

阻燃电缆绝缘材料聚氯乙烯热解特性研究

高亚萍

(中国人民武装警察部队学院消防工程系, 廊坊 065000)

摘要 利用热重分析技术研究了阻燃电缆绝缘材料聚氯乙烯的热解过程。对样品在不同升温速率、不同气氛下的热解行为进行了实验研究。结果发现, 升温速率从 $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 增加到 $15^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 时, 样品的失重率从 58.987% 增加到 59.519%, 初始分解温度从 320.08°C 增加到 337.09°C ; 与 N_2 气氛相比, 空气气氛下第一阶段的热解较滞后, 且热解过程温度跨度较大, 热解过程比较复杂, 失重率更大; 随着氧体积分数的增加, 热解进程加快, 相应微分热重曲线上的失重峰均有所提前且峰高增大, 对应的残余量也减小。

关键词 阻燃电缆 聚氯乙烯 热解 热重分析

近年来随着我国经济的快速发展, 由电气引起的火灾逐年增多, 而其中由于电线电缆原因所引发的火灾占有相当大的比例。电线电缆引起的火灾通常是由于电缆外护层老化损坏, 导致其绝缘性下降, 造成电缆短路所致; 也有的是因为电缆中接触电阻过大引起电缆发生电弧爆炸燃烧所致, 而火势沿电缆线路的蔓延更增加了火灾的危害性。同时, 电线电缆的塑料绝缘层在燃烧中会产生大量烟雾和有毒气体, 影响人员疏散, 给火场逃生和救援带来很大困难。

人们在对电线电缆进行火灾危险性评价时, 燃烧前的高温分解行为是评价的重要方面之一。电线电缆绝缘材料因成分及结构的不同, 直接导致发生火灾时表现出不同的热解特性^[1-2]。同时, 环境温度、气氛等因素对其热解也有影响。在此笔者分析了升温速率、氧体积分数对阻燃电缆绝缘材料聚氯乙烯 (PVC) 热重 (TG) 曲线的影响, 并研究了不同气氛下 PVC 的热解特性之间的差异。

1 实验部分

1.1 实验材料

阻燃电缆: 天津津成电线电缆有限公司。

1.2 主要仪器与设备

热分析仪: TGA/SDGA851⁺ 型, 瑞士梅特勒公司;

电热鼓风干燥箱: CS101-1E 型, 重庆四达实验仪器公司。

1.3 样品制备

将阻燃电缆绝缘材料 PVC 切割成小块, 烘干, 再切割成颗粒状备用。

1.4 TG 分析测试条件

(1) 在反应性气体为 N_2 ($30\text{ mL}/\text{min}$) 的条件

下, 分别以 5 、 10 、 $15^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升温速率将电缆绝缘材料 PVC 从 30°C 升温至 900°C ;

(2) 在反应性气体为空气 ($30\text{ mL}/\text{min}$) 的条件下, 以 $15^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升温速率将电缆绝缘材料 PVC 从 30°C 升温至 900°C ;

(3) 在反应性气体中氧体积分数分别为 12%、16%、21% 的条件下, 以 $15^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升温速率将电缆绝缘材料 PVC 从 30°C 升温至 850°C 。

以上实验均以高纯度 N_2 (99.99%) 为天平保护性气体, 流量为 $30\text{ mL}/\text{min}$, 以保证能及时将气相产物带走, 避免二次反应对试样瞬间失重带来影响^[3]。

2 结果与讨论

TG 分析是一种在程序控制温度下测量物质质量与温度关系的技术。它对被分析物质的热降解过程加以记录, 得出分析过程中的质量变化与失重速度。微分热重 (DTG) 法是指能记录 TG 曲线对温度或时间一阶导数的一种技术^[4-5]。由于电缆绝缘材料 PVC 在受热过程中不断变化, 因此可以利用 TG 分析技术研究 PVC 的热解特性。

2.1 PVC 的热解特性分析

图 1 示出在反应性气体为 $30\text{ mL}/\text{min}$ 的 N_2 、升温速率为 $15^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 条件下, 电缆绝缘材料 PVC 的 TG 曲线和 DTG 曲线。由图 1 可以看出, PVC 在升温过程中的失重包括两个主要阶段。第一个阶段的温度范围是 $183\sim 484^{\circ}\text{C}$, 失重率是 33.66%, 相应的 DTG 曲线上出现了一个峰, 主要是 PVC 的分解吸热峰。这是由于样品达到一定温度后, 在 PVC 分子链中的某些活性点及各种结构缺陷 (包括叔氯、仲氯、

