

γ 辐射制备阻燃 HDPE/EPDM 电缆材料

贾少晋¹ 张志成¹ 王正洲² 葛学武¹ 都志文¹

¹ (中国科学技术大学应用化学系 合肥 230026)

² (中国科学技术大学火灾国家重点实验室 合肥 230026)

摘要 以 HDPE 和 EPDM 为基体,加入低卤阻燃剂,并经 γ 辐照,制备了耐温 125℃ 的阻燃电缆绝缘材料。力学及电学等测试表明, γ 辐射交联可改善该材料的耐温及抗张强度等性能。用锥型量热计研究了材料交联前后的动态燃烧特性。研究发现,辐射交联可明显降低燃烧过程中热释放速率及有效燃烧热,辐射交联提高了氧指数,增加了残留成碳量,但点火时间有一定的提前。本工作将研究结果与传统的 TG 测定法作了比较。

关键词 锥型量热器, 阻燃, 高密度聚乙烯, 三元乙丙橡胶, γ 辐照, 动态燃烧特性

中图分类号 O632.12, O643.1

高密度聚乙烯(HDPE)由于具有价廉、力学性能优异及电绝缘性好等特点,在电线电缆绝缘材料中长期应用,与 EPDM 共混能提高其韧性和耐油性^[1,2]。但 HDPE 和 EPDM 极易燃烧,在许多场合都要求电线电缆绝缘材料阻燃。卤素类有机化合物用作聚烯烃的阻燃剂已有 50 多年的历史^[3,4],其阻燃机理为自由基机理,在高温下发生分解反应,捕捉活性自由基,减缓或终止燃烧反应,但它存在高发烟和放出有毒气体的缺点。加入阻燃剂后,通常会影 响聚烯烃优良的物理性能,通过 γ 辐照或高能电子的作用,高聚物产生自由基,HDPE 和 EPDM 可发生交联^[5],提高其物理性能和长期工作温度。因加入交联敏化剂可强化交联,故可减少辐射剂量。在本体系中通常加入 2 份交联敏化剂。

γ 辐照可使 HDPE/EPDM 阻燃体系发生交联,减少燃烧时可燃性熔体的滴落,而且能改变共混高聚物的表面结构及界面结构,增强机械强度。锥型量热计可以同时测量在暴露于热辐射条件下的多种参数,包括热释放速率、有效燃烧热、着火时间、烟密度、CO 和 CO₂ 的浓度。一般来说,低的热释放速率、有效燃烧热、烟密度、CO 浓度、CO₂ 的浓度和高的着火时间表示好的阻燃特性。同传统的氧指数、烟箱等方法相比,锥型量热计法更能反映材料燃烧的真实过程^[6,7]。

本工作主要研究了含有低卤阻燃剂的 HDPE/EPDM 在 γ 辐照前后的动态燃烧特性变化以及氧指数、热失重的差异。

1 实验材料和方法

1.1 原料

高密度聚乙烯(HDPE),牌号为 PE-LA500012,熔融指数为 2.0(g/10min),兰州化学工业公司出品;EPDM,牌号 4045,日本 MITSUI 株式会社;抗氧化剂,天津力生化工厂;阻燃剂,

第一作者:贾少晋,男,1968 年出生,1996 年获中国科学院近代物理研究所原子核物理专业硕士学位,高分子化学与物理专业,博士研究生

通讯联系人:张志成

收稿日期:初稿 2001-01-04, 修回 2001-05-16

江苏启东化工厂。

1.2 设备

$22.2\times10^{14}\text{Bq}^{60}\text{Co}$ 源由中国科学技术大学提供;双辊开炼机,平板硫化机,南京橡塑机械
厂;日本 DSC-500 岛津材料试验机;HC-2 氧指数仪,江苏江宁县分析仪器厂产品;ZE-36
型超高电阻测试仪,上海分析仪器厂;英国 Scroft 公司 Stanton 锥型量热计,辐射热通量为
 35kW/m^2 ;XG-C³ 自然通风热老化试验箱,南通宏大实验仪器有限公司产品;TG-50 热重
分析仪,日本岛津公司。

