

文章编号:2095-0411(2016)05-0001-06

# 母料法制备 LDPE/EVA/粘土纳米复合材料 及其性能研究

任 强, 亓云霞, 宋 艳, 吴 盾, 汪称意, 李 坚  
(常州大学 材料科学与工程学院, 江苏 常州 213164)

**摘要:**采用熔融插层工艺制备低密度聚乙烯(LDPE)/乙烯-醋酸乙烯酯共聚物(EVA)/粘土纳米复合材料, 比较了母料法与一步共混法对粘土的分散状态和材料性能的影响。通过 X 射线衍射仪(XRD)和透射电镜(TEM)表征了粘土在基体中的分散状态。结果表明, 母料法制备得到的纳米复合材料粘土片层已均匀剥离于基体中。呈剥离状的 5% 粘土更好地促进了材料燃烧过程中的成炭, 形成的致密连续的炭层起到了很好地隔热隔氧效果, 使材料的热释放速率峰值降低了 54%。热失重分析表明, 粘土的加入促进了体系成炭, 提高了高温下的残炭量。母料法制备的 LDPE/EVA/5% 粘土纳米复合材料的弹性模量为 324.98MPa, 比 LDPE/EVA 基体增加了 45.8%。

**关键词:**母料法; 聚乙烯; 粘土; 纳米复合材料; 阻燃性能

**中图分类号:**TQ 327.8

**文献标志码:**A

**doi:**10.3969/j.issn.2095-0411.2016.05.001

## Study on the Preparation of LDPE/EVA/Clay Nanocomposites by Masterbatch Method and Structure-Property Relationship

REN Qiang, QI Yunxia, SONG Yan, WU Dun, WANG Chenyi, LI Jian

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

**Abstract:** Polyethylene clay nanocomposites were prepared from melt intercalation process. Influence of two kinds of preparation methods including masterbatch and one-step process on the dispersion state and properties of nanocomposites were compared. The dispersion state of the clay layers in matrix were evaluated using X-ray diffraction and transmission electron microscopy. The results showed that masterbatch method is favorable to exfoliation of clay layer in LDPE/EVA matrix. The homogeneous dispersion of clay layer in polymer matrix promotes the char formation greatly. The resulting compact and continuous char layer suppress the transfer of heat and oxygen effectively. The peak heat release rate ( $pHRR$ ) of nanocomposites prepared by masterbatch method was decreased by 54% relative to LDPE/EVA matrix. Thermogravimetric analysis results indicate that clay can play a catalytic role on the promotion of char forming reactions and so increase the residual char. The elastic modulus of LDPE/EVA/5% Clay nanocomposite is 324.98MPa, increased by 45.8% relative to LDPE/EVA matrix.

**Key words:** masterbatch; polyethylene; clay; nanocomposites; flame retardance

氢氧化铝阻燃聚乙烯是低烟无卤电缆料最常用的配方, 但要达到行业阻燃标准, 氢氧化铝的填充量

收稿日期: 2016-03-21。

基金项目: 江苏省高校优势学科建设工程资助项目(苏学科办[2014]9); 江苏省产学研前瞻项目(BY2011124)。

作者简介: 任强(1977—), 男, 四川渠县人, 博士, 副教授, 主要从事阻燃及多孔聚合物材料、涂料研究。

需达到 60% 左右,会极大地恶化材料的流动性能和柔韧性<sup>[1]</sup>。因此,寻找高效的协同阻燃剂以降低阻燃剂的用量、提高阻燃电缆料的综合性能显得尤为重要。聚乙烯/粘土纳米复合材料在聚乙烯的力学性能、阻燃性能改善方面表现优异<sup>[2]</sup>。将层状粘土、阻燃剂、聚乙烯基体进行复合制备无卤阻燃纳米复合材料是解决这一问题很有前景的一种方法。

为了制备聚乙烯粘土纳米复合材料,首先需要采用季铵盐类插层剂对有机粘土进行有机化改性,以提高粘土与聚乙烯基体间的亲和性<sup>[3]</sup>;其次需要采用含极性单体的乙烯类共聚物为相容剂以促进插层过程<sup>[4-5]</sup>。

