

多组分协效低烟无卤阻燃电缆料及电缆加工研究

柳先友

雷 华

(北京燕山石化化工一厂,北京 102500) (浙江大学航空航天学院,杭州 310027)

摘要 研究了通过多组分协效阻燃体系来获得综合性能优良的无卤阻燃电缆料。选择以 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 为主阻燃剂,聚硅氧烷为协同副阻燃剂;以 LDPE 为主树脂,配合适当比例的(乙烯/乙酸乙烯酯)共聚物(E/VAC)和(乙烯/丙烯酸乙酯)共聚物(E/EAK)。分析了无机阻燃剂在基体树脂中高填充所出现的时间尺度上和空间尺度上分散不均匀的问题,提出了采用多步混合造粒工艺及对无机阻燃剂实施表面处理并配合高分子相容剂的方案。最后探讨了高填充无卤阻燃电缆在生产过程中的加工问题,提出通过添加润滑剂来改变复合体系的流动性是解决这些问题的有效手段。

关键词 无卤阻燃 电缆 LDPE 氢氧化铝 协同阻燃

电线电缆被广泛使用,与人们的工作、生活息息相关。而电线电缆大量使用的绝缘材料和护套材料大多是易燃的高分子材料,在传输电能中常因自身发热或外部火灾而引起燃烧,存在火灾安全隐患,因此应用在电线电缆中的高分子材料应具有阻燃特性。最初是通过向这些高分子材料中添加卤系阻燃剂或采用含卤素的高分子材料来实现这个目标,但当发生火灾时,这些材料将释放出大量的烟雾和卤化氢气体,容易使人或动物窒息而死,造成二次灾难。因此,开发和使用高阻燃、高安全、低毒、低烟、无腐蚀性气体产生的无卤阻燃电缆已成为今后的发展方向。

对于无卤阻燃电缆料的开发,已有文献报道^[1-10],通常选用无机矿物粒子作为阻燃剂,比如 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 等,基体树脂则是选用乙烯基树脂,包括交联聚乙烯、线性低密度聚乙烯(LLDPE)/低密度聚乙烯(LDPE)/(乙烯/乙酸乙烯酯)共聚物(E/VAC)、E/VAC/LDPE/(E/VAC)等体系。在这些研究中存在的问题均是选用单一的阻燃体系,为了达到阻燃效果,需要很高的添加量,阻燃剂在基体树脂中不能均匀分散,导致了材料的力学性能损失很大,因此其应用仍存在问题,同时这些研究大多忽视了由于高填充带来的加工问题。笔者则研究了多组分协效阻燃体系在无卤阻燃电缆中的应用,有效降低了阻燃剂的添加量,兼顾了阻燃性能和力学性能的平衡,并探讨了高填充下阻燃剂的良好分散和无卤阻燃电缆的加工问题及其对应策略。

1 实验部分

1.1 原料

LDPE:112A,中国石化北京燕山石油化工股份

有限公司;

聚乙烯蜡:中国石化北京燕山石油化工股份有限公司;

E/VAC: VAC 质量分数 14%,熔体流动速率(MFR)为 2.5 g/10 min,美国杜邦公司;

(乙烯/丙烯酸乙酯)共聚物(E/EAK): EAK 质量分数 13.5%,MFR 为 3.5 g/10 min,美国杜邦公司;

马来酸酐接枝 LDPE(LDPE-g-MAH):上海锦湖日丽塑料有限公司;

聚硅氧烷:日本信越化学工业株式会社;

$\text{Al}(\text{OH})_3$:平均粒径 2 μm ,德国马丁公司;

加工助剂:PK450,法国罗地亚(上海)有限公司。

1.2 仪器、设备

双螺杆挤出机:TE20 型,南京科亚公司;

高速搅拌机:SHR-10A 型,北京英特塑料机械总厂;

万能材料试验机:Z202 型,德国 Zwick 公司;

压力成型机:SL-45 型,上海第一橡胶机械厂;

万能制样机:HY-W 型,承德试验机有限责任公司;

扫描电镜(SEM):JSM-5510LV 型,日本 JOEL 公司;

