

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2014.04.023

DCP 对动态硫化阻燃 PE-HD/EPDM 性能的影响

李镇, 胡珊, 范龙

(中国地质大学材料与化学学院, 武汉 430074)

摘要:将过氧化二异丙苯(DCP)添加到碱式碳酸镁阻燃高密度聚乙烯/三元乙丙橡胶(PE-HD/EPDM)体系中,采用动态硫化法制备了阻燃 PE-HD/EPDM 材料。利用热重-差示扫描量热法分析了阻燃 PE-HD/EPDM 的热稳定性,扫描电子显微镜观察了阻燃 PE-HD/EPDM 的微观形貌,研究了 DCP 含量对阻燃 PE-HD/EPDM 性能的影响。结果表明,DCP 的质量分数为 1.0% 时,阻燃 PE-HD/EPDM 材料的拉伸强度为 9.7 MPa,断裂伸长率为 1.2%,缺口冲击强度为 39.5 kJ/m²,极限氧指数为 30.8%;加入 DCP 后,PE-HD/EPDM 材料的吸热峰有所滞后、燃烧炭层更为致密。

关键词:碱式碳酸镁;高密度聚乙烯;三元乙丙橡胶;过氧化二异丙苯;动态硫化

中图分类号:TQ325.1 **文献标识码:**A **文章编号:**1001-3539(2014)04-0100-04

Effect of DCP on Properties of Flame Retardant PE-HD/EPDM Prepared by Dynamic Vulcanizing

Li Zhen, Hu Shan, Fan Long

(Faculty of Materials and Chemical, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China)

Abstract : The DCP was used to add into flame retardant high density polyethylene(PE-HD) / EPDM system with basic magnesium carbonate. The flame retardant system was prepared by dynamic vulcanization. The thermal stability of the system was studied by TG / DSC, the microstructure was studied by SEM and the influence of the DCP content on the properties of the systems was studied. The results show that when the mass fraction of DCP was 1.0%, the tensile strength, elongation at break, notched impact strength and limited oxygen index is 9.7 MPa, 1.2%, 39.5 kJ / m² and 30.8%, respectively. When the DCP is added, the endothermic peak of PE-HD / EPDM system lagged behind and the carbon layer of combustion is denser.

Keywords : basic magnesium carbonate ; high density polyethylene ; EPDM; DCP ; dynamic vulcanization

高密度聚乙烯(PE-HD)是一种结晶度高、非极性的热塑性塑料。具有良好的耐热性和耐寒性,化学稳定性好,但其极限氧指数(LOI)较低,无阻燃性,易燃烧^[1]。三元乙丙橡胶(EPDM)具有良好的弹性、耐寒性和耐磨性。碱式碳酸镁热稳定性好、无毒、不产生有毒或挥发性气体、价格低廉,是无机环保型阻燃剂^[2]。但大量的碱式碳酸镁阻燃 PE-HD/EPDM 会造成其力学性能下降,而采用动态硫化法制备的碱式碳酸镁阻燃 PE-HD/EPDM 的力学及阻燃性能均得到显著提高。

笔者选择过氧化二异丙苯(DCP)为硫化剂^[3],通过动态硫化法制备了阻燃 PE-HD/EPDM 材料,结果证明,制备的阻燃材料的力学性能及阻燃性能均得到显著提高。

1 实验部分

1.1 原材料

PE-HD : DMDA-8008 型,中国石油天然气股

份有限公司;

碱式碳酸镁:工业级,无锡市泽辉化工有限公司;

DCP : 分析纯,上海山浦化工有限公司;

EPDM : 4045,中国石油天然气股份有限公司;

硬脂酸:分析纯,天津市凯通化学试剂有限公司。

1.2 主要仪器及设备

傅立叶变换红外光谱(FTIR)仪: Nicolet 6700FT-IR 型,美国尼高力公司;

热重(TG)分析仪: STA449C 型,德国耐驰公司;

高速混合机: GH-100Y 型,北京市塑料机械厂;

微机控制电子万能试验机: CMT-4104 型,美特斯工业系统(中国)有限公司;

联系人: 胡珊,博士,副教授,主要从事高分子方向研究

收稿日期: 2014-01-11

LOI 仪: HC-2 型, 南京江宁区分析仪器厂;

扫描电子显微镜 (SEM): JSM-6390LV 型, 日本电子株式会社;

