

无卤阻燃聚烯烃电缆护套料的研制

唐宗留 王立春 江平开

(上海交通大学化学化工学院,上海市电气绝缘与热老化重点实验室,上海 200240)

摘要 以乙烯-乙酸乙烯酯塑料(EVAC)为基体,氢氧化镁 $[Mg(OH)_2]$ 为阻燃剂,红磷(RP)和氰尿酸三聚氰胺(MCA)为阻燃协效剂,制备了一种可应用于电缆护套料的无卤阻燃复合材料。探讨了 $Mg(OH)_2$ 、RP、MCA用量对复合材料性能的影响。结果表明,当 $Mg(OH)_2$ 为120份、RP为3.0份、MCA为3.0份、交联剂过氧化二异丙苯为2.0份、抗氧剂1010为0.5份、助抗氧剂168为0.2份时,制备的无卤阻燃交联EVAC复合材料具有优异的阻燃性能、力学性能及电学性能,符合无卤阻燃聚烯烃电缆护套料的技术标准。

关键词 乙烯-乙酸乙烯酯塑料 氢氧化镁 无卤阻燃 阻燃协效剂

乙烯-乙酸乙烯酯塑料(EVAC)是乙烯和乙酸乙烯酯按不同比例共聚而成的高分子材料,有着良好的柔韧性、冲击强度、耐环境应力开裂性和光学性能,然而由于其易燃,在使用上受到很大限制,特别是在电缆等产品领域。氢氧化镁 $[Mg(OH)_2]$ 是一种广泛应用于电线、电缆阻燃的无卤阻燃剂。但是由于其阻燃效率比较低,需要较大的填充量才能达到高阻燃性能,这会引入材料力学性能和加工性能的降低,尤其对后者的影响较为严重^[1-4]。国内外学者正努力从以下几个方面来改善金属氢氧化物的性能:超细化、表面改性和阻燃协效复合化。研究发现,在不同的体系中,磷系阻燃剂、氮系阻燃剂以及含硅有机阻燃剂都能成为 $Mg(OH)_2$ 的阻燃协效剂,提高其阻燃效率^[5-9]。

为了得到一种有实用价值的无卤阻燃电缆护套料,笔者以EVAC为基体,采用过氧化物交联的方法将其交联,并以 $Mg(OH)_2$ 为阻燃剂,红磷(RP)及氰尿酸三聚氰胺(MCA)作为协效阻燃剂制备了性能优良的复合材料。

1 实验部分

1.1 原材料

EVAC: 28-05, VAC质量分数为28%,熔体流动速率(MFR)为5 g/(10 min),法国阿托芬纳公司;

过氧化二异丙苯(DCP):上海高桥化工厂;

$Mg(OH)_2$ 、助抗氧剂168、抗氧剂1010(AO1010):美国雅宝公司;

RP、MCA:上海旭森无卤阻燃剂有限公司。

1.2 设备及仪器

转矩流变仪:XSS-300型,上海科创橡塑机械设备有限公司;

平板硫化仪:YX-25型,上海西玛伟力橡塑机械有限公司;

氧指数(LOI)仪:FTA II/HFTA II型,美国Rheometric Scientific公司;

水平垂直燃烧测定仪:CZF-3型,南京市江宁区分析仪器厂;

万能电子拉力机:CMT5305型,深圳新三思集团有限公司;

冲片机:CP-25型,上海化工机械四厂;

兆欧计:ZC-36型,上海精细与科学仪器公司;

介电强度测试仪:AHDZ-10/100型,上海蓝波公司;

扫描电子显微镜(SEM):JEM-7401F型,日本电子株式会社。

1.3 试样制备

按表1配方将干燥好的EVAC和DCP按一定比例混合均匀后加入转矩流变仪中,于120℃熔融8 min,再加入预先干燥好的 $Mg(OH)_2$ 、阻燃协效剂以及其它助剂,熔融共混5 min后出料;然后在平板硫化仪中175℃热压10 min,常温冷压5 min成片状材料,即制得无卤阻燃交联EVAC复合材料。