氧指数测量仪:HC-2 型,江苏省江宁县分析仪器厂。

1.3 试样制备

按一定比例称取 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 、聚硅氧烷加入高速

搅拌机中,搅拌机温度保持在 120℃,搅拌 20 ~30 min 出料,得到复配阻燃体系[Al(OH) ₃ 经聚硅氧烷表面处理]。

按一定比例称取前述复配阻燃体系、聚乙烯蜡、LDPE-g-MAH,在双螺杆挤出机中挤出造粒,得到高浓度的阻燃母粒。

按一定比例称取 LDPE、E/VAC、E/EAK、阻燃母粒及其它助剂,在双螺杆挤出机中挤出造粒,得到无卤阻燃 LDPE 电缆料。

将电缆料在压机上成型并在制样机上制成标准试样。

1.4 性能测试

拉伸性能按 GB/T 1040 - 1992 测试;

氧指数按 GB/T 2406 - 1993 测试;

MFR 按 GB/T 3682 - 2000 测试;

SEM 观察:将试样在液氮中脆断,断面喷金处理,然后观察断口的形貌特征并拍照。

2 结果与讨论

2.1 多组分协效阻燃体系的阻燃机理

作为无卤阻燃电缆料的阻燃剂,通常选用 Mg(OH) ₂、Al(OH) ₃,其阻燃机理是这些含水化合物在高温下发生分解,生成金属氧化物并释放出水。一方面金属氧化物在材料的表面形成致密的保护层,有效保护了内部易燃高分子材料,同时释放出来的水可以稀释空气中的氧浓度从而表现出阻燃效果。Mg(OH) ₂ 具有较高的起始分解温度,Al(OH) ₃ 的起始分解温度较低,因此选用 Mg(OH) ₂ 作为阻燃剂的材料须具有较宽的加工温度,但从成本的角度考虑,选用 Al(OH) ₃ 具有更大的优势,而且对于以 LDPE 为电缆料的基材,Al(OH) ₃ 的起始分解温度能满足加工要求。但据文献报道^[1,9],选用 Al(OH) ₃ 单一组分作为阻燃剂来制备无卤阻燃电缆料时,存在填充量太大,其质量分数通常要在 60% 以上,导致材料其它性能损失太大的缺点。为此笔者从两方面着手来降低 Al(OH) ₃ 的填充量并使无卤阻燃电缆料的综合性能优良:在阻燃剂方面,以 Al(OH) ₃ 为主阻燃剂,配以聚硅氧烷形成复配协效阻燃体系;在基体树脂方面,以 LDPE 为主,配合促进结炭组分 E/VAC 和易成炭组分 E/EAK,所得到的多组分协效阻燃树脂体系既可大大降低阻燃剂的填充量又能保证其它性能不降低。

在复配阻燃体系中,聚硅氧烷可以作为 Al(OH) ₃ 的表面包覆剂,既改善 Al(OH) ₃ 与基体树

脂的相容性,又能与 Al(OH) ₃ 产生协效作用,有效地促进了炭层的生成,进而阻止烟的形成和火焰的蔓延。表 1 示出聚硅氧烷的协效阻燃作用。

表 1 聚硅氧烷协效阻燃作用

聚硅氧烷质量分数[占 Al(OH) ₃] / %	氧指数 / %
0	26.8
2	27.5
4	28.8
6	29.4
8	29.5

注:电缆料组成为 LDPE /复配阻燃剂 = 60 40,下同。

从表 1 可以看出,聚硅氧烷的加入提高了 LDPE 的氧指数,随着聚硅氧烷含量的增加,氧指数增加,在聚硅氧烷质量分数为 6% 以上时,氧指数增加缓慢,因此聚硅氧烷的质量分数占 Al(OH) ₃ 的 6% 为宜。但在这种情况下,氧指数还不足够高,达不到 UL94 V - 0 级。这时可以考虑通过对基体树脂进行改性来进一步提高氧指数。