在制备工艺方面,一般是采用将聚乙烯类基体材料、相容剂和粘土一步加入共混的方式,制备得到的纳米复合材料的在锥形量热测试过程中的热释放速率(HRR)下降 20%~40%,从而减少传统阻燃剂的用量<sup>[6-12]</sup>。有文献报道采用聚乙烯接枝马来酸酐为载体得到聚乙烯/粘土纳米复合母料,用于木塑复合材料的制备,但未研究材料的阻燃性能<sup>[13]</sup>。

低烟无卤阻燃聚乙烯电缆料制备过程中需要加入一定比例的乙烯-醋酸乙烯酯共聚物(EVA)以提供聚乙烯与阻燃剂之间的相容性。如果提前将 EVA 与纳米粘土混合制备高浓纳米复合母料,再将纳米复合母料与其他物料进行共混,可能更加有利于纳米粘土在最终材料中的分散,提高纳米复合材料的性能,同时有利于减轻粘土在使用过程中的粉尘污染问题,促进聚乙烯粘土纳米复合材料的工业化。本文进行了母料法与一次共混法制备的 LDPE/EVA/粘土纳米复合材料结构和性能的系统性对比研究,在此基础上引入无卤阻燃剂后制备的阻燃纳米复合材料的结果将在后续研究中报道。

## 1 实验部分

### 1.1 实验原料

低密度聚乙烯(LDPE):Q281(NH51),熔融指数(MFI)为 2.94g/10min,上海石化;乙烯-醋酸乙烯酯共聚物(EVA):26-5,其中, $w(\text{VA})=26\%$ ,MFI=5g/10min,美国杜邦;粘土(clay):DK2,浙江丰虹粘土有限公司,采用十八烷基二羟乙基甲基氯化铵为插层剂对纳米蒙脱土进行有机化处理得到, $d_{001}$ 约 2.6nm。

### 1.2 样品制备

1)母料法:将 EVA 与 DK2 置于密炼机中,于

140℃、60r/min 条件下,密炼 10min,制备出 EVA/DK2 母料;将 LDPE、EVA 与 EVA/DK2 母料,于 140℃、60r/min 条件下,密炼 10min,制备 LDPE/EVA 粘土纳米复合材料。配方中所有涉及的百分含量均为质量百分含量。

一次共混法:将 LDPE、EVA、DK2 置于密炼机中,于 140℃、60r/min 条件下,密炼 20min,制备 LDPE/EVA 粘土纳米复合材料。

2)将制备的 LDPE/EVA 粘土纳米复合材料于 140℃、10MPa 下于平板硫化机上压制所需片材供性能测试用。

## 1.3 性能测试

X 射线衍射(XRD)在日本理学电机株式会社 D/max-250 型衍射仪上进行,扫描范围  $1.2^\circ \sim 10^\circ$ ,扫描速率  $2^\circ/\text{min}$ 。透射电镜(TEM)分析在日本电子株式会社产 JEM-2010 型电镜上进行,加速电压为 200kV,切片厚度为 100nm。锥形量热分析在英国 Fire testing technology 公司产 FTT 标准锥形量热仪上按照 ASTM D1354 标准进行,热流率为  $50 \text{ kW}/\text{m}^2$ 。热失重(TG)和微商热重(DTG)分析在美国 TA 公司产 SDTQ-600 型热分析仪上进行,空气气氛,升温速率  $20^\circ\text{C}/\text{min}$ ,测试范围  $50 \sim 800^\circ\text{C}$ 。拉伸性能测试在深圳市凯强利试验仪器有限公司产 WDT-10 型万能试验机上按照 ASTM D 638 标准进行,拉伸速率为  $100 \text{ mm}/\text{min}$ ,取 5 次测量的结果,计算平均值和偏差。