1.4 性能测试

LOI按GB/T 2406-1993测试,试样尺寸为100 mm×6.5 mm×3 mm;

垂直燃烧性能按GB/T 2408-1996测试,试样尺寸为125 mm×13 mm×3 mm;

拉伸试验按GB/T 1040-1992测试,拉伸之前试样在室温中水平放置24 h,拉伸试验于室温下进行,拉伸速度100 mm/min,试样厚度为1 mm;

表 1 复合材料配方

配方 编号	EVAC	Mg(OH) ₂	RP	MCA	DCP	抗氧剂 1010	助抗氧 剂 168
1-1	100	0	0	0	2.0	0.5	0.2
1-2	100	100	0	0	2.0	0.5	0.2
1-3	100	120	0	0	2.0	0.5	0.2
1-4	100	140	0	0	2.0	0.5	0.2
1-5	100	160	0	0	2.0	0.5	0.2
2-1	100	120	0	0	2.0	0.5	0.2
2-2	100	120	3.0	0	2.0	0.5	0.2
2-3	100	120	6.0	0	2.0	0.5	0.2
2-4	100	120	9.0	0	2.0	0.5	0.2
2-5	100	120	12.0	0	2.0	0.5	0.2
3-1	100	120	6.0	0	2.0	0.5	0.2
3-2	100	120	4.5	1.5	2.0	0.5	0.2
3-3	100	120	3.0	3.0	2.0	0.5	0.2
3-4	100	120	1.5	4.5	2.0	0.5	0.2
3-5	100	120	0	6.0	2.0	0.5	0.2

体积电阻率按 ASTM D 6095 - 1999 测试, 试样尺寸为 100 mm × 100 mm × 1 mm;

击穿场强按 ASTM D 149 - 1997 测试, 试样尺寸为 100 mm × 100 mm × 1 mm;

将复合材料燃烧后的残层喷金后用 SEM 观察表面形貌并拍照。

2 结果与讨论

2.1 EVAC/Mg(OH)₂ 复合材料

(1) Mg(OH)₂ 含量对 EVAC/Mg(OH)₂ 复合材料阻燃性能的影响

图 1、表 2 分别给出了 Mg(OH)₂ 含量对 EVAC/Mg(OH)₂ 复合材料 LOI 和垂直燃烧性能的影响。

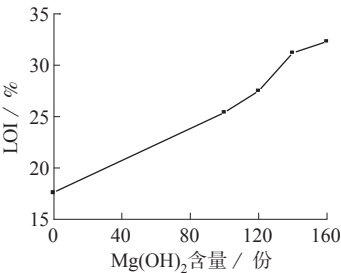


图 1 Mg(OH)₂ 含量对 EVAC/Mg(OH)₂ 复合材料 LOI 的影响

表 2 Mg(OH)₂ 含量对 EVAC/Mg(OH)₂ 复合材料垂直燃烧性能的影响

配方编号	垂直燃烧级别	现象
1-1	FV-2	易燃, 熔滴
1-2		熔滴
1-3		离火自熄, 稍熔滴
1-4		离火自熄, 黑炭化层
1-5		离火自熄, 黑炭化层

从图 1、表 2 可以看出, 不添加 Mg(OH)₂ 时 EVAC 的 LOI 只有 17.6%, 在空气中容易着火燃烧,

燃烧时伴有熔滴产生。随着 Mg(OH)₂ 含量的增加, 复合材料的 LOI 逐渐增大, 当 Mg(OH)₂ 的含量为 120 份时, 复合材料的 LOI 达到 28.5%, 垂直燃烧性能达到 FV-2 级。另外, Mg(OH)₂ 的用量为 140 份时, 可使复合材料达到较高的阻燃等级。Mg(OH)₂ 的阻燃机理: 在气相, Mg(OH)₂ 受热分解产生结晶水稀释可燃性气体, 同时吸收大量的热量, 降低可燃物的温度; 在固相, Mg(OH)₂ 受热分解后产生的残渣覆盖于聚合物表面, 起到屏蔽阻隔的作用。

