

高填充氢氧化镁无卤阻燃复合材料的制备及性能研究

赵 松 魏忠斌

(西京学院机电技术系,西安 710123)

摘 要 采用双转子连续混炼机,将氢氧化镁(MH)和硼酸锌(ZB)颗粒添加到线性低密度聚乙烯(LLDPE)和乙烯丙烯酸乙酯共聚物(EEA)中,制备了无卤阻燃复合材料。利用扫描电镜(SEM)、燃烧实验机和拉伸机研究了复合材料的显微形貌、断面形貌、阻燃性能和力学性能。结果表明:增加混炼次数可有效地改善 LLDPE/EEA/MH/ZB 复合材料中阻燃颗粒的聚集现象,3 次混炼可使阻燃颗粒均匀分布在基体中;MH 和 ZB 比例增大可有效地提高复合材料的阻燃性能,LLDPE:EEA:MH:ZB=25:3:65:7(质量比)时,复合材料阻燃性能最好,达到 UL-94 防火标准的 V-0 等级;阻燃颗粒比例较大的复合材料拉伸强度和伸长率也较差,拉伸断裂时阻燃颗粒与基体间的界面为裂纹发生处。

关键词 线性低密度聚乙烯,复合材料,无卤,阻燃,氢氧化镁

Preparation and property of MH high-filled halogen-free flame retardant composite

Zhao Song Wei Zhongbin

(Department of Mechanical and Electrical Technology, Xijing University, Xi'an 710123)

Abstract Halogen-free flame retardant composites were synthesized by adding magnesium hydroxide (MH) and zinc borate (ZB) particles to linear low density polyethylene (LLDPE) and ethylene-ethyl acrylate copolymer (EEA) using a twin-screw continuous mixer. The microstructure, fracture structure, flame retardancy and mechanical properties of the composites were investigated by scanning electron microscopy (SEM), combustion experimental equipment and tensile tester. The results shown that increasing the mixing number can effectively improve the aggregation of flame retardant particles in LLDPE/EEA/MH/ZB, and the 3 times mixing can evenly distribute the flame-retardant particles in the matrix. The increase of the ratio of MH and ZB can effectively improve the flame retardant performance of the composite. When the mass ratio of LLDPE, EAA, MH and ZB was 25:3:65:7, the composite material had the best flame retardant performance and achieved V-0 rating of the UL-94 fireproof standard. Due to the difference in physical properties between the flame retardant particles and the matrix, the tensile strength and elongation of the composite with a large proportion of flame retardant particles were reduced. The interface between the flame retardant particles and the matrix was a crack source during the tensile fracture.

Key words LLDPE, composite, halogen-free, flame retardant, magnesium hydroxide

随着科技的进步,环境污染成为全球化问题,世界各国进出口的产品越来越注重绿色环保,包括产品不能含铅、汞、镉、六价铬及卤系阻燃剂等有害物质^[1-5]。传统电缆护套料中常通过添加氟、氯、溴、碘等卤系阻燃物质来提高阻燃性能^[6-12],但卤系物质可导致大气臭氧层破坏,其燃烧产物也会增加人类患癌症的机率。鉴于以上情况,电缆护套料低烟无卤阻燃材料渐渐成为研究热点,逐渐出现聚乙烯(PE)、聚丙烯(PP)、乙烯-醋酸乙烯共聚物(EVA)、

热塑性聚氨酯弹性体(TPU)、聚酯弹性体(TPEE)等电缆护套料,也涌现出了很多通过添加氢氧化镁(MH)和氢氧化铝(ATH)颗粒来提高电缆护套料阻燃性能的科研成果,这种阻燃颗粒添加量越大阻燃性能越好,但添加质量大于 50%会导致电缆护套料内阻燃颗粒分布不均匀,力学严重下降^[13-15]。本研究拟利用双转子连续混炼机,将 MH 和 ZB 颗粒添加到线性低密度聚乙烯(LLDPE)和乙烯丙烯酸乙酯共聚物(EEA)中,考察 MH 和 ZB 颗粒含量对材

基金项目:西京学院科研计划项目(150215);国家科技重大专项(2017ZX04011010)

作者简介:赵松(1987-),男,硕士,讲师,主要从事新材料合成技术的研究。

料阻燃性能和力学性能的影响规律。

1 实验部分

1.1 原料与仪器

线性低密度聚乙烯(LLDPE, 牌号 7042), 茂名石油化工有限公司; 乙烯丙烯酸乙酯共聚物(EEA, NUC-6940SD), 日本尤尼卡株式会社; 钛酸酯偶联剂活化处理的氢氧化镁(MH)、钛酸酯偶联剂活化处理的硼酸锌(ZB), 太平洋电缆股份有限公司。

双转子连续混炼机(CM-50/SE100 型), 南京创博机械设备有限公司; 双转子挤出机(SHJ-20 型), 南京杰恩特机电有限公司; 万能力学测试机(5567Q5185 型), 英国 INSTRON 国际有限公司; 电子天平(Sartorius BP211D 型), 上海树信仪器仪表有限公司; 水平-垂直燃烧试验机(UL-94, 5007 型), 苏州屹沃尔奇检测技术有限公司; 低真空扫描电镜(SEM, TM3000 型), 日本 HITACHI 公司。

