

核壳型纳米粒子填充 PP-EVA 及阻燃材料的动态燃烧行为

刘 玲^{1*}, 王秀丽¹, 赖学军², 谢华理²

(1. 肇庆学院化学化工学院, 肇庆 526061; 2. 华南理工大学材料科学与工程学院, 广州 510640)

摘要:利用锥形量热仪(CONE)和热重分析(TGA),并结合极限氧指数(LOI)和 UL-94 垂直燃烧测试方法对核(PSt/OMMT)-壳(PBA)结构纳米复合粒子(CSN)填充聚丙烯(PP)-乙烯-醋酸乙烯酯共聚物(EVA)复合材料及加入无卤复配阻燃剂制备的 PP-EVA/CSN/聚磷酸铵(APP)/层状氢氧化镁铝(LDH)复合阻燃材料的阻燃性能及热降解行为进行了研究。结果表明,添加 10%(wt) CSN 可以提高 PP-EVA 复合材料的阻燃性能,且 PP-EVA 复合体系燃烧时的热释放速率、有效燃烧热减少,热稳定性增强。CSN 与 APP/LDH 产生阻燃协同作用,使复合阻燃材料的阻燃性能、热稳定性进一步提高。

关键词:核壳复合材料; 聚丙烯; 乙烯-醋酸乙烯酯共聚物; 阻燃; 燃烧行为

随着材料科学对阻燃剂的要求日趋提高,发展对环境友好的无卤、无磷、无毒、低烟的清洁型阻燃剂及其阻燃材料已成为必然。层状硅酸盐纳米阻燃复合材料是一类新型清洁、无卤、低烟、不易燃的材料,极少量的加入即能显著提高高分子材料的阻燃性能,改善热性能,但实际使用过程中存在热稳定性低、黏土含量不能过高以及纳米有机黏土不能用于加工温度较高的工程塑料等问题。基于核壳高分子复合粒子的可操作性、稳定性和可控性赋予其许多独特的优良品质^[1~5]。本工作采用原位复合技术,合理设计与制备了以聚苯乙烯/有机蒙脱土(polystyrene/organophilic montmorillonite, PSt/OMMT)为核,聚丙烯酸正丁酯[poly(butyl acrylate), PBA]为壳的纳米复合材料(core-shell structured nanocomposite, CSN)并将其应用在聚丙烯(polypropylene, PP)中,以期改善和提高 PP 基体及加入无卤复配阻燃剂制备的阻燃 PP 的阻燃性能和热稳定性,为高聚物阻燃方面的应用和研究提供一个新的思路和尝试。

乙烯-醋酸乙烯酯共聚物(EVA)作为 PP 的改性剂可以获得加工性、耐应力开裂性及抗冲性较好的材料。本文采用 PP-EVA 复合体系(质量比 9:1),通过与核壳型(PSt/OMMT)/PBA 复合纳米粒子熔融共混来实现材料的增容与功能化。同时以 PP-EVA/CSN 为基材,复配无卤阻燃剂聚磷酸铵(APP)与层状氢氧化镁铝(LDH),制备了复合阻燃材料。通过热重分析(TGA)、锥形量热仪(CONE)分别研究了 PP-EVA/CSN 复合材料及其阻燃材料的热降解行为及燃烧性能,并与极限氧指数(LOI)和垂直燃烧法进行了对比研究。

1 实验部分

1.1 原材料

PP: T30S, 天津石化公司产品; EVA: VA 含量 18%, 北京燕山石化公司产品; OMMT: 牌号 i. 44P, 改性剂为氯化双十八烷基二甲基铵, 比表面积 15~20 m²/g, 美国 Nanocor 公司; APP: 深圳市宏泰基实业有限公司; LDH: 自制。

1.2 CSN 的制备

加入一定量复合乳化剂 SDS 和 OP-10、蒸馏水, 水浴加热至 50~60℃, 当乳化剂完全溶解后加入核单体 St 20.0 g 和 3% 核单体质量的 AA, 使单体预乳化 30~40 min, 得到预乳化的核单体。若将核单体 St

10.14028/j.cnki.1003-3726.2017.02.010

收稿: 2016-04-24; 修回: 2016-11-19;

基金项目: 广东省教育厅科技创新项目(2013KJCX0194)资助;

* 通讯作者简介: 刘玲(1967—), 女, 理学硕士, E-mail: lingliu0813@163.com.

