

可瓷化 EVA 复合材料的性能研究

孙重阳 梁 兵*

(沈阳化工大学材料科学与工程学院, 沈阳 110142)

摘 要 采用硼酸锌、玻璃粉为填料,将乙烯-醋酸乙烯酯共聚物(EVA)与三元乙丙橡胶(EPDM)进行共混交联,制得可瓷化 EVA 复合材料。研究结果表明:采用 40%(wt,质量分数)硼酸锌,EVA:EPDM 的质量配合比为 85:15 条件下,制得的可瓷化 EVA 复合材料的综合性能最佳,拉伸强度为 12.5MPa,断裂伸长率为 654%,熔体质量流动速率为 1.7g/10min。

关键词 陶瓷化,交联,橡塑共混

Study on the ceramifiable EVA composite material's performance

Sun Zhongyang Liang Bing

(School of Materials Science and Engineering,Shenyang University of Chemical Technology,
Shenyang 110142)

Abstract Using zinc borate and glass powder as the fillers,ethylene/vinyl acetate copolymer (EVA) and EPDM (EPDM) were crossed and blended,obtained ceramifiable EVA composite materials.The results showed that when using 40% (wt,mass fraction) of zinc borate,the mixture ratio of EVA and EPDM was 85 to 15,the ceramifiable EVA had the best comprehensive performance,the tensile strength of 12.5MPa,the elongation at break was 654%,the melt mass flow rate was 1.7g/10min.

Key words ceramal,crosslinking,rubber and plastics blending

传统的乙烯-醋酸乙烯酯共聚物(EVA)在阻燃体系上大多采用氢氧化物为主的阻燃剂^[1-2],虽能达到阻燃效果,但短暂燃烧后,EVA 复合材料本体会发生变形,力学性能下降,部分材料会熔化滴落。本研究通过选用合适的填料添加入 EVA 中,使 EVA 材料在火焰中形成坚硬的陶瓷状壳体,从而达到自熄并防止残渣脱落,有效达到防火阻燃的目的^[3-9]。同时对 EVA 进行交联及适量改变基体组成,改善其力学性能。

1 实验部分

1.1 主要原料

过氧化二异丙苯、硅烷偶联剂 KH-550,国药集团化学试剂有限公司;EVA,北京有机化工厂;三元乙丙橡胶(EPDM),美国陶氏公司;硼酸锌,济南凡香化工;玻璃粉,宏兴钙粉厂;硅微粉、白云母,上海凤陈粉体有限公司。

1.2 主要设备

伺服控制拉力试验机(TCS-2000 型),高铁检测

仪器有限公司;扫描电子显微镜(SEM,JSM-6360L 型),日本电子公司;平板硫化机(XLB 型),常州市第一橡胶设备厂;双辊开炼机(LX-A 型),宝轮精密检测仪器有限公司;熔体流动测定仪(RL-11B 型),常州第一纺织设备有限公司;马弗炉(SX2-4-10G 型),杭州汇锐仪器厂。

1.3 样品制备

采用双辊开炼机(LX-A 型,宝轮精密检测仪器有限公司),双辊温度为 110~120℃,按配方分别加入基体树脂、无卤阻燃剂及其他材料,待物料混炼均匀后,采用平板硫化机(XLB 型,常州市第一橡胶设备厂)在 150℃条件下,制得可瓷化 EVA 复合材料。

配方中:EVA:EPDM 的质量配合比分别为 85:15、75:25、65:35。

1.4 样品测试

采用扫描电子显微镜(SEM,JSM-6360L 型,日本电子公司)对样品进行形貌测试。拉伸测试按 GB/T 1040.2—2006,拉伸速度 10cm/min。熔体质量流动速率于 170℃,160g 砝码压力下测定。老化

基金项目:辽宁省科技计划(2015304002);国际技术合作与交流专项资金(2013DFA51200)

