

文章编号: 2095—0411 (2012) 01—0024—05

# 无卤阻燃 HDPE/MVQ/EPDM 共混材料的研究<sup>\*</sup>

陶国良, 李 靖, 沈 清, 纪波印, 刘 涌

(常州大学 材料科学与工程学院, 江苏 常州 213164)

**摘要:** 选用高密度聚乙烯 (HDPE) /甲基乙烯基硅橡胶 (MVQ) /三元乙丙橡胶 (EPDM) 为基材, 研究了 MH 用量、表面改性和阻燃剂复配, 以及交联剂等对共混体系力学性能和阻燃性能的影响。结果表明:  $\gamma$ -甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷 (KH570) 对 MH 改性效果较好, 可有效提高 MH 与基体的相容性。MH/APP 复配阻燃体系具有协同作用, 比例为 55/15 时 LOI 最高。2, 5-二甲苯-2, 5-双(过氧化叔丁基) 己烷 (KMP-C8) 作为交联剂其用量 2.0phr 最佳。

**关键词:** 无卤阻燃; 多元共混; 电缆料; 耐高温

**中图分类号:** TQ 316.64

**文献标识码:** A

## Study of Hologen—Free Flame Retardant HDPE/MVQ/EPDM Blends

TAO Guo—liang, LI Jing, SHEN Qing, JI Bo—yin, LIU Yong

(School of Materials Science and Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China)

**Abstract:** The selection and compounding of high density polyethylene (HDPE), methyl vinyl silicone rubber (MVQ) and ethylene propylene diene monomer (EPDM) as base polymers are studied, in which the effect of surface modification and composite of flame retardant, dosage of crosslinking agent and so on on the properties was further investigated. Results indicated that silane coupling agent (KH570) could increase compatibility of MH in basic resin. The result of LOI showed there was synergistic action in MH/APP composite flame retardant and its optimal proportion was 55/15. The optimal dosage of crosslinking agent (KMP—C8) was 2.0phr.

**Key words:** hologen—free flame retardant; multi—component blends; cable compound; high temperature

耐高温电线电缆目前越来越广泛的应用于汽车、航空航天、通讯、军工等众多领域。通常这类材料为耐高温性能优异的氟塑料和硅橡胶等, 但它们也存在机械性能偏低和成本价格偏高等不足<sup>[1]</sup>。高密度聚乙烯 (HDPE) 具有优越的力学性能, 介电性能, 无毒, 耐腐蚀以及价格低廉等特点, 被大量应用于电线电缆绝缘材料之中。但由于使用温度较低, 限制了其在高温场合下的应用<sup>[2]</sup>。添加甲基

乙烯基硅橡胶 (MVQ) 和三元乙丙橡胶 (EPDM) 对 HDPE 进行共混改性, 可提高 HDPE 的使用温度, 拓宽应用领域, 在某些场合代替氟塑料和硅橡胶类制备耐高温电缆<sup>[3]</sup>。

研究了 HDPE/MVQ/EPDM 共混体系中阻燃剂表面处理与复配, 引发交联等因素对共混体系性能的影响。

<sup>\*</sup> 收稿日期: 2012—01—11

**作者简介:** 陶国良 (1958—), 男, 江苏溧阳人, 教授, 主要从事高分子材料高性能化研究和废旧橡胶绿色回收工艺技术及应用等。

## 1 实验部分

### 1.1 实验原料

高密度聚乙烯 (HDPE), 牌号 5000S, 中国石化扬子石油化工有限公司; 三元乙丙橡胶 (EPDM), 牌号 4770R, 美国陶氏化学公司; 甲基乙烯基硅橡胶 (MVQ), 牌号 110-2C, 江苏东辰新材料有限公司; 阻燃剂, 氢氧化镁 (MH) 粒径  $< 2 \mu\text{m}$ , 比表面积  $\leq 12 \text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ , 郑州富龙新材料科技有限公司; 聚磷酸铵 (APP) 粒径  $5-15 \mu\text{m}$ , 聚合度  $n \geq 1000$ ; 交联剂, 2,5-二甲基-2,5-双(过氧化叔丁基)己烷 (KMP-C8), 深圳市科贸有机硅材料有限公司; 硅烷偶联剂,  $\gamma$ -甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷 (KH570), 武汉阿拉丁试剂股份有限公司。

