(2) XRD, M^L ssbauer 和 TG-DTA 的结果表明, 当样品经 500 °C 焙烧后有新的体相 $Fe_2(MoO_4)_3$ 生成, 且该新相包裹于 $\alpha-Fe_2O_3$ 表面.

致谢 感谢山西煤化所钟炳教授提供了大比表面的 $\alpha-Fe_2O_3$. 本工作为国家教委博士点专项基金(批准号: 98028434)和南京大学现代分析中心基金资助项目.

参 考 文 献

- 1 Knl-inger H, Taglauer E. Toward supported oxide catalysts via solid-solid wetting. In: Spivey J J, Agarwal S K, eds. Catalysis (A specialist periodical report). London: The Royal Society of Chemistry, 1993, 10: 1
- 2 Xie Y C, Tang Y Q. Spontaneous monolayer dispersion of oxides and salts onto surfaces of supports: Application to heterogeneous catalysis. Adv Catal, 1990, 37: 1
- 3 董 林, 金永湫, 陈 懿. CuO 在 CeO_2 上存在状态的研究. 中国科学, B 辑. 1996, 26(6): 561
- 4 董 林, 胡静秋, 徐 斌, 等. MoO_3/CeO_2 体系 Mo 离子存在状态的研究. 科学通报, 1997, 42(13): 1406
- 5 Rao C N R. Transition Metal Oxides in Solid State Chemistry. New York: Marcel Dekker, 1974. 455
- 6 Yamada H, Niwa M, Murakami Y. Methanol oxidation on a molybdena monolayer supported on iron oxide. Appl Catal A General, 1993, 96: 113~123
- 7 谢有畅, 唐有祺. 单层分散阈值测定和单层分散研究新进展. 催化研究进展. 厦门: 厦门大学出版社, 1996. 142
- 8 桂琳琳, 刘英骏. 应用 XPS 研究 MoO_3 在 TiO_2 , Al_2O_3 和 SiO_2 等载体表面上的分散量和表面状态. 中国科学, B 辑, 1985 (6): 509~517
- 9 Ng K Y S, Gulari E. Molybdena on titania part 1. J Catal, 1985, 92: 340
- 10 Knl-inger H. Special poisoning and characterization of catalytically active surface. Adv catal, 1976, 25: 185
- 11 Kundig W, Bommel H G, Constabaris G, et al. Some properties of supported $\alpha-Fe_2O_3$ particles determined with M^L ssbauer effect. Phys Rev, 1966, 142: 327

(1998-06-03 收稿, 1999-04-15 收修改稿)

电子束辐照接枝法阻燃 EPDM 的研究

张 胜 王建祺^{④*} 丁养兵^④ 吴绍利^④ 谢立青^④ 温琛林^④

(北京市化工研究院北京市工程塑料合金技术实验室, 北京 100084; ④北京理工大学化

工与材料学院国家阻燃材料研究实验室, 北京 100081; ④北京师范大学低能

核物理研究所, 北京 100875. * 联系人)

摘要 电子束辐照用于聚合物接枝以改善其阻燃性能, 通过对 EPDM 接枝研究表明, 接枝、皂化后能够使聚合物的成炭量增大. 热释放速率降低, 聚合物的点燃时间延长, 对于延缓聚合物的燃烧起到非常重要的作用.

关键词 电子束辐射接枝 阻燃 EPDM

辐射(电子束、 γ 射线等)接枝常用于改善高聚物的极性和复合材料的相溶性. 我们曾作过用电子束预辐射接枝改善 EVA 材料阻燃性能的探索, 取得了很好的效果^[1, 2], 本文尝试用电子束预辐射接枝技术改善 EPDM 的阻燃性能. 接枝后的样品的阻燃性能有明显提高, 表明

<https://engine.scichina.com/doi/10.1360/csb1999-44-14-1503>

电子束预辐射接枝技术确是一个值得研究和开发的新型阻燃途径.

1 实验

用双辊混炼机将 EPDM1040 制成试样片, 热重分析(TGA), 锥形量热仪(CONE) 等用于表征接枝物燃烧性能. 详细实验步骤参见文献[1, 2].

