

阻燃改性氢氧化镁/低密度聚乙烯的性能研究

周 城, 刘 鹏, 张海松, 曹 丹, 李建喜

(中广核三角洲(太仓)检测技术有限公司, 江苏 太仓 215400)

摘 要: 分别采用两种改性氢氧化镁(MH)为阻燃剂与低密度聚乙烯(LDPE)复合, 制备了低密度聚乙烯/改性氢氧化镁(LDPE/MH)阻燃材料, 研究了阻燃剂对材料力学性能、阻燃性能、热稳定性、电性能的影响。结果表明: 改性氢氧化镁阻燃剂的加入明显提高了材料的阻燃性能, 但会降低其力学性能、热稳定性与电性能; 采用氨基硅烷偶联剂改性氢氧化镁的低密度聚乙烯阻燃性能优于采用烷基硅烷偶联剂改性氢氧化镁的体系, 但其对材料力学性能、电性能的不利影响更加明显。当烷基硅烷偶联剂改性氢氧化镁添加量为70份时, 材料的综合性能较佳。

关键词: 阻燃低密度聚乙烯; 氢氧化镁; 力学性能; 电性能

中图分类号: TM215 文献标志码: A 文章编号: 1009-9239(2021)03-0029-07

DOI: 10.16790/j.cnki.1009-9239.im.2021.03.005

Properties of Flame Retardant Modified Magnesium Hydroxide/Low Density Polyethylene

ZHOU Cheng, LIU Peng, ZHANG Haisong, CAO Dan, LI Jianxi

(CGN-DELTA (Taicang) Testing Technology Co., Ltd., Taicang 215400, China)

Abstract: Two kinds of modified magnesium hydroxide (MH) were used as flame retardant, and then compounded with low density polyethylene (LDPE) to prepare LDPE/MH flame retardant materials. The effects of the flame retardants on the mechanical properties, flame retardant properties, thermal stability, and electrical properties of the materials were studied. The results show that the flame retardant properties of the materials increase significantly after adding the modified magnesium hydroxide flame retardant, but the mechanical properties, thermal stability, and electrical properties decrease. The flame retardant of the LDPE with amino silane coupling agent modified magnesium hydroxide is better than that of the LDPE with alkyl silane coupling agent modified magnesium hydroxide, but its adverse effects on mechanical properties and electrical properties of materials are more obvious. When the addition amount of alkyl silane coupling agent modified magnesium hydroxide is 70 phr, the comprehensive properties of the material are better.

Key words: flame retardant low density polyethylene; magnesium hydroxide; mechanical properties; electrical properties

0 引 言

低密度聚乙烯(low density polyethylene, LDPE)具有良好的耐高温性、耐低温性、电绝缘性、介电性能和耐候性等, 被广泛应用于医疗卫生、航空航天、电线电缆、汽车工业、建筑等领域^[1-7]。然而, LDPE

在明火中会持续燃烧, 限制了其应用范围, 尤其是在电线电缆等对阻燃性要求很高的领域^[8]。因此, 探索 LDPE 的阻燃性能以及阻燃剂对其性能的影响具有重要意义。

为了提高 LDPE 材料的阻燃性能, 一般通过物理共混的方式将阻燃剂混入聚乙烯中。最常用的阻燃剂主要包括卤素类以及镁、铝等无机阻燃剂。虽然卤素类阻燃剂应用广泛, 但其燃烧过程中会释放有毒气体^[9]。近年来氢氧化镁(MH)作为阻燃剂在国内外受到广泛关注, 与卤素阻燃剂相比, MH 不

收稿日期: 2020-05-11 修回日期: 2020-06-09

作者简介: 周城(1989-), 男(汉族), 山东泰安人, 工程师, 博士, 研究方向为橡塑材料改性与老化寿命评估; 通信作者: 李建喜(1983-), 男(汉族), 江苏太仓人, 高级工程师, 博士, 研究方向为橡塑材料改性与老化寿命评估。