烯丙基氯等含氯结构) 上产生自由基, 随着温度的升高引发了脱 HCl 的连锁反应。随着大量 HCl 的生成, PVC 大分子链上形成一些相邻的多烯烃链段, 从而生成少量的环烷烃和烷基苯, 同时也有极少量碳骨架链的分解(为失重的主要阶段), 接着出现一个质量基本不变的平台。第二个阶段出现在 638 ~779 ℃, 失重率为 21. 42%, 对应的 DTG 曲线峰值较大, 在 778 ℃ 出现了最大失重速率(0. 64 mg/min), 这主要是由于脱 HCl 后形成的共轭多烯烃链段结构的分解。在 779 ~900 ℃ 的失重比较平缓, 这个过程主要是热分解残留物的缓慢分解, 并在最后形成少量炭渣和灰分。

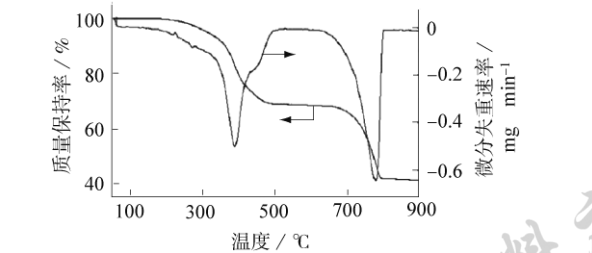


图1 PVC 热解的 TG 曲线和 DTG 曲线

2.2 升温速率对 PVC 热解的影响

升温速率对 PVC 热解的影响较为复杂, 升温速率增加时, 样品颗粒达到热解所需温度的响应时间变短, 有利于热解; 但是, 升温速率的增加使颗粒内外的温差变大, 颗粒外层的热解气来不及扩散, 有可能会影响内部热解的进行。因此 PVC 热解的快慢取决于这两者的主次关系。

为了研究升温速率对电缆绝缘材料 PVC 热解特性的影响, 在 N₂ 气氛下分别以 5、10 ℃/min 的升温速率对 PVC 进行实验, 其 TG 曲线和 DTG 曲线如图 2 所示。表 1 给出了 PVC 在不同升温速率下热解的特征参数。由图 1、图 2 及表 1 可知, 在不同的升温速率下, PVC 热解的 TG 曲线和 DTG 曲线具有一致的变化趋势, 随着升温速率的增加, 各个阶段的起始温度和终止温度向高温一侧略微移动。升温速率从 5 ℃/min 增加到 15 ℃/min 时, 样品的失重率从 58. 987% 增加到 59. 519%, 初始分解温度从 320. 08 ℃ 增加到 337. 09 ℃, 最大失重速率也增加, DTG 峰移向更高温度。这是因为在热解反应过程中介质的扩散和热量的传递需要一定的时间, 即热解反应表现出一定的延迟性, 且这种延迟性随着升温速率的增加而增大。升温速率越大, 温度滞后现象越严重。

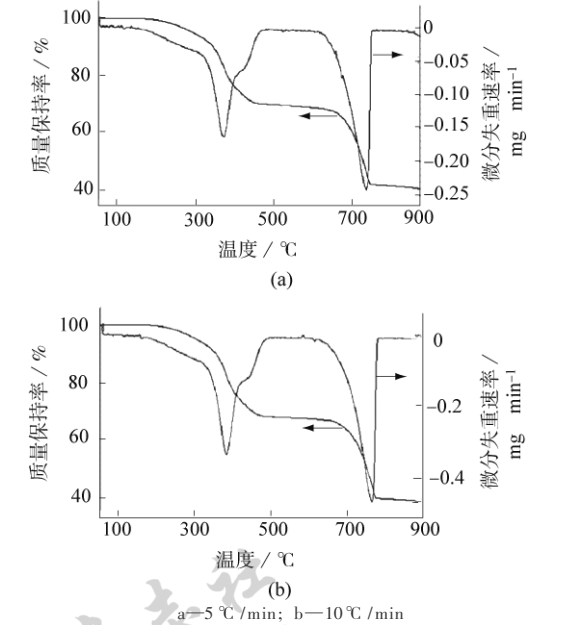


图2 PVC 在不同升温速率下的 TG 曲线和 DTG 曲线

表 1 不同升温速率对 PVC 热解的影响

升温速率 / ℃ · min ⁻¹	主要失重阶段温度 / ℃	主要失重阶段失重率 / %	初始分解温度 / ℃	总失重率 / %	最大失重速率 / mg · min ⁻¹
5	174. 59 ~460. 39	29. 651	320. 08	58. 987	0. 24
	624. 82 ~736. 73	26. 653			
10	175. 38 ~466. 94	30. 302	327. 56	59. 195	0. 47
	614. 09 ~764. 03	26. 701			
15	183. 75 ~484. 19	30. 662	337. 09	59. 519	0. 64
	638. 26 ~779. 83	26. 420			

