

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2023.05.022

协效阻燃剂对 mPE-LLD/ATH/MH 复合材料性能影响

王涛^{1,2}, 周松¹, 胡明浩¹, 杨青林¹, 李璨然¹

[1. 西南石油大学新能源与材料学院, 成都 610500; 2. 金杯电工(成都)有限公司, 成都 610500]

摘要: 为提高茂金属线型低密度聚乙烯(mPE-LLD)的阻燃和综合力学性能,以乙烯-辛烯共聚物(POE)和乙烯-乙酸乙烯酯共聚物(EVAC)为增韧剂,马来酸酐接枝线型低密度聚乙烯(PE-LLD-g-MAH)为增容剂,氢氧化铝/氢氧化镁(ATH/MH)为主阻燃剂,滑石粉(Talc)和硼酸锌(ZB)为协效阻燃剂,通过熔融共混制备mPE-LLD阻燃复合材料。采用极限氧指数(LOI)、垂直燃烧试验、热重和拉伸试验,研究了mPE-LLD/ATH/MH和mPE-LLD/Talc/ZB/ATH/MH复合材料的热稳定性、阻燃和力学性能,并与mPE-LLD/磷氮阻燃剂(PN)/纳米蒙脱土(nano-OMMT)复合材料的性能进行了比较。研究表明:固定阻燃剂(ATH, MH, ZB, Talc)总质量分数为60%,用质量分数为12%的Talc/ZB替代ATH/MH,使复合材料的拉伸强度略有下降,断裂伸长率提高;Talc/ZB质量比为1:1,复合材料的断裂伸长率提高了50.2%,复合材料的拉伸强度(9.7 MPa)和断裂伸长率(294.0%)高于mPE-LLD/60%(PN/nano-OMMT);Talc/ZB质量比由5:1降至1:5,复合材料的600℃质量保持率和热稳定性提高,高于mPE-LLD/60%(ATH/MH)。Talc/ZB质量比为5:1时,mPE-LLD/60%(Talc/ZB/ATH/MH)的LOI值(31.6%)高于mPE-LLD/60%(PN/nano-OMMT)的LOI值(30.8%)和mPE-LLD/70%(ATH/MH)的LOI值(30.7%),Talc/ZB和ATH/MH具有协同阻燃性。

关键词: 茂金属聚乙烯;氢氧化铝;氢氧化镁;滑石粉;硼酸锌;协同效应;力学性能

中图分类号: TQ325.12 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2023)05-0135-06

Effect of Synergistic Flame Retardants on Properties of mPE-LLD/ATH/MH Composites

Wang Tao^{1,2}, Zhou Song¹, Hu Minghao¹, Yang Qinlin¹, Li Canran¹

(1. College of New Energy and Materials, Southwest Petroleum University, Chengdu 610500, China;

2. Gold Cup Electric Chengdu Co., Ltd, Chengdu 610500, China)

Abstract : In order to improve the flame retardant and comprehensive mechanical properties of metallocene linear low density polyethylene (mPE-LLD), ethylene-octene copolymer (POE) and ethylene-vinyl acetate copolymer (EVAC) were used as tougheners, and maleic anhydride grafted linear low density polyethylene (PE-LLD-g-MAH) was used as compatibilizer. The mPE-LLD flame retardant composite was prepared by melt blending of aluminum hydroxide and magnesium hydroxide (ATH/MH) as main flame retardants, talc and zinc borate (ZB) as synergistic flame retardants. Ultimate oxygen index(LOI), vertical combustion test, thermogravimetric analysis and tensile tests were used to study the thermal stability, flame retardant and mechanical properties of the m-PE-LLD/ATH/MH and mPE-LLD/Talc/ZB/ATH/MH composites, and compared with the properties of mPE-LLD/phosphorus-nitrogen flame retardant (PN)/nano-montmorillonite (nano-OMMT) composites. The results indicate that when the total mass fraction of fixed flame retardants (ATH, MH, ZB, Talc) is 60%, adding 12% of Talc/ZB mass fraction to replace ATH/MH, the tensile strength of the composites decrease slightly and the elongation at break increase. When the mass ratio of Talc/ZB is 1:1, the elongation at break of the composites is increased by 50.2%, and the tensile strength (9.7 MPa) and elongation at break (294.0%) of the composites are higher than those of mPE-LLD/60%(PN/nano-OMMT). When the mass ratio of Talc/ZB decrease from 5:1 to 1:5, the mass retention rate at 600℃ and thermal stability of the composites increase, which is higher than those of mPE-LLD/60%(ATH/MH)composites. When the mass ratio of Talc/ZB is 5:1, the LOI (31.6%) of mPE-LLD/60%(Talc/ZB/ATH/MH) is higher than LOI (30.8%) of mPE-LLD/60%(PN/nano-OMMT) and LOI (30.7%) of mPE-LLD/70%(ATH/MH), due to the synergistic flame retardant effect of Talc/ZB and ATH/MH.

