(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 111875873 B
(45)授权公告日 2022.04.19

(21)申请号 202010706067.2
(22)申请日 2020.07.21
(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 111875873 A
(43)申请公布日 2020.11.03
(73)专利权人 宝胜科技创新股份有限公司
地址 225800 江苏省扬州市宝应县安宜镇苏中路1号
(72)发明人 房权生 马彦辉 李昆鹏 朱峰德 顾海东 王硕 杨培文
(74)专利代理机构 常州佰业腾飞专利代理事务所(普通合伙) 32231
代理人 马晓敏
(51)Int.Cl.
C08L 23/08(2006.01)
C08L 23/06(2006.01)
C08L 51/06(2006.01)
C08L 83/04(2006.01)
C08K 13/02(2006.01)
C08K 3/22(2006.01)
C08K 5/5333(2006.01)
C08K 3/38(2006.01)
H01B 3/44(2006.01)

(56)对比文件
CN 109651693 A,2019.04.19
CN 106009447 A,2016.10.12
CN 206098039 U,2017.04.12

审查员 刘瑶

权利要求书1页 说明书5页

(54)发明名称

一种电器设备内部连接线缆用的绝缘护套材料及其制备方法

(57)摘要

本发明涉及一种电器设备内部连接线缆用的绝缘护套材料及其制备方法,包括如下重量份原材料:乙烯-醋酸乙烯酯共聚物30-70份、超低密度聚乙烯10-40份、马来酸酐接枝共聚物弹性体5-20份、硅酮母粒3～10份、氢氧化镁30～70份、羟基亚乙基二膦酸盐2～6份、硼酸锌2～6份、聚硅氧烷1～2份、润滑剂1～4份、辐照交联助剂0.5～2份、复合抗氧剂0.3-2份。本发明的电器设备内部连接线缆的绝缘护套材料具有较好的耐低温性、耐环境应力开裂、抗老化性、低烟无毒。

CN 111875873 B

1.一种电器设备内部连接线缆用的绝缘护套材料，其特征在于，包括如下重量份原材料：

乙烯-醋酸乙烯酯共聚物30-70份、

超低密度聚乙烯10-40份、

马来酸酐接枝共聚物弹性体5-20份、

硅酮母粒3～10份、

氢氧化镁30～70份、

羟基亚乙基二膦酸盐2～6份、

硼酸锌2～6份、

聚硅氧烷1～2份、

润滑剂1～4份、

辐照交联助剂0.5～2份、

复合抗氧剂0.3-2份；

所述乙烯-醋酸乙烯酯共聚物为EVA和EVM按照质量比4:1进行复合配制。

2.根据权利要求1所述的一种电器设备内部连接线缆用的绝缘护套材料，其特征在于，所述马来酸酐接枝共聚物弹性体为马来酸酐接枝乙烯-辛烯共聚物弹性体或马来酸酐接枝聚乙烯。

3.根据权利要求1所述的一种电器设备内部连接线缆用的绝缘护套材料，其特征在于，所述聚硅氧烷为PSI11-100或PSI-500。

4.根据权利要求1所述的一种电器设备内部连接线缆用的绝缘护套材料，其特征在于，所述辐照交联助剂为三聚异氰尿酸三烯丙酯。

5.根据权利要求1所述的一种电器设备内部连接线缆用的绝缘护套材料，其特征在于，所述润滑剂为聚乙烯蜡、硬脂酸锌、硬脂酸钙中的任意一种或几种。

6.根据权利要求1所述的一种电器设备内部连接线缆用的绝缘护套材料，其特征在于，所述复合抗氧剂为抗氧剂1076、抗氧剂168、抗氧剂1010中的任意一种与抗氧剂300的混合物，其中抗氧剂300占比70wt％以上。

7.一种根据权利要求1～6任一项所述的电器设备内部连接线缆用的绝缘护套材料的制备方法，其特征在于，包括如下步骤：将乙烯-醋酸乙烯酯共聚物30-70份、超低密度聚乙烯10-40份、马来酸酐接枝共聚物弹性体5-20份、硅酮母粒3～10份、氢氧化镁30～70份以及聚硅氧烷1～2份于

120℃～140℃下混炼均匀，再加入羟基亚乙基二膦酸盐2～6份、硼酸锌2～6份、润滑剂1～4份、辐照交联助剂0.5～2份、复合抗氧剂0.3-2份继续混炼3min～5min后，于140℃～170℃下进行挤出，得到电器设备内部连接线缆用的绝缘护套材料，然后再进行γ射线辐照处理。

