

氢氧化镁填充的 VAMAC 无卤低烟阻燃 电缆胶料的配方与性能

李玉华 李尘尘

(中国船舶总公司第七一〇研究所 101室, 湖北宜昌 443003)

摘要 在乙烯 丙烯酸酯橡胶 (VAMAC) 无卤低烟阻燃电缆胶料配合中, 主要填料氢氧化镁及其表面处理剂硬脂酸锌的用量是关键, 硫化体系也较重要。胶料优化配方为: VAMAC 100, 2, 5-二甲基-2, 5-双(叔丁基过氧)己烷 3.0~3.3, N, N'-间亚苯基双马来酰亚胺和三(甲基丙烯酸三羟甲基)丙酯 0.8~1.0, 硬脂酸锌处理过的陶土+LEE白滑粉 50~60, 加工助剂 12~14, 硬脂酸锌 1.2~1.4, 氢氧化镁 43~47, 其它 6~7。胶料阻燃、低烟和物理机械性能良好, 成品电缆通过 GB12666-90 燃烧试验, 且完全满足设计和 IEC502(1994)性能要求。

关键词 VAMAC; 电缆; 低烟阻燃; 氢氧化镁; 硬脂酸锌

在许多大型公共场所, 为避免电缆着火造成的第二次灾难(电缆燃烧时产生大量的烟雾和酸性气体), 常要求电缆具有阻燃、低烟、低毒或无毒、无卤等性能。过去, 这类电缆大多采用 EPDM, EPDM/EVA(塑料型乙烯-醋酸乙烯共聚物), EVA 等作主体材料, 填充氢氧化铝等制成。但试验发现, 其发烟量仍较大。本研制采用发烟量低的新型橡胶——乙烯-丙烯酸酯橡胶(VAMAC)作生胶, 氢氧化镁、陶土等作填料, 硬脂酸锌作填料表面处理剂制备低烟阻燃电缆。现将研制情况简介如下。

1 实验

1.1 主要原材料

VAMAC(以母炼胶的形式出售, 基本配合为 VAMAC 100, 稳定剂+气相法白炭黑+操作助剂 23), 牌号 N-123, 密度 $1.08 \text{ Mg} \cdot \text{m}^{-3}$, $ML(1+4) 100^{\circ}\text{C} 30$; N, N'-间亚苯基双马来酰亚胺(共硫化剂 HV A-2),

美国杜邦公司产品。氢氧化镁, 上海化学试剂四厂产品。煅烧陶土, 福建省泰宁市非金属矿业公司产品。LEE白滑粉, 山东滑石粉厂产品。硬脂酸锌, 上海化学试剂厂产品。2, 5-二甲基-2, 5-双(叔丁基过氧)己烷(过氧化物 Varox), 1, 3-双(叔丁基过氧化异丙基)苯(过氧化物 Peradox 14), 1, 3-双(叔丁基过氧化异丙基)苯(过氧化物 Vulcup R), 荷兰阿克苏公司产品。三(甲基丙烯酸三羟甲基)丙酯(共硫化剂 TMPT), 大连轻化研究所产品。分散助剂 WB222和增塑剂 WB350, 北京耀星国际股份公司提供。

1.2 试验设备及工艺

主要设备: H150mm $\times$ 320mm 开放式炼胶机, XM-80 $\times$ 40型加压式橡胶密炼机, XLB-D600 $\times$ 600 $\times$ 4型45t油压平板硫化机, LWK型微机控制拉力试验机(1kN), KS型橡胶快速塑性计(100N), 140B热空气老化箱。

工艺: 将 1/2分散助剂、阻燃剂、填料、增塑剂、石蜡、防老剂、硬脂酸锌加入密炼机内混炼 1.5~2.0min, 再加入 VAMAC 混炼 1.0~1.5min, 然后加入余下的分散助剂和共硫化剂, 温度控制在 75~80 $^{\circ}\text{C}$ 后混炼。

作者简介 李玉华, 1968年出生。工程师, 1992年硕士研究生毕业。主要从事电气绝缘测试、电缆材料和工业过程控制等方面的研究。已发表论文 13篇。

0.5min,下料至开炼机。待胶料包辊后打三角包和平包各 4~ 5次,加入硫化剂,辊温控制为 45~ 50℃后混炼 0.5min,出片冷却。混炼胶料在常态(室温、通风、干燥)环境中放置 24h才能使用,但存放时间不宜过长,最好在 5d内用完。

2 结果与讨论

2.1 主体材料的选择

表 1 为 EPDM, EVA, EPDM/EVA, VAMAC电缆胶料性能比较。从表 1 看出, VAMAC胶料的阻燃、低烟性能最好,物理机械性能较佳。因此选择 VAMAC作生胶。