转矩流变仪: RM-200A 型, 哈尔滨哈普电气技术有限责任公司;

平板硫化机: HPE-63(D) 型, 上海西玛伟力橡塑机械有限公司。

1.3 试样制备

将 3 g 硬脂酸与 100 g 碱式碳酸镁加入到高速混合机中, 混合一定时间后, 得到改性后的碱式碳酸镁。然后将 PE-HD、EPDM 按质量比为 3 : 2 加入到转矩流变仪中进行密炼, 密炼一段时间后加入质量分数 50% 的改性碱式碳酸镁, 最后加入不同量的 DCP 混炼均匀。将混炼后的复合材料放到平板硫化机中模压成片材并裁切成标准试样, 模压温度为 175℃。

1.4 性能测试与表征

FTIR 测试: KBr 压片, 常温;

TG 分析: 温度范围为室温 ~ 1 000℃, 升温速率 10℃ / min, N₂ 气氛;

LOI 按 GB/T 2406-1993 测试;

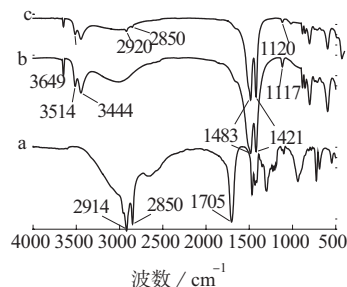
拉伸性能按 GB/T 1040-1992 测试;

冲击性能按 GB/T 1843-1993 测试。

2 结果与讨论

2.1 FTIR 分析

图 1 为硬脂酸及硬脂酸改性前后碱式碳酸镁的 FTIR 谱图。图 1 中曲线 a 的 2914, 2850 cm⁻¹ 处是硬脂酸—CH₃ 的—CH 键的对称和不对称伸缩振动峰^[4], 1 705 cm⁻¹ 处为硬脂酸羧基—COOH 中 C=O 键的特征吸收峰^[5]。曲线 b 的 3 649, 3 514, 3 444 cm⁻¹ 处分别是自由基—OH 振动和氢键发生位移所致, CO₃²⁻ 的不对称伸缩振动峰在 1 483, 1 421 cm⁻¹ 处, CO₃²⁻ 的对称伸缩峰出现在 1 117 cm⁻¹ 附近^[6]。将曲线 c 和曲线 a 比较, 曲线 c



a—碱式碳酸镁; b—硬脂酸; c—硬脂酸改性碱式碳酸镁

图 1 硬脂酸及改性前后的碱式碳酸镁的 FTIR 谱图

在 2 850, 2 920 cm⁻¹ 附近有亚甲基的对称伸缩振动峰和反对称伸缩振动峰, 碱式碳酸镁与硬脂酸已经发生反应。

2.2 DCP 含量对 PE-HD/EPDM 力学性能及 LOI 的影响

表 1 为不同含量的 DCP 对碱式碳酸镁阻燃 PE-HD/EPDM 力学性能的影响。由表 1 可以看出, 随着 DCP 含量的上升, 复合材料的拉伸强度、断裂伸长率、缺口冲击强度先增大后减小。当 DCP 质量分数为 1.0% 时, 复合材料的拉伸强度为 9.7 MPa, 断裂伸长率为 1.2%, 缺口冲击强度为 38.8 kJ/m²。随着 DCP 含量的增加, 产生的自由基数量增加, 形成的交联键数目也会增多; 同时, 从化学反应机理看, 动态硫化过程中 EPDM 和 PE-HD 形成的自由基会发生共交联反应, 因而随着 DCP 含量的增大, 共交联部分也会增多^[7]。随着 DCP 含量的增加, EPDM 三维网状结构逐渐生成, 材质变得致密, 韧性和强度较高; 而 DCP 含量上升到一定程度后, 继续增加 DCP 含量, 材质硬化, 柔性降低。

表 1 不同含量的 DCP 对碱式碳酸镁阻燃 PE-HD/EPDM 力学性能的影响

DCP 的质量分数 / %	拉伸强度 / MPa	断裂伸长率 / %	缺口冲击强度 / (kJ · m ⁻²)
0	3.6	0.67	18.5
0.4	7.1	1.05	39.0
0.7	9.5	1.20	39.5
1.0	9.7	1.20	38.8
1.5	7.8	0.84	28.3