换成壳单体 BA 10.0g,一定量 SDS、OP-10 和 AA,制备过程同上,可得到预乳化的壳单体。

将 3.0g OMMT 和蒸馏水加入到三口烧瓶中,高速搅拌 0.5h,搅拌升温至 60℃,依次加入 20%核单体预乳液和 30%引发剂 KPS 水溶液,当没有单体冷凝回流时,用两个滴液漏斗缓慢滴入剩余核单体预乳液和 KPS 溶液,控制搅拌速度 250r/min,大约 2h 滴加完毕。保持水浴温度 75℃,继续反应 1h,制得 (PSt/OMMT)种子乳液。在含有种子乳液的三口烧瓶中加入 KPS 水溶液,用恒压滴液漏斗缓慢滴加壳单体预乳液,严格控制滴加速度,进行饥饿态加料,使其在 2h 内滴完,投料完毕后,保温恒速反应 0.5h,缓慢升温至 80℃,反应 1h 后,降温至室温,出料。用 65℃热水洗涤,经氯化钾破乳,抽滤、干燥、粉碎,可得核(PSt/OMMT)-壳(PBA)结构复合纳米粒子,即 CSN 粒子^[6]。

1.3 CSN 填充 PP-EVA 的制备

将开放式热炼机(型号 XKR-160A,广东湛江机械厂)升温至 170℃加入 PP,待其熔融包辊后,依次加入 EVA、CSN 和阻燃剂混炼约 20min,平板硫化机(型号 XLB-D,浙江湖州宏图机械有限公司)上 180℃热压 5min 后继续冷压 10min 出片,制得试样,用万能制样机(型号 HY-W,河北承德试验机厂)分别裁制 8cm×1cm×4cm、12.5cm×1.3cm×0.3cm 和 10cm×10cm×0.4cm 的样品,分别用于测定 LOI、UL-94 垂直燃烧和进行锥形量热仪实验。实验编号及配方如表 1 所示。

表 1 试样编号及配方
Table 1 Sample code and compositions

试样编号	配方/g
PE ₀	PP-EVA=160(144:16)
PE ₁	PP-EVA/CSN=160(144:16):20
PE ₂	PP-EVA/APP/LDH=126(114:12):45:9
PE ₃	PP-EVA/CSN/APP/LDH=126(114:12):20:45:9

1.4 测试与表征

采用英国 FTT 公司生产的 FTA-SC48 氧指数仪按照 GB/T 2406-1993 测试极限氧指数(LOI);采用英国 FTT 公司生产的 UL94-SC50 垂直燃烧测定仪按照 FMVSS 302/ZSO 3095 测试 UL-94 垂直燃烧;采用英国 FTT 公司生产的锥形量热仪(Cone Calorimeter,简称 CONE,型号 SC60)按照 ISO5660 标准进行锥形量热分析,将试样底部和边缘用铝箔包裹并水平放置在用品盘上。在 35kW/m² 热辐射功率下对试样进行系统地研究,实验数据由锥形量热仪的专用软件,配合 EXCEL 软件对实验数据进行数据分析和处理。热降解行为采用日本岛津公司 DTG-60H 热重分析仪,N₂ 气氛,升温速率 20℃/min,升温范围为 30℃~700℃。