表 1 不同主体材料的胶料性能

性 能	EPDM	EVA	EPDM/EVA	VAMAC	性 能	EPDM	EVA	EPDM/EVA	VAMAC
NBS烟密度 D_m	121	108	113	87	变化率, %	9.4	8.7	7.9	6.5
拉伸强度, MPa	9.7	10.2	10.5	11.3	扯断伸长率				
扯断伸长率, %	430	300	310	380	变化率, %	-14.0	-10.0	-13.0	-9.2
热空气老化试验 (135℃× 168h)					氧指数 (LOI)	29	30	29	31
拉伸强度									

注: 1)配方为: 聚合物 100,过氧化物 Varox 3.0~ 3.3,共硫化剂 HV A-2 1.2,氢氧化镁+ 陶土 85,加工助剂 12;
2)硫化条件为 170℃× 13min; 3) D_m (最大光比密度)= 132lg(100/ T_m),其中, T_m 为最小透光率。

2.2 填料的选择

2.2.1 主要填料的选择

在电缆加工过程中,如在挤制电缆时,硫化温度通常高于 200℃,因此应选用高温性能较为稳定的无机填料。本研究选择氢氧化镁为主要填料,其热分解温度约为 340℃,且阻燃性能较好。另外,考虑到氢氧化镁的结构和粒径对拉伸强度、扯断伸长率、阻燃性、耐热老化性的综合影响,选择中等粒径的氢氧化镁。为提高胶料的物理机械性能和加工性能,氢氧化镁还应进行表面处理。

表 2示出了氢氧化镁用量对胶料性能的影响。从表 2看出,随着氢氧化镁用量的增

加,硫化胶的拉伸强度提高,用量超过 50份后,拉伸强度开始逐渐下降,扯断伸长率和耐热老化性急剧下降;但在用量为 40~ 50份时,拉伸强度变化很小,扯断伸长率、热空气老化性变化也较小。由此可知,氢氧化镁用量在 VAMAC无卤低烟阻燃电缆胶料配方中存在一个最大值。分析原因是,当氢氧化镁用量较少时,随着其用量增加,填料与 VAMAC的结合点增多,相互作用增强,胶料性能提高;但当其用量超过一定值后,氢氧化镁在胶料中分散困难,导致胶料在局部形成较弱化学键,使其性能下降。本研究确定氢氧化镁用量不宜超过 50份。

表 2 氢氧化镁用量对胶料性能的影响

性 能	氢氧化镁用量,份						
	20	40	45	50	60	80	100
拉伸强度, MPa	7.8	12.2	12.5	12.4	9.4	8.7	8.0
扯断伸长率, %	400	350	340	340	300	265	200
热空气老化试验 (135℃× 168h)							
拉伸强度变化率, %	7.4	9.2	10.3	10.5	11.4	13.1	—
扯断伸长率变化率, %	-6.5	-8.6	-8.8	-10.3	-15.7	—	—
LOI	23	30	31	31.5	32	—	—

注: 1)基本配方: VAMAC 100,过氧化物 Varox 3.0~ 3.3,共硫化剂 0.8~ 1.0,经硬脂酸锌处理过的陶土+ LEE白滑粉 50~ 60,加工助剂 12~ 14,表面处理剂 1.3~ 2.0,其它 6~ 7; 2)硫化条件为 160℃× 24min。

2.2.2 其它填料的选择

在试验过程中发现,加入氢氧化镁后,不论其结构及粒径大小如何,都会降低胶料的加工性能,尤其是挤出性能,且制品表面粗糙、柔软性差、硬度高。为此,考虑加入一些易于改善加工性能的填料。试验发现,采用硬脂酸锌处理过的煅烧陶土最佳,LEE白滑粉效果也良好。另外,这些填料在改善工艺性能的同时,还增加了灰烬效应,对抑制胶料燃烧时的发烟量也有一定作用。

2.2.3 氢氧化镁表面处理剂的选择

胶料硫化时,填料表面处理剂的不饱和基团会与橡胶发生硫化反应,形成较强的化学键,且不饱和基团的数量越多、活性越大,

形成的化学键越多,强度越大,胶料的拉伸强度与扯断伸长率、阻燃性、耐热老化性之间的不协同效应越大。因此像乙烯基-三(2-甲氧基乙氧基)硅烷(偶联剂 A-172)和乙烯基三乙氧基硅烷(偶联剂 A-151)等硅烷类偶联剂及钛酸酯类表面处理剂都不宜采用。表 3 示出了用不同表面处理剂处理氢氧化镁的胶料性能比较。从表 3 看出,采用硬脂酸锌作表面处理剂,胶料的综合性能较好,且硫化胶的拉伸强度与扯断伸长率、阻燃性、耐热老化性之间的不协同效应较小。因此选择硬脂酸锌作填料表面处理剂,用量宜为 1.2~1.4 份。同时,硬脂酸锌还兼作胶料分散剂。