Keywords : metallocene polyethylene ; aluminum hydroxide ; magnesium hydroxide ; talc powder ; zinc borate ; synergistic effect ; mechanical property

通信作者: 周松, 副研究员, 主要从事高分子材料成型加工等方面的研究

收稿日期: 2023-03-09

引用格式: 王涛, 周松, 胡明浩, 等. 协效阻燃剂对 mPE-LLD/ATH/MH 复合材料性能影响[J]. 工程塑料应用, 2023, 51(5): 135-140, 164.

Wang Tao, Zhou Song, Hu Minghao, et al. Effect of synergistic flame retardants on properties of mPE-LLD/ATH/MH composites[J]. Engineering Plastics Application, 2023, 51(5): 135-140, 164.

聚乙烯的极限氧指数(LOI)低于21%,属于易燃材料,直接用作光缆或电缆护套时,极易在高电压、发热、放电条件下燃烧,引发火灾造成不可估量的损失,因此开发兼具较高阻燃性能和较好力学性能的无卤阻燃聚乙烯已成为电线电缆行业的重要研究方向^[1]。无卤阻燃材料能避免含卤(氯和溴系)阻燃材料燃烧过程中产生的卤化氢和有毒气体给环境和人类造成的伤害,无卤阻燃剂主要涉及金属氢氧化物、磷系和氮系等阻燃剂,与价格较高的磷氮阻燃剂相比较,价格较低的金属氢氧化物用量最大,主要为氢氧化铝(ATH)^[2]或氢氧化镁(MH)^[3]。填充高质量分数(通常高于60%)的金属氢氧化物,能赋予聚烯烃良好的阻燃性能,但使聚烯烃/金属氢氧化物复合材料的力学性能降低,特别是韧性(断裂伸长率)明显降低,不能满足无卤阻燃电缆材料的成型加工和实际应用的需要。

在聚烯烃/金属氢氧化物或聚烯烃/磷氮阻燃剂复合材料中添加硼酸锌(ZB)^[4-5]、滑石粉(Talc)^[6-7]、纳米黏土或蒙脱土^[8]等作为协效阻燃剂,可进一步提高聚烯烃的阻燃性能和热稳定性能^[9],利用阻燃协效作用,在保证阻燃性能的前提下,降低阻燃剂的添加量使聚烯烃复合材料获得较优的力学性能。

Talc是含水层状结构的硅酸盐,聚合物/Talc复合材料热降解过程中Talc吸热脱水可降低聚合物温度,稀释可燃气体浓度,形成的固体残留物(氧化镁和氧化硅)可隔绝可燃气体以及热量传递,达到抑烟阻燃的效果^[6]。ZB主要起凝聚相阻燃作用,受热分解形成氧化锌和氧化硼,氧化硼在高温下软化形成涂层,抑制聚合物可燃挥发物的释放和热交换^[10]。另外,ZB和Talc同时添加到聚乙烯中,高温下ZB能与Talc的分解产物氧化硅,形成硼硅玻璃阻隔层,进一步提高聚乙烯复合材料阻燃和抑烟效果^[11]。

为提高茂金属线型低密度聚乙烯(mPE-LLD)的阻燃和综合力学性能,以乙烯-辛烯共聚物(POE)和乙烯-乙酸乙烯酯共聚物(EVAC)为增韧剂,马来酸酐接枝线型低密度聚乙烯(PE-LLD-g-MAH)为增容剂,ATH/MH为主阻燃剂,Talc/ZB为协效阻燃剂,通过熔融共混制备mPE-LLD阻燃复合材料,研究ATH/MH用量以及Talc/ZB的相对质量分数对mPE-LLD阻燃复合材料的力学性能、阻燃性能、热稳定性的影响,并与mPE-LLD/磷氮阻燃剂(PN)/纳米蒙脱土(nano-OMMT)复合材料的性能进行比较,希望

