。

(4) 加入 OMMT 可明显提高 EVAC/P-PET 共混合金的阻燃性和热稳定性, 添加量越大, 阻燃性和热稳定性越好。

(5) 添加 OMMT 3 份可使 EVAC/P-PET 共混合金材料获得最佳综合性能。

参考文献

- [1] 陈树国, 禹海洋, 王如寅, 等. EVA 无卤阻燃材料的研究进展 [J]. 中国塑料, 2008, 22(4): 13-20.
Chen Shuguo, Yu Haiyang, Wang Ruyin, et al. Research progress of halogen-free flame-retardants in ethylene-vinyl acetate

塑料太阳能电池研究获得突破

瑞士电子与微技术中心 (CSEM) 巴西公司日前宣布, 他们在“塑料”太阳能电池研究上获得突破, 以有机聚合物替代单晶硅制造太阳能电池的技术已进入商业开发阶段。

所谓“塑料”太阳能电池, 就是将可发生光电效应的有机聚合物薄膜, 印在碳基板上并连接成为电池组。

与传统单晶硅太阳能电池相比, “塑料”太阳能电池具有轻巧、廉价的显著特点, 并且生产过程中污染较小。

copolymer[J]. China Plastics, 2008, 22(4): 13-20.

- [2] Chen Xuming, Zhong Hua, Jia Lanqin, et al. Effect of the content of EVA on the dispersing status and properties of polyesteramide/EVA blend [J]. International Journal of Adhesion & Adhesives, 2001, 21: 221-226.
- [3] 陈俊, 刘正英, 黄锐, 等. PET 改性研究进展 [J]. 中国塑料, 2003, 17(6): 20-25.
Chen Jun, Liu Zhengying, Huang Rui, et al. Advances in studies of modification of PET [J]. China Plastics, 2003, 17(6): 20-25.
- [4] Chen Huipeng, Pyda Marek, Cebe Peggy. Non-isothermal crystallization of PET/PLA blends [J]. Thermochimica Acta, 2009, 492: 61-66.
- [5] 史学涛, 张广成, 项士新, 等. 成核剂对 PET 结晶行为的影响 [J]. 材料科学与工程学报, 2005, 23(3): 397-400.
Shi Xuetao, Zhang Guangcheng, Xiang Shixin, et al. Studies on the effect of nucleating agents to the crystallization behavior of PET [J]. Journal of Materials Science & Engineering, 2005, 23(3): 397-400.
- [6] 陈汉周, 刘钦甫, 赵庆章, 等. 改性黏土对 PET 纳米复合材料结晶性能的影响 [J]. 中国矿业大学学报, 2007, 36(5): 701-706.
Chen Hanzhou, Liu Qinfu, Zhao Qingzhang, et al. Effects of modified clay on the crystallization property of PET/Clay nanocomposites [J]. Journal of China University of Mining & Technology, 2007, 36(5): 701-706.
- [7] 徐锦龙, 李伯耿, 李乃祥, 等. PET/有机蒙脱土纳米复合材料等温结晶动力学过程研究 [J]. 高分子材料科学与工程, 2002, 18(6): 149-152.
Xu Jinlong, Li Bogeng, Li Naixiang, et al. Kinetics of isothermal crystallization for PET/montmorillonite nanocomposites [J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2002, 18(6): 149-152.
- [8] 刘玲, 赖学军. PP/EVA/OMMT 纳米复合材料及其阻燃材料的动态燃烧行为 [J]. 高分子通报, 2010(5): 44-49.
Liu Ling, Lai Xuejun. Dynamic combustion behaviors of PP/EVA/OMMT and its flame retarded nanocomposites [J]. Polymer Bulletin, 2010(5): 44-49.
- [9] 李培耀, 宋国君, 杨晓宇, 等. 溴化丁基橡胶/有机蒙脱土纳米复合材料的制备和性能研究 [J]. 现代化工, 2010, 30(9): 59-63.
Li Peiyao, Song Guojun, Yang Xiaoyu, et al. Preparation and properties of bromobutyl rubber/organophilic montmorillonite nanocomposites [J]. Modern Chemical Industry, 2010, 30(9): 59-63.

据“美洲大地”网站报道, 虽然欧美国家已开发出类似技术, 但发电功率小, 只适用于给手机等小型电器供电。

CSEM 巴西公司技术人员表示, 他们的新技术可制造较大面积的“塑料”太阳能电池板, 以满足普通家庭用电需求。如果在建筑顶棚等开阔空间安装这种太阳能电池板, 发电规模将非常可观。CSEM 巴西公司称, “塑料”太阳能电池的成本远远低于传统的太阳能电池, 因而已投入到商业开发阶段, 同时希望引进私人企业的参与和投资。 (工程塑料网)