仅能够提高材料的阻燃效果,而且没有烟雾和卤化氢等毒性气体生成^[10]。据报道,将低密度聚乙烯体系中MH阻燃剂的含量提高到50%以上时,材料具有良好的阻燃效果^[8,11]。然而,加入过多的MH阻燃剂会严重影响聚合物的力学性能以及加工性能,同时由于MH材料表面具有较强的亲水性和憎油性,导致其与高分子材料之间的相容性较差,在基体材料中容易发生团聚现象^[10,12-15]。因此,通过改性来提高阻燃剂与聚合物基体的相容性,可使阻燃剂粒子更均匀地分散在基体材料中,并且可以在减少阻燃剂用量的同时达到相同的阻燃效果^[1,14]。

李健等^[16]研究硬脂酸改性MH对聚乙烯阻燃性能的影响,发现当阻燃剂含量为20%时,体系具有良好的综合性能。王正洲等^[17]研究发现,添加大量MH阻燃剂会导致材料力学性能劣化,而通过添加表面处理剂,则可以大幅改善阻燃聚乙烯的断裂伸长率。但随着表面处理剂的加入,体系的阻燃性能有所降低。王艳丽等^[18]研究了超细MH填料表面改性、羟基硅油用量等因素对高密度聚乙烯力学性能的影响,发现高填充量的填料导致材料的力学性能大幅下降,尤其是当填料用量达到70份以后,材料表现出明显的脆性拉伸断裂行为。而硅烷偶联剂和钛酸酯改性后的氢氧化镁能够提高材料的拉伸强度,且对断裂伸长率的影响较小。

本研究选用两种商业化改性氢氧化镁阻燃剂,以线性低密度聚乙烯为基材,制备LDPE/MH阻燃材料,并考察改性MH对LDPE复合试样力学性能、阻燃性能、热稳定性及电性能的影响,进而从分子结构出发讨论改性阻燃剂对材料性能的影响。

1 实验

1.1 主要原材料及仪器设备

C410型低密度聚乙烯(LDPE),日本宇部公司;氨基硅烷偶联剂改性氢氧化镁(H5IV)和烷基硅烷偶联剂改性氢氧化镁(H5MV),美国雅宝公司。ETM-A型微机控制电子万能试验机,深圳万测试验设备有限公司;ZC-36型高阻计,上海第六电表厂有限公司;Q50型热重分析仪,美国TA公司;FTT0030型锥形量热仪,英国FTT公司;IDAX300型介质谱分析仪,美国Megger公司;SK-160B型双辊开炼机、YST-100T型压片机,东莞市锡华检测仪器有限公司。

1.2 试样制备

按照不同配比将定量的LDPE、H5MV或H5IV加入到双辊开炼机,在90℃下开炼5~15 min,然后打8~10次三角包,最后在平板硫化机上于175℃压片,分别得到LDPE/xH5MV和LDPE/yH5IV复合试样,其中x、y表示试样中H5MV或H5IV的份数。

1.3 测试与表征

力学性能:按照GB/T 1040.3—2006对试样的拉伸强度及断裂伸长率进行测试,拉伸速率为200 mm/min。

体积电阻率:按照GB/T 1410—2006进行测试,测试温度为25℃,测试电压为1 000 V。

介电性能:按照GB/T 1409—2006进行测试,测试温度为25℃,频率为0.01~1 000 Hz。

热稳定性:按照GB/T 3304.7—2016对试样进行热失重测试。测试条件:室温升温至600℃,升温速率为20℃/min。

燃烧性能:按照GB/T 16172—2007进行测试,辐照功率为50 kW/m²,样品尺寸为100 mm×100 mm×3 mm。

2 结果与讨论

2.1 力学性能

图1是不同用量改性MH对LDPE/MH阻燃材料力学性能的影响。从图1可以看出,纯LDPE的拉伸断裂强度为21.4 MPa,随着阻燃剂H5IV用量的增加,LDPE/MH阻燃材料的拉伸强度逐渐降低,当H5IV添加量达到90份时,材料的拉伸强度下降到9.5 MPa,断裂伸长率也由784.1%下降到76.9%。这是因为高含量的极性阻燃剂与非极性LDPE相容性不佳,导致拉伸过程中分子链滑移困难,链段之间的连通性下降,材料发生脆性断裂^[11,16-17,19]。当阻燃剂采用H5MV时,阻燃材料的拉伸强度和断裂伸长率亦有所下降。但与LDPE/H5IV阻燃材料相比,LDPE/H5MV阻燃材料的断裂伸长率下降较少,当添加90份H5MV时,材料的断裂伸长率为556.3%,是LDPE/H5IV阻燃材料断裂伸长率的7.2倍。这是因为烷基链段能够扩散到LDPE界面,并与其大分子链发生物理缠绕,改善了阻燃剂与聚烯烃之间的相容性,从而提高了材料的力学性能^[8,11,14]。