获得阻燃体系种类及其质量分数与mPE-LLD树脂基体的阻燃和力学性能的关系,对于无卤阻燃聚乙烯/金属氢氧化物电缆材料的配方设计有着实际的应用价值。

1 实验部分

1.1 原材料

mPE-LLD:1828,熔体流动速率为1.0 g/10 min,北欧化工股份有限公司;

PE-LLD-g-MAH:W1L,工业级,厦门科艾斯塑胶科技有限公司;

EVAC:乙酸乙烯酯含量26%,熔体流动速率为4 g/10 min,中国台湾塑料工业股份有限公司;

POE:8150,熔体流动速率为0.5 g/10 min,陶氏化学(中国)有限公司;

硅烷处理MH:5 000目,工业级,深圳市联合鑫科技有限公司;

ATH:5 000目,工业级,济南金盈泰化工有限公司;

ZB:工业级,济南金盈泰化工有限公司;

Talc:3 000目,工业级,深圳市联合鑫科技有限公司;

PN:PN2010,工业级,青岛欧普瑞新材料有限公司;

nano-OMMT:DK4,工业级,浙江丰虹新材料股份有限公司;

硬脂酸锌(ZnSt):工业级,上海凯因化工有限公司。

1.2 仪器及设备

双螺杆挤出机:TSSJ-25/36型,成都科强高分子工程公司;

注射成型机:FT-90型,浙江申达机器制造有限公司;

双辊混炼机:SK-160型,上海齐才机械有限公司;

平板硫化机:XLB-400型,上海齐才机械有限公司;

冲片机:MZ-4102型,江都明珠试验机械厂;

万能材料试验机:WSK-20KN型,长春智能仪器设备有限公司;

热重(TG)分析仪:TGA/SDTA85/e型,瑞士梅特勒公司;

LOI测试仪:JF-3型,南京市江宁区分析仪器厂。

1.3 试样制备

将 ATH、硅烷处理 MH、Talc、ZB 等物料 80 °C 真空下干燥 4 h。固定 4 种树脂的相对质量比(mPE-LLD:EVAC:POE:PE-LLD-g-MAH 相对质量比为 2.5:1.5:3:1)。固定阻燃剂(ATH, MH, ZB, Talc)或阻燃剂(PN, nano-OMMT)的总质量分数为 60%, ATH/MH 的相对质量比为 3.5:1, 用质量分数为 12% 的协效阻燃剂(Talc/ZB)等量替代主阻燃剂(ATH/MH), 并改变 Talc/ZB 的质量比。按一定质量分数比将 PN, nano-OMMT 或 Talc, ZB, ATH, MH 与 mPE-LLD, EVAC, PE-LLD-g-MAH, POE 和适量润滑剂 ZnSt (其用量为阻燃剂质量的 1%)均匀混合(配方见表 1), 通过双螺杆挤出机熔融共混(165 ~ 190 °C, 螺杆转速为 100 r/min)挤出造粒, 粒料在 80 °C 真空干燥 4 h 后, 注射成标准试样(注射温度为 160 ~ 185 °C, 注塑压力为 65 ~ 100 MPa), 用于燃烧性能检测。

将干燥的部分挤出粒料在双辊炼塑机上熔融塑化(175 °C, 5 min), 在平板硫化机上热压成型(175 °C, 10 MPa, 6 min), 冷却模具获得片材样品, 用标准哑铃型裁刀制样, 试样用于力学性能测试。

表 1 纯 mPE-LLD 及其无卤阻燃复合材料各组分的质量分数 %

试样编号	树脂基体	ATH/MH	Talc	ZB	PN	nano-OMMT
1 [#]	mPE-LLD(100)					
2 [#]	60	40				
3 [#]	50	50				
4 [#]	40	60				
5 [#]	30	70				
6 [#]	40	48	2	10		
7 [#]	40	48	4	8		
8 [#]	40	48	6	6		
9 [#]	40	48	8	4		
10 [#]	40	48	10	2		
11 [#]	40				58.5	1.5