### 1.2 实验设备和仪器

密炼机, S(X)M-1L-KA 型, 常州溯源橡塑科技有限公司; 平板硫化机, XLB-D350X350X2 型, 常州市第一橡胶设备厂; 微机控制电子万能材料试验机, WDT-5 型, 深圳市凯强利有限公司; 傅立叶变换红外光谱仪 (FTIR), Magna750, 美国 Nicolet 公司; 扫描电镜 (SEM), JSM-6360LA 型, 日本电子公司。

### 1.3 实验方法

选取  $\gamma$ -甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷 (KH570), 以相对于 MH 用量的 1%、2%、3%、4%、5% 进行表面改性。先配制比例为 9:1 的乙醇水溶液, 用冰醋酸调节溶液的 pH 至 4.5, 加入不同质量分数的硅烷偶联剂, 超声波处理 20min, 机械继续搅拌 12h。浆料经抽滤、洗涤, 置于  $80^\circ\text{C}$  烘箱内烘干, 研磨, 即得改性 MH。

### 1.4 性能测试及表征

力学性能测定: 拉伸强度和断裂伸长率按 GB1040-92 标准测试, 拉伸速率为  $100 \text{mm/min}$ ; 红外光谱分析: 室温下采用 KBr 压片法, 波数范围为  $1000-4000 \text{cm}^{-1}$ ; 极限氧指数测定: 按 GB/T2406-93 标准测试, 测定维持样条燃烧的最低氧气浓度; 热老化试验: 按 GB/T2951-97 标准测试, 试件垂直悬挂于  $178^\circ\text{C}$  的热老化箱内, 经 168h 老化, 取出放置 16h 后测试拉伸性能; 凝胶

含量的测定: 精确称取一定量的试样碎片, 用 100 目铜网封包, 在索氏提取器中以二甲苯为溶剂沸腾回流 24h, 烘干至恒重, 按公式计算凝胶含量。

$$G(\%) = \frac{m_1}{m_0} \times 100\%$$

其中:  $G$  为凝胶含量,  $m_0$  为试样质量,  $m_1$  为残余试样质量。

## 2 结果与讨论

### 2.1 MH 表面改性及对共混体系的影响

以 HDPE/MVQ/EPDM (60/20/20) 共混体系为对象, 选用 MH 为主阻燃剂, 添加到共混体系后, 共混材料的拉伸性能关系曲线如图 1 所示。

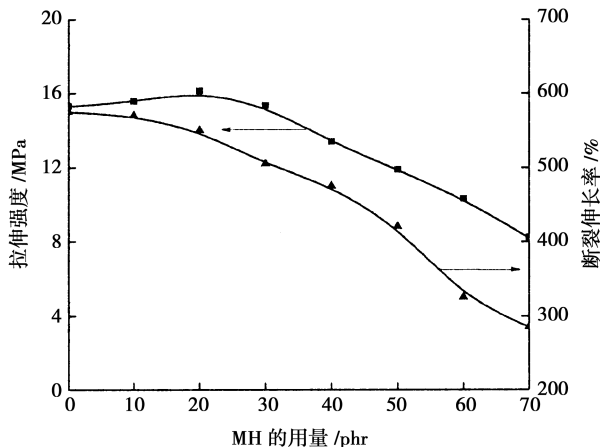


图 1 MH 用量对 HDPE/MVQ/EPDM (60/20/20) 共混体系拉伸性能的影响

Fig. 1 Effect of MH dose on tensile properties of HDPE/MVQ/EPDM (60/20/20) blends

随 MH 用量的增加, 共混体系拉伸强度先有小幅上升, 而后下降, 断裂伸长率逐步降低。这可能是由于 MH 份数较少时, 对橡胶相起到了一定的补强作用<sup>[4]</sup>; 当用量逐步增加, 无机微粒对共混体系力学性能的破坏开始显现, 拉伸性能逐渐下降。这因为 MH 没有经过表面处理, MH 表面亲水疏油、极性较强, 易聚集成团, 使其在高分子基体材料中的相容性和分散性较差, 削弱了大分子间的链缠结, 也破坏了材料晶区的完整性, 从而降低拉伸强度<sup>[5]</sup>。并且, 刚性的 MH 粉体填塞于共混体系大分子链间隙中, 在试样受到外力的拉伸作用时, 分子链之间的相对滑移遇到障碍而变得困难, 添加量越大, 滑移运动越困难, 伸长率就越低。当 MH 份数增加到 70phr 时, 共混材料的拉伸强度仅为 8.2MPa, 断裂伸长率下降近 50%。因此, 必须