2.2 LDPE 的改性

采用复合基体树脂是获得具有优良综合性能的基体材料的有效手段。J. T. Yeh 等^[11]在 LDPE 中加入 E/VAC 作为改性树脂,研究发现 E/VAC 能增加 LDPE 与无机阻燃剂的界面作用力,并能促进材料燃烧生成炭层,从而使材料的阻燃、抑烟性能得到改善。何震海^[10]在无卤阻燃电缆料的研制中,也提出 E/VAC 能提高 LDPE 的阻燃性能。在这些研究中,都得出了 E/VAC 可以有效促进结炭的结论。但在 LDPE / (E/VAC) 复合体系中缺少有效的成炭组分,为了得到较高的阻燃性能,LDPE 的用量必须低于 E/VAC 的用量。而 E/VAC 又是比 LDPE 成本更高的树脂,显然是不可行的。因此尝试在 LDPE / (E/VAC) 体系中添加有效成炭组分,而 E/EAK 是有效的成炭组分^[12],且与 LDPE 和 E/VAC 相容,不影响力学性能。笔者尝试以 LDPE 为主体成分,适当配合 E/VAC 和 E/EAK 作为无卤阻燃电缆料的树脂体系。

表 2 示出 3 种树脂不同配比时对电缆料拉伸及阻燃性能的影响。从表 2 可以看出,在保持基体树脂/复配阻燃剂质量比为 60/40 时,改变 E/VAC 与 E/EAK 的比例,对材料的拉伸性能影响不大。而与表 1 的结果比较可以看出,在 LDPE 中加入了 E/VAC 和 E/EAK 后,材料的氧指数明显提高。当 LDPE / (E/VAC) / (E/EAK) 配比为 40 4 16 ~40 8 12 时具有较好的效果,可以得到综合性能优良的无

卤阻燃电缆料。

表 2 不同配比的复合树脂对材料性能的影响

LDPE/(E/VAC) / (E/EAK)	拉伸强度 /MPa	断裂伸长率 /%	氧指数 /%
40/2/18	13.6	185	30.1
40/4/16	13.2	200	33.8
40/6/14	12.9	210	34.5
40/8/12	13.4	200	35.2
40/10/10	13.7	180	32.6
40/14/6	13.0	205	31.6
40/18/2	13.4	195	30.8

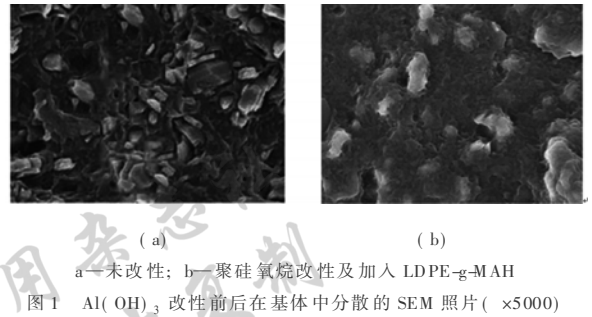
2.3 阻燃体系在基体树脂中的分散

虽然采用多组分协效阻燃体系可以降低 Al(OH)₃ 的填充量,但其填充量依旧较高,因此有必要关注阻燃剂在基体树脂中的分散,高填充下容易出现分散不均匀的问题,这会影响阻燃电缆的力学性能。导致阻燃剂分散不均主要有两方面的因素:一是阻燃剂大多是以超细粉末存在,而市售的 LDPE 基体树脂大多是较大粒径的颗粒,如果以大量的粉末和颗粒混合直接在双螺杆挤出机中造粒,将在挤出机的料仓中发生树脂颗粒与阻燃剂粉末的分离,导致不同时间段所得到的粒料中阻燃剂的含量差别较大,这是时间尺度上分散不均匀;二是由于无机阻燃剂与 LDPE 树脂不相容,而无机阻燃剂粒径较小且容易团聚,LDPE 熔体又属于高粘流体,这些因素导致阻燃剂很难在基体树脂中均匀分散,这是空间尺度上的分散不均匀。

对于时间尺度上的不均匀,本研究采用先制备高浓度阻燃剂母粒后与基体树脂混合即多步混料造粒的制备工艺,这可以解决先后造粒中阻燃剂浓度差别的问题。在制备阻燃母粒时,选用低分子量的聚乙烯蜡作为载体,聚乙烯蜡熔体粘度小,有利于无机阻燃剂的分散,同时又与电缆料基体树脂 LDPE 相容,不影响 LDPE 的性质,还能作为电缆料加工时的润滑剂使用。