1.3 方法

(1) 将 HDPE、EPDM 与低卤阻燃剂在开炼机上共混,并在每 100 份树脂中加入 0.5 份抗
氧剂,2 份交联敏化剂,温度 为 150°C 。然后在平板硫化机上压制成片,厚度为 3mm,并分别
制成 $100\text{mm}\times100\text{mm}$ 的平板和标准哑铃形。(2)将样品送入 ^{60}Co 源进行辐照。(3)材料实验
机上进行力学性能测试,所采用标准为 GB 2951.18-52。(4)于 158°C 下在热老化试验箱中老
化 7d,然后以 GB2951.7-82 标准进行测试。(5)将待测样品进行氧指数测试。(6)将制得
 $10\text{mm}\times10\text{mm}\times3\text{mm}$ 试样用铝箔包裹并水平放置在样品托上,并在样品上加一铁网,消除材
料热膨胀的影响,然后用锥型量热器进行动态燃烧测试,所用标准为 ASTM-1356。(7)按
GB2951.18-82 测试热延伸,并得出永久变形。(8) TG-50 热重分析仪,日本岛津公司;升温
速度为 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$, N_2 气氛保护下测试。

2 结果和讨论

2.1 阻燃电缆材料电性能、力学性能与剂量的关系

电缆材料所用的高分子材料一般都是可燃的,氧指数都在 20 以下。但阻燃剂加入后,不
仅破坏材料的机械性能,而且对电性能、加工性能都有不好的影响。通过对阻燃体系的筛选,
我们以正交设计的原理,通过 21 轮配方筛选,选择出合适的阻燃 HDPE/EPDM 体系,每 100
份树脂中加入 30 份左右低卤阻燃剂,即可达到材料使用要求。为便于比较将结果列入表 1,
表 1 中列出非阻燃 HDPE/EPDM 的性能。

Tab.1 Mechanical properties and other properties of HDPE/EPDM

Test subjects	HDPE	⁽¹⁾ HDPE	FR-HDPE	⁽²⁾ FR-HDPE	⁽³⁾ FR-HDPE
	/EPDM	/EPDM	/EPDM	/EPDM	/EPDM
Volume resistivity $10^{15}\times\Omega\cdot\text{cm}$	6.8	4.9	5.7	4.0	3.8
Tensile strength MPa	15.2	16.5	12.8	13.5	14.0
Elongation at break %	780	450	680	500	420
Hot set test ($20\text{N}/\text{cm}^2$, 200°C , 15minutes)					
Elongation %	Break	30	break	60	30
Forever changing %		10		10	10
Oxygen index	17	17.5	26	27.5	28
Hot aging after 7 days (158°C)					
Changing of tensile strength %	Not	-10.2	Not	-11.6	-7.8
Changing of elongation at break %	passed	-13.1	passed	-15.3	-10.1

FR-flame retardant ⁽²⁾ Irradiated by 100kGy ⁽³⁾ Irradiated by 150kGy

热延伸是衡量交联电线电缆材料的一个标准参数,热延伸与凝胶含量的测试趋势大致相

反, 热延伸值越低, 交联度越高, 但不一一对应, 一般标准要求材料的热延伸不超过 160%, 选用合适的材料, 不需要高剂量辐射, 能达到材料的热延伸要求, 可避免高剂量辐射产生的一些负面影响。阻燃剂对 HDPE/EPDM 的热延伸影响不大。

阻燃剂与 HDPE/EPDM 界面粘结不好, 因此, 加入阻燃剂后, HDPE/EPDM 的机械性能受破坏较大, 材料的抗张强度和断裂伸长率都大幅下降。加入阻燃剂后削弱了高分子之间的链缠结, 破坏了晶区的完整性。辐照后, 由于材料的交联和辐照引起的界面效应, 阻燃材料的抗张强度有了较大提高, 断裂伸长率有一定的下降。

作为电缆材料的高聚物的电学性能是非常重要的指标, 一般分为两个部分: (1) 介电性能, 主要由两个参数来表征, 表征极化的介电常数和表征松弛现象的介质损耗角正切; (2) 本体导电性能, 也主要由两个参数来表征, 表示击穿现象的耐电强度和表示电绝缘性能的电导率。实验室限于条件, 一般都以体积电阻率来衡量。HDPE/EPDM 的体积电阻率基本不随辐射剂量发生大的变化, 只是略有下降, 因为辐射一般不引起 HDPE 和 EPDM 分子极性变化, 也不产生新的杂质。加入阻燃剂后, 因阻燃剂大多是无定形的粉末且有极性, 对材料的电绝缘性能破坏较大, 辐射交联后, 阻燃 HDPE/EPDM 的电绝缘性能也有下降。

2.2 阻燃性能的研究

2.2.1 氧指数 表 1 为阻燃 HDPE/EPDM 交联的结果, 从表 1 可见, 阻燃 HDPE/EPDM 交联后, 氧指数有了明显的提高, 从 26 提高到 28。材料的阻燃性还与材料的结构状况有关, 交联阻燃 HDPE/EPDM 有较高的熔点和较强的力学性能, 而且内部结构紧密, 容易形成较紧密的结焦结构。故燃烧时, 不容易软化和滴落, 所以较难燃一些。但交联度到了一定的程度后, 对氧指数的贡献不再增加。