2.3 气氛对 PVC 热解的影响

图 3、图 4 分别为 PVC 在 30 mL/min 的 N₂ 和 30 mL/min 的空气气氛下的 TG 曲线和 DTG 曲线。表 2 给出了这两种气氛下 PVC 热解的特征参数。由图 3、图 4 及表 2 可知, 空气气氛下第一阶段的热解较滞后, 且热解过程温度跨度较大。同时空气气氛下第一阶段失重率(35. 484%) 大于 N₂ 气氛下第一阶段的失重率(30. 662%), 而且在空气气氛下第一阶段的最大失重速率也远大于 N₂ 气氛。由图 4 还可看出 PVC 在空气气氛中热解较复杂。这是由于空气中存在氧, 使得 PVC 第一阶段的失重更加剧烈、热解更加容易。

2.4 氧体积分数对 PVC 热解的影响

图 5、图 6 分别为 PVC 在不同氧体积分数下的 TG 曲线和 DTG 曲线。由图 5 可以看出, 随着氧体积分数的增加, TG 曲线整体向左移动, 说明反应进程加快。这是因为氧体积分数越大, 样品颗粒分解出的可燃挥发分和低分子气体与气流中的氧分子接触的几率越大, 样品越易着火燃烧。由图 6 可以看

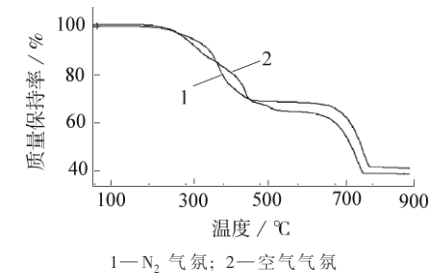


图 3 不同气氛下 PVC 热解的 TG 曲线

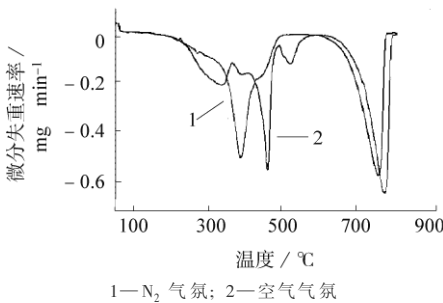


图 4 不同气氛下 PVC 热解的 DTG 曲线

表 2 不同气氛对 PVC 热解的影响

反应性 气体	主要失重阶 段温度 / ℃	主要失重 阶段失重 率 / %	初始分 解温度 / ℃	总失重 率 / %	最大失重 速率 / mg · min ⁻¹
N ₂	183.75 ~484.19	30.662	337.09	59.195	0.64
	638.26 ~779.83	26.420			
空气	185.30 ~552.41	35.484	258.17	60.922	0.58
	612.83 ~763.85	24.910			

出,随着氧体积分数的增加,DTG 曲线失重峰均有所提前且峰高增大。这主要是由于氧对自由基分解脱 HCl 过程有促进作用,通过氧化生成过氧自由基,夺取氢原子而转化成氢过氧化物。氢过氧化物

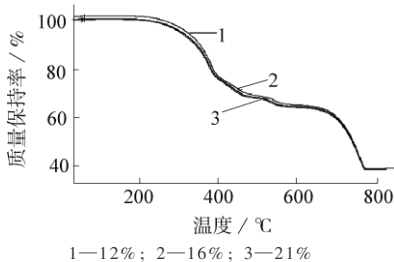


图 5 不同氧体积分分数下 PVC 热解的 TG 曲线

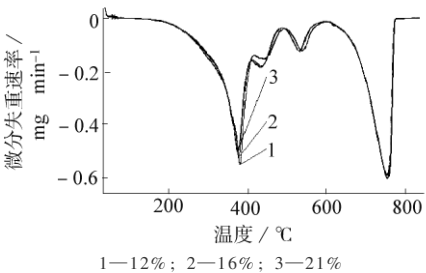


图 6 不同氧体积分分数下 PVC 热解的 DTG 曲线

分解生成大分子烷氧自由基,导致大分子断链。

由此可以得出结论:气氛中氧体积分分数越大,PVC 热解越容易。

3 结论

(1) 阻燃电缆绝缘材料 PVC 的热解主要有两个失重阶段。其中第一阶段的失重率较大,当升温速率为 15℃/min 时在 778℃ 出现最大失重速率(0.64 mg/min)。

