

文章编号:1009-038X(2001)05-0500-03

低烟无卤阻燃电缆料的研制

倪忠斌, 陈明清, 杨成, 刘晓亚

(江南大学 化学与材料工程学院, 江苏 无锡 214036)

摘 要:以高密度聚乙烯(HDPE)与乙烯-醋酸乙烯共聚物(EVA)为基体材料,表面改性氢氧化镁为填料,红磷为阻燃剂,通过熔融共混的方法,得到了低烟无卤阻燃电缆料。研究了EVA/HDPE的不同配比、氢氧化镁及红磷的不同用量对材料力学性能和阻燃性能的影响。结果表明,当EVA/HDPE为3:1,表面处理氢氧化镁用量为70份(以树脂100份计),阻燃助剂红磷8份,加工助剂6份时,所得到电缆料的物理机械性能和阻燃性能良好,可满足实际生产的需要。

关键词: 乙烯-醋酸乙烯共聚物;高密度聚乙烯;低烟;无卤;氢氧化镁

中图分类号: O 63

文献标识码: A

Preparation of Low-Fume, Halogenless and Flame-Retardant Cable

NI Zhong-bin, CHEN Ming-qing, YANG Cheng, LIU Xiao-ya

(School of Chemical and Material Engineering, Southern Yangtze University, Wuxi 214036, China)

Abstract: Cable jacket compound was developed on the basis of a lot of experiments and studies on rate of EVA and HDPE, magnesium hydroxide surface treating and dosage, and flame retardant agent. The experiments showed that the rate of EVA and HDPE was 3:1, the dosage of magnesium hydroxide surface treating was 70 pieces, and the dosage of flame retardant agent red phosphor was 8 pieces and curing aid-agent 6 pieces. This kind of compound has good physical mechanical property and excellent flame retardant.

Key words: EVA; HDPE; low-fume; halogenless; magnesium hydroxide

近年来,人们发现火灾事故中的人员致死原因80%以上与材料产生的浓烟和有毒气体有关^[1]。随着我国现代工业的迅速发展,安全防护措施也应越来越完善,在许多大型公共场所,为避免电缆着火造成的二次灾难^[2,3](电缆燃烧时产生大量的烟雾和酸性气体),对专供传输电能和通讯信号使用的电线电缆,不仅要求具有在电缆及周围环境着火时,具有可阻止火焰蔓延等阻燃性能,并能维持电缆继续传输电能和通讯信号,而且在燃烧时还应具

有低发烟量,产生气体腐蚀性低,利于工作人员安全撤离现场的性能,即应使电缆具有无卤、低烟、阻燃等性能。

无卤阻燃材料在燃烧时发烟量少,产生较少或不产生卤化氢气体^[1]。乙烯-醋酸乙烯共聚物(EVA)和高密度聚乙烯(HDPE)燃烧时的发烟量低,产生的气体腐蚀性较低,适合作低烟无卤阻燃电缆料的主体骨架材料。HDPE发烟量比EVA更小,EVA与无机填料相容性比HDPE效果好,两者

收稿日期:2001-07-29; 修订日期:2001-09-13.

作者简介:倪忠斌(1969-),男,江苏启东人,工学学士,助理工程师。

各具优点.本文主要从 EVA 与 HDPE 的不同配比,以及无机填料氢氧化镁的不同用量和填料表面处理、阻燃助剂与加工助剂的使用对性能的影响,来探讨低烟无卤阻燃电缆料的最佳配方.

1 材料与方法

1.1 试验用主要原料

EVA (VA 质量分数 18%), 韩国三星公司提供;HDPE, 牌号 5000S, 扬子石化公司提供;氢氧化镁, 用表面活性剂进行表面处理 after 使用.

1.2 实验仪器与设备

双辊炼塑机, SK-160B, 上海轻化机械厂制;平板硫化机, 0.5 t, 上海第一橡胶机械厂制;拉伸试验机, LJ-10000 N, 承德试验设备总厂制;氧指数测定仪, HC-2, 江苏江宁分析仪器厂制;热空气老化箱, 101A-2, 上海实验仪器总厂制.

1.3 试样制备

将双辊炼塑机升温至 120 ℃ 左右, 在熔融状态

下先将 HDPE、氢氧化镁、EVA 和各种助剂混合均匀, 混一定时间, 出料. 在平板硫化机上分别压成 1 cm 和 3 cm 厚的试样.

