

无卤阻燃硅烷交联 POE 复合材料的制备及性能研究

徐 伟 金晓旦 段景宽 汪根林 江平开

(上海交通大学化学化工学院,上海 200240)

摘要 以硅烷交联聚烯烃弹性体(POE)为基体、 $Mg(OH)_2$ 为阻燃剂、(乙烯/乙酸乙烯酯)共聚物(E/VAC)为增容剂,制备了一种应用于无卤阻燃电缆料的高性能复合材料。考察了 $Mg(OH)_2$ 、E/VAC用量对复合材料拉伸性能、热延伸率、阻燃性能及耐高温老化性能的影响,利用扫描电子显微镜研究了复合材料断面的形貌特征。结果表明,当引发剂为0.1份、交联剂为2份、 $Mg(OH)_2$ 为140份、E/VAC为10份时,制备的无卤阻燃硅烷交联 POE 复合材料具有优异的力学性能、阻燃性能和耐高温老化性能,符合无卤阻燃聚烯烃电缆护套料的技术标准。

关键词 聚烯烃弹性体 无卤阻燃 相容性 高温老化

聚烯烃弹性体(POE)是采用“限制几何构型”催化剂合成的(乙烯/辛烯)共聚物。作为一种新型热塑性弹性体,一方面它的相对分子量分布很窄,因而具有优异的力学性能;另一方面,由于其主链是饱和的,因而又具有优异的抗紫外和耐老化性能^[1-2]。硅烷交联 POE 以其易加工、低成本及优异的性能等诸多优点近年来被广泛用于生产电线电缆、塑料管材等工业制品^[3-5]。硅烷交联 POE 虽然大大改善了 POE 的力学性能和耐高温性能,但是其仍是易燃物,无法满足现代要求高安全性的场所使用。含卤阻燃材料在燃烧时会释放有毒性、腐蚀性气体和烟气等,因此随着 RoHS 和 WEEE 指令的颁布和实施,无卤阻燃材料得到了飞速发展^[6]。目前,国内外学者利用无机 $Mg(OH)_2$ 和 $Al(OH)_3$ 阻燃聚烯烃制备无卤阻燃复合材料,虽然在阻燃性能方面取得了一定成果,但是由于高填充的金属氢氧化物对复合材料的力学性能和耐高温老化性能造成了极大恶化,而且大量填充引起加工性能变差,使得高填充的复合材料失去了实际应用价值^[7-10]。

为了得到一种具有实用价值的无卤阻燃电缆料,笔者采用 POE 作为基体树脂,利用硅烷接枝交联技术对其进行交联,并以 $Mg(OH)_2$ 作阻燃剂、(乙烯/乙酸乙烯酯)共聚物(E/VAC)作增容剂制备了复合材料。研究表明,本研究得到的无卤阻燃硅烷交联 POE 复合材料具有优良的力学性能和阻燃性能,符合无卤阻燃聚烯烃电缆护套料的技术标准。

1 实验部分

1.1 原材料

POE:美国 Exxon Mobil 公司;

过氧化二异丙苯(DCP):上海高桥化工厂;

乙烯基三甲氧基硅烷(VTMS):美国 Dow Corning 公司;

二月桂酸二丁基锡(DBTDL):法国 Atofina 公司;

E/VAC:韩国现代公司;

$Mg(OH)_2$:美国雅宝公司;

抗氧剂:AO-1010,美国雅宝公司。

1.2 设备及仪器

哈克转矩流变仪:XSS-300型,上海科创橡塑机械设备有限公司;

平板硫化仪:YX-25型,上海西玛力橡塑机械设备有限公司;

万能电子拉力机:CMT5305型,深圳新三思集团;

热老化试验箱:401B型,江都市精艺试验机械有限公司;

氧指数仪:FTA II/HFTA II型,美国 Rheometric Scientific 公司;

扫描电子显微镜(SEM):S-2150型,日本日立公司;

水平垂直燃烧测定仪:CZF-3型,南京市江宁区分析仪器厂。

1.3 试样制备

将干燥好的 POE、VTMS 和 DCP 按一定比例混合均匀后加入哈克转矩流变仪中,于 170℃熔融接枝 3 min,再加入预先干燥好的 $Mg(OH)_2$ 及其它助剂熔融共混 5 min,等待扭矩平衡后出料,然后在平板硫化仪中 170℃热压 8 min,常温冷压 5 min 成片状材料,最后放入温水中交联一定的时间制得无卤