2.2 阻燃性能

热释放速率是材料的一项重要燃烧性能参数,可以用来预测火灾的规模及其传播情况,因此通过

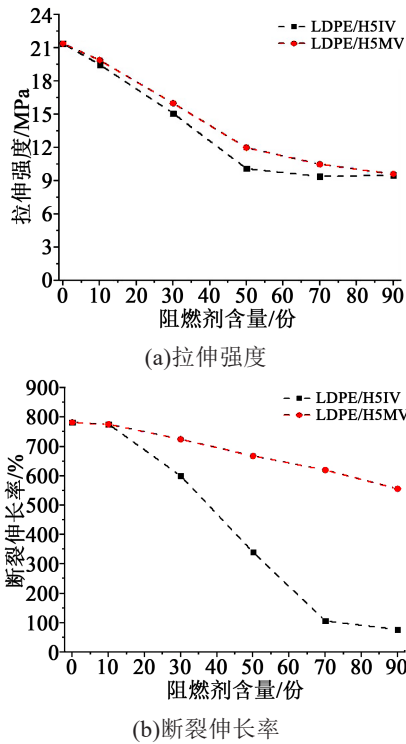


图1 改性氢氧化镁用量对LDPE/MH复合材料力学性能的影响

Fig.1 Effects of modified MH amount on the mechanical properties of LDPE/MH composites

锥型量热仪测试材料的热释放速率来研究材料的燃烧性能是目前一种比较普遍的做法^[17]。图2是LDPE/MH材料的阻燃性能测试结果。从图2(a)可以看出,LDPE材料的热释放速率(HRR)曲线非常尖锐,说明LDPE易燃。随着H5IV用量增加,LDPE/H5IV材料的热释放速率曲线逐渐变宽,与纯LDPE相比,LDPE/90H5IV材料的最大热流速率由879.1 kW/m²降低到220.8 kW/m²,引燃时间由59 s延长到88 s,说明MH的加入有效提高了LDPE的阻燃性。从图2(b)可以看出,与H5IV相比,H5MV对LDPE阻燃性能的提升效果相对较差,当H5MV添加量达到90份时,材料的最大热释放速率为326.4 kW/m²,比LDPE/90H5IV高47.8%,引燃时间为72 s,比LDPE/90H5IV的引燃时间短18.2%。材料在燃烧过程中产生的烟雾量以及质量损失率如图2(c)和2(d)所示,可以发现,随着MH用量的增加,阻燃材料的烟雾释放量先增加后逐渐降低,说明低份数MH填充的LDPE材料阻燃性能较低,与LDPE/H5MV相比,当MH用量相同时,LDPE/H5IV阻燃材料的平均质量损失速率更小。当MH添加量为90份时,LDPE/H5IV阻燃材料的烟雾量以及质量损

