

环保低烟无卤阻燃线缆包覆材料的研制

梁桂兰, 林 军

(桂林国际电线电缆集团有限责任公司, 广西 桂林 541004)

摘要: 研制环保低烟无卤阻燃线缆包覆材料。结果表明: 主体材料为低密度聚乙烯(LDPE)/乙烯-醋酸乙烯共聚物(EVA)/三元乙丙橡胶(EPDM)(共混比36/54/10)体系, 阻燃剂为氢氧化铝/无机填料Create-E/氢氧化镁(并用比60/30/60)体系, 相容剂为EVA接枝马来酸酐(EVA-g-MAH)(用量为8份)的线缆包覆材料物理性能、阻燃性能、电性能和环保性能均达到指标要求, 成品线缆使用性能良好。

关键词: 线缆包覆材料; 环保; 低烟; 无卤; 阻燃; 低密度聚乙烯; 乙烯-醋酸乙烯共聚物; 三元乙丙橡胶

电线电缆行业在国民经济中的地位越来越重要。长期以来, 传统线缆的包覆材料主要为聚氯乙烯(PVC)、氯丁橡胶(CR)、氯磺化聚乙烯(CSM)等含卤素聚合物, 这些材料具有阻燃特性, 能抑制火焰蔓延, 但是其燃烧时会产生大量的氯化氢、一氧化碳等有害气体和浓烟, 火灾事故中人员致死原因80%以上与火灾现场材料燃烧产生的有害气体和浓烟有关。随着科技的进步和人们对环保要求的提高, 线缆包覆材料逐渐向耐高温、高阻燃、低烟、无卤方向发展^[1-5], 近年来聚乙烯(PE)等聚烯烃成为环保线缆包覆材料的优选主体材料。本工作以这类聚合物为主体材料, 研制环保低烟无卤阻燃线缆包覆材料。

1 实验

1.1 主要原材料

乙烯-醋酸乙烯共聚物(EVA), 牌号265, 美国杜邦公司产品; 三元乙丙橡胶(EPDM), 牌号3722, 美国陶氏化学公司产品; 低密度聚乙烯(LDPE), 牌号LDC801YY, 大腾石化公司产品; 相容剂, EVA接枝马来酸酐(EVA-g-MAH), 南京聚星高分子材料有限公司产品; 氢氧化铝, 德国马丁公司产品; 无机填料Create-E,

宁波卡利特新材料有限公司产品; 氢氧化镁, 合肥中科阻燃新材料有限公司产品。

1.2 主要设备与仪器

SK-160B型双辊筒炼塑机, 上海橡胶机械厂产品; XLB-D型平板硫化机, 湖州顺力橡胶机械有限公司产品; XLD-A型电子式拉力试验机, 广材试验仪器有限公司产品; 401B型热空气老化试验箱, 上海试验仪器厂有限公司产品; 氧指数测定仪, 河南瑞奇质检设备研究所产品。

1.3 试样制备

将双辊炼塑机升温至100~120℃, 将LDPE, EVA和EPDM混炼至熔融, 再加入其它助剂, 混炼均匀后薄通出片。

试验在平板硫化机上预热(165~180℃)10 min, 在大于15 MPa下加压硫化5 min, 冷却至室温出模。

1.4 性能测试

拉伸强度和拉伸伸长率测试按照GB/T 1040—2006《塑料拉伸性能的测定》进行, 热空气老化性能测试按照GB/T 2951—2008《电缆和光缆绝缘和护套材料通用试验方法 第12部分: 通用试验方法——热老化试验方法》进行, 氧指数测试按照GB/T 2406—2009《塑料用氧指数法测定燃烧行

为》进行,热变形测试按照GB/T 8815—2008《电线电缆用软聚氯乙烯塑料》进行,介电强度测试按照GB/T 1410—2006《材料体积电阻率和表面电阻率试验方法》进行,冲击脆化温度测试按照GB/T 5470—2008《塑料 冲击法脆化温度的测定》进行,烟密度测试按照GB/T 8323《塑料 烟生成 第2部分:单室法测定烟密度试验方法》进行,卤素气体含量和pH值测试按照GB/T 17650《取自电缆或光缆的材料燃烧时释出气体的试验方法》进行。

2 结果与讨论

2.1 配方设计

2.1.1 主体材料

PE是一种热塑性树脂,应用较多的有密度为 $0.910\sim 0.925\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 的LDPE和密度大于 $0.940\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 的高密度聚乙烯(HDPE)。HDPE具有结晶度高和拉伸强度大等优点,但对加工温度要求比较高。LDPE的电绝缘性能和物理性能良好,发烟量小,但分子为非极性,与无机填料难以相容。而EVA的拉伸强度小于LDPE,但拉断伸长率大于LDPE,分子具有极性,与无机填料相容性较好。LDPE/EVA共混可以发挥各自的优点。不同共混比LDPE/EVA材料的物理性能见表1。

