第 15 卷 第 3 期 复 合 材 料 学 报 Vol 15 No. 3
1998 年 8 月 ACTA MATERIAE COMPOSITAE SINICA August 1998

水镁石短纤维增强 HDPE/EPDM 无卤阻燃复合材料的研究

张显友 吕明福* 盛守国 赵志海 张志谦**
(哈尔滨理工大学材料科学与工程学院, 哈尔滨 150040) (** 哈尔滨工业大学, 哈尔滨 150001)

摘 要 本文着重研究了水镁石短纤维增强 HDPE/EPDM 复合材料的力学性能、介电性能以及水镁石短纤维的阻燃效果, 对水镁石短纤维和粒状无卤阻燃剂填充 HDPE/EPDM 复合体系的拉伸性能、介电性能和阻燃效果进行了对比研究。并采用动态力学谱、SEM 等方法对该体系的微观结构进行了分析, 结果表明, 水镁石短纤维对复合体系除具阻燃作用外, 还具有显著的增强作用。

关键词 水镁石短纤维, HDPE, EPDM, 阻燃性能, 增强作用, 动态力学谱
中图分类号 V 259

近年来, 对树脂基无卤阻燃复合材料的需求越来越迫切, 引起了国内专家学者的普遍重视。无卤阻燃材料与含卤阻燃材料相比[1][2], 在燃烧时不产生有毒的卤化氢气体, 从而不会导致二次危害, 但是, 同时也存生必须解决的问题: 由于无卤阻燃剂(主要是 $Al(OH)_3$ 和 $Mg(OH)_2$)的阻燃效率低, 需要大量添加(≥50% 质量份)才能达到一定的阻燃效果, 这样将会严重影响复合材料的力学性和加工流动性。一般而言[3], 目前普遍采取的有效手段是将无机阻燃剂用偶联剂进行表面处理, 以提高高分子树脂与无机阻燃剂之间的界面粘合强度及相容性, 并且将复合材料进行交联工艺处理, 最终达到力学性能和耐热性的提高。

将水镁石短纤维部分或全部代替粒状无卤阻燃剂可以制成增强复合无卤阻燃剂。纤维水镁石主要化学成分为 $Mg(OH)_2$[4], 可释放的化学水的理论含量高达30.9% 质量份, 具有显著的阻燃作用。纤维水镁石经特殊加工可以制成长径比约为100/1的水镁石短纤维材料。水镁石短纤维在 HDPE/EPDM 复合体系中不仅起到阻燃作用, 而且具有显著的增强作用。

1 实验部分

1.1 原材料

高密度聚乙烯(HDPE): 密度为965kg/m^3, 融熔指数1.0g/10min, 大庆石化总厂生产。

三元乙丙橡胶(EPDM): 第三单体为乙叉降冰片烯, 门尼粘度(换算成 ML_{1+4}, 100℃)为45, 美国 Uniroyal 产。

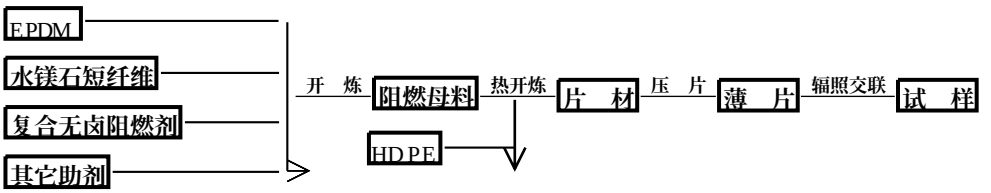
水镁石短纤维: 直径0.02~0.5μm, 短纤维长度为20~50μm, 长径比约为100/1, 自制。