表 3 氢氧化镁表面处理剂对胶料性能的影响

性 能	表面处理剂及用量						空白样
	A-172	A-151	钛酸酯	硬脂酸锌,份			
	1. 0份	1. 0份	1. 0份	1. 0	1. 3	1. 5	
拉伸强度, MPa	7. 2	7. 0	8. 5	9. 7	10. 4	11. 2	6. 3
扯断伸长率, %	410	450	440	370	320	300	520
热空气老化试验 (135℃× 168h)							
拉伸强度变化率, %	10. 4	11. 7	16. 3	9. 5	8. 7	8. 4	16. 3
扯断伸长率变化率, %	- 12. 2	- 31. 1	- 20. 5	- 10. 8	- 6. 3	- 10. 0	- 17. 3
LOI	27	26. 5	31	28	29	29. 5	28
D _m	127	128	143	92	88	88	121

注: 1)基本配方: VAMAC 100,过氧化物 Varox 3.0~3.3,共硫化剂 HVA-2 TMPT 1.7~2.0,氢氧化镁+硬脂酸锌处理过的陶土+ LEE白滑粉 93~100,加工助剂 12; 2)硫化条件为 170℃×12min

2.3 硫化体系的选择

由于 VAMAC 分子主链上不含双键,且要求胶料有良好的耐热老化性,因此选择过氧化物作硫化剂。但过氧化物的品种及纯度不同,胶料的性能差异较大。试验发现,选用中高温分解的过氧化物,如过氧化物 Perox 14, Vulcup R, Varox,且纯度在 98% 以上,胶料的硫化特性及耐热老化性较好。

为进一步提高过氧化物的活性,加快硫化速度,可选用与过氧化物有良好协同效应的胺类或多官能团酯类硫化剂作共硫化剂。本研究选用共硫化剂 HVA-2 为主,共硫化剂 TMPT 为辅的并用体系,并用比为 (1.0~

1.2)/(0.7~0.8)。

2.4 其它配合剂的选择

氢氧化镁混炼时易结团,不易均匀分散,为此可加入 1~2 份分散助剂 WB222 为改善胶料的加工工艺性能,可加入 5~7 份高温稳定的耐油型增塑剂 WB350

2.5 配方及性能

在 VAMAC 无卤低烟阻燃电缆胶料配合中,氢氧化镁、硬脂酸锌的用量是关键,硫化体系也较重要,因此选择氢氧化镁、硬脂酸锌、过氧化物(本研究采用过氧化物 Varox)、共硫化剂 HVA-2 的用量为变量因子,采用

L₉ (3⁴)正交设计 ,利用计算机辅助设计 (CAD)技术进行正交分析 ,得出电缆胶料优化配方 : VAMAC 100; 过氧化物 Varox 3. 0~ 3. 3; 共硫化剂 HVA-2+ TMPT 0. 8~ 1. 0; 硬脂酸锌处理过的煅烧陶土+ LEE 白滑粉 50~ 60; 加工助剂 12~ 14; 硬脂酸

锌 1. 2~ 1. 4; 氢氧化镁 43~ 47; 其它 6~ 7
胶料对应性能见表 4 成品电缆 (CHE / SC 10× 2. 5mm²)通过 GB12666- 90 燃烧试验 ,且完全满足设计和 IEC502(1994)性能要求

表 4 VAMAC无卤低烟阻燃电 缆胶料性能

性 能	实测值	指标	性 能	实测值	指标
未硫化胶料性能			扯断伸长率变化率 ,%	- 15. 4	- 30~ + 30
ML (t+ 4) 100℃	40~ 46	—	耐油性试验 [120℃× 48h, 20# 机油 (ASTM)]		
门尼焦烧 (121℃), min	38	—	拉伸强度变化率 ,%	- 10. 4	- 40~ + 40
硫化仪数据 (150℃)			扯断伸长率变化率 ,%	- 16. 8	- 40~ + 40
ts2, min	5. 2	—	热延伸性试验 (250℃× 15min× 0. 2MPa)		
t90, min	13. 4	—	载荷下伸长率 ,%	10	< 175
ML, N° m	4. 76	—	冷却后永久变形 ,%	0~ 5	< 20
MH, N° m	47. 84	—	空气弹试验 (127℃× 40h× 0. 5MPa)		
硫化胶性能 (170℃× 11min)			拉伸强度变化率 ,%	+ 7. 6	- 30~ + 30
拉伸强度 , MPa	11. 3	> 10. 0	扯断伸长率变化率 ,%	- 14. 6	- 30~ + 30
扯断伸长率 ,%	390	> 300	LOI	31. 5~ 32	—
耐热老化试验 (135℃× 7d)			燃烧气体的水溶液 pH值	6. 7~ 6. 9	> 6. 0
拉伸强度变化率 ,%	+ 9. 6	- 30~ + 30	Dm	67~ 69	< 90

