http://pmse.scu.edu.cn

乙二胺磷酸盐及硅氧烷阻燃高密度聚乙烯/三元乙丙橡胶弹性体及作用机理

项赛飞[1], 吴郑前[2], 吴金康[2], 张 艳[2], 贺锡挺[1], 应建波[1], 曹贞虎[3]
(1. 宁波聚泰新材料科技有限公司, 浙江 宁波 315137; 2. 浙大宁波理工学院 材料科学与工程学院, 浙江 宁波 315100;
3. 生阳新材料科技(宁波)有限公司, 浙江 宁波 315203)

摘要:为提升高密度聚乙烯/三元乙丙橡胶(HDPE/EPDM)交联弹性体的阻燃性能,以乙二胺磷酸盐(EDAP)和乙烯基三甲氧基硅烷为阻燃剂,构建了磷-硅协同阻燃体系 HDPE/EPDM/25EDAP/1Vsi。通过热重分析、极限氧指数、垂直燃烧测试、锥形量热、拉伸及体积电阻率测试等手段,研究了该体系对 HDPE/EPDM 材料热稳定性、阻燃性能、力学及绝缘性能的影响,并从气相和固相角度探讨了阻燃机理。结果表明,与 HDPE/EPDM 相比,HDPE/EPDM/25EDAP/1VSi 不仅热稳定性提高,且 LOI 值提高到 23.0%,达到 UL94 V-0 级,热释放速率峰值(pHRR)和总热释放量(THR)分别降低了 42.5%和 22.0%。从阻燃机理看,固相中,磷-硅结构协同提高了残炭的抗氧化能力,促进了成炭;气相中,热解产生的含磷自由基和氨气能抑制燃烧。力学性能方面,HDPE/EPDM/25EDAP/1VSi 的拉伸强度和断裂伸长率比 HDPE/EPDM 分别提高了 4.8%和 80.5%,体积电阻率增加 19.8%。该磷-硅协同阻燃体系在电线电缆用绝缘及护套材料领域具有良好应用潜力。

关键词:弹性体;高密度聚乙烯;三元乙丙橡胶;阻燃;增韧
中图分类号:TQ334 **文献识别码**:A **文章编号**:1000-7555(2026)05-0120-09

电线电缆用绝缘材料及护套材料大多采用交联型弹性体,这得益于其轻质、低成本、高电气绝缘性、优异耐腐蚀性及力学性能等显著优势[1~4]。为实现性能的均衡优化,实际应用中通常采用 2 种或多种材料共混体系。其中,由高密度聚乙烯(HDPE)与三元乙丙橡胶(EPDM)构成的共混交联体系是电线电缆护套常用的聚烯烃材料之一。HDPE 虽然具有良好的可加工性、热和力学性能及电绝缘性能,但是其耐环境应力开裂性能较差;EPDM 耐高温性能突出,交联后耐热、力学、耐温性能更优。基于这 2 种热塑性树脂和橡胶材料制备的交联热塑性弹性材料兼具 2 种材料的优点,在高温具有可塑性,在常温又具有高弹性,通过比例变化可对材料性能进行调控,在电线电缆材料领域获得应用[5]。然而,HDPE 和 EPDM 均属于易燃材料,不仅具有较快的燃烧速度,而且滴落严重,有引发火灾的潜在危险[6,7]。因此,需要进行阻燃以保障电线电缆的火安全性。

随着环保意识的增强,采用无卤、低毒的膨胀型阻燃体系对弹性体材料阻燃成为研究热点,但该阻燃体系高添加量(>30%)时往往会严重影响复合材料的力学性能。齐磊杰等[8]采用改性聚磷酸铵(MAPP)与木质素(Lig)用于 HDPE 电缆料的制备,当 MAPP/Lig 质量分数为 30%时,HDPE 复合材料达到垂直燃烧 V-1 等级,但拉伸强度和断裂伸长率分别降低了约 51%和 69%。薛磊等[9]采用膨胀型阻燃剂 IFR 和膨胀石墨为阻燃剂进行 EPDM/白炭黑

doi: 10.16865/j.cnki.1000-7555.2026.0066
收稿日期: 2025-04-29
基金项目: “科创甬江 2035”重点研发计划国际科技合作项目(2024H020)
通讯联系人: 张艳, 主要从事阻燃高分子材料研究, E-mail: zhangyan@nbt.edu.cn

复合体系的阻燃,当总阻燃剂添加量为 40 phr 时,可达到 UL94 V-0 级,但拉伸强度和断裂伸长率分别下降了 35% 和 22%。因此,需要进一步研发针对弹性体材料的高效膨胀型阻燃剂。

乙二胺磷酸盐(EDAP)是一类无卤膨胀型阻燃剂,可通过乙二胺与不同类型的磷酸根反应,获得不同结构的 EDAP,在燃烧过程中可以通过固相和气相机理来发挥阻燃作用[10,11]。Shao 等[12]将乙二胺与聚磷酸铵的磷酸根反应,获得了乙二胺聚磷酸盐,当其质量分数为 40% 时,可使聚丙烯达到 UL94 V-0 级。Xiao 等[13]采用乙二胺与磷酸的反应产物,将其按照 8% 的质量分数与 2% 硼酸锌一起加入到聚丁二酸丁二醇酯中,发现阻燃材料的最高热释放峰值(pHRR)降低了约 57%,且其拉伸强度仅降低了约 15%。基于以上分析,这种乙二胺磷酸盐型阻燃剂可在不同的材料基体中发挥阻燃作用。然而,EDAP 在 HDPE/EPDM 共混交联体系中的阻燃效果还未见相关研究。鉴于 HDPE/EPDM 交联弹性体材料的阻燃和力学性能要求,本文采用 EDAP 为主要阻燃剂,以乙烯基三甲氧硅烷与 EDAP 形成的磷-硅协同体系对 HDPE/EPDM 材料进行阻燃,发现该体系在低添加量下(25 phr)即可使基体达到 UL94 V-0 级,并通过气相、固相产物分析对其阻燃机理进行了详细讨论。在力学和绝缘性能方面,该阻燃体系还能增强增韧 HDPE/EPDM 材料,明显提高材料的体积电阻率,在电线电缆用绝缘材料及护套材料领域表现出较好的应用潜力。