(2) Mg(OH)₂ 含量对 EVAC/Mg(OH)₂ 材料力学性能的影响

图 2 示出 Mg(OH)₂ 含量对 EVAC/Mg(OH)₂ 复合材料拉伸性能的影响。从图 2 可以看出, Mg(OH)₂ 的加入对 EVAC/Mg(OH)₂ 复合材料的力学性能有着显著的影响, 当 Mg(OH)₂ 含量为 100 份时, 拉伸强度降低 11.9%, 断裂伸长率降低 45.3%; 整个过程中, 拉伸强度和断裂伸长率均随 Mg(OH)₂ 含量的增加而下降。加入 Mg(OH)₂ 会吸附部分交联剂, 从而降低了 EVAC 的交联度, 导致复合材料的拉伸性能降低。

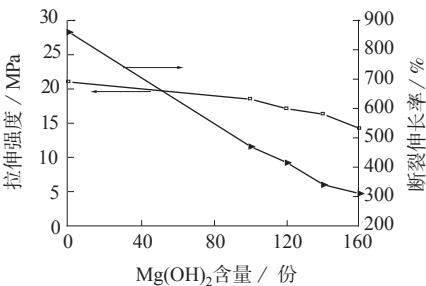


图 2 Mg(OH)₂ 含量对 EVAC/Mg(OH)₂ 复合材料力学性能的影响

2.2 EVAC/Mg(OH)₂/RP 复合材料

(1) RP 含量对 EVAC/Mg(OH)₂/RP 复合材料阻燃性能的影响

图 3、表 3 分别示出 RP 含量对 EVAC/Mg(OH)₂/RP 复合材料 LOI、垂直燃烧性能的影响。

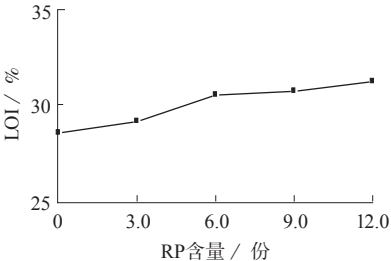


图 3 RP 含量对 EVAC/Mg(OH)₂/RP 复合材料 LOI 的影响

表 3 RP 含量对 EVAC/Mg(OH)₂/RP 复合材料垂直燃烧性能的影响

配方编号	垂直燃烧级别	现象
2-1	FV-2	离火自熄, 稍熔滴
2-2	FV-2	离火自熄, 稍熔滴
2-3	FV-1	离火自熄, 黑炭化层
2-4	FV-1	离火自熄, 黑炭化层
2-5	FV-1	离火自熄, 黑炭化层

由图 3、表 3 可知, 随着 RP 含量的增加, 复合材料的 LOI 呈现增加的趋势。当 RP 含量从 0 增至 6.0 份时, LOI 增加了约 2%。熔滴现象消失, 垂直燃烧性能达到 FV-1 级。主要原因是在高温下, RP 解聚形成白磷, 后者在水蒸气存在下被氧化为粘性的磷的含氧酸, 而这类酸不仅可以覆盖于被阻燃的材料表面, 又可在表面加速脱水炭化, 形成的液膜和炭化层则可将外部的氧、挥发性可燃物和热与内部的聚合物基体隔开, 从而有助于中断燃烧。

当 RP 含量在 6.0~12.0 份时, 复合材料的 LOI 增加的趋势不明显, 垂直燃烧性能达到 FV-0 级。原因是由于 RP 本身也是一种易燃性物质, RP 氧化反应属于放热反应, RP 含量越大, 放出的热量越多, 使复合材料的燃烧更容易, 过多的 RP 反而起到助燃的作用。