2 结果与讨论

2.1 热降解行为

利用 TGA 和 DTGA 对 PP-EVA/CSN 复合材料及其阻燃材料的热降解性能进行了研究,结果见图 1,表 2 为对应的热分析数据。结合图 1 和表 2 可以看出,PE₀~PE₃ 4 种材料在氮气中的热降解主要集中在 300~500℃之间,并且只有一个热分解阶段。单独添加 CSN 时,复合材料的初始分解温度($T_{5\%}$)有所降低、最大热分解速率所对应温度($T_{\max}$)变化不大,但 500℃、600℃时的残炭率(char residue)均比 PE₀有所提高,说明 CSN 的存在有利于体系高温残留量的增多,这主要归因于 OMMT 的存在。对于 PE₂ 而言,APP/LDH 的加入可以有效降低聚合物的 $T_{5\%}$,且 $T_{\max}$ 稍有提高;将 CSN 与 APP/LDH 复配后, $T_{5\%}$ 降低和 $T_{\max}$ 提高表现得更为明显,但热分解速率峰值(见图 2b)逐渐降低,说明其热分解速率下降,而且 500℃、600℃时的残炭率显著提高,分别为 24.5%(wt)、17.1%(wt),说明 CSN 与 APP/LDH 复配后有

利于复合材料的热稳定性提高。这主要归因于 CSN 中的 OMMT 和 LDH 复配后可以有效促进较多 APP 参与成炭过程,进而提高材料在脱水炭化过程中体系的成炭率并使高温阶段炭层增多^[7]。

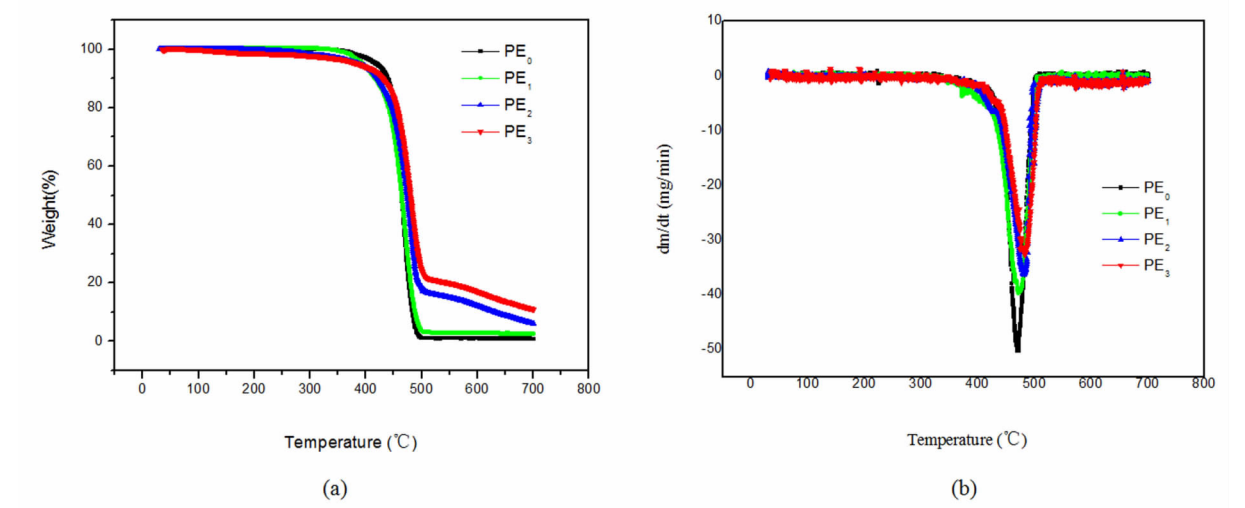


图 1 试样 PE₀~PE₃ 的 TGA 曲线(a)和 DTGA 曲线(b)曲线
Figure 1 TGA curves(a) and DTGA curves(b) of of sample PE₀~PE₃

表 2 试样 PE₀~PE₃ 的热稳定性分析数据
Table 2 Thermal stability data of sample PE₀~PE₃

试样	$T_5\%/^{\circ}\text{C}$	$T_{\max}/^{\circ}\text{C}$	残炭率/%	
			500℃	600℃
PE ₀	419.44	470.84	1.2	1.0
PE ₁	394.69	472.12	3.7	2.8
PE ₂	390.67	478.33	18.6	12.2
PE ₃	386.29	480.88	24.5	17.1

2.2 阻燃性能

试样 PE₀~PE₃ 的 LOI 及 UL-94 垂直燃烧测试结果见表 3。

表 3 试样 PE₀~PE₃ LOI 和 UL-94 垂直燃烧测试结果
Table 3 Results of LOI and UL-94 vertical burning test with specimen PE₀~PE₃