解决无机阻燃剂在基体树脂中的空间分散不均匀,则需要对无机颗粒进行表面处理或添加相容剂,以改善无机颗粒的表面特性,增强与基体树脂的相容性。在本研究中,既利用聚硅氧烷对无机颗粒表面的包覆处理,又添加了高分子相容剂 LDPE-g-MAH,增加了无机颗粒与基体材料的相互作用。图 1 为无机阻燃剂改性前后在基体树脂中分布情况的 SEM 照片,如图 1a 所示,未进行复配表面处理和添加相容剂时,Al(OH)₃ 出现了团聚现象,而且 Al(OH)₃ 颗粒与基体材料并没有很好相容;如图 1b

所示,当对 Al(OH)₃ 颗粒进行了表面处理并添加相容剂后,解决了 Al(OH)₃ 团聚问题并且 Al(OH)₃ 颗粒能很好地与基体材料溶为一体。对 Al(OH)₃ 颗粒进行表面处理,除了可以改变 Al(OH)₃ 颗粒表面性质,同时在表面形成保护层,避免 Al(OH)₃ 颗粒长时间使用被 CO₂ 所消耗,有利于阻燃剂的持续作用。使用高分子相容剂,除了增加两相界面的相互作用,保证材料有足够的拉伸强度,同时利用了高分子长链与基体的缠绕作用,可以有效提高材料的断裂伸长率。



2.4 无卤阻燃电缆料的拉伸性能

表 3 示出不同工艺及不同配方的 LDPE 电缆料的拉伸性能。从表 3 可以看出,由于 Al(OH)₃ 的大量填充导致材料的拉伸性能急剧恶化,通过复配表面处理可以使电缆料的拉伸性能得到部分的恢复,但仅使材料的拉伸强度得到提高,而断裂伸长率提高得不多;在体系中又添加了高分子相容剂后,不仅材料的拉伸性能进一步提高,而且断裂伸长率也恢复到较高的水平。而采用直接混料造粒工艺制备的 LDPE 电缆料,由于阻燃剂分布不均匀,其拉伸性能损失仍然较大。

表 3 各种无卤阻燃电缆料的拉伸性能

试样	拉伸强度 /MPa	断裂伸长率 /%
纯 LDPE	16.2	500
LDPE/复配阻燃剂 ¹⁾	10.1	110
LDPE/复配阻燃剂/LDPE-g-MAH ¹⁾	13.4	200
LDPE/Al(OH) ₃ /聚硅氧烷 ²⁾	8.7	80

注:1) 采用多步混料造粒工艺;2) 采用直接混料造粒工艺。

2.5 无卤阻燃电缆加工问题探讨

由于无机阻燃剂的高填充导致了电缆料流变性能发生很大的变化,粘度明显增大,在电缆制备过程中主要存在两个方面的问题:一是挤出电缆表面质量问题,一些无卤阻燃电缆的表面很粗糙,缺乏光泽度,其原因是在基体树脂中分散不均,导致在挤出物的表面形成团聚,这主要是材料复合过程中的问题;挤出电缆表面的鲨鱼皮现象是另一种

典型挤出问题,它有时可以通过调整挤出工艺参数得以解决,如更低的牵引速度配合更高的出口温度,但是这种解决的方法导致生产效率很低而没有经济性。二是加工无卤阻燃电缆过程中存在模头口水料。这个问题的出现可能是挤出量太多,也有可能是 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 的颗粒结构及其极性导致熔体粘附在模头上,延缓了材料的脱模,当口水料累积到一定程度时,它就会被绝缘电缆带走,导致产品出现质量问题。

要解决这些问题,必须改善电缆料熔体的流变性能,可以在配方中加入润滑剂或表面活性剂,而上述在阻燃母粒制备中添加的低分子量聚乙烯蜡也是一种有效的润滑剂。同时,笔者在配方中加入一种有机磷化合物的表面活性剂(法国 Rhodia 公司的 PK450),它能增加复合体系的流动性。图 2 示出了表面活性剂的加入对复合体系流动性的影响。从图 2 看出,加入少量的表面活性剂就能明显提高复合体系的 MFR,在添加质量分数达到 1% 后,再增大添加量其 MFR 增加不大,因此,表面活性剂的质量分数以 1% 为宜。

