

耐辐射无卤阻燃绝缘 EPDM 电缆胶料的研究

李玉华

(中国船舶工业总公司第 710 研究所,宜昌 443003)

摘要 本研究耐辐射无卤阻燃绝缘 EPDM 电缆胶料的主要配合为:生胶为乙烯含量较高的 1,4-己二烯型电绝缘级 EPDM(100份);阻燃剂为氢氧化铝/氢氧化镁/三氧化二锑并用体系(95~100份),其中氢氧化铝和氢氧化镁用硬脂酸锌进行表面处理;补强填充剂为煅烧陶土、LEE 白滑粉、PY-H 型水白云母粉和钛白粉并用体系(105~115份);硫化剂为 2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧化)己烷(4~5份),共硫化剂为三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯和 N,N'-间亚苯基双马来酰亚胺并用体系(1.6~1.8份)。胶料和成品的物理机械性能、介电性能、阻燃性能和耐环境性能(耐热性、耐蒸汽性和耐辐射性)达到 IEC502(1994)和 IEC18A(1981)(CO)标准。

关键词 EPDM,无卤阻燃,电缆绝缘胶料,耐辐射性,氢氧化铝,氢氧化镁

在核电站中用于通讯、电力和控制等领域的电线电缆除要求具有一般电线电缆的使用性能外,还应具有耐环境性能(耐热性、耐蒸汽性、耐辐射性)、阻燃性和低有害性等特性,且使用寿命要求长达 40 年。因此采用耐辐射的无卤阻燃绝缘电缆十分必要。本文介绍了耐辐射无卤阻燃绝缘 EPDM 电缆胶料的研究。

1 实验

1.1 主要原材料

EPDM,牌号为 Nordel 2722E,美国杜邦公司产品;氢氧化铝,山东铝厂产品;氢氧化镁,兰州化学工业公司产品;硬脂酸锌,上海轻化二公司产品;2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧化)己烷(过氧化物 Varox),荷兰 DSM 公司产品;三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯(TMPT)和 N,N'-间亚苯基双马来酰亚胺(HVA-2),大连轻化研究所产品;加工分散

助剂 WB222,北京耀星国际股份公司提供;PY-H 型水白云母粉,河南平顶山橡塑助剂厂产品;其它原材料均为市售工业品。

1.2 表面处理方法

阻燃剂和补强填充剂的表面处理采用干混法,即将阻燃剂或补强填充剂和表面处理剂一并加入高速离心混合加工机中捏合后,在常态环境中(室温、干燥)静放 24h,使其充分偶合稳定。

1.3 测试方法

物理机械性能、电气性能、氧指数和烟密度分别按 IEC502(1994)、IEC811(1991)、GB2406-80、GB12666-91 和 IEC754(1991)标准测试;线芯垂直燃烧试验和电缆成束垂直燃烧试验均按 GB12666-91 标准进行;耐辐射试验:辐射源为 Co-60,辐射剂量为 2~4MGy;耐蒸汽试验:试样为成品电缆,电压为每 mm 绝缘层厚度 2kV,条件为 190℃过热饱和蒸汽(5.0MPa)×1d 和 130℃饱和蒸汽(3.0MPa)×15d,其中蒸汽中含有浓度为 2×10^{-3} ~ 3×10^{-3} 的硼酸和 pH 值为 8.5~10 的氢氧化钠溶液;弯曲浸水耐电压试验:电压为 3.2kV·mm⁻¹×20 成品电缆

作者简介 李玉华,1968 年出生,工程师。1992 年获硕士学位。主要从事电气绝缘测试、电缆材料和工程控制等方面的研究。已在《橡胶工业》等杂志上发表论文 14 篇。

外径(单位 mm),时间为 5min

2 结果与讨论

2.1 主体材料选择

EPDM 具有优良的介电绝缘性能和耐辐射性能,可用作耐辐射阻燃绝缘材料的主体材料。但其纯胶氧指数仅为 18左右,要使之满足制品的阻燃性能需添加大量的阻燃剂,而大量的阻燃剂对胶料的介电绝缘性能、加工性能、耐环境性能及物理机械性能会产生不利影响。综合考虑,选用乙烯含量较高的 1,4-己二烯型电绝缘级 EPDM (Nordel 2722E)较合适。

2.2 阻燃剂和补强填充剂的选择

阻燃剂选择氢氧化铝/氢氧化镁/三氧化二锑并用体系,用量不宜过多。试验发现,添加氢氧化铝和氢氧化镁后,不论其结构和粒径如何,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。因此补强填充剂必须选用有利于改善胶料加工工艺性能,且呈中性,有一定灰烬效应及补强性能、耐辐射性能优良的无机填料,如煅烧陶土、LEE白滑粉和 PY-II 型水白云母粉等。附表所示为各种阻燃剂和补强填充剂对胶料性能的影响。