试样	LOI/%	UL-94 垂直燃烧测试
PE ₀	19.0±0.6%	无
PE ₁	20.5±1.2%	无
PE ₂	24.6±1.5%	V-1
PE ₃	25.7±0.8%	V-1

从表 3 可知,CSN 的加入有助于提高 PP-EVA 复合体系的阻燃性能,LOI 从 19.0%提高到 20.5%,UL-94 垂直燃烧实验虽然两者均不能达到阻燃级别,但是燃烧行为还是存在一定差异,PE₀ 比较容易点燃,燃烧时熔滴严重,而 PE₁ 点燃要困难一些,燃烧时熔滴也相应减少,并且较好的保持了试样原有的形状。对于 PE₂ 和 PE₃ 复合阻燃材料而言,当 PP-EVA 质量保持不变,在 PE₂ 体系中加入 CSN,其氧指数比未加 CSN 提高了 1.1%,且两者燃烧性能虽均为 V-1 级,但 PE₃ 燃烧时熔滴较少,且有明显炭层形成,

而 PE₂ 微量成炭,熔滴相对较多。说明 CSN 的加入对于 PE₂ 体系有一定的隔热效果。

2.3 动态燃烧性能

在热辐射功率为 35 kW/m² 下试样 PE₀~PE₃ 的锥形量热数据见表 4,热释放过程见图 2。

表 4 试样 PE₀~PE₃ 的锥形量热数据
Table 4 Cone calorimetric data of sample PE₀~PE₃

试样	PE ₀	PE ₁	PE ₂	PE ₃
TTI (s)	47	32	28	19
PHRR (kW•m ⁻²)	601.4	559.2	375.8	339.9
AHRR(kW•m ⁻²)	227.2	214.6	162.3	140.8
THR (MJ•m ⁻²)	147.7	145.2	120.7	117.2
av-EHC (MJ•kg ⁻¹)	45.9	40.8	38.1	34.9
TTF (s)	468	492	696	810
av-SEA (m ² •kg ⁻¹)	593.2	688.0	642.2	663.0
TSP(m ²)	19.1	24.7	22.3	23.6

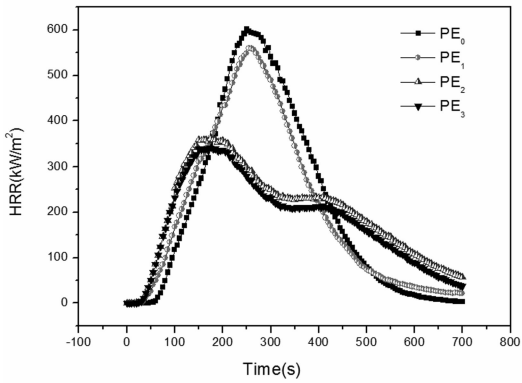


图 2 试样 PE₀~PE₃ 的 HRR 曲线
Figure 2 HRR curves of sample PE₀~PE₃

由表 4 和图 2 可以看出,PE₁ 复合材料的点燃时间(TTI)比 PE₀复合体系缩短了 32%。当燃烧时间分别为 250s 和 255s 时,PE₀和 PE₁ 分别到达峰值,其热释放速率峰值(Peak of HRR,简称 PHRR)各为 601.4kW/m² 和 559.2kW/m²,峰值过后开始下降。其中 PE₁ 的 HRR 在引燃初期增加的幅度略高于 PE₀,这可能是 CSN 中 OMMT 中有机改性剂的逸出并且容易燃烧所致^[8]。随着 CSN 的加入,总释热量(THR)、平均热释放速率(AHRR)和平均有效燃烧热(av-EHC)都低于 PP-EVA 复合体系,且燃烧结束的时间(TTF)延长。这表明 CSN 的添加可以改善 PE₀的阻燃效果。这主要是 CSN 中的 OMMT 是一种优异的成炭剂,可以提高材料阻燃性能^[9]。

