



复合改性对聚磷酸铵填充 EVA 材料抗渗性能的影响

杜鑫, 陈洋, 郑水林

(中国矿业大学(北京) 化学与环境工程学院, 北京 100083)

摘要 利用高岭土与聚磷酸铵(APP)进行复配,使用二甲基硅油对复配后阻燃填料进行表面改性处理,并利用接触角及红外分析对阻燃剂抗渗性能提高的机理进行分析。结果表明:优化复配比例及改性条件为:高岭土以质量分数30%的复合比例与APP复合、有机改性剂二甲基硅油使用量质量分数最优条件为2.0%,改性温度95℃。改性后阻燃剂抗渗析性得到显著提高,渗析率由1.81%减小至0.61%。

关键词 聚磷酸铵;高岭土;渗析性;表面改性

中图分类号 TH48 **文献标志码** A

文章编号 1008-5548(2017)01-0011-04

Effect of surface modification on dialysis resistance of ammonium polyphosphate filling EVA

DU Xin, CHEN Yang, ZHENG Shuilin

(School of Chemical and Environmental Engineering, China University of Mining and Technology (Beijing), Beijing 100083)

Abstract: To solve the problem of permeability about flame retardant, the APP/kaolin composite was synthesized system using silicone oil as the modifier. The enchanted mechanism was discussed by contact angle and FTIR analysis. The results show that the optimal proportion and the optimal modification conditions are obtained as follows: 30% of the mass fraction of kaolin, 2% of the modifier dosage, and 80℃ of the temperature. After the modification, the permeability resistance of the obtained product increase significantly, and the bleeding rate is reduced from 1.81% to 0.61%.

Keywords: ammonium polyphosphate; kaolinite; permeability; surface modification

收稿日期 2016-06-28, 修回日期 2016-10-15。

第一作者简介 杜鑫(1994—),男,硕士研究生,研究方向为非金属矿物材料。E-mail:18810665137@163.com。

通信作者简介 郑水林(1956—),男,教授,博士生导师,研究方向为非金属矿深加工与非金属矿物材料、粉体加工技术。E-mail:13601339820@163.com。

聚磷酸铵(APP)是一种新型的高效环保无卤阻燃剂,具有P-N阻燃元素含量高、热稳定性能好、密度小、阻燃性能持久、无毒抑烟等优点^[1-3]。由于其自身化学结构影响,存在2个固有缺点:一是吸湿性比有机阻燃剂大;二是与基材的相容性和分散性差^[4]。以上缺点导致该材料不适用于高温和高相对湿度的环境中。在高相对湿度条件下,水蒸气渗入APP阻燃材料内,APP遇水或酸碱介质,逐渐发生降解反应,降解后又易溶于水中,导致体相内APP向外迁移,材料内阻燃剂流失,造成材料表面起“白霜”和材料的阻燃性不耐久等问题^[5-7]。该缺点常被称为渗析性,也称渗透性,也有学者称其为吸潮性^[8]。近年来,学者在提高其抗渗性能方面进行了大量研究,主要方法有提高其聚合度或采用有机高分子进行微胶囊化包覆改性处理等^[9-13],但上述方法工艺复杂,成本较高,难以大规模适用。寻求一种简单有效的改性方法对APP进行改性处理,解决其渗析性问题,延长阻燃性能和阻燃效率寿命,对杜绝或减少因火灾造成的经济和人民生命财产损失具有重要意义。

高岭土是廉价的多用途非金属矿物原料,作为高分子材料填料使用时,不仅可以提高填充复合材料的静态力学性能,而且凭借其特有的片层结构,还可用来提高高分子材料的阻隔性能,尤其在橡胶工业中更为常见^[14-18]。研究发现,将高岭土按一定比例与APP进行复配后填充到乙烯-醋酸乙烯共聚物(EVA)中,可大大改善APP在应用中的渗析性问题。高岭土属于层状硅酸盐矿物,经选矿提纯和粉碎加工后的高岭土粉体表面带有羟基和含氧基团,具有酸性,用作高聚物基复合材料的填料时,与有机高聚物基的相容性差^[19]。对其进行表面改性,能达到防水、降低表面能、改善分散性和提高塑料、橡胶等制品性能的目的^[20]。

有机硅油是煅烧高岭土或超细粉碎高岭土常用的表面改性剂之一^[21],本研究中选用二甲基硅油为改性剂,对聚磷酸铵-高岭土复合填料进行改性,研究高岭土复配比例及表面改性剂用量、改性温度等工艺条件对复合填料渗析率的影响,并借助接触角及红外光谱研究表面改性剂与复合填料表面的作用机理。

