

γ 辐射对 POE/MH/AH/P 阻燃性能的影响

何涛 江平开 贾少晋 王宗光

(上海交通大学化学化工学院 上海 200240)

摘要 研究了 γ 辐射对填充氢氧化镁、氢氧化铝和红磷的聚烯烃弹性体 (Polyolefin elastomer, POE) 的阻燃性能的影响。经 γ 射线辐照后, 含磷阻燃体系的氧指数较不含磷的显著提高, 并且在一定剂量内随着交联程度的增加而增加; 经扫描电子显微镜对燃烧后的成炭形貌观察, 发现含红磷的体系交联后的炭层的致密程度增加; 经热重分析, 表明阻燃体系辐射后的残炭量较辐射前的略高, 同剂量下的含磷阻燃体系的残炭量要明显高于不含磷的体系; 同时力学性能一并得到了测试。

关键词 γ 辐射, 聚烯烃弹性体, 氢氧化铝, 氢氧化镁, 红磷, 阻燃

中图分类号 TQ334.2, TQ327.8, O644.2

聚烯烃弹性体 (Polyolefin elastomer, POE) 是 Dow 化学公司用近年推出一种新型的饱和乙烯-辛烯共聚物, 由于具有很窄的相对分子量和短链分布, 具有优良低温韧性, 高弹性, 良好的加工流变性, 耐热老化性能以及对无机填料的高填充性, 使其在聚合物增韧改性, 医用包装材料、汽车配件、电线电缆方面得到了广泛的应用^[1-6]。聚烯烃经过辐射后, 形成的交联网状结构可以提高聚合物的抗溶剂、抗老化能力, 提高耐温等级, 辐射交联电线电缆产品已获得了广泛的应用^[7]。随着环保意识的日益提高, 寻求适宜的无卤阻燃聚烯烃绝缘材料的研究一直是关注的热点^[8-10]。本工作以 POE 作为基体材料, 在按一定比例填充无卤阻燃剂氢氧化镁、氢氧化铝和红磷后, 对其经 γ 辐射的阻燃性能进行了研究。

1 实验材料和方法

1.1 原料

POE (ENGAGE8150, 美国 DOW 公司), 氢氧化铝 (APYRAL, NAabaltec GmbH Schwandorf, GERMANY), 氢氧化镁 (TAFMER, Martinswerk GmbH, MAGNIFIN), 红磷 (江苏启东化工厂产品)。

1.2 仪器设备

Instron 4465 型万能电子拉力机, Instron Corp., USA; TGA 7 热重分析仪, Perkin Elmer Inc., USA; ^{60}Co γ 射线辐照, 源强 $7.4 \times 10^{15} \text{Bq}$, 上海核铭辐射

科技有限公司; S (X) K-160B 双辊开炼机, 上海轻工机械股份有限公司; FTA II / HFTA II 氧指数仪, Rheometric Scientific Ltd., USA; S-2150 型扫描电镜 (Sodium styrene sulfonate, SEM) Hitachi High-Technologies Corp., Japan。

1.3 试样制备

按一定比例配制共混料 EMA: POE/Mg(OH)₂/Al(OH)₃ (100/50/50) 和 EMAP: POE/Mg(OH)₂/Al(OH)₃/P (100/50/50/8), 在双辊开炼机上混炼 15 min, 混炼温度为 145℃ 左右, 在 25t 平板硫化机上将混炼后的料片在 185℃ 预热 8 min, 在 10 MPa 的压力下热压 6 min, 然后再冷压 5 min, 制得厚度分别为 1mm 和 3mm 的试片。辐照条件为大气气氛、室温。