1.4 测试与表征

拉伸性能:按 GB/T 1040-2006 测试, 拉伸速率为 200 mm/min, 每组试样至少 5 根样条。

TG 分析:测试前样品在 90 °C 下真空干燥 8 h, 氮气气氛下从 40 °C 开始以 15 °C/min 升温, 至 600 °C 结束。

LOI 测试:按照 ASTM D2863-2012 对样条进行 LOI 测试, 样品尺寸 120 mm×6.5 mm×3.2 mm, 每组试样至少 5 根样条。

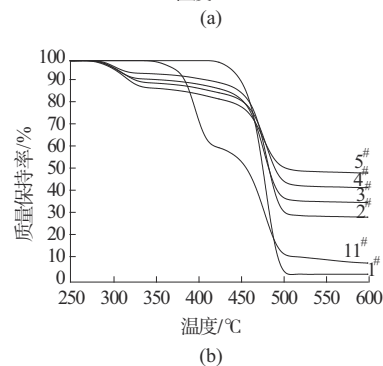
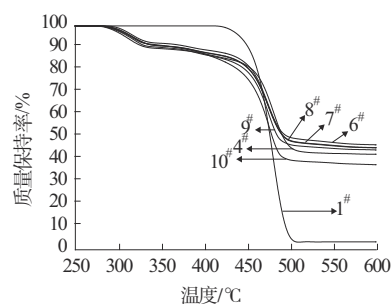
垂直燃烧性能测试:按 UL 94-2018 进行, 样品尺寸 125 mm×13 mm×2.0 mm, 每组试样至少 5 根。

2 结果与讨论

2.1 无卤阻燃剂体系和质量分数对树脂基体复合材料热稳定性的影响

(1) 阻燃剂(ATH/MH)质量分数的影响。

纯 mPE-LLD 及其树脂基体阻燃复合材料 TG 曲线和热降解参数见图 1 和表 2, 纯 mPE-LLD 为一步热降解, 纯 mPE-LLD 失重 5% 分解温度($T_{5\%}$)、失重 10% 分解温度($T_{10\%}$)和失重 50% 分解温度($T_{50\%}$)分别为 432.8, 443.8, 473.3 °C, 降解区间为 430 ~ 500 °C, 600 °C 的质量保持率为 3.5%。



a—1[#], 4[#], 6[#] ~ 10[#]; b—1[#], 2[#] ~ 5[#], 11[#]

图 1 纯 mPE-LLD 及其阻燃复合材料 TG 曲线

表 2 纯 mPE-LLD 及其阻燃复合材料的热降解参数

试样序号	$T_{5\%}/^{\circ}\text{C}$	$T_{10\%}/^{\circ}\text{C}$	$T_{50\%}/^{\circ}\text{C}$	600 °C 质量保持率/%
1 [#]	432.8	443.8	473.3	3.5
2 [#]	315.4	431.1	488.9	29.3
3 [#]	308.2	391.2	483.5	35.9
4 [#]	309.3	328.7	493.3	43.1
5 [#]	307.0	323.5	540.3	49.0
6 [#]	320.3	390.3	501.0	46.3
7 [#]	317.5	379.3	492.5	45.1
8 [#]	317.3	377.8	491.8	45.0
9 [#]	313.3	363.3	486.5	43.9
10 [#]	315.3	373.5	479.3	37.5
11 [#]	377.2	387.3	455.3	8.6

如图 1b 所示, mPE-LLD/ATH/MH 阻燃复合材料热降解失重分为两个阶段, 第一阶段为 255 ~ 320 °C, 主要为 ATH 吸热分解为氧化铝和水; 第二阶段为 312 ~ 521 °C, 对应 MH 吸热分解为氧化镁和

水,以及树脂基体热降解。MH的初始分解温度约为312℃,终止分解温度约为512℃。随着ATH/MH质量分数由40%增至70%,mPE-LLD/ATH/MH的 $T_{5\%}$ 和 $T_{10\%}$ 降低,600℃质量保持率由29.3%增至49.0%,热失重曲线的斜率也降低,主要原因为ATH/MH阻燃体系热分解区域覆盖了树脂基体的热降解温度范围^[12-13],ATH与MH吸热分解生成金属氧化产物和水,水吸热挥发能降低复合材料的温度和稀释燃烧气体浓度,具有气相阻燃的作用。随ATH/MH质量分数增加,形成更多 Al_2O_3 和 MgO 阻隔层覆盖在材料表面,使600℃质量保持率增大,使ATH/MH的凝聚相阻燃作用增强,可降低热量传递和阻隔氧气,在较宽范围内抑制树脂基体的热降解或燃烧。