阻燃硅烷交联 POE 复合材料并加工成试样。

1.4 性能测试

拉伸性能按 GB/T 1040 - 1992 用万能电子拉力机测试, 拉伸之前试样在室温水平放置 24 h, 拉伸试验于室温下进行, 拉伸速率 100 mm/min, 试样厚度为 1 mm。

热延伸试验按 GB/T 2951.1 - 1997 制备试样, 在 200℃、0.2 MPa 条件下试验 15 min, 测得热延伸率, 然后卸除荷载试验 5 min, 测得永久变形率。

极限氧指数 (LOI) 按 GB/T 2406 - 1993 测试, 试样尺寸为 100 mm ×6.5 mm ×3 mm。

垂直燃烧 (UL - 94) 性能按 GB/T 2408 - 1996 试验, 试样尺寸为 125 mm ×13 mm ×3 mm。

表面形貌观察: 先将试样在液氮中脆断, 断面喷金后用 SEM 观察并拍照。

2 结果与讨论

2.1 Mg(OH)₂ 用量对复合材料性能的影响

(1) 力学性能和热变形性

在制备硅烷交联 POE 时, 为了避免接枝过程中发生过早交联, 引发剂 DCP 的用量必须严格控制 (一般其用量为 0.1 份)。适量的硅烷则起交联剂的作用, 然而过量时会导致复合材料中残余的硅烷单体较多, 使复合材料表面起霜, 过少时则降低了接枝率和交联度, 降低了交联料的力学性能, 其合适的用量一般为 2 份。适量的 DBTDL 作为催化剂可以缩短温水交联时间^[1], 其常用量为 0.1 份。

一般来说, 力学性能是衡量高分子材料是否具有实际应用价值的一个很重要指标, 另外, 热变形性是硅烷交联电缆料的一项重要指标, 所以实验中首先考察了不同 Mg(OH)₂ 用量的无卤阻燃硅烷交联 POE 复合材料的拉伸性能和热变形性, 结果见表 1。

表 1 不同 Mg(OH)₂ 用量的复合材料的拉伸性能和热变形性

Mg(OH) ₂ 用量 / 份	拉伸强度 / MPa	断裂伸长率 / %	热延伸率 / %	永久变形率 / %
0	21.0	695	80	5
100	14.9	194	50	8
120	15.4	226	40	2
140	14.8	281	25	5
160	14.0	208	断裂	断裂

从表 1 可以看出, Mg(OH)₂ 的加入对硅烷交联 POE 体系的拉伸性能和热变形性有着非常大的影响。当 Mg(OH)₂ 的用量为 100 份时, 拉伸强度降低了 29.0%, 断裂伸长率降低了 72.1%。但当 Mg(OH)₂ 的用量在 100 ~160 份时, 拉伸强度和断

裂伸长率随着 Mg(OH)₂ 用量的改变变化不大。当 Mg(OH)₂ 的用量低于 140 份时, 复合材料都能通过热延伸试验; 但是 Mg(OH)₂ 的用量达到 160 份时, 试样断裂, 热延伸试验不能通过, 复合材料的耐高温性能变差。

影响无卤阻燃硅烷交联体系拉伸性能的主要因素有阻燃剂 Mg(OH)₂ 的添加量和 POE 的交联度 (表 1 中以热延伸表示)。一般来说, Mg(OH)₂ 的加入会吸附部分硅烷和催化剂, 从而降低 POE 的交联度。所以, 复合材料的拉伸性能是交联度和 Mg(OH)₂ 添加量两者共同作用的结果。

(2) 燃烧性能

表 2 示出不同用量的 Mg(OH)₂ 对硅烷交联 POE 复合材料燃烧性能的影响。从表 2 可以看出, 不添加 Mg(OH)₂ 时材料的 LOI 只有 17.3%, 在空气中极易着火燃烧, 并且燃烧有熔滴产生。随着 Mg(OH)₂ 用量的增加, 材料的 LOI 逐渐增大, 当 Mg(OH)₂ 的用量为 120 份时, 复合材料的氧指数达到 28.3%, 并且能通过垂直燃烧试验 FV - 0 级。表 2 还表明, 高添加量的 Mg(OH)₂ 可使复合材料达到较高的阻燃等级。