图 2 为不同含量的 DCP 对碱式碳酸镁阻燃 PE-HD/EPDM 的 LOI 的影响。

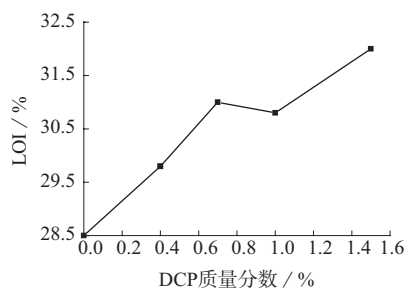


图 2 DCP 含量对阻燃 PE-HD/EPDM 的影响

从图 2 可看出, 当碱式碳酸镁单独加入到 PE-HD/EPDM 时, 其 LOI 为 28.5%, 随着 DCP 含量的增加, LOI 总体上升。当 DCP 质量分数为 1.5% 时, 复合材料的 LOI 为 32%。随着 DCP 含量的不断增加, EPDM 交联密度不断增加, 形成凝胶相分散在基体 PE-HD 树脂中, 在复合材料的燃烧过程中凝胶相会起到一定的抑制作用; 而 EPDM 在

树脂基体中的动态硫化过程会产生强剪切作用,进而导致阻燃剂粉末在树脂中分散均匀^[8]。这两种作用就阻止了热量的传递和可燃性气体的交换,终止燃烧反应的进行。

2.3 TG-DSC 分析

图3为未加入DCP和加入质量分数为1%的DCP阻燃PE-HD/EPDM的DSC曲线。从图3可以看出,加入DCP的阻燃PE-HD/EPDM最大吸热峰的峰温为418℃,未加入DCP的阻燃PE-HD/EPDM最大吸热峰的峰温为412℃,此时吸热峰为碱式碳酸镁分解失去结构水释放CO₂的吸热过程。加入DCP相对未加入DCP的PE-HD/EPDM的吸热峰有所滞后,说明加入DCP对PE-HD/EPDM的阻燃起到了一定的作用^[9]。加入和未加入DCP的阻燃PE-HD/EPDM最大放热峰的峰温分别为519,517℃。

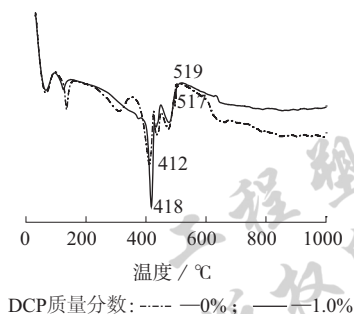


图3 阻燃PE-HD/EPDM的DSC曲线

未加入DCP和加入质量分数1.0%的DCP的阻燃PE-HD/EPDM TG曲线见图4。从图4可以看出,阻燃PE-HD/EPDM出现2个失重阶段,第一个阶段(200~411℃)为碱式碳酸镁失去结晶水的过程,质量损失较小;第二个阶段(411~500℃)为碱式碳酸镁分解成MgO、水和CO₂,以及PE-HD、EPDM完全分解的过程,质量损失较大^[10]。加入质量分数1.0%的DCP的阻燃PE-HD/EPDM的最终质量保持率为21.6%;未加入DCP的PE-HD/EPDM最终质量保持率为21.3%。添加DCP与未

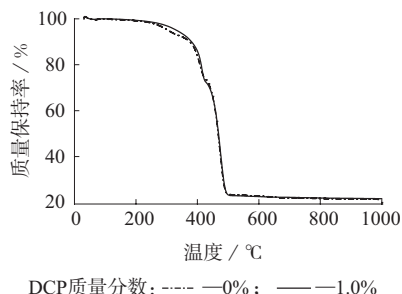
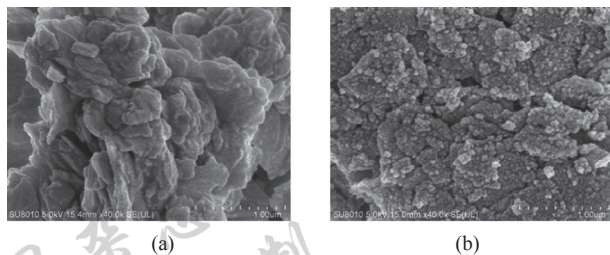