1.4 性能测试

拉伸性能按 GB/T1040—92 在 Instron 4465 型万能材料试验机上进行测试。

氧指数按 GB/T2406—93 测试。将燃烧后的残炭喷金, 进行 SEM 测试。在 N₂ 保护下用热分析仪测样品的热失重, 从 20—800℃。

凝胶含量: 称取 200mg 试样, 剪碎, 用铜网包好。然后以二甲苯为溶剂在索氏抽提器中抽提 24 h, 真空干燥至恒重。公式如下:

$$\text{凝胶含量}(\%) = W_g / W_0 \times 100\%$$

W_0 、 W_g 分别为抽提前后聚合物试样重量 (g)。

第一作者: 何涛, 男, 1980 年 8 月出生, 2003 年毕业于江南大学, 现为上海交通大学在读硕士, 材料学专业, 主要从事辐射交联绝缘材料方面的研究

通讯联系人: 江平开

收稿日期: 初稿 2005-05-25, 修回 2005-07-21

2 结果与讨论

2.1 凝胶含量与剂量的关系

高分子辐射交联后生成三维网状结构, 不能完全溶解于原来的溶剂, 聚合物的交联程度有多种表征手段, 如凝胶含量大小、热延伸、示差扫描量热仪 (Differential scanning calorimeter, DSC)、热形变、红外光谱、熔融指数等。在理论研究中, 常用凝胶含量大小表示出聚合物的交联程度, 图 1 为阻燃 POE 经不同剂量的 γ 辐射后的凝胶含量与剂量的关系图。

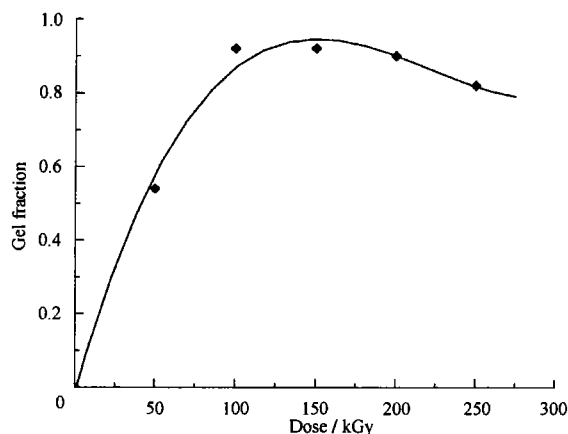


Fig.1 Gel-fraction of POE/Mg(OH)₂ vs. absorbed dose

从图 1 可知, 当吸收剂量从 50 增加至 150 kGy 时, 凝胶含量增长得最快, 从 0.54 增长至 0.92; 当吸收剂量高于 150 kGy 时, 凝胶含量变化不大。聚合物在辐射时, 交联与裂解是同时进行的, 但总以一种为主。辐射类型与聚合物的分子结构有关, 当剂量低于 50 kGy 时, 交联不足, 凝胶含量较低, 而当剂量大于 200 kGy 后, γ 辐射对阻燃 POE 的降解倾向大于交联倾向, 凝胶含量又有所下降。

2.2 辐射对 POE 阻燃体系的力学性能影响

由图 2a 可知, 断裂伸长率随吸收剂量的变化较大。其中加了红磷的断裂伸长下降幅度要比未加的大。由图 2b 可知, 加过红磷后, 阻燃体系的抗张强度要较未加时的低。这表明红磷对阻燃体系的力学性能破坏较大。辐射后, POE 的机械性能受破坏较大, 材料的抗张强度在有一些上升后下降, 但下降幅度较大。原因是辐照处理初期, POE 交联的影响较大, 辐照后高聚物的分子也可以形成较高的交联密度, 材料的抗张强度有了较大提高, 断裂伸长率有一定的下降, 后期抗张强度下降则是降解倾向增大, 分子链段和小分子量产物增加, 也遭到了破坏, 破坏了晶区的完整性, 同时在拉伸过程的取

