



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 109575497 A

(43)申请公布日 2019.04.05

(21)申请号 201811381331.9 *C08L 83/04*(2006.01)

(22)申请日 2018.11.20 *C08K 3/26*(2006.01)

(71)申请人 无锡杰科塑业有限公司 *H01B 3/30*(2006.01)

地址 214174 江苏省无锡市惠山区堰桥工
业园堰桥路39号9栋

(72)发明人 祁建强 邵明元 潘晓旻 翟银枫
游泳

(74)专利代理机构 南京经纬专利商标代理有限
公司 32200

代理人 余俊杰

(51)Int.Cl.

C08L 51/06(2006.01)

C08L 23/08(2006.01)

C08L 67/00(2006.01)

C08L 23/06(2006.01)

权利要求书2页 说明书5页

(54)发明名称

光缆用热塑性低蠕变无卤阻燃护套材料及其制备方法

(57)摘要

本发明公开了光缆用热塑性低蠕变无卤阻燃护套材料及其制备方法,按重量份计,所述材料包括乙烯-乙酸乙烯共聚物10-25份、硅烷接枝线性低密度聚乙烯20-40份、热塑性聚酯弹性体15-25份、超低密度聚乙烯10-25份、相容剂10-15份、高分子量聚硅氧烷1-5份、塑化剂0.1-2.5份、表面爽滑剂0.1-2份、高效复合阻燃剂80-150份、管状微晶纳米成炭剂0.5-2.5份、有机硅烷1-2份、抗氧剂0.5-2份和加工助剂0.5-1.5份。本发明所述光缆用热塑性低蠕变无卤阻燃护套材料具有极佳的尺寸稳定性,蠕变量极小,在较高的环境温度或高低温交替条件下也能长期保持形状和稳定性,满足多种光缆应用场景,具有应对复杂多变环境的良好综合性能和可靠的使用寿命的光缆用热塑性低蠕变无卤阻燃护套材料。

1. 光缆用热塑性低蠕变无卤阻燃护套材料,其特征在于,按重量份计,所述材料包括乙烯-乙酸乙烯共聚物10-25份、硅烷接枝线性低密度聚乙烯20-40份、热塑性聚酯弹性体15-25份、超低密度聚乙烯10-25份、相容剂10-15份、高分子量聚硅氧烷1-5份、塑化剂0.1-2.5份、表面爽滑剂0.1-2份、高效复合阻燃剂80-150份、管状微晶纳米成炭剂0.5-2.5份、有机硅烷1-2份、抗氧剂0.5-2份和加工助剂0.5-1.5份。

2. 根据权利要求1所述的光缆用热塑性低蠕变无卤阻燃护套材料,其特征在于,所述乙烯-乙酸乙烯共聚物是乙酸乙烯单体含量为20-28%的乙酸乙烯和乙烯的共聚物,熔融指数为3-8g/10min。

3. 根据权利要求1所述的光缆用热塑性低蠕变无卤阻燃护套材料,其特征在于,所述硅烷接枝线性低密度聚乙烯的接枝率为0.5-3.0%。

4. 根据权利要求1所述的光缆用热塑性低蠕变无卤阻燃护套材料,其特征在于,所述热塑性聚酯弹性体是含有聚醚软段的热塑性嵌段共聚酯弹性体,硬度为30D-80D,熔融指数为2.0-12.0g/10min。

5. 根据权利要求1所述的光缆用热塑性低蠕变无卤阻燃护套材料,其特征在于,所述超低密度聚乙烯的密度为 $0.90\text{g}/\text{cm}^3$,熔体指数为4.0g/10min。

6. 根据权利要求1所述的光缆用热塑性低蠕变无卤阻燃护套材料,其特征在于,所述相容剂为马来酸酐接枝乙烯-乙酸乙烯共聚物和马来酸酐接枝聚乙烯中的至少一种。

7. 根据权利要求1所述的光缆用热塑性低蠕变无卤阻燃护套材料,其特征在于,高分子量聚硅氧烷的平均分子量为100万;塑化剂是含有聚酯分子链段的高耐温分散剂;表面爽滑剂是芥酸酰胺和油酸酰胺中的至少一种;高效复合阻燃剂是水菱镁矿阻燃剂和水合碳酸钙镁石阻燃剂中的至少一种;管状微晶纳米成炭剂是具有管状结构的微结晶的纳米级表面改性有机金属硅酸盐复合物;有机硅烷为乙烯基硅氧烷或氨基硅氧烷;抗氧剂为四[甲基- β -(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯]季戊四醇酯和亚磷酸酯抗氧剂的混合物,二者重量比为(0.5~5):1,或四[甲基- β -(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯]季戊四醇酯和硫酯抗氧剂的混合物二者重量比为(0.5~5):1;加工助剂为聚乙烯蜡。