作者简介:孙重阳(1990-),男,硕士,主要从事高分子成型加工研究。

联系人:梁兵,男,教授,主要从事功能聚合物的研究。

测试于 135℃ 温度下老化 168h 后进行测定。瓷化性能测试:将交联后的片材剪成 30mm×30mm×5mm,采用马弗炉(SX2-4-10G 型,杭州汇锐仪器厂)将样品以一定时间,一定温度烧蚀后取出,冷却后测量样品的体积密度和弯曲强度,体积密度参照 GB/T 25955—2010,弯曲强度参照 GB/T 6569—1986。体积电阻率测试按 GB/T 3048.5—2007,检测标准参照 GB/T 12706.1—2008。

取少量样品用 120 目钢网包覆置于 137~141℃ 二甲苯溶液中 5h,真空烘干,样品的交联度计算见式(1)。

$$\text{交联度} = \left(1 - \frac{W_4 - W_3}{W_2 - W_1}\right) \times 100\% \quad (1)$$

式中, W_1 为钢网质量,g; W_2 为样品和钢网总质量,g; W_3 为样品包覆后和钢网总质量,g; W_4 为反应结束烘干后钢网质量,g。

2 结果与讨论

2.1 助熔剂对样品性能的影响

2.1.1 助熔剂种类及用量对样品极限氧指数影响

助熔剂种类及用量对样品极限氧指数的影响见图 1。从图可以看出,在其他实验条件不变的情况下,两种助熔剂都能使可瓷化 EVA 复合材料的极限氧指数随着各自添加量的提高呈现增大的趋势,同等添加量下,硼酸锌的阻燃性能优于玻璃粉,当添加 40%(wt,质量分数,下同)硼酸锌时,可瓷化 EVA 复合材料的极限氧指数达到 38.5。这是由于硼酸锌在高温下 300℃ 时会失去结晶水,起到吸热冷却作用,同时硼酸锌加热分解形成三氧化二硼,以玻璃状涂层覆盖于复合材料上,使其燃烧速率降低,进一步增加了阻燃性,改善了可瓷化 EVA 复合材料的耐火性能^[10-12]。

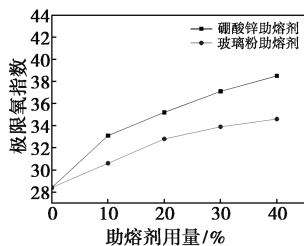


图 1 助熔剂种类及用量对样品极限氧指数的影响

2.1.2 助熔剂种类及用量对样品弯曲强度的影响

助熔剂种类及用量对样品弯曲强度的影响见图 2。从图可以看出,随着 2 种不同助熔剂用量增加,可瓷化 EVA 复合材料的弯曲强度呈持续上升趋势,添加 40% 硼酸锌的可瓷化 EVA 复合材料的弯

曲强度达到 4.01MPa,比添加玻璃粉的瓷化物弯曲强度提高了 14.57%。

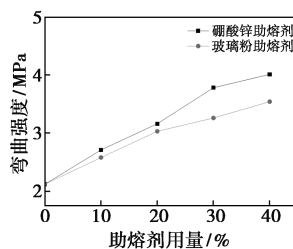


图 2 助熔剂种类及用量对样品弯曲强度的影响

2.1.3 助熔剂种类对样品成瓷后体积密度的影响

助熔剂种类对样品成瓷后体积密度的影响见图 3。从图可以看出,添加 40% 硼酸锌的可瓷化 EVA 复合材料的体积密度为 1.314g/cm³,比添加玻璃粉的可瓷化 EVA 复合材料的体积密度提高了 29.73%。这说明使用硼酸锌助熔剂对可瓷化 EVA 复合材料的性能提升更显著。