从附表看出,加氢氧化铝和加氢氧化镁的硫化胶拉伸强度、耐辐射性能随其粒径的减小而提高,扯断伸长率、氧指数却较大幅度下降,主要原因是氢氧化铝和氢氧化镁自身的化学活性是随其粒径的减小而增加的;硬脂酸锌处理过的煅烧陶土不仅可提高硫化胶的拉伸强度,而且对扯断伸长率、氧指数和耐辐射性的影响较小。综合胶料各项性能及性能价格比,确定氢氧化铝和氢氧化镁的粒径分别为 180和 100目,用量分别为 45份以上和 35份以下;陶土选用煅烧陶土,细度为

附表 阻燃剂和补强填充剂对胶料性能的影响

阻燃剂或补强填充剂	辐射前			辐射后		
	拉伸强度 / M Pa	扯断伸长率 / %	氧指数 LOI	扯断伸长 率 /%	扯断伸长率 变化率 /%	氧指数 LOI
空白样	12.7	500	18.0	460	- 8.0	17.0
氢氧化铝						
100目	8.3	350	27.0	270	- 23.0	25.5
180目	9.1	300	26.0	250	- 16.7	25.0
325目	10.2	230	25.0	200	- 13.0	24.5
氢氧化镁						
100目	13.6	270	26.0	220	- 18.5	23.0
180目	14.3	200	24.5	170	- 15.0	22.5
煅烧陶土						
325目	9.7	420	23.0	380	- 10.5	21.5
800目	10.5	390	22.0	350	- 10.3	21.0
硬脂酸锌处理过的煅烧陶土						
325目	11.4	360	23.0	320	- 11.1	22.5
800目	13.1	320	22.0	300	- 9.4	21.5
硅烷偶联剂处理过的煅烧陶土						
325目	12.1	330	22.0	270	- 18.2	20.5
800目	13.9	290	21.5	230	- 20.7	20.5
LEE白滑粉	10.1	410	23.0	360	- 12.2	21.5
PY-II 型水白云母粉	13.7	360	26.5	320	- 11.1	25.5

注: 阻燃剂和补强填充剂的用量为 40份。基本配合: EPDM 100, 硫化剂+ 共硫化剂 5.5- 6.5, 操作加工助剂 10- 12, 其它 20- 23。硫化条件: 160°C × 23min

325目,用量在 40份以上。

2.3 氢氧化铝和氢氧化镁表面处理剂的选择

氢氧化铝和氢氧化镁表面含有大量的亲水基团——羟基(—OH),吸水率较大,易形成附聚体,使硫化胶的介电绝缘性能、物理机械性能及耐环境性能下降。而氢氧化铝和氢氧化镁用表面处理剂处理后,对胶料多种性能的影响会有所改善。但不同品种的表面处理剂对氢氧化铝和氢氧化镁的改性作用不同。试验发现:用硬脂酸锌作表面处理剂,胶料的综合性能较好。然而试验还发现:表面处理剂的使用对硫化胶的耐辐射性能会产生不利影响。因此在满足胶料其它性能的前提下,应尽量减小表面处理剂的用量。

2.4 耐辐射剂的选择

本研究耐辐射剂既要提高硫化胶的耐辐射性能,又不影响其介电绝缘性能,一般可选用苯胺类、二苯胺类、磷酸苯酯类和苯并三嗪类耐辐射剂,其中以二苯胺类耐辐射剂为最好。另外,补强填充剂 LEE白滑粉、钛白粉也有利于硫化胶耐辐射性能的提高。

2.5 其它配合剂的选择

由于硫化胶要求有较好的耐热性能,因此硫化剂选用高温分解的过氧化物 Varox,相应的共硫化剂选择胺类和酯类二价共硫化剂并用,如共硫化剂 TMPT和 HV A-2并用,并用比为(0.8~1.0)/(0.6~0.8)。增塑剂选用石蜡或石蜡基油,其中以石蜡基油为最佳,用量为 2~3份。防老化体系为防老剂 MB/RD并用,并用比为(1.0~1.2)/(1.0~1.3)。另外,加工分散助剂选用分散剂 WB222;为提高胶料的憎水性,加入 4~5份红丹。

2.6 优化配方及性能

采用 $L_9(3^4)$ 正交设计,选择氢氧化铝、氢氧化镁、硬脂酸锌和过氧化物 Varox的用量为变量因子,经计算机辅助设计技术求出自然状态下的线性回归方程,并进行正交分析

和多目标规范化、预测、优化,得出优化配方为: EPDM 100;过氧化物 Varox 4.0~4.5;共硫化剂 1.6~1.8;硬脂酸锌 1.2~1.5;阻燃剂(氢氧化铝+氢氧化镁+三氧化二锑) 95~100;补强填充剂(煅烧陶土+LEE白滑粉+PY-H型水白云母粉+钛白粉) 105~115;加工分散助剂 WB222 2~3;加工操作助剂 3~4;红丹 4~5;其它 10~13。