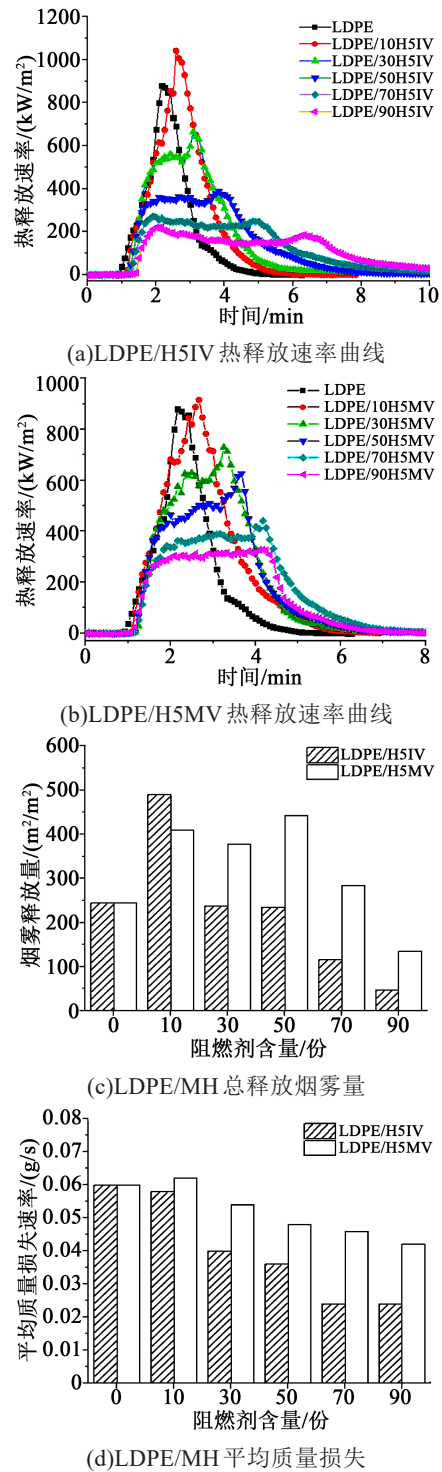


图2 改性氢氧化镁用量对LDPE复合材料阻燃性能的影响

Fig.2 Effects of modified MH amount on the flame retardant properties of LDPE composites

失速率为47.5 m²/m²·0.024 g/s,分别比LDPE/H5MV (135.6 m²/m²·0.04 g/s)阻燃材料低65%、40%,说明LDPE/H5IV阻燃材料具有更好的阻燃性能。众所周知,氮元素亦具有阻燃作用,因此,添加相同份数

MH时,氨基硅烷偶联剂改性的MH具有更好的阻燃效果。MH的阻燃机理主要包括以下3个方面:①高温分解,释放出水蒸气,稀释氧气,有效地阻碍了燃烧过程;②分解过程中吸收热量,减缓燃烧进程;③形成一层以氧化镁和碳化聚合物为主的隔氧层,抑制燃烧过程^[10,19]。当MH用量较低时(小于30份),材料的热释放速率曲线呈现单峰;继续提高MH用量(大于30份),材料的热释放速率曲线逐渐

出现两个比较钝的峰,且燃烧时间越来越长,这是因为在燃烧过程中聚合物发生碳化,形成一层致密的隔氧层,减少了热量的释放,因此曲线逐渐趋于平缓,当碳化层破裂以后,残余热量释放,因此出现第2个放热峰。随着阻燃剂用量增加,碳化层越来越致密(如图3所示),说明材料的阻燃效果越来越好^[20-23]。

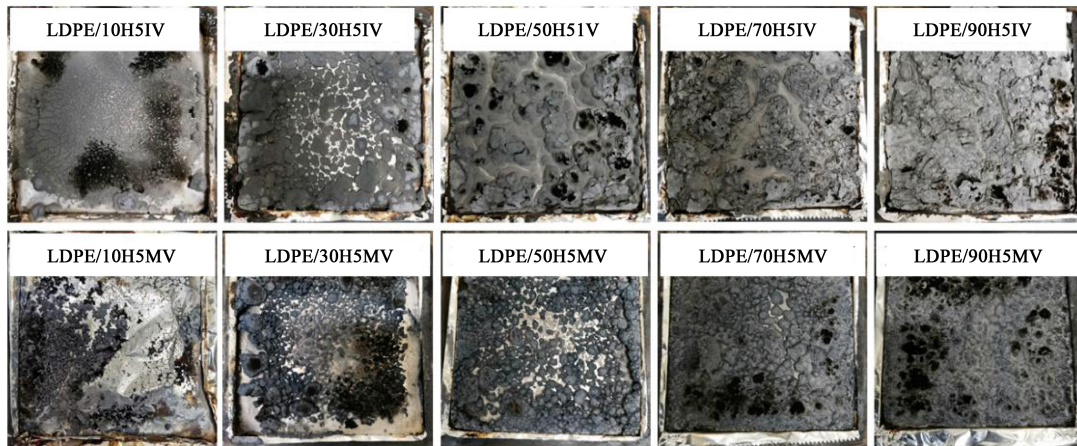
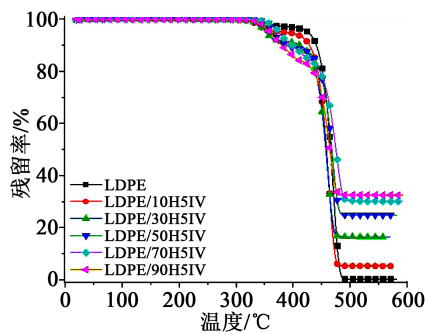