(2) RP 含量对 EVAC/Mg(OH)₂/RP 复合材料力学性能的影响

图 4 示出 RP 含量对 EVAC/Mg(OH)₂/RP 复合材料力学性能的影响。

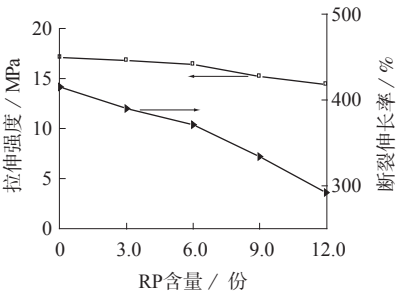


图 4 RP 含量对 EVAC/Mg(OH)₂/RP 复合材料力学性能的影响

由图 4 可以看出, 当 RP 的含量小于 6.0 份时, 拉伸强度降幅小于 5%; 当 RP 的含量在 6.0~9.0 份时, 拉伸强度的降幅略有增加, 达 7.3%。断裂伸长率表现出相同的趋势, 这可能是因为随着 RP 含量的增加, RP 在复合材料中分散不均, 使 EVAC、Mg(OH)₂ 以及 RP 三者之间的相容性降低所致。

2.3 EVAC/Mg(OH)₂/RP/MCA 复合材料

MCA 为一种典型的氮系添加型阻燃剂, 可以单独使用, 也常用作膨胀型阻燃剂的气源组分^[11]。

MCA 受热时分解出 NH₃、N₂ 等不燃烧的气体, 具有吸热、降温和稀释等作用。MCA 也可阻燃聚烯烃、不饱和聚酯、聚氨酯、环氧树脂等, 其具有低毒、对环境友好、价格低廉等优点, 是应用较广泛的阻燃剂之一^[12]。

(1) MCA 含量对 EVAC/Mg(OH)₂/RP/MCA 复合材料阻燃性能的影响

图 5、表 4 分别示出 MCA 含量对 EVAC/Mg(OH)₂/RP/MCA 复合材料 LOI、垂直燃烧性能的影响。

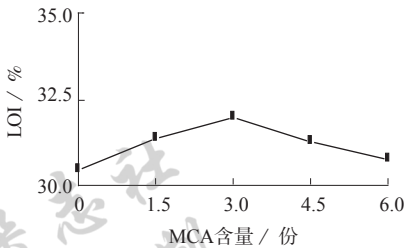


图 5 MCA 含量对 EVAC/Mg(OH)₂/RP/MCA 复合材料 LOI 的影响

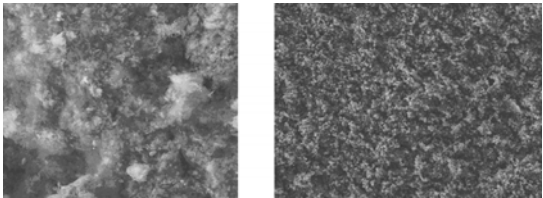
表 4 MCA 含量对 EVAC/Mg(OH)₂/RP/MCA 复合材料垂直燃烧性能的影响

配方编号	垂直燃烧级别	现象
3-1	FV-1	离火自熄
3-2	FV-0	离火自熄
3-3	FV-0	离火自熄
3-4	FV-1	离火自熄
3-5	FV-1	离火自熄

由图 5、表 4 可以看出, 随着 MCA 含量的增加, 复合材料的 LOI 呈现先增加后降低的趋势, 并且当 MCA 占协效阻燃剂 50% 时, 复合材料的 LOI 达到最大值 32.0%, 并且垂直燃烧性能达到 FV-0 级。体现了协效阻燃剂的阻燃效果。

(2) EVAC/Mg(OH)₂/RP/MCA 复合材料的 SEM 照片

图 6 示出 EVAC、EVAC/Mg(OH)₂/RP/MCA 复合材料(配方 3-3) 燃烧后炭层的 SEM 照片。从图 6 可以看出, EVAC/Mg(OH)₂/RP/MCA 复合材料燃