向遭到破坏, 材料的抗张强度出现较大幅度下降, 所以高剂量辐照是不可取的。

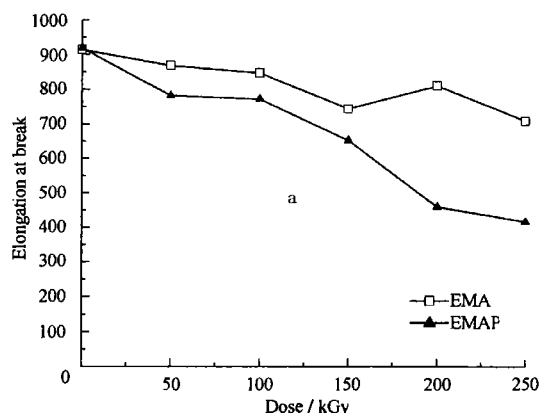


Fig.2 The elongation at break of EMA and EMAP vs. absorbed dose

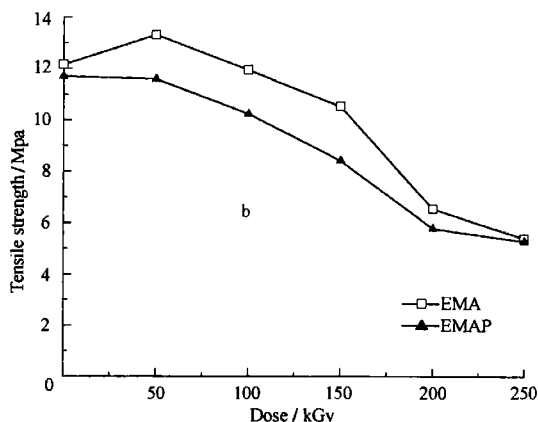


Fig.2 The tensile strength of EMA and EMAP vs. absorbed dose

2.3 氧指数与剂量的关系

氧指数是在氧、氮 (这里氧、氮均指高纯氧、高纯氮, 纯度均在 99.5% 以上) 混合气流中, 测定刚好维持试样燃烧所需的最低氧浓度的实验方法。所以它是评定材料可燃性的重要手段, 也是衡量可燃性的一项重要指标。阻燃材料一般要求氧指数在 24 以上, 氧指数在 27 以上为难燃材料。虽然该方法有一定的局限性, 但由于其简单易行、重复性好, 因而仍得到了广泛的应用。图 3 为两种不同阻燃体系的氧指数随吸收剂量变化的关系图。

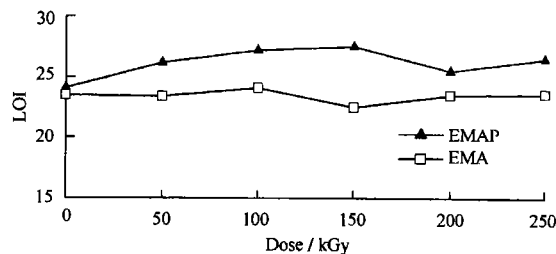
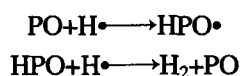


Fig.3 Limiting oxygen index (LOI) of EMA-EMAP vs. absorbed dose

从图3可知,不含红磷的体系辐射前后氧指数变化不大,而含磷的体系辐射后氧指数较辐射前有明显提高;加了红磷的阻燃体系的氧指数在辐射后明显较未加的要高,这表明辐射交联对红磷的成炭阻燃有协同作用。红磷是一种高效阻燃剂,它主要通过如下过程起作用。

P 化合物 $\rightarrow$ 磷酸 $\rightarrow$ 偏磷酸 $\rightarrow$ 聚偏磷酸

聚偏磷酸是不易挥发的稳定化合物,可覆盖在表层形成保护层,另外可以促进成炭,在凝聚相中起阻燃作用。同时含P的化合物也可起气相阻燃,其作用由下式表示:



在未辐射时,含磷阻燃体系的阻燃主要依靠氢氧化物的脱水和红磷的成炭作用,而辐射后,相同剂量下含磷体系的氧指数提高主要是依赖于聚合物的交联对阻燃的促进作用。交联后可提高材料的热稳定性和使其在燃烧表面形成骨架式炭层结构,且成炭率也较高。辐射交联一般在常温常压下就可进行,且交联时间短,这种交联结构不仅可以有效地降低散烟性、减少燃烧时的熔融物滴落现象(即减少了延燃性),从而提高阻燃性,而且避免了阻燃剂在化学交联过程中有可能被破坏。

另外,对含磷体系,吸收剂量对其氧指数有很大影响,且在剂量点为150 kGy时达到最大值。当剂量从50增加至150 kGy时,氧指数随剂量的增加而增加,其中当剂量为150 kGy时达到最大值,主要是由于POE的交联形成了三维网状结构,随着剂量的增加,交联凝胶含量也随着增加,交联POE可提高燃烧区熔融高聚物的粘度,从而减低了可燃裂解物向火焰区的转移速度;燃烧后,形成了更为致密的炭层,阻止了火焰和热量的进一步传导,同时也减少了可燃性气体的产生;而当剂量大于150 kGy时氧指数略有下降,可能与材料辐射降解破坏有关。关于交联度与阻燃体系成炭性能的关系虽然有了广泛报道,由于燃烧过程的复杂性,但仍然没有一个完全的定论,尚有争议,我们认为,辐射后含磷体系的氧指数提高主要是依赖于凝聚相中起阻燃。