(2) 随着升温速率的增加,各个失重阶段的起始和终止温度都向高温一侧轻微移动,失重率增大。升温速率越大,温度滞后现象越严重。

(3) PVC 在空气气氛中的热解比在 N₂ 气氛下复杂,且在空气气氛中热解更容易。

(4) 随着氧体积分数的增加,PVC 的 TG 曲线向左移动,热解进程加快,初始分解温度升高,热解变得容易。

参考文献

[1] Thibert E, Gautier B. Combustion of an electrical cable insulation: Thermal study and modelling at EDF[J]. Polymer Degradation and Stability, 1999(3):585-593.

[2] 黄淑贞. 浅谈防火电缆的类别、特性与试验[J]. 消防科学与技术, 2001(5):47-48.

[3] 于娟,章明川,沈轶,等. 生物质热解特性的热重分析[J]. 上海交通大学学报, 2002(10):1475-1477.

[4] 胡建国. 火灾物证分析[M]. 北京:警官教育出版社, 1999:107-120.

[5] 孙毓庆. 仪器分析选论[M]. 北京:科学出版社, 2005:404-414.

STUDY ON PYROLYSIS CHARACTERISTICS OF INSULATIVE PVC MATERIAL
USED FOR FIRE RETARDANT CABLE

Gao Yaping

(Department of Fire Protection Engineering, Chinese People's Armed Police Force Academy, Langfang 065000, China)

ABSTRACT The insulative PVC material used for fire retardant cable is studied by thermogravimetric analysis technology. The pyrolysis characteristics of sample in different heating speed and different ambience are experimented. The results show that the mass loss rate of the sample increases from 58.987% to 59.519% and the initial analytic temperature increases from 320.08℃ to 337.09℃ when the heating speed increases from 5℃/min to 15℃/min. Compared with the nitrogen condition, the first step of pyrolysis is later, with big temperature span, more complex pyrolysis process and more mass loss rate in air condition. As the oxygen volume fraction in-

creasing, the pyrolysis process is accelerated, correspondingly the DTG agravic peak moves ahead, the peak value increases and the re-main quantity minishes.

KEYWORDS fire retardant cable, PVC, pyrolysis, thermogravimetric analysis

高性能脲醛输送机托辊问世

一种广泛使用于化工、矿山等众多行业输送机的高性能 KZDT 型脲醛托辊,最近在河北冀州市宏宇输送机械厂开发成功。该产品采用脲醛树脂为主要原料,具有物理性能好、阻燃抗静电、摩擦阻力小、耐腐蚀、质量轻、使用寿命长等特点。其拉伸强度和冲击强度分别达到 40 MPa 和 22 kJ/m²,使用寿命达 2 万 h 以上,不仅胶带寿命可延长 1/3 以上,而且运行中的节电效果明显,降低了生产成本。通过特殊工艺设计,使其密封性能提高,可长期在潮湿、灰尘等恶劣条件下运行。目前,该公司已建成年产 20 万支脲醛托辊的生产线,并开发出直径 89 ~159 mm 的多规格产品,受到用户认可。

(双林)

废旧塑料合成高级新型塑料

《新西兰先驱报》报道,奥克兰大学高级合成材料研究中心成功将两种廉价废旧塑料合成成为一种高级新型塑料。

他们用废旧的聚乙烯塑料牛奶瓶和 PET 可乐瓶合成了一种新的塑料。试验证明,这种新型塑料的性能明显优于两种原材料,比任何一种原材料的硬度都大,而且阻隔氧气的效果提高了 2 ~3 倍,非常适合用作食品的包装材料。该研究中心还发现,加入合适的添加剂后,这种新型塑料的电磁屏蔽功能大大增强,是电子产品理想的包装材料。更有意义的是,这种新材料可回收循环使用几次而性能不会降低。目前,这种新型塑料的生产设备也已由该中心设计制作完成,日产能达几百米。这种新型塑料主要是因为两种原材料具有不同的、相差至少 40℃ 的熔点。当牛奶瓶和可乐瓶在一起熔化时,具有较高熔点的 PET 就形成了直径达到微米甚至纳米级的微小纤维,这些小纤维均匀地分布在新材料中,大大提高了强度和硬度。目前这种新型塑料正在申请专利,并处在商业化筹备阶段。