8.根据权利要求7所述的制备方法，其特征在于，所述γ射线辐照处理的过程是以γ60Co为辐射源，室温下，氮气气氛下以10～20kGy/h的辐照剂量率所述绝缘护套材料进行γ射线辐照处理。

9.根据权利要求7所述的制备方法，其特征在于，所述γ射线辐照处理的辐照剂量为60kGy～90kGy。

一种电器设备内部连接线缆用的绝缘护套材料及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及高分子材料技术领域，具体涉及一种电器设备内部连接线缆用的绝缘护套材料及其制备方法。

背景技术

[0002] 电器设备内部连接线又称电子线，电子线是电子及电气设备中必不可缺的连接线，被视为该类产品的“血管”和“神经，被应用于电子信息、汽车等产品领域。电器设备内部连接线的特点一般有以下几点：1、无卤阻燃性能。电器设备内部连接线不仅对火焰的蔓延及扩散起到抑制作用，而且其本身不含卤素、不产生有害及腐蚀性气体(如HCl)等。2、力学性能。为了解决安装轨道空间狭窄及不足等缺点，一般是将电器设备内部连接线的绝缘层减薄，外径减小。其势必对电器设备内部连接线的力学性能有较高的要求。3、硬度。电器设备内部连接线绝缘料需易剥离，且无“藕断丝连”现象出现以满足机械手自动装配要求。

[0003] 随着社会的不断进步，科技的不断发展，各种电器设备已经应用于各个领域。同时因为电器设备内部连接线的质量问题造成消防安全灾难事故也频繁发生，如何降低电器设备内部连接线导致的火灾发生几率及发生火灾的死亡率，低烟、无卤、阻燃、耐火、环保、安全已成为电线电缆领域所共同研发的方向。

[0004] 现有无卤低烟阻燃聚烯烃绝缘电器设备内部连接线只能满足无卤无毒，低烟气释放量、阻燃特性的一种环保电线。其存在如下缺陷：第一，常规的无卤低烟阻燃聚烯烃绝缘材料常温下柔韧性已经比较差，在低温环境下会进一步恶化，出现开裂甚至会脆化，失去其该有的功能；第二，对于导体截面积小于1㎜^{2}的小线芯绝缘线，常规低烟无卤阻燃聚烯烃绝缘料的阻燃性能无法满足应用；第三，常规的无卤低烟阻燃聚烯烃绝缘材料的抗老化性能比较差，导致其使用寿命短，容易导致事故发生。

发明内容

[0005] 为了解决常规电器设备内部连接线绝缘材料低温下性能较差、不耐老化的技术问题，而提供一种电器设备内部连接线缆用的绝缘护套材料及其制备方法。本发明的电器设备内部连接线缆的绝缘护套材料具有较好的耐低温性、耐环境应力开裂、抗老化性、低烟无毒。

[0006] 为了达到以上目的，本发明通过通过以下技术方案实现：

[0007] 一种电器设备内部连接线缆用的绝缘护套材料，包括如下重量份原材料：

[0008] 乙烯-醋酸乙烯酯共聚物 30-70份、

[0009] 超低密度聚乙烯 10-40份、

[0010] 马来酸酐接枝共聚物弹性体 5-20份、

[0011] 硅酮母粒 3～10份、

[0012] 氢氧化镁 30～70份、

[0013] 羟基亚乙基二膦酸盐 2～6份、

[0014] 硼酸锌 2～6份、

[0015] 聚硅氧烷 1～2份、

[0016] 润滑剂 1～4份、

[0017] 辐照交联助剂 0.5～2份、

[0018] 复合抗氧剂 0.3-2份。

[0019] 进一步地，所述乙烯-醋酸乙烯酯共聚物为EVA和EVM按照质量比4:1进行复合配制。VA含量低于40％的EVA作为主要基材，VA含量高于40％的EVM作为增韧剂，增加绝缘材料的韧性。

[0020] 进一步地，所述马来酸酐接枝共聚物弹性体为马来酸酐接枝乙烯-辛烯共聚物弹性体或马来酸酐接枝聚乙烯。作为相容剂使乙烯-醋酸乙烯酯共聚物与超低密度聚乙烯能够具有较好的相容性，以提高绝缘材料的力学性能。