1　实验部分

1.1　主要试剂

HDPE:牌号 HPA 020HD5,融指为 9 g/10 min(190 ℃,21.6 kg),美国凯克森美孚公司;EPDM:牌号 IP4640,乙烯质量分数为 55.0%,丙烯质量分数为 40.0%,ENB 质量分数为 5.0%,美国陶氏化学公司;EDAP:由甲氧基磷酸(≥40%)、磷酸(≥50%)及亚磷酸(3%~10%)组成的混合物与乙二胺按照摩尔比 1∶1 反应制得,P 约 19.5%,N 约 17.5%,分解温度为 200~210 ℃,宁波普多维克科技发展有限责任公司;乙烯基三甲氧基硅烷(纯度 98%)、抗氧剂 1010(纯度≥98%):麦克林化学试剂公司;过氧化二异丙苯(DCP):化学纯,国药集团化学试剂有限公司。

1.2　实验过程

根据 Tab.1 中的配方,将 HDPE、EPDM、抗氧剂 1010、EDAP、乙烯基三甲氧基硅烷等物料采用转矩流变仪(哈尔滨哈普电气技术有限公司)在 150 ℃塑化 10 min,转子转速为 60 r/min。随后,降低流变仪温度到 100 ℃,加入 DCP,继续混合 3 min。将混炼所得阻燃 HDPE/EVA 复合材料裁切为粒料,再采用

Tab. 1　Formula of HDPE/EPDM and its flame retardant composites

	HDPE/EPDM	HDPE/EPDM/25EDAP	HDPE/EPDM/25EDAP/1VSi
HDPE	60	60	60
EPDM	40	40	40
Antioxidant 1010	0.3	0.3	0.3
DCP	1.2	1.2	1.2
EDAP		25	25
Vinyltrimethoxysilane			1

硫化设备(YLJ-HP300,合肥科晶材料技术有限公司),利用不同模具制备测试样条。模压条件为:150 ℃,30 MPa 压力下硫化 5 min 后,升温至 170 ℃继续硫化 5 min。硫化过程结束后,将模具冷却至 10 MPa 以下的环境温度,然后将材料进行裁切,用于后续性能评估。

1.3　测试与表征

1.3.1　氧指数测试:根据标准 ISO 4589,使用氧指数测试仪(LOI,JF-5,北京中航时代仪器设备有限公司)测试极限氧指数数据,样品尺寸为 150 mm×6 mm×3 mm。

1.3.2　垂直燃烧等级测试:在垂直燃烧测试仪(UL-

94,CZF-5,北京中航时代仪器设备有限公司)上进行垂直燃烧测试,样品尺寸为 127 mm×12.7 mm×3 mm,根据标准 ASTM D3801 确定 UL-94 等级。

1.3.3 锥形量热分析:根据标准 ISO 5660,采用锥形量热计(Vouch-6810,苏州阳屹沃尔奇检测技术有限公司)在 35 kW/m^2 的热通量下对样品(100 mm×100 mm×3 mm)进行燃烧试验。

1.3.4 X 射线光电子能谱分析:在配备单色 Al Kα 光源的 Thermo Fisher Scientific Nexsa 光谱仪上对锥形量热仪测试后的残炭进行 X 射线光电子能谱(XPS)分析,用于残炭的元素组成及结构表征。

1.3.5 热稳定性分析:热重分析(TGA)在 NETZSCH STA-2500 仪器(德国)上进行。从室温到 800 ℃,以 20 ℃/min 的加热速率进行,氮气气氛,气体流速为 40 mL/min。

1.3.6 热失重-红外联用分析:为了表征 HDPE/EPDM 及其阻燃材料气态分解产物结构,采用热失重-红外联用(TG-IR)设备进行测试。其中,以 20 ℃/min 的升温速率和空气气氛测试室温~800 ℃范围内的热失重(TGA 4000,美国,PerkinElmer);红外光谱仪(Spectrum Two,美国,PerkinElmer)用于分析 TGA 测试期间样品热降解产生挥发物的化学结构,其分辨率为 4 cm^{-1},扫描范围是 400~4000 cm^{-1},扫描间隔为 11 s。

1.3.7 体积电阻率测试:在室温用高绝缘电阻仪(宁波瑞科伟业仪器有限公司)按照标准 IEC 60093 进行测量。

1.3.8 力学性能测试:根据国标 GB/T 1040—92,在拉伸试验机(WH-5000,宁波伟恒试验仪器)上以 500 mm/min 的拉伸速度对材料力学性能进行表征。采用哑铃型样条,尺寸为 25 mm×4 mm×2 mm,样品数为 8 根,取其平均值。