## 2 结果与讨论

### 2.1 母料 EVA/粘土纳米复合材料的制备、表征和选择

在聚合物粘土纳米复合材料中,XRD 谱图用来评定有机粘土的层间距变化情况。图 1 为不同 DK2 含量的 EVA/DK2 纳米复合材料的 XRD 图。图中,DK2 的(001)面的衍射峰出现在  $2\theta$  为  $3.5^\circ$  的位置,根据布拉格方程<sup>[14]</sup>,依此可求得不同 DK2 含量的 EVA/DK2 纳米复合材料的层间距( $d_{001}$ ),具体数据见表 1。

在 EVA 基体中,当 DK2 含量为 5% 时,XRD 图中无明显的衍射峰,表明 5% 的 DK2 可以在 EVA 基体中形成良好的分散,形成剥离型的纳米复合材料。在 DK2 含量不超过 30% 时,有机粘土的  $d_{001}$  在 4.41~5.13 波动,001 面衍射峰呈弥散的宽峰,说明极性

的 EVA 与 DK2 的相互作用较强,使得 EVA 链进入到 DK2 层间,促使其层间距变大,削弱了蒙脱土片层间的作用力。但当 DK2 含量达到 50%时,2 $\theta$  升高到 2.08 $^{\circ}$ 时, $d_{001}$ 降为 4.24nm,峰形变窄,峰的强度增加,说明粘土的有序性重新增加,主要是由于 DK2 含量过多,彼此之间距离太近,较少的 EVA 基体量不足以使粘土充分分散。从以上分析判断,DK2 含量为 30%时的 EVA/DK2 复合物适合作为制备 LDPE/EVA/粘土纳米复合材料的高浓纳米母料。

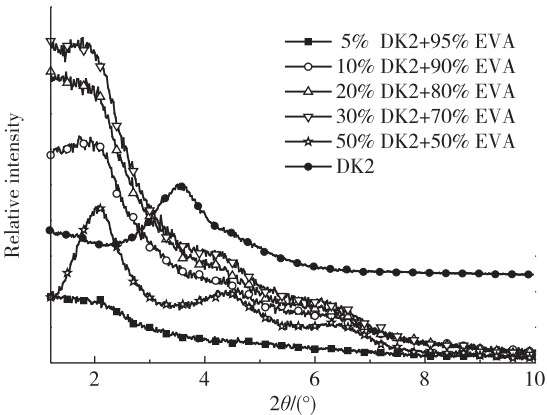


图 1 EVA/DK2 纳米复合材料的 XRD 图

Fig.1 X-ray diffraction patterns of EVA/DK2 nanocomposites

表 1 EVA/DK2 纳米复合材料中粘土的层间距

Table 1 The spacing distance of EVA/DK2 nanocomposites		
Sample	2θ/( $^{\circ}$ )	$d_{001}$ /nm
DK2	3.52	2.51
5%DK2+95%EVA	<2.0	>4.41
10%DK2+90%EVA	1.92	4.60
20%DK2+80%EVA	1.86	4.74
30%DK2+70%EVA	1.72	5.13
50%DK2+50%EVA	2.08	4.24

2.2 LDPE/EVA/粘土纳米复合材料的 XRD 表征

采用两种方式制备 LDPE/EVA/粘土纳米复合材料,在 LDPE 与 EVA 的质量比为 4:1、DK2 质量含量为 5%时,第一种方式是采用将 LDPE、EVA 以及 DK2 含量为 30%的 EVA/DK2 纳米复合母料共混的方式制备 LDPE/EVA/Clay 纳米复合材料,以下称为母料法;另一种是将 LDPE、EVA、DK2 直接一次共混来制备 LDPE/EVA/粘土纳米复合材料,以下称为一次共混法。

图 2 为母料法与一次共混法制备的 LDPE/

EVA/粘土纳米复合材料的 XRD 图。其中,一次共混法制备的纳米复合材料在 2 $\theta$ =2.02 $^{\circ}$ 处有明显的衍射峰,粘土的层间距由 2.51nm 增加到 4.37nm,表明 PE 与 EVA 链插层进入到了粘土片层间,促使其层间距进一步扩大。母料法制备的纳米复合材料的 XRD 谱图在小角方向已基本没有衍射峰,说明粘土片层失去了层状有序状态,呈剥离状无规分布于聚合物基体中<sup>[14]</sup>。