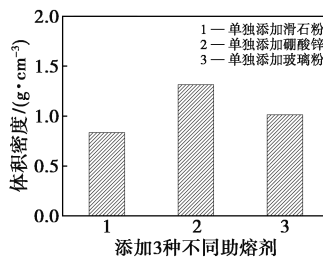


图 3 助熔剂种类对样品成瓷后体积密度的影响

2.1.4 添加不同助熔剂样品烧蚀后的 SEM 分析

添加硼酸锌烧蚀后(a)、添加玻璃粉烧蚀后(b)样品的 SEM 图见图 4。从图可以看出,两组样品都形成了陶瓷体,图 4(a)中的陶瓷体出现了较为明显的“液桥”,并且更为致密,这是因为硼酸锌中含有氧化硼,氧化硼易与 SiO₂(硅微粉主要成分)在高温下反应形成均匀一致密的玻璃相,而硼酸锌中的 Zn²⁺在形成玻璃相的过程中会促进硅氧键的断裂,进而导致玻璃相的黏度降低,液相的流动性和固体颗粒在液相中的分散性提高,形成了“液桥”,提升了成瓷后的刚度和致密性^[13-15]。

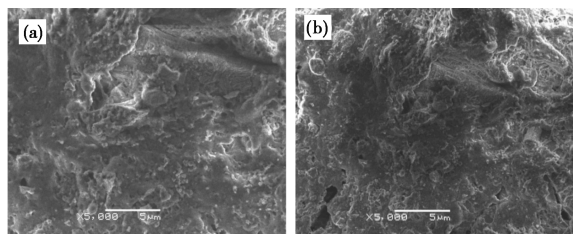


图 4 添加硼酸锌烧蚀后(a)、添加玻璃粉烧蚀后(b)样品的 SEM 图

2.3 EPDM 用量对样品力学性能的影响

2.3.1 EPDM 用量对样品拉伸强度和断裂伸长率的影响

EPDM 用量对样品拉伸强度和断裂伸长率的影响见图 5。从图可以看出,随着 EPDM 用量的增加,可瓷化 EVA 复合材料的拉伸强度和断裂伸长率呈上升趋势,当 EPDM 用量为 15% (EVA:EPDM 的质量配合比为 85:15,下同) 时,可瓷化 EVA 复合材料的拉伸强度达到 12.5MPa,断裂伸长率达到 654%。

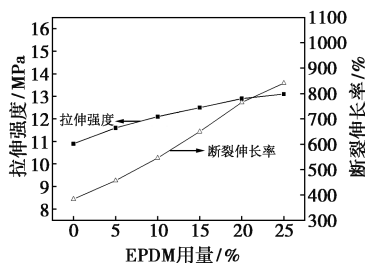


图 5 EPDM 用量对样品拉伸强度和断裂伸长率的影响

2.3.2 EPDM 用量对样品熔体质量流动速率的影响

EPDM 用量对样品熔体质量流动速率的影响见图 6。从图可以看出,随着 EPDM 用量的增加,可瓷化 EVA 复合材料的熔体质量流动速率呈下降趋势,EPDM 用量为 15% 条件下,可瓷化 EVA 复合材料的熔体质量流动速率为 1.7g/10min;EPDM 用量为 25% 时,可瓷化 EVA 复合材料的熔体质量流动速率降至 0.5g/10min。这因为 EPDM 是一种饱和和非结晶性橡胶,分子主链强度高,具有良好的弹性,添加 EPDM 后,EPDM 的不饱和键与 EVA 的聚乙烯部分和醋酸乙烯部分发生交联反应,形成交联网状结构,由于橡胶的流动性比塑料差,随着 EPDM 用量的增加,导致可瓷化 EVA 复合材料的熔体质量流动速率呈下降趋势。

