

EPDM/EVA 无卤阻燃绝缘材料的开发与应用

吴道虎

(哈尔滨理工大学东区研究生院 132[#] 150040)

李敬武

(山东德州市液压机具厂 253003)

摘要 主要探讨了在 EPDM/EVA 并用体系中,氢氧化铝、氢氧化镁、硼酸锌和三氧化铝等对无卤阻燃绝缘材料的加工特性和对阻燃、机械性能的影响,并对其加工工艺作了简要介绍。

关键词 无卤阻燃绝缘材料,EPDM,乙烯-醋酸乙烯共聚物

绝缘材料所用高聚物在受热熔化时易产生可燃气体,在高温时易与氧作用发生燃烧。为了达到阻燃目的,传统的方法是采用含卤聚合物和添加含卤阻燃剂,但一旦发生火灾,又会产生大量的烟雾和有毒的腐蚀性卤化氢气体,造成二次灾难。其次,用含卤聚合物作绝缘材料或在绝缘材料中添加含卤材料,都会降低材料的介电性能。因此,有必要开发一种不产生卤化氢的低烟无毒、无腐蚀性或低毒、低腐蚀性的无卤阻燃绝缘材料。

无卤阻燃绝缘材料一般采用不含卤素的聚烯烃作为主体材料。本文主要研究采用美国杜邦公司生产的 Nordel 2722 EPDM 和 Elvax EVA(乙烯-醋酸乙烯共聚物)并用,添加一定量的水合金属氧化物、无机填料和加工助剂等加工而成的阻燃绝缘材料。

1 EVA 及 EVA/EPDM 的选用

由于 EPDM 为易燃高聚物,为使之具有阻燃性能,必须添加大量的水合金属氧化物。但试验发现,随其用量的增加,机械性能和加

工性能下降。因此,为克服其影响,常用乙烯含量较高的 EPDM,但乙烯含量增加时,橡胶的加工性能变差,为了改善其加工性,有必要与其它结晶性低的共聚物并用,现常用的就是 EVA。

EVA 的性能主要受醋酸乙烯(VA)重量百分比、分子量和分子支化的影响。随 VA 百分含量的增加,熔融指数增大,分子极性也提高,这有利于无机填料的混合,但会引起胶料粘辊、材料的介电性能及机械性能下降。

试验发现,在 EPDM/EVA 并用体系中当 VA 百分含量一定时,随 EVA 用量增加,机械性能增强,但介电性能却下降。当 EVA 用量一定时,VA 百分含量越高,加工性能越好,但介电性能却下降。综合考虑各方面因素,在本研究中,EPDM 选用 Nordel 2722, EVA 选用 VA 含量在 15%—35%、熔融指数在 2—5 范围内的 EVA。

2 阻燃剂的选用

试验发现,在 EPDM/EVA 中,添加大量

amines, hexamethylene-diamine was the most efficient. The preferable level of the compatibilizer was about 6%. The lower the melt index, the better the properties of the blend. A blend with better properties could be obtained by adding phenolic resin 2402/tin bichloride (8/0.5) curative and a certain level of dioctyl phthalate plasticizer and HAF reinforcing agent.

Keywords NBR, PP, blend, thermoplastic elastomer, dynamically-curable

的水合金属氧化物如氢氧化铝(ATH)、氢氧化镁和氢氧化钙等,虽改善了阻燃性,但却大大降低了绝缘材料的机械、介电性能。因此,在满足阻燃性能的同时,要尽量减少这类阻燃剂的用量,多用磷系阻燃剂、硼酸锌(ZB)和三氧化钼等。

2.1 ATH 和 ZB 及磷系阻燃剂的使用效果

试验发现,当 ATH、氢氧化镁、ZB 及磷系阻燃剂的用量超过 120 份时,机械性能及介电性能急剧下降,发烟量也增加,其中氢氧化镁的影响最大,即使用偶联剂处理过的氢氧化镁也是如此。鉴于此,本配方不采用氢氧化镁。含水 ZB 的阻燃机理与 ATH 相同,当温度在 300℃ 以上时,它释放结晶水,同时还有助于降低烟密度,其试验结果示于附表。

附表 阻燃剂的使用效果

阻燃剂及使用效果	用量,份				
ATH	80	20	60	60	70
ZB	20	80	20	40	20
磷系阻燃剂	20	20	40	20	20
三氧化钼	0	0	0	0	10
LOI(氧指数)	36.5	28.5	34.5	27	36
烟密度 D_m *	80	73	90	76	75

注: * D_m 比光密度 D_s 的最大值(最大发烟系数),按 ASTM E622,GB12666.7 或 IEC1034 试验。 $D_s = \frac{V}{AL} \lg \frac{I}{I_0}$, V 为密闭容器体积, A 为火焰中试样表面积, L 为光路长度, I 为光强度。

为了减少阻燃剂的发烟量,尤其是磷系阻燃剂引起的发烟量,需添加一定量的抑烟剂如三氧化钼、硅含量较高的无机填料及钒化合物等。其中抑烟效果较为显著的为三氧化钼。其抑烟效果如附表所示。

2.2 煅烧陶土与“灰烬效应”

在测试试样 LOI 值时发现,燃烧试样若在出现火焰之前“崩裂”,试样的 LOI 值往往较低。为了防止试样“崩裂”,增加其粘合性,在配方中可添加一定量的煅烧陶土,且煅烧陶土粒径越小,其作用越明显,这就是所谓的“灰烬效应”。灰烬在阻止高聚物燃烧方面的