2 结果与讨论

2.1 热稳定性分析

HDPE/EPDM 及其阻燃材料的热稳定性通过热失重分析测试。热失重曲线如 Fig.1 所示,初始分解温度($T_{5\%}$)、最大热分解温度(T_{max})、最大热失重速率(Maximum mass loss rate)和 800 ℃时的残余量(Residual mass at 800 ℃)如 Tab.2 所示。

从 Fig.1 和 Tab.2 可以看出,EDAP 与乙烯基三甲氧基硅烷的加入会降低 HDPE/EPDM 的初始分解

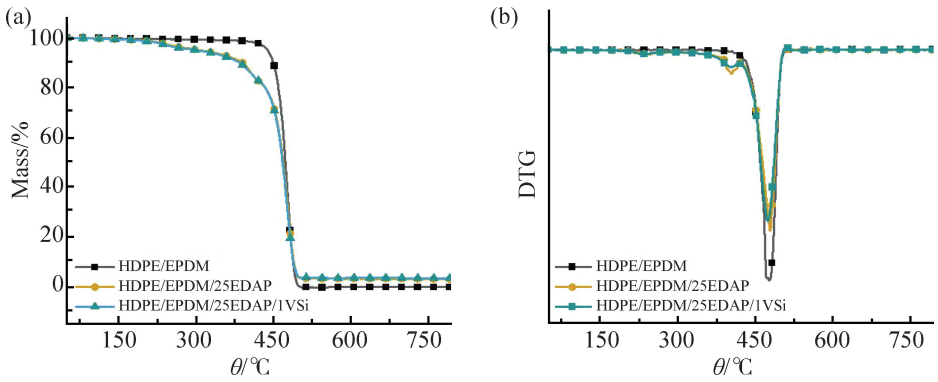


Fig. 1 (a) TGA and (b) DTG curves of HDPE/EPDM and its flame retardant composites

Tab. 2 TGA data of HDPE/EPDM and its flame retardant composites

Samples	$T_{5\%}$/℃	T_{max}/℃	Maximum mass loss rate /(%·min^{-1})	Residual mass at 800 ℃/%
HDPE/EPDM	439	477	59.11	0
HDPE/EPDM/25EDAP	313	479	46.35	2.79
HDPE/EPDM/25EDAP/1VSi	305	474	43.78	3.15

温度。这是因为 EDAP 的初始分解温度约为 225 ℃[14],添加了 EDAP 的 HDPE/EPDM 的阻燃材料会出现分解提前的现象。HDPE/EPDM 及其阻燃材料的主链热降解阶段比较相似,T_{max} 稳定在 474~479 ℃,说明阻燃剂 EDAP 对 HDPE/EPDM 主链的热分解行为影响不大。然而,添加了 EDAP 后,HDPE/EPDM 的最大热分解速率从 59.11 %/min 下降到 46.35 %/min,800 ℃时的残余量也从 0 提升到 2.79%,表明 EPDM 具有一定的成炭能力,而增加的残炭量对材料基体具有积极的热保护作用[13],因此降低了热分解速率。由于乙烯基三甲氧基硅烷分子中的硅烷结构,可促进膨胀阻燃体系的炭化过程[15],HDPE/EPDM/25EDAP/1VSi 的残炭在 800 ℃进一步提高到了 3.15%,最大热分解速率下降到 43.78 %/min。以上数据说明,EDAP 与乙烯基三甲氧基硅烷的复合阻燃体系对 HDPE/EPDM 材料的热稳定性有较好的改善作用。

2.2　阻燃性能

2.2.1　LOI 和 UL-94 分析:HDPE/EPDM 及其阻燃材料的氧指数和垂直燃烧数据如 Fig.2 所示。

由 Fig.2 可知,HDPE/EPDM 的氧指数仅为 18.2%,点燃后剧烈燃烧至夹具,并伴有严重熔滴现象,能够引燃样条下方的脱脂棉,未通过 UL94 评级测试。加入 25 phr EDAP 后,HDPE/EPDM25EDAP 的 LOI 值提高到 22.9%,在垂直燃烧测试中经 2 次点燃,均达到离火自熄的效果,且无熔滴滴落,通过 UL94 V-0 级测试。再加入 1 phr 乙烯基三甲氧基硅烷后,垂直燃烧测试现象与 HDPE/EPDM25EDAP 相似,HDPE/EPDM/25EDAP/1VSi 的氧指数提高到 23.0%,亦能达到 UL94 V-0 级。

2.2.2　锥形量热测试分析:HDPE/EPDM 及其阻燃材料的燃烧行为通过锥形量热测试做进一步研究。热释放速率(HRR)、总热释放量(THR)与燃烧时间(Time)的曲线如 Fig.3 所示,燃烧参数如点燃时间(TTI)、pHRR、THR 和残炭量(Char residue)等如 Tab.3 所示。