1.4 性能测试

抗张强度和断裂伸长率的测试: 材料拉伸特性按 GB/T 1040-92. 氧指数测试: 按 GB/T 2406-93. 样品的尺寸为 100~150 mm×6.5 mm×3 mm.

2 结果与讨论

2.1 EVA 和 HDPE 的不同配比对低烟无卤阻燃电缆料的力学性能的影响

HDPE 力学性能很好, 发烟量很低, 但由于分子是非极性, 与无机填料相容性极差, EVA 拉伸强度比 HDPE 小, 断裂伸长率比 HDPE 大, 而且分子具有极性键, 与无机填料相容性较 HDPE 好. 把 EVA 和 HDPE 进行共混(表 1), 得到力学性能优异而且与无机填料具有良好相容性的骨架材料.

表 1 不同 HDPE/EVA 配比的材料性能

Tab. 1 Material properties at different ratio of HDPE/EVA

材料性能	EVA	EVA/HDPE(3:1)	EVA/HDPE(2:1)	EVA/HDPE(1:1)	HDPE
拉伸强度/MPa	7.3	10.2	12.7	14.3	16.5
断裂伸长率/%	400	368	201	167	130
拉伸强度变化率 ¹⁾ /%	8.4	8.3	7.3	7.6	7.0
断裂伸长率变化率 ¹⁾ /%	-20	-18	-15	-12	-8
氧指数(LOI)	32	31	31	31	29

注: 1) 实验条件采用热空气老化(135 ℃×10 d). 配方: 主体骨架材料为 100 份, 氢氧化镁为 70 份, 红磷 8 份, 抗氧剂 2.5 份, 其他加工助剂 6 份.

电缆料要求有一定的拉伸强度(≥ 10 MPa)和断裂伸长率($\geq 250\%$), 为此, 选择合适的拉伸强度和断裂伸长率骨架材料很重要. 根据表 1 可知 EVA/HDPE 为 3:1 符合要求.

2.2 氢氧化镁阻燃剂用量对 EVA 和 HDPE 体系的拉伸性能和燃烧性能的影响

氢氧化镁的阻燃机理是分解时吸收大量燃烧热, 降低体系的温度, 使材料不易着火; 生成的氧化镁沉积在材料表面, 起隔绝空气的作用; 生成的大量水蒸汽会稀释燃烧区的氧浓度, 同时水蒸汽又会吸收烟雾, 起一定的消烟作用.

由表 2 可知, 体系的氧指数(LOI)随着 $Mg(OH)_2$ 的添加量增加而增加, 若氧指数要达到 30, 则 $Mg(OH)_2$ 的添加量要在 70(phr) 以上. 大量添加 $Mg(OH)_2$ 后, 体系抗张强度和断裂伸长率都下降较

多, 尤其是断裂伸长率, 当 $Mg(OH)_2$ 的添加量在 130(phr) 以上, 其断裂伸长率只有几十个百分点, 难以达到实际使用的要求. 添加氢氧化镁后 EVA-HDPE 的拉伸强度和断裂伸长率下降, 主要原因是随着氢氧化镁用量的增大, 塑料所占的份量下降, 使得试样的形变量减少, 可燃性下降. 氢氧化镁的微粒随其用量的增加, 容易通过表面吸附作用凝聚成一团, 称为附聚体. 在附聚体内部微粒按最紧密堆积方式排列, 且微粒间有气隙, 附聚体表面又被高聚物包裹, 因此附聚体是应力集中体. 要求在制备低烟无卤阻燃电缆料过程中, 须强烈地混合、捏合或辊压, 以破坏和防止附聚体产生, 改善氢氧化镁的分散性能和改变空气含量; 同时要氢氧化镁表面进行处理, 以改善其表面状况.