8. 权利要求1-7任一所述光缆用热塑性低蠕变无卤阻燃护套材料的制备方法,其特征在于,所述方法包括以下步骤:

第1步、将线性低密度聚乙烯、不饱和烷氧基硅烷、引发剂置于高速搅拌机中高速搅拌1-3分钟;之后,用喂料器将上述搅拌后的物料加入到具有四个温度区域的螺杆挤出机中挤制成颗粒,干燥后得到硅烷接枝线性低密度聚乙烯,螺杆混炼挤出机的四个温度区域及温度分别为:加料段 150°C ,混炼段 190°C ,造粒段 230°C ,机头 220°C ;

第2步、将高效复合阻燃剂置于高速搅拌机中高速搅拌至温度 $\geq 80^{\circ}\text{C}$,分次将有机硅烷以喷雾的方式加入阻燃剂中并继续搅拌3-5分钟,然后加入管状微晶纳米成炭剂继续搅拌1-2分钟后,再加入乙烯-乙酸乙烯共聚物、超低密度聚乙烯、相容剂、高分子量聚硅氧烷、加工助剂和部分抗氧剂,用喂料器加入密炼机混炼均匀后再经双螺杆挤出机组造粒,后干燥得到预制品;

第3步、将硅烷接枝线性低密度聚乙烯、热塑性聚酯弹性体、塑化剂和余下的抗氧剂加入高速搅拌机中高速搅拌3-5分钟后,将预制品以及表面爽滑剂混合后投入密炼机混炼至 $195-210^{\circ}\text{C}$,经双螺杆挤出机造粒后冷却、干燥,得到成品。

9. 根据权利要求8所述的光缆用热塑性低蠕变无卤阻燃护套材料的制备方法,其特征
在于,所述密炼机为加压式双转子密炼机或下落式密炼机。

10. 根据权利要求8所述的光缆用热塑性低蠕变无卤阻燃护套材料的制备方法,其特征
在于,双螺杆混炼挤出机四个温度区域为:加料段180℃,混炼段200℃,造粒段200℃,机头
200℃。

光缆用热塑性低蠕变无卤阻燃护套材料及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于高分子材料技术领域,涉及一种低烟无卤阻燃聚烯烃材料,具体为光缆用热塑性低蠕变无卤阻燃护套材料及其制备方法。

背景技术

[0002] 蠕变是指固体材料,包括高分子材料在保持应力不变的条件下,应变随时间延长而增加的现象。它与塑性变形不同,塑性变形通常在应力超过弹性极限之后才出现,而蠕变只要应力的作用时间相当长,它在应力小于弹性极限施加的力时也能出现。

[0003] 随着“宽带中国”战略的实施,国内网络通讯建设不断加速发展,5G通信建设又带来更多新型通讯设备设施的安装和升级需求,特别是新基站建设、小微基站铺设和原有基站发射器的改造扩容等使得新型布线光缆应运而生,此类光缆需要满足多种应用场景,具有应对复杂多变环境的良好综合性能和可靠的使用寿命,包括优异的耐高低温交变性能,极佳的尺寸稳定性,耐酸碱腐蚀、耐化学溶剂、耐臭氧、耐水耐日光、耐曲饶和冲击等特性,保证光缆在复杂条件下仍有可靠而长久的信号传输能力。目前在3G/4G网络建设中普遍采用的低烟无卤阻燃聚烯烃护套料其蠕变速度快,变形量大,耐热性差,容易发生变形,寿命不足等问题,特别是在光缆垂直铺设,如基站发射塔、高层分支布线等情况下,由于光缆和护套的自重,护套材料在长期使用过程中因不断蠕变而发生尺寸变化,导致光缆因外径缩小而与设备密封失效,夹具固定失效,造成光缆脱落、光缆长度增加、光纤受力产生光信号衰减以及连接器损坏等。在如数据中心、云服务器交换机等光缆成束铺设场景中,由于机房长期温度偏高,也存在成捆的光缆因自重或捆扎力导致的局部受力发生蠕变,逐渐导致光缆变形,产生光纤压迫的光信号衰减或中断。