普通无卤阻燃剂: 主要成分为 $Mg(OH)_2$ 和 $Al(OH)_3$, 平均粒径≤4μm, 山东济宁开发区五环高新技术公司产。

收修改稿、初稿日期: 1997-04-07, 1996-12-10。 * 为本校94级硕士研究生, 现工作单位为北京化工研究院

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

1.2 试样的制备



1.3 性能测试及仪器分析

采用 XL-2500B 型拉力试验机, 按照 GB1040-79的规定, 在室温下对试样测试拉伸性能。

按照 GB1410-78的规定, 采用 ZC-36型高阻计在室温下测量体积电阻率。

按照 GB2415-80的规定, 采用 HC-2型氧指数测定仪测量样品的OI值。

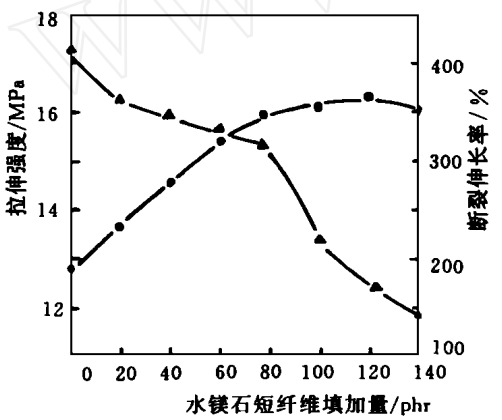
动态力学谱采用 Rheovibron DDV-Ⅲ-EP 型粘弹谱仪绘制。样品是在- 150～ + 150℃范围内, 频率为3.5Hz, 升温速率为2℃/min 的条件下进行测量的。

在试样表面离子溅射仪蒸涂一层金膜后, 采用 S-520型扫描电子显微镜进行观察。

2 结果和讨论

2.1 水镁石短纤维添加量对 HDPE/EPDM 性能的影响

图1～3给出了水镁石短纤维添加量对 HDPE/EPDM 体系一些性能的影响情况。



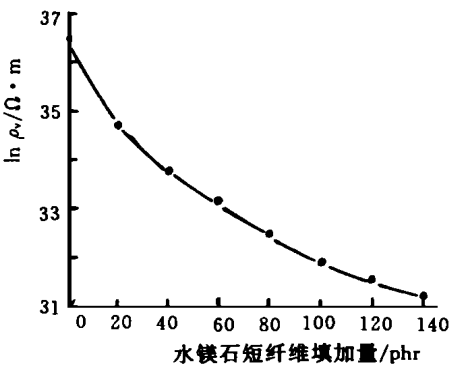


图1 水镁石短纤维含量对复合体系拉伸性能的影响 图2 水镁石短纤维含量对复合体系电气缘性能的影响

Fig. 1 Effect of the loading amount of brucite short fiber on the tensile properties of the blend

Fig. 2 Effect of the loading amount of brucite short fiber on the electric insulating property of the blend

从图1中可以看出, 随着水镁石短纤维含量的增加, 其拉伸强度逐渐增加, 并且在添加量为120phr 处达到最高值。由此可见, 水镁石短纤维对该体系具有补强作用, 在受力过程中, 它可以承担一部分应力。同时, 随着水镁石短纤维含量的增加, 使断裂伸长率持续下降。

水镁石短纤维含量对 HDPE/EPDM 体系电气绝缘性能的影响如图2所示, 从水镁石短纤维含量-ρ_v 曲线看出, 水镁石短纤维含量增加后会使体系的体积电阻率有所降低, 这和水镁石短纤维中所含有的游离离子所引起的离子导电电流有关[5]。但是, 即使水镁石短纤维填充量高达140phr 时, 其体积电阻率仍在$1.0\times10^{13}\Omega\cdot m$ 以上, 保持着较高的水平, 满足一般绝缘应用需求。

水镁石短纤维不仅对该橡塑体系具有一定的增强作用, 更重要的是它可以作为一种无机

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

无卤阻燃剂, 具有降低材料燃烧性的能力。图3中水镁石短纤维含量-氧指数关系曲线表明, 随着水镁石短纤维含量的增加, 基氧指数明显上升。郭锡坤等人在研究HDPE、$Mg(OH)_2$的差热分析曲线时发现[6], HDPE 在235～480℃之间出现几个放热峰, 主要的分解反应发生在330～440℃, 分解吸热反应恰好发生在HDPE 大量分解阶段, 所以能够及时而又直接抑制HDPE 的升温和分解。因此, 以$Mg(OH)_2$为主要成分的水镁石短纤维具有较好的阻燃性能。

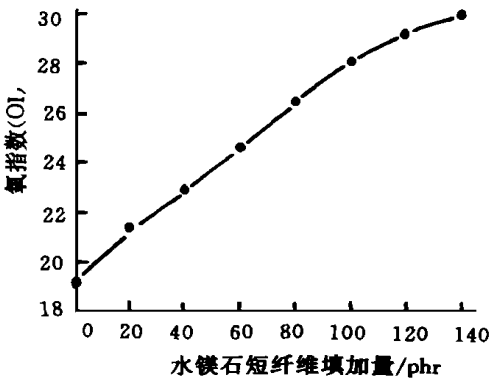


图3　水镁石短纤维含量对复合体系燃烧性能的影响

Fig. 3　Effect of the loading amount of brucite short fiber on the fire property of the blend