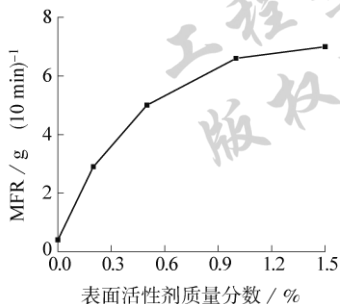


图 2 表面活性剂的加入量对复合体系流动性的影响

3 结论

(1) 选择以 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 为主阻燃剂,聚硅氧烷为协效阻燃剂;以 LDPE 为主体树脂,配以适当比例的 E/VAC 和 E/EAK 制备了多组分协效低烟无卤阻燃

电缆料,其综合性能优良。

(2) 分析了无机阻燃剂在基体树脂中高填充所出现的时间尺度上和空间尺度上分散不均匀的问题,提出了采用多步混料造粒工艺及对无机阻燃剂实施表面处理并配合高分子相容剂的方案。

(3) 分析了高填充无卤阻燃电缆在生产过程中面临的问题,提出通过添加润滑剂或者表面活性剂来改变复合体系的流动性是解决这些问题的有效手段。

参考文献

- [1] 葛涛,郭红革,袁坚,等.硅烷交联无卤阻燃电缆料的研究[J].塑料技术,2000(3):17-24.
- [2] 王栋,陆锡宏,杨庚成,等.辐射交联无卤阻燃电缆材料的研究[J].辐射研究与辐射工艺学报,2000,18(4):257-262.
- [3] 陈文捷,程志凌,许永森,等.无卤阻燃电缆护套料的研制[J].齐鲁石油化工,2001,29(4):282-284.
- [4] 刘玲.LDPE/LDPE/(E/VAC)/Mg(OH)₂无卤阻燃电缆料的研制[J].工程塑料应用,2002,30(4):15-18.
- [5] 叶又生,钟朝树,刘玉芝,等.无卤低烟低毒阻燃船用电缆的开发研究[J].电线电缆,2002(5):8-10.
- [6] 余晓富,刁有建,罗绍武.低烟无卤阻燃电缆及护套挤制工艺的探讨[J].电线电缆,2003(3):41-43.
- [7] 于春洋,缪刚,李若慧.耐候无卤阻燃聚烯烃电线电缆料的研制[J].北京联合大学学报:自然科学版,2003,17(3):66-69.
- [8] 侯海良,曾光新,施冬梅,等.125℃辐射交联低烟无卤阻燃聚烯烃电缆料的开发研究[J].电线电缆,2004(6):24-27.
- [9] 常志宏,郭奋,陈建峰,等.纳米氢氧化铝填充 LDPE/E/VAC 的力学和阻燃性能[J].化工学报,2005,56(9):1771-1776.
- [10] 何震海.高填充无卤阻燃电缆料的研制[J].合成树脂及塑料,2005,22(6):13-16.
- [11] Yeh J T, Yang M J, Hsieh S H. Combustion of polyethylenes filled with metallic hydroxides and ethylene vinyl acetate copolymer[J]. Polymer Degradation and Stability, 1998, 61: 465-472.
- [12] Christopher M L P, Gandara A, Jefferson L H, et al. Evaluation of polar ethylene copolymer as fire retardant nanocomposite matrices[J]. Polymer Degradation and Stability, 2004, 84: 533-544.

RESEARCH ON LOW SMOKE, MULTIPLE SYNERGISTIC COMPONENTS, FREE OF HALOGEN CABLE MATERIAL AND PROCESSING

Liu Xianyou

(Chemical Factory 1 of Beijing Yanshan Petrochemical Co. Ltd., Beijing 102500, China)

Lei Hua

(School of Aeronautics and Astronautics, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

ABSTRACT Preparation of free of halogen cable material with satisfactory synthesized properties was researched through multiple synergistic fire retardant system by selecting aluminum hydroxide as core component, and polyorganosilane as assisting components, LDPE as base polymer, and E/VAC and E/EAK as assisting polymer. The dispersion problems existed in space dimension and time dimension of inorganic particles in polymer matrix were analyzed and the solutions were proposed by use of multi-step extrusion process,

surface modification of inorganic particles and incorporation of macromolecular coupling agents. In the end, processing problems existed in preparation of free of halogen cables with highly filled polymer were discussed. The solution of adding of lubricant in the formulation to modify the rheology of the composites was proposed.