2.4 燃烧后残炭的形貌

在燃烧时,气相反应区化学反应释放的热量以辐射方式传递给凝聚相材料,使凝聚相表面加热,形成具有一定厚度、温度虽低于气相反应区但又高于环境温度的凝聚相反应区,对固体材料来说,凝聚相反应区主要表现为物质的热分解,释放出可燃性气体产物,同时形成固体焦化层,气体产物进入

气相反应区,而高聚物燃烧过程中所形成的炭结构可以隔绝材料与火焰的热交换和氧气接触,阻止有毒气体泄出,与材料阻燃能力密切相关。成炭能力越好,阻燃效果越好。燃烧后残炭一定程度上反映了燃烧过程中的成炭情况,可以用来评定阻燃效果。

图4为阻燃POE燃烧后所形成的残炭结构的SEM图。由图4a可知,EMA体系未辐射的所形成的炭层较薄、残炭结构多为蓬松片状、分布较松散,而经辐射后的炭层较厚、残炭结构多为球丝状、多空洞(如图4b所示),因而表现为氧指数相差不大。而EMAP体系未辐射的所形成的炭层较厚、多空洞(如图4c所示),经辐射后的炭层较为致密、分布均匀(如图4d所示),因而表现为辐射后的氧指数有了较大提高。同时,我们也可以看出,在EMA体系中辐射所形成的炭层与EMAP辐射所形成的炭层相似,这也与氧指数数据吻合。

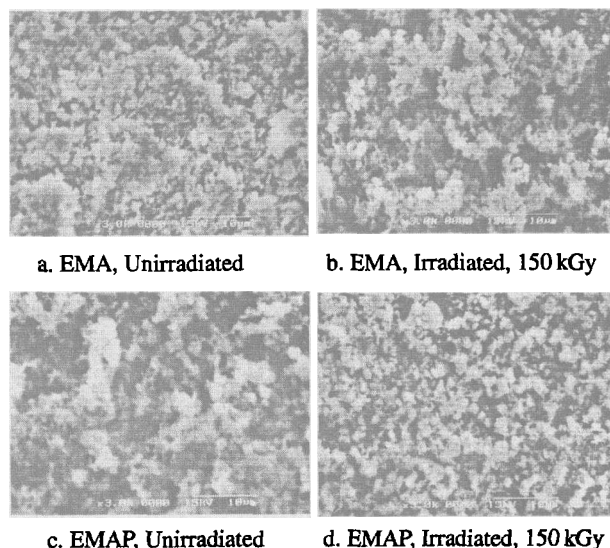


Fig.4 SEM char of FR-POE after LOI test

2.5 热重分析

图5是阻燃POE辐射前后的热重分析图。由图5可知,EMA和EMAP阻燃体系的热重曲线都出现了两个台阶。这主要是由于氢氧化铝的失水是分两步进行的,第一步失水较快,失去两个结晶水,温度为200—300℃;第二步失水较慢,失去一个结晶水,温度为300—500℃。从图5可以看出,在第一个失重台阶,这是由于在该温度下,主要是氢氧化铝的第一步失水分解,因而辐射前后的分解温度变化不大;在第二个失重台阶,辐射前后变化较大,主要是这个阶段POE也参与了分解。由图5可知,含磷的阻燃体系EMAP在辐射前后其热失重速率皆大于不含磷的体系EMA,而且EMAP最终的残炭量也远大于EMA,这表明含磷的体系的热稳定性

能和成炭性能要高于不含磷的体系。其中成炭性能,可结合燃烧后残炭的形貌表征进一步讨论。另外,我们还可以看到,尽管同体系的试样辐射交联后的起始温度要低于辐射前的,但其热失重速率却无多大变化,辐射交联后的最终的残炭量却明显略高于辐射前的,这说明交联对提高阻燃体系的残炭量有促进作用。

