

增容剂 EVA-g-MAH 对乙烯-醋酸乙烯共聚物/ 聚酰胺 6 阻燃合金性能的影响

高喜平^{1,2} 陆 昶^{1*} 陈 峰¹ 程 刚¹ 姚大虎¹ 赫玉欣¹ 张兴刚² 张用兵²

(1.河南科技大学化工与制药学院,洛阳 471023;2.洛阳双瑞橡塑科技有限公司,洛阳 471003)

摘 要 采用熔融共混法,以聚磷酸铵(APP)、季戊四醇(PER)为原料组成的膨胀阻燃剂(IFR),制备了乙烯-醋酸乙烯共聚物/聚酰胺 6/IFR(EVA/PA6/IFR)阻燃复合材料,并研究了增容剂 EVA-g-MAH 对 EVA/PA6 阻燃合金阻燃性和力学性能的影响。通过极限氧指数、垂直燃烧、熔融指数、力学性能、热重分析和扫描电子显微镜等手段对 EVA/PA6 阻燃合金进行了性能测试与表征。结果表明:随着 EVA-g-MAH 用量的增加,EVA/PA6 阻燃合金的极限氧指数稍有降低,但当 EVA-g-MAH 质量分数为 10%时,垂直燃烧可达 UL 94 V-0 级;拉伸强度和断裂伸长率随着增容剂含量的增加而逐渐升高。热重分析结果表明,增容剂可提高 EVA/PA6 阻燃合金的热稳定性。

关键词 增容剂,乙烯-醋酸乙烯共聚物,聚酰胺 6,阻燃性能,力学性能

Influence of EVA-g-MAH compatibilizer on property of EVA/PA6 flame retardant alloy

Gao Xiping^{1,2} Lu Chang¹ Chen Feng¹ Cheng Gang¹ Yao Dahu¹ He Yuxin¹
Zhang Xinggang² Zhang Yongbing²

(1.School of Chemical Engineering and Pharmaceutics,Henan University of Science and
Technology,Luoyang 471023;2.Luoyang Sunrui Rubber & Plastic Science and
Technology Co.,Ltd.,Luoyang 471003)

Abstract The ethylene-vinyl acetate copolymer/polyamide 6/intumescent flame retardant (EVA/PA6/IFR) composites were prepared using IFR composed of ammonium polyphosphate (APP) and pentaerythritol (PER) by melted blend method. The effects of compatibilizer EVA-g-MAH on the flame retardancy and mechanical properties of EVA/PA6 flame retardant alloy were also investigated. The properties and morphology of EVA/PA6 flame retardant alloy were analysed by limiting oxygen index, UL 94 vertical combustion test, melting index, mechanical properties, thermogravimetric analysis and scanning electron microscopy. The results showed that the limiting oxygen index of EVA/PA6 decreased slightly with the increase of EVA-g-MAH content. However, the vertical combustion can reach UL 94 V-0 grade when the mass fraction of EVA-g-MAH of retardant composites was 10%. The tensile strength and elongation at break of the EVA/PA6/IFR composites increased with the increase of the compatibilizer content. Thermogravimetric analysis result showed that the compatibilizer could improve the thermal stability of EVA/PA6 flame retardant alloy.

Key words compatibilizer, ethylene-vinyl acetate copolymer, polyamide 6, flame retardancy, mechanical property

乙烯-醋酸乙烯共聚物(EVA)是主要的乙烯共聚物之一,其具有良好的柔韧性、耐环境应力开裂性、耐候性及电绝缘性等优点而得到广泛的应用^[1-3]。但 EVA 强度较低,且不耐磨。聚酰胺 6(尼

龙 6,PA6)是一种常见的工程塑料,具有高拉伸强度、良好的抗蠕变性能、良好的耐磨性和可加工性等^[4-6]。因而将 EVA 与 PA6 共混改性,可提高 EVA 的力学强度和耐磨性,从而提高其应用领域和

基金项目:国家自然科学基金(51673059);河南省科技攻关项目(182102210290);河南省高等学校重点科研项目(17A150009);河南科技大学
SRTP 项目(2018145 和 2019126);河南科技大学博士启动基金(13480052)