图3 阻燃聚乙烯复合材料燃烧后的灰烬数码图

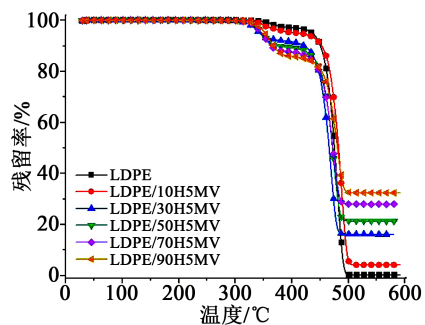
Fig.3 Digital images of flame retardant LDPE composites after burning

2.3 热稳定性

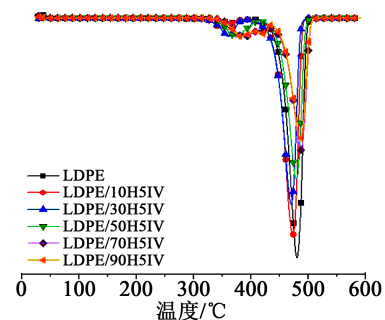
在氮气氛围中不同用量改性MH阻燃LDPE复合材料的TGA和DTG曲线见图4。



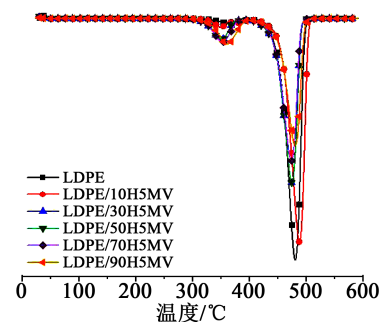
(a)LDPE/H5IV TGA 曲线



(b)LDPE/H5MV TGA 曲线



(c)LDPE/H5IV DTG 曲线



(d)LDPE/H5MV DTG 曲线

图4 阻燃LDPE复合材料的TGA和DTG曲线

Fig.4 TGA and DTG curves of flame retardant LDPE composites

从图4可以看出,纯LDPE只有一个很明显的降解峰,且燃烧完全,残炭率较低,其中起始部分的不明显降解过程为体系中低分子量LDPE的降解^[11]。添加MH以后,阻燃材料的热分解过程出现两个降解平台,在430℃以前是MH的热分解过程,此时结晶水挥发,吸收热量的同时释放出大量的水蒸气,阻碍了LDPE的燃烧过程;430℃以后的热分解过程与纯LDPE的降解过程一致,说明MH的分解与高分子侧链断裂热分解是同时进行的^[24]。相关热性能数据如表1所示,从表1可以看出,随着MH用量增加,阻燃体系的起始分解温度($T_{5\%,onset}$)以及最大分解温度(T_{max})整体呈下降趋势,可见添加改性MH略微降低了LDPE的热稳定性。

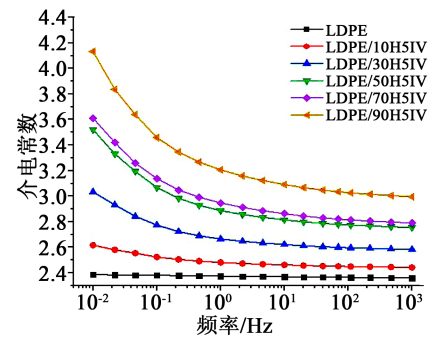
表1 阻燃LDPE复合材料的热失重参数
Tab.1 Thermogravimetric parameters of flame retardant LDPE composites

