

LLDPE/EPDM 复合材料高效阻燃体系的研究

刘 玲

(肇庆学院轻工化学系, 肇庆 526061)

摘要 以线性低密度聚乙烯(LLDPE)、(乙烯/丙烯/二烯)共聚物(EPDM)为基体,以经表面处理的氢氧化镁 $[Mg(OH)_2]$ 为主阻燃剂,微胶囊化红磷和自制阻燃剂S为核心的复合阻燃剂为阻燃增效剂,制备了阻燃性能优良的LLDPE/EPDM复合材料。重点探讨了 $Mg(OH)_2$ 与复合阻燃剂的阻燃效果及其对LLDPE/EPDM复合材料力学性能、加工性能的影响。结果表明, $Mg(OH)_2$ 与复合阻燃剂并用具有良好的协同效应,当 $Mg(OH)_2$ 用量为40份、复合阻燃剂用量为5~7份时,可获得较高的氧指数和垂直燃烧FV-0级的高阻燃性,且材料的加工性能和力学性能较好。

关键词 线性低密度聚乙烯 (乙烯/丙烯/二烯)共聚物 氢氧化镁 复合阻燃剂 阻燃性能

线性低密度聚乙烯(LLDPE)质轻、无毒,具有优良的电绝缘性能、力学性能及良好的耐腐蚀性能,而且价格低廉,成型加工容易,因而需求量大^[1]。(乙烯/丙烯/二烯)共聚物(EPDM)是一种综合性能较好的弹性体,其分子主链上不含饱和键,因此较之其它橡胶具有更好的耐老化性能和更优异的物理化学性能,但是其强度不高^[2]。将LLDPE和EPDM按一定的配比共混,所得共混物兼具两者的优点,既保持了较高的拉伸强度和耐候性,又具有一定的高弹性和撕裂强度,可广泛应用于轿车、建筑材料、家用电器和电线电缆等领域。但是LLDPE和EPDM的阻燃性能都很差,易着火并有熔滴,使其在阻燃要求高的场合应用受到限制。若采用卤系阻燃剂对LLDPE/EPDM复合材料进行阻燃改性,虽然阻燃效果好,但是该含卤材料在加热分解或燃烧过程中会产生大量有毒和腐蚀性的卤化氢气体及烟雾,对人们的身体健康有害,且腐蚀仪器和设备^[3];若只用氢氧化镁 $[Mg(OH)_2]$ 阻燃,虽无毒低烟,但添加量大,力学性能损失严重,加工性能变差^[4]。笔者针对这一问题进行了试验研究,最终发现在该体系中加入以微胶囊化红磷和自制阻燃剂S为核心的复合阻燃剂作阻燃增效剂时,可大大降低主阻燃剂 $Mg(OH)_2$ 的用量,且材料的力学性能损失减少,加工性能得以改善。

1 实验部分

1.1 原材料

LLDPE: DFDA-7047, 熔体流动速率(MFR)为1.0 g/10 min, 大庆石化公司;

EPDM: 丙烯结合量24%, 美国Du Pont公司;

$Mg(OH)_2$: 平均粒径8 μm , 比表面积10 m^2/g , 美国爱克斯公司;

微胶囊化红磷: 含磷量90%, 平均粒径40 μm , 天津阻燃材料研究所;

阻燃剂S: 自制。

1.2 主要仪器、设备

电子拉力试验机: Instron 1121型, 英国Instron公司;

氧指数仪: HC-1型, 天津合成材料研究所;

垂直燃烧仪: HC-3型, 天津光华仪器厂;

高速混合机: GRH-100型, 阜新红旗塑料机械厂;

密炼机: XSM-80型, 上海轻机模具厂;

双螺杆挤出造粒机组: ZSE-34型, 德国Leistritz公司;

注塑机: SZ-68/40型, 中国柳州塑料机械厂。

1.3 试样制备

LLDPE/EPDM复合材料试样的制备工艺流程如图1所示。将LLDPE、EPDM、复合阻燃剂和经表面处理的 $Mg(OH)_2$ 等按一定配比混合后加入到密炼机中混练8 min, 切粒, 再经双螺杆挤出造粒, 最后用注塑机注射出试样。