2.2.2 阻燃电缆材料的动态燃烧研究 着火时间(TTI)和动态燃烧失重: 锥型量热器的实验结果见表 2, 从表 2 的结果可看出, 辐射后, 阻燃 HDPE/EPDM 的着火时间明显短于辐照前。主要是辐射后 EPDM 虽然是以辐射交联为主, 但 EPDM 长链中丙烯段裂解倾向也很严重, 可能产生一些小分子量的产物, 使材料起始热分解温度降低了^[8], 故而材料变得易于点燃。由于 EPDM 交联, 本身就发生过脱氢反应, 整体氢浓度降低, 使卤素夺氢反应减慢, 虽然交联阻燃 HDPE/EPDM 先着火, 但交联阻燃 HDPE/EPDM 的动态燃烧失重速率要低于未交联阻燃 HDPE/EPDM 的, 在 300s 左右, 这一趋势更加明显, 比交联阻燃 HDPE 和未交联阻燃 HDPE 的差异更大^[9]。在动态燃烧后, 交联 HDPE/EPDM 易于成碳, 成碳量随辐射剂量增加而增加, 如图 1 所示。

Tab. 2 The dynamic flammability parameters of FR-HDPE/ EPDM resins

Dose 10kGy	TTI /s	Average RHR /kW·m ⁻²	Maximum RHR /kW·m ⁻²	Average EHC /MJ·kg ⁻¹	Maximum EHC /MJ·kg ⁻¹	Maximum CO /kg·kg ⁻¹	Average CO /kg·kg ⁻¹
0	183	167.35	392.4	18.419	37.778	0.160	0.107
10	160	144.38	337.10	15.849	28.14	0.165	0.129
15	145	132.29	286.84	17.516	22.098	0.200	0.140

FR—Flame retardant TTI—Time to ignition
RHR— Release heat rate EHC—Effective heat of combustion
RHR— Release heat rate EHC—Effective heat combustion

图 2 是阻燃 HDPE/EPDM 辐照前后的热裂解 TG 的研究结果, 从图 2 中可以看出, 失重大致可以分为 4 个阶段, 280℃以前失重很少, 为样品中夹带的水分子和其它小分子挥发损失,

而接下来一段基本上是低卤阻燃剂的损失,随着低卤阻燃剂的完全分解,材料又变得稳定起来,但随后约在 420℃ 以上失重又加快,进入了高聚物的主分解区,可以明显地看到,随着辐射剂量的增加。即交联度的增加。热失重起始分解温度提高,曲线变得更陡,这与动态燃烧失重情况相反。概括起来说,阻燃聚合物材料有 3 种不同的作用模式:(1)屏蔽聚合物表面(成焦), (2)影响热解作用, (3)影响燃烧机理。从上面讨论来看,交联对阻燃 HDPE/EPDM 的影响主要是在成焦和影响热解上。交联阻燃 HDPE/EPDM 成碳后对未燃烧部份的保护程度要优于未交联阻燃 HDPE/EPDM。

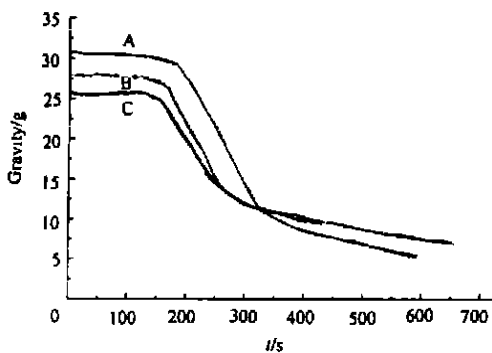


Fig. 1 A mass vs time curve for HDPE/EPDM FR resins during combustion(80/20/30)
A. Unirradiated, B. Irradiated 100kGy, C. Irradiated 150kGy

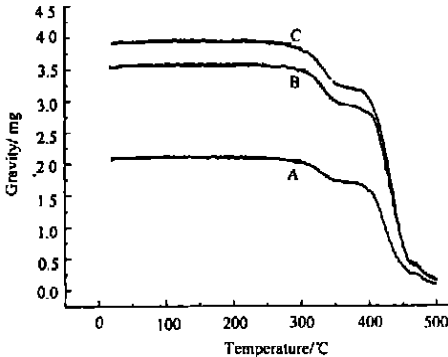


Fig. 2 TG curve for HDPE/EPDM/FR resins(80/20/30)
A. Unirradiated, B. Irradiated 100kGy, C. Irradiated 150kGy

