

γ 辐照制备耐高温阻燃电缆材料的研究 *

贾少晋 张志成 徐相凌 葛学武 叶 强 王 峰

(中国科学技术大学应用化学系 合肥 230026)

摘要 用硅橡胶、三元乙丙橡胶、高密度聚乙烯的共混物加入低卤阻燃剂制备耐高温的绝缘材料。该体系经 γ 射线辐射后, 由于辐射交联, 其耐高温性能提高, 可在 135°C 下长期使用, 而且力学强度改善, 阻燃性好, 氧指数达到 32。研究了不同体系的阻燃性能及耐高温性能都大幅度提高的原因, 表明阻燃剂的加入, 不仅能阻燃, 而且改善了材料的热老化性能。硅橡胶对材料的热老化和复合阻燃效应都有很大的贡献。辐射使 HDPE 与硅橡胶的界面粘结有明显的增强。

关键词 阻燃, 硅橡胶, 聚乙烯, γ 射线辐照, 交联, 耐热性能

中图分类号 O632.12, O643.1

我国辐射加工技术是近 20 年发展起来的一种高新技术, 尤其是功率超过 50kW 以上大功率的电子加速器和 $22.2 \times 10^{14} \text{Bq}$ 以上的 ^{60}Co 的广泛应用, 促进了辐射加工产业的不断发展。辐照交联电线电缆是辐射加工行业的支柱产业。国外, 辐照交联电线电缆已广泛用于宇航、计算机、飞机、船舶、通讯、汽车以及家用电器产业。在我国, 随着石油勘探、宇航、计算机、通讯、交通以及家用电器产业的发展, 也迫切地需要研制出在耐恶劣环境条件下使用的优质电缆。

由于聚烯烃具有价廉、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。但聚烯烃的长期使用温度一般不超过 90°C , 聚烯烃辐照交联后, 由一维线性结构变为三维网状结构, 其耐温可达到 $105^{\circ}\text{C}^{[1]}$ 。所以人们用了许多方法来改善它的耐高温性, 包括用接枝, 加入高性能的抗氧化剂和加入热稳定性更高的材料来共混改性, 其中用 EPDM 共混改性用得最为普遍, 辐射交联后使用温度可达到 $125^{\circ}\text{C}^{[2]}$ 。硅橡胶是一种很好的耐高温材料, 但硅橡胶与 HDPE 相容性并不太好, 需加入增容剂或采用其他途径来改善它的相容性。利用接枝来改善两者之间的相容性是经常采用的有效途径^[3]。经过辐照后, 它能改变共混高聚物的表面结构及界面结构, 发生氧化、交联等化学反应, 这些效应将对高聚物的各种行为产生直接的影响。 γ 辐照后材料的均匀性更好一些。本工作主要研究了一系列不同含量的三元乙丙橡胶、硅橡胶、高密度聚乙烯的共混物在加入低卤阻燃剂, 并经 γ 辐射后, 它的力学性能、阻燃性能、耐老化性能以及热失重与辐射交联的关系。

1 材 料 和 方 法

1.1 原料和设备

高密度聚乙烯 (HDPE), F401, 熔融指数为 2.30, 密度为 0.98, 兰州化学工业公司出品。三元乙丙橡胶 (EPDM), 日本住友化学株式会社出品。硅橡胶, 上海树脂厂产品。抗氧化剂, 天津力生化工厂产品。阻燃剂, 江苏启东化工厂产品。

* 国家自然科学基金资助 (298040010)

收稿日期: 初稿 1999-09-24, 修回 1999-11-19

^{60}Co , 中国科学技术大学 $22.2 \times 10^{14} \text{Bq } ^{60}\text{Co}$ 源。双辊开炼机, 平板硫化机, 南京橡塑机器厂产品。日本 DSC-500 岛津材料试验机。氧指数仪江宁县分析仪器厂产品。自然通风热老化试验箱, 南通宏大实验仪器有限公司产品。超高电阻测试仪, 上海分析仪器厂产品。TGA-50 热重分析仪, 日本岛津公司。

1.2 实验方法

(1) 先将不同比例 HDPE、硅橡胶、低卤阻燃剂与 EPDM 在开炼机上共混, 温度为 150°C , 并在每 100 份树脂中加入 0.5 份抗氧剂、2 份交联敏化剂。然后在平板硫化机上先预热 10min, 温度为 150°C , 再加压成片, 厚度为 3mm。冷却后将待测样品切成标准哑铃形和标准样条。