[0004] 因此,提供一种光缆用热塑性低蠕变无卤阻燃护套材料具有很高的使用价值,特别是在新的网络建设中,会发挥更强更广泛的积极作用。

发明内容

[0005] 解决的技术问题:为了克服现有技术中光缆用热塑性无卤阻燃护套材料存在的耐热性差,以及因蠕变而会产生较大形变的不足,本发明提供了一种具有极佳的尺寸稳定性,蠕变量极小,在较高的环境温度或高低温交变条件下也能长期保持形状和稳定性,满足多种光缆应用场景,具有应对复杂多变环境的良好综合性能和可靠的使用寿命的光缆用热塑性低蠕变无卤阻燃护套材料,其易于加工,挤出速度快,收缩量小,不易变形,且具有优异的耐高低温性能,耐酸碱腐蚀、耐油耐溶剂、耐臭氧、耐水耐日光、耐曲饶和冲击等特性,可极大提高光缆的质量和使用寿命,扩大的光缆的使用范围,保证光缆在复杂条件下仍有可靠的信号传输强度,同时具有防火阻燃、低烟低毒、不含卤素和有害重金属,发生火灾时不易引燃蔓延,且烟雾毒性低,腐蚀性弱,不会对环境造成二次危害。

[0006] 另外,本发明的另一目的在于提供了一种流程简单、连续、生产效率高、产品质量稳定的光缆用热塑性低蠕变无卤阻燃护套材料制备方法。

[0007] 技术方案:光缆用热塑性低蠕变无卤阻燃护套材料,按重量份计,所述材料包括乙烯-乙酸乙烯共聚物10-25份、硅烷接枝线性低密度聚乙烯20-40份、热塑性聚酯弹性体15-25份、超低密度聚乙烯10-25份、相容剂10-15份、高分子量聚硅氧烷1-5份、塑化剂0.1-2.5份、表面爽滑剂0.1-2份、高效复合阻燃剂80-150份、管状微晶纳米成炭剂0.5-2.5份、有机硅烷1-2份、抗氧剂0.5-2份和加工助剂0.5-1.5份。

[0008] 优选的,所述乙烯-乙酸乙烯共聚物是乙酸乙烯单体含量为20-28%的乙酸乙烯和乙烯的共聚物,熔融指数为3-8g/10min。

[0009] 进一步的,所述乙烯-乙酸乙烯共聚物是三星产2803,其乙酸乙烯含量为28%,熔体指数为3.0g/10min。

[0010] 优选的,所述硅烷接枝线性低密度聚乙烯的接枝率为0.5-3.0%。

[0011] 进一步的,硅烷接枝线性低密度聚乙烯接枝率为1.5%,不饱和烷氧基硅烷是道康宁产乙烯基三甲氧基硅烷A-171,线性低密度聚乙烯是赛科产LL0220AA,熔体指数为0.9g/10min。

[0012] 优选的,所述热塑性聚酯弹性体是含有聚醚软段的热塑性嵌段共聚酯弹性体,硬度为30D-80D,熔融指数为2.0-12.0g/10min。

[0013] 进一步的,热塑性聚酯弹性体为美国杜邦公司制造的TPEE Hytrel[®] 4056D。

[0014] 根据权利要求1所述的光缆用热塑性低蠕变无卤阻燃护套材料,其特征在于,所述超低密度聚乙烯的密度为0.90g/cm³,熔体指数为4.0g/10min。

[0015] 优选的,所述相容剂为马来酸酐接枝乙烯-乙酸乙烯共聚物和马来酸酐接枝聚乙烯中的至少一种。

[0016] 优选的,高分子量聚硅氧烷的平均分子量为100万;塑化剂是含有聚酯分子链段的高耐温分散剂;表面爽滑剂是芥酸酰胺和油酸酰胺中的至少一种;高效复合阻燃剂是水菱镁矿阻燃剂和水合碳酸钙镁石阻燃剂中的至少一种;管状微晶纳米成炭剂是具有管状结构的微结晶的纳米级表面改性有机金属硅酸盐复合物;有机硅烷为乙烯基硅氧烷或氨基硅氧烷;抗氧剂为四[甲基-β-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯]季戊四醇酯和亚磷酸酯抗氧剂的混合物,二者重量比为(0.5~5):1,或四[甲基-β-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯]季戊四醇酯和硫酯抗氧剂的混合物,二者重量比为(0.5~5):1;加工助剂为聚乙烯蜡。

[0017] 进一步的,塑化剂是有陆博润公司生产的超分散剂DP-310;高效复合阻燃剂中水菱镁矿阻燃剂和水合碳酸钙镁石阻燃剂的比例为4:1;管状微晶纳米成炭剂为经表面改性的纳米级管状结构的微结晶的镁锂基硅酸盐复合物;抗氧剂为瑞士汽巴公司制造的Irganox1010和Irganox168的混合物。