[0021] 进一步地，所述聚硅氧烷为PSI11-100或PSI-500。PSI11-100和PSI-500对氢氧化镁具有较好的分散性，能够使氢氧化镁在基体材料中具有高度分散效果，以提高阻燃性。

[0022] 进一步地，所述辐照交联助剂为三聚异氰尿酸三烯丙酯。

[0023] 进一步地，所述润滑剂为聚乙烯蜡、硬脂酸锌、硬脂酸钙中的任意一种或几种。

[0024] 进一步地，所述复合抗氧剂为抗氧剂1076、抗氧剂168、抗氧剂1010中的任意一种与抗氧剂300的混合物，其中抗氧剂300占比70wt％以上。由于本发明的绝缘材料用于电子线铜导体外作为绝缘层材料，铜导体作为重金属与高分子材料长时间接触后，会在重金属的催化作用下产生讲解，因此需要加入对重金属有钝化作用的抗氧剂，抗氧剂1076、抗氧剂168、抗氧剂1010对重金属均具有较好的钝化作用，同时抗老化效果也较好。抗氧剂300为受阻酚硫代双酚类抗氧剂，将其作为主抗氧剂，具有优异的抗老化效果。

[0025] 本发明另一方面提供一种上述绝缘护套材料的制备方法，包括如下步骤：将乙烯-醋酸乙烯酯共聚物30-70份、超低密度聚乙烯10-40份、马来酸酐接枝共聚物弹性体5-20份、硅酮母粒3～10份、氢氧化镁30～70份以及聚硅氧烷1～2份于120℃～140℃下混炼均匀，再加入羟基亚乙基二膦酸盐2～6份、硼酸锌2～6份、润滑剂1～4份、辐照交联助剂0.5～2份、复合抗氧剂0.3-2份继续混炼3min～5min后，于140℃～170℃下进行挤出，得到电器设备内部连接线缆用的绝缘护套材料，然后再进行γ射线辐照处理。

[0026] 进一步地，所述γ射线辐照处理的过程是以γ ^{60}Co为辐射源，室温下，氮气气氛下以10～20kGy/h的辐照剂量率所述绝缘护套材料进行γ射线辐照处理。

[0027] 再进一步地，所述γ射线辐照处理的辐照剂量为60kGy～90kGy。

[0028] 有益技术效果：本发明中将乙烯-醋酸乙烯酯共聚物、超低密度聚乙烯和马来酸酐接枝共聚物弹性体作为高分子基体材料，其中乙烯-醋酸乙烯酯共聚物为为EVA和EVM的混合物，其中的EVM作为增韧剂，弥补阻燃剂等添加助剂的加入而导致主体材料力学性能下降的不足，马来酸酐接枝共聚物弹性体作为相容剂使主体材料与超低密度聚乙烯能够具有较好的相容性，以提高绝缘材料的力学性能，其中超低密度聚乙烯可提高主体材料的耐低温性；本发明中氢氧化镁为主阻燃材料，以有机膦酸盐羟基亚乙基二膦酸盐和硼酸锌为辅助阻燃材料，减少氢氧化镁的使用量的同时，添加聚硅氧烷类硅烷偶联剂使氢氧化镁在基体材料中分散均匀，添加硅酮粉改善基体材料流变性能使主、辅阻燃材料在基体材料中分散更加均匀，使得氢氧化镁与有机膦酸盐、硼酸锌之间表现出更好的协同阻燃作用，提高本发

明材料的阻燃稳定性能和力学性能;通过辐照交联助剂在γ射线的作用,使得基体材料在较低的辐照剂量下就能较好的进行交联,其中的EVM、超低密度聚乙烯以及马来酸酐接枝共聚物弹性体的加入有助于它们在EVA材料中形成弹性橡胶相,起到物理交联点的作用,辐照后这些物理交联点能够增加辐照交联点,与辐照产生的自由基进行重新组合,进而形成结构更为均匀的三维网状分子结构。本发明的电器设备内部连接线缆的绝缘护套材料具有较好的力学性能、耐低温性、耐环境应力开裂、抗老化性、低烟无毒。