加入无机复配阻燃剂后,热释放速率(HRR)曲线明显下降,且 PE₃ 的 HRR 曲线最低,PE₂ 和 PE₃ 的 PHRR 分别比 PE₀降低了 37.5%、43.5%。PE₂ 之所以具有阻燃反应,这是因为主体阻燃剂 APP 作为酸源,可以有效降低聚合物的初始分解温度^[10]。侧基脱除的小分子为形成膨胀炭层的气源,聚合物初步热分解后的熔融体则为良好的碳源。酸源、气源以及炭源是形成膨胀炭层的基础。当加入 LDH 层状无机粒子,其可参与到膨胀炭层的交联反应,从而提高了炭层强度,增加炭层外表面致密性^[11],有效地阻隔热质传递和氧气的渗透,从而提高材料的阻燃性能。将 CSN 加入到 PE₂,CSN 中的 OMMT 结合 LDH 可进一步促进材料燃烧过程中均匀致密的炭层形成,阻燃效果更好。由此,AHRR、THR、av-EHC 均达到

最小值,且 TTF 达到最大值,即 CSN 与 APP/LDH 之间具有协同阻燃作用。此外,SEA 表征了聚合物材料受热释放出的挥发物对烟的贡献,SEA 越大则挥发物生烟量(TSP)越大。CSN 及无机复配阻燃剂的加入增加了 PP-EVA 的烟生成量,这是因为 CSN 及无机复配阻燃剂在受热分解时所释放出的大量不燃性气体起到了稀释挥发物和氧气的作用,抑制了燃烧,使挥发物燃烧不完全程度增大,从而导致发烟量增加^[12]。

试样燃烧后残余物照片见图 3,PE₀ 燃烧后几乎没有任何残留(见图 3a),PE₁ 燃烧后有少量不连续炭层(见图 3b)。而 PE₂ 燃烧后形成的炭层增加,但不连续,致密性较差(见图 3c),PE₁ 加入无卤复配阻燃剂后,材料燃烧炭层的外表面更加致密,并且连续性更好(见图 3d)。这种连续的致密炭层对于 PE₀ 的阻燃具有一定的促进作用^[13],可延长材料的使用寿命。