胶料及成品电缆性能为:①未硫化胶性能:门尼粘度 $ML(1+4)100^\circ\text{C}$ 46~50;门尼焦烧时间(121°C) > 40min;流变仪数据(170°C): t_{s2} 1.44min, t_{10} 3.66min, t_{90} 13.35min, M_L 0.34N·m, M_H 5.56N·m ②硫化胶性能($160^\circ\text{C}\times 24\text{min}$):拉伸强度 8.4MPa;扯断伸长率 40%。③热空气老化性能($140^\circ\text{C}\times 216\text{h}$):拉伸强度变化率 + 7.3%,扯断伸长率变化率 - 10.0%;空气弹试验($127^\circ\text{C}\times 42\text{h}$, 0.5MPa):拉伸强度变化率 + 7.6%,扯断伸长率变化率 - 8.5%;耐臭氧试验[(0.025%~0.03%)臭氧浓度 $\times 24\text{h}$]不龟裂;热延伸试验($250^\circ\text{C}\times 15\text{min}$, 0.2MPa):载荷下伸长率 5%,冷却后永久变形 $\leq 5\%$ 。④低温试验($-40^\circ\text{C}\times 16\text{h}$):屈挠试验(18000次)无裂纹;拉伸试验的扯断伸长率 34%;冲击试验($20\text{kg}\cdot\text{m}^{-1}$)无裂纹 ⑤电气性能($50\text{Hz}\times 20^\circ\text{C}$):介电常数 ϵ 2.42;介电损耗 $\text{tg}\delta$ 0.031;绝缘电阻率 $1.79\times 10^{14}\Omega\cdot\text{m}$;介电强度 $56\text{kV}\cdot\text{mm}^{-1}$;绝缘线芯浸水试验:电容增容率($C_{14}-C_1$)/ C_1 1.01, ($C_{14}-C_7$)/ C_7 0.30,其中 C_1 , C_7 和 C_{14} 分别为第 1, 7和 14天电容值 ⑥耐环境性试验:蒸汽试验(通电)不漏电;V射线辐射后扯断伸长率 100%;弯曲浸水电压试验不击穿 ⑦燃烧试验:烟密度 D_m 95~100;卤化氢释放量 $0.01\sim 0.03\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$;氧指数 LOI 31;线芯垂直单根燃烧试验:烧伤面积 < 5%,续燃时间 18s;电缆成束垂直燃烧试验通过 胶料及成品电缆性能完全满足 IEC 502

(1994)及 IEC 18A(1981)(CO)的性能要求

2.7 加工工艺

胶料的电气性能要求高,宜采用专用混炼机混炼,且混炼时间适当延长一些较好。其中加工分散助剂 WB222分两次,且分别与阻燃剂和硫化剂一起加入;红丹最好与 EPDM 制成母胶后加入。混炼好的胶料宜存放在通风、干燥、常温和超净的存贮室中,并

在 5天内用完,最好采用盐浴硫化,硫化压力较高,为 1.5~1.8MPa

3 结语

经长期试验证明,用本研究耐辐射无卤阻燃绝缘 EPDM 电缆胶料制做的电缆完全满足核电站使用要求,且效果良好。

收稿日期 1996-11-07

Study on Radiation Resistant, Halogenfree Flame Retardant EPDM Insulating Compound for Cable

Li Yuhua

(The 710th Institute of C SSC 443003)

Abstract A radiation resistant, halogenfree flame retardant EPDM insulating compound for cable has been developed. The formula is as follows: electric insulating grade EPDM with high ethylene and with 1,4-hexadiene as the third monomer 100 phr; aluminium hydroxide (treated with zinc stearate on its surface) /magnesium hydroxide (treated with zinc stearate on its surface) /antimony trioxide flame retardant agent 90~100 phr; calcined clay /LEE white slippery powder /PYH water-white mica powder /titanium white powder 105~115 phr; 2,5-dimethyl-2,5-di (tert-butyl peroxy) hexane 4~5 phr; trimethylol propane trimethacrylate /N,N'-m-phenylene bismaleimide 1.6~1.8 phr. The physical properties, dielectric property, flame retardance, heat resistance, steam resistance and radiation resistance of the compound and the finished product are in accordance with the IEC 502(1994) and IEC 18A(1981) standards.

Keywords EPDM, halogenfree flame retardant, cable insulating compound, radiation resistance

上海橡胶总厂汽车胶管扩产二期工程启动

上海橡胶总厂汽车胶管扩产二期工程,在上海橡胶制品有限公司的直接统筹规划指导下,投入 110万元资金,经过半年多时间的奋战,把原再生胶车间 1300多 m²的厂房改造整修一新。从英国伊登公司和德国路卡司公司引进的价值 1000万元的冷却水胶管生产线设备顺利运抵该厂。1月 17日国家商检局等对引进设备进行开箱商检,清点验收。

引进生产线设备的开箱商检,标志上海

橡胶总厂又一条汽车胶管现代化生产线工程开始实质性启动,该生产线由内胶挤出、编织、覆外胶、裁断等工序组成,联动作业,设备和工艺的先进性为国内之最,国际一流。生产线设备在近期内就位、安装、调试,力争 3月底试生产,二季度投产正常运转。

汽车胶管扩产二期工程的建成投产,对该厂提高汽车胶管的生产能力和产品质量,扩大市场的占有率,将发挥巨大的作用。

(本刊讯)