

电子束辐照制备聚烯烃电缆料及其性能研究

王永常¹ 刘慧² 方征平² 章月红¹

¹ (浙江省能源与核技术应用研究院 杭州 310012)

² (浙江大学高分子科学与工程学系 杭州 310027)

摘要 针对出口欧共体市场的机电产品电线电缆需要符合 RoHS 指令要求, 通过电子束辐照交联工艺研究了以高密度聚乙烯(HDPE)/乙烯醋酸乙烯酯共聚物(EVA)和氢氧化镁($Mg(OH)_2$)为基体的电缆绝缘材料, 通过交联和添加辅助阻燃剂的方法, 解决了无卤阻燃剂用量过多使材料性能下降的问题, 分析了有关组分含量对性能的影响, 确立了可用于实际生产的具有耐温、阻燃、低烟、无卤、可辐照交联的最佳电缆料配方, 其主要性能指标达到耐热 125℃辐射交联无卤低烟阻燃聚烯烃绝缘料国家标准和出口欧盟的要求。

关键词 电子束, 无卤低烟耐温阻燃, 辐照交联, 高密度聚乙烯, 电缆料

中图分类号 TL13

电线电缆被广泛应用于国民经济的各个领域, 而决定电线电缆的功能和产品性能的因素主要是其外层的电缆材料。无论是绝缘材料还是护套材料, 几乎都是高分子合成树脂为基本成分, 辅以各种配合剂如防老剂、增塑剂、填充剂、润滑剂、着色剂以及其它特种用途的助剂加工而成^[1-3]。

近几年随着全球环保意识的增强, 环保标准的日益严格和人们对环保要求的提高以及对电线电缆火灾事故认识的加强, 耐高温阻燃聚烯烃已被大量用于电缆绝缘材料, 但用的阻燃剂还是含卤阻燃剂, 用的填料也是普通填料, 有些虽然用了低烟无卤阻燃剂, 但没有交联其性能达不到要求^[4,5]。由于进入欧共体市场的电线电缆产品已要求符合 RoHS 指令要求, 即所用材料中不得含有铅、汞、镉、六价铬、多溴联苯和多溴联苯醚等 6 种有害物质。为满足出口欧盟国家的机电产品电器连接线、汽车线束、特种场合用线等方面的大量需求, 有关研究表明, 用辐照交联工艺生产耐高温、高阻燃、低烟、无卤的环保型电线电缆材料是一种最佳生产工艺^[6,7]。

1 实验材料与方法

1.1 试验材料

高密度聚乙烯(HDPE), 韩国大林有限公司, 牌号 5502, 熔融指数 0.35 g/10 min, 密度 0.955 g/cm³; 乙烯醋酸乙烯酯共聚物(EVA), 日本尤尼卡有限公

司, 牌号 8450, 醋酸乙烯(VA)含量为 15%, 熔融指数为 1.5 g/10 min, 密度为 0.940 g/cm³; 无机阻燃填料: 氢氧化镁 $Mg(OH)_2$, 大连亚泰科技新材料有限公司, 平均粒径为 2 μm。微胶囊化红磷阻燃剂: 东海庆隆阻燃材料有限公司; 偶联剂一乙氧基三(β-甲氧基乙氧基)硅烷(A-172): 广州鸿斌化工产品有限公司; 交联剂 TAIC: 华星(宿迁)化学有限公司。

1.2 试样制备

将称量配比好的实验材料搅拌均匀后装入哈克流变仪, 在螺杆转速为 60 r/min, 160℃下共混 10 min, 制得混炼后的试样。然后将它放入制片模具中, 加热到 180℃, 加压到 20 MPa, 恒温 15 min 后冷却到室温制成标准试片。再将试片放置电子加速器辐照装置中进行各种剂量的辐照交联, 最后进行各项性能测试。在共混前, 所有的实验材料都在真空烘箱中 80℃恒温干燥 12 h。