对无机阻燃剂表面进行处理，以改善阻燃剂与聚合物间的相容性，本课题使用硅烷偶联剂 KH570 对 MH 表面进行改性修饰。

图 2 为 MH 表面处理前后的红外光谱图。经 KH570 改性后的 MH 谱图上，在  $3\,550-3\,200\text{cm}^{-1}$  处出现了 O—H 伸缩振动的特征吸收峰，这是经硅烷水解后生成的硅醇上的游离羟基引起的特征谱带。此外，在  $2\,921\text{cm}^{-1}$  处出现甲基吸收峰， $1\,700\text{cm}^{-1}$  处为炭氧双键吸收峰，这两个吸收峰分别来源于 KH570 中  $-\text{CH}_3$  的伸缩振动和  $\text{C}=\text{O}$  的伸缩振动。

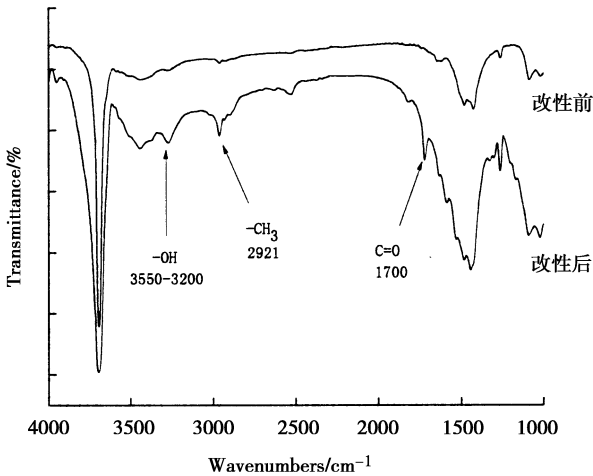


图 2 改性前后 MH 的红外光谱

Fig. 2 FT-IR spectra of unmodified and modified MH

图 3 为 MH 表面处理的共混材料力学性能，可见随偶联剂 KH570 用量逐步增加，共混材料拉伸强度明显提高，偶联剂用量为 2% 时，拉伸强度达到 10.58MPa，比不处理的 MH 共混材料拉伸强度提高近 28%；同时体系的断裂伸长率也有较大的提高。这是因为偶联剂分子中的甲氧基可与 MH 粒子表面活性羟基官能团发生反应，使 MH 表面亲油性增大，在共混体系中分散更趋均匀，增强了聚合物和阻燃剂间的相互作用。当硅烷偶联剂用量超过 3% 之后，体系的拉伸性能上升趋势趋于平缓。这一方面可能是因为硅烷偶联剂用量为 2% 时，其在 MH 表面的包覆率已经达到较高的水平，难以通过继续提高硅烷偶联剂的用量增加其包覆率；同时，过多的硅烷偶联剂也会相互之间发生自聚合反应，生成的齐聚物对提高无机粉体与聚合物基体间的亲和性没有贡献<sup>[6]</sup>。

2.2 MH 与 APP 的协同研究

聚磷酸铵 (APP) 是一种性能良好的无机阻燃

剂，可单独或其它阻燃剂复配使用。将 APP 与表面改性后的 MH 复配，研究其对阻燃及力学性能的影响。保持阻燃剂总填充量不变，以 MH (g) / APP 为 65/5, 60/10, 55/15, 50/20 的比例的复配阻燃剂替代 70phr 改性 MH。其配比对共混体系阻燃性能及力学性能的影响如图 4，图 5 所示 (注：MH<sub>(g)</sub> 为改性氢氧化镁，下同)。

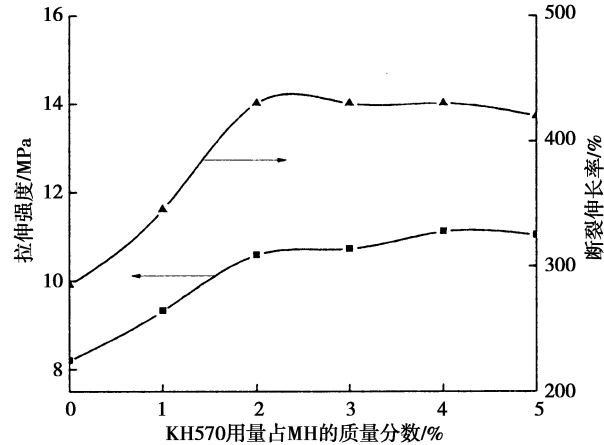


图 3 KH570 对 HDPE/MVQ/EPDM/MH (60/20/20/70) 共混体系拉伸性能的影响

Fig. 3 Effect of KH570 on tensile properties of HDPE/MVQ/EPDM/MH (60/20/20/70) blends