1 实验

1.1 原料与试剂

聚磷酸铵, 浙江某无卤消防阻燃剂有限公司提供, 其水溶液 pH 值约为 7, 250 °C 以上开始分解, 且不产生有毒气体, 750 °C 完全分解。

高岭土, 中国高岭土有限公司水洗高岭土原矿, 化学分析知, SiO₂ 含量为 45.89% (质量分数, 下同), Al₂O₃ 含量为 36.54%, Fe₂O₃ 含量为 0.52%。经粉碎机粉碎, 粒径为 3.58 μm, 白度为 84.5%。

二甲基硅油 (H201-350), 化学纯, 无色透明状液体, 密度 0.965~0.973 g/mL。

1.2 设备与仪器

DZKW-4 型数显恒温水浴锅 (上海科析仪器设备有限公司); JJ-A 型数显电动搅拌机 (常州普天仪器制造有限公司); SY201BS-2 型数显控温干燥箱 (天津三水科学仪器有限公司); X (S) K-160×320 型开放式炼塑机 (无锡市吉象橡塑机有限公司); 2 级电子分析天平 (赛多利斯科学仪器 (北京) 有限公司)。

1.3 方法

1.3.1 改性

将 APP 与高岭土加入三口烧瓶中进行搅拌, 将一定量二甲基硅油均匀加入三口烧瓶, 搅拌同时利用水浴锅进行加热并保持温度恒定, 改性时间 30 min 后得到改性 APP。

1.3.2 制片及渗析率性能检测

将改性后的 APP 与 EVA 及助剂混合制成 60 mm×60 mm×2 mm 样片。

渗析率 (失重率) 测定 将制得标准样片烘干至恒重, 把烘干后的样片冷却到室温称重, 数据记录为 m_1 ; 然后把样片放入恒温 70 °C 水浴中, 浸泡 30 min 后取出, 再放入常温蒸馏水中降温, 10 min 后取出, 放至 70 °C 烘箱中烘至恒重, 记录数据为 m_2 , 渗析率 W_x 通过式 (1) 计算。

$$W_x = (m_1 - m_2) / m_1 \times 100\% \quad (1)$$

2 结果与讨论

试验设立空白对照试验 (将等量未改性 APP 与 EVA 及助剂混合制成标准样片), 实验测得对照样片渗析率为 1.81%。

2.1 高岭土复配比例对渗析率的影响

固定实验条件为: 改性剂用量为填料质量的 1.5%, 改性温度 95 °C。聚磷酸铵-高岭土复配比例不同时, 试验样片渗析率如图 1 所示。在该单因素实验中, 样片中 APP 质量因高岭土复配比例的不同而不同, 因此将实验所测的失重率再除 APP 在各复合填料

中所占比例, 得到相对失重率 (即与空白试验等组 APP 含量下的失重率), 以保证比较的客观性。

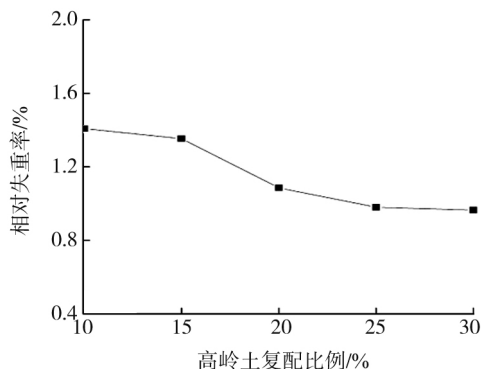


图 1 高岭土复配比例对渗析率的影响

Fig. 1 Effects of kaolin composite on bleeding rate

由图可知, 随着高岭土复配比例的不断加, 复合阻燃剂填料的抗渗析性不断优化, 20% 和 30% 时得到明显改善, 尤其在 30% 时达到 0.96%, 远优于 1.81%, 可以看出高岭土复配量在复合改性中不仅起到重要作用, 而且添加量越大, 效果越好, 说明其片层结构在分子基料中起到了充实、阻隔的效应, 复配比例越大, 即填充量越大, 填充越密实, 起到的阻隔性越好。当达到 30% 时, 失重率变化趋势随复配比例的增加变缓了, 为了保证阻燃性能以及复合材料的力学性能等满足标准要求, 不能无限量添加高岭土复配比例, 故确定 30% 为最优复配比例。