从 Fig.3 和 Tab.3 可知,由于阻燃剂提前分解,EDAP 和乙烯基三甲氧基硅烷的加入会导致 TTI 降低,即点燃时间提前。然而,该阻燃体系对 HDPE/EPDM 的热释放行为有明显的抑制作用。未经阻燃改性的 HDPE/EPDM 的 pHRR 和 THR 最高,分别达到 640 kW/m^2 和 528.4 MJ/m^2,这是由于 HDPE/EPDM 主链上高含量碳氢元素,在高温发生剧烈燃烧产生链式反应所致。添加 EDAP 后,HDPE/EPDM/25EDAP 的 pHRR 和 THR 分别降低了 18.3% 和 18.2%,残炭略微增加到 0.45%。增加 1 phr 乙烯基三甲氧基硅烷后,HDPE/EPDM/25EDAP/1VSi 的 pHRR 和 THR 降幅分别达到 42.5% 和 22.0%,明显低于 HDPE/EPDM/25EDAP 的热释放速率,残炭进一步增加到 0.77%。如前所述,EDAP 和乙烯基三甲氧基硅烷的共同作用有利于阻燃体系残炭的增加,因此,可以在一定程度上抑制基体材料的燃烧行为,从而降低 pHRR 和 THR。另一方面,EDAP 在热分解过程中会释放不可燃气体(如 NH_3)和/或含磷物质,不仅能稀释可燃热解产物的浓度[16],而且可通过阻燃体系的气相阻燃作用在基体燃烧过程中发挥阻燃作用。因此,EDAP 和乙烯基三甲氧基硅烷的复合体系能够从气相和固相 2 个方面来提升 HDPE/EPDM 体系的阻燃性能。

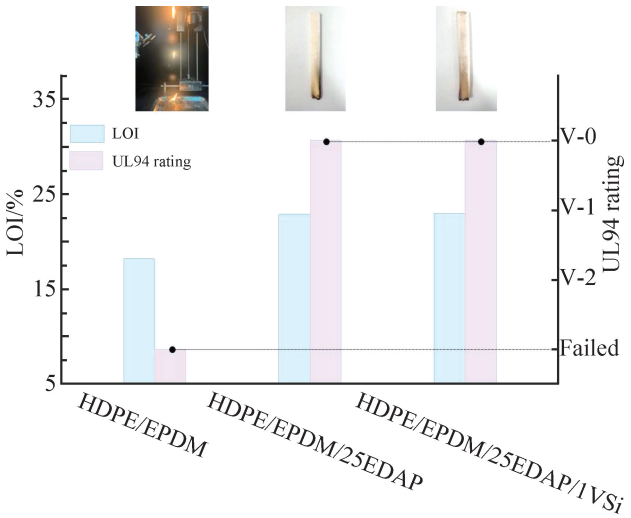


Fig. 2　LOI and UL94 data of HDPE/EPDM and its flame retardant composites

2.3　阻燃机理

2.3.1　固相角度分析:锥形量热测试后残炭的宏观形貌如 Fig.4(a)所示,残炭中元素 XPS 谱图及元素组成见 Fig.4(b),Tab.4 和 Tab.5。

从 Fig.4(a)展示的残炭宏观形貌可知,HDPE/EPDM 燃烧结束后残炭几乎为 0,而 HDPE/EPDM/

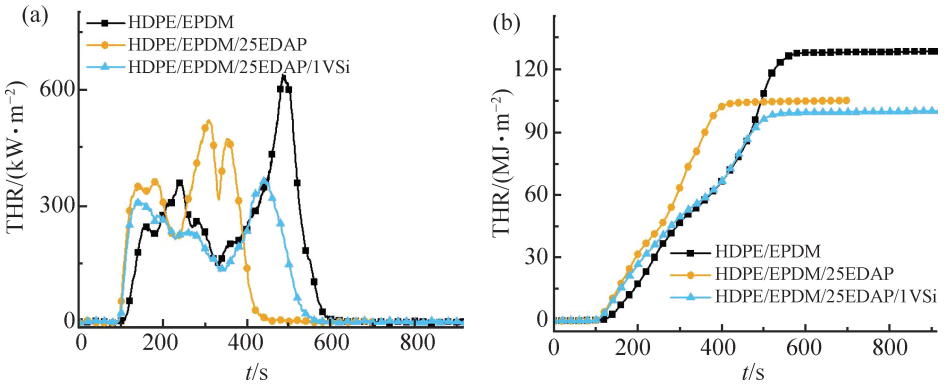


Fig. 3 (a) HRR and (b) THR curves of HDPE/EPDM and its flame retardant composites

Tab. 3 Cone data of HDPE/EPDM and its flame retardant composites

Samples	TTI/s	pHRR/(kW·m^{-2})	THR/(MJ·m^{-2})	Char residue/%
HDPE/EPDM	101	640	128.4	0.00
HDPE/EPDM/25EDAP	87	523	105.0	0.45
HDPE/EPDM/25EDAP/1VSi	93	368	100.1	0.77

25EDAP 和 HDPE/EPDM/25EDAP/1VSi 可形成非连续性的块状残炭。Fig.4(b_1),Fig.4(c_1)和 Tab.5 展示了未被氧化的炭结构 C—C / C—H 和氧化了的炭结构 C—O / C═O 等 XPS 精细谱图及含量,将氧化与未氧化的炭结构含量比值(用 Cox/Ca(%)表示)进行对比分析。发现 HDPE/EPDM/25EDAP/1VSi 残炭 Cox/Ca 值(87.28%)高于 HDPE/EPDM/25EDAP(76.65%),说明 HDPE/EPDM/25EDAP/1VSi 残炭的抗氧化能力更强[17,18]。结合 Fig.4(b_2)和 Tab.4 的 XPS 数据分析,HDPE/EPDM/25EDAP 残炭中磷含量达到 13.10%,在 134.2 eV 处的峰属于 P—O—C 结构,表明 EPDM 中的磷酸盐结构在凝固相发挥了其酸源作用,促进 HDPE/EPDM 碳链脱水、酯化并最终成炭[19]。对于 HDPE/EPDM/25EDAP/1VSi 残炭,其磷含量进一步提高到 14.89%,这是因为除了 EDAP 在残炭中形成了含磷结构以外,乙烯基三甲氧基硅烷的存在也有助于将含磷物质保留在残炭中,该点可以通过 Si 的 XPS 精细谱图得到证明。Fig.4(c_3)表明,在 102.5 eV,103.5 eV 和 105.1 eV 处出现了 Si—O—C , Si—O—P 和 SiO_2 的峰,结合 Tab.5 的 Si 精细谱分析,残炭中 Si—O—C 和 Si—O—P 的结构形式占残炭中含硅结构的 67.8%,说明 HDPE/EPDM/25EDAP/1VSi 在燃烧过程中,硅烷结构与 EDAP 共同参与了成炭过程。综合以上分析可知,磷-硅结构共同参与更能提高残炭的抗氧化能力,这对于降低燃烧过程中的热释放速率是有利的。