1.3 原料配比与生产工艺

电缆料生产过程的主要加工参数如下: (1) 原料配比: EVA 40%, HDPE 10%, $Mg(OH)_2$ 40%, 红磷 5%, 偶联剂 A-172 0.15%, 交联剂 TAIC 1%, 适量其它助剂。(2) 密炼: 将称好的原材料投入密炼机中, 在 150℃—160℃高温下混炼 15 min, 出料, 进入 Φ65/120 双阶挤出设备。(3) 双螺杆混炼: 将

基金项目: 浙江省科技计划项目(2007F10037)资助

第一作者: 王永常, 男, 1956 年 12 月出生, 1982 年毕业于浙江大学化学工程学系, 高分子化工专业, 副研究员, E-mail: wuchang@mail.hz.zj.cn

收稿日期: 初稿 2012-11-21, 修回 2013-04-10

密炼机出来的料用双锥喂入长径比为 28:1 的 $\Phi 65$ 双螺杆混炼机, 进行双螺杆混炼, 从进料到机头的温度分别设置为: 120℃、130℃、140℃、145℃、150℃。(4) 造粒: 双螺杆混炼后的料再进入长径比为 7:1 的 $\Phi 120$ 单螺杆机造粒, 从进料到机头的温度分别设置为: 140℃、150℃、150℃。(5) 成品: 烘干、真空包装。

2 分析与讨论

2.1 HDPE/EVA/Mg(OH)₂ 基体的确定

氢氧化镁是一种低烟无卤阻燃剂, 但单独作为低烟无卤阻燃聚烯烃填料其阻燃效率不高, 用量需要高达 50% 以上才能起到较好的阻燃效果, 此时体系的机械性能和加工性能大大下降^[8,9]。阻燃性能和机械性能、加工性能之间的矛盾是低烟无卤阻燃电缆料开发中的瓶颈。解决这一问题的主要途径是通过阻燃剂的超细化和不同阻燃剂的复配, 提高阻燃效果; 通过基体树脂的改性、辐照交联等手段提高树脂的机械性能; 通过阻燃剂的表面处理、添加增容剂、流变改性剂等方法改善基体树脂与阻燃剂之间的相容性, 提高材料的机械性能和加工性能。本体系的主体材料为 HDPE 和 EVA, 为确立主体材料的用量, 对主体材料做了如下不同用量的实验。图 1 和图 2 分别为 HDPE 和 EVA 中 Mg(OH)₂ 含量对拉伸强度和断裂伸长率的影响。

从图 1 和图 2 可以看出, 随着 Mg(OH)₂ 含量的增加, 拉伸强度和断裂伸长率都迅速降低, 特别是当 Mg(OH)₂ 含量大于 50% 后, 拉伸强度和断裂伸长率都已经无法满足实际应用要求。从图 1 和图 2 对比可以看出, 在相同 Mg(OH)₂ 含量时, HDPE/Mg(OH)₂ 体系比 EVA/Mg(OH)₂ 体系的拉伸强度高, 而断裂伸长率相对较低。

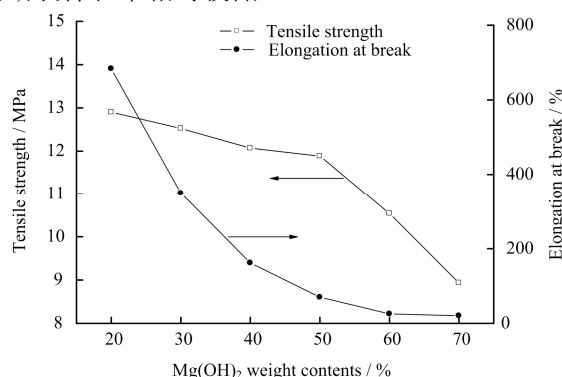


图 1 HDPE/Mg(OH)₂ 体系中 Mg(OH)₂ 含量变化的拉伸曲线
Fig.1 Contents of Mg(OH)₂ in tensile test of HDPE/Mg(OH)₂ composites