如图1b和表2所示,mPE-LLD/PN/nano-OMMT呈现两个失重阶段,比mPE-LLD/ATH/MH有更高的初始分解温度,mPE-LLD/PN/nano-OMMT第一阶段(380~415℃)的失重率较大,由PN阻燃剂热分解产生,比mPE-LLD/ATH/MH第一阶段失重更接近纯mPE-LLD的初始分解温度。mPE-LLD/PN/nano-OMMT第二阶段失重区间为400~500℃,主要由基体树脂热降解所致;阻燃剂质量分数均为60%时,与mPE-LLD/Talc/ZB/ATH/MH和mPE-LLD/ATH/MH在600℃质量保持率(46.3%~37.5%)相比较,mPE-LLD/PN/nano-OMMT的600℃质量保持率为8.6%,表明mPE-LLD/PN/nano-OMMT中PN/nano-OMMT分解后的物质元素残余量较低。这源于有机PN阻燃剂主要为气相阻燃,在接近纯mPE-LLD初始分解温度时PN提前分解,释放含磷自由基物质和不燃性气体,含磷自由基可限制树脂基体断链反应,抑制树脂基体分解;不燃性气体能稀释可燃挥发物,降低树脂基体的燃烧强度^[10];同时阻燃体系中添加少量nano-OMMT有利于形成阻隔层^[16],提高聚合物的阻燃性能和热稳定性能^[8,17]。

(2) 协效阻燃剂(Talc/ZB)质量比的影响。

如图1a和表2所示,mPE-LLD/Talc/ZB/ATH/MH热降解失重曲线与mPE-LLD/ATH/MH相近,第一阶段为ATH吸热分解,第二阶段对应MH和Talc吸热分解脱水,以及树脂基体热降解。用质量分数为12%的协效阻燃剂(Talc/ZB)等量替代主阻燃剂(ATH/MH),随着Talc/ZB质量比由5:1降至1:5, $T_{50\%}$ 由479.3℃增至501.0℃,mPE-LLD/Talc/ZB/ATH/

MH的热稳定性($T_{5\%}$ 和 $T_{10\%}$)高于mPE-LLD/60%(ATH/MH),600℃质量保持率由37.5%增至46.3%,逐渐高于mPE-LLD/60%(ATH/MH)的600℃质量保持率(43.1%),热失重曲线的斜率逐渐降低,表明ATH/MH无卤阻燃体系中加入ZB质量分数较高的Talc/ZB更有利于炭层的形成,这主要源于ZB受热分解生成的 ZnO 和 B_2O_3 玻璃状物质增加了炭层的稳定性^[10]。当ATH/MH无卤阻燃体系中加入Talc质量分数较高时,mPE-LLD/Talc/ZB/ATH/MH的600℃质量保留率变低,主要由于片层结构Talc在高温下吸热分解脱水形成氧化镁、氧化硅和水,并分散到树脂当中能够隔绝气体和热量传递,延缓树脂基体的分解,改善复合材料的热稳定性和阻燃性能^[14-15]。

2.2 无卤阻燃体系及质量分数对树脂基体复合材料阻燃性的影响

(1) 阻燃剂(ATH/MH)质量分数的影响。

表3为纯mPE-LLD及mPE-LLD/Talc/ZB/ATH/MH,mPE-LLD/PN/nano-OMMT,mPE-LLD/ATH/MH的LOI值、垂直燃烧等级和燃烧熔滴状况。纯mPE-LLD的LOI值为17.5%,属易燃材料。由表3可知,当ATH/MH质量分数由40%增至70%,mPE-LLD/ATH/MH的LOI值从24.6%增至30.7%,这是由于ATH与MH吸热分解生成金属氧化产物和水,可降低热量传递和阻隔氧气,降低复合材料温度和稀释燃烧气体浓度,当ATH/MH质量分数为60%时,mPE-LLD/ATH/MH复合材料的LOI值达到27.4%,垂直燃烧等级达到V-0级,且无熔滴现象。

表3 纯mPE-LLD及其阻燃复合材料的阻燃性能

试样序号	LOI/%	UL94垂直燃烧等级	是否熔滴
1 [#]	17.5	N.R	是
2 [#]	24.6	V-2	是
3 [#]	25.3	V-1	否
4 [#]	27.4	V-0	否
5 [#]	30.7	V-0	否
6 [#]	28.3	V-0	否
7 [#]	29.1	V-0	否
8 [#]	30.1	V-0	否
9 [#]	31.3	V-0	否
10 [#]	31.6	V-0	否
11 [#]	30.8	V-0	否