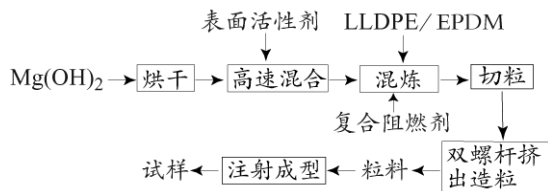


图1 LLDPE/EPDM 复合材料试样制备工艺流程

1.4 性能测试

拉伸强度、断裂伸长率按GB/T 1040-1992测试;

氧指数按 GB/T 2406 - 1993 测试;
垂直燃烧性能按 GB/T 2408 - 1996 测试;
体积电阻率按 GB/T 15662 - 1995 测试。

2 结果与讨论

2.1 LLDPE 的改性

在 LLDPE 中加入热塑性弹性体可以改善其韧性、耐低温性能和耐环境应力开裂性能。常用的弹性体有 EPDM、(苯乙烯/丁二烯/苯乙烯) 共聚物 (SBS)、丁腈橡胶 (NBR) 等, 由于这类弹性体都是聚烯烃类共聚物, 与 LLDPE 有一定的相容性。因为 EPDM 的存在有利于 LLDPE 与一些无机水合物产生界面效应, 改善材料的力学性能和阻燃性能, 因此选用 EPDM 对 LLDPE 进行改性。表 1 列出 EPDM 用量对 LLDPE/EPDM 复合材料性能的影响。从表 1 可以看出, 加入 EPDM 后复合材料的力学性能和阻燃性能都有所改善, 而对电气性能则影响不大。这是因为 EPDM 的加入使 $Mg(OH)_2$ 形成微胶囊结构, 并使之均匀分散于基体中, 提高了 $Mg(OH)_2$ 的阻燃效率; 同时 EPDM 还可改善 $Mg(OH)_2$ 与 LLDPE 的亲合性, 减少界面应力集中。但随着 EPDM 含量的增大, 材料的力学性能开始降低, 而阻燃性能、电气性能变化不大。从材料的综合性能考虑, 选用 LLDPE 与 EPDM 的配比为 80/20 较适宜。

表 1 EPDM 用量对 LLDPE/EPDM 复合材料性能的影响

项 目	EPDM 质量分数 / %					
	0	5	10	20	30	40
拉伸强度 / MPa	12.8	13.2	13.8	13.2	12.4	11.0
断裂伸长率 / %	470	505	524	517	536	451
氧指数 / %	20.0	20.8	21.4	21.7	21.0	21.8
体积电阻率 / $\Omega \cdot cm$	10.4×10^{15}	10.6×10^{15}	9.8×10^{15}	10.2×10^{15}	9.0×10^{15}	9.5×10^{15}

注: 另加入 30 份 $Mg(OH)_2$ 。

2.2 $Mg(OH)_2$ 用量对 LLDPE/EPDM 复合材料性能的影响

图 2、图 3 分别示出 $Mg(OH)_2$ 用量对 LLDPE/EPDM 复合材料拉伸强度与断裂伸长率及体积电阻率的影响。由图 2、图 3 可知, 随着 $Mg(OH)_2$ 用量的增加, 复合材料的断裂伸长率和体积电阻率降低很多, 而材料的拉伸强度降低比较平缓。

图 4 示出 $Mg(OH)_2$ 表面处理及用量对 LLDPE/EPDM 复合材料氧指数的影响。从图 4 可以看出, 不论 $Mg(OH)_2$ 是否经过表面处理, 复合材料的氧指数均随 $Mg(OH)_2$ 用量的增加而显著提高, 其中 $Mg(OH)_2$ 经偶联剂表面处理制得的复合材料, 其氧指数要比 $Mg(OH)_2$ 未经表面处理的体系高一些, 说