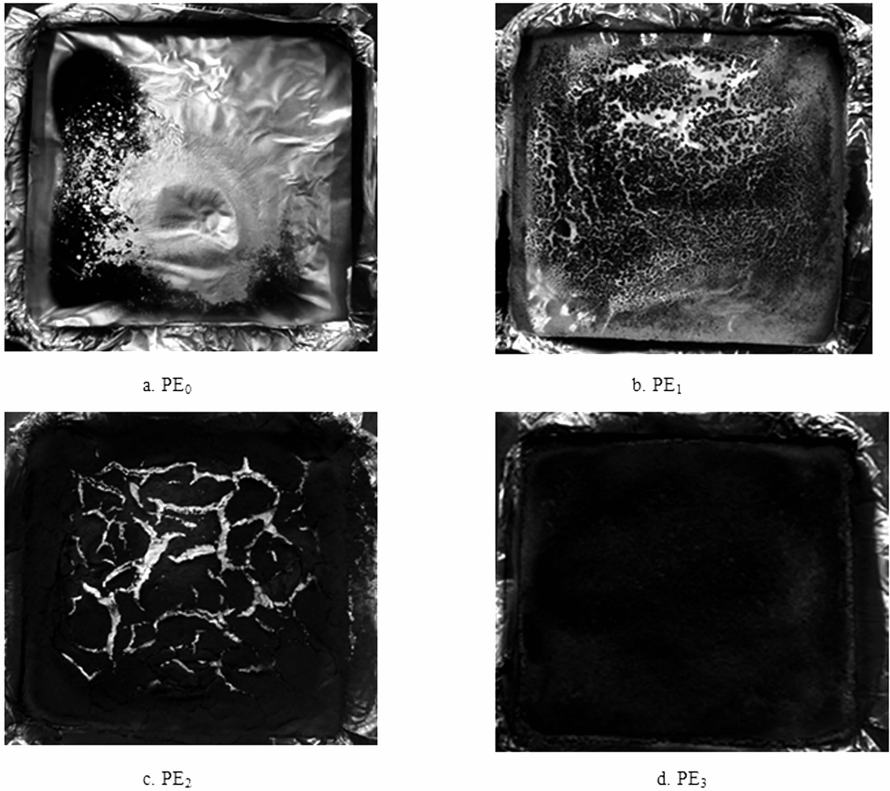


图 3 PE₀~PPE₃ 试样燃烧后残余物照片
Figure 3 Images of chars for PE₀~PE₃ samples

3 结论

PP-EVA/CSN 复合材料燃烧时 HRR 低于 PP-EVA 复合体系,PHRR 下降了 7%,且减缓了热降解行为。比较 CSN 与 APP/LDH 无卤复配阻燃体系发现,APP/LDH 的加入能够降低 PP-EVA、PP-EVA/CSN 体系热量的释放,材料的热稳定性提高,说明 APP/LDH 与 CSN 在阻燃性和热稳定性方面显示了一定的协效作用。

参考文献:

[1] Zeng J H, Yang J, Lee J Y, Zhou W J. J Phys Chem B, 2006, 110(48): 24606~24611.
[2] Gao Y, Chen B H, Li H L, Ma Y X. Mater Chem Phys, 2003, 80(1): 348~355.
[3] Hu J W, Li J F, Ren B, Wu D Y, Sun S G, Tian Z Q. J Phys Chem C, 2007, 111(3): 1105~1112.

- [4] Gregor H, Thomas A V. *Macromolecules*, 2002, 35(24): 9204~9210.
- [5] 张立新. 核壳结构微纳米材料应用技术[M]. 北京:国防工业出版社, 2010, 1~5.
- [6] 王秀丽, 谢丽思, 李焕光, 何思乐, 刘玲. *高分子通报*, 2016, (8):81~88.
- [7] 赵春霞, 彭钢, 刘白玲. *高分子学报*, 2013, (9):1197~1202.
- [8] Tidjan A. *Polymer Degradation and Stability*, 2005, 87(1): 43~49.
- [9] Valera-Zaragoza M, Ramirez-Vargas E, Medellin-Rodriguez F J, Huerta-Martínez B. M. *Polymer Degradation and Stability*, 2006, 91(6): 1319~1325.
- [10] 张延奎, 吴昆, 张卡, 魏续瑞, 沈敏敏. *高分子学报*, 2012, (7):759~765.
- [11] Lin J S, Liu Y, Wang D Y, Qin Q, Wang Y Z. *Ind Eng Chem Res*, 2011, 50(17):9998~10005.
- [12] 李斌, 孙才英, 张秀成. *高分子材料科学与工程*, 2000, 16(5):144~148.
- [13] 康兴川, 蔡涛, 金滢. *合成树脂及塑料*, 2004, 21(5): 72~78.

Dynamic Combustion Behaviors of Core-Shell Nanoparticles Filled PP-EVA and its Flame Retarded Composites

LIU Ling^{1*}, WANG Xiu-li¹, LAI Xue-jun², XIE Hua-li²

(1. College of Chemistry Chemical Engineering, Zhaoqing University, Zhaoqing 526061, China;

2. College of Materials Science and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

Abstract: By using Cone Calorimeter(CONE) and thermogravimetric analysis (TGA), limiting oxygen index (LOI) and vertical burning test (UL-94), the flame retardance and thermal degradation behaviors of polypropylene(PP)-ethylene-vinyl acetate copolymer (EVA) composite filled core-shell nanoparticles (CSN) with polystyrene (PSt)/organophilic montmorillonite (OMMT) as core and poly(butyl acrylate) (PBA) as shell and its flame retarded composites prepared of PP-EVA/ammonium polyphosphate(APP)/layered double hydroxide(LDH) by additions of non-halogen mixture as flame retardants were studied. The results showed that adding 10%(wt) CSN could improve the flame retardancy of PP-EVA composites, decrease the heat release rate and the effective heat of combustion, increase thermal stability of PP-EVA composite. CSN had a little better synergistic flame retardant effect with APP/LDH, which can further built up flame retardancy and thermal performance.

Key words: Core-shell composite; Polypropylene; Ethylene-vinyl acetate copolymer; Flame retardance; Combustion behavior