由表3可知,mPE-LLD/60%(PN/nano-OMMT)的LOI值(30.8%)高于mPE-LLD/60%(ATH/MH)的LOI值(27.4%),与mPE-LLD/70%(ATH/MH)的阻燃效果(LOI值为30.7%)等效,这源于阻燃剂PN的分

解温度比 ATH/MH 更接近树脂基体断链降解温度,并分解产生大量不燃性气体挥发物(二氧化碳、氮气、氨气等)和少量酸性物质(聚磷酸、偏磷酸、焦磷酸类等),酸性物质能催化聚合物树脂基体降解形成膨胀炭层,炭层中可能包含磷酸类物质和碳氧化物等(含 C, O, N 和 P 等元素)^[10,17]。另外,层状结构 nano-OMMT 受热分解,会在聚合物表面形成含碳硅酸盐层,同时也与磷氮阻燃剂受热分解形成的酸性物质作用形成磷酸铝陶瓷炭层,提高聚合物的阻燃性能和热稳定性^[18,17]。

(2) 协效阻燃剂(Talc/ZB)质量比的影响。

用质量分数为 12% 的 Talc/ZB 等量替代 ATH/MH, Talc/ZB 质量比由 1:5 增至 5:1, mPE-LLD/Talc/ZB/ATH/MH 的 LOI 值从 28.3% 增至 31.6%, 高于 mPE-LLD/60% (ATH/MH) 的 LOI 值(27.4%), 垂直燃烧等级均达到 V-0 级, 且无熔滴现象。Talc/ZB 质量比为 2:1 或 5:1 时, mPE-LLD/60%(Talc/ZB/ATH/MH) 的 LOI 值达到 31.3% 或 31.6%, 高于 mPE-LLD/60%(PN/nano-OMMT) 的 LOI 值(30.8%) 和 mPE-LLD/70% (ATH/MH) 的 LOI 值(30.7%), 表明一定质量比的 Talc/ZB 部分替代 ATH/MH, 同时发挥了 Talc/ZB 和 ATH/MH 的凝聚相和气相阻燃作用, 改善了复合材料的阻燃性能, 具有协同阻燃效应。这主要源于 Talc 吸热脱水可降低聚合物的温度, 稀释可燃气体浓度; 层状 Talc 和 ZB 分解形成的固体残留物可促进成炭效应, 隔绝可燃气体以及热量传递; 类似现象在 EVAC/MH/Talc/ZB 复合材料研究中也有报道^[11], Talc 和 ZB 同时作为协效阻燃剂, 高温下 ZB 能与 Talc 的分解产物氧化硅, 进一步形成硼硅玻璃阻隔层, 提高复合材料的阻燃效果。

2.3 无卤阻燃体系及质量分数对树脂基体复合材料力学性能的影响

(1) 阻燃剂(ATH/MH)质量分数的影响。

纯 mPE-LLD 及 mPE-LLD/PN/nano-OMMT、mPE-LLD/ATH/MH, mPE-LLD/Talc/ZB/ATH/MH 的力学性能见表 4。由表 4 可知, 纯 mPE-LLD 的拉伸强度为 17.9 MPa, 断裂伸长率为 915.0%, 添加高质量分数的 ATH/MH 和 PN/nano-OMMT 后, mPE-LLD 复合材料的拉伸强度和断裂伸长率均降低, ATH/MH 质量分数从 40% 增至 70%, mPE-LLD/ATH/MH 的拉伸强度由 10.6 MPa 增至 12.3 MPa, 断裂伸长率由 532.6% 降到 103.4%, 韧性降低特别显

著。这主要源于极性金属氢氧化物或有机磷氮与非极性聚烯烃树脂基体相容性差, 界面结合较弱^[6,12], 高质量分数阻燃剂在聚烯烃基体中更易聚集和分散不均。另外, 添加相同质量分数 PN/nano-OMMT 和 ATH/MH 对树脂基体力学性能的影响不同, mPE-LLD/60% (ATH/MH) 有较高拉伸强度(11.5 MPa) 和较低断裂伸长率(195.7%); mPE-LLD/60% (PN/nano-OMMT) 有较低拉伸强度(9.0 MPa) 和较高断裂伸长率(218.3%), 表明与有机磷氮阻燃剂相比较, 分散在树脂基体中的 ATH/MH, 起到刚性粒子增强的作用, 类似现象在 ATH/MH 阻燃电缆护套料性能的研究中也有报道^[18]。