具体实施方式

[0029] 下面将结合本发明的实施例,对本发明实施例中的技术方案进行清楚、完整地描述,显然,所描述的实施例仅仅是本发明一部分实施例,而不是全部的实施例。以下对至少一个示例性实施例的描述实际上仅仅是说明性的,决不作为对本发明及其应用或使用的任何限制。基于本发明中的实施例,本领域普通技术人员在没有作出创造性劳动前提下所获得的所有其他实施例,都属于本发明保护的范围。

[0030] 除非另外具体说明,否则在这些实施例中阐述的数值不限制本发明的范围。对于相关领域普通技术人员已知的技术、方法可能不作详细讨论,但在适当情况下,所述技术、方法应当被视为说明书的一部分。在这里示出和讨论的所有示例中,任何具体值应被解释为仅仅是示例性的,而不是作为限制。因此,示例性实施例的其它示例可以具有不同的值。

[0031] 实施例1

[0032] 一种电器设备内部连接线缆用的绝缘护套材料,包括如下重量份原材料:

[0033] 乙烯-醋酸乙烯酯共聚物(EVA和EVM按照质量比4:1进行复合配制)50份、超低密度聚乙烯25份、马来酸酐接枝乙烯-辛烯共聚物弹性体10份、硅酮母粒6.5份、氢氧化镁50份、羟基亚乙基二膦酸盐4份、硼酸锌4份、聚硅氧烷PSI11-100 1.5份、润滑剂聚乙烯蜡3份、辐照交联助剂三聚异氰尿酸三烯丙酯1份、复合抗氧剂(抗氧剂300与抗氧剂1076按照质量比8:2进行复合配制)1份。

[0034] 上述绝缘护套材料的制备方法,包括如下步骤:按照上述配比,在密炼挤出机组上,将乙烯-醋酸乙烯酯共聚物、超低密度聚乙烯、马来酸酐接枝共聚物弹性体、硅酮母粒、氢氧化镁以及聚硅氧烷于130℃下,密炼均匀,再加入羟基亚乙基二膦酸盐、硼酸锌、润滑剂、辐照交联助剂、复合抗氧剂继续密炼3min后,于140℃～170℃下进行挤出包覆在电器设备内部连接线缆的缆芯外,形成电器设备内部连接线缆的包覆层,然后再进行γ射线辐照处理,以γ ^{60}Co为辐射源,室温下,氮气气氛下以10kGy/h的辐照剂量率、辐照剂量为70kGy进行γ射线辐照处理,形成辐照交联的所述包覆层。

[0035] 实施例2

[0036] 一种电器设备内部连接线缆用的绝缘护套材料,包括如下重量份原材料:

[0037] 乙烯-醋酸乙烯酯共聚物(EVA和EVM按照质量比4:1进行复合配制)30份、超低密度聚乙烯10份、马来酸酐接枝乙烯-辛烯共聚物弹性体20份、硅酮母粒3份、氢氧化镁30份、羟基亚乙基二膦酸盐6份、硼酸锌2份、聚硅氧烷PSI11-100 1份、润滑剂硬脂酸钙1份、辐照交联助剂三聚异氰尿酸三烯丙酯0.5份、复合抗氧剂(抗氧剂300与抗氧剂1010按照质量比9:1进行复合配制)0.5份。

[0038] 上述绝缘护套材料的制备方法,包括如下步骤:按照上述配比,在密炼挤出机组

上，将乙烯-醋酸乙烯酯共聚物、超低密度聚乙烯、马来酸酐接枝共聚物弹性体、硅酮母粒、氢氧化镁以及聚硅氧烷于120℃下，密炼均匀，再加入羟基亚乙基二膦酸盐、硼酸锌、润滑剂、辐照交联助剂、复合抗氧剂继续密炼3min后，于140℃～170℃下进行挤出包覆在电器设备内部连接线缆的缆芯外，形成电器设备内部连接线缆的包覆层，然后再进行γ射线辐照处理，以γ ^{60}Co为辐射源，室温下，氮气气氛下以20kGy/h的辐照剂量率、辐照剂量为60kGy进行γ射线辐照处理，形成辐照交联的所述包覆层。

[0039] 实施例3

[0040] 一种电器设备内部连接线缆用的绝缘护套材料，包括如下重量份原材料：

[0041] 乙烯-醋酸乙烯酯共聚物(EVA和EVM按照质量比4:1进行复合配制)70份、超低密度聚乙烯40份、马来酸酐接枝聚乙烯弹性体10份、硅酮母粒10份、氢氧化镁70份、羟基亚乙基二膦酸盐3份、硼酸锌3份、聚硅氧烷PSI-500 2份、润滑剂硬脂酸4份、辐照交联助剂三聚异氰尿酸三烯丙酯2份、复合抗氧剂(抗氧剂300与抗氧剂168按照质量比7:3进行复合配制)2份。