(中化网)

雅宝公司推出一种新型高纯度十溴二苯醚阻燃剂

雅宝公司已经开发并正在商业化 Saytex 102HP 阻燃剂,这是一种新型高纯度十溴二苯醚。目前,有关这种高纯度产品及制作工艺的专利申请正在审批中。

这种新产品的设计目的是帮助雅宝客户及其下游用户满足最严格的欧盟 RoHS 指令以及欧盟有关多溴二苯醚使用的决定。雅宝公司将与其客户合作,以实现 Saytex 102HP 阻燃剂使用效率的最大化,同时将排放降至最低。

雅宝公司的阻燃剂可帮助提高材料的防火性,如电子设备和电设备的外壳、电路板和连接器中的聚合材料;家具和汽车中的辅助泡沫材料;电线和电缆;天花板、硬质绝缘泡沫、粘合剂、涂料及其它建筑材料。

(工塑网)

艾佩斯公司推出 V-0 级尼龙混合物

最近,新加坡艾佩斯塑料有限公司(SPC)宣布,该公司

向电气电子配件注塑成型厂商提供 4 种 Beetle 尼龙混合物,不仅能满足严格的阻燃要求,而且能满足一系列性能和符合法规指令方面的许多其它要求。SPC 公司将在 2007 年中国国际橡塑展上展出这些化合物。

这 4 种混合物具有综合的力学、热学、电力特性,适用于电气开关、线槽、插塞、连接器、接线端子和绕线管等领域。所有产品都可提供本色、黑色及各种客户指定颜色。这些混合物是:①Beetle 133 GVH: 尼龙 66, 含 30% 的玻璃纤维, 含卤阻燃。②Beetle 182: 尼龙 66, 无卤。③Beetle 233 GVH: 尼龙 6, 含 33% 的玻璃纤维, 含卤阻燃。④Beetle 282: 尼龙 6, 无卤。

(工塑网)

CNP 公司推出无卤无磷阻燃尼龙配混料

为了满足和适应欧盟即将公布和实施的关于废弃塑料制品处理新法规的要求,美国 CNP 工程塑料公司推出一种新的阻燃尼龙(PA)配混料系列 Starflam XGen, 它是 PA6、PA66 和 PA6/PA66 为基础树脂的改性料,6 个 Starflam XGen 牌号含 20% ~40% 的短玻璃纤维和无卤、无磷阻燃剂,具有很高的阻燃性、力学强度及耐漏电起痕指数,着色性好,密度小。经测试,厚 0.8 mm 试样的阻燃性达到以前只有添加含溴阻燃剂才能达到的 UL 94V-0 级;弯曲弹性模量最高值可达 12.5 GPa, 拉伸强度最高值为 170 MPa, 并有良好的冲击强度;耐漏电起痕指数高达 600 V, 易着色和激光印刷,密度为 1.36 ~1.58 g/cm³, 低于含溴和含磷阻燃 PA 配混料的密度。

(工塑网)

中空吹塑机在重庆诞生

重庆工商大学最近成功研制出国内首台数字型坯程控器,并实现产业化。这一科研成果有望结束国产中空吹塑机核心部件——数字型坯程控器全部依赖进口的现状。

据重庆市科委高新技术发展及产业化处介绍,中空吹塑机是生产油箱、油管等中空塑料产品的设备,广泛应用于石油、天然气等管道运输制造业。目前,国内中空吹塑机年产量已近万台,但其核心部件数字型坯程控器长期全部依赖进口,造成国产中空吹塑机产品成本高、附加值低、维护困难等问题。目前,该产品已通过企业测试并使用,产生了较好的经济效益。

(中塑信息)

日本利用微生物成功研制出超高性能新型塑料

日本东京大学农学生命科学系堀之内末教授等成功地以微生物为原料研制出一种超高性能的新型塑料。他们利用存在于土壤中的一种微生物(放线菌的一种)作为主要原料,制成了 3-氨基 4-羟基苯甲酸(3,4-AHBA)这一化合物,合成反应中仅使用了两种新型酶,再以这种化合物聚合成塑料,该塑料比以前的产品在耐热性等方面有很大突破。

(中色母网)