2.2.3 热释放速率 热释放速率(RHR)是衡量材料阻燃效率的一个重要参数。从表 2 和图 3 可看出,阻燃 HDPE/EPDM 交联后,最大热释放速率和平均热释放速率都降低,表明交联阻燃 HDPE/EPDM 着火后所形成的危害比非交联阻燃 HDPE/EPDM 所形成的轻,而且更耐烧一些,原因是交联 EPDM 燃烧后更易芳烃化。但交联阻燃 HDPE/EPDM 最大热释放速率出现的时间提前,这是因为交联阻燃 HDPE/EPDM 先燃烧的缘故。

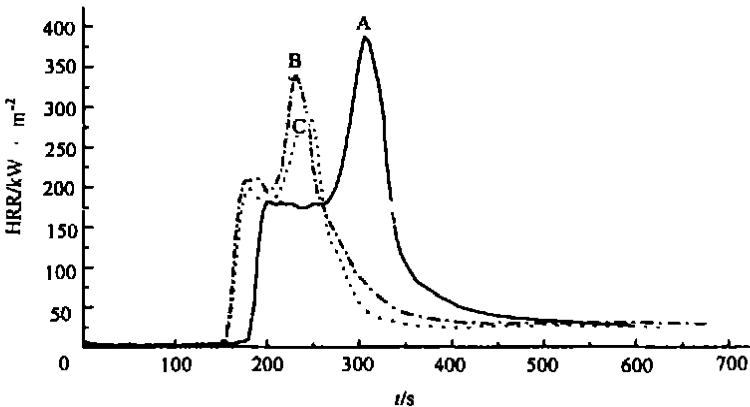


Fig. 3 Release heat rate vs time curve for HDPE/EPDM/FR resins during combustion(80/20/30)
A. Unirradiated, B. Irradiated 100kGy, C. Irradiated 150kGy

2.2.4 有效燃烧热 有效燃烧热(EHC)是动态燃烧的一个重要的特性参数,是指在某一时刻,测定的热释放量与质量损失量之比,它反映的是可燃性气体在气相火焰中的燃烧程度,其值大小,则表明挥发物燃烧完全,它的大小主要决定于挥发物在空气中自身的燃烧化学性质,

可以用来研究阻燃剂对聚合物阻燃是否是气相机理。从表 2 和图 4 可看出,阻燃 HDPE/EPDM 交联后,最大有效燃烧热和平均有效燃烧热略有降低,但变化不大。表明阻燃 HDPE/EPDM 交联后氧指数的提高与平均有效燃烧热关系不大,而是与成碳能力提高有关。辐射交联对气相燃烧机理影响不大。在燃烧时,材料不是一下全部烧掉,而是在材料表面形成瞬时的碳层,它能隔绝材料与氧气的接触,阻止热交换,并减少材料中可燃气体的逸出。随着热量的增加而逐渐破裂并被烧掉,而进行新一轮的燃烧循环。交联 HDPE/EPDM 由于形成了网络结构,所以它在燃烧过程中形成的碳层就更致密一些。所以,它的最大有效燃烧热和平均有效燃烧热都随着辐照剂量(即交联度)的增加而降低,有效燃烧热曲线就有更多的小峰。

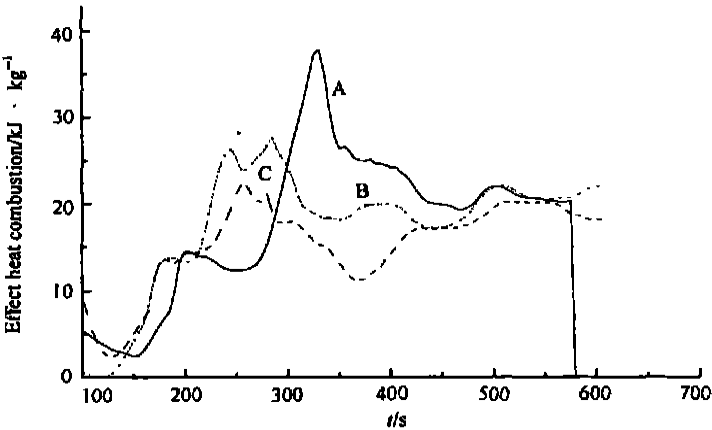


Fig. 4 EHC vs time curve for HDPE/EPDM/FR resins during combustion (80/20/30)
A. Unirradiated, B. Irradiated 100kGy, C. Irradiated by 150kGy