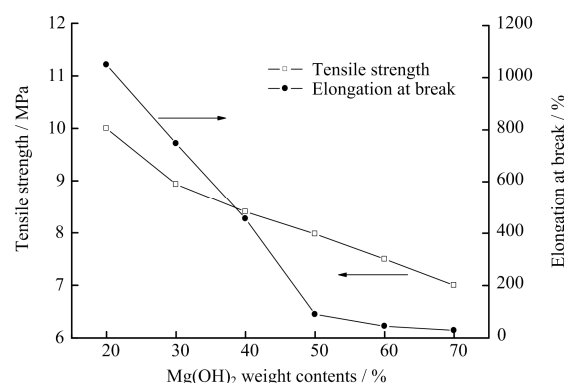


图 2 EVA/Mg(OH)₂ 体系中 Mg(OH)₂ 含量变化的拉伸曲线
Fig.2 Contents of Mg(OH)₂ in tensile test of EVA/Mg(OH)₂ composites

图 3 是固定 Mg(OH)₂ 含量 50% 不变, 改变 HDPE/EVA 的比例试验。从图 3 可以看出, 随着 EVA 在 HDPE/EVA 体系中比例的增加, 拉伸强度在不断的降低, 断裂伸长率在 HDPE 与 EVA 比例在 1:1 时有一个极大值, 从上试验可看出主体材料 HDPE/EVA 的比例在 1:1 左右为宜, 无机阻燃剂 Mg(OH)₂ 的用量不大于 50% 为宜。

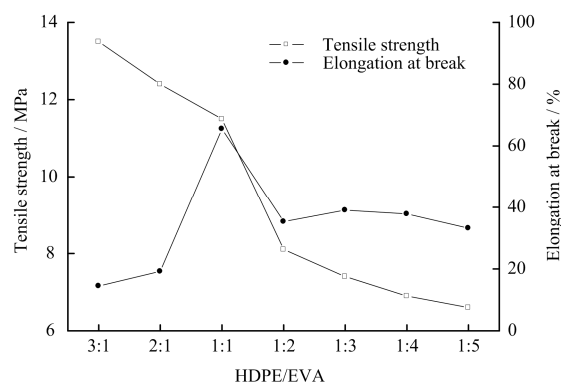


图 3 HDPE/EVA/Mg(OH)₂ 体系中 HDPE 与 EVA 比例变化的拉伸曲线
Fig.3 Ratio of HDPE/EVA in tensile test of HDPE/EVA/Mg(OH)₂ composites

2.2 辐照交联对体系的影响

主要研究高能电子束对 HDPE/EVA/Mg(OH)₂ 体系的性能影响。其中, 基体为 HDPE 和 EVA 1:1 的共混物, 辐照剂量为 150 kGy, 辐照装置为 GJ-1.5 型高频高压电子加速器。

2.2.1 力学性能 从图 4 可知, 未辐照样品的拉伸强度由 15.2 MPa 快速降低到 8.9 MPa, 而对于辐照后的样品的拉伸强度由 19.3 MPa 降低到 9.9 MPa。比较辐照与未辐照的样品可以得出, 在有效范围内,

辐照后样品的拉伸强度平均可提高 20% 以上。可见辐照是提高低烟无卤阻燃电缆料机械性能的好办法。

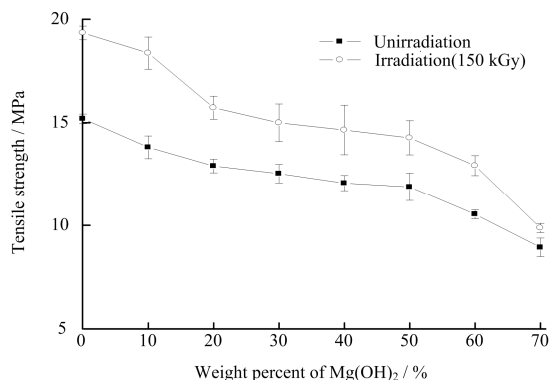


图 4 HDPE/EVA/ $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 体系中 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 含量变化的拉伸强度曲线