2 结果与讨论¹⁾

(1) 辐照时间. 样品厚度为 0.3 mm, 3 种单体的浓度均为 10%, 接枝反应时间为 2 h, 反应温度为 98 ℃. 图 1 是 EPDM 在不同辐照时间下的接枝率. 从图中可以看出, 3 种单体的接枝率随着辐照时间的增加而升高. 在本实验条件下, 以 MAA 在辐照时间为 1000 s 时的接枝率最大. 在相同辐照时间下, MAA 接枝率最大, AAm 次之, AA 最小. 在相同实验条件下, 在 MAA 中的接枝率高出在 AA 和 AAm 中的接枝率很多, 后两者特别是在初始阶段的差异不大, AAm 略高于 AA. 3 种单体的接枝反应应在适当的时间内进行, 因为预辐照后在 EPDM 内产生的过氧化物非常不稳定. 如果放置时间过长, 过氧化物就会完全分解, 使接枝反应不能进行. 这可能是 EPDM 内含有不稳定的氢原子, 电子束辐照后有利于生成过氧化氢, 而过氧化氢远不如双过氧化物稳定^[3].

(2) 接枝反应时间. 样品厚度为 0.3 mm, 辐照时间为 500 s, 3 种单体的浓度均为 10%, 反应温度为 98 ℃. 图 2 是 EPDM 的接枝率随反应时间的变化曲线. 可以看出, 随着反应时间的延长, EPDM 在 3 种单体溶液中的接枝率随之升高.

图 1 EPDM 的接枝率随辐照时间的变化曲线

□ — MAA, * — AA, △ — AAm

图 2 EPDM 的接枝率随反应时间的变化曲线

说明同图 1

(3) 单体浓度. 样品厚度为 0.3 mm, 辐照时间为 200 s, 反应时间为 2 h, 反应温度为 98 ℃. 图 3 是 EPDM 在不同浓度的 MAA 中接枝率的变化情况, 容易看出, 随着 MAA 浓度的增加, 接枝率也随之升高. 图 3 亦给出了 PE 及 PP 的实验结果. 上述结果也可从 Chaudles 公式^[3]得到解释. 上述实验条件下, 剂量率 I 和反应时间 t 是一样的, 但由于材料不同, 使扩散因子 F 、自由基摩尔产额 Φ_p 、链增长和终止常数 K_t 及 K_p 都不一样, 导致了不同的接枝率.

1) 本文的图表分析中采用了一些缩写, 在此作一注释: MAA —— 甲基丙烯酸 (Methyl Acrylic Acid), AA —— 丙烯酸 (Acrylic Acid), Gr —— 接枝率

3 接枝样品的阻燃表征

3.1 用点燃时间表征接枝样品的燃烧性能

表1是用综合垂直燃烧仪测得的接枝MAA, AA和AAm前后的EPDM的点燃时间,具体测量方法见参考文献[1, 2],接枝处理后样品的点燃时间都有所加长,即样品比处理前难以点燃;采用不同的单体接枝处理后点燃时间的变化幅度不一样,相同的接枝率下,用AAm处理的样品比用AA处理的更难点燃;还可以看到,在用NaOH溶液皂化处理后,点燃时间较处理前大幅度提高,接枝率越高,点燃时间在皂化前后的差别越大,当接枝率达到54.2%时,皂化处理以前,样品的点燃时间仅仅提高了10.2 s,在皂化处理以后的样品的点燃时间比接枝前提高了32.8 s.

图3 接枝率随单体MAA浓度的变化曲线

□ — PE, * — PP, △ — EPDM

表1 EPDM在不同接枝率下的点燃时间

接枝率 (MAA) / %	0.0	6.1	11.7	40.2	54.2
点燃时间 皂化前 / s	3.0	5.0	6.2	12.1	13.2
皂化后 / s	3.0	11.7	16.9	26.5	35.8
接枝率 (AA) / %	0.0	3.2	4.3	4.5	4.9
点燃时间 / s	3.0	3.2	4.3	4.6	5.1
接枝率 (AAm) / %	0.0	1.4	4.0	6.0	11.6
点燃时间 / s	3.0	5.0	9.5	16.6	24.1

3.2 用锥形量热仪表征接枝样品的阻燃性能¹⁾

实验条件: 样品厚度为1 mm, 面积为70 mm × 70 mm, 辐射功率为25 kW/m².