2.2 改性剂用量对渗析率的影响

固定实验条件为: 高岭土复配比例 30%, 改性温度 95 °C。改性剂用量不同时, 试验样片渗析率如图 2 所示。

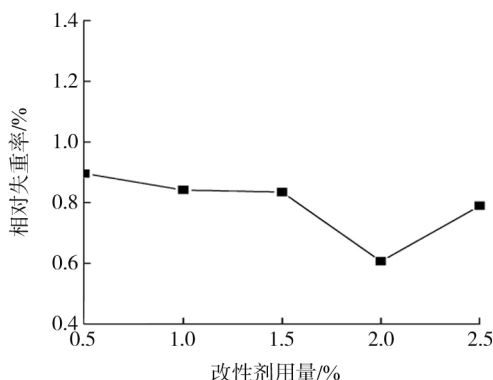


图 2 改性剂用量对改性效果的影响

Fig. 2 Effects of dimethyl silicone oil dosage on bleeding rate

由图可以看出, 随着改性剂用量的不断增加, 样片的失重率逐渐减小, 在用量为 2% 时达到最低值 0.61%, 之后随着用量的增加反而增大。分析认为, 改性剂的用量对包覆层的厚度起决定性作用, 当粉体颗

粒外层形成 1 个分子层厚度的疏水膜时为最佳,一般硅油改性高岭土的最佳用量为高岭土质量的 1%~3%^[22],因此,改性剂二甲基硅油用量以复合填料质量的 2.0%为宜。

2.3 改性温度对渗析率的影响

固定实验条件为:高岭土复配比例 30%,改性剂用量质量分数为 2.0%。改性温度不同时,试验样片渗析率如图 3 所示。

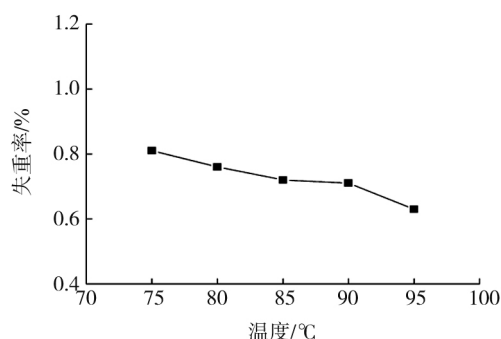


图 3 改性温度对改性效果的影响

Fig. 3 Effects of modification temperature on bleeding rate

由图可知,在复配比例与改性剂用量均为最优条件时,随着改性温度提高,失重率不断减小,在 95 ℃时达到最优值 0.63%。同时可以看出,在复配比例,改性剂用量均取最优条件下,温度对改性效果的提高影响不再显著,即 95 ℃已为最优水平(该最优水平结果大于改性剂用量单因素实验最优水平的 0.61%,鉴于整体结果达到最优水平,认为该情况为误差所致)。

2.4 复合改性 APP 抗渗机理

2.4.1 接触角变化分析

接触角是表征矿物表面疏水亲油性大小的重要指标,接触角越大,说明疏水性越好,一般用测量接触前角和后角,再取平均值的方法作为矿物接触角。本试验主要测量了高岭土原矿、聚磷酸铵以及最优改性复合阻燃剂填料(高岭土复配比例 30%、改性剂用量 2%、改性温度 95 ℃)的接触角,测定结果如表 1 所示。

表 1 高岭土、聚磷酸铵及改性聚磷酸铵-高岭土接触角

Tab. 1 Contact angle of kaolin, APP and modified APP-kaolin

样品	高岭土原矿	聚磷酸铵	改性聚磷酸铵-高岭土
接触角/(°)	23.97	43.13	65.77

从表可看出,经二甲基硅烷改性后,复合阻燃填料的接触角大幅增加,表面疏水性大大提高。分析认为,表面改性剂在复合填料表面形成包覆膜,大大降低了粉体的表面能。一般来说,粉体的表面能越高,越

倾向于团聚,越难在有机质高聚物基中均匀分散。改性提高了复合材料在有机高聚物中的润湿分散性,增进其与有机高聚物基的相容性。阻燃剂能在基材中充分均匀分散,其独特的片层状结构可起到良好的充实及阻隔保护作用,不仅使得外界水分难以进入材料内部,同时阻碍溶解后的 APP 向外渗出,提高材料的抗渗析性。