2.3.2 气相角度分析:对于 HDPE/EPDM/25EDAP 和 HDPE/EPDM/25EDAP/1VSi 体系,燃烧后产生的残炭量均比较低,对降低 pHRR 和 THR 的贡献有限,因此,在空气氛围中做了热重-红外联用分析,从气相角度进一步分析其阻燃机理,如 Fig.5 所示。

根据 Fig.5 可知,HDPE/EPDM 及其阻燃材料在空气氛围中的主要热分解产物相似,包括碳氢化合物(2800~3000 cm^{-1})、二氧化碳(2300~2400 cm^{-1})、芳香烃或不饱和化合物(1415 ~ 1538 cm^{-1})等。HDPE/EPDM/25EDAP 的红外谱图(Fig.5(b))出现了氨的吸收峰(965 cm^{-1} 和 931 cm^{-1})[13],说明 EDAP 在热分解时可以产生氨气来稀释易燃气体的浓度,从而降低燃烧速率。除此之外,HDPE/EPDM/25EDAP 和 HDPE/EPDM/25EDAP/1VSi 的气相热解产物红外谱图(Fig.5(b, c))表明,两者在空气氛围中产生了含 2 种氧化态磷 P—O—C (1066 cm^{-1})和 P═O (1176 cm^{-1})的热解产物,这些含磷热解产物