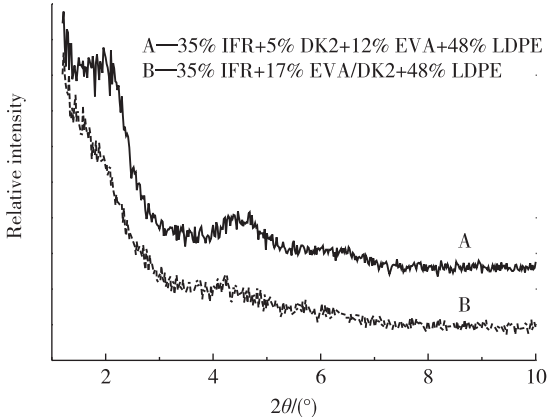


图 2 两种不同方式制备的 LDPE/EVA/Clay 纳米复合材料的 XRD 图

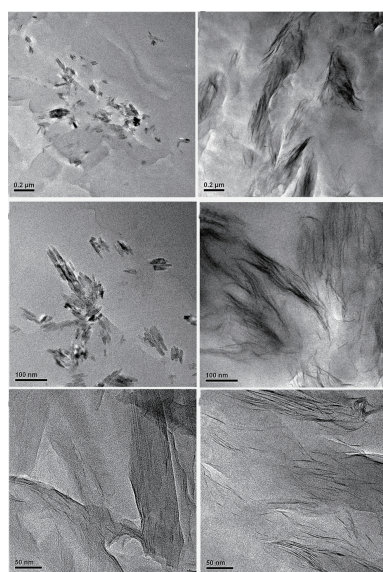
Fig.2 X-ray diffraction patterns of LDPE/EVA/DK2 nanocomposites from two methods

2.3 LDPE/EVA/粘土纳米复合材料的 TEM 表征

XRD 只能通过层间距变化间接反应粘土的分散状态,对于局部存在的团聚体的尺寸和分布不能由 XRD 说明。因此,用 TEM 进一步观察两种制备方式制备的 LDPE/EVA/粘土纳米复合材料的结构。

图 3 为不同放大倍数下的 LDPE/EVA/粘土纳米复合材料的 TEM 图。图 3(a)为一次共混法制备的 LDPE/EVA/粘土纳米复合材料,图 3(b)为母料法制备的 LDPE/EVA/粘土纳米复合材料。由图看出,TEM 表征结果与 XRD 结果相一致。采用一次共混法制备的 LDPE/EVA/粘土纳米复合材料,虽然有粘土片层呈纳米级分散的微区存在,但仍然有部分片层以有序的团聚体形式存在,尺寸较大,在聚合物基体中呈非连续相。采用母料法制备的 LDPE/EVA/粘土纳米复合材料,在不同的放大倍数下,均观察不到粘土片层的团聚现象,粘土片层分散的更加均匀。





(a) 一次共混法 (b) 母料法

图3 两种方式制备的 LDPE/EVA/粘土纳米复合材料的 TEM 图

Fig.3 TEM images of LDPE/EVA/clay composites prepared from two methods

## 2.4 LDPE/EVA/粘土纳米复合材料的阻燃性能

聚合物粘土纳米复合材料的阻燃特性典型的特征是锥形量热过程中热释放速率(HRR)峰值的降低<sup>[2]</sup>。图4和图5为LDPE/EVA基体及两种方式制备的LDPE/EVA/粘土纳米复合材料的HRR图和质量损失速率(MLR)图。由图4可以看出,LDPE/EVA点燃50s后迅速燃烧,在150s出现HRR峰值( $pHRR$ )为 $1\,506\text{ kW/m}^2$ (表2),300s内燃烧完全,几乎没有残留物(图6)。采用非母料制备的LDPE/EVA/粘土纳米复合材料,在点燃后80s左右出现了第一个峰值  $pHRR_1$  为 $1\,117\text{ kW/m}^2$ ,主要是由于有机插层剂的分解,形成易挥发性可燃物。同时,插层剂发生霍夫曼降解<sup>[2]</sup>过程中产生的酸性物种,加速了EVA中醋酸的脱除反应,导致燃烧初期,HRR值增大。在150s出现第2个峰值  $pHRR_2$  为 $1\,102\text{ kW/m}^2$ ,与LDPE/EVA相比,下降了25.78%。由于插层剂分解产生酸性物质,促进了体系成炭,形成的类陶瓷硅酸盐复合炭层抑制了聚合物热解过程,使得  $pHRR$  值下降,但照片显示残留炭层厚度不均匀,呈岛状,不够连续、致密(图6)。采用母料法制备的LDPE/EVA/粘土纳米复合材料的HRR曲线呈平顶,其