2.2　水镁石短纤维在复合阻燃剂中的含量对复合体系性能的影响

将水镁石短纤维和由$Al(OH)_3$、$Mg(OH)_2$等配制成的无卤阻燃剂按不同比例制得增强型复合无卤阻燃剂, 对HDPE/EPDM 体系进行填充, 在添加量均为100phr 时, 有关实验结果见表1。

表1　水镁石短纤维在复合阻燃剂中的含量对复合体系性能的影响

Table 1　Effect of the loading amount of brucite short fiber in the blend flame-retardant on the property of blend

水镁石短纤维/普通无卤阻燃剂	拉伸强度/MPa	断裂伸长率/%	氧指数/%	体积电阻率/$\times^{13}\Omega\cdot m$	击穿强度/$kV\cdot mm^{-1}$
0∶1	12.84	260	29.5	10.95	28.64
2∶8	13.78	245	29.5	7.24	28.83
4∶6	14.46	220	29.0	5.39	27.65
6∶4	14.71	200	29.0	4.32	30.12
8∶2	15.48	190	28.5	3.73	29.75
1∶0	16.20	175	28.5	2.87	3.38

从表1中可以看出, 随着水镁石短纤维含量在复合无卤阻燃剂中的增加, 其拉伸强度逐渐增加, 与此同时断裂伸长率有所下降, 这说明水镁石短纤维同普通粒状无卤阻燃剂相比, 具有一定的补强效果。水镁石短纤维含量的增加使复合材料的氧指数稍有降低, 说明水镁石短纤维的阻燃性略低于复合无卤阻燃剂的阻燃性, 这主要是因为复合无卤阻燃剂中的$Al(OH)_3$和$Mg(OH)_2$具有协同效应[6], 使其氧指数略有升高。由此可见, 将水镁石短纤维、粒状$Mg(OH)_2$、粒状$Al(OH)_3$及阻燃增效剂按一定比例复合制成的增强型复合无卤阻燃剂, 具有明显的增强作用和良好的阻燃效果。

2.3　水镁石短纤维对HDPE/EPDM 体系动态力学性能的影响

图4中给出了HDPE/EPDM 共混体系动态粘弹谱实验的结果(图中 ——— HDPE/EPDM 共混物, —●—●— 100phr 普通无卤阻燃剂填充的HDPE/EPDM 共混物, —×—×— 100phr 水镁石短纤维填充的HDPE/EPDM 共混物, 未辐照, —▲—▲— 100phr 水镁石短纤维填充的HDPE/EPDM 共混物, 10Mrad 辐照)。从复模量 E 对温度 t 的曲线比较后可以看出, 在HDPE/EPDM 复合体系中加入粒状复合无卤阻燃剂后, 其复模量(E)显著增加, 这是由于无机粒子在共混物中起到物理交联的作用; 而水镁石短纤维对 E 的提高更加显著, 进一步说明短纤维的补强作用。

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

在本文研究的频率范围内, E''的 γ力学松驰峰的范围在- 143～ 83℃之间。从 E''-t 曲线看出, 加入普通粒状复合无卤阻燃剂后 γ峰只是有轻微的提高, 而含有水镁石短纤维的样品却上升显著, 这可能是所加水镁石短纤维与橡塑共混体系结合的较好, 更能降低聚乙烯的结晶度所造成的结果。经10M rad 剂量辐照后体系 E''的 γ峰下降, 这是由交联密度的增加所引起的[7]。此外, 填充和辐照对 γ峰的峰位几乎没有什么影响。

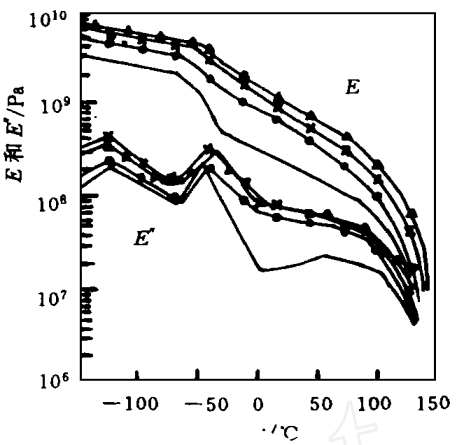


图4 E-t 与 E''-t 曲线图

Fig. 4 E-t and E''-t relational curves

从谱图中不难看出, 粒状无卤阻燃剂的加入可使 β峰强度降低并且向高温方向偏移[8], 这是由于填料所引起的物理交联阻碍了高分子链段的运动, 从而使 T_g 上升。水镁石短纤维填充样品的 β峰也移向高温, 但强度反而有所提高, 这也恰好表明它的存在能够大大降低聚合物体系中 HDPE 的结晶度, 从而增强了玻璃化转变的幅度。辐照后的样品由于交联键的产生使 β峰强度有所下降, 并移向高温。