表 2 Mg(OH)₂ 用量对复合材料燃烧性能的影响

Mg(OH) ₂ 用量 / 份	LOI / %	垂直燃烧级别
0	17.3	易燃, 熔滴
100	26.4	FV - 2 级, 缓慢自熄, 稍有熔滴
120	28.3	FV - 0 级, 3s 内自熄, 黑炭化层
140	32.5	FV - 0 级, 离火自熄, 黑炭化层
160	33.0	FV - 0 级, 离火自熄, 黑炭化层

(3) 热老化性能

图 1 示出 Mg(OH)₂ 用量对复合材料热老化试验后拉伸性能的影响。从图 1 可以看出, 在经历热老化试验后, 各试样的断裂伸长率均有不同程度的下降, 且随着 Mg(OH)₂ 用量的增加, 复合材料的断裂伸长率剩余率逐渐降低, 当 Mg(OH)₂ 的用量为 100 ~140 份时, 复合材料的断裂伸长率变化率均在 ±30% 之内, 符合 GB/T 19666 - 2005 中关于无卤阻燃聚烯烃护套技术要求的规定。热老化试验后, 复合材料的拉伸强度总体变化幅度均不大, 当 Mg(OH)₂ 的用量为 100 ~120 份时, 复合材料的拉伸强度剩余率低于 100%, 而当 Mg(OH)₂ 的用量为 140 ~160 份时, 复合材料的拉伸强度剩余率高于 100%, 老化试验前后复合材料的拉伸强度变化率都在 ±10% 之内。随着 Mg(OH)₂ 用量的增加, 复合材料的拉伸强度剩余率逐渐增加。一般来说, 硅烷水

煮交联过程中交联反应总是不完全反应,热老化试验过程中聚合物基体降解,同时伴随着未完全交联的 POE 在高温下再次发生交联,增加了交联反应的程度。因此,热老化后复合材料的力学性能是降解与交联共同作用的结果。

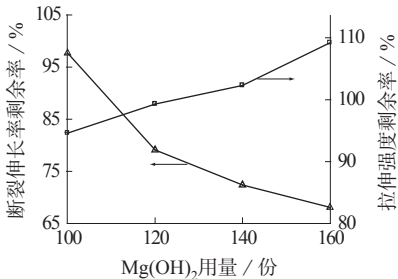


图1 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 用量对复合材料热老化后拉伸性能的影响

2.2 E/VAC 用量对复合材料性能的影响

(1) 力学性能和燃烧性能

E/VAC 是由非极性、结晶型的乙烯单体和强极性、非晶型的乙酸乙烯单体在引发剂条件下经高压本体聚合而成的热塑性树脂。由于在非极性的主链分子上引入了极性的乙酸乙烯作为侧基,在该硅烷交联体系中 E/VAC 被用于改善 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 与交联 POE 之间的相容性。表 3 为 E/VAC 用量对复合材料[$\text{Mg}(\text{OH})_2$ 用量恒定为 140 份,下同] 力学性能和燃烧性能的影响。

表 3 E/VAC 用量对复合材料力学性能和燃烧性能的影响

E/VAC 用量/份	拉伸强度/MPa	断裂伸长率/%	热延伸率/%	永久变形率/%	LOI/%	垂直燃烧级别
0	16.7	214	25	3	32.0	FM-0
5	15.3	257	20	5	32.2	FM-0
10	14.8	281	25	5	32.5	FM-0
15	13.8	298	断裂	断裂	32.7	FM-0

由表 3 可以看出,随着 E/VAC 用量的增加,复合材料的拉伸强度略有降低,而断裂伸长率则明显增加,当 E/VAC 的用量为 15 份时,断裂伸长率增加了 39.3%。E/VAC 的添加对复合材料的垂直燃烧性能没有明显影响,且随着 E/VAC 用量的增加,复合材料的 LOI 略有提高,这说明 E/VAC 的加入并没有影响复合材料的燃烧性能。究其原因,这是由于 E/VAC 分子结构中含有极性的羰基,而 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 表面也含有极性羰基,使得两者之间有着很好的粘结性,所以 E/VAC 的加入增加了非极性的 POE 和极性的 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 之间的相容性,使得 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 能够更好地分散在交联 POE 基体中,对燃烧性能稍有改善。当 E/VAC 的用量为 0 ~10 份时,复合材料的热延伸率没有十分明显的变化,都能通过热延伸试

