EVA/LLDPE 复合材料的阻燃及力学性能研究

郭文慧[1] 刘树博[1] 田青亮[1] 杨明成[1*] 张振亚[1] 牛 帅[2] 谢战胜[3] 张本尚[1]

(1.河南省科学院同位素研究所有限责任公司,郑州 450015;2.郑州大学材料科学与工程学院,郑州 450001;3.郑州市危险废物和辐射环境监督管理中心,郑州 450007)

摘 要 以线型低密度聚乙烯(LLDPE)和乙烯乙酸乙烯酯(EVA)为基体,添加氢氧化镁(MH)、微胶囊化红磷(MRP)等助剂制备了不同配比的 EVA/LLDPE 复合材料,用不同的界面相容剂对复合材料进行界面改性,测定了复合材料的力学性能和阻燃性能,遴选出最优配比及最佳界面相容剂。实验结果表明:EVA/LLDPE 复合材料的阻燃性能随着 MH 含量的增大而提高;MH 质量分数为 40%时,复合材料综合性能较好。协同阻燃剂 MRP 提高了复合材料的阻燃性能,当 MH、MRP、EVA、LLDPE 质量比为 40∶10∶30∶70 时,复合材料力学性能和阻燃性能较好。界面相容剂 EVA-g-MAH 有效改善了阻燃剂与基体树脂的界面相容性,提高了复合材料的力学性能,复合材料燃烧时透光率达到 82%,其难燃级别达到一级。

关键词 线型低密度聚乙烯,界面相容剂,阻燃性能,力学性能

Study on flame retardancy and mechanical property of EVA/LLDPE

Guo Wenhui[1] Liu Shubo[1] Tian Qingliang[1] Yang Mingcheng[1] Zhang Zhenya[1]
Niu Shuai[2] Xie Zhansheng[3] Zhang Benshang[1]

(1.Isotope Institute Co.,Ltd.,Henan Academy of Sciences,Zhengzhou 450015;2.School of Material and Science Engineering,Zhengzhou University,Zhengzhou 450001;3.Zhengzhou Hazardous Waste and Radiation Environmental Monitoring and Management Center,Zhengzhou 450007)

Abstract LLDPE matrix with different proportions of EVA(VA content of 28%), MH and MRP were prepared,and different kinds of interfacial compatibilizers were added to the optimal composite ratio for interfacial modification.The mechanical and flame retardant properties of LLDPE were measured,and the optimal ratio and the best interfacial compatibilizer were selected. The results shown that the flame retardant properties of the material increased significantly with the addition of MH compound flame retardant,and the overall performance was better when the content was 40%.The compounding of MRP improved the flame retardant properties of the composite.When the ratio of MH/MRP/EVA/LLDPE was 40∶10∶30∶70,the mechanical property and flame retardant property were the best.When the interface compatibilizer was EVA-g-MAH, the mechanical properties increased and the interface compatibility between the flame retardant and the matrix was effectively improved.The flammability level of LLDPE matrix composites reached one level,and the light transmittance reached 82%.

Key words LLDPE,interfacial compatibilizer,flame retardant property,mechanical property

聚乙烯(PE)用途广泛,在塑料工业中占有举足轻重的地位[1-2]。线型低密度聚乙烯(LLDPE)无毒、质优、价廉,具有优异的电绝缘性和耐化学腐蚀性,广泛应用于各种包装材料、容器、箱体、器具、管材及电线电缆的绝缘和护套材料[3-4];但 LLDPE 作为电线电缆材料时,存在明显的缺点:阻燃性能差,极限氧指数仅为 17.5%,在电能产生的高压或者过热条件下容易达到燃点起火并产生熔滴,且火焰会沿电线迅速蔓延至整个电线载路,使得火势瞬间扩大,造成人员伤亡和财产,耐热性差严重限制了 LLDPE 的应用。

目前,共混改性是提高聚烯烃材料阻燃性能最常用的方法。在聚烯烃材料中添加阻燃剂[5-6],使其具有难燃性、自熄性和消烟性,可以阻止材料燃烧和

基金项目:中原科技创新领军人才项目(194200510030);河南省科学院科研开发专项(190704002);河南省科学院基本科研费项目(190604017)
作者简介:郭文慧(1995-),女,研究生,从事辐射化工新材料研究工作。
联 系 人:杨明成(1973-),男,博士,研究员,从事功能高分子材料、辐射化工新材料及生物可降解材料研究工作。