(a) (b)
a—EVAC; b—EVAC/Mg(OH)₂/RP/MCA 复合材料

图 6 EVAC、EVAC/Mg(OH)₂/RP/MCA 复合材料燃烧后炭层的 SEM 照片

烧后形成了致密的炭层,表明该复合材料的阻燃性能良好。同时也说明各种添加剂在 EVAC 基体中分散性良好,无明显团聚现象。

(3) MCA 含量对 EVAC/Mg(OH)₂/RP/MCA 复合材料力学性能的影响

图 7 示出 MCA 含量对 EVAC/Mg(OH)₂/RP/MCA 复合材料力学性能的影响。从图 7 可看出,随着 MCA 含量的增加,复合材料的拉伸强度在 15 ~ 17 MPa 内变化,未表现出明显的上升或下降趋势。断裂伸长率在 340% ~380% 内浮动,在 MCA 含量为 1.5 份时,断裂伸长率略有增加,但趋势不明显。MCA 和 RP 二者添加量一定而比例变化对力学性能的影响变化规律不明显。

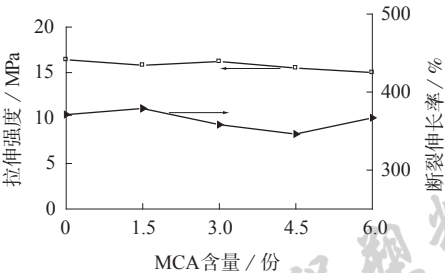


图 7 MCA 含量对 EVAC/Mg(OH)₂/RP/MCA 复合材料力学性能的影响

(4) MCA 含量对 EVAC/Mg(OH)₂/RP/MCA 复合材料电学性能的影响

图 8 给出了 MCA 含量对 EVAC/Mg(OH)₂/RP/MCA 复合材料电学性能的影响。从图 8 可以看出,随着 MCA 含量的增加,复合材料的体积电阻率(图中以体积电阻率对数来表示)呈现先降低后升高的趋势,但是变化的幅度均很小,因此,MCA 在协效阻燃剂中的含量对于复合材料的体积电阻率变化影响微弱;随着 MCA 在协效阻燃剂中含量的增加,复合材料的击穿场强呈现降低的趋势,特别是 MCA 含量在 1.5 ~ 4.5 份时,降低幅度较大,而 MCA 含量在 0 ~ 1.5 份和 4.5 ~ 6 份时,复合材料的击穿场强

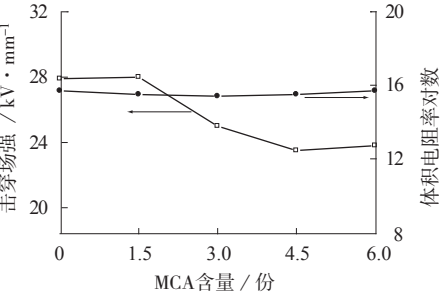


图 8 MCA 含量对 EVAC/Mg(OH)₂/RP/MCA 复合材料电学性能的影响

变化较小。

2.4 EVAC/Mg(OH)₂/RP/MCA 复合材料在电线、电缆上的应用

表 5 示出 EVAC/Mg(OH)₂/RP/MCA 复合材料(配方 3-3)的性能。

表 5 EVAC/Mg(OH) ₂ /RP/MCA 复合材料的性能	
项 目	测试值
LOI/%	32.0
垂直燃烧级别	FV-0
拉伸强度/MPa	16.2
断裂伸长率/%	358
击穿场强/kV·mm ⁻¹	25
体积电阻率对数	15.4

由表 5 可看出,复合材料有着优良的力学性能、阻燃性能及电学性能,达到了无卤阻燃电缆护套料的技术标准,具有广阔的市场前景。

3 结论

当 Mg(OH)₂ 为 120 份、RP 为 3.0 份、MCA 为 3.0 份、DCP 为 2.0 份、抗氧剂 1010 为 0.5 份、助抗氧剂为 0.2 份时,制备的无卤阻燃交联 EVAC 复合材料具有优异的阻燃性能、力学性能和电学性能,符合无卤阻燃聚烯烃电缆护套料的技术标准。

参 考 文 献

[1] 王正洲, 范维澄, 瞿保钧. 含氢氧化镁的阻燃硅烷交联聚乙烯[J]. 功能高分子学报, 2000, 13(1): 77-80.