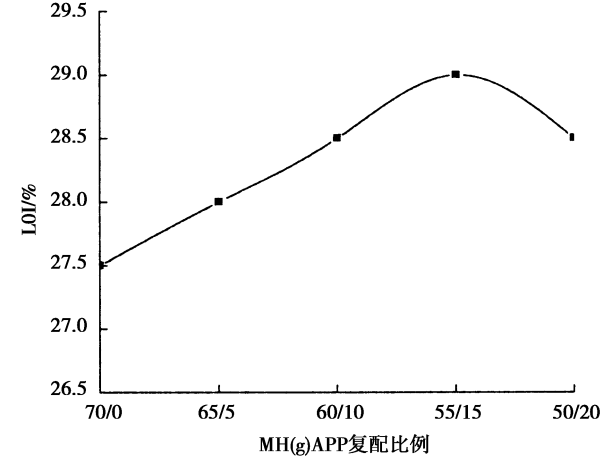


图 4 阻燃剂复配比例对 HDPE/MVQ/EPDM 共混体系极限氧指数的影响

Fig. 4 Effect of composite flame retardant proportion on LOI of HDPE/MVQ/EPDM blends

从图 4 可以看出，APP 与 MH<sub>(g)</sub> 复配可明显提高共混体系的阻燃性能。当 MH<sub>(g)</sub> 与 APP 的质量比为 55 : 15 时，阻燃效果最佳，共混体系的极限氧指数达到 29%。由此可见 MH<sub>(g)</sub> / APP 复配阻燃具有较好的协同效果。这是由于 APP 不仅可以高温下分解释放 H<sub>2</sub>O、NH<sub>3</sub>，稀释燃烧中生成的可燃性气体并降低空气中的氧气浓度，而且，它还

会有另一燃烧产物磷酸，磷酸热解脱水生成聚偏磷酸和焦磷酸等不挥发不可燃的黏稠熔融化合物，覆盖于材料表面形成保护层，阻碍热传递并隔绝空气。另外，磷酸和偏磷酸具有较强的脱水性，可促使聚合物表面形成均匀的泡沫炭质层，进一步抑制燃烧进行<sup>[7]</sup>。从图 5 中阻燃剂复配比例与拉伸强度及断裂伸长率的关系曲线可以发现，以 APP 代替部分改性 MH 的阻燃共混体系的拉伸性能相比于单一改性 MH 阻燃共混体系只有略微下降，这可能是由于 APP 无机晶体粉末与聚合物基体相容性不好造成的。

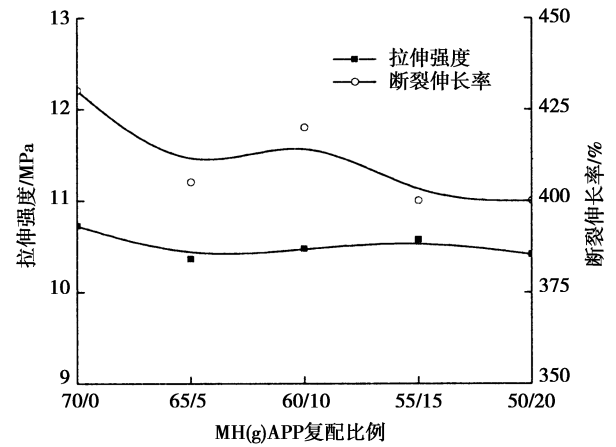


图 5 阻燃剂复配比例对 HDPE/MVQ/EPDM 共混体系拉伸性能的影响  
Fig. 5 Effect of composite flame retardant proportion on tensile properties of HDPE/MVQ/EPDM blends

2.3 KMP—C8 对共混体系力学性能影响

共混体系中 HDPE、MVQ、EPDM 3 者都属于引发交联型聚合物，选用对这 3 种聚合物都具有良好交联效果的 KMP—C8 对阻燃共混体系进行交联改性。以 HDPE/MVQ/EPDM/MH (g) /APP (80/20/20/55/15) 为阻燃共混体系，研究交联剂用量对其凝胶含量及热老化前后拉伸性能的影响，如图 6—图 8 所示。