验,符合交联聚烯烃电缆材料的使用要求;而当 E/VAC 的用量达到 15 份时,复合材料不能通过热延伸试验。究其原因,这是因为少量的 E/VAC 可以作为增容剂,增加 POE 和 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 之间的相容性,而不影响基体的交联度,但当 E/VAC 的用量增大到一定程度时,则会降低复合材料的交联度,从而使复合材料不能顺利通过热延伸试验。

(2) 热老化性能

图 2 为 E/VAC 用量对复合材料热老化试验后拉伸性能的影响。从图 2 可以看出,随着 E/VAC 用量的增加,复合材料热老化后力学性能的劣化程度明显比未添加 E/VAC 时轻得多,但当 E/VAC 的用量超过 10 份后,热老化后复合材料的断裂伸长率剩余率反而降低。未添加 E/VAC 时复合材料热老化试验后断裂伸长率剩余率仅有 10.2%,拉伸强度剩余率仅有 29.2%,几乎没有实际应用价值。而添加 5 份和 10 份 E/VAC 后复合材料热老化试验后的断裂伸长率剩余率分别为 71.3% 和 72.4%,且拉伸强度有一定提高,符合 GB/T 19666-2005 中关于无卤阻燃聚烯烃护套技术要求的规定。

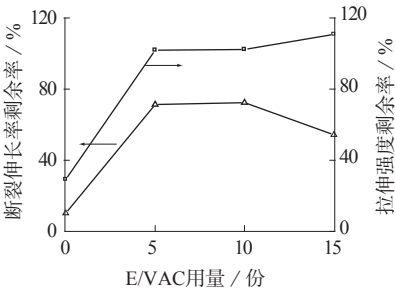
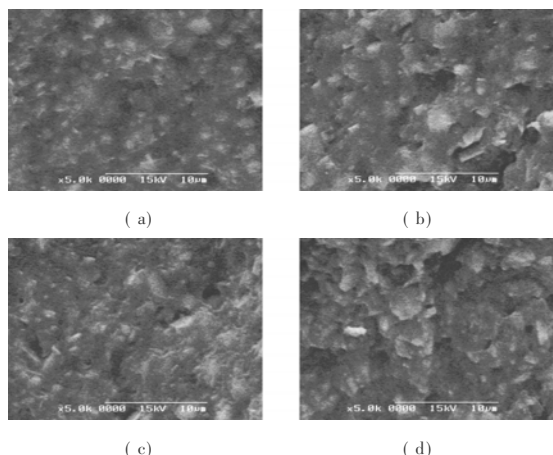


图 2 E/VAC 用量对复合材料热老化后拉伸性能的影响曲线

(3) 断面形貌

复合材料的力学性能与其微观结构密切相关。图 3 为 E/VAC 用量对复合材料热老化前后断面形貌的影响。

从图 3a、3b 可以看出,未添加 E/VAC 的复合材料中 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 分散不均,并且有明显的团聚现象;在添加 10 份 E/VAC 的复合材料中, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 在 POE 基体中分散较好,无明显团聚现象,这是由于 E/VAC 侧链上引入了极性的乙酸乙烯单体,改善了 POE 基体与 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 之间的相容性,可以使 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 粒子很均匀地分散于 POE 基体中。从图 3a、3c 可以看出,添加 E/VAC 的复合材料老化前后 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 在 POE 基体中的分散状况变化不大。从图 3b、3d 可以看出,对于未添加 E/VAC 的复合材料,老化后试样断面处出现分布不均的裸露填料粒



a—10 份 E/VAC, 老化前; b—不含 E/VAC, 老化前;

c—10 份 E/VAC, 老化后; d—不含 E/VAC, 老化后

图 3 E/VAC 用量对复合材料热老化前后断面形貌的影响

子,并且在 POE 基体中有蜂窝状的空洞存在,恶化了老化后复合材料的力学性能。

3 结论

(1) $Mg(OH)_2$ 的加入能够有效提高硅烷交联 POE 的阻燃性,高添加量的 $Mg(OH)_2$ 能使复合材料得到较高的阻燃性,但对复合材料的力学性能和耐高温老化性能不利。