作者简介:高喜平(1979-),男,博士,副教授,主要研究方向为高分子复合材料。

联系人:陆昶(1975-),男,博士,教授,博士研究生导师,主要研究方向为高分子复合材料。

范围。然而,由于 EVA、PA6 是有机高分子,极限氧指数较低,易燃烧,且燃烧过程中易滴落,这会限制它们在阻燃要求高领域的应用范围^[7-9]。为了提高 EVA/PA6 阻燃合金的阻燃性,可通过向聚合物合金基体树脂中添加具有无毒、环保、阻燃效率高的膨胀阻燃剂(IFR)来提高其阻燃性能。

以聚磷酸铵(APP)为主要组分的化学 IFR 是最常用的膨胀阻燃体系,APP 具有酸源及气源的双重功能,由于具有含磷氮量高、热稳定性好等优点^[10-11],已成为膨胀阻燃研究领域关注的重点之一。但是由于 APP 是无机物质,其与 EVA/PA6 阻燃合金的相容性势必较差,较差的相容性可能会影响阻燃合金的力学性能。为了提高聚合物基体树脂与 IFR 的相容性,可选用乙烯-醋酸乙酯共聚物接枝马来酸酐(EVA-g-MAH)作为增容剂,由于 EVA-g-MAH 中的 EVA 结构与 EVA 树脂具有相似的结构,另一端还有酸酐基团,与 IFR 中的羟基、胺基等极性基团具有较好的相互作用,从而可提高 IFR 与 EVA/PA6 阻燃合金的相容性。

因此,本研究以 EVA-g-MAH 为增容剂,考察 EVA-g-MAH 对 EVA/PA6 阻燃合金阻燃性能和力学性能的影响。

1 实验部分

1.1 主要原料与仪器

乙烯-醋酸乙酯共聚物(EVA,VA 含量为 25%),美国杜邦公司;聚酰胺 6(尼龙 6,PA6,M2500I,切片级),广东新会美达锦纶股份有限公司;乙烯-醋酸乙酯共聚物接枝马来酸酐(EVA-g-MAH,TRD-200A),扬州市仪征斯瑞达塑业有限公司;聚磷酸铵(APP,HT-208,工业级),济南泰星精细化工有限公司;季戊四醇(PER,HT-217,工业级),济南泰星精细化工有限公司。

同向双螺杆挤出机(KTE-20 型),南京科尔克挤出装备有限公司;塑料注塑机(HDX78 型),宁波市海达塑料机械有限公司;平板硫化机(63T 型),成都力士液压制造有限公司;万能制样机(ZHY-W 型),承德试验机有限责任公司;极限氧指数仪(YZS-100 型),承德普惠检测设备制造有限责任公司;微机控制电子万能试验机(WDW-10 型),济南一诺世纪试验仪器有限公司;熔体流动速率仪(HRZ-400B 型),昆山科瑞特试验仪器有限公司;扫描电子显微镜(SEM,JSM-5610LV 型),日本电子株式会社;热重分析仪(TG,TGA7 型),美国珀金埃尔

默仪器有限公司。

1.2 试样制备

以 APP 和 PER 为原料,将两者干燥后按照质量比 4:1 进行复配,组成膨胀阻燃剂(IFR);然后将不同质量分数的增容剂 EVA-g-MAH 分别添加到 IFR、EVA、PA6 混合体系中,具体的原料配比见表 1。将上述物料混合均匀,然后在同向双螺杆挤出机中进行挤出造粒,挤出机各段温度分别为 120℃、150℃、220℃、225℃、225℃ 和 220℃,粒料烘干后,拉伸性能测试样条采用塑料注塑机注射成型为哑铃型样条;阻燃性能测试样条是先将烘干后的颗粒在塑料注塑机中塑化(温度 170℃),然后用平板硫化机压制样片,最后裁成所需的样条。

表 1 试样配方

试样	EVA 含量/ %	PA6 含量/ %	EVA-g-MAH 含量/%	IFR 含量/ %
A	60	15	0	25
B	58	15	2	25
C	56	15	4	25
D	54	15	6	25
E	52	15	8	25
F	50	15	10	25