(2) 将样品送入 ^{60}Co 源进行辐照。

(3) 在材料实验机上进行力学性能测试。

(4) 将样品分别在 158°C 、 168°C 下放置在热老化试验箱中老化 7d, 然后进行热老化测试。

(5) 将待测样品分别进行 TG 分析, 氧指数测试。

1.3 实验原理

高聚物的耐高温性能主要是由高聚物的材料结构本身决定的^[4]。耐高温高聚物材料主要有高熔点材料和交联材料, 但高熔点材料一般都加工困难, 价格昂贵, 例如氟材料、硅橡胶等, 所以通常都采用廉价的、易加工的聚烯烃或橡塑共混体系的交联材料来达到较高的耐温等级。在 γ 射线或高能电子作用下, 高聚物产生自由基, 可发生交联和裂解^[5], 这取决于材料本身结构。HDPE、EPDM 及硅橡胶都是交联型的, 研究得较为透彻。且两者之间可发生辐射接枝, 从而改善两相间界面结构。HDPE 本身因为结晶度很高, 辐射交联所需剂量较大, 一般情况下需加入含多功能活性基团的交联敏化剂。EPDM 和硅橡胶较容易辐射交联, 但加入交联敏化剂后进行强化交联, 可减少辐射剂量, 故在本体系中通常加入 2 份交联敏化剂。

采用低卤阻燃剂的阻燃机理为捕杀活性自由基机理, 即阻燃剂在高温下发生分解反应, 捕捉自由基, 减缓或终止燃烧反应。

2 结果与讨论

2.1 电缆材料的力学性能与剂量的关系

作为电缆材料的高聚物的力学性能是非常重要的指标, 要求它们有一定的强度和韧性。从图 1 可看出, 在实验范围内 (300kGy 以下), HDPE 的抗张强度基本不随辐射剂量增加发生大的变化, 且略有下降。抗张强度不仅依赖于辐射交联密度, 而且与高聚物的结晶度有关, 即物理交联有关, 它依赖于次价键力, 与材料内部堆砌紧密程度相关。交联主要是发生在无定形区, 故对结晶区的强度没有大的帮助。而且结晶区受到辐射后, 容易遭到损伤, 产生晶区缺陷, 引起强度下降, 抵消了交联影响。交联 HDPE 的断裂伸长率随剂量的增加而降低, 如图 2 所示, 与一般高聚物交联相同。加入阻燃剂后, 因阻燃剂大多是无定形的粉末, 与 HDPE 界面粘结不好, 故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度下降。辐照后, 由于材料的交联和辐射引起的界面效应, 阻燃材料的抗张强度有了大幅度提高, 但断裂伸长率还有一定的下降。从表 1 可以看出, HDPE/Si rubber 的共混物中, 由于相容性不好, 力学性能下降很厉害。辐射交联后, 也没有大的改观, 故需加入增容剂。EPDM 的加入对 HDPE/Si rubber 材料的力学性能有了明显的改善, 不仅断裂伸长率有了明显增加, 且抗张强度也有所

增强。交联后，抗张强度提高更为明显。究其原因不仅与各种高聚物的交联有关，而且发生了接枝反应，改善了各种物料界面的粘结。

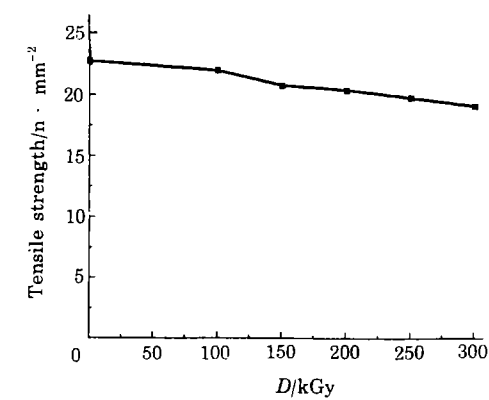


Fig.1 Relationship between tensile strength and dose of HDPE

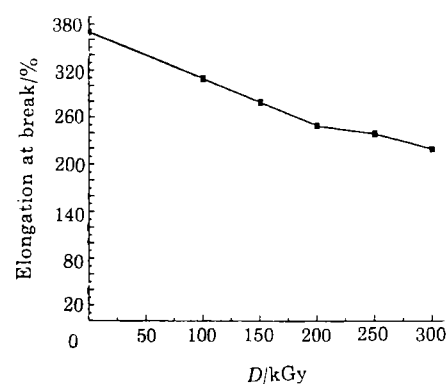


Fig.2 Relationships between elongation at break and dose of HDPE

Tab.1 Mechanical properties of HDPE and its blends

			Unirradiated		100kGy		150kGy		200kGy	
			TS	EB%	TS	EB%	TS	EB%	TS	EB%
HDPE			22.8	370	22.1	310	21.7	280	20.5	250
HDPE/FR	100/30		18.3	320	19.2	280	19.1	240	19.0	220
HDPE/Si rubber	90/10		12.2	640	13.0	380	13.2	340	13.3	310
HDPE/EPD M/Si rubber	80/10/10		12.6	720	15.6	410	15.7	370	16.2	330
HDPE/EPDM/ Si rubber/FR	80/10/10/30		9.8	300	11.2	260	11.9	230	12.1	210