表2 氢氧化镁用量对 EVA/HDPE 体系性能的影响

Tab.2 The effects of $Mg(OH)_2$ amount on properties of EVA/HDPE system

材料性能	氢氧化镁用量(phr)					
	20	40	70	90	110	130
拉伸强度/MPa	28.3	17.5	10.2	7.6	6.3	5.9
断裂伸长率/%	550	405	368	150	100	53
拉伸强度变化率 ¹⁾ /%	-6.7	-10	-12	-13	-15	
断裂伸长率变化率 ¹⁾ /%	-7	-5	-5	-6	-6	
氧指数(OI)	22	22.5	31	32	32	33

注:1)实验条件采用热空气老化(135℃×10 d)。配方:主体骨架材料为100份,红磷8份,抗氧剂2.5份,其他加工助剂6份。

2.3 表面处理剂对氢氧化镁作用的影响

氢氧化镁表面含有许多羟基(-OH)基团,羟基是一种亲水性基团,而羟基也能与许多其它物质发生缩合反应,可将原有的羟基置换成疏水性的基团,从而可以改善填料与塑料的湿润性,表面处理剂便是改善这一性能的有效物质。表面处理剂的中心原子两侧一般都含有官能团物质,一侧官能团可以与无机填料表面发生吸附作用并与其羟基发生化学反应,另一侧官能团与塑料作用,形成较弱的化学键。这样利用化学物理作用足以将氢氧化镁和EVA-HDPE紧密结合起来,改善了氢氧化镁的分散性,同时也降低了附聚体产生的可能性。

表3 不同表面活性剂处理氢氧化镁对材料性能的影响

Tab.3 The effects of different modified $Mg(OH)_2$ on material properties

材料性能	A-151	A-172	钛酸酯 TC-2	自制	空白
拉伸强度/MPa	8.3	8.5	8.9	10.2	7.6
断裂伸长率/%	350	356	384	368	247
拉伸强度变化率 ¹⁾ /%	8.4	8.3	7.3	7.6	7.0
断裂伸长率变化率 ¹⁾ /%	-20	-18	-15	-12	-8
氧指数(OI)	28	29	31	31	29

注:1)实验条件采用热空气老化(135℃×10 d)。配方:主体骨架材料为100份,氢氧化镁为70份,红磷8份,抗氧剂2.5份,其他加工助剂6份,其中氢氧化镁分别用A-151、A-172、钛酸酯、自制的高分子处理剂处理。

自制表面活性剂是一种相对分子质量在5000左右的高分子分散剂,分子结构中含有两个性能和功能不同的部分,一部分为锚固基团,与氢氧化镁中许多羟基(-OH)基团通过化学作用紧密地结合在一起;另一部分为聚合物链,与主体基料更好地相容。所以自制的表面活性剂处理氢氧化镁的总体性能较好。

2.4 红磷用量对燃烧性能的影响

无卤的磷系阻燃剂主要是指磷酸酯类、多磷酸盐、红磷等,它们主要在凝聚相起阻燃作用,尤其对含氧聚合物阻燃效果明显。磷系阻燃剂在材料燃烧时生成磷酸、偏磷酸、聚偏磷酸等,它们能使聚合物炭化形成炭膜,另外聚偏磷酸呈粘稠状液态膜覆盖于固体可燃物表面,这种固态和液态膜能阻止自由基逸出,又能隔绝空气,从而起到阻燃作用。图1为红磷加入量对电缆料的阻燃性能的影响。

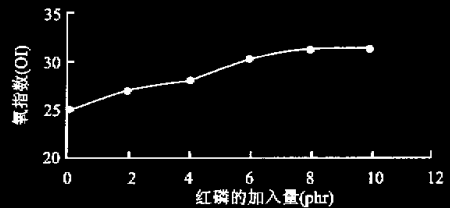


图1 红磷加入量与氧指数的关系

Fig.1 Relation of oxide index with added amount of red-phosphorus

从图1可以得出,红磷的用量在8(phr)时,阻燃效果为最好,如果红磷加入量过多,则会影响体系燃烧的发烟量。

3 结论

1) 低烟无卤阻燃电缆料主体骨架材料以 EVA-HDPE 为最佳;

2) 氢氧化镁填入量的增加可显著提高材料的阻燃性能,却使其力学性能下降,为了能获得符合实际使用要求的无卤阻燃材料,氢氧化镁表面用表面处理剂处理,用量为70(phr)。

3) 阻燃助剂红磷用量为8(phr)最佳。

参考文献:

- [1] 于永忠,吴启鸣. 阻燃材料手册[Z]. 北京:群众出版社,1997. 554.
- [2] 米仁禧,周政类. 膨胀型阻燃聚乙烯的新进展[J]. 塑料开发,1993,20(6):61~66.
- [3] 何云南. ATH 在无卤阻燃聚乙烯电缆料中的应用研究[J]. 高分子材料科学与工程,1992(6):126~130.

(责任编辑:秦和平)