3 结 论

- (1) VAMAC无卤低烟阻燃电缆胶料的主要填料为氢氧化镁 ,其结构对胶料的性能影响较大 ,选取中等粒径为宜
- (2) 填料表面处理剂宜选用硬脂酸锌

(3) 硫化胶拉伸强度与扯断伸长率、阻燃性、耐热老化性之间存在一定不协同效应 ,配合时要综合考虑。
致 谢 汪如雨教授和肖之迪博士对本研究给予极大帮助 ,在此表示谢意。
收稿日期 1996-07-21

Halogenless, Low-fume and Flame-retardant VAMAC Cable Compound Filled with Magnesium Hydroxide

Li Yuhua and Li Chenchen

(No. 710 Institute, China's General Shipping Corp., Yichang 443003)

Abstract The loading level of the main filler, magnesium hydroxide and its surface treating agent, zinc stearate is the most important in the halogenless, low-fume and flame-retardant VAMAC cable compound, and a special attention should be paid to the curing system. The optimized compounding formula is as follows VAMAC 100; 2, 5-dimethyl-2, 5-bis (tert-butyl perox) hexane 3. 0~ 3. 3; N, N'-m-phenylene bismaleimide and trimethylol propane trimethacrylate 0. 8~ 1. 0; clay treated with zinc stearate+ LEE slippery white

powder 50~ 60; processing aids 12~ 14; zinc stearate 1. 2~ 1. 4; magnesium hydroxide 43~ 47; others 6~ 7. The resultant compound features flame retardant, low-fume and good physical properties. The finished cable has passed GB12666- 90 Burning Test and is in accordance with the requirements in IEC 502(1994)

Keywords VAMAC, cable, low fume, flame retardant, magnesium hydroxide, zinc stearate

1997年全国橡胶技术讨论会 ('97CRC)征文通知

中国化工学会橡胶专业委员会在京主任委员扩大会议, 认真研究了举办 '97CRC问题, 会议认为, '97CRC是一次综合性的大型橡胶学术交流会, 要紧紧围绕橡胶行业普遍关心的带有共性的问题, 组织行业专家、学者及技术人员, 进行研究, 撰写论文, 交流研讨, 以期振奋民族精神, 提高产品质量, 降低企业成本, 促进行业科技进步, 提高行业学术水平。

'97CRC重点研讨课题及征文内容:

一、分析民族橡胶工业面临的形势, 研讨振兴民族橡胶工业的对策, 就轮胎、汽车配件及其它橡胶制品开拓新局面提出建议。

二、分析合成橡胶发展趋势, 研讨各种橡胶制品扩大合成橡胶使用比例的途径。合成橡胶大发展计划已定, 扩大使用比例有利于橡胶资源合理应用, 提高企业经济效益。

三、橡胶助剂 (特别是橡胶加工助剂) 发展很快, 及时交流橡胶助剂的应用经验, 改变单一只计生产成本的旧思想, 树立综合考虑生产成本和产品质量的新观念, 提高橡胶加工配方和工艺水平。

四、分析橡胶机械和装备的现状, 加快国产化的步伐, 提高橡胶加工机械和装备水平, 为振兴民族橡胶工业服务。

上述四个方面的软课题研究、综述及实际应用论文均属应征论文范围; 凡属新产品开发, 新工艺及新装备研究, 有利于降低企业生产成本, 提高企业经济效益, 亦属应征论文范围。

应征论文请于 3月底前寄摘要 (300字以下), 5月 15日前寄全文, 按《橡胶工业》版面规格要求打印 2份 (4000字以下) 寄学会秘书处。

在 '97CRC的同时召开委员会换届会议, 新老委员及专家、教授等代表出席会议。欢迎境内外原材料、装备、测试仪器生产厂家到会进行交流、产品展示和广告宣传。'97CRC将编辑出版论文集一册, 刊登黑白文字广告。

会议时间及地点另行通知

通讯地址: 北京西郊半壁店 化工部北京橡胶工业研究设计院 橡胶学会秘书处

邮编: 100039

电话: 010- 68182211- 2337

传真: 010- 68187428

电挂: 5566

中国化工学会橡胶专业委员会

1996年 12月 12日