$pHRR$  值为 $691\text{ kW/m}^2$ ,与PE/EVA相比,下降了54.09%,大于文献报道的最高下降40%的数据<sup>[9]</sup>,同时总热释放量(THR)也有一定程度降低。照片显示残留炭层均匀、连续、致密(图6)。质量损失速率(MLR)与HRR变化规律一致(图5),证明粘土片层主要在凝聚相起阻燃作用。以上数据说明,纳米复合材料中粘土片层的良好分散有利于体系更好的成炭,起到了燃烧过程中抑制传热传质的作用,有效延缓了燃烧过程。

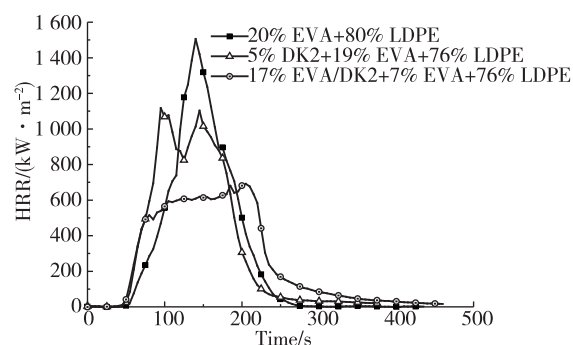


图4 基体和 LDPE/EVA/粘土纳米复合材料的 HRR 图

Fig.4 Heat release rate of matrix and LDPE/EVA/clay nanocomposites

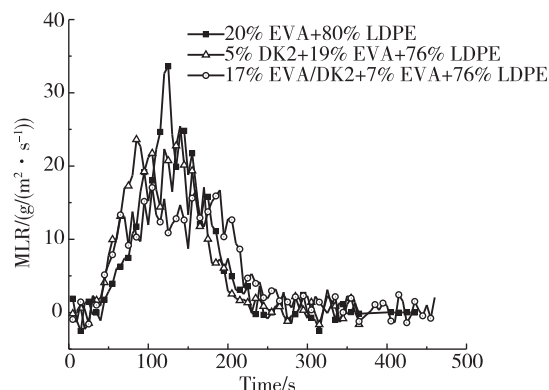
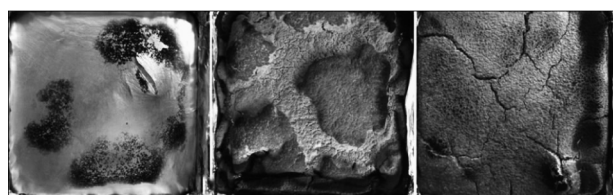


图5 基体和 LDPE/EVA/粘土纳米复合材料的 MLR 图

Fig.5 Mass loss rate of matrix and LDPE/EVA/Clay nanocomposites



(a) 20%EVA+80%LDPE (b) 5%DK2+19%EVA+76%LDPE (c) 17%EVA/DK2+7%EVA+76%LDPE

图6 基体与 LDPE/EVA/粘土纳米复合材料锥形量热测试后残炭的照片

Fig.6 Photos of residual char of matrix and nanocomposites after cone calorimetry tests

表 2 基体与 LDPE/EVA/粘土纳米复合材料的锥形量热数据  
Table 2 Cone calorimetry analysis data for LDPE/EVA/Clay nanocomposites