火势的蔓延。LLDPE 材料的阻燃改性一般采用卤系阻燃剂和氢氧化物阻燃剂。随着塑料工业的发展，人们对塑料制品的防火安全提出了更高的要求，特别是电线电缆材料，不仅要求更高的阻燃性能，还要求材料安全可靠。卤系阻燃剂因在燃烧时会产生大量的烟雾和有毒、腐蚀性气体，目前已逐步被淘汰，而无卤阻燃剂，尤其是氢氧化物阻燃剂因具有无毒、无腐蚀性、抑烟、价格低廉等优点而备受关注[7-8]。氢氧化镁(MH)在 340℃左右开始分解，在 490℃时才会完全分解，其性能稳定且具有良好的抑烟能力，与其他阻燃剂复配可以发挥协同作用[9]。本研究以 LLDPE 和乙烯乙酸乙烯酯(EVA)作为基体树脂，通过添加 MH、微胶囊化红磷(MRP)等助剂，制备了 EVA/LLDPE 复合材料，研究了 EVA 含量、阻燃剂含量、助剂含量对复合材料力学性能及阻燃性能的影响。

1 实验部分

1.1 原料与仪器

LLDPE(牌号 YLF-1802)，中国石化扬子石油化工有限公司；EVA(牌号 1828，VA 质量分数为 28%)，Hanwha Chemical；MH，江苏艾特克阻燃材料有限公司；MRP(质量分数 30%)，深圳市宏泰基实业有限公司；抗氧剂 1010、抗氧剂 168，宁波金海雅宝化工有限公司；马来酸酐接枝乙酸乙烯共聚物(EVA-g-MAH，牌号 C250，接枝率 0.8%)，上海日之升新技术发展有限公司。

双螺杆挤出机(SHJ-36 型)，南京杰恩特机电有限公司；注塑机(HTF80B-W2 型)，宁波海天股份有限公司；万能试验机(RGM-3010 型)，深圳市瑞格尔仪器有限公司；氧指数测定仪(JF-3 型)，北京恒奥德仪器仪表有限公司；电线电缆烟密度测试仪(XLR-1900 型)，东莞市塘厦鑫磊仪器厂；差示扫描量热仪(DSC，STA449c 型)，德国 Netzsch 公司；扫描电子显微镜(SEM，JSM-7001F 型，日本 JEOL 公司。

1.2 EVA/LLDPE 复合材料的制备过程

复配阻燃剂 MH/MRP 的制备：将 MH 与 MRP 置于真空干燥箱中，于 80℃干燥 12h。按一定质量比分别称取 MH 和 MRP，于高速共混机中混合均匀。

EVA/LLDPE 复合材料的制备：将 EVA、LLDPE 置于真空干燥箱中，于 60℃干燥 12h。按一定质量比分别称取 EVA 和 LLDPE，于高速共混机中共混 3min，得到 EVA/LLDPE 共混料。在 EVA/LLDPE 共混料中加入复配阻燃剂 MH/MRP、抗氧剂、界面相容剂，于高速共混机中混合均匀，然后在双螺杆挤出机中挤出，切粒，干燥，用注塑机注射成标准样条。

1.3 测试与表征

按照 GB/T 1040.2—2006 测试拉伸力学性能；按照 GB/T 9341—2000 测试弯曲力学性能；按照 GB/T 2406—1993 测试极限氧指数；按照 GB/T 1634.1—2004 测试热变形温度；按照 GB/T 17651.2—1998 测试烟密度。

熔融结晶行为测试：称取 3～5mg 样品，在 N_2 气氛下以 20℃/min 的速率升温至 150℃；以相同速率降温至 30℃后再次升温至 150℃。

2 结果与讨论

2.1 EVA 含量对复合材料性能的影响

图 1 为 EVA 含量对 EVA/LLDPE 复合材料拉伸性能的影响。从图可以看出，EVA/LLDPE 复合材料的拉伸强度随 EVA 含量的增加而下降。出现这一现象的原因主要是：LLDPE 的结晶度比 EVA 高，随着 EVA 含量的增加，复合材料的结晶度降低且 EVA 分子链侧链上的乙酸乙烯基团(VA)具有极性，EVA 含量越高 VA 极性越强，这种极性的存在使得非极性 LLDPE 整体拉伸强度下降。而复合材料断裂伸长率随 EVA 含量的增加呈现先升后降趋势，原因可能是 EVA 中 VA 短侧链使得材料的流动性增强。EVA 含量为 30%(wt，质量分数，下同)时，复合材料断裂伸长率最大，为 521%。