作用不可忽略,它能明显减少热回流。在配方中若添加一些重质无机填料,“灰烬效应”则越发明显。这是因为重质无机填料有良好的热传导性,在高聚物燃烧时,它与高聚物燃烧的灰烬一并覆盖在高聚物表面,隔绝氧,达到阻燃功效;另外火焰可通过灰烬的缓慢传热过程,使得水合化合物的吸热分解反应进行得更充分,使高聚物表面得到充分冷却,以达到阻燃之目的。这一点在发生火灾时对阻止火焰蔓延起很大作用。

若在配方中添加偶联剂,在出现火焰之前,会促使“崩裂”现象发生,容许火焰通过,减弱“灰烬效应”。偶联剂的加入在某种程度上虽可改善橡胶的电绝缘性能,但却使阻燃性下降,因此,在满足电绝缘性能的同时,它应尽量少用。

2.3 其它因素

试样燃烧产生的气体通过水溶液时,水溶液的 pH 值主要由试样燃烧产生的 HCl, H_2S , SO_2 和 CO_2 等小分子气体决定。为了减少这些气体的产生,配方中应尽量少用含硫、氰和卤等的配合剂,或在配方中加入一定量的碳酸钙或金属氧化物加以吸收。

EVA 的热稳定性较低,可加入抗氧剂和防 EVA 水解的防水解剂加以改善。紫外光也会引起 EVA 的老化,可添加 2 份左右的炭黑或紫外光稳定剂予以抑制。

综上所述,本研究以 Nordel 2722 和 EVA 并用作主体材料,采用过氧化物作硫化剂,含双键多功能团的酯类或胺类作共硫化剂,以 ATH, ZB 和磷系阻燃剂作阻燃剂,三氧化钼作抑烟剂,再添加一定量重质无机填料和其它辅助配合剂制成胶料。这种组成的胶料可以制成低烟、无卤、低毒或无毒的阻燃绝缘材料。

3 加工工艺

由于 Nordel 2722 与 EVA 门尼粘度不同,给加工带来了一定的困难。密炼机混炼

时,先将 Nordel 混炼数分钟,再投 EVA 较为合适,阻燃剂(包括抑烟剂)在阻燃配方中起决定性作用,宜先加,并且要与增塑剂交替加入。然后再投其它配合剂。

工艺过程如下:

一段混炼完毕 $\xrightarrow[\text{冷却}]{\text{不小于 } 16\text{h}}$ 二段混炼加硫化剂及共硫化剂 $\xrightarrow[\text{通风、冷却、干燥}]{1-6\text{d}}$ 挤出。

4 EPDM/EVA 阻燃绝缘材料配方和性能

根据实验设计要求,本次试验研究采用 $L_{(9),3^4}$ 正交设计,选择过氧化物 DCP、共硫化剂、ATH、EVA 为变量因子,用 CAD 技术进行多目标优化。得到的 EPDM/EVA 阻燃绝缘材料的优化配方为:EPDM+EVA 100;硫化剂 DCP 3.5—4.0;共硫化剂 1.5—2.0;ATH+ZB+磷系阻燃剂 110—120;三氧化铈+陶土 30—40;防老剂 2.5—3.0;加工助剂 10.0—12.0;其它 15.0。

该材料的性能为:门尼粘度 $ML(1+4)$ 100°C 38.5, 门尼焦烧时间 (120°C) 42.5min;流变仪数据 t_{10} 和 t_{90} 分别为 5.25 和 6.5min。 $160^{\circ}\text{C} \times 28\text{min}$ 硫化后:拉伸强度 10.3—11.7MPa;扯断伸长率 370%—

400%。 $135^{\circ}\text{C} \times 7\text{d}$ 热空气老化后:拉伸强度变化率 9.7%—10.1%;扯断伸长率变化率 —10.3%—12.3%。 $120^{\circ}\text{C} \times 40\text{h} \times 0.55\text{MPa}$ 空气弹试验后:拉伸强度变化率 7.3%—9.2%;扯断伸长率变化率 —9.7%—10.3%。在臭氧浓度(体积) 0.025%—0.030%下,老化 24h (IEC811-2-1 第 8 条)后:不龟裂;LOI 36.5—38;体积电阻率 $7.6 \times 10^{15} \Omega \cdot \text{cm}$;介电常数(50Hz, 20°C) 3.2;绝缘介电强度 $34\text{kV} \cdot \text{mm}^{-1}$; D_m 74.7;pH 值 ≥ 5.9 。

5 结论

(1)EPDM/EVA 并用体系中选择熔融指数为 2—5,VA 百分含量为 15—35 的 EVA;

(2)ATH、ZB、磷系阻燃剂和三氧化铈并用阻燃效果良好,氢氧化镁对橡胶性能的不利影响较大,不宜采用;

(3)三氧化铈和煅烧陶土能产生“灰烬效应”,并有抑烟之功效;

(4)加工工艺对橡胶性能有较大的影响,应合理选择加工工艺参数。

收稿日期 1995-10-04

Development and Application of Halogen-free and Flame-proof EPDM/EVA Insulating Material

Wu Daohu

(Haerbin University of Science and Technology 150040)

Li Jingwu

(Shandong Dezhou Hydraulic Factory 253003)

Abstract The influence of aluminum hydroxide, magnesium hydroxide, zinc borate and molybdenic oxide on the processibility, flame retardance and physical properties of halogen-free and flame-proof EPDM/EVA insulating material was investigated. The processing technology of the insulating material was introduced.

Keywords halogen-free and flame-proof insulating material, EPDM, EVA