图4 未阻燃及阻燃PE-HD/EPDM的TG曲线

添加DCP的PE-HD/EPDM的质量保持率相当。

2.4 试样燃烧后的形貌分析

图5为LOI测试后试样的SEM照片。由图5可以明显地看出,试样燃烧后,表面存在氧化后的炭层,说明碱式碳酸镁适合用作PE-HD/EPDM的阻燃剂。未添加DCP的PE-HD/EPDM中,碱式碳酸镁与PE-HD/EPDM的相容性较差,燃烧炭层较为疏松。加入DCP后,碱式碳酸镁在基体中分散均匀,试样燃烧过程中形成了稳定的致密炭层,起到了隔热隔氧的作用。DCP的加入主要改善了试样的燃烧炭层强度和致密性,起到阻隔作用。



a—未添加DCP; b—添加质量分数为1.0%的DCP

图5 LOI测试后的试样SEM照片(×40 000)

3 结论

(1) 添加DCP后,阻燃PE-HD/EPDM的力学性能和LOI得到较大的提高。当DCP质量分数为1.0%时,阻燃PE-HD/EPDM的拉伸强度为9.7 MPa,缺口冲击强度38.8 kJ/m²,断裂伸长率为1.2%,LOI为30.8%。

(2) 加入DCP和未加DCP的阻燃PE-HD/EPDM的质量保持率相当,加入DCP的阻燃PE-HD/EPDM覆盖炭层致密且起到隔热隔氧作用。

参考文献

- [1] 蒋鹏程,曹有名,陈福林.动态硫化EPDM/PP/PE-HD热塑性弹性体结构与性能的研究[J].广东工业大学学报,2010(4):71-75.
Jiang Pengcheng, Cao Youming, Chen Fulin. Study on mechanical properties of dynamically vulcanized EPDM/PP/HDPE[J]. Guangdong Chemical Industry, 2009, 12(36):28-30.
- [2] 秦麟卿,刘以波,黄志雄,等.碱式碳酸镁阻燃环氧树脂的研究[J].武汉理工大学学报,2008(4):19-22.
Qin Linqing, Liu Yibo, Huang Zhixiong, et al. Combustion behavior and flame retardation mechanism of epoxy resins blended with basic magnesium carbonate[J]. Journal of Wuhan University of Technology, 2008(4):19-22.
- [3] 周琦,王勇,邱桂学.DCP用量对动态硫化POE/PP热塑性弹性体性能的影响[J].中国塑料,2008,22(4):79-82.

- Zhou Qi, Wang Yong, Qiu Guixue. Effect of DCP on properties of dynamically vulcanized POE/PP thermoplastic elastomer[J]. China Plastics, 2008, 22(4): 79-82.
- [4] 罗曼, 关平, 刘文汇. 利用红外光谱鉴别饱和脂肪酸及其盐[J]. 光谱学与光谱分析, 2007, 27(2): 250-253.
- Luo Man, Guan Ping, Liu Wenhui. The identification of several saturated fatty acids and their salts by means of infrared spectrometry[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2007, 27(2): 250-253.
- [5] 刘立华. 硬脂酸改性氢氧化镁阻燃剂的试验研究[J]. 化工科技市场, 2010, 33(5): 17-21.
- Liu Lihua. Study on surface modification of magnesium hydroxide flame retardant by magnesium stearate[J]. Chemical Technology Market, 2010, 33(5): 17-21.
- [6] 杨柏林, 胡跃鑫, 雷良才, 等. 硬脂酸对轻质碳酸镁改性的研究[J]. 当代化工, 2013, 42(7): 897-900.
- Yang Bolin, Hu Yuexin, Lei Liangcai, et al. Study on modification of lightweight magnesium carbonate with stearic acid[J]. Contemporary Chemical Industry, 2013, 42(7): 897-900.
- [7] 李岩, 张勇, 张隐西. 废橡胶胶粉/HDPE/POE 热塑性弹性体的动态硫化[J]. 高分子材料科学与工程, 2004, 20(6): 187-190.
- Li Yan, Zhang Yong, Zhang Yinxi. Dynamic vulcanization of the waste rubber powder/HDPE/POE thermoplastic elastomer[J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2004, 20(6): 187-190.
- [8] 洪晓东, 杨东旭, 梁兵. 动态硫化法制备无卤阻燃 PE-LD/EPDM 材料[J]. 中国塑料, 2012, 26(9): 28-31.
- Hong Xiaodong, Yang Dongxu, Liang Bing. Preparation of non-halogen flame retarded PE-LD/EPDM composites by dynamic vulcanizing[J]. China Plastics, 2012, 26(9): 28-31.
- [9] Zhou Zehang, Zhang Xinxing, Zhang Wei. Microstructure and properties of solvent-resistant fluorine-contained thermoplastic vulcanizates prepared through dynamic vulcanization[J]. Materials and Design, 2013, 51: 658-664.
- [10] 秦志扬, 秦麟卿, 张联盟, 等. XRD, TG, DSC 和 FTIR 法研究碱式碳酸镁的热分解[J]. 非金属矿, 2012, 35(4): 52-53.
- Qin Zhiyang, Qin Linqing, Zhang Lianmeng, et al. Study on the thermal decomposition of basic magnesium carbonate by XRD, TG, DSC and FTIR[J]. Non-Metallic Mines, 2012, 35(4): 52-53.