表1 不同共混比LDPE/EVA材料的物理性能

项 目	LDPE/EVA共混比				
	80/20	60/40	50/50	40/60	20/80
邵尔A型硬度/度	95	93	92	92	91
100%定伸应力/MPa	11.6	11.9	11.8	11.7	10.9
拉伸强度/MPa	13.5	12.9	12.6	12.5	11.5
拉断伸长率/%	100	125	135	172	205

注:配方为LDPE/EVA, 100; 氢氧化铝, 150; 相容剂 EVA-g-MAH, 10; 抗氧剂, 0.5; 其它, 9.5。

从表1可以看出,随着EVA用量增大,LDPE/EVA材料拉伸强度减小,拉断伸长率增大。总的来看,当LDPE/EVA共混比为40/60时,LDPE/EVA材料的物理性能较好。

EPDM是乙烯、丙烯和非共轭二烯烃的三元共

聚物,分子结构完全饱和,具有优异的耐臭氧老化性能、耐化学腐蚀性能和耐高温性能。EPDM广泛用于耐热输送带、电线电缆、防腐衬里和塑料改性等领域。本工作在LDPE/EVA共混基础上加入EPDM,以提高材料的性能。LDPE/EVA/EPDM共混比对材料物理性能的影响见表2。

表2 LDPE/EVA/EPDM共混比对材料物理性能的影响

项 目	LDPE/EVA/EPDM共混比			
	40/60/0	38/57/5	36/54/10	34/51/15
邵尔A型硬度/度	95	93	92	91
100%定伸应力/MPa	11.8	11.5	11.4	10.4
拉伸强度/MPa	11.7	12.2	12.5	11.6
拉断伸长率/%	165	170	187	188
100℃×168h热空气老化后				
拉伸强度变化率/%	+4	+2	+5	+7
拉断伸长率变化率/%	-23	-13	-9	-17

注:同表1。

从表2可以看出,随着EPDM用量增大,LDPE/EVA/EPDM材料老化后拉伸强度变化率和拉断伸长率变化率的绝对值均先减小后增大。总的来看,LDPE/EVA/EPDM共混比为36/54/10时,线缆包覆材料的物理性能和耐热老化性能较好。

2.1.2 阻燃剂

氢氧化铝和氢氧化镁是线缆包覆材料较常用的阻燃剂,在高温下分解,生成金属氧化物并释放出水。一方面金属氧化物在材料表面形成致密的保护层,有效保护易燃的高分子材料,另一方面释放出来的水可以稀释空气中的氧浓度从而起到阻燃效果。材料的阻燃性能可以用氧指数来表征,氧指数是指在规定条件下,材料在氧气和氮气混合气中,进行有焰燃烧所需的最低氧浓度,以氧所占的体积百分数表示,氧指数高表示材料不易燃烧。根据前期试验,无机填料总用量选择为150份。氢氧化铝/氢氧化镁并用比对材料性能的影响见表3。

从表3可以看出,随着氢氧化镁用量增大,材料的拉伸强度和拉断伸长率呈增大趋势,当氢氧

表3 氢氧化铝/氢氧化镁并用比对材料性能的影响

项 目	氢氧化铝/氢氧化镁并用比				
	110/40	100/50	90/60	80/70	70/80
邵尔A型硬度/度	93	92	93	92	92
100%定伸应力/MPa	11.23	11.30	11.34	11.19	11.42
拉伸强度/MPa	12.5	12.4	12.8	12.5	12.7
拉断伸长率/%	150	165	170	173	172
氧指数/%	32	33	35	32	32

注：配方为LDPE/EVA/EPDM（共混比36/54/10）100；氢氧化铝/氢氧化镁，150；相容剂EVA-g-MAH，10；抗氧剂，0.5；其它，9.5。

化镁用量为60份时，氧指数较高。总的来看，90份氢氧化铝和60份氢氧化镁并用，可以得到物理性能和阻燃性能优异的线缆包覆材料。

除氢氧化铝和氢氧化镁以外，其它环保、高性能阻燃剂的研究一直在进行中，无机填料Create-E就是其中一种。无机填料Create-E的原料是富含二氧化硅和三氧化二铝的天然矿物粘土，该粘土最基本的微观结构单元为厚度仅6~10 nm的磷片。将该粘土超细研磨和改性后制得表面具有偶联活性、粒径约10 μm 的无机填料Create-E。无机填料Create-E具有纳米尺寸效应，在分子聚合物中有良好的分散性能、加工性能和补强性能，还能赋予橡塑制品稳定的耐化学腐蚀性能、阻燃性能和电绝缘性能。无机填料Create-E的理化性质见表4。