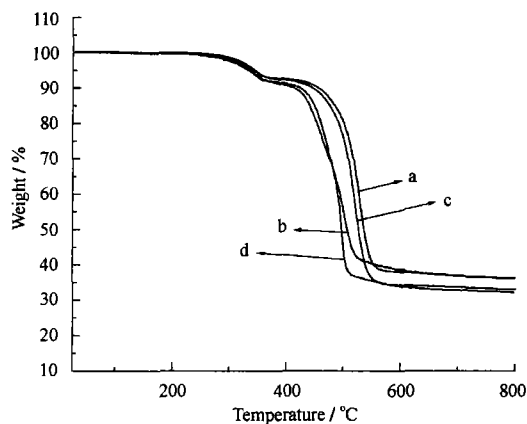


Fig.5 Thermogravimetric (TGA) plot of EMA and EMAP before and after irradiation
a: EMAP, Unirradiated; b: EMAP, 100 kGy;
c: EMA, Unirradiated; d: EMA, 100 kGy

3 结论

(1) POE 含磷阻燃体系经辐射后,氧指数有明显提高,在剂量点为 150 kGy 时达到最大值 27.5。

(2) POE 不含磷阻燃体系经辐射后,氧指数无明显变化,但体系的残炭量较辐射前略高。

(3) 辐射交联对 POE 阻燃体系的成炭性有明显的协同作用,其中含磷阻燃体系辐射后炭层更加致密。

参考文献

- 1 朱玉俊. 化工新型材料, 1998, **26**(10): 20-22, 30
ZHU Yujun. New Chem Mater, 1998, **26**(10): 20-22, 30
- 2 彭学成. 化工新型材料, 2002, **30**(12): 14-15, 33
PENG Xuecheng. New Chem Mater, 2002, **30**(12): 14-15, 33
- 3 Bensason S, Nazarenko S, Chum S, *et al.* Polymer, 1997, **38**(14): 3513-3520
- 4 Bensason S, Nazarenko S, Chum S, *et al.* Polymer, 1997, **38**(15): 3913-3919
- 5 叶昌明. 中国塑料, 2002, **16**(9): 43-45
YE Changming. China Plast, 2002, **16**(9): 43-45
- 6 Jiuqiang L, Jing P, Jinliang Q, *et al.* Radiat Phys Chem, 2002, **63**(3-6): 501-504
- 7 Adolphe Chapiro. Radiat Phys Chem, 2002, **63**(3-6): 207-209
- 8 马以正, 侯海林. 核技术, 1997, **20**(7): 408-412
MA Yizheng, Hou Hailin. Nucl Tech, 1997, **20**(7): 408-412
- 9 马以正, 侯海林. 中国塑料, 1996, **10**(4): 45-49
MA Yizheng, Hou Hailin. China Plast, 1996, **10**(4): 45-49
- 10 Basfar A A. Radiat Phys Chem, 2002, **63** (3-6): 505-508

Effect of γ -irradiation on flame retardant ethylene-octene copolymers composites

HE Tao JIANG Pingkai JIA Shaojin WANG Zhongguang

(Department of Polymer Engineering and Science, School of Chemistry and Chemical Engineer,
Shanghai jiaotong University, Shanghai, 200240)

ABSTRACT A flammability study was made for the flame retardant composites EMA (POE / $\text{Mg}(\text{OH})_2$ / $\text{Al}(\text{OH})_3$) and EMAP (POE / $\text{Mg}(\text{OH})_2$ / $\text{Al}(\text{OH})_3$ / P) before and after irradiation. Limiting oxygen index (LOI), mechanical property, morphology of the char formed after combustion and thermal stability were investigated. By γ -irradiation, the LOI of EMAP increased markedly, but the LOI of EMA remained almost the same. And in the same absorbed dose, the LOI of EMAP was greater than EMA. The char structure of irradiated EMAP was more compact than before irradiation. The residue char of EMAP and EMA increased after irradiation.

KEYWORDS γ -irradiation, Polyolefin elastomer, POE, $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Mg}(\text{OH})_2$, Red phosphorus, Flammability

CLC TQ334.2, TQ327.8, O644.2