1.3 性能测试与表征

极限氧指数(LOI)根据 GB/T 2046—2009 测试;垂直燃烧根据 GB/T 2408—2008 进行测试;拉伸性能根据 GB/T 1040—2006 进行测试;熔融指数根据 GBT 3682—2000,在 170℃,2.16kg 条件下测试;TG 分析:在氮气气氛下,氮气流速 20mL/min,温度范围为 50~800℃,升温速率为 20℃/min。

炭层 SEM 测试:先将试样在 500℃ 马弗炉灼烧成炭,然后对残炭进行喷金处理,最后进行 SEM 形貌表征。

2 结果与讨论

2.1 熔融指数测试结果分析

为了考察增容剂 EVA-g-MAH 对 EVA/PA6 阻燃合金流动性的影响,分别测试了不同增容剂含量的阻燃合金的熔融指数,结果见表 2。

表 2 不同 EVA-g-MAH 含量的 EVA/PA6 阻燃合金的
熔融指数

试样	A	B	C	D	E	F
熔融指数 g/10min	2.99	2.91	2.68	2.48	2.43	2.32

由表 2 可知,随着增容剂 EVA-g-MAH 含量的增加,EVA/PA6 阻燃合金的熔融指数在逐渐降低。其原因可能有两个方面,一是增容剂 EVA-g-MAH 分子结构含有极性的酸酐基团,酸酐基团与极性的 APP、PER 具有较好的相容性,这有助于提高 EVA/PA6 高分子基体树脂与 IFR 阻燃剂之间的相容性,使聚合物基体树脂与阻燃剂之间的界面相互作用增强,降低了聚合物中分子链段的相对运动能力,从而使得 EVA/PA6/IFR 复合材料的流动性变差^[12];另一方面,EVA-g-MAH 分子结构中的酸酐基团可能与 PA6 分子结构中的—NH₂ 发生反应,形成新的高分子物质,这也势必增加了聚合物的黏性。由于这两个方面共同的因素,使得添加 EVA-g-MAH 的 EVA/PA6 阻燃合金的熔融指数降低,流动性变差。

2.2 氧指数和垂直燃烧结果分析

表 3 列出了不同增容剂 EVA-g-MAH 含量的 EVA/PA6 阻燃合金(LOI)和垂直燃烧数据。

表 3 不同 EVA-g-MAH 含量的 EVA/PA6 阻燃合金的极限氧指数和垂直燃烧结果

试样	A	B	C	D	E	F
LOI/%	32.4	32.0	31.3	31.3	30.7	30.3
垂直燃烧等级(UL 94)	V-2	V-2	V-2	V-2	V-2	V-0

由表 3 数据可知,随着增容剂 EVA-g-MAH 含量的增加,EVA/PA6 阻燃合金的 LOI 稍有降低,但变化不太大,这主要是由于相容剂本身不具有阻燃性能,在阻燃合金中起阻燃作用的主要是 APP 和 PER 阻燃体系,因此 LOI 变化不大。阻燃合金的垂直燃烧等级在 EVA-g-MAH 含量较低时,燃烧等级仍为 UL 94 V-2 级,而当增容剂质量分数达到 10% 时,EVA/PA6 阻燃合金的燃烧等级可达 UL 94 V-0 级。这表明,增容剂 EVA-g-MAH 质量分数为 10% 时,可明显地提高 EVA/PA6 阻燃合金的难燃等级。其原因可能是当增容剂 EVA-g-MAH 用量为 10% 时,EVA/PA6 阻燃合金与 IFR 之间的相互作用更强,使阻燃合金的熔体黏度变得更大,降低了 EVA/PA6 阻燃合金燃烧时的滴落性,该比例下的阻燃合金燃烧时难以滴落,从而提高了垂直燃烧等级。前面的熔融指数测试结果也表明了增容剂含量的增加降低了阻燃合金的熔体黏度。