1.2 样品的制备

首先利用聚丙烯清洗双转子连续混炼机, 再将双转子转速缓慢调至 550r/min, 然后开启混炼机加热系统, 温度升高至 180℃后, 将均匀混合的物料添加到混炼机中, 再开启设备的抽真空系统清除物料中的水汽, 混炼机中双转子所产生的剪应力使混合物料混合均匀, 然后通过冷却系统冷却混炼的复合物料, 最后通过模具挤压成型实验材料的燃烧试样和拉伸试样。根据 UL94 防火实验标准确定燃烧试样尺寸, 根据 ASTM-D638 规范确定拉伸试样尺寸。制备出 4 种不同配方比例的复合材料, 实验配方见表 1。

表 1 实验配方 (% , 质量分数)

编号	LLDPE	EEA	MH	ZB
M-1	40	5	50	5
M-2	30	5	60	5
M-3	25	5	65	5
M-4	25	3	65	7

1.3 测试与表征

根据 UL94 防火实验标准, 将燃烧试样在 23℃、50% 相对湿度(RH)下放置 48h。然后利用焰高 20mm 的甲烷燃烧火焰进行燃烧实验。试样垂直固定, 将火焰喷嘴移动至距试样最底端垂直距离 10mm 的位置燃烧 10s, 再迅速移开, 记录余焰时间 t_1 , 余焰熄灭后, 再次迅速将火焰喷嘴移至第一次燃

烧试样位置, 燃烧 10s 后迅速移开火焰, 记录余焰时间 t_2 。燃烧过程中观察熔融滴物是否引燃下面的棉花, 并观测棉花燃烧情况。

根据 ASTM-D638 规范确定拉伸实验中试样拉伸速率为 100mm/min。利用 SEM, 在 15kV 电压下观察复合材料阻燃颗粒分布情况, 观察拉伸断面形貌。

2 结果与讨论

2.1 SEM 分析

图 1 为 MH 和 ZB 颗粒的 SEM 图。由图可见, MH 颗粒呈典型的大小不一的六棱柱状, ZB 颗粒呈长方体状, 二者均有较尖锐的棱角。

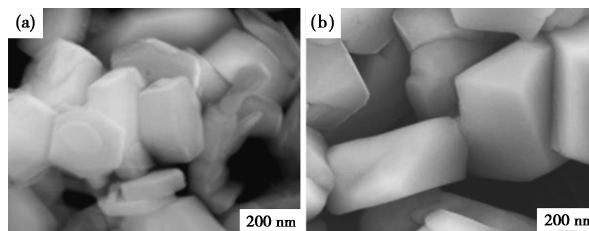


图 1 MH(a)和 ZB 颗粒(b)的 SEM 图

混炼对 M-4 形貌的影响见图 2。由图可见, 未添加阻燃颗粒材料组织无颗粒状添加物。M-4 经第一次混炼后, 其组织中颗粒尺寸差距较大且分布不均匀, 局部区域颗粒聚集较严重, 最大颗粒约 60μm。第二次混炼后, 颗粒聚集情况得到改善, 颗粒尺寸相对较均匀, 最大颗粒尺寸约 35μm。第三次混炼后, 颗粒分布较均匀, 颗粒尺寸也较均匀, 颗粒直径在 5~10μm 之间。因此, 多次混炼有利于添加的阻燃颗粒分布均匀。

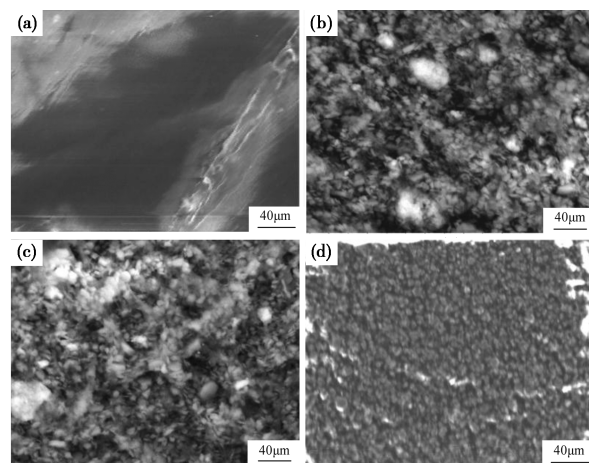


图 2 混炼对 M-4 形貌的影响

[(a)未添加阻燃颗粒;(b)M-4 第 1 次混炼;
(c)M-4 第 2 次混炼;(d)M-4 第 3 次混炼]