TS-tensile strength EB-elongation at break FR-flame retardant

2.2 阻燃性能的研究

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，需加入阻燃剂使材料难燃，提高氧指数到 24 以上。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，我们选择了一种低卤阻燃体系，在每 100 份树脂中加入 30 份左右阻燃剂，即可达到材料使用要求。从表 2 可看出，阻燃 HDPE 交联后，氧指数有了明显的提高，从 26 提高到 30。而同样体系和条件下，阻燃 LDPE 一般只能从 26 提高到 28^[6]，表明材料的阻燃性还与材料的结构状况有关，交联阻燃 HDPE 有较高的熔点和较强的力学性能，故燃烧时，不容易软化和滴落，所以较难燃一些。加入硅橡胶后，辐照前与阻燃 HDPE 相差不大，但辐射交联后，提高得更为明显，相同阻燃剂含量下，氧指数可达到 32.5。

Tab.2 Thermal analysis data (TG) and OI

	Thermal analysis data(TG)					OI
	Onset point/°C	Mass lose/%	Second point/°C	Mass lose/%	50% point/°C	
HDPE	313.3	4.27	361.6	91.67	472.9	17.5
HDPE ⁽¹⁾	358.3	1.16	383.0	93.73	486.4	18
FR-HDPE	300.5	14.81	373.7	77.1	504.8	26
FR-HDPE ⁽¹⁾	300.3	14.26	374.7	73.51	508.3	30.5
FR-HDPE/ EPDM/Si rubber	300.2	14.56	370.4	73.51	502.8	26.5
FR-HDPE/ EPDM/Si rubber ⁽¹⁾	300.1	14.66	370.1	75.6	520.5	32.0

FR—+30phr flame-retardant, ⁽¹⁾—croslinked polymers by 150kGy HDPE/EPDM/Si rubber-80/10/10

从热分析的数据及图 3 和图 4 可以看出，HDPE 辐射交联后，始分解温度有了明显提高，说明材料交联后，热稳定性增加。由图 5 和图 6 可见，加入阻燃剂后，热失重曲线变得复杂起来，有明显的两段。开始分解温度降低不少，但半分解温度却有所增加。说明低分子量的阻燃剂本身热分解温度要低于所用高分子材料的热分解温度，在燃烧时，能够先行分解，起到保护高分子材料的作用，使材料的整体热稳定性提高。阻燃 HDPE 经辐射交联后，开始分解温度没有提高，主要是小分子的低卤阻燃剂在辐射后，并没有形成交联网络，故热稳定性没有大的变化。但第二段分解温度有明显的提高，即交联 HDPE 的热分解点。由图 7 可看出，HDPE/EPDM/Si rubber 中，热失重曲线变得更为复杂，由于橡胶中有一部分低分子量的聚合物，故始分解温度比 HDPE 为低，但是在 TG 曲线上出现了一段较平坦的曲线，主分解段明显后移，半分解温度也有所提高。第 2 次热失重延缓明显，说明硅橡胶的加入还是大大地延缓了材料的分解速率。交联后，虽然始分解温度变化不大，但第 2 次热失重的起始温度和半分解温度明显比辐照前高，曲线有向后推移现象 (如图 8 所示)。表明该体系耐高温分解能力提高，有很高的应用价值。