2.3 TG 分析

为了探究增容剂 EVA-g-MAH 的加入对 EVA/PA6/IFR 阻燃体系热性能的影响,分别对未

加相容剂、相容剂质量分数分别为 4% 和 10% 的这 3 个样品进行了 TG 分析,结果见图 1。

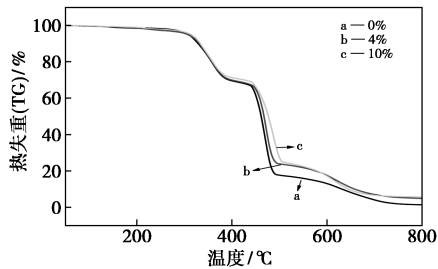


图 1 不同增容剂 EVA-g-MAH 含量的 EVA/PA6 阻燃合金的 TG 曲线图

由图可知,添加增容剂后,EVA/PA6 阻燃合金的 TG 曲线变化趋势基本一致,但由图 1 可见添加增容剂 EVA-g-MAH 后,第三阶段起始分解温度稍有变化,不含增容剂、增容剂质量分数为 4% 和增容剂质量分数为 10% 的阻燃合金的起始分解温度分别为 491℃、493℃ 和 505℃,且在温度为 500℃ 时,3 个样品此时残留物的质量分数分别为 17.7%、23.9% 和 27.5%,这表明增容剂 EVA-g-MAH 的加入,可以提高 EVA/PA6 阻燃合金的热稳定性。

同时,根据图 1 结果可以发现,增容剂 EVA-g-MAH 的加入可以提高 EVA/PA6 阻燃合金的残炭量。

2.4 残炭的 SEM 分析

图 2 为不同增容剂 EVA-g-MAH 含量的 EVA/PA6 阻燃合金的残炭 SEM 图。由图可见,灼烧后炭层有明显的发泡及空洞现象,这是由于 IFR 燃烧时在材料表面形成了一层蓬松的炭层,同时,燃烧时所释放出来的水蒸汽、氨气等气体使炭层膨胀,并产

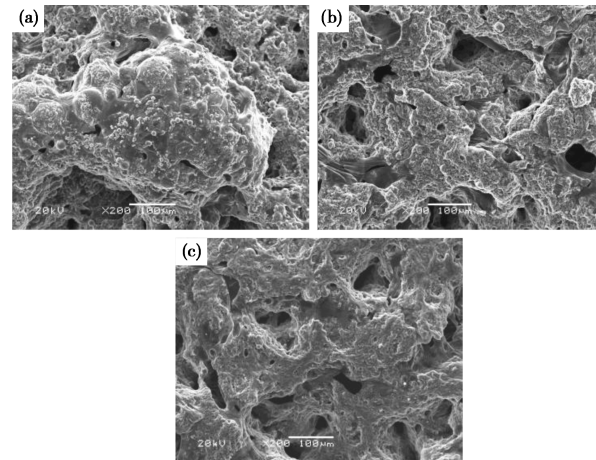


图 2 不同增容剂含量 EVA/PA6 阻燃合金的残炭 SEM 图
[(a)不含增容剂体系;(b)增容剂含量为 4% 体系;
(c)增容剂含量为 10% 体系]

生大小不均匀的空隙,最后就形成了这种多孔的泡沫炭层,从而起到隔热、隔氧的阻燃效果^[13]。由图还可见,不含增容剂的 EVA/PA6 阻燃合金的炭层空洞较小;增容剂 EVA-g-MAH 含量分别为 4%、10% 的 EVA/PA6 阻燃合金的炭层空洞较大,且炭层较厚。这可能是造成 LOI 稍微降低的原因。

2.5 力学性能分析

为了考察增容剂 EVA-g-MAH 对 EVA/PA6 阻燃合金力学性能的影响,分别测试了不同 EVA-g-MAH 含量的阻燃合金的拉伸强度及断裂伸长率,结果见图 3。

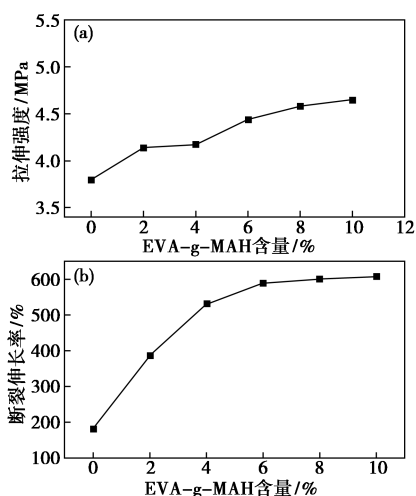


图 3 EVA-g-MAH 含量对 EVA/PA6 阻燃合金拉伸强度(a)和断裂伸长率(b)的影响

由图可知,随着增容剂 EVA-g-MAH 含量的增加,EVA/PA6 阻燃合金的拉伸强度和断裂伸长率在不断升高。这表明增容剂 EVA-g-MAH 可以改善聚合物 EVA、PA6 与膨胀阻燃剂之间的相容性,从而提高 EVA/PA6 阻燃合金的拉伸强度和断裂伸长率。