试样	$T_{5\%,onset}/^{\circ}\text{C}$	$T_{max,1}/^{\circ}\text{C}$	$T_{max,2}/^{\circ}\text{C}$	残留率/%
PE	436.6	368.9	480.3	0.4
PE/10H5IV	403.2	353.0	480.0	5.3
PE/30H5IV	372.8	371.6	481.4	16.5
PE/50H5IV	372.6	373.7	479.2	24.9
PE/70H5IV	375.0	378.5	476.5	29.0
PE/90H5IV	376.4	378.0	480.9	33.8
PE/10H5MV	406.4	342.8	481.4	4.2
PE/30H5MV	354.5	351.4	480.3	16.2
PE/50H5MV	352.1	355.6	479.2	21.4
PE/70H5MV	351.7	357.5	478.5	28.0
PE/90H5MV	352.0	358.8	479.2	32.4

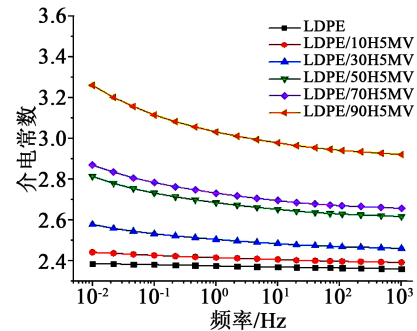
2.4 电性能

2.4.1 介电性能

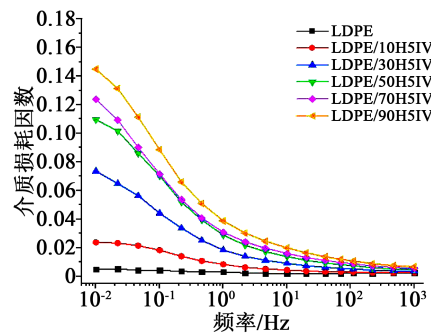
图5是添加不同用量改性MH阻燃LDPE复合材料的介电谱图。从图5可以看出,纯LDPE的介电常数(实测值为2.38)和介质损耗因数($\tan\delta$)基本不随频率的变化而变化;添加MH阻燃剂以后,阻燃材料的介电常数和介质损耗因数随着频率提高下降明显,出现了很强的频率依赖性,这是典型的界面极化现象,且MH用量越高,曲线的下降趋势越明显^[25]。这是因为MH无机颗粒破坏了LDPE链段的



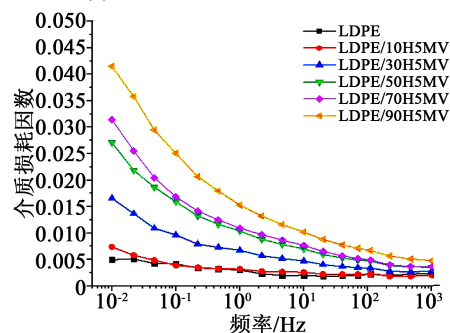
(a)LDPE/H5IV 介电常数



(b)LDPE/H5MV 介电常数



(c)LDPE/H5IV 介质损耗因数



(d)LDPE/H5MV 介质损耗因数

图5 阻燃LDPE复合材料的介电性能

Fig.5 Dielectric properties of flame retardant LDPE composites

规整结构,形成了大量的空穴和载流子,在阻燃材料中容易形成局部导电网络。在外加电场作用下,载流子定向移动产生漏导电流,同时由于极化作用跟不上电场方向的改变而产生滞后效应,导致介电

常数和 $\tan\delta$ 下降明显^[26-27]。从图5还可以看出,当阻燃剂含量相同时,LDPE/H5IV阻燃材料的介电常数和 $\tan\delta$ 要比LDPE/H5MV阻燃材料的大,这是由于与烷基相比,氨基具有更强的极性,同时MH形成的空穴和离子促进了聚合物中电子和原子的极化速度,致使存储电荷的能力增强^[26]。