Fig.4 Contents of $\text{Mg}(\text{OH})_2$ in tensile strength test of HDPE/EVA/ $\text{Mg}(\text{OH})_2$ composites

断裂伸长率是反映样品柔韧度的重要参数。从图 5 可以看出，未辐照样品的断裂伸长率由 1470% 迅速降低到 10%，而对于辐照后的样品的拉伸强度由 655% 降低到 8%。同时，可以看出，当 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 含量大于 30% 时，未辐照样品的断裂伸长率比辐照后样品的断裂伸长率高很多。可以说明，辐照交联后，样品的断裂伸长率会降低，辐照剂量不宜过高，否则交联程度过大，体系的柔韧度会大幅降低。

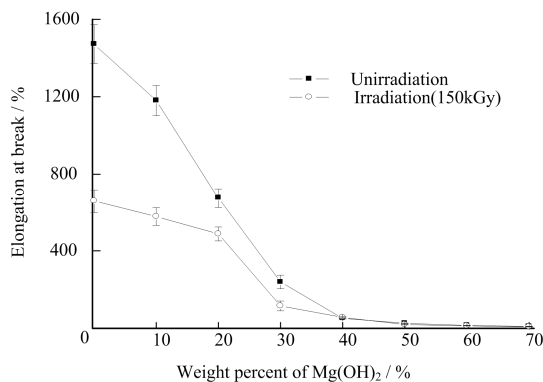


图 5 HDPE/EVA/ $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 体系中 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 含量变化的断裂伸长率曲线

Fig.5 Contents of $\text{Mg}(\text{OH})_2$ in elongation at break test of HDPE/EVA/ $\text{Mg}(\text{OH})_2$ composites

2.2.2 阻燃性能 氧指数(LOI)是材料是否易燃的表征方法。从图 6 可以看出，材料的阻燃性能主要由 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的用量决定，无论是否辐照处理，氧指数都随着 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 含量的增加而提高；辐照后样品

的氧指数比未辐照样品略为提高，氧指数可达 32 以上。但此时 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 含量需要达到 60% 以上，材料的其它性能已经不合要求。实验表明：单独用 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 为阻燃剂时，既要满足材料的阻燃性能又要不降低材料的机械物理性能是很困难的。为满足上述要求采用添加微胶囊化红磷辅助阻燃剂同时相应降低 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的使用含量是有效的。经实验，当微胶囊化红磷用量在 5%—8% 情况下，提高阻燃效果较明显，此时氧指数可达 32 以上，材料的机械物理性能也能符合要求。

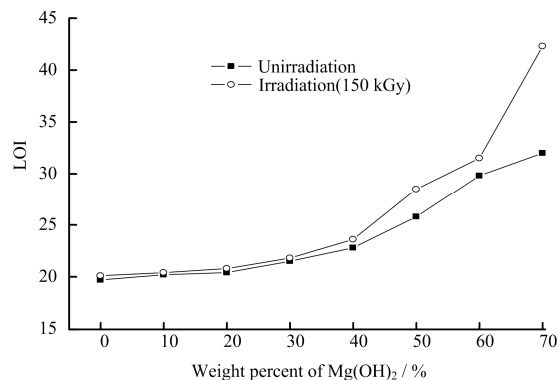


图 6 HDPE/EVA/ $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 体系中 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 含量变化的氧指数曲线

Fig.6 Contents of $\text{Mg}(\text{OH})_2$ in LOI test of HDPE/EVA/ $\text{Mg}(\text{OH})_2$ composites

2.2.3 微观形态 从图 7 (a) 和图 7 (b) 的电子显微镜照片对比可以看出，未辐照样品的表面有很多微观裂纹，而辐照后样品的表面却相对光洁。说明电子束辐照使复合材料交联的过程中，复合材料的微观裂纹缺陷也得到了改善，反应在复合材料的拉伸强度上有明显提高。