图 6 可见，随交联剂用量增加，共混体系凝胶含量迅速上升，当用量达到 2.0phr 时，凝胶含量为 75.28%，此后凝胶含量不再有明显提高。图 7，图 8 中曲线 1 显示，阻燃共混体系的拉伸强度随交联剂用量增加逐步升高，在其用量为 2.0 份时拉伸强度达到峰值，此时的拉伸强度比未交联体系提高近 27%；断裂伸长率先缓慢上升，至 1.5phr 时达最高点，而后逐渐降低（注：曲线 1，2 分别为热老化试验前后试样的拉伸数据，下同）。

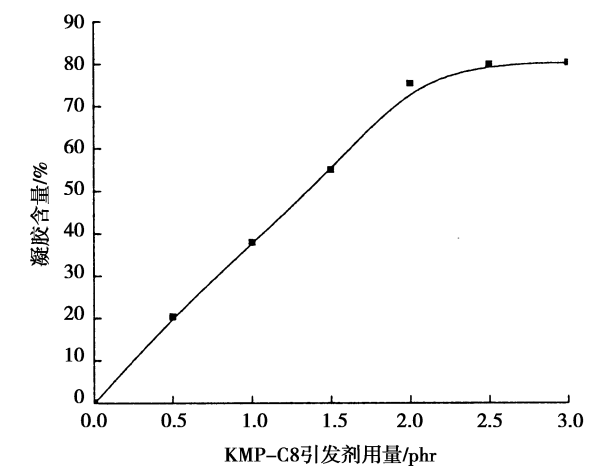


图 6 KMP—C8 对 HDPE/MVQ/EPDM 阻燃共混体系凝胶含量的影响  
Fig. 6 Effect of KMP—C8 on Gel content of flame retardant HDPE/MVQ/EPDM blends

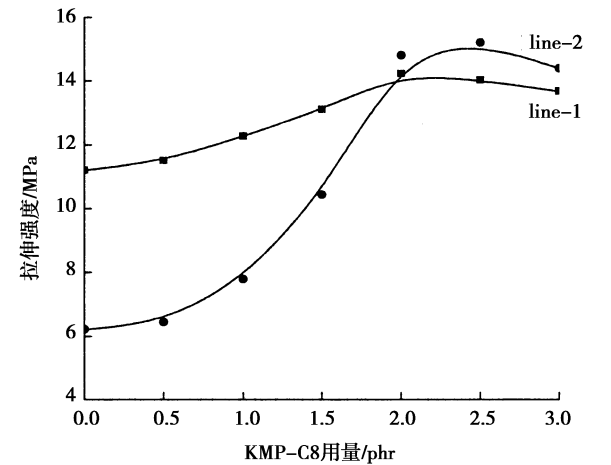


图 7 KMP—C8 对 HDPE/MVQ/EPDM 阻燃共混体系拉伸强度的影响  
Fig. 7 Effect of KMP—C8 on tensile strength of flame retardant HDPE/MVQ/EPDM blends

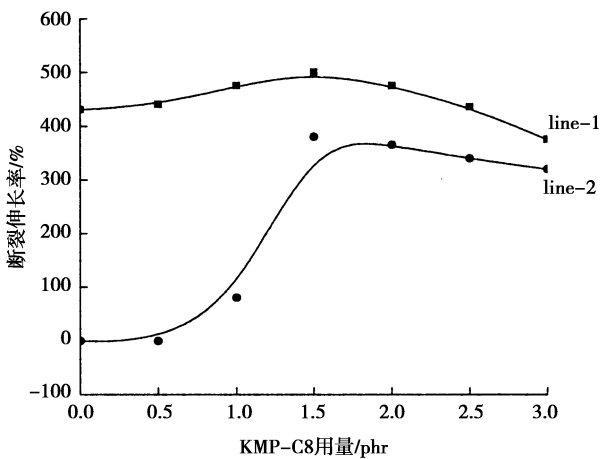


图 8 KMP—C8 对 HDPE/MVQ/EPDM 阻燃共混体系断裂伸长率的影响  
Fig. 8 Effect of KMP—C8 on ultimate elongation of flame retardant HDPE/MVQ/EPDM blends