[0018] 以上任一所述光缆用热塑性低蠕变无卤阻燃护套材料的制备方法,所述方法包括以下步骤:

[0019] 第1步、将线性低密度聚乙烯、不饱和烷氧基硅烷、引发剂置于高速搅拌机中高速搅拌1-3分钟;之后,用喂料器将上述搅拌后的物料加入到具有四个温度区域的螺杆挤出机中挤制成颗粒,干燥后得到硅烷接枝线性低密度聚乙烯,螺杆混炼挤出机的四个温度区域及温度分别为:加料段150℃,混炼段190℃,造粒段230℃,机头220℃;

[0020] 第2步、将高效复合阻燃剂置于高速搅拌机中高速搅拌至温度≥80℃,分次将有机硅烷以喷雾的方式加入阻燃剂中并继续搅拌3-5分钟,然后加入管状微晶纳米成炭剂继续

搅拌1-2分钟后,再加入乙烯-乙酸乙烯共聚物、超低密度聚乙烯、相容剂、高分子量聚硅氧烷、加工助剂和部分抗氧剂,用喂料器加入密炼机混炼均匀后再经双螺杆挤出机组造粒,后干燥得到预制品;

[0021] 第3步、将硅烷接枝线性低密度聚乙烯、热塑性聚酯弹性体、塑化剂和余下的抗氧剂加入高速搅拌机中高速搅拌3-5分钟后,将预制品以及表面爽滑剂混合后投入密炼机混炼至195-210℃,经双螺杆挤出机造粒后冷却、干燥,得到成品。

[0022] 优选的,所述密炼机为加压式双转子密炼机或下落式密炼机。

[0023] 优选的,双螺杆混炼挤出机四个温度区域为:加料段180℃,混炼段200℃,造粒段200℃,机头200℃。

[0024] 有益效果:(1)本发明所述光缆用热塑性低蠕变无卤阻燃护套材料具有极佳的尺寸稳定性,蠕变量极小,在较高的环境温度或高低温交变条件下也能长期保持形状和稳定性,满足多种光缆应用场景,具有应对复杂多变环境的良好综合性能和可靠的使用寿命的光缆用热塑性低蠕变无卤阻燃护套材料,其易于加工,挤出速度快,收缩量小,不易变形,且具有优异的耐高低温性能,耐酸碱腐蚀、耐油耐溶剂、耐臭氧、耐水耐日光、耐曲挠和冲击等特性,可极大提高光缆的质量和使用寿命,扩大的光缆的使用范围,保证光缆在复杂条件下仍有可靠的信号传输强度,同时具有防火阻燃、低烟低毒、不含卤素和有害重金属,发生火灾时不易引燃蔓延,且烟雾毒性低,腐蚀性弱,不会对环境造成二次危害;(2)本发明所述方法流程简单,连续,生产效率高,且产品质量稳定。

具体实施方式

[0025] 以下实施例进一步说明本发明的内容,但不应理解为对本发明的限制。在不背离本发明精神和实质的情况下,对本发明方法、步骤或条件所作的修改和替换,均属于本发明的范围。若未特别指明,实施例中所用的技术手段为本领域技术人员所熟知的常规手段。

[0026] 实施例1

[0027] 光缆用热塑性低蠕变无卤阻燃护套材料,按重量份计,所述材料包括乙烯-乙酸乙烯共聚物10份、硅烷接枝线性低密度聚乙烯40份、热塑性聚酯弹性体25份、超低密度聚乙烯15份、相容剂10份、高分子量聚硅氧烷1份、塑化剂2.5份、表面爽滑剂2份、高效复合阻燃剂80份、管状微晶纳米成炭剂0.5份、有机硅烷1份、抗氧剂0.5份和加工助剂0.5份。

[0028] 所述光缆用热塑性低蠕变无卤阻燃护套材料的制备方法,所述方法包括以下步骤:

[0029] 第1步、将线性低密度聚乙烯、不饱和烷氧基硅烷、引发剂置于高速搅拌机中高速搅拌1-3分钟;之后,用喂料器将上述搅拌后的物料加入到具有四个温度区域的螺杆挤出机中挤制成颗粒,干燥后得到硅烷接枝线性低密度聚乙烯,螺杆混炼挤出机的四个温度区域及温度分别为:加料段150℃,混炼段190℃,造粒段230℃,机头220℃;