[2] Li Zhenzhong, Qu Baojun. Flammability characterization and synergistic effects of expandable graphite with magnesium hydroxide in halogen-free flame-retardant EVA blends[J]. Polymer Degradation and Stability, 2003, 81(3): 401-408.

[3] Yin Jun, Zhang Yong, Zhang Yinxi. Fracture behavior and deformation mechanism of polypropylene/ethylene-octene copolymer/magnesium hydroxide ternary phase composites[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2005, 98(3): 957-967.

[4] Hong C H, Lee Y B, Bae J W, et al. Tensile properties and stress whitening of polypropylene/polyolefin elastomer/magnesium hydroxide flame retardant composites for cable insulating application[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2005, 97(6): 2311-2318.

[5] 马晓燕, 梁国正, 鹿海军. 聚烯烃无卤阻燃技术的研究进展[J]. 化工新型材料, 2001, 29(8): 26-28.

[6] 周盾白, 贾德民, 黄险波. 有机硅/聚合物阻燃改性应用与研究进展[J]. 塑料科技, 2006, 34(6): 53-57.

[7] Levchik S V, Weil E D. A review of recent progress in phosphorus-based flame retardants[J]. Journal of Fire Sciences, 2006, 24(5): 345-366.

[8] 张志军, 肖鹏. 包覆红磷与 MCA 协效阻燃 PA66 的研究[J]. 塑料助剂, 2007(5): 29-32.

- [9] 王正洲,瞿保钧,范维澄.微胶囊化红磷增效氢氧化镁阻燃聚乙烯的燃烧特性[J].火灾科学,2001,10(2):72-75.
- [10] Bras M L, Bourbigot S, Delporte C, et al. Zeolit: New synergistic agents for intumescent fire retardant thermoplastic formulations—criteria for the choice of the zeolit[J]. Fire and Materials, 1996,

92: 149.

- [11] 师华,肖利鹏,郑卫东.三聚氰胺磷酸类盐在膨胀型阻燃体系中的应用[J].消防技术与产品信息,1999(12):17-19.
- [12] 王海军,陈立新.氮系阻燃剂的研究及应用状况[J].热固性树脂,2005,20(4):36-41.

THE PREPARATION OF HALOGEN-FREE FLAME RETARDANT CABLE MATERIALS

Tang Zongliu, Wang Lichun, Jiang Pingkai

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai Key Lab of Electric Insulation and Thermal Aging, Shanghai 200240, China)

ABSTRACT With ethylene-vinyl acetate (E/VAC) as matrix, magnesium hydroxide[$\text{Mg}(\text{OH})_2$] as flame retardant and red phosphors(RP), melamine cyanurate(MCA) as flame-retardant synergists, the composite for halogen-free flame retardant cable material was prepared. The effects of $\text{Mg}(\text{OH})_2$, RP and MCA contents on properties of the composite were investigated. The results showed that the composite with $\text{Mg}(\text{OH})_2$, 120 phr; RP, 3.0 phr; MCA, 3.0 phr; DCP, 2.0 phr; anti-oxidant 1010, 0.5phr; anti-oxidant 168, 0.2 phr exhibited excellent flame retardancy, mechanical properties and electrical properties, which could meet the standard of halogen-free flame retardant cable materials.