2.4.2 体积电阻率

聚乙烯作为一种常用绝缘材料,具有较高的体积电阻率^[28-29]。图6是添加不同用量改性MH阻燃LDPE复合材料的体积电阻率。从图6可以看出,纯LDPE的体积电阻率约为 $6.4 \times 10^{14} \Omega \cdot m$,随着阻燃剂MH用量增加,阻燃体系的体积电阻率下降到 $0.8 \times 10^{14} \Omega \cdot m$ 以下,其中氨基硅烷偶联剂改性MH阻燃LDPE复合材料的体积电阻率下降更明显。这是因为MH无机颗粒破坏了LDPE链段的规整结构,形成了大量的空穴和载流子,施加外加电场以后,载流子快速流动,导致体积电阻率下降严重^[30-31]。

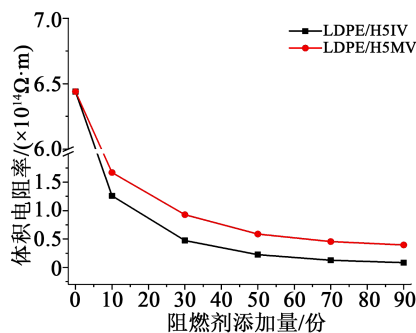


图6 阻燃LDPE复合材料体积电阻率

Fig. 6 Volume resistivity of flame retardant LDPE composites

3 结论

(1)随着氢氧化镁阻燃剂用量增加,LDPE的力学性能下降明显,相同用量时,烷基硅烷偶联剂改性氢氧化镁对LDPE材料力学性能的影响更小。

(2)氢氧化镁阻燃剂明显提高了LDPE的阻燃性能,由于氮元素存在,氨基硅烷偶联剂改性氢氧化镁对LDPE阻燃性能的提升效果更明显。

(3)氢氧化镁无机颗粒明显降低了LDPE的电性能,由于氨基极性比烷基强,因此烷基硅烷偶联剂改性氢氧化镁阻燃LDPE具有更好的电性能。

(4)烷基硅烷偶联剂改性氢氧化镁与LDPE具有更好的相容性,当其添加量为70份时,材料的热释放曲线呈现明显的宽峰,同时其力学性能、电性

能下降程度较小,此时拉伸强度为10.5 MPa,断裂伸长率为350%,介电常数为2.8~2.9,体积电阻率为 $5 \times 10^{13} \Omega \cdot m$ 。

参考文献:

- [1] 安晶,陆荣. 氢氧化镁填充量对聚乙烯阻燃性能的研究[J]. 化工技术与开发,2010,39(4):12-14.
- [2] 刘标,党智敏,张冬丽,等. 绝缘电缆用LDPE/EPDM复合材料力学性能及电性能研究[J]. 绝缘材料,2019,52(9):36-41.
- [3] 孟平蕊,李良波,解竹柏,等. 超细氢氧化镁在HDPE与CPE共混材料中的应用研究[J]. 济南大学学报(自然科学版),2003,17(4):380-382.
- [4] JARVID M, JOHANSSON A, ENGLUND V, et al. High electron affinity: A guiding criterion for voltage stabilizer design[J]. Journal of Materials Chemistry A,2015,3(14):7273-7286.
- [5] ENGLUND V, HUUVA R, GUBANSKI S M, et al. Synthesis and efficiency of voltage stabilizers for XLPE cable insulation[J]. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation,2009,16(5):1455-1461.
- [6] LI J, LI H, WANG Q, et al. Accelerated inhomogeneous degradation of XLPE insulation caused by copper-rich impurities at elevated temperature[J]. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation,2016,23(3):1789-1797.
- [7] SALEHI M H, KARIMI A R. Novel octa-substituted metal (II) phthalocyanines bearing 2,6-di-tert-butylphenol groups: Synthesis, characterization, electronic properties, aggregation behavior and their antioxidant activities as stabilizer for polypropylene and high density polyethylene[J]. Polymer Degradation and Stability, 2018,151:105-113.
- [8] SHEN L, LI J, LI R, et al. A new strategy to produce low-density polyethylene (LDPE)-based composites simultaneously with high flame retardancy and high mechanical properties[J]. Applied Surface Science,2018,437:75-81.
- [9] LIU L, ZHUO J, CHEN X, et al. Influence of ferric hydroxide on smoke suppression properties and combustion behavior of intumescent flame retardant silicone rubber composites[J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry,2015,119(1):487-497.
- [10] 陈旭,虞鑫海,张怀礼,等. 氢氧化镁阻燃PP、PE、EVA材料的研究进展[J]. 绝缘材料,2010,43(1):45-48.
- [11] 杨朕,周晨刚,周到,等. 线型低密度聚乙烯-氢氧化镁复合阻燃材料的改性[J]. 石油化工,2010,39(3):314-320.
- [12] 邢晓慧,王李波,张玉德. 油酸改性纳米Mg(OH)₂的制备及其对PE-HD阻燃性能的影响[J]. 中国塑料,2012,26(11):97-100.
- [13] ZHANG Y, ZENG X, LAI X, et al. Preparation of functionalized zirconium phosphate and its effect on the flame retardancy of silicone rubber[J]. RSC Advances,2018,8(1):111-121.
- [14] 刘旭,刘俊龙,冯钠,等. 硅烷交联聚乙烯/氢氧化镁复合体系性能研究[J]. 大连工业大学学报,2012,31(1):67-70.
- [15] 胡永,柯昌美,王全全,等. 聚丙烯酸酯乳液改性纳米氢氧化镁/交联低密度聚乙烯复合材料的结构与性能[J]. 石油化工,2011,40(4):430-434.