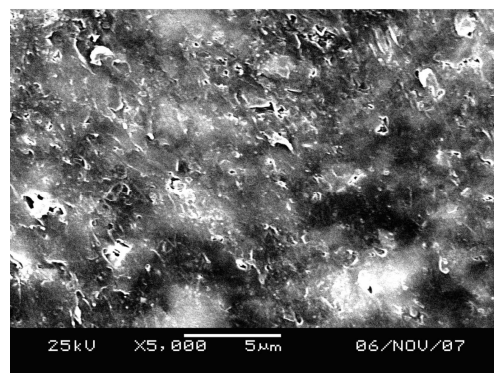


图 7 (a)HDPE/EVA/ $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 试样未辐照的透射电子显微镜图

Fig.7 (a)SEM micrographs of HDPE/EVA/ $\text{Mg}(\text{OH})_2$ unirradiated

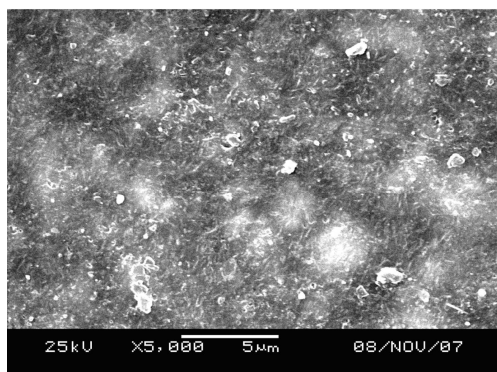


图7 (b)HDPE/EVA/Mg(OH)₂ 试样辐照后的透射电子显微镜图

Fig.7 (b) SEM micrographs of HDPE/EVA/Mg(OH)₂ irradiated

3 主要性能指标

经试验分析我们确立了以 HDPE/EVA/Mg(OH)₂ 为体系的可辐射交联的无卤低烟阻燃电缆料综合配方,并且做了批量生产试验,表1是该电缆料经国家电线电缆质量监督检测中心按国家机械工业标准 JB/T 10436-2004 标准,对照耐热 125℃ 辐射交联无卤低烟阻燃聚烯烃绝缘料的主要机械物理和电气性能指标的检测结果。

表中各项指标都达到国家标准要求。该电缆料经 SGS-CSTC 化学实验室检测,无检测出欧盟 ROHS 指令要求的有害物质,经有关单位近五年的实际生产使用性能良好。

表1 耐热125℃可交联阻燃聚烯烃绝缘料的主要性能指标

Table 1 Main performance index of Cross-linkable flam-retardant polyolefin compounds for wire and cable with 125℃ heat resistance

序号 No.	试验项目 Test items	单位 Unit	标准要求 Standard requirement	未辐照的试验结果 Unirradiation test results*	辐照后的试验结果 Irradiation test results
1	拉伸强度 Tensile Strength	N/mm ²	≥9.0	10.5	18
2	断裂伸长率 Breaking elongation rate	%	≥150	179	190
3	热老化后拉伸强度变化率 ≤((158±2)℃×168 h) Variable rate of tensile strength in thermal aging	%	±20	-9.8*	+11
4	热老化后断裂伸长率变化率 ≤(158±2)℃×168 h) Variable rate of breaking elongation in thermal aging	%	±20	+5.7*	+17
5	低温冲击脆化试验(-25℃) Performance test in low temperature (-25℃)	失效数 Failure rate	≤15/30	0/30	0/30
6	20℃时体积电阻 Specific resistivity of volume at 20℃	Ω·m	≥1×10 ¹²	8.2×10 ¹²	2.0×10 ¹³
7	20℃时介电强度 Dielectric strength at 20℃	MV/m	≥20	28	30
8	氧指数 Oxygen index	%	≥30	33	33.6
9	有焰烟密度 Smoke density DM-with flame	%	≤100	59	53

注: *, 未辐照试样的热老化条件为(135±2)℃×240 h。

Note: *, Thermal aging condition of unirradiated sample is (135±2)℃×240 h.