KEYWORDS ethylene-vinyl acetate, magnesium hydroxide, halogen-free flame retardant, flame-retardant synergist

高科技含量塑料包装成未来发展方向

21世纪是环保世纪,环境问题日趋重要,资源能源更趋紧张,构筑循环经济社会、走可持续发展道路已成为全球关注焦点和迫切任务,并成为各行各业发展及人类活动的准则。为适应新时代的要求,塑料包装材料除要求能满足市场对包装质量和数量等日益提高的要求外,其发展必须以节省资源,节约能源,用后易回收利用、易处置或易被环境消纳或降解为技术开发的出发点。塑料包装新材料、新工艺、新技术、新产品不断涌现,并正向高性能、多功能,积极采用新原料、新技术、拓宽应用领域发展。

高阻渗性塑料包装材料,因可赋予保质、保鲜、保风味及延长货架寿命功能而迅速发展和广泛应用,除目前广泛应用的聚偏氯乙烯、乙烯-乙烯醇塑料外,近年来,开发环保适性材料,促使聚乙烯醇、聚萘二甲酸乙二酯(PEN)、共聚酰胺(MXD6)、硅或铝氧化物蒸镀薄膜(软玻璃)、纳米无机材料等的发展将更引人注目。

采用茂金属聚烯烃,可进一步提高软包装许多性能如强度、韧性、透明性、阻渗性、耐热性及加工性等。这些材料将受极大关注和备受企业欢迎。

功能性包装材料,如功能性保鲜薄膜、片材、微孔透气保鲜薄膜,选择透过性包装薄膜,多功能热收缩包装薄膜及具特殊功能、易开封、易再封的包装材料和制品等将获得更大的发展。无菌包装材料和技术最大优点是在无菌条件下,不加防腐剂、无需冷藏,能最大限度地保留食品原有的营养成分和风味,可大大延长货架寿命,方便贮存和运输,市场发展十分迅速,用途不断扩大,除已在奶制品、果汁饮料中占较大的份额外,将进一步拓展到医药品、化妆品及调味品领域。

纳米复合包装材料将随纳米技术的迅速发展而迅速产业化,由于其耐磨性、硬度、强度、阻透性、可塑性均有明显增

强和提高,除用于食品包装外,还可用于特种包装如防静电、防电磁、防殉爆及隐形、危险品包装等,预计它将促使传统塑料包装材料产生巨大的变革。

环境友好塑料包装材料,随着环境管理标准IS14000系列的实施成为全球关注的热点,其中易回收再利用的塑料包装材料如聚对苯二甲酸乙二酯(PET)、PEN,易环境降解塑料(EDP)中的生物降解塑料,更成为热点中的热点,其它如零污染泡沫塑料、薄壁瓶及袋状包装容器也备受关注。

热罐装塑料瓶在果汁和茶饮料的包装方面,与传统的无菌纸包装、三片金属罐、玻璃瓶包装比较具有成本低、材质透明、质轻、不易破损,环保适应性好等优点,因此已获得越来越广泛的应用,其用量占整个热罐装市场的一半以上。热罐装塑料瓶除PET外,近年来双向拉伸聚丙烯(PP-BO)瓶受到较大关注。PP-BO瓶具有以下优点:拉伸工艺提高了PP的耐热性、罐装温度可提高到100℃、瓶口不需要特殊设备处理,并使阻氧性能大大提高;PP-BO瓶不吸潮,贮存期较长,易回收;产品成本比PET瓶便宜20%以上。(慧聪网)

威格斯再添一款新型热塑性复合材料聚芳醚酮

英国威格斯聚合物近日再添一款VICTREXWG优质耐磨牌号聚合材料系列新型热塑性复合材料——VicotrexWG102聚芳醚酮(PAEK)。

新材料可满足汽车及工业设备行业日益提高的耐磨要求,其磨损率可以降低25%~75%。用该材料生产的零件成本更低,质量更轻,且这些零件与由金属、聚酰亚胺(PI)和聚酰胺酰亚胺(PAI)制成的零件相比,使用寿命更长,摩擦系数仅是PI和PAI耐磨牌号的50%。此外,该材料在300℃以上的条件下依然有着优异的尺寸稳定性和热稳定性,同时可耐包括各种工作液在内的苛刻环境,且不含聚四氟乙烯(PTFE)。(中聚网)