- [16] 李健,付争兵. 改性氢氧化镁阻燃剂对聚乙烯性能影响的研究[J]. 山东化工,2009,38(11):8-9.
- [17] 王正洲,瞿保钧,范维澄,等. 表面处理剂在氢氧化镁阻燃聚乙烯体系中的应用[J]. 功能高分子学报,2001,14(1):45-48.
- [18] 王艳丽,张勇,张隐西,等. 羟基硅油对 $Mg(OH)_2$ 高填充HDPE力学性能的影响[J]. 中国塑料,2000,14(2):66-71.
- [19] SABET M, SOLEIMANI H, HASSAN A, et al. Electron beam irradiation of LDPE filled with calcium carbonate and metal hydroxides[J]. Polymer-Plastics Technology and Engineering,2014, 53(13):1362-1366.
- [20] 王春锋. 聚碳硅烷/氢氧化镁/聚乙烯的燃烧行为及其炭层结构演变与阻燃机理[D]. 哈尔滨:哈尔滨理工大学,2019.
- [21] 王伟铃. 氢氧化镁在线性低密度聚乙烯中的阻燃性能和力学性能研究[D]. 贵州:贵州大学,2015.
- [22] YEN Y Y, WANG H T, GUO W J. Synergistic flame retardant effect of metal hydroxide and nanoclay in EVA composites[J]. Polymer Degradation and Stability,2012,97(6):863-869.
- [23] BAHATTAB M A, MOSNACEK J, BASFAR A A, et al. Cross-linked poly(ethylene vinyl acetate) (EVA)/low density polyethylene (LDPE)/metal hydroxides composites for wire and cable applications[J]. Polymer Bulletin,2010,64(6):569-580.
- [24] 梁勇. 氢氧化镁的表面改性及其聚乙烯共混体系的研究[D]. 沈阳:沈阳工业大学,2010.
- [25] 韩霄. 高介电硅橡胶材料的制备与研究[D]. 广州:华南理工大学,2019.
- [26] 尚南强. 高压直流电缆附件绝缘用纳米改性硅橡胶介电及老化特性研究[D]. 哈尔滨:哈尔滨理工大学,2018.
- [27] 王明路. 高电学性能介电弹性体材料的制备与性能研究[D]. 北京:北京化工大学,2017.
- [28] 冉崇文,闫维鹏,杨通,等. 石墨烯微片对管材专用聚乙烯性能的影响[J]. 合成树脂及塑料,2018,35(4):31-33.
- [29] 刘露萍,吕程. 交联聚乙烯热老化过程中的电性能[J]. 塑料, 2016,45(3):4-6.
- [30] 杨长龙,郑薇,卞俭俭. 炭黑对过氧化物交联聚乙烯性能影响的研究[J]. 玻璃钢/复合材料,2016(6):44-47.
- [31] 陈曦,吴锴,王霞,等. 纳米粒子改性聚乙烯直流电缆绝缘材料研究(I) [J]. 高电压技术,2012,38(10):2691-2697.