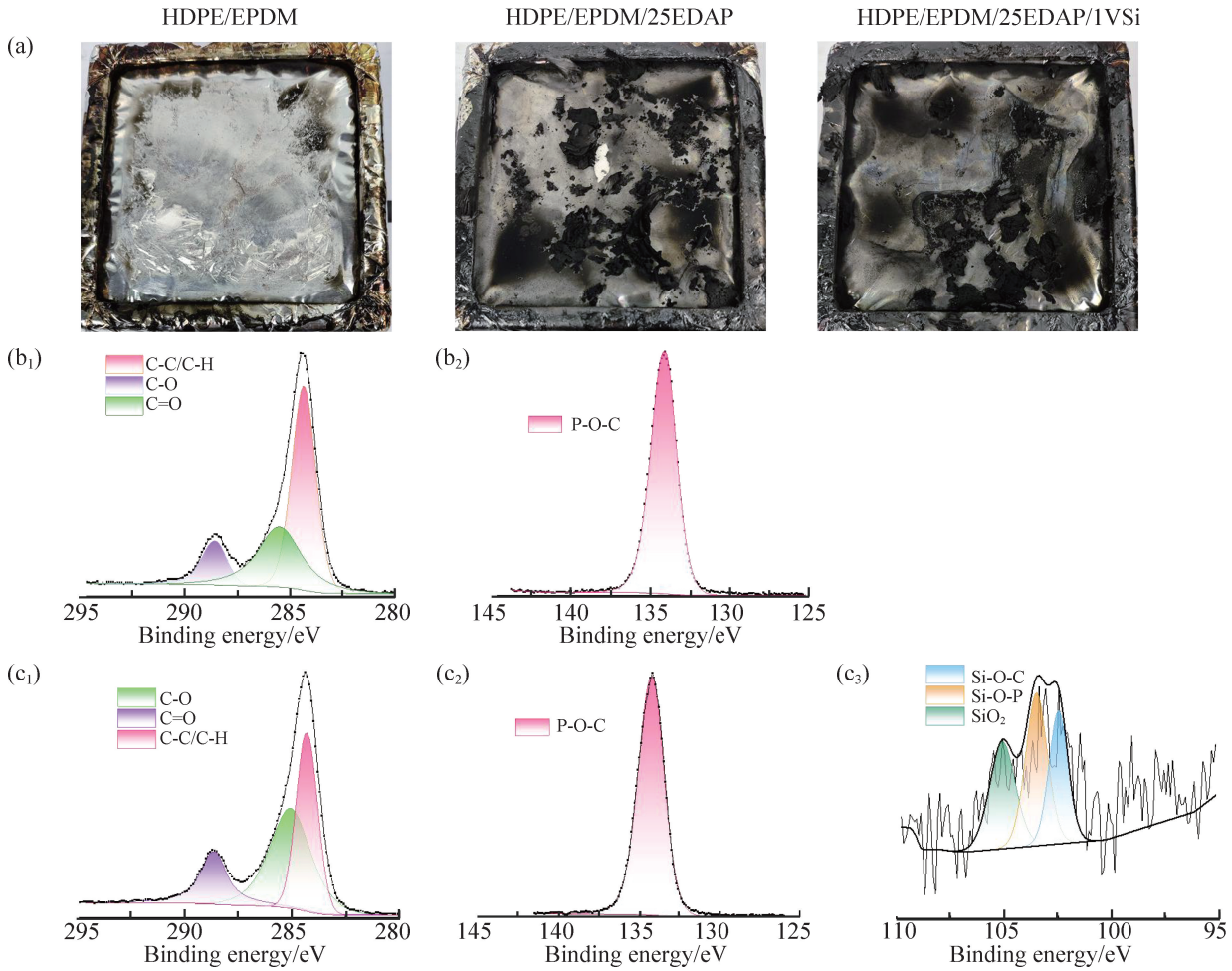


Fig. 4　(a) Digital photos of char after the cone tests; (b_1) C 1s and (b_2) P 2p XPS high-resolution spectra of HDPE/EPDM/25EDAP; (c_1) C 1s, (c_2) P 2p and (c_3) Si XPS high-resolution spectra of HDPE/EPDM/25EDAP/1VSi

Tab. 4　XPS data of char of HDPE/EPDM and its flame retardant composites after cone calorimetry

Samples	C/%	P/%	N/%	O/%	Si/%
HDPE/EPDM/25EDAP	30.33	13.10	1.85	54.72	0
HDPE/EPDM/25EDAP/1VSi	31.23	14.89	1.51	50.17	2.21

Tab. 5　C 1s and Si XPS data of char of HDPE/EVA and its flame retardant composites after cone calorimetry

Sample	C				Si		
	(C/ C—H) /%	C—O /%	C═O /%	Cox/Ca /%	Si—O—C /%	Si—O—P /%	SiO_2 /%
HDPE/EPDM/25EDAP	54.26	32.69	13.04	87.28			
HDPE/EPDM/25EDAP/1VSi	44.68	36.09	19.23	76.65	29.15	38.65	32.21

可以进一步分解为含磷自由基,在捕捉基体热分解　　时所产生的 H·和 HO·自由基中起关键作用[13,20]。

与 HDPE/EPDM/25EDAP 相比，HDPE/EPDM/25EDAP/1VSi 的红外谱图(Fig.5(c))显示，在有氧的空气氛围中发生热分解时产生了更多的含磷气相产物结构。由于燃烧过程是在有氧环境中进行，因此，推断 HDPE/EPDM/25EDAP/1VSi 在空气中燃烧时具有更强的自由基捕捉能力来抑制燃烧过程，这与其在锥形量热测试过程中具有更低的热释放速率结果一致。

2.4 力学及绝缘性能分析

通过拉伸和体积电阻率的测试数据评估阻燃剂对 HDPE/EPDM 材料力学及绝缘性能的影响。从 Fig.6(a)可以看出，与 HDPE/EPDM 相比，添加 25 phr EDAP 的 HDPE/EPDM/25EDAP 的拉伸强度从 18.02 MPa 降低到 15.81 MPa，但断裂伸长率从 543% 提高到 856%。由于 EDAP 与 HDPE/EPDM 多相体系存在界面相容性问题，其不相容特性会引发基体相分离现象，这种微观结构缺陷的生成会在一定程度上降低复合材料宏观力学性能。然而，EDAP 亦可作为刚性粒子引发多重微裂纹和剪切带，从而形成复杂能量耗散网络，吸收更多能量并延缓断裂[20]，因此，HDPE/EPDM/25EDAP 的断裂伸长率有所提升。添加 1 phr 乙烯基三甲氧基硅烷后，HDPE/EPDM/25EDAP/1VSi 的拉伸强度和断裂伸长率比纯 HDPE/EPDM 分别提高了 4.8% 和 80.5%。这是因为，在引发剂 DCP 的作用下，乙烯基三甲氧基硅烷通过自由基接枝反应促使 HDPE/EPDM 共混体系发生共交联，在热加工过程中增加体系黏度和剪切强度，从而在促进 EDAP 分散的同时，改善基体交联网络，提升材料的拉伸强度和断裂伸长率。Fig.6(b)显示了 EDAP 和乙烯基三甲氧基硅烷的加入对 HDPE/EPEM 体积电阻率的影响。HDPE/EPDM/25EDAP/1VSi 的电阻率最高，比 HDPE/EPDM 增加了 19.8%，说明 EDAP 和乙烯基三甲氧基硅烷的加入会提高材料的电绝缘性，有望应用于电线电缆用绝缘及护套材料领域。

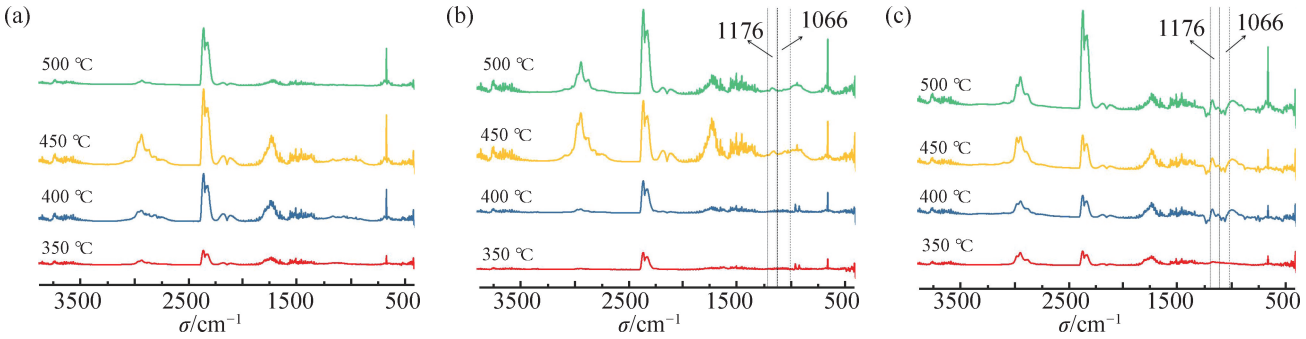


Fig. 5 TG-IR absorbance spectra of pyrolysis gases for (a) HDPE/EPDM, (b) HDPE/EPDM/25EDAP and (c) HDPE/EPDM/25EDAP/1VSi in air