另一方面,在阻燃剂表面形成保护膜,降低复合材料的亲水性,环境中水分被阻隔在材料外部,不易与阻燃剂接触结合,从而使样片的抗渗析性进一步得到改善。

2.4.2 红外分析

APP 原料以及最优改性复合阻燃剂填料(高岭土复配比例 30%、改性剂用量质量分数 2%、改性温度 95 ℃)红外光谱如图 4 所示。

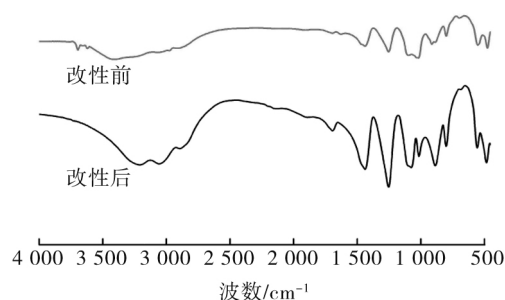


图 4 聚磷酸铵、改性聚磷酸铵-高岭土红外光谱

Fig. 4 FT-IR spectra of APP and modified APP-kaolin

由图可看出,在高频区 3 697、3 619 cm^{-1} 处出现 2 个微弱吸收峰,为高岭土中羟基($-\text{OH}$)的伸缩振动和弯曲振动^[23],强度减小,分析认为经二甲基硅油改性后,硅油在高岭土表面形成包覆。同时,在 1 094、912 cm^{-1} 处出现了新的吸收峰,这 2 处均为有机硅化合物中 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 的反对称伸缩振动和对称伸缩振动的特征吸收峰^[24],所以应为改性剂二甲基硅油特征峰,再次证明二甲基硅油在聚磷酸铵和高岭土表面进行了有效包覆,复合改性达到了预期的效果。

3 结论

通过将高岭土与 APP 进行复配并对复配后复合填料进行表面改性,大大改善了 APP 在高聚物基材料 EVA 中的渗析性问题。高岭土优化复配比例为 30%;在改性剂用量为 2%,改性温度为 95 ℃的条件下,复合改性阻燃填料的抗渗析性性能达到最优;接触角变化反应出复合阻燃填料表面疏水性大大增加,红外分析表明表面改性剂在聚磷酸铵及高岭土表面形成理想有效的包覆膜,这对于提高其抗渗析性起到重要作用。

(下转第 18 页)

化指数为 95%,水润湿接触角 10.83° 增大为 69.33° 。

2) 硬脂酸钠改性硅灰石在煤油中颗粒聚团现象减弱,分散性增加,相同沉降时间分散稳定性指数从 0 增加到 38.70%。

3) 计算出硅灰石改性前后颗粒表面自由能分别为 82.75 mJ/m^2 和 19.91 mJ/m^2 , 由此通过热力学分析解释了改性前后硅灰石颗粒分散性的变化。

参考文献 (References) :

- [1] 李骅. 硅灰石的研究与应用进展[J]. 化工矿物与加工, 2004, 33 (4) : 1-4.
- [2] 王艳, 季会会, 刘王飞, 等. 硅灰石特性及其应用[J]. 科技致富向导, 2011, 20 (1) : 36-36.
- [3] 董全, 张文军. 硅灰石的特性与开发应用[J]. 辽宁工程技术大学学报, 2005, 24 (增 2) : 33-35.
- [4] 边水妮. 硅灰石矿的开发应用[J]. 矿业工程, 2008, 6 (3) : 29-31.
- [5] 郑乃章, 栾京滨. 硅灰石矿物在陶瓷工业中的应用现状[J]. 中国陶瓷工业, 2006, 13 (6) : 28-29.

- [6] 胡中源, 王德华, 罗先平. 硅灰石的加工及其在涂料中的应用[J]. 上海涂料, 2011, 49 (3) : 50-51.
- [7] 李金换, 王秀峰. 硅灰石粉体的制备及其应用[J]. 佛山陶瓷, 2007, 17 (2) : 30-32.
- [8] 丁浩, 卢寿慈, 张克仁, 等. 矿物表面改性研究的现状与前景展望 (IV) [J]. 矿产保护与利用, 1997, 4 (2) : 31-34.
- [9] DING H, LU S C, DU G X. Surface modification of wollastonite by the mechano-activated method and its properties[J]. International Journal of Minerals, Metallurgy and materials, 2011, 18 (1) : 83-88.
- [10] 丁浩. 粉体表面改性与应用[M]. 北京: 清华大学出版社, 2013.
- [11] 丁浩. 矿物-TiO₂ 微纳米颗粒复合与功能化[M]. 北京: 清华大学出版社, 2016.
- [12] 朱定一, 廖选茂, 戴品强. 反应型固液界面能的理论表征与计算[J]. 科学通报, 2013, 58 (2) : 181-187.
- [13] FARAHAT M, HIRAJIMA T, SASAKI K. Adhesion of ferroplasma acidiphilum onto pyrite calculated from the extended dlvo theory using the van oss good chaudhury approach[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2010, 349 (2) : 594-601.
- [14] 罗晓斌, 朱定一, 石丽敏. 基于接触角法计算固体表面张力的研究进展[J]. 科学技术与工程, 2007, 19 (7) : 4997-5004.