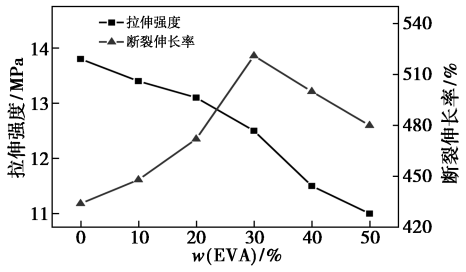

图 1 EVA 含量对 EVA/LLDPE 复合材料拉伸性能的影响

EVA 含量对 EVA/LLDPE 复合材料极限氧指数及体积电阻率的影响见图 2。由图可以看出：EVA/LLDPE 复合材料的极限氧指数随 EVA 含量的增加而逐渐增大，EVA 含量为 50%时，极限氧指数最大，为 19.2%。这是因为 EVA 的阻燃性能优于 LLDPE，EVA 的加入一定程度上提高了复合材

料的阻燃性能;但复合材料体积电阻率随 EVA 含量的增加未出现较大变化,说明 EVA 与 LLDPE 的电学性能相差不大。综合考虑,复合材料中 EVA 与 LLDPE 的最佳质量比为 30∶70。

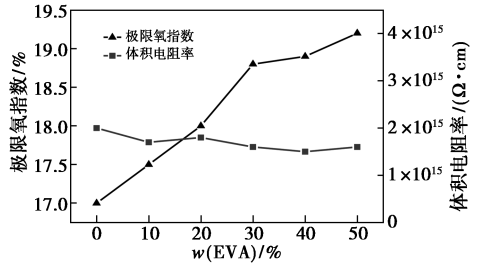

图 2　EVA 含量对 EVA/LLDPE 复合材料极限氧指数及体积电阻率的影响

2.2　MH 含量对复合材料性能的影响

2.2.1　MH 含量对复合材料拉伸性能的影响

图 3 为 MH 含量对 EVA/LLDPE 复合材料拉伸性能的影响。由图可以看出:随着 MH 含量的增加,复合材料的拉伸强度开始上升,当 MH 含量为 40%(wt,质量分数,下同)时,复合材料拉伸强度达到最大值 14.0MPa,继续增加 MH 含量,复合材料的拉伸强度逐渐降低;复合材料的断裂伸长率随 MH 含量的增加而降低。这是因为 MH 含量低于 40%时,其可以均匀地分散在基体中,当复合材料受到拉伸应力时,能够分散拉力的作用,而 MH 的拉伸强度远大于基体树脂,有效改善了 EVA/LLDPE 复合材料的拉伸强度;但 MH 与基体树脂 EVA/LLDPE 的相容性较差,加入过多的 MH 会破坏基体树脂的内部结构[10],进而影响拉伸性能,尤其是 MH 含量超过 60%时,复合材料拉伸强度和断裂伸长率均急剧下降。

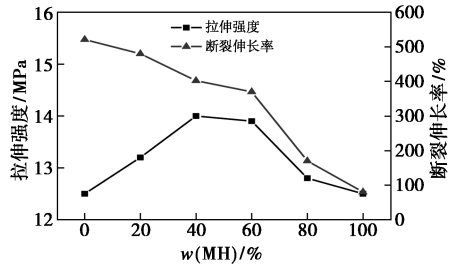

图 3　MH 含量对 EVA/LLDPE 复合材料拉伸性能的影响

2.2.2　MH 含量对复合材料热性能的影响

采用差示扫描量热仪对 MH 含量不同的 EVA/LLDPE 复合材料的热性能进行测试,其 DSC 曲线图见图 4。从图可以看出:随着 MH 含量的增加,EVA/LLDPE 复合材料的熔融温度没有发生太大的变化;但复合材料的升温、二次升温的吸热峰面积以及一次降温的放热峰面积明显小于未添加 MH 的峰面积,这说明 MH 的加入破坏了复合材料的结晶区域,使得 EVA/LLDPE 复合材料的结晶度下降,吸热、放热峰面积缩小。