表4 无机填料Create-E的理化性质

项 目	测试值	测试标准
二氧化硅含量/%	≥ 70	GB/T 14506.1
三氧化二铝含量/%	≥ 20	GB/T 14506.4
水分含量/%	≤ 0.7	GB/T 2007.6—1987
650 $^{\circ}\text{C}$ 灼烧减量/%	≤ 7	GB/T 23951—2009
pH值	7~8	GB/T 12496.7—1999
白度	≥ 80	GB/T 23774—2009
粒径/ μm	8~12	
吸油值/[$\text{g} \cdot (100\text{g})^{-1}$]	30~50	GB/T 3780.4—2008
密度/($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	0.6~0.9	GB/T 4472—1984
40 μm 筛余物/($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	≤ 60	GB/T 3780.21—2006

本工作选择价格低廉的无机填料Create-E部分替代氢氧化铝作为阻燃剂，试验结果见表5。

表5 无机填料Create-E部分替代氢氧化铝
对材料性能的影响

项 目	氢氧化铝/无机填料Create-E/氢氧化镁 并用比			
	90/0/60	70/20/60	60/30/60	50/40/60
邵尔A型硬度/度	92	93	92	92
100%定伸应力/MPa	11.4	11.4	11.3	11.4
拉伸强度/MPa	12.8	13.7	13.2	13.6
拉断伸长率/%	170	167	172	150
氧指数/%	35	34	34	32

注：配方为LDPE/EVA/EPDM（共混比36/54/10），100；氢氧化铝/无机填料Create-E/氢氧化镁，150；相容剂EVA-g-MAH，10；抗氧剂，0.5；其它，9.5。

从表5可以看出：无机填料Create-E用量为30份与氢氧化铝用量为90份的材料物理性能和阻燃性能接近；无机填料Create-E用量为40份时材料拉伸强度较大，拉断伸长率明显减小，氧指数略下降。总的来看，用30份无机填料Create-E等量替代氢氧化铝，线缆包覆材料的物理性能和阻燃性能较好，原材料成本降低。

2.1.3 相容剂

作为阻燃剂的氢氧化铝和氢氧化镁与PE相容性差，很难均匀分散，需要添加相容剂才能改善其分散性。相容剂EVA-g-MAH用量对材料性能的影响见表6。

表6 相容剂EVA-g-MAH用量对材料性能的影响

项 目	相容剂用量/份				
	0	3	6	8	10
邵尔A型硬度/度	92	93	93	92	90
100%定伸应力/MPa	9.4	10.1	10.2	10.6	10.8
拉伸强度/MPa	10.9	11.2	11.5	12.2	12.3
拉断伸长率/%	150	165	177	180	192
氧指数/%	35	35	34.8	35	34.2

注：配方为LDPE/EVA/EPDM（共混比36/54/10），100；氢氧化铝/无机填料Create-E/氢氧化镁（并用比60/30/60），150；相容剂EVA-g-MAH，变量；抗氧剂，0.5；其它，9.5。

从表6可以看出,随着相容剂EVA-g-MAH用量增大,材料的100%定伸应力、拉伸强度和拉断伸长率明显提高,硬度和氧指数变化不大。总的来看,当相容剂EVA-g-MAH用量为8份时,线缆包覆材料的物理性能和阻燃性能较好。

2.1.4 配方

最后确定的环保低烟无卤阻燃线缆包覆材料的配方为:LDPE, 36; EVA, 54; EPDM, 10; 氢氧化铝, 60; 无机填料Create-E, 30; 氢氧化镁, 60; 相容剂EVA-g-MAH, 8; 其它, 10。

2.2 材料性能

按本工作配方制备的环保低烟无卤阻燃线缆包覆材料性能见表7。

表7 环保低烟无卤阻燃线缆包覆材料的性能

项 目	测试值	指标 ¹⁾
邵尔A型硬度/度	93	
100%定伸应力/MPa	11.7	
拉伸强度/MPa	12.8	≥9
拉断伸长率/%	171	≥150
100 ℃ × 168 h热空气老化后		
拉伸强度变化率/%	+5	± 30
拉断伸长率变化率/%	-9	± 30
30个试样中冲击脆化(-25 ℃)破裂试样数量/个	0	≤15
pH值	5.3	≥4.3
氧指数/%	34	≥30
介电强度/(mV · m ⁻¹)	36	≥20
烟密度		
无焰	158	≤250
有焰	53	≤100