从下面的CONE实验数据中将会发现用锥形量热仪所测的点燃时间和用综合垂直燃烧仪测得的点燃时间有着相同的趋势,说明高能辐照接枝处理可以有效地使聚合物难以燃烧.从TGA的实验数据分析(从略)中还可发现,接枝前EPDM在500℃左右的残炭量值为0%,接枝后特别是皂化后样品的成炭量较接枝处理前有不同程度的提高,说明表面的接枝层对成炭过程具有促进作用,炭层的形成有效地阻碍了热量向基体聚合物的传送,从而使聚合物热分解速率减小,这是使接枝聚合物难以点燃的重要原因之一;接枝样品的皂化对炭层的形成有着更加有利的促进作用,所形成的炭层比皂化前更厚、更致密,热量向基体聚合物传递时受到的阻挡作用更大,因此皂化后样品的点燃时间较皂化前有大幅度的延长.表2列出了EPDM接枝前后的CONE实验数据.

未接枝的EPDM样品进行辐照时,点燃时间稍有延长,HRR等指标略有下降.说明尽管辐射引起分子链的断裂,但同时产生的交联效应能够对材料的燃烧起到抑制作用,两者作用的结果使EPDM材料的阻燃性能稍有改善.

1) 在本部分图表中,采用了一些缩写,在此作一注释. g—X(Y, Z)表示: g —接枝, X —被接枝物, Y —接枝单体, Z —接枝率(%); TTI —点燃时间; THE —总的热释放; HE(av) —单位质量样品放出的热量; SEA(av) —平均比消光面积; HRR(av) —平均热释放速率; HRR(peak) —最大热释放速率

表2 EPDM 样品在接枝前后的部分 CONE 实验数据

样品	TTI /s	THE /kJ	HE(av) /kJ·g ⁻¹	HRR(av) /kW·m ⁻²	HRR(peak) /kW·m ⁻²	EH(av) /MJ·kg ⁻¹	SEA(av) /m ² ·kg ⁻¹
EPDM (空白)	52	223.2	45.6	185.3	1 269.7	48.3	584.1
辐照(100 s)	57	225.1	44.7	178.9	1 243.8	45.6	577.9
g-EPDM(AAm, 2.2%) (500 s/L)	69	220.3	44.2	151.5	884.9	41.7	556.2
g-EPDM(AAm, 2.0%) (500 s/L)	69	221.3	43.9	150.2	965.6	41.4	562.1
g-EPDM(AAm, 2.3%) (500 s/L)	65	216.2	44.0	175.7	1 197.0	38.5	589.3
g-EPDM(AAm, 0.8%) (100 s/L)	61	226.8	43.2	176.2	1 203.8	38.7	551.4
g-EPDM(AAm, 5.2%) (500 s/L)	78	209.6	41.5	167.5	1 076.1	36.7	552.0
g-EPDM(AAm, 5.6%, 1h) (500 s/L)	106	185.4	35.3	128.2	932.9	35.0	495.7

总之,高能辐照接枝处理可以使样品的点燃时间延长,平均热释放速率、最大热释放速率下降,有效燃烧热、比消光面积降低.说明接枝处理不仅可以使 EPDM 难以点燃,而且可以降低热释放量,减小火焰的传播速度,烟的生成速率减低,即高能辐射接枝处理可有效地赋予 EPDM 样品以阻燃性能.

3.3 接枝样品的热行为及成炭的 TGA 分析

Wilkie 等人^[4]曾研究了聚甲基丙烯酸及经 NaOH 溶液处理前后的 TGA 曲线,发现聚甲基丙烯酸可以得到 5% 的残炭量,而经 NaOH 溶液处理过的聚甲基丙烯酸的残炭量可达 13%.

基于上述分析,某种聚合物在 TGA 实验中完全挥发,即残炭量为零,如果在上面接枝甲基丙烯酸,且接枝率为 10%,则接枝物占接枝后样品总重量的 $10/110=9.1\%$.可以预测可得到 $5\% \times 9.1\% = 0.46\%$ 的残炭量.如果通过实验观察到残炭值大于这个值,就表明基体聚合物参与了成炭过程.同样的道理,如果将甲基丙烯酸接枝在上面之后进行皂化,且皂化的接枝率为 10%,我们可望得到 $13\% \times 9.1\% = 1.18\%$ 的残炭量,如果实验得到的残炭值大于该数据,同样表明基体聚合物参与了成炭过程.本实验把通过上述方法计算所得的残炭值称为理论残炭值.通过 TGA 实验,还测得了丙烯酰胺单体、聚丙烯酰胺、聚丙烯酸在 600℃ 时的残炭值,连同聚甲基丙烯酸、聚甲基丙烯酸钠的残炭值一起归纳在表 3 中.