[0030] 第2步、将高效复合阻燃剂置于高速搅拌机中高速搅拌至温度 $\geq 80^{\circ}\text{C}$,分次将有机硅烷以喷雾的方式加入阻燃剂中并继续搅拌3-5分钟,然后加入管状微晶纳米成炭剂继续搅拌1-2分钟后,再加入乙烯-乙酸乙烯共聚物、超低密度聚乙烯、相容剂、高分子量聚硅氧烷、加工助剂和部分抗氧剂,用喂料器加入密炼机混炼均匀后再经双螺杆挤出机组造粒,后干燥得到预制品;

[0031] 第3步、将硅烷接枝线性低密度聚乙烯、热塑性聚酯弹性体、塑化剂和余下的抗氧化剂加入高速搅拌机中高速搅拌3-5分钟后,将预制品以及表面爽滑剂混合后投入密炼机混炼至195-210℃,经双螺杆挤出机造粒后冷却、干燥,得到成品。

[0032] 实施例2

[0033] 光缆用热塑性低蠕变无卤阻燃护套材料,按重量份计,所述材料包括乙烯-乙酸乙烯共聚物25份、硅烷接枝线性低密度聚乙烯35份、热塑性聚酯弹性体20份、超低密度聚乙烯10份、相容剂10份、高分子量聚硅氧烷5份、塑化剂2.5份、表面爽滑剂0.1份、高效复合阻燃剂150份、管状微晶纳米成炭剂2.5份、有机硅烷2份、抗氧化剂2份和加工助剂1.5份。

[0034] 所述光缆用热塑性低蠕变无卤阻燃护套材料的制备方法同实施例1。

[0035] 实施例3

[0036] 光缆用热塑性低蠕变无卤阻燃护套材料,按重量份计,所述材料包括乙烯-乙酸乙烯共聚物15份、硅烷接枝线性低密度聚乙烯20份、热塑性聚酯弹性体25份、超低密度聚乙烯25份、相容剂15份、高分子量聚硅氧烷2.5份、塑化剂0.1份、表面爽滑剂0.1份、高效复合阻燃剂100份、管状微晶纳米成炭剂1.5份、有机硅烷2份、抗氧化剂1.5份和加工助剂1份。

[0037] 所述光缆用热塑性低蠕变无卤阻燃护套材料的制备方法同实施例1。

[0038] 实施例4

[0039] 光缆用热塑性低蠕变无卤阻燃护套材料,按重量份计,所述材料包括乙烯-乙酸乙烯共聚物25份、硅烷接枝线性低密度聚乙烯20份、热塑性聚酯弹性体15份、超低密度聚乙烯25份、相容剂15份、高分子量聚硅氧烷5份、塑化剂0.1份、表面爽滑剂0.2份、高效复合阻燃剂120份、管状微晶纳米成炭剂1.5份、有机硅烷1份、抗氧化剂0.5份和加工助剂0.5份。

[0040] 所述光缆用热塑性低蠕变无卤阻燃护套材料的制备方法同实施例1。

[0041] 检测实施例1-4制备获得的产品,性能指标如表1所示。指标项中的指标引用《YD/T 1113-2015通信光缆用无卤低烟阻燃材料》及《YD/T 2289.1-2011无线射频拉远单元(RRU)用线缆第一部分:光缆》中所规定的指标。对照例1为普通光缆用热塑性低烟无卤阻燃聚烯烃材料的样品制备。实施例1-4及对照例1所列出的数据均为典型值。表1实施例1-4及对照例1产品的检测结果

[0042]

试验项目	单位	指标	对照例 1	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4
拉伸强度	MPa	10.0	11.8	22.7	19.7	24.9	18.6
断裂伸长率	%	150	184	336	217	284	222
热空气老化	老化条件		(113±2) °C×168 小时				
拉伸强度 变化率	%	≤-20	7.5	15	8	12.5	6
断裂伸长 变化率	%	≤±20	-16	-4	-2.5	0.5	-4
热收缩试验 80°C×4 小时	%	≤4	2.1	0.7	0.5	1.2	0.9
极限氧指数	%	≥30	31	31	36	32	33.5
热变形 90°C×1.0kg	%	≤20	16.3	0.2	0.4	0.4	0.8
耐油试验膨胀 率 70°C×4 小时	%	≤15	32.5	5.0	4.5	3.7	5.8
45°C下 100% 定伸强度	MPa	—	5.4	20.2	14.1	19.7	10.8
60°C下 100% 定伸强度	MPa	—	2.2	12.0	7.8	11.4	5.8
75°C下 100% 定伸强度	MPa	—	0.0	6.6	5.1	6.9	3.4