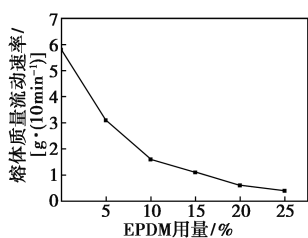


图 6 EPDM 用量对样品熔体质量流动速率的影响

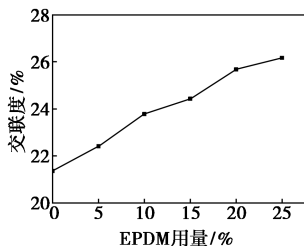


图 7 EPDM 用量对样品交联度的影响

2.3.3 EPDM 用量对样品交联度的影响

EPDM 用量对样品交联度的影响见图 7。从图可以看出,随着 EPDM 用量的增加,可瓷化 EVA 复

合材料的交联度呈上升趋势^[16-18],EPDM 用量为 15% 条件下,可瓷化 EVA 复合材料的交联度达到 24.4%。

3 结论

乙烯-醋酸乙烯酯共聚物与三元乙丙橡胶进行共混交联制得的基体材料的机械性能优于单一使用乙烯-醋酸乙烯酯共聚物或三元乙丙橡胶作为基体材料,并且同时保持复合材料良好的加工性能;采用硼酸锌填料制得可瓷化 EVA 复合材料与采用玻璃粉填料制得可瓷化 EVA 复合材料对比,前者具有更好的机械性能和电性能。可瓷化 EVA 复合材料性能优良,具有较好的应用前景。

参考文献

- [1] 徐亚新.无卤阻燃聚烯烃电缆料的制备与性能研究[D].上海:东华大学,2012.
- [2] 应启广.交联无卤阻燃 LLDPE/EVA 电缆料的研制[J].现代塑料加工应用,2006,18(3):26-28.
- [3] 黄庆.无卤阻燃 EPDM/EVA 复合材料的研究[D].北京:北京化工大学,2010.
- [4] 夏英,胡林燕,刘长胜,等.无卤阻燃 EVA 电缆专用料的配方优化[J].塑料工业,2009,37(11):55-60.
- [5] Ghosh A,De P P,De S K,et al.Studies on flammability,thermal stability and hot oil resistance of silicone rubber, fluororubber and their blends[J].Kautschuk Gummi Kunststoff,2003,56:96-100.
- [6] 李铭,田丰.矿用无卤阻燃聚烯烃电缆绝缘料的配方研究[J].河南理工大学学报(自然科学版),2014,33(5):558-561,589.
- [7] 倪忠斌.聚烯烃填充改性研究[D].无锡:江南大学,2004.
- [8] 王长春.EVA 阻燃材料研究[D].青岛:青岛科技大学,2006.
- [9] 许剑.EVA 导电阻燃复合材料的制备及性能研究[D].兰州:西北师范大学,2012.
- [10] 张旭东,何文,王锦,等.陶瓷强助熔剂硼酸锌的合成与应用[J].新型建筑材料,1998,4(1):10-11.
- [11] 何琼,温现明,邓小川,等.硼酸锌阻燃剂的性质、制备方法及其阻燃机理[J].化工矿物与加工,2006(1):34-37.
- [12] 张月琴,叶旭初.硼酸锌的性质、制备及阻燃应用[J].无机盐工业,2007,39(12):9-12.
- [13] 黄中柏,叶旭初,张林进.无机阻燃剂硼酸锌及其协同效应[J].材料导报,2008,22(8):372-374.
- [14] 谢可勇,李晖,孙岩,等.可陶瓷化耐极限高温热老化高分子材料[J].化工新型材料,2014,42(7):215-216,220.
- [15] Osman Maged A,Atallah Ayman,Müller Martin,et al.Reinforcement of poly(dimethylsiloxane) networks by mica flakes[J].Polymer,2001,42(15):6545-6556.
- [16] Ray I,Khastgir D,Wen M J.EVA-EPDM 共硫化共混体[J].橡胶参考资料,1995,25(12):13-19.
- [17] 王川艳,苑会林.EVA 交联机理的研究[J].合成材料老化与应用,2011,40(5):7-11.
- [18] 王明超.三元乙丙橡胶过氧化物交联机理[J].橡胶参考资料,2012,42(5):51-55.

收稿日期:2016-09-29

修稿日期:2017-10-29