2.2.5 CO 浓度 卤素类阻燃剂受热时,分解成卤素自由基,从聚烯烃中夺去氢原子,生成卤化氢,卤化氢可干扰并终止链式燃烧反应,但由于卤化氢消耗了大量的 OH,容易形成大量剧毒气体 CO。因此,人们一直在关注这个问题。从表 2 可看出,阻燃 HDPE/EPDM 交联后,CO 的平均浓度和最大浓度都有一定程度的上升,是因为交联阻燃 HDPE/EPDM 中 H 含量低,且热释放速率低,传热效果差,体系不完全燃烧的程度高,故使毒性气体 CO 的形成可能性增加。

3 结论

- (1) 辐射交联可较大幅度地提高阻燃 HDPE/EPDM 的氧指数和燃烧后的成碳量。
- (2) 辐射交联可降低阻燃 HDPE/EPDM 热释放速率和有效燃烧热。
- (3) 随着辐射剂量的增加,即交联度的增加,热失重起始分解温度提高,曲线变得更陡,这与动态燃烧失重情况相反。

燃烧过程是一个极其复杂的物理和化学过程,合理评价聚合物材料的燃烧性能和阻燃性能需要多种参数或它们的合理组合,任何实验测试方法都有它的局限性,UL、IEC 和国家的标准都是由破坏实验(一般都是大型燃烧结果)所制定的。本文中所用氧指数和锥型量热计测试能够作为一个参数来评定阻燃效果,但仍有一定的局限性。

致谢: 本工作得到中国科学院近代物理研究所滕仁瑞研究员和临海特种电缆材料厂周才辉高级工程师的指导和帮助,也得到了芜湖科强电缆材料有限公司尹永康和占洪斌两位先生的大力支持,在此一并感谢

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www.cnki.net>

参 考 文 献

- 1 Bae Hunjai, Sohn Ho soung, Choi Dengjung. Radiat Phys Chem, 1995, **46**(4—6):959
- 2 TENG R N, ZHOU C H, ZHOU Z M *et al*. Development of formulation of radiation—crosslinking polymers for the use of the power cable, In: Proceeding of the 5th China—Japan Bilateral Symposium on Radiation Chemistry, Beijing, China 1991, 425
- 3 Ke I J, Veno. Radiat Phys Chem, 1991, **37**(1):89
- 4 Green J M, Alas S, Mand Pearce E M. Flame retardant polymer materials, plenum press, New York, 1982:14
- 5 Charlesby A. Atomic radiation and Polymers, Oxford, Pergamn press, 1960, 156
- 6 Serge Bourbiget. Polym Degradat Stabil, 1996, **54**: 275—281
- 7 Leslie J. Goff, Polym Engi Sci, 1993, **33**(8): 487—492
- 8 JIA S J, ZHANG Z C, XU XL *et al*. J Rad Res Radiat Process, 2000, **18**:117—123
- 9 JIA S J, ZHANG Z C, ZHANG G X. Dynamic flame research on cross—linked HDPE/EPDM/silicon elastomer flame retardant for insulation γ Rays”, 2000’ ISRTEIA In: International Symposium on Radiation Technology in Emerging Industrial Applications, Beijing, China: In: 2000; IAEA—Sm—365—113

RESEARCH ON FR—HDPE/EPDM FOR CABLE AND WIRE INSULATION BY γ RAYS

JIA Shaojin¹ ZHANG Zhicheng¹ WANG Zhenzhou² GE Xuewu¹ DU Zhiwen¹

¹ (Department of Applied Chemistry a, University of Science and Technology of China, Hefei 230026);

² (Key lab of Fire Safety, University of Science and Technology of China, Hefei 230026)

ABSTRACT By blending low—halogen flame—retarding agent with the basic resin and using γ irradiation FR—HDPE/EPDM for cable and wire insulation with 125°C heat resistance was prepared. The mechanical and electrical measurement showed that radiation crosslinking improves some essential properties of the material, such as the heat resistance, tensile strength *et al*. The dynamic flammability of the material was researched by cone calorimeter, it was found that radiation crosslinking decreases both release heat rate and effective heat of combustion while burning, besides, crosslinking increases oxygen index and the residues of combustion though the time to ignition of the irradiated material is somewhat decreased. The work was compared with the tradiational method TG measurment.

KEYWORDS Cone calorimeter, Flame retardant, High—density—polyethylene(HDPE), Ethylene—propylene terpolymer, γ irradiated, Dynamical flame

CLC O632.12, O643.1