[0042] 上述绝缘护套材料的制备方法，包括如下步骤：按照上述配比，在密炼挤出机组上，将乙烯-醋酸乙烯酯共聚物、超低密度聚乙烯、马来酸酐接枝共聚物弹性体、硅酮母粒、氢氧化镁以及聚硅氧烷于140℃下，密炼均匀，再加入羟基亚乙基二膦酸盐、硼酸锌、润滑剂、辐照交联助剂、复合抗氧剂继续密炼5min后，于140℃～170℃下进行挤出包覆在电器设备内部连接线缆的缆芯外，形成电器设备内部连接线缆的包覆层，然后再进行γ射线辐照处理，以γ ^{60}Co为辐射源，室温下，氮气气氛下以10kGy/h的辐照剂量率、辐照剂量为90kGy进行γ射线辐照处理，形成辐照交联的所述包覆层。

[0043] 对比例1

[0044] 本对比例与实施例1相同，不同之处在于，以线性低密度聚乙烯替代超低密度聚乙烯。

[0045] 对比例2

[0046] 本对比例与实施例1相同，不同之处在于，以低密度聚乙烯替代超低密度聚乙烯。

[0047] 对比例3

[0048] 本对比例与实施例1相同，不同之处在于，以茂金属聚乙烯替代超低密度聚乙烯。

[0049] 对以上实施例和对比例进行性能测试，性能测试包括力学性能测试、氧指数测试、热延伸试验、体积电阻率测试、耐环境应力开裂试验、-52℃下的低温力学性能、热老化试验。力学性能测试按照GB/T 1040进行测试；氧指数按照GB/T2406.2进行测试；热延伸试验按照GB/T 2951.18-94进行测试，在200℃的温度下施加0.2MPa的拉力15min后伸长率≤175％、冷却后永久变形率≤15％；体积电阻率按照JB/T 10436进行测试；耐环境应力开裂按照GB/T 1842进行测试；热老化试验按照GB/T 2951.2进行测试。

[0050] 测试结果见表1和表2。

[0051] 表1实施例的绝缘护套材料的性能

[0052]

		实施例 1	实施例 2	实施例 3
力学性能（25℃）	拉伸强度(MPa)	19.8	18.1	18.7
	断裂伸长率(%)	330	273	285
体积电阻率（20℃，Ω·m）		5.6×10^{14}	9.7×10^{13}	2.3×10^{14}
阻燃性能	氧指数（%）	33.2	32	32.5
热延伸性能	负荷下伸长率（≤175%）	160	175	165
	冷却后永久变成率（≤15%）	11.5	14.8	12.6
力学性能（-52℃）	断裂伸长率(%)	72	65	69
耐环境应力开裂（≥2000h）		≥2000h 不开裂	≥2000 h 不开裂	≥2000 h 不开裂
热老化性能	136℃×168h	通过	通过	通过

[0053] 由表1可知，本发明的电器设备内部连接线缆用的绝缘护套材料具有较好的阻燃效果，可以达到UL-94 V0级阻燃，氧指数在32％以上，且试样在燃烧过程中低烟无毒；在低温-52℃下具有较好的韧性，耐低温性较好，且具有长达2000h以上的耐环境应力开裂效果，抗氧化性也较好；本发明的绝缘护套材料在高温受拉力后的延伸率较低，这说明本发明的绝缘护套材料具有较好的交联度。

[0054] 表2实施例1和对比例1～3的绝缘护套材料的耐低温性

[0055]

		实施例 1	对比例 1	对比例 2	对比例 3
力学性能（-52℃）	断裂伸长率（%）	72	40	28	15

[0056] 由表2可知，超低密度聚乙烯相较于线性低密度聚乙烯、低密度聚乙烯及茂金属聚乙烯具有更好的耐低温效果。

[0057] 以上所述，仅为本发明较佳的具体实施方式，但本发明的保护范围并不局限于此，任何熟悉本技术领域的技术人员在本发明揭露的技术范围内，根据本发明的技术方案及其发明构思加以等同替换或改变，都应涵盖在本发明的保护范围之内。