(2) 添加 5~10 份 E/VAC 能够有效改善交联 POE 和 $Mg(OH)_2$ 之间的相容性,从而有效改善复合材料的力学性能和耐高温老化性能。

(3) 当 DCP 用量为 0.1 份、VTMS 为 2 份、 $Mg(OH)_2$ 为 140 份、E/VAC 为 10 份时,制备的无卤阻燃硅烷交联 POE 复合材料具有优异的力学性能、阻燃性能和耐高温老化性能,符合无卤阻燃聚烯烃电缆护套料的技术标准。

PREPARATION AND PROPERTIES OF HALOGEN-FREE FLAME RETARDANT SILANE-CROSSLINKED POE COMPOSITE

Xu Wei, Jin Xiaodan, Duan Jingkuan, Wang Genlin, Jiang Pingkai

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China)

ABSTRACT With polyolefin elastomer (POE) as matrix, $Mg(OH)_2$ as flame retardant and E/VAC as compatilizer, the high performance composite for halogen-free flame retardant cable material was prepared. The effects of $Mg(OH)_2$ and E/VAC contents on tensile properties, thermal elongation, flame retardancy and thermal-aging properties of the composite were investigated, and SEM measurement was used to observe the effect of E/VAC on compatibility between POE and $Mg(OH)_2$. The results showed that the composite with DCP 0.1 phr, VTMS 2 phr, $Mg(OH)_2$ 140 phr and E/VAC 10 phr exhibited excellent mechanical properties, flame retardancy and thermal-aging properties, which matched the standard of halogen-free flame retardant cable materials.

KEYWORDS polyolefin elastomer, halogen-free flame retardant, compatibility, thermal-aging

参考文献

- [1] 朱玉俊. 介绍一种新型弹性体材料——聚烯烃弹性体 (POE) [J]. 化工新型材料, 1998, 26(10): 20-22.
- [2] 丁雪佳, 徐日炜, 余鼎声. 茂金属聚烯烃弹性体乙烯-辛烯共聚物的性能与应用[J]. 特种橡胶制品, 2002, 23(4): 18-21.
- [3] Jiao Chuanmei, Wang Zhengzhou, Gui Zhou, et al. Silane grafting and crosslinking of ethylene-octene copolymer[J]. European Polymer Journal, 2005, 41(6): 1204-1211.
- [4] Kuan H C, Kuan J F, Huang T M, et al. Thermal and mechanical properties of silane-grafted water crosslinked polyethylene[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2005, 96(6): 2383-2391.
- [5] Sirisinha K, Meksawat D. Preparation and properties of metallo-cene ethylene copolymer crosslinked by vinyltrimethoxysilane[J]. Polymer International, 2005, 54(7): 1014-1020.
- [6] Lu S Y, Hamerton I. Recent developments in the chemistry of halogen-free retardant polymers[J]. Progress in Polymer Science, 2002, 27(8): 1661-1712.
- [7] 王正洲, 范维澄, 翟保钧. 含氢氧化镁的阻燃硅烷交联聚乙烯[J]. 功能高分子学报, 2000, 13(1): 77-80.
- [8] Li Zhenzhong, Qu Baojun. Flammability characterization and synergistic effects of expandable graphite with magnesium hydroxide in halogen-free flame-retardant EVA blends[J]. Polymer Degradation and Stability, 2003, 81(3): 401-408.
- [9] Yin Jun, Zhang Yong, Zhang Yinxi. Fracture behavior and deformation mechanism of polypropylene/ethylene-octene copolymer/magnesium hydroxide ternary phase composites[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2005, 98(3): 957-967.
- [10] Hong C H, Lee Y B, Bae J W, et al. Tensile properties and stress whitening of polypropylene/polyolefin elastomer/magnesium hydroxide flame retardant composites for cable insulating application[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2005, 97(6): 2311-2318.
- [11] 张国强, 金晓丹, 汪根林, 等. 硅烷交联聚烯烃弹性体的改性研究[J]. 中国塑料, 2006, 20(9): 19-22.

欢迎读者到邮局订阅本刊, 邮发代号: 24-42

2009 年定价 12 元 / 期, 全年 144 元