表 4 纯 mPE-LLD 及其阻燃复合材料的力学性能

试样序号	拉伸强度/MPa	断裂伸长率/%
1 [#]	17.9	915.0
2 [#]	10.6	532.6
3 [#]	11.0	324.2
4 [#]	11.5	195.7
5 [#]	12.3	103.4
6 [#]	9.1	235.6
7 [#]	9.3	291.8
8 [#]	9.7	294.0
9 [#]	9.0	201.3
10 [#]	8.6	145.1
11 [#]	9.0	218.3

(2) 协效阻燃剂(Talc/ZB)质量比的影响。

由表 4 可知, mPE-LLD/60% (ATH/MH) 拉伸强度和断裂伸长率分别为 11.5 MPa 和 195.7%, 用质量分数为 12% 的 Talc/ZB 等量替代 ATH/MH, 随着 Talc/ZB 质量比从 1:5 增至 1:1, 复合材料的拉伸强度从 9.1 MPa 增至 9.7 MPa, 断裂伸长率从 235.6% 增至 294.0%; 当 Talc/ZB 质量比从 1:1 增至 5:1, 复合材料的拉伸强度和断裂伸长率分别降至 8.6 MPa 和 145.1%, 上述结果表明, Talc/ZB 等量替代 ATH/MH, 导致 mPE-LLD 阻燃复合材料的拉伸强度有所下降^[19]。mPE-LLD/Talc/ZB/ATH/MH 的力学性能与 Talc/ZB 质量比相关联, 当 Talc/ZB 质量比等于 1:1 时, mPE-LLD/Talc/ZB/ATH/MH 有较高的拉伸强度(9.7 MPa) 和断裂伸长率(294.0%), 高于 mPE-LLD/60%(PN/nano-OMMT) 的拉伸强度(9.0 MPa) 和断裂伸长率(218.3%)。与 mPE-LLD/60% (ATH/MH) 的拉伸强度(11.5 MPa) 和断裂伸长率(195.7%) 相比较, 当 Talc/ZB 质量比为 1:1, mPE-LLD/Talc/ZB/ATH/MH 的断裂伸长率提高了 50.2%。

3 结论

(1) ATH/MH 质量分数由 40% 增至 70%, mPE-LLD/ATH/MH 复合材料的阻燃性能和拉伸强度增加,断裂伸长率由 532.6% 降到 103.4%。

(2) 固定阻燃剂(ATH, MH, ZB, Talc)总质量分数为 60%,用质量分数为 12%的 Talc/ZB 等量替代 ATH/MH,随着 Talc/ZB 质量比降低, mPE-LLD/Talc/ZB/ATH/MH 的 600 °C 质量保持率和热稳定性($T_{5\%}$, $T_{10\%}$ 和 $T_{50\%}$)均提高, Talc/ZB/ATH/MH 的凝聚相阻燃作用增强。Talc/ZB/ATH/MH 和 ATH/MH 同时具有气相和凝聚相的阻燃作用,有机 PN 阻燃剂主要为气相阻燃机理。

(3) Talc/ZB 质量比为 1:1 时,与 mPE-LLD/60% (ATH/MH) 的拉伸强度(11.5 MPa)和断裂伸长率(195.7%)比较, mPE-LLD/Talc/ZB/ATH/MH 的拉伸强度(9.7 MPa)略有降低,断裂伸长率(294.0%)提高了 50.2%,高于 mPE-LLD/60%(PN/nano-OMMT)的拉伸强度(9.0 MPa)和断裂伸长率(218.3%)。

(4) Talc/ZB 质量比从 1:5 增至 5:1, mPE-LLD/Talc/ZB/ATH/MH 的 LOI 值从 28.3% 增至 31.6%, Talc/ZB 质量比为 2:1 或 5:1 时, mPE-LLD/60% (Talc/ZB/ATH/MH) 的 LOI 值达到 31.3% 或 31.6%,高于 mPE-LLD/60%(PN/nano-OMMT) 的 LOI 值(30.8%) 和 mPE-LLD/70% (ATH/MH) 的 LOI 值(30.7%), Talc/ZB 和 ATH/MH 具有协同阻燃效应。