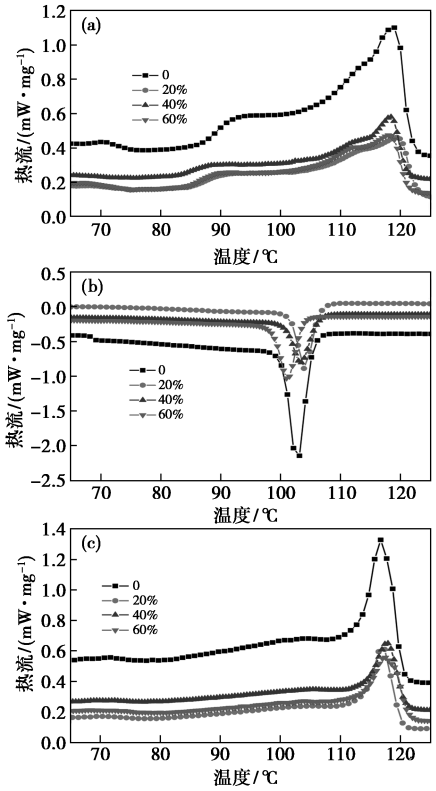

图 4　MH 含量不同的 EVA/LLDPE 复合材料的 DSC 曲线图

[(a)升温;(b)降温;(c)二次升温]

2.2.3　MH 含量对复合材料阻燃性能的影响

图 5 为 MH 含量对 EVA/LLDPE 复合材料阻燃性能的影响。由图可以看出,EVA/LLDPE 复合材料的极限氧指数随 MH 含量的提高而增大。这是因为氢氧化物的分解是吸热反应,能够吸收燃烧物周围的热量,降低燃烧温度;且 MH 吸热分解会产生结合水,吸收大量的热量,因此降低了 EVA/LLDPE 复合材料在火焰中的表面温度,有效抑制了聚合物的分解反应,且能对反应所产生的可燃气体进行冷却。除此之外,MH 分解生成的 MgO 是良好的耐火材料,进一步改善了 EVA/LLDPE 复合材料的阻燃性能。EVA/LLDPE 复合材料燃烧时的透光率亦随 MH 含量的增加不断提高,即烟密度降低。与未添加 MH 的复合材料相比,当 MH 含量为 100%时,复合材料的透光率达到 80%,这主要得益于 MH 在燃烧过程中的抑烟效果[11]。综合考虑,复

合材料中 MH、EVA、LLDPE 的最佳质量比为 40∶30∶70。

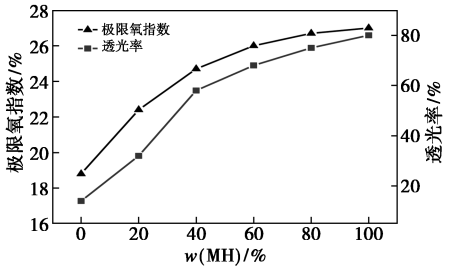

图 5 MH 含量对 EVA/LLDPE 复合材料阻燃性能的影响

2.3 MRP 含量对复合材料性能的影响

2.3.1 MRP 含量对复合材料拉伸性能的影响

MRP 含量对 EVA/LLDPE 复合材料拉伸性能的影响见图 6。由图可以看出：随着 MRP 含量的增加，复合材料的拉伸强度和断裂伸长率均逐渐降低；当 MRP 含量为 20%(wt，质量分数，下同)时，复合材料拉伸强度降低到 10.2MPa，断裂伸长率降低到 180%。原因主要是 MRP 的加入，导致体系中无机填料的数量和种类增加，分散性变差；而且无机填料与基体树脂的极性不同，相容性差，从而导致复合材料的力学性能明显下降。

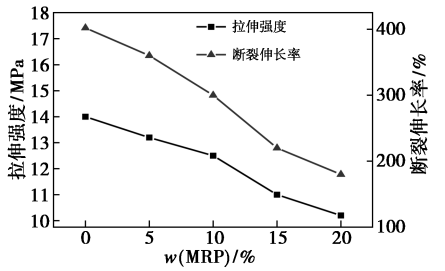

图 6 MRP 含量对 EVA/LLDPE 复合材料拉伸性能的影响

2.3.2 MRP 含量对复合材料阻燃性能的影响

图 7 为 MRP 含量对 EVA/LLDPE 复合材料阻燃性能的影响。由图可以看出，随着 MRP 含量的增加，复合材料的极限氧指数和透光率均表现出明显升高的趋势。这是因为 MRP 热解产生的多磷酸能够促进 MH 脱水吸热，且 MH 热解过程中产生的金属氧化物 MgO 能够抑制多磷酸的热氧化降解[12]，2 种阻燃剂共同作用具有协同阻燃的效果，增强了基体树脂的炭化，从而提高了复合材料的阻燃性能。MRP 含量大于 10%时，复合材料的极限氧指数增加幅度放缓。综合考虑复合材料的力学性能，确定协同阻燃剂 MRP 最佳含量为 10%。