从 E''-t 曲线还可以看出, 填料加入后, α峰基本消失, α峰被认为是与结晶有关的松驰峰[9][10], 填料的存在影响了聚乙烯结晶的行为。

2.4 扫描电镜(SEM)分析

图5 水镁石短纤维的 SEM 照片

图6 水镁石短纤维填充的HDPE/EPDM 体系断面的 SEM 照片

Fig. 5 SEM photo of short fibriform brucite

Fig. 6 SEM photo of the fracture surface of short fibriform brucite filled HDPE/EPDM blend

由图5可见, 水镁石短纤维的直径为0.02～ 0.5μm, 纤维长度为20～ 50μm, 其长径比在100/1左右, 具有短纤维结构和柔软性。由于加工和杂质的因素, 使水镁石短纤维中存在少量的粒状物。图6是水镁石短纤维增强 HDPE/EPDM 复合体系的 SEM 照片, 可以看出, 水镁石短纤维在 HDPE/EPDM 体系中具有良好的分散性, 在局部也有水镁石短纤维束的存在, 这主要是由于在其加工过程中未能使纤维之间彻底分离开。表面改性及共混过程的加工方法对水镁石短纤维在 HDPE/EPDM 复合体系中的分散性也有一定的影响。

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

3 结　论

(1) 水镁石短纤维对HDPE/EPDM 复合体系具有显著的增强作用, 并且具有一定的阻燃作用。水镁石短纤维是同时具有增强、阻燃及填充作用的功能性材料。

(2) 水镁石短纤维与粒状$Mg(OH)_2$和$Al(OH)_3$等形成的复合无卤阻燃剂, 在具有增强作用的同时, 阻燃效果更佳。为无卤阻燃树脂基复合材料的增强开辟了一条新路子。

(3) 水镁石短纤维能够显著提高复合体系的模量, 降低HDPE 的结晶度, 并且对聚合物体系的三个松驰峰产生影响。

(4) 扫描电镜显示, 水镁石短纤维是一种极细的纤维, 同时含有少量的粒状物, 有待进一步作分离研究。水镁石短纤维在高聚物中分散性较好。

参 考 文 献

1 Chanliau, M T Nardin. J Materials Science, 1989, 24(2): 641～648

2 张显友, 韩焕梅, 吴泽, 等. 哈尔滨电工学院学报, 1996, 19(1): 21～26

3 Zhang Xianyou, Lü Mingfu, Han Huanmei, *et al*. Proceedings of ICEMA'96, Harbin, 1996: 392～395

4 崔国治, 雷绍民. 全国工业矿物原料深加工及综合开发利用学术讨论会论文集, 重庆, 1993: 156～159

5 陈秀丹, 刘子玉. 电介质物理学. 北京: 机械工业出版社, 1986

6 郭锡坤, 高文华, 陈冰山, 等. 汕头大学学报(自然科学版), 1992, 7(2): 50～55

7 中国科技大学高分子物理教研室编著. 高聚物的结构和性能. 北京: 科学出版社, 1981

8 Zhang Xianyou, Lü Mingfu, Han Huanmei, *et al*. Proceedings of 1996 ICDEI, Xi'an, 1996: 476～479

9 董孝理, 蔡燎原. 高分子材料科学与工程, 1992, 6: 7～12

10 Amparo Ribes, Ricarbo Diaz Calleja. J Appl Polym Sci, 1989, 37: 2549～2562

STUDY ON SHORT FIBRED BRUCITE REINFORCED HDPE/EPDM SYSTEM AS NON-HALOGEN FLAME-RETARDANT MATERIALS

Zhang Xianyou　　Lü Mingfu　　Sheng Shouguo　　Zhao Zhihai

(Harbin University of Science and Technology, Harbin 150040)

Zhang Zhiqian

(Harbin Institute of Technology, Harbin 150080)

Abstract　This paper mainly investigates the mechanical and dielectric properties of short fibred brucite reinforced HDPE/EPDM system and the flame resistance of short fibred brucite, the mechanical, dielectric and flame resistance of short fibred brucite filled HDPE/EPDM composite are compared with common non-halogen flame retardant filled systems. The micro structure of this system has also been analyzed by means of dynamic mechanical spectrum and SEM. The results show that short fibred brucite has good reinforcement on the HDPE/EPDM system apart from its flame resistance.

Key words　short fibred brucite, HDPE, EPDM, flame resistance, reinforcement function, dynamic mechanical spectrum

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net