配方	TTI/s	$\rho$ HRR <sup>1)</sup> /(kW/m <sup>2</sup> )	THR <sup>2)</sup> /MJ/m <sup>2</sup>	AMLR <sup>3)</sup> /(g/s)	CO/(kg/kg)	CO <sub>2</sub> /(kg/kg)
20%EVA+80%LDPE	39	1 506	122	22	0.033 6	2.925
5%DK2+19%EVA+76%LDPE	36	1 117	120	20	0.036 3	2.840
17%EVA/DK2+7%EVA+76%LDPE	34	691	111	15	0.035 6	2.640

1)热释放速率峰值;2)总热释放量;3)平均质量损失速率。

从表 2 的数据可见,由于纳米复合材料燃烧不充分,所以 CO 生成量相对于基体略有变大,生成了更多的固体炭层,CO<sub>2</sub> 生成量明显降低。

2.5 LDPE/EVA/粘土纳米复合材料的热稳定性

由图 7 可见,基体材料、一步法和母料法制备的纳米复合材料的初始热分解温度(失重 5%对应温度)分别为 333℃、328℃、343℃。采用母料法制备的 LDPE/EVA/粘土纳米复合材料的热稳定性最高,说明在基体中均匀分散的粘土片层更易在在聚合物表面形成隔热保护层,抑制底部聚合物分解,提高材料的热稳定性。基体材料在 750℃ 时已无残留。采用一次共混法与母料法制备的 LDPE/EVA/粘土纳米复合材料在 750℃ 时的残留量分别为 1.7%和 4.5%,说明均匀分散的粘土有利于提高体系的残炭量。这与锥形量热测试结果一致。

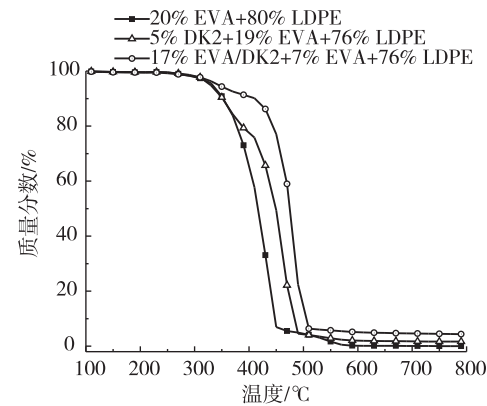


图 7 基体与 LDPE/EVA/粘土纳米复合材料的 TGA 曲线

Fig.7 Thermogravimetric curves of matrix and LDPE/EVA/Clay nanocomposites

2.6 LDPE/EVA/粘土纳米复合材料的力学性能

聚合物粘土纳米复合材料的典型特征之一是具有优良的物理力学性能。表 3 为不同材料的力学性能数据。可见,LDPE/EVA/粘土纳米复合材料的拉伸强度和弹性模量比 LDPE/EVA 基体均有所增加,断裂伸长率略有降低,这与文献[15]报道结果一致。其中,一次共混法制备的纳米复合材料弹性模量较 PE/EVA 基体增加了 15.6%,母料法制备的纳米复合材料弹性模量较 PE/EVA 基体增加了 45.8%,均匀分散的粘土片层更好地起到了增强的作用。

3 结 论

采用 XRD 和 TEM 对一步法和母料法两种方式制备的 LDPE/EVA/粘土纳米复合材料中粘土的分散状态进行了表征。结果表明,母料法的制备方式,更有利于粘土在 LDPE/EVA 基体中的剥离和均匀分散。母料法和一次共混法制备的 LDPE/EVA/5%粘土纳米复合材料的热释放速率峰值比 LDPE/EVA 基体分别降低了 54%和 26%。母料法制备的纳米复合材料燃烧后形成的碳层更致密连续。TGA 表明母料法制备得到的纳米复合材料的热稳定性更高,残炭更多。母料法和一次共混法制备的 LDPE/EVA/5% 粘土纳米复合材料的弹性模量比基体材料分别增加了 45.8%和 15.6%。均匀分散的粘土可以更好地起到增强的作用。