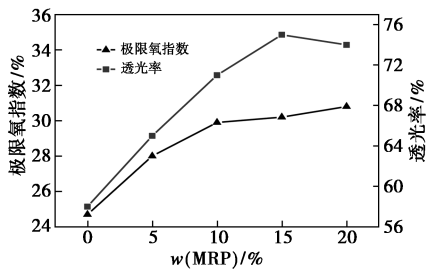

图 7 MRP 含量对 EVA/LLDPE 复合材料阻燃性能的影响

2.4 界面相容剂对复合材料拉伸性能的影响

采用界面相容剂 EVA-g-MAH、马来酸酐接枝聚乙烯共聚物(PE-g-MAH，牌号 EK320)、马来酸酐接枝乙烯辛烯共聚弹性体(POE-g-MAH)对 EVA/LLDPE 复合材料进行界面改性，界面相容剂对复合材料拉伸性能的影响见图 8。由图可以看出：界面相容剂对复合材料的拉伸性能影响很大。加入 POE-g-MAH，破坏了基体树脂本身的分子链结构，从而导致复合材料的力学性能没有提升反而下降。加入 PE-g-MAH 和 EVA-g-MAH，复合材料的力学性能均有所提高，这得益于界面相容剂中的 PE 和 EVA 基团能够与基体树脂中的 LLDPE、EVA 相互缠绕[13]，且马来酸酐基团能与 MH 很好的相容[14]，界面相容剂中的 PE、EVA 与界面相容剂中 MAH 的共同作用提高了基体树脂与填料之间的界面相容性，使得复合材料的力学性能有所提高。其中，以 EVA-g-MAH 作为界面相容剂的复合材料，其拉伸性能相对最优，拉伸强度达到 14.2MPa，断裂伸长率提高至 390%。为此，选择 EVA-g-MAH 作为界面相容剂。

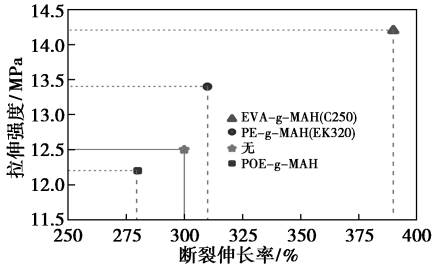

图 8 界面相容剂对 EVA/LLDPE 复合材料拉伸性能的影响

2.5 EVA-g-MAH 含量对复合材料性能的影响

2.5.1 EVA-g-MAH 含量对复合材料拉伸性能的影响

EVA-g-MAH 含量对 EVA/LLDPE 复合材料拉伸性能的影响见图 9。由图可以看出：EVA/LLDPE 复合材料的拉伸强度随着 EVA-g-MAH 含量的增加而升高；而断裂伸长率随着 EVA-g-MAH 含

量的增加呈现先升后降趋势,当 EVA-g-MAH 含量为 10%(wt,质量分数,下同)时,复合材料的断裂伸长率最大,为 390%,相比于未添加 EVA-g-MAH 的复合材料,断裂伸长率提高了 30%。这是因为随着 EVA-g-MAH 的加入,MH 颗粒在 LLDPE 中的分散性提高,MH 在基体树脂中的均匀分散使得复合材料内部缺陷减少,因此断裂伸长率提高;而当 EVA-g-MAH 含量大于 10%时,过多界面相容剂的加入破坏了复合材料的结构规整性,从而使得断裂伸长率降低。