2.2 阻燃颗粒及混炼次数对材料阻燃性能的影响

阻燃测试结果见表 2。由表 2 可见, M-1 和 M-2 在第一次燃烧实验中完全燃尽, 且燃烧滴物引燃下部的棉花。M-3 经过两次燃烧实验平均燃烧掉 20%, 材料的阻燃性能得到进一步提升。M-4 经过第一次燃烧 10s 后, 平均余焰时间为 0.7s, 熄灭后发现试样燃烧处出现翘曲及起泡现象, 推测翘曲是因复合材料受热变形引起, 起泡是由于复合材料中残留水分受热膨胀所致, 二者都属于正常的物理现象; 经第二次燃烧 10s 实验后, 平均余焰时间为 0.5s, 两次余焰时间和为 1.2s, 符合 UL-94 防火等级的 V-0 等级。实验中没有引燃下部的棉花, 阻燃性能最好。可见阻燃颗粒添加越多越有利于提高材料的阻燃性能, 其中 M-4 试样阻燃性能最好, 燃烧实验后试样的实物图见图 3。

表 2 阻燃性能测试结果

编号	t_1/s	t_2/s	试样燃烧/%	引燃棉花/%
M-1	35	—	100	100
M-2	54	—	100	100
M-3	3.1	1.6	20	40
M-4	0.7	0.5	0	0

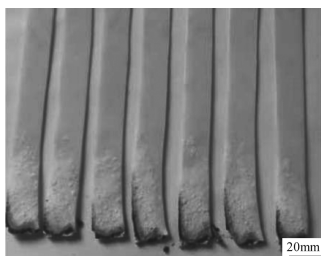


图 3 M-4 燃烧实验后的实物图

2.3 阻燃颗粒及混炼次数对材料力学性能的影响

M-3 和 M-4 的拉伸强度和伸长率变化趋势图见图 4。由图可见, M-3 和 M-4 的平均拉伸强度分别为 20.45MPa 和 20.3MPa, 平均伸长率分别为 151.1% 和 124.7%。因此, MH 和 ZB 颗粒的添加导致复合材料力学性能变差。微米级 MH 和 ZB 颗粒弥散在有机基体中, 虽然经钛酸酯偶联剂活化的阻燃颗粒与基体浸润性较好, 但阻燃颗粒与基体间物理性质存在差异且形状各异, 拉伸作用使二者间界面处出现应力集中, 从而容易引发银纹。阻燃颗粒自身可阻止银纹扩展, 但阻燃颗粒比例较大时, 界面间应力集中作用就比较明显。因此, MH 粉末含量提高影响了复合材料的拉伸强度和伸长率。

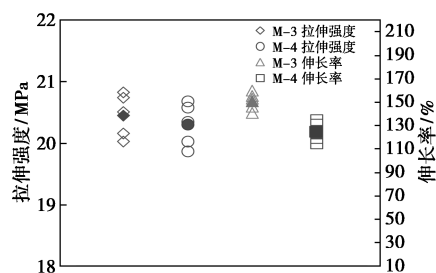


图 4 M-3 和 M-4 的拉伸强度和伸长率变化趋势图

2.4 M-3 和 M-4 的 SEM 分析

M-3 和 M-4 的断面 SEM 图见图 5。由图可见, M-3 断面表面平整, 无明显的颗粒剥离状, 表明阻燃颗粒与基体间接合牢固, 体现了阻燃颗粒与基体间良好的浸润性。M-4 断面表面不平整, 表现出明显的阻燃颗粒剥离状, 表明阻燃颗粒和基体结合不够牢固, 因为颗粒与基体剥离导致裂纹萌生, 最后断裂。因此, 增大 MH 和 ZB 比例的同时, 不可减少 EEA 比例, 不然会影响复合材料的力学性能。

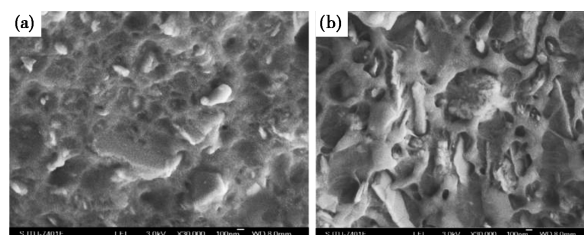


图 5 M-3(a) 和 M-4(b) 的断面 SEM 图

3 结论

(1) 增加混炼次数可有效地改善 LLDPE/EAA/MH/ZB 复合材料中阻燃颗粒聚集现象, 3 次混炼可使阻燃颗粒在基体中均匀分布。

(2) MH 和 ZB 比例增大可有效地提高复合材料的阻燃性能, LLDPE、EAA、MH 和 ZB 比例为 25:3:65:7 时, 复合材料的阻燃性能最好, 达到 UL-94 防火等级的 V-0 等级。

(3) 阻燃颗粒与基体物理性质差异较大, 降低了阻燃颗粒比例较大的复合材料的拉伸强度和伸长率, 拉伸断裂时阻燃颗粒与基体间的界面为裂纹发生处。

参考文献

- [1] 马俊兴, 田丰, 苏朝化. 再生聚烯烃/纳米氢氧化铝无卤阻燃环保绝缘材料研究[J]. 绝缘材料, 2011, 44(3): 30-33.
- [2] 廖洋威, 谢林生, 马玉录, 等. 高拉伸转子混合特性及在乙酸乙烯共聚物无卤阻燃材料制备中的应用[J]. 高分子材料科学与工程, 2018, 34(1): 101-105.

(下转第 158 页)