表 3 基体与 LDPE/EVA/粘土复合材料的力学性能  
Table 3 Mechanical properties of matrix and LDPE/EVA/Clay nanocomposites

样品	拉伸强度/MPa	断裂伸长率/%	弹性模量/MPa
20%EVA+80%LDPE	10.88±0.97	339±31	222.94±20
5%DK2+19%EVA+76%LDPE	11.45±1.04	286±28	257.78±24
17%EVA/DK2+7%EVA+76%LDPE	12.40±1.22	274±27	324.98±31

## 参考文献:

- [1]WEIL E A, LEVCHIK S V. Flame retardants in commercial use or development for polyolefins[J]. Journal of Fire Sciences, 2008, 26(1): 5-43.
- [2]KILIARIS P, PAPASPYRIDES C D. Polymer/layered silicate (clay) nanocomposites: An overview of flame retardancy[J]. Progress in Polymer Science, 2010, 35(7): 902-958.
- [3]SHIN SY A, SIMON L C, SOARES J B P, et al. Polyethylene-clay hybrid nanocomposites: in situ polymerization using bifunctional organic modifiers[J]. Polymer, 2003, 44(18): 5317-5321.
- [4]PRESTON C M L, AMARASINGHE G, HOPEWELL J L, et al. Evaluation of polar ethylene copolymers as fire retardant nanocomposite matrices [J]. Polymer Degradation and Stability, 2004, 84(3): 533-544.
- [5]DURMUS A, KASGOZ A, MACOSKO C W. Linear low density polyethylene (LLDPE)/clay nanocomposites. Part I: Structural characterization and quantifying clay dispersion by melt rheology[J]. Polymer, 2007, 48(15): 4492-4502.
- [6]CHUANG T H, GUO W, CHENG K C, et al. Thermal Properties and Flammability of Ethylene-Vinyl Acetate Copolymer/Montmorillonite/Polyethylene Nanocomposites with Flame Retardants[J]. Journal of Polymer Research, 2004, 11(3): 169-174.
- [7]BERGAYA F, MANDALIA T, AMIGOU T P. A brief survey on CLAYPEN and Nanocomposites based on unmodified PE and organo-pillared clays[J]. Colloid & Polymer Science, 2005, 283(7): 773-782.
- [8]ZANETTI M, COSTA L. Preparation and combustion behaviour of polymer/layered silicate nanocomposites based upon PE and EVA[J]. Polymer, 2004, 45(13): 4367-4373.
- [9]TANG Y, HU Y, WANG S, et al. Preparation and flammability of ethylene-vinyl acetate copolymer/montmorillonite nanocomposites[J]. Polymer Degradation and Stability, 2002, 78(3): 555-559.
- [10]ZHANG J, WILKIE C A. Preparation and flammability properties of polyethylene-clay nanocomposites[J]. Polymer Degradation and Stability, 2003, 80(1): 163-169.
- [11]ZHANG J, JIANG D D, WILKIE C A. Thermal and flame properties of polyethylene and polypropylene nanocomposites based on an oligomerically-modified clay[J]. Polymer Degradation and Stability, 2006, 91(2): 298-304.
- [12]LU H, HU Y, LI M, et al. Effects of charring agents on the thermal and flammability properties of intumescent flame-retardant HDPE-based clay nanocomposites[J]. Polym Plast Technol Eng, 2008, 47(2): 152-156.
- [13]GONG G, NYSTR M B, JOFFE R. Development of polyethylene/nanoclay masterbatch for use in wood-plastic composites[J]. Plastics, Rubber and Composites, 2013, 42(4): 167-175.
- [14]ALEXANDRE M, DUBOIS P. Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials[J]. Materials Science and Engineering, 2000, 28(1/2): 1-63.
- [15]SHI Y, KASHIWAGI T, WALTERS R N, et al. Ethylene vinyl acetate/layered silicate nanocomposites prepared by a surfactant-free method: Enhanced flame retardant and mechanical properties[J]. Polymer, 2009, 50(15): 3478-3487.

(责任编辑:李艳)