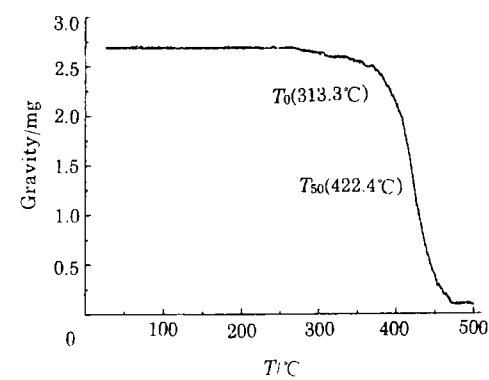


Fig.3 Thermal analysis curve of HDPE
Unirradiated

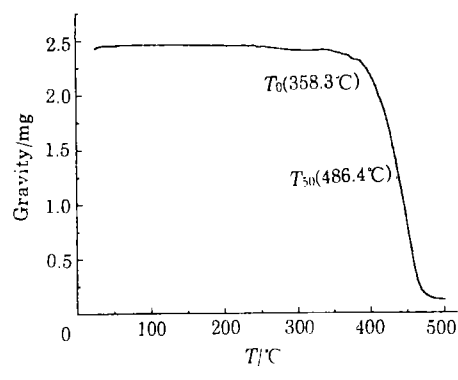


Fig.4 Thermal analysis curve of HDPE
Irradiated by 150kGy

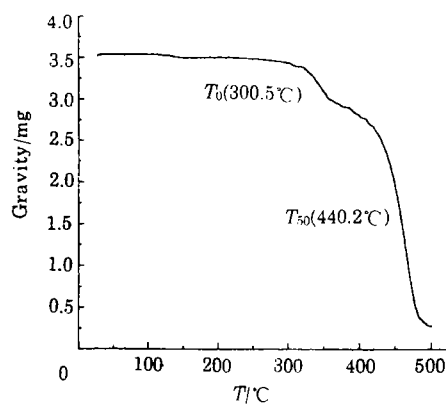


Fig.5 Thermal analysis curve of FR-HDPE
Unirradiated

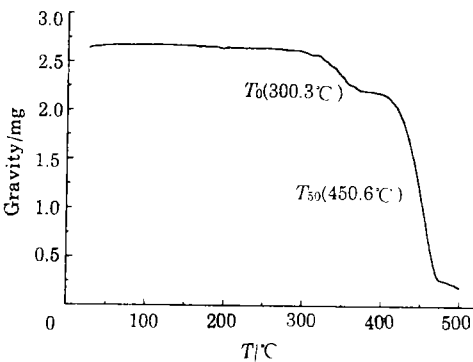


Fig.6 Thermal analysis curve of FR-HDPE
Irradiated by 150kGy

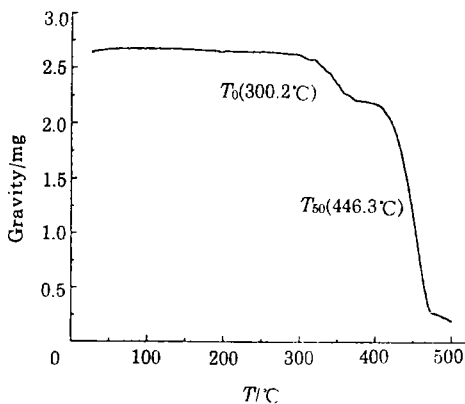


Fig.7 Thermal analysis curve of
HDPE/EPDM/Si rubber/flame retardant
(80/10/10/30)
Unirradiated

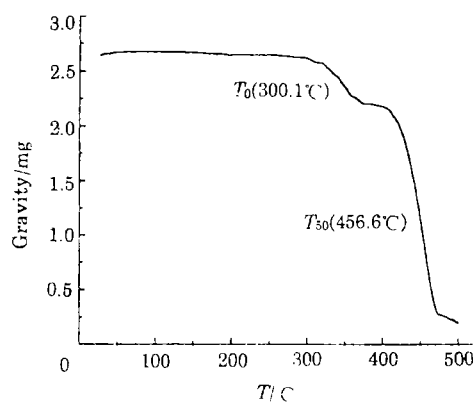


Fig.8 Thermal analysis curve of
HDPE/EPDM/Si rubber/flame retardant
(80/10/10/30)
Irradiated by 150kGy

2.3 热老化分析

高聚合物的长期使用温度是人们一直关注的，对电缆材料，更为重要。高聚合物的老化性能一般都通过在高聚合物玻璃化转变以上的高温下加速老化测得。主要是测定机械性能在老化实验后的变化率。IEC-502 标准一般要求不超过 25%，抗氧剂在高分子材料是必不可少的，它不仅在加工过程中起作用，而且在以后材料的长期使用中也起到延缓老化的作用。本工作用正交设计的方法，通过 26 组配方，筛选出合适的抗氧体系。为便于比较，采用一种抗氧体系用在下列配方研究中。

从表 3 可看出，交联 HDPE 不能通过 158℃ 下的老化试验，但阻燃的交联 HDPE 即可通过试验。同样，在 HDPE/ EPDM/Si rubber 体系中，虽然阻燃与非阻燃材料都能通过老化试验，但阻燃材料老化试验后，变化率更小一些。表明阻燃剂的加入对材料的耐老化性能有