KEYWORDS free of halogen, cable material, LDPE, Aluminum hydroxide, synergic fire retard

大型塑料造粒机开始实施国产化

大连橡胶塑料机械股份有限公司最近宣布, 该公司研制的 20 万 t 级大型塑料造粒机即将开工制造, 我国首套大型塑料造粒机的国产化已进入正式实施阶段。20 万 t 级塑料造粒机研制项目被列为国家发改委重大装备国产化国债项目, 按照计划, 首套国产 20 万 t 机组将于 2009 年初研制成功, 随后应用于燕山石化公司。

塑料造粒机是聚乙烯和聚丙烯装置后处理工序中的重大设备, 集机械、电气、仪表于一体, 自动化控制水平高, 是大型乙烯项目的关键设备之一。目前国际上只有德国 W·P 公司等几家公司拥有设计、制造、安装调试技术。我国曾经通过和国外公司合作制造若干台 7 万 t 级的塑料造粒机, 但未获完全成功。

大型塑料造粒机组要求产能达到 50 t/h 以上, 设计和制造难度很大, 在国际市场上的售价非常昂贵, 单台价格为 500 万 ~700 万美元。尽管如此, 由于近年来对造粒机的需求快速增加, 国外造粒机组产品还是奇货可居, 供不应求。

有关专家指出, 大型化、精密化和采用先进控制技术是目前大型塑料造粒机研发的方向, 与此同时, 用户对机组的机械稳定性及节能降耗要求也越来越高。目前, 国际上聚乙烯、聚丙烯装置单线产能已达 50 万 t, 这就要求造粒机组不仅要生产规模大, 而且必须运行可靠稳定。机组大型化的同时还要精密化, 一些塑料专用料需要精密挤出, 而要实现精密挤出必须对熔体齿轮泵加大力度进行开发研究。此外, 大型塑料造粒机组还需要拥有集高性能、高原料利用率、低能耗、低污染、环境舒适于一体的智能化体系。

发达国家的塑料造粒机已普遍实现整个造粒过程工艺参数的在线检测, 并采用计算机闭环控制, 这对保证工艺条件的稳定、提高产品精度都很有利。与国外相比, 我国塑料造粒机设计和制造技术还比较落后, 目前研发的只是中小型设备, 大中型聚烯烃装置用挤压造粒机全部依靠进口。

据了解, 近年来大连橡塑公司通过自主攻关和引进技术再创新, 已相继完成了 7 万 ~10 万 t 级塑料造粒机组的设计, 掌握了主要零部件的制造工艺和特种技术。(中色)

聚赛龙工程塑料有限公司

SUPER-DRAGON ENGINEERING PLASTICS CO.,LTD.

聚赛龙工程塑料有限公司为中国工程塑料工业协会副理事长单位, 是专业从事研发、生产和销售改性塑料的高新技术企业。

聚赛龙人精心铸造了行业知名品牌——聚赛龙、聚宝龙、SELON, 公司年生产能力 4 万吨, 生产规模和研发能力国内领先。

公司主要产品为改性 PPS、LCP、MPPO、PP、PC、PBT、PC/ABS、ABS、PA6、PA66、AS、HIPS 等十几个系列百余种型号, 广泛应用于军工、航天、家电、汽车、建筑、电子、通讯、医疗器械、办公用品等领域。多项成果获得省、市科技进步奖, 专利十一项, 主要产品已获得美国 UL 认证, 远销美国、欧洲、东南亚等国家和地区。

SELON 聚赛龙®

地址: 广东·佛山市顺德区容桂大道南 16 号 A 邮编: 528305

Ronggui Road South 16-A, Shunde, Foshan, Guangdong

电话: 0757-28887799 传真: 0757-28871997

邮箱: selon@gzselon.com

网址: www.gdselon.com.cn www.gzselon.com www.gzselon.com.cn