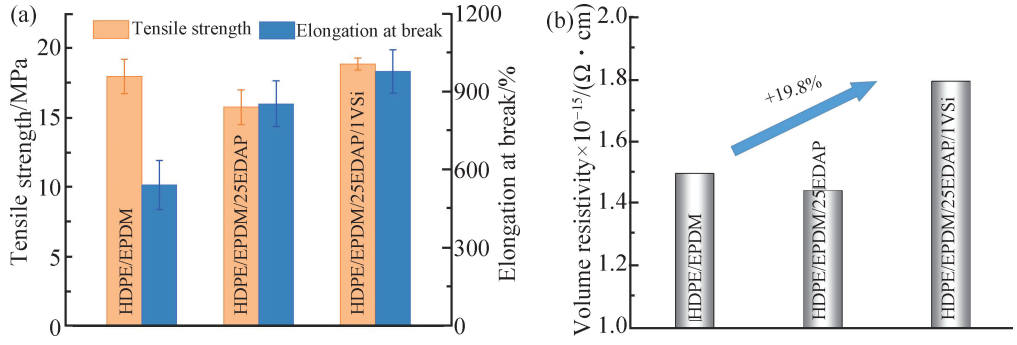


Fig. 6 (a) Tensile properties and (b) volume resistivity of HDPE/EPDM and its flame retardant composites

3 结论

本文系统研究了乙二胺磷酸盐及乙烯基三甲氧基硅烷对 HDPE/EPDM 材料热、阻燃、力学及绝缘性

能等多维度性能的调控作用。结果表明,EDAP 与乙烯基三甲氧基硅烷复合阻燃体系的磷-硅协同作用可有效提高 HDPE/EPDM 基体的成炭能力,并在气相发挥自由基捕捉作用,生成不燃气体来稀释易燃气体的浓度,在气相-凝聚相的协同阻燃机制下,同时提高 HDPE/EPDM/25EDAP/1VSi 体系的热稳定性及阻燃性能。除此之外,乙烯基三甲氧基硅烷的引入还能同步优化 HDPE/EPDM/25EDAP/1VSi 体系的力学与绝缘性能,使其在电缆绝缘护套领域展现出优异的力学强度保持率与介电特性平衡优势,为开发高性能阻燃弹性体材料提供了新思路。

参考文献:

[1] Park S, Kim H R, Kang S Y, *et al*. Effect of electron beam irradiation on properties of EVA/HDPE blends with intumescent flame retardants[J]. Radiation Physics and Chemistry, 2025, 232: 112664.

[2] Yussuf A A, Al S M A, Samuel J, *et al*. Effect of magnesium hydroxide and graphene nanoplatelets on the properties of peroxide cross-linked linear low-density polyethylene nanocomposite[J]. Polymer Engineering and Science, 2023, 63: 4207-4219.

[3] 孟晓凯, 俞华, 芦竹茂, 等. 高压交联聚乙烯电缆缓冲层烧蚀机理[J]. 高分子材料科学与工程, 2024, 41(1): 136-144.
Meng X K, Yu H, Lu Z M, *et al*. Erosion mechanisms of high voltage cross-linked polyethylene cable buffer layers[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2024, 41(1): 136-144.

[4] Karekar A, Pommer R, Prem B, *et al*. NMR-based cross-link densities in EPDM and EPDM/ULDPE blend materials and correlation with mechanical properties[J]. Macromolecular Materials and Engineering, 2022, 307: 2100968.

[5] 张凯. 功能型 HDPE/EPDM TPV 的结构与性能[D]. 青岛: 青岛科技大学, 2017.
Zhang K. Structure and performance of functional HDPE/EPDM TPV[D]. Qingdao: Qingdao University of Science and Technology, 2017.

[6] Cao Z H, Zhan Y, Zhao L P, *et al*. Improving the flame retardancy and mechanical properties of high-density polyethylene-g-maleic anhydride with a novel organic metal phosphonate[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2012, 102: 154-160.

[7] 李嵩, 李恒荣, 庞松, 等. 海泡石膨胀阻燃体系对三元乙丙橡胶阻燃抑烟性能的影响[J]. 弹性体, 2024, 34(4): 75-81.
Li S, Li H R, Pang S, *et al*. Effect of sepiolite intumescent flame retardant system on flame retardant and smoke suppression properties of EPDM[J]. China Elastomerics, 2024, 34(4): 75-81.

[8] 齐磊杰, 冯希波, 李岩, 等. 改性聚磷酸铵/木质素对高密度聚乙烯电缆料的性能影响[J]. 高分子材料科学与工程, 2025, 41(1): 70-77.
Qi L J, Feng X B, Li Y, *et al*. Effect of modified ammonium polyphosphate/lignin on properties of high density polyethylene cable materials[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2025, 41(1): 70-77.