在未交联共混体系中，由于硅橡胶自身拉伸性能不理想，且与体系其它组分相容性较差，易聚结而成为应力集中点，导致体系拉伸强度和断裂伸长率都较低。而在加入了交联剂后，使聚合物各组分链间发生交联反应，因此体系的拉伸强度和断裂伸长率均得以提高<sup>[8]</sup>。共混体系拉伸强度和断裂伸长率在交联剂用量 2.0phr 后同时出现幅度较大的下降，且断裂伸长率数值下降到比未交联时更低水平。这可能是由于交联剂用量过大，使得体系的交联度持续上升，交联点密度增加，交联点间网链变短，限制了网链的运动，导致体系拉伸强度和断裂伸长率都大幅下降<sup>[9]</sup>。

从图 7 中曲线 2 可见，当交联剂用量为 1.5phr 时，热老化后的阻燃共混体系拉伸强度和断裂伸长率分别为 10.21MPa 和 390%，保留率  $K_1=78.53\%$ ， $K_2=77.55\%$ 。根据 GB/T12706—2008《额定电压 1kV 到 35kV 挤包绝缘电力电缆及附件》<sup>[10]</sup>中关于电缆绝缘料热老化后力学性能的标准，拉伸强度和断裂伸长率在热老化后，保留率须达 75%以上。当该阻燃共混体系中交联剂用量低于 1.5phr 时，交联体系凝胶含量偏低，3 维网状结构不够稳固，无法充分发挥硅橡胶在交联体系中的耐高温协效作用<sup>[11]</sup>，热老化后达不到保留率的要求。因此，该阻燃共混体系中交联剂 KMP—C8 用量为 1.5—2.0phr 较为适宜。

### 3 结 论

①无卤阻燃剂的添加导致 HDPE/EPDM/MVQ 共混体系拉伸性能的大幅下降，而表面处理 MH 加入对共混体系拉伸性能有明显改善。②以 MH/APP 为复配的阻燃共混体系阻燃性能高于未

复配体系，比例为 55/15 时，氧指数可达 29%。③KMP—C8 对阻燃共混体系交联作用显著，其用量为 2.0phr 时阻燃共混体系热老化试验前后的拉伸性能最佳。

### 参考文献：

- [1] 郭建华，曾幸荣．白色填料对氟橡胶/硅橡胶共混胶性能的影响 [J]．有机硅材料，2010，24（6）：337—431.
- [2] 甘泉，戚嵘嵘．环氧树脂增强耐高温聚乙烯电缆材料的制备 [J]．工程塑料应用，2009，37（12）：42—45.
- [3] 周素蓉．125℃ 辐射交联阻燃聚烯烃电缆料的研制 [D]．北京：北京化工大学，2000.
- [4] Morrell S H. Review of the effects of surface treatments on polymer—filler interactions [J]. Plastic and Rubber Processing and Applications, 2007, 24（1）：179—182.
- [5] 俞振海，卢哈锋，梁锦，等．硅烷偶联剂对氢氧化镁表面改性及其在聚丙烯中的应用 [J]．无机盐工业，2010，42（2）：12—14.
- [6] 刘继纯，高喜平，刘红宇，等．Mg（OH）<sub>2</sub> 表面处理对阻燃 PP 性能的影响 [J]．塑料科技，2009，37（2）：46—49.
- [7] GU J W, ZHANG G C, DONG S L, et al. Study on preparation and fire—retardant mechanisms analysis of intumescent coatings [J]. Sur Coat Technol, 2007, 201（18）：7 835—7 841.
- [8] 宋成伟，韩志东，赵洪．无卤阻燃聚烯烃化学交联反应动力学研究 [J]．现代塑料加工应用，2007，19（5）：31—34.
- [9] 张洪波，吕明福，张师军．过氧化物交联 HDPE 材料的研究 [J]．合成树脂及塑料，2007，23（4）：43—46.
- [10] 徐晓峰，汪传斌，王松明，等．GB/T12706—2008 额定电压 1 kV（ $U_m=1.2$  kV）到 35 kV（ $U_m=40.5$  kV）挤包绝缘电力电缆及附件 [S]．北京：中国标准出版社，2008.
- [11] 贾少晋，张志成，徐相凌，等． $\gamma$  辐照制备耐高温阻燃电缆材料的研究 [J]．辐射研究与辐射工艺，2000，18（2）：117—122.