注: 1) JB/T 10707—2007《热塑性无卤低烟阻燃电缆料》。

从表7可以看出,环保低烟无卤阻燃线缆包覆材料的物理性能、阻燃性能和电性能均符合JB/T 10707—2007要求,完全满足使用需要。

2.3 成品线缆包覆材料性能

将按本工作配方批量生产的线缆包覆材料用于我公司RoHS-WDZB-BYY 300/500V 1 × 4 mm²铜芯环保低烟无卤阻燃电缆上,成品线缆包覆材料

的性能见表8。

表8 成品线缆包覆材料性能

项 目	测试值	企业标准
拉伸强度/MPa	10.8	≥9
拉断伸长率/%	170	≥125
100 ℃ × 168 h热空气老化后		
拉伸强度变化率/%	5	± 30
拉断伸长率变化率/%	-6	± 30
RoHS检测		
铅含量 × 10 ⁶	合格	≤1000
镉含量 × 10 ⁶	合格	≤100
汞含量 × 10 ⁶	合格	≤1000
六价铬含量 × 10 ⁶	合格	≤1000
多溴联苯含量 × 10 ⁶	合格	≤1000
多溴联苯醚含量 × 10 ⁶	合格	≤1000
成束燃烧后炭化长度/m	0.8	≤2.5
卤素气体含量/(mg · g ⁻¹)	1.5	≤5
pH值	5.8	≥4.3

从表8可以看出,成品线缆包覆材料的物理性能和环保性能均符合产品技术指标,其中大部分性能甚至优于现在市面上产品,完全能满足实际使用要求。

3 结论

主体材料LDPE/EVA/EPDM的共混比为36/54/10、阻燃剂氢氧化铝/无机填料Create-E/氢氧化镁的并用比为60/30/60、相容剂EVA-g-MAH的用量为8份时,环保低烟无卤阻燃线缆包覆材料的性能均达到指标要求,成品线缆使用性能良好。

参考文献:

- [1] 倪忠斌,陈明清,杨威,等.低烟无卤阻燃电缆料的研制[J].无锡轻工大学学报,2001(9):5-20.
- [2] 尹镝,刘华.低烟无卤阻燃电缆及其性能研究[J].东北电力技术,2008(9):8-10.
- [3] 夏英,胡林燕,刘长胜.无卤阻燃EVA电缆专用料的配方优化[J].塑料工业,2009,37(11):55-60.

[4] 周丽玲, 庄涛, 杨林泰, 等. 新型橡胶补强剂 Create-E1在EPDM中的应用[J]. 橡胶工业, 2008, 55(8): 480-483.

[5] 张文禹, Martin Hoch, 张根平, 等. 无卤阻燃材料的吸油性对燃烧的影响[J]. 世界橡胶工业, 2013, 40(8): 13-18.

Development of Environmentally Friendly Coating Material for LSZH Cable Sheath

Liang Guilan, Lin Jun

(Guilin International Electric Wire and Cable Group Co., Ltd., Guilin 541004, China)

Abstract: In this study, the environmentally friendly coating material for low smoke zero halogen (LSZH) cable was developed. The matrix material was a blend of low density polyethylene (LDPE), ethylene-vinyl acetate copolymer (EVA) and ethylene propylene diene monomer rubber (EPDM) at the blending ratio of 36/54/10. The flame retardant system was hydroxide aluminum/inorganic filler Create-E/magnesium hydroxide with the ratio of 60/30/60.8 parts of maleic anhydride grafted EVA (EVA-g-MAH) were applied as the compatibilizer. The experimental test results on the cable sheathing material showed its physical properties, flame retardant properties and electrical properties reached the application requirements. The coating material was environmentally friendly and the finished cable product showed good performance.

Keywords: cable sheathing material; environmentally friendly; low smoke; halogen-free; flame retardant; low density polyethylene; ethylene-vinyl acetate copolymer; EPDM rubber



日本东海炭素公司收购加拿大坎卡博公司

日前, 日本东海炭素公司耗资1.9亿加元完成了对加拿大坎卡博公司的收购, 实现了无缝过渡, 保留原坎卡博公司所有员工, 继续生产Thermax牌热裂法炭黑。原坎卡博公司董事长表示, 东海炭素在炭黑行业领先, 高度关注产品研究和开发工作, Thermax热裂法炭黑的生产和应用技术将会达到一个新的水平。

加拿大坎卡博公司是世界最大的热裂法炭黑生产商, 目前年产能为4.5万t, 占全球热裂法炭黑市场的50%份额。热裂法炭黑是以北美地区廉价的天然气和页岩气为原料, 经隔绝空

气高温热解而成。坎卡博公司充分利用生产余热, 建设了41 MW发电设备, 所生产的电力出售给当地电网, 在创收的同时减少了温室气体排放。

东海炭素公司是世界第七大炭黑生产商, 炭黑年产能达50万t, 在中国、日本和泰国均设有工厂。目前, 除东海炭素公司外, 全球热裂法炭黑主要生产商还有德国欧利隆工程炭公司和俄罗斯佩日博特卡(Pereabotka)天然气工业公司。

国 安