[9] 薛磊. 三元乙丙橡胶复合材料的阻燃性能和陶瓷化性能研究[D]. 天津: 天津理工大学, 2020.
Xue L. Flame retardancy and ceramic properties of EPDM rubber composites[D]. Tianjin: Tianjin University of Technology, 2020.

[10] Shao Z, Deng C, Tan Y, *et al*. Flame retardation of polypropylene via a novel intumescent flame retardant: ethylenediamine-modified ammonium polyphosphate[J]. Polymer Degradation and Stability, 2014, 106: 88-96.

[11] Xiao F, Fontaine G, Li K Y, *et al*. Combination effect of zinc borate in intumescent polybutylene succinate systems: study of the carbonaceous structures using solid-state NMR[J]. Polymer Degradation and Stability, 2022, 206: 110192.

[12] Xiao F, Fontaine G, Bourbigot S. Intumescent polybutylene succinate: ethylenediamine phosphate and synergists[J]. Polymer Degradation and Stability, 2021, 192: 109707.

[13] Kruger H J, Focke W W, Mhike W, *et al*. Thermal properties of polyethylene flame retarded with expandable graphite and intumescent fire retardant additives[J]. Fire and Materials, 2017, 41: 573-586.

[14] Liu L H, Zhang H. Aqueous self-assembly of bio-based flame retardants for fire-retardant, smoke-suppressive, and toughened polylactic acid[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2022, 10: 16313-16323.

[15] Wang D, Liu Y, Wang Y, *et al*. Fire retardancy of a reactively extruded intumescent flame retardant polyethylene system enhanced by metal chelates[J]. Polymer Degradation and Stability, 2007, 92: 1592-1598.

[16] Wang X, Song L, Yang H Y. Simultaneous reduction and surface functionalization of graphene oxide with POSS for reducing fire hazards in epoxy composites[J]. Journal of Materials Chemistry, 2012, 22: 22037-22043.

[17] 刘丽红, 张艳, 马畅畅, 等. 硼酸锌/三氧化二锑/可膨胀石墨协同体系阻燃氯丁橡胶及作用机理[J]. 高分子材料科学与工程, 2024, 40(9): 65-73.
Liu L H, Zhang Y, Ma C C, *et al*. Chloroprene rubber flame retarded by zinc borate/antimony trioxide/expandable graphite synergistic system and its mechanism[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2024, 40(9): 65-73.

[18] Xiao F, Fontaine G, Li K Y, *et al*. Solid-state NMR characterization of multi-component intumescent flame retardant

polybutylene succinate formulations[J]. Polymers for Advanced Technologies, 2022, 34: 973-984.

[19] Liu Q L, Chu J H, Xie Y H, *et al*. Novel Si-MXene/PAPP hybrid system for high-performance flame-retardant polypropylene composites[J]. Polymer Degradation and Stability, 2025, 239: 111376.

[20] 庄肖, 种云胜, 王立岩, 等. PPO 增韧生物基 PA56 合金的制备及性能[J]. 塑料, 2024, 53(4): 1-7.
Zhuang X, Zhong Y S, Wang L Y, *et al*. Preparation and properties of PPO toughened bio-based PA56 alloy[J]. Plastics, 2024, 53(4): 1-7.

Ethylene Diamine Phosphate and Siloxane Flame Retarded HDPE/EPDM Blends and Mechanism

Saifei Xiang[1], Zhengqian Wu[2], Jinkang Wu[2], Yan Zhang[2], Xiting He[1], Jianbo Ying[1], Zhenhu Cao[3]

(*1. Ningbo Jutai New Material Science Technology Co., Ltd, Ningbo 315137, China;*
2. School of Materials Science and Engineering, NingboTech University, Ningbo 315100, China;
3. ShengYang New Material Technology (Ningbo) Co., Ltd., Ningbo 315203, China)

ABSTRACT: To enhance the flame retardancy of high-density polyethylene/ethylene propylene diene monomer (HDPE/EPDM) crosslinked elastomers, a phosphorus-silicon synergistic flame retardant system (HDPE/EPDM/25EDAP/1VSi) was constructed using ethylenediamine phosphate (EDAP) and vinyltrimethoxysilane as flame retardants. The effects of this system on thermal stability, flame retardancy, mechanical properties, and electrical insulation of HDPE/EPDM were investigated through thermogravimetric analysis (TGA), limiting oxygen index (LOI), vertical burning test (UL94), cone calorimetry, tensile testing, and volume resistivity measurements. The flame retardant mechanism was explored from both gas-phase and solid-phase perspectives. The results demonstrate that compared to pure HDPE/EPDM, HDPE/EPDM/25EDAP/1VSi exhibits improved thermal stability, with its LOI value increasing to 23.0% and achieving UL94 V-0 rating. The peak heat release rate (pHRR) and total heat release (THR) are reduced by 42.5% and 22.0%, respectively. Mechanistically, in the solid phase, the phosphorus-silicon structure synergistically enhances the antioxidant capacity of char residue and promotes char formation. In the gas phase, phosphorus-containing radicals and ammonia generated during pyrolysis effectively suppress combustion. Regarding mechanical properties, the tensile strength and elongation at break of HDPE/EPDM/25EDAP/1VSi are increased by 4.8% and 80.5%, respectively, compared to HDPE/EPDM, while the volume resistivity is improved by 19.8%. This phosphorus-silicon synergistic flame retardant system demonstrates significant potential for applications in insulation and sheath materials for wires and cables.

Keywords: elastomer; high-density polyethylene; ethylene propylene diene monomer; flame retardant; toughening