表3 AAm 单体和几种聚合物的残炭值

样品	MAA (聚合物)	NaMAA (聚合物)	AA (低聚物)	AAm (单体)	AAm (低聚物)	AAm (聚合物)
残炭值/%	5.0	13.0	5.4	8.9	10.0	25.0

从表 3 可知,AAm 自身具有良好的成炭作用,且 AAm 的聚合度越高,最后的残炭值就越大.单体接枝到聚合物上后,大多以低聚物的状态存在,因为某一单体分子接枝到基体聚合物上后,其他未反应的单体分子还可以继续在该分子上接枝,如此便形成以低聚物状态接枝在聚合物上的情况.因此在计算理论残炭值时,以低聚物的残炭量作为计算时采用的数值比较合理.

表 4 和表 5 是 EPDM 的部分 TGA 实验数据,从中可以看出,(1)对空白样品,接枝 MAA,AA 和 AAm 的样品都有一个失重峰,对应着主链的断裂;但接枝 MAA 的皂化样品有两个失重峰,低温失重峰对应侧链断裂,高温失重峰对应着主链的断裂.(2)在接枝处理后样品的最大

失重率明显小于处理前的样品。(3) 接枝样品开始失重的温度提前, 失重温度范围扩大。(4) 残炭量在接枝前后有明显变化。接枝处理后有明显的炭渣生成, 且随着接枝率的升高, 残炭量随着增加。实验结果说明皂化过程对样品的成炭具有有效的促进作用。

表4 EPDM 样品的部分 TGA 实验数据

样品	失重峰 数/个	初始分解 温度/℃	最后平台 温度/℃	最大失重速 率/%·℃ ⁻¹	最大失重率 温度/℃
EPDM (空白)	1	415.17	499.80	2.729	479.61
g-EPDM (AA, 5%)	1	388.95	501.45	2.216	471.16
g-EPDM (AAm, 2%)	1	410.39	499.81	2.707	476.73
g-EPDM (MAA, 15%)	1	397.63	504.36	1.887	474.07
g-EPDM (MAA, 36%)	1	365.88	498.57	1.780	472.61
g-EPDM (MAA, 32%, 1 h)	1	380.20	498.47	1.789	475.39

表5 EPDM 样品在接枝处理前后的理论残炭值和实验残炭值(TGA)

样品	理论残炭值/%	实验残炭值/%
EPDM (空白)	0.00	0.00
g-EPDM(AA, 5%)	0.25	0.00
g-EPDM (AAm, 5%)	0.20	0.00
g-EPDM(MAA, 15%)	0.65	1.80
g-EPDM(MAA, 36%)	1.32	3.47
g-EPDM(MAA, 32%, 1 h)	3.15	6.22

4 结论

(1) 预辐照后的 EPDM 样品, 其过氧化物自由基衰减速度很快, 因而必须在短时间进行反应才能将单体有效地接枝上去。

(2) 辐照时间延长、接枝反应时间增加和单体浓度升高都可导致接枝率的提高。3 种单体在 EPDM 样品上的反应活性依次为: MAA> AAm> AA。

(3) 接枝后样品的点燃时间、LOI 有不同程度的提高, HRR, SEA, THE 等参数有不同程度的下降, 残炭量明显增大, 即阻燃性能得到了改善。

(4) 较低的接枝率即可赋予 EPDM 以阻燃性, 处理后的样品不会丧失原有的物理机械性能。高能辐射接枝技术适用性强, 因而有可能推广到其他高聚物产品的阻燃化中, 且处理后的样品在燃烧过程中无卤、无毒性, 其潜在的应用前景十分广阔。

参 考 文 献

- 1 Wang Jiangqi, Zhang Sheng, Xie Liqing, et al. Approaches to the flame retardancy of polymers. 1. Electron-beam preirradiation and grafting of acrylic monomers onto EVA copolymers. J Fire Sci, 1996, 11/12: 68~ 87
- 2 Zhang Sheng, Wang Jianqi, Xie Liqing, et al. On the electron-beam (EB) irradiation and grafting of acrylic monomers onto EVA copolymers. Chinese Science Bulletin, 1997, 42(18): 1549~ 1554
- 3 黄光琳, 冯雨丁, 吴茂良. 高分子辐射化学基础. 成都: 四川大学出版社, 1993
- 4 Wilkie C A, Dong Xiaoping, Suzuki M. Surface modification of polymers to achieve flame retardancy. In: Nelson G L, ed. Fire and Polymers. ACS Symposium Series 599, 1995, 236~ 244

(1998-03-23 收稿, 1999-04-06 收修改稿)

<https://engine.scichina.com/doi/10.1360/csb1999-44-14-1503>