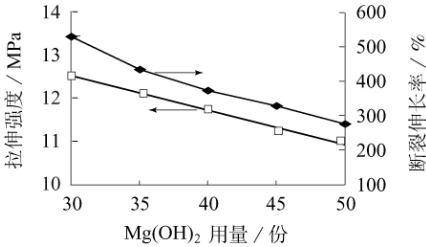


图 2 $Mg(OH)_2$ 用量对 LLDPE/EPDM 复合材料拉伸性能的影响

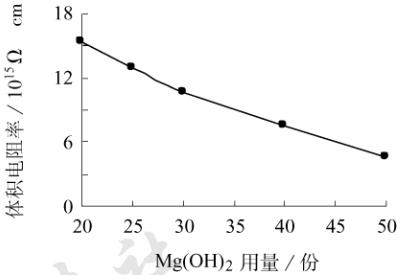


图 3 $Mg(OH)_2$ 用量对 LLDPE/EPDM 复合材料体积电阻率的影响

明偶联剂对 $Mg(OH)_2$ 的表面处理不仅改善了材料的力学性能^[5], 而且对其阻燃性能亦有所改善。另外, 从图 4 还可知, 要使材料的氧指数增至 30% 以上, $Mg(OH)_2$ 的用量必须达到 100 份以上。

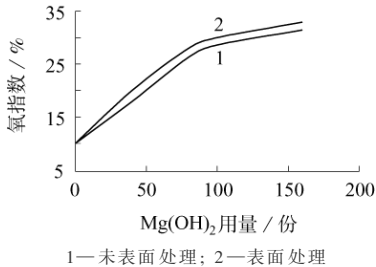


图 4 $Mg(OH)_2$ 表面处理及用量对材料氧指数的影响

2.3 $Mg(OH)_2$ 与复合阻燃剂并用的阻燃效果

为了降低 $Mg(OH)_2$ 的用量, 提高 LLDPE/EPDM 复合材料的阻燃性能, 同时保持较好的力学、电气性能, 笔者采用了以微胶囊化红磷和自制阻燃剂 S 为核心的复合阻燃剂, 并考察了复合阻燃剂与 $Mg(OH)_2$ 的协同效应及复合阻燃剂用量对材料氧指数的影响, 试验结果列于表 2。从表 2 可以看出, 将 $Mg(OH)_2$ 与复合阻燃剂并用具有显著的协同效应。当把 5 ~ 9 份复合阻燃剂与 40 份以上的 $Mg(OH)_2$ 并用时, 材料的氧指数有大幅度提高。究其原因, 一方面是由于 $Mg(OH)_2$ 被 EPDM 包覆而形成微胶囊结构, 提高了 $Mg(OH)_2$ 的阻燃效率; 另一方面, 当 $Mg(OH)_2$ 达到一定用量时, 供水作用充分, 使复合阻燃剂充分发挥了凝聚相的阻燃作用, 促进了燃烧时快速形成炭化层。此炭化层既可以阻挡热量和氧气进入, 也可阻挡热分解产生的低分子可燃

表2 Mg(OH)₂与复合阻燃剂并用的阻燃效果

阻燃剂用量/份		氧指数/%	垂直燃烧性能
Mg(OH) ₂	复合阻燃剂		
30	0	20.0	烧完
40	0	22.0	烧完
50	0	24.5	烧完
0	5	20.5	烧完
0	7	21.5	FV-1
0	9	22.5	FV-1
30	5	23.2	FV-0
30	7	24.1	FV-0
30	9	25.6	FV-0
40	5	25.9	FV-0
40	7	26.5	FV-0
40	9	27.3	FV-0
50	5	28.1	FV-0
50	7	29.8	FV-0
50	9	30.4	FV-0

性气体进入气相^[6]。

因此,在不影响制品性能和符合阻燃要求的前提下,最终确定填充 40 份 Mg(OH)₂。

2.4 Mg(OH)₂与复合阻燃剂对 LLDPE/EPDM 复合材料性能的影响

Mg(OH)₂与复合阻燃剂的阻燃机理及其协同效应使 LLDPE/EPDM 复合材料不仅阻燃效果好,而且还有其它一些特性。这些特性使得高效的阻燃性得以充分发挥。由于 Mg(OH)₂与复合阻燃剂大都是在凝聚相燃烧,而不像卤系阻燃剂那样通过干扰气相中可燃性气体的燃烧而阻燃,因此有明显的抑烟效果^[7]。从垂直燃烧试验看,燃烧时无浓黑烟,也无滴落,只有淡淡白色雾状物释出,且无刺激性气味。