明显增加。低卤阻燃剂一般是在高温下发生分解反应，释放出 HX，与火焰中链反应中活性物质 OH、O 等作用，使上述自由基浓度降低，从而达到阻燃目的。但材料在高温条件下，虽然没有达到阻燃剂的分解温度，但少量 HX 的形成是不可避免的，它同样可以降低有氧情况下聚合物降解链式反应中自由基浓度，减缓材料的老化。硅橡胶由于其良好的耐高温性，可在 300℃ 下长期使用^[7]，故加入后，可使整个体系的热稳定性介于硅橡胶和 HDPE 之间，经辐射交联后，整个体系形成网络结构，协同作用明显增强，使以 HDPE 为主的体系耐老化性有所改善是可以理解的。

辐射交联后对高分子材料的电性能影响不大，体积电阻率只是略有下降。

Tab.3 Mechanical properties after aged

	Before aged		Aged at heavn(158°C ⁽¹⁾ 168h)				Aged at heavn(168°C ⁽¹⁾ 168h)			
	TS/Mpa	EB%	TS/Mpa	EB/%	ΔTS/%	ΔEB/%	TS/Mpa	EB/%	ΔTS	ΔEB
HDPE ⁽¹⁾	21.7	310	Failed	Failed			Failed	Failed		
FR-HDPE ⁽¹⁾	19.1	240	17.5	210	-8.8	-12.6	Failed	Failed		
HDPE/EPDM /Si rubber ⁽¹⁾	15.7	410	14.1	420	-10.1	2.4	13.4	450	-15.2	9.7
FR-HDPE/ EPDM/Si rubber ⁽¹⁾	11.9	230	11.0	260	-6.6	7.8	10.7	270	-11.6	18.2

FR—+30phr flame-retardent; ⁽¹⁾—croslinked polymers by 150kGy HDPE/ EPDM/Si rubber-80/10/10; TS-tensile strength EB-elongation at break ΔTS-TS changed after aging ΔEB-EB changed after aging

3 结 论

(1) 阻燃高密度聚乙烯经辐照交联后，不仅可以提高材料的阻燃性能，而且还可提高材料的耐高温性能。

(2) EPDM 可使 HDPE 与硅橡胶的共混体系的拉伸性能和断裂伸长率有有明显的改善。

(3) 加入硅橡胶对 HPDE 的阻燃体系不仅可以提高耐高温性能，而且可以提高材料的阻燃性能。在仅加入 30 份低卤阻燃剂的条件下，氧指数可达到 32，且能通过 168℃ 下 168h 的加速老化实验。因此，该体系工艺简单，成本低廉，性能优异。

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杨庚成同志，临海亚东特种电缆材料厂周才辉高级工程师，中国科学技术大学结构中心谢荣才博士和化学系周涛博士的指导和帮助，在此致谢。

参 考 文 献

1 Teng R R, Zhou C H Zhou Z M *et al.*, J Radiat Res Radiat Proces (in Chinese). 1996, 14(1):13-16
2 Teng R R, Zhou C H, Zhou Z M *et al.* Proceeding of the 5th China-Japan Bilateral Symposium on Radiation Chemistry (in Chinese), 1991, 13(18):425-428
3 Bae H J, Sohn H S, Choi D J *et al.* Radiat Phys Chem, 1991, 37(1):89-91
4 He M J. Polymer Physics, Shanghai: Fudan University Press. 62-64
5 Charles A. Atomic Radiation and Polymers, Oxford: Pergamn Press, 1960:172-186

- 6 Jia S J, Teng R R Yang G C *et al.* Annul Report of Institute of Modern Physics, the Chinese Academy of Science (in Chinese), 1996, 123
- 7 Li G L. Organic Silicon Polymer Chemistry (in Chinese), Beijing: Science Press, 1998, 169-175

RESEARCH ON MATERIAL OF HIGH TEMPERATURE CABLE AND WIRE INSULATION BY γ -RAYS

JIA Shaojin Zhang Zhicheng XU Xianglin GE Xuewu YE Qiang WANG Feng

(*Department of Applied Chemistry, University of Science and Technology of China Hefei 230026*)

ABSTRACT Radiation-crosslinking improves a number of essential properties of polymers, so the high -temperature-resistance of polyethylene(PE) was increased by irradiation. The national products of High -density-polyethylene(HDPE), crosslinking promoters, flame-retardant, antioxidants, Si rubber, and Ethylene-propylene-monomer(EPDM) were used as cable insulation. After -irradiation, thermal-endurance can get above 135, and high flame retardacy was firmmed. Oxygen index can get above 32 by crosslinking.

KEYWORDS Flame retardant, Si rubber, Polyethylene(PE), γ -ray irradiation,
Crosslinking, Thermal stability,

CLC O632.12, O643.1