(上接第 13 页)

参考文献 (References) :

- [1] 李玉芳, 伍小明. 聚磷酸铵阻燃剂的生产及应用进展 [J]. 精细化工原料及中间体, 2006 (11) : 19-22.
- [2] MANS V. Flame retardants based on ammonium polyphosphate and combinations for plastics[C]// Flame Retardants '98, Interscience Communications. London, 1998:183-194
- [3] 张亨. 聚磷酸铵的性质及合成研究进展[J]. 杭州化工, 2012, 42 (1) : 22-27.
- [4] 张晖, 赖小莹, 艾常春, 等. 聚磷酸铵的合成及改性研究进展[J]. 武汉工程大学学报, 2012, 34 (10) : 32-36.
- [5] 罗婕妤, 骆希明, 孙英才, 等. 聚磷酸铵及应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2006:92-147.
- [6] 林立, 许苗军, 李斌, 等. 聚磷酸铵疏水改性及其阻燃聚乙烯的性能研究[J]. 中国塑料, 2013 (4) : 42-46.
- [7] HIROYOK M. Compound ammonium polyphosphate particle and its production :JP9227110 [P]. 1997.
- [8] 芦笑梅, 王万力. 防潮型膨胀阻燃剂及阻燃聚丙烯的研究[J]. 新型建筑材料, 2004 (12) : 49-51.
- [9] 马庆文. 高聚合度聚磷酸铵 (APP) 的制备[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2007.
- [10] 曹堃, 王开立, 姚臻. 聚磷酸铵的改性及其对聚丙烯阻燃特性的研究[J]. 高分子材料科学与工程, 2007 (4) : 136-139.
- [11] 廖凯荣, 卢泽俭, 王坚, 等. 多聚磷酸铵的改性及其对聚丙烯的阻燃作用[J]. 高分子材料科学与工程, 1998 (4) : 88-90, 93.
- [12] 赵魁敏. 微胶囊化聚磷酸铵在聚氨酯弹性体中阻燃及协同性的研

究[D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2011.

- [13] 李蕾, 杨荣杰, 王雨钧. 聚磷酸铵 (APP) 的合成与改性研究进展[J]. 消防技术与产品信息, 2003 (6) : 43-45.
- [14] 刘钦甫, 吉雷波, 冯春喜. 纳米高岭土在橡塑及其复合材料中的应用[J]. 新材料产业, 2006 (2) : 65-68.
- [15] 张玉德, 刘钦甫, 陆银平. 改性高岭土对丁苯橡胶的增强和阻隔作用研究[J]. 矿物岩石, 2009, 29 (3) : 29-35.
- [16] 张印民. 橡胶 / 高岭土复合材料的动态生热及其阻隔性能研究[D]. 北京: 中国矿业大学 (北京), 2013.
- [17] 杜鑫, 郑水林. 橡胶及塑料填料用高岭土表面改性技术研究现状及展望[J]. 中国非金属矿工业导刊, 2016 (1) : 1-2.
- [18] 陈洋, 杜鑫, 郑水林. 聚合物 / 层状硅酸盐纳米复合材料的制备及其阻燃机理研究进展[J]. 中国非金属矿工业导刊, 2015 (3) : 1-2.
- [19] 郑水林. 非金属矿物加工与应用 [M]. 3 版. 北京: 化学工业出版社, 2013 :93.
- [20] 韩甜甜, 卢立新. 不同无机填料对高密度聚乙烯 / 乙烯-醋酸乙烯共聚物共混膜性能的影响[J]. 高分子材料科学与工程, 2014 (12) : 39-43.
- [21] 于波, 熊宇华, 刘东锋, 等. 大埔县洋子湖高岭土超细工艺及改性研究[J]. 化工矿物与加工, 2012 (9) : 15-19.
- [22] 王定芝, 张育祥. 高岭土功能性填料和体质颜料[J]. 非金属矿, 1990 (2) : 30-33.
- [23] 程先忠, 金灿, 刘新海. 煤系高岭土表面改性的红外光谱研究[J]. 光谱实验室, 2005, 22 (6) : 112-115.
- [24] 翁诗甫. 傅里叶变换红外光谱分析 [M]. 2 版. 北京: 化学工业出版社, 2010:357.