塑料模具加工工艺的发展趋势

目前,塑料模具在整个模具行业中所占比例约为 30%,在模具进出口中的比例高达 50%~70%。而近年来我国塑料模具发展迅速,塑料制品的应用日渐广泛,为塑料模具提供了非常广阔的市场。

另外,我国塑料模具在高新技术驱动和支柱产业应用需求的推动下,形成了一个巨大的产业链条,从上游的原辅材料工业和加工、检测设备到下游的机械、汽车、摩托车、家电、电子通信、建筑建材等几大应用产业,塑料模具发展一片生机。

与此同时,建筑、家电、汽车等行业对塑料的需求量都很大。据估计,仅汽车、摩托车行业每年就需要 100 多亿元的塑料模具,彩电塑料模具每年也有约 28 亿元的市场。

可知,模具市场的总体趋势是平稳向上的,在未来的模具市场中,塑料模具的发展速度将高于其它模具,在模具行业中的比例将逐步提高。

塑料模具加工工艺发展趋势包括以下几个方面。

(1) 模具成型零件的日渐大型化。零件的高生产率要求一模多腔,致使模具日趋大型化,大吨位的大型模具可达 100 t,一模几百腔、上千腔,这就要求模具加工设备具有大工作台、加大 y 轴及 z 轴行程、大承重、高刚性、高一致性。

(2) 模具加工的模具钢材料硬度高,要求模具加工设备具有高的热稳定性和可靠性。

(3) 对于复杂型腔和多功能复合模具,随着制件形状的复杂化,必须要提高模具的设计制造水平,如对于多种沟槽、多种材质在一套模具中成型或组装成组件的多功能复合模具,就要求大量的加工编程程序,且需具有高深孔腔综合切削能力和高稳定性。

(4) 模具加工的精细化使加工设备的复合性、高效性更加引人关注。高速铣削具有的可加工高硬材料、加工平稳、切削力小、工件升温变形小等诸多优点使模具企业对高速加工日益重视。

(5) 高动态精度。模具的三维曲面高精度加工,提出了高动态精度性能的要求,高速高精度还要在机床的高刚性、热稳定性、高可靠性以及高品质的控制系统等方面相配合才可能实现。

(中聚网)

复合凝胶隔膜提升锂电池安全性

近日,中科院宁波材料技术与工程研究所动力锂电池工程实验室设计并制备一种基于聚酰亚胺无纺布的交联型复合凝胶隔膜。该类隔膜结合了无纺布隔膜和凝胶聚合物电解质的双重优势。该隔膜制备方法简单,易于实现工业化。

其中,作为底模的无纺布材料赋予了隔膜优异的热尺寸稳定性,能有效防止电池在发热状态下因隔膜熔化和收缩而发生的短路爆炸事故。而隔膜内部交联的聚醚组分使复合隔膜具有长期使用的稳定性,且被电解液溶胀后即可形成凝胶聚合物电解质。这一设计可增强隔膜内部电解液的稳定性,克服单纯使用无纺布隔膜时漏液严重的问题,能进一步增强使用过程中电池的安全性。此外,该类隔膜还表现出比商品 PP 隔膜更为优异的电化学性能。

锂电池作为公认的理想储能元件目前已被高度关注。然而近年来一系列锂电池电动车着火事故表明,安全问题已成为制约电动车用动力锂电池发展的首要瓶颈。在锂电池的结构中,隔膜是关键的内层组件之一,其采用塑料膜制成,可隔离电池正负极,以防止出现短路。因此,隔膜与电池安全有着重要关系。

(中聚网)