究其原因,可能是当增容剂 EVA-g-MAH 加入到 EVA/PA6/IFR 阻燃体系中后,EVA-g-MAH 分子链一段的酸酐基团可与膨胀阻燃剂中的羟基、胺基以及磷氧键等形成相互作用,另一端的 EVA 结构由于与 EVA 基体树脂的结构一致,因而其与 EVA 基体具有好的相互作用,这样 EVA-g-MAH 在膨胀阻燃剂与聚合物基体之间形成有效的界面层,提高阻燃剂与聚合物基体之间的粘结性,从而提高了阻燃剂在聚合物基体树脂中的分散性及相互作用,因此 EVA-g-MAH 的加入可以提高 EVA/PA6 阻燃合金的拉伸强度和断裂伸长率。

3 结论

(1)随着增容剂 EVA-g-MAH 用量的增加,EVA/PA6 阻燃合金的熔融指数在逐渐降低。

(2)当增容剂 EVA-g-MAH 质量分数为 10% 时,EVA/PA6 阻燃合金具有较优的阻燃性,此时 LOI 为 30.3%,垂直燃烧可达 UL94 V-0 级。

(3)EVA/PA6 阻燃合金的拉伸强度和断裂伸长率随增容剂 EVA-g-MAH 含量的增加而逐渐增大。

参考文献

- [1] 周波,杨勤,王勇,等.纳米 SiO₂ 协效纳米 Mg(OH)₂ 阻燃 EVA 的研究[J].化工新型材料,2018,46(7):159-162.
- [2] 赵榕晶,刘亚军,张玲.氢氧化铝无卤阻燃乙烯-醋酸乙烯共聚物的结构与性能[J].中国塑料,2018,32(4):97-102.
- [3] Kalali E N, Juan S D, Wang X, et al. Comparative study on synergistic effect of LDH and zirconium phosphate with aluminum trihydroxide on flame retardancy of EVA composites [J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2015, 121: 619-626.
- [4] 李云艳,张倩,李会凡,等.改性氧化石墨烯相容剂的制备及在聚酰胺 6/聚丙烯共混物中的应用研究[J].化工新型材料,2019,47(6):105-108.
- [5] 王君,何敏,胡孝迎,等.OMMT 对 PA6/OMMT 复合材料的流变行为[J].化工新型材料,2016,45(4):55-57.
- [6] Zhang L C, Wang L, Fischer A, et al. Effect of graphite on the flame retardancy and thermal conductivity of P-N flame retarding PA6 [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2018, 135(31), DOI:10.1002/app.46559.
- [7] 蔡倩,王锐,董振峰,等.PA6/PEPA 复合物的制备及结构性能研究[J].化工新型材料,2018,46(1):144-149.
- [8] Giang T, Hoang D, Kim J. Effect of intumescent compositions on flammable properties of ethylene vinyl acetate and polypropylene [J]. Fire and Materials, 2017, 41(7): 857-863.
- [9] Casetta M, Michaux G, Ohl B, et al. Key role of magnesium hydroxide surface treatment in the flame retardancy of glass fiber reinforced polyamide 6 [J]. Polymer Degradation and Stability, 2018, 148: 95-103.
- [10] 李为义,赵丽娟,张求慧.纳米有机蒙脱土在膨胀型阻燃剂中的协效和抑烟性[J].材料导报,2016,30(27):90-94.
- [11] 丁耀莹,仪德启,杨荣杰.耐水型膨胀阻燃剂对阻燃聚丙烯性能的影响[J].合成树脂及塑料,2016,33(5):7-10.
- [12] 陈勇文,郑兴铭,李雄武,等.ABS 增容阻燃 AS/SBS/CPE 共混物的研究[J].塑料工业,2012,40(12):22-25.
- [13] 汤翔,靳玉娟,钱立军.膨胀型阻燃剂的研究进展[J].中国塑料,2012,26(8):1-8.

收稿日期:2019-08-18