4 结论

(1) 以 HDPE/EVA/Mg(OH)₂ 为体系的辐照交联无卤低烟阻燃聚烯烃电缆料配方, 符合耐热 125℃ 辐照交联无卤低烟阻燃聚烯烃电缆料各项标准要求, 符合欧盟 ROHS 指令要求。(2) 在适量交联剂存在下, 用电子束辐照交联不仅可以弥补因 Mg(OH)₂ 含量较高带来的抗张强度下降问题, 而且可以提高材料耐热性能。(3) 为使材料有较好的阻燃性能, 可以使用一定量的微胶囊化红磷辅助阻燃剂来减少 Mg(OH)₂ 的用量, 既可保持材料的物理性能又具明显的阻燃作用。

参考文献

- 1 王桂琴. 低烟无卤阻燃辐照交联聚烯烃电缆的研制 [J]. 电线电缆, 2006, 6(6): 23-25
WANG Guiqin. Development of LSZH flame retardant irradiation XLPO cables[J]. Electric Wire Cable, 2006, 6(6): 23-25
- 2 兰明荣. 阻燃聚烯烃的研究进展与发展趋势 [J]. 塑料科技, 2005, 4(4): 59-64
LAN Mingrong. Research progress and development trend of flame retardant polyolefin [J]. Plast Sci Technol, 2005, 4(4): 59-64
- 3 管蓉. 电子束辐照技术在聚乙烯材料加工改性中的应用 [J]. 塑料工业, 1997, 25(4): 65-68
GUAN Rong. The application of electron beam radiation technology to PE processing and modification [J]. China Plast Ind, 1997, 25(4): 65-68
- 4 Lu S Y, Hamerton I. Recent developments in the chemistry of halogen-free flame retardant polymers[J]. Prog Polym Sci, 2002, 27(8): 1661-1712
- 5 Sain M, Park S H, Suhara F, *et al.* Flame retardant and mechanical properties of natural fiber PP composites containing magnesium hydroxide[J]. Polym Degrad Stab, 2004, 83(2): 363-367
- 6 Gheysari D, Behjat A. The effect of high-energy electron beam irradiation and content of ATH upon mechanical and thermal properties of EVA copolymer[J]. Eur Polym J, 2002, 38(6): 1087-1093
- 7 Jiao C M, Wang Z Z, Chen X L, *et al.* Irradiation cross-linking and halogen-free flame retardation of EVA using hydrotalcite and red phosphorus[J]. Radiat Phys Chem, 2006, 75(5): 557-563
- 8 Fang Z P, Yu X W. Influence of the encapsulator on the dynamical mechanical properties of highly filled polyethylene[J]. Polym Mater Sci Eng, 2000, 16(5): 128-130
- 9 Fang Z P, Hu Q L. Influence of interfacial adhesion on stress-strain properties of highly filled polyethylene [J]. Die Angewandte Makromolekulare Chemie, 1999, 265: 1-4

Study on the property of polyolefin cable plastic prepared by electron beam irradiation

WANG Yongchang¹ LIU Hui² FANG Zhengping² ZHANG Yuehong¹

¹(Zhejiang Institute of Energy and Nuclear technology application, Hangzhou 310012, China)

²(Department of Polymer Science and Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

ABSTRACT Electromechanical products exported to the EC market for wire and cable applications must meet the requirements of the RoHS. Blends consisting of high density polyethylene (HDPE)/ethylene vinyl acetate copolymer (EVA) and magnesium hydroxide (Mg(OH)₂) as a matrix were investigated by electron beam irradiation. The method of cross-linking and adding an auxiliary flame retardant solution overcomes the problem that arises from a high loading of halogen free flame retardant that results in poor material performance. The effects of various components on material performance were analyzed. The established relationship can be used in actual production to provide heat resistance, be flame retardant, low smoke, halogen free and have irradiation cross-linking to optimize cable material formulation. The main performance index meets the national standard of 125℃ heat radiation cross-linking of a low smoke zero halogen flame retardant polyolefin insulation material, as well as related EU requirements.

KEYWORDS Irradiation cross-linking, Flame retardant, High density polyethylene (HDPE), Cable material

CLC TL13