Mg(OH)₂与复合阻燃剂并用的高效阻燃性可以使 Mg(OH)₂的用量大为减少,从而提高了材料的力学性能和加工性能。表 3 列出 Mg(OH)₂与复合阻燃剂对 LLDPE/EPDM 性能的影响。表 3 还列出了使用卤系阻燃剂的情况,以便比较。由表 3 可知,将 Mg(OH)₂与复合阻燃剂并用时,LLDPE/EPDM 复合材料具有较好的力学性能和加工性能,而只用 Mg(OH)₂的 A 配方材料则表现出力学性能和加工性能很差,在绝大多数场合不能满足使用要求;E 配方材料为溴系阻燃体系,尽管力学性能和加工性能比 B、C、D 配方材料要好,但发烟量大,氧指数只有

表3 Mg(OH)₂与复合阻燃剂对 LLDPE/EPDM 复合材料性能的影响

配方号	阻燃剂用量/份		拉伸强度/MPa	断裂伸长率/%	MFR/g·(10 min) ⁻¹
	Mg(OH) ₂	复合阻燃剂			
A	60	0	8.67	253	0.38
B	40	5	12.44	316	0.94
C	40	7	11.35	287	0.88
D	50	7	10.24	224	0.73
E	5 ¹⁾	6 ²⁾	16.08	543	1.31

注:1) 十溴联苯醚; 2) Sb₂O₃。

26.5%,垂直燃烧等级为 FV-2 级,且有滴落现象。

综上所述,以 Mg(OH)₂为主,少量复合阻燃剂为辅所制 LLDPE/EPDM 复合材料的综合性能较好,且成本低廉。可以说 Mg(OH)₂与复合阻燃剂在 LLDPE/EPDM 复合材料中并用时会产生高效阻燃作用。

3 结论

(1) 在 LLDPE 中加入 EPDM 可以改善材料的力学性能和阻燃性能,当 LLDPE 与 EPDM 的配比为 80 20 时,材料的性能较好。

(2) 在 LLDPE/EPDM 复合体系中单独使用 Mg(OH)₂作阻燃剂时,随着 Mg(OH)₂用量的增加,LLDPE/EPDM 复合材料的阻燃性能有所提高,但其用量超过一定范围时,材料的阻燃性能虽好,但力学性能和加工性能变差。

(3) Mg(OH)₂与复合阻燃剂(由微胶囊化红磷和自制阻燃剂 S 组成)具有阻燃协同效应。在 LLDPE/EPDM 复合体系中加入 40 份 Mg(OH)₂和 5~7 份复合阻燃剂可获得较高的氧指数,垂直燃烧性能可达到 FV-0 级,且材料的力学性能和加工性能均较好。

参考文献

1 Beveridge C. Methods and benefits of polyethylene. *Advances in Polymer Technology*, 1992, 11(5) : 258

2 Brown M. Compounding of ethylene-propylene polymers for electrical applications. *IEEE Electr Insul Mag*, 1994, 10(1) : 16

3 于永忠. 阻燃剂手册. 北京: 群众出版社, 1990. 34

4 王永强. 阻燃材料及应用技术. 北京: 化学工业出版社, 2003. 80

5 刘玲. LLDPE/LDPE/(E/VAC) /Mg(OH)₂无卤阻燃电缆料的研制. *工程塑料应用*, 2002, 30(4) : 17

6 徐应麟. 高聚物材料的实用阻燃技术. 北京: 化学工业出版社, 1987. 61

7 薛恩钰, 曾敏修. 阻燃科学及应用. 北京: 国防工业出版社, 1988. 379

ABSTRACT Linear low density polyethylene/(ethylene/propylene/diene) copolymer(LLDPE/EPDM) composite with good flame retardance was prepared with LLDPE and EPDM as the matrix, surface-treated $Mg(OH)_2$ as the major flame retardant, compound flame retardant of encapsulated red phosphorus and self-made flame retardant S as the flame retardant synergist. The flame retardant effect of $Mg(OH)_2$ and compound flame retardant on LLDPE/EPDM system, as well as their influence on the mechanical property and processability were emphatically investigated. The results showed that cooperated flame retardant had good synergistic effect. The composite had high oxygen index, FV-0 vertical firing grade, good processability and mechanical property when containing 40 phr of $Mg(OH)_2$ and 5-7 phr of compound flame retardant.