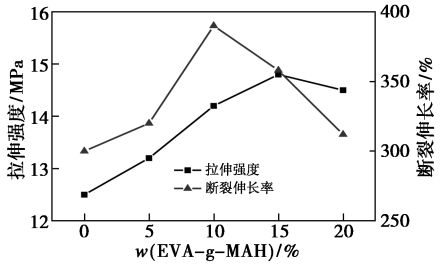

图 9　EVA-g-MAH 含量对 EVA/LLDPE 复合材料拉伸性能的影响

2.5.2　EVA-g-MAH 含量对复合材料阻燃性能的影响

EVA-g-MAH 含量对 EVA/LLDPE 复合材料阻燃性能的影响见图 10。由图可以看出,随着 EVA-g-MAH 含量的增加,复合材料的极限氧指数出现先升高后降低的趋势,而透光率则不断提高,即烟密度降低。这是因为界面相容剂的加入使 MH 团聚减少,在基体树脂中分散均匀,从而使得复合材料燃烧过程中烟雾减少,燃烧过程中阻燃剂分散性好,阻燃效果亦会有所提高;但界面相容剂 EVA-g-MAH 本身是易燃材料,当其含量过高时,复合材料的极限氧指数则会随之降低。当 EVA-g-MAH 含量为 10%时,复合材料的透光率达到 82%,极限氧指数提高到 31.4%,难燃级别由二级提高到一级。

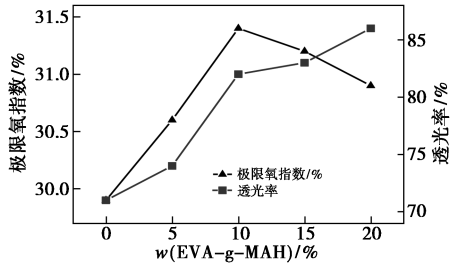

图 10　EVA-g-MAH 含量对 EVA/LLDPE 复合材料阻燃性能的影响

2.6　SEM 分析

图 11 为 EVA-g-MAH 添加前后 EVA/LLDPE 复合材料冲击断面的 SEM 图。由图可以看出:未添加界面相容剂 EVA-g-MAH 的复合材料,其冲击断面的缺陷和界面空洞较多,MH 的分散性不好[见图 11(a)—11(b)];加入 EVA-g-MAH 后,复合材料断面较平滑,缺陷和界面空洞减少[见图 11(c)—11(d)]。因此,EVA-g-MAH 作为界面相容剂能够改善阻燃剂与基体树脂之间的界面相容性。

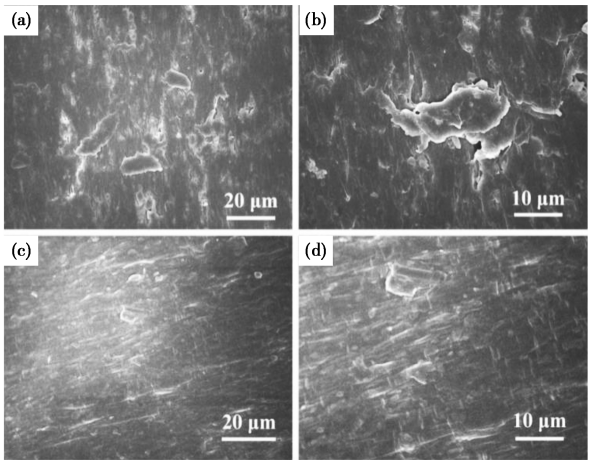

图 11　EVA-g-MAH 添加前后 EVA/LLDPE 复合材料冲击断面的 SEM 图

[(a)添加前(×1000);(b)添加前(×2000);(c)添加后(×1000);(d)添加后(×2000)]

3　结论

(1)EVA 的加入改善了 EVA/LLDPE 复合材料的阻燃性能,复合材料中 LLDPE 与 EVA 的最佳质量比为 70∶30。

(2)阻燃剂 MH 和协同阻燃剂 MRP 的加入,提高了 EVA/LLDPE 复合材料的阻燃性能,当 MH 含量为 40%时,复合材料的拉伸强度达到 14.0MPa,综合性能最优。协同阻燃剂 MRP 含量为 10%时,复合材料的性能最好。

(3)界面相容剂 EVA-g-MAH 有效改善了阻燃剂与基体树脂的界面相容性,提高了 EVA/LLDPE 复合材料的力学性能和阻燃性能,燃烧时复合材料的透光率达到 82%,复合材料难燃级别达到一级。

参考文献

[1]　杨挺,程丽鸿,钱丹.我国聚乙烯发展现状及市场分析[J].绝缘材料,2013,46(3):33-36;44.

[2]　金栋,吕效平.世界聚乙烯工业现状及生产工艺研究新进展[J].化工科技市场,2006,29(2):1-5.

[3]　黄棋尤.国内外聚乙烯电缆料的研究与开发[J].国外塑料,1998,16(3):8-17.

(下转第 159 页)