参考文献

- [1] Xiao Min, Liang Dong, Shen Hao. Research on flame retardancy and combustion characteristics of PE and PE-MH-NC cable materials[J]. Procedia Engineering, 2016, 135: 243-247.
- [2] 吴伟明, 高岩, 张燕芬, 等. 氢氧化铝在聚乙烯中阻燃性能的研究[J]. 塑料工业, 2008, 36(S1): 210-212.
Wu Weiming, Gao Yan, Zhang Yanfen, et al. Study on flame retardancy of aluminum hydroxide in polyethylene[J]. China Plastics Industry, 2008, 36(S1): 210-212.
- [3] 彭鹤松, 邱文福, 吴能成, 等. 氢氧化镁在阻燃 PVC 薄膜中的应用[J]. 工程塑料应用, 2022, 50(07): 147-153.
Peng Hesong, Qiu Wenfu, Wu Nengcheng, et al. Application of magnesium hydroxide in flame retardant PVC film[J]. Engineering Plastics Application, 2022, 50(7): 147-153.
- [4] Qin Jun, Liu Nian, Wang Na, et al. Synergistic effect of modified expanded graphite and zinc borate on the flammability, thermal stability and crystallization behavior of LLDPE/EVA composites with $Mg(OH)_2/Al(OH)_3$ [J]. Polymer Composites, 2019, 40: 687-694.
- [5] 杨友强, 姜向新, 简思强, 等. 滑石粉和有机蒙脱土对溴系阻燃聚丙烯材料性能影响的研究[J]. 中国塑料, 2019, 33(3): 43-49.
Yang Youqiang, Jiang Xiangxin, Jian Siqiang, et al. Study on the influence of talcum powder and organic montmorillonite on the properties of brominated flame retardant polypropylene materials[J]. China Plastics, 2019, 33(3): 43-49.
- [6] Durin-France A, Ferry L, Lopez Cuesta J-M, et al. Magnesium hydroxide/zinc borate/talc compositions as flame-retardants in EVA copolymer[J]. Polymer International, 2000, 49(10): 101-105.
- [7] 颜龙, 徐志胜, 张军. 滑石粉在阻燃聚丙烯土工格栅中的应用研究[J]. 工程塑料应用, 2014, 42(1): 107-111.
Yan Long, Xu Zhisheng, Zhang Jun. Study on the application of talcum powder in flame retardant polypropylene geogrid[J]. Engineering Plastics Application, 2014, 42(1): 107-111.
- [8] Huang G B, Zhu B C, Shi H B. Combination effect of organics-modified montmorillonite with intumescent flame retardants on thermal stability and fire behavior of polyethylene nanocomposites[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2011, 121(3): 1285-1291.
- [9] 刘俊. 阻燃剂对聚丙烯结晶活化能的影响研究[J]. 橡塑技术与装备, 2018, 44(19): 29-36.
Liu Jun. Study on the effect of flame retardant on the activation energy of polypropylene crystallization[J]. China Rubber/Plastics Technology and Equipment, 2018, 44(19): 29-36.
- [10] Ai L H, Yang L, Hu J F, et al. Synergistic flame retardant effect of organic phosphorus - nitrogen and inorganic boron flame retardant on polyethylene[J]. Polymer Engineering and Science, 2020, 60: 414-422.
- [11] Sangcheol K. Flame retardancy and smoke suppression of magnesium hydroxide filled polyethylene[J]. Journal of Polymer Science. Part B: Polymer Physics, 2003, 41(9): 936-944.
- [12] 任政, 王旭. 氢氧化铝/氢氧化镁协同阻燃低烟无卤聚烯烃电缆料的研究[J]. 塑料助剂, 2018(4): 36-40.
Ren Zheng, Wang Xu. Study on synergistic flame retardation of low smoke halogen-free polyolefin cable material by aluminum hydroxide/magnesium hydroxide[J]. Plastics Additives, 2018(4): 36-40.
- [13] Wang Z Z, Qu B J, Fan W C, et al. Combustion characteristics of halogen-free flame-retarded polyethylene containing magnesium hydroxide and some synergists[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2001, 81(1): 206-214.
- [14] Wang Y, Zhang J. Influences of talc on fire performance of low density polyethylene[J]. Fire Technology, 2014, 50(4): 873-888.

(下转第 164 页)