KEYWORDS linear low density polyethylene, ethylene/propylene/diene copolymer, magnesium hydroxide, compound flame retardant, flame retardance

欢迎订阅

《工程塑料应用》及合订本光盘
《化学分析计量》及合订本光盘

邮发代号 24-42, 24-138 全国各地邮局均可订阅

欢迎读者直接通过邮局或银行汇款向《工程塑料应用》杂志社订阅《工程塑料应用》及合订本光盘,《化学分析计量》及合订本光盘,请注明订阅期刊/光盘的名称、收件人、邮编及地址。

《工程塑料应用》国内外公开发行的全国性塑料专业技术类刊物,月刊,大16开本,每月10日出版。本刊为中文核心期刊,是中国工程塑料工业协会会刊,荣获首届、第二届、第三届国家期刊奖等21项国家、省部级优秀期刊奖,入选美国化学文摘(CA)千种表。2005年定价7.5元/期,全年90元。1986年以来的期刊价目见表1。欢迎读者来函(附名片)免费索取样刊。

《工程塑料应用》合订本光盘 我社已将《工程塑料应用》自创刊号(1973年)至2004年底共32卷181期的期刊电子化,并制成合订本光盘,现公开发售。利用该合订本光盘,既可按作者、文题、关键词、年、期等分类查阅本刊已发表的所有科技文章和科技信息的全文,又可以根据读者自定义的关键词进行全文检索,非常方便、实用。该套合订本光盘共4张,可分盘检索也可跨盘检索,全套光盘优惠售价500元。

《化学分析计量》国内外公开发行的全国性分析、计量专业技术类刊物,双月刊,大16开本,单月20日出版。本刊荣获3项省部级优秀期刊奖,被美国化学文摘(CA)收录。2005年定价7.5元/期,全年45元。创刊号以来的期刊价目见表2。欢迎读者来函(附名片)免费索取样刊。

《化学分析计量》合订本光盘 我社已将《化学分析计量》自创刊号(1992年)至2004年底共13卷41期的期刊电子化,并制成合订本光盘,现公开发售。利用该合订本光盘,既可按作者、文题、关键词、年、期等分类查阅本刊已发表的所有科技文章和科技信息的全文,又可根据读者自定义的关键词进行全文检索,非常方便、实用。该合订本光盘优惠售价150元。

邮局汇款:

收款单位: 山东省济南市 108 信箱杂志社
邮编: 250031 传真: (0531) 85947355 85878224
电话: (0531) 85878223 85878278

表 1 《工程塑料应用》单册期刊、合订本价格表

年份	期数	每册单价/元	全年定价/元	合订本/元
1986~1989	16	0.825	13.2	19
1990~1992	12	1.4	16.8	23
1993、1994	10	2.4	24	30
1995	6	2.8	16.8	23
1996	6	4	24	30
1997	6	5	30	36
1998	12	3.5	42	48
1999	12	4	48	54
2000	12	5	60	66
2001	12	5.5	66	78(两本)
2002	12	6	72	84(两本)
2003	12	6.5	78	90(两本)
2004	12	7	84	96(两本)
2005	12	7.5	90	102(两本)
合计	152		664.8	700(优惠)

表 2 《化学分析计量》单册期刊、合订本价格表

年份	期数	每册单价/元	全年定价/元	合订本/元
创刊号~1998	9	4	36	42
1999	4	3.5	14	64
2000	4	5	20	
2001	6	4	24	
2002	6	5	30	72
2003	6	6	36	
2004	6	7	42	93
2005	6	7.5	45	
合计	47		247	260(优惠)

银行汇款:

户名: 中国兵器工业集团第五三研究所
开户银行: 济南市工商银行八一分理处
帐号: 1602001209014424079