

低烟无卤阻燃三元乙丙橡胶绝缘胶料的研究

甘胤嗣, 蒋正勇, 夏明慧, 冷 静

(中国航空工业宝胜科技创新股份有限公司, 江苏 扬州 225800)

摘要:介绍低烟无卤阻燃三元乙丙橡胶(EPDM)绝缘胶料的研究。得出低烟无卤阻燃EPDM绝缘胶料优化配方为: EPDM 100, 复合阻燃剂PF 15, 氢氧化铝ATH 104E 90, 氢氧化镁MH3005Z 30, 蒙脱土 5, 氧化锌 5, 硬脂酸 1, 石蜡油 10, 防老剂RD 1.5, 偶联剂A172 1.5, 硫化剂DCP 3, 促进剂 1.5, 其他 5。采用该配方胶料制成的电缆绝缘线芯阻燃性能、电绝缘性能和物理性能完全满足要求。

关键词:三元乙丙橡胶; 低烟; 无卤; 阻燃; 电绝缘性能

中图分类号:TQ333.4; TQ336.4⁺2

文献标志码:A

文章编号:1000-890X(2019)06-0456-05

DOI:10.12136/j.issn.1000-890X.2019.06.0456

乙丙橡胶(EPR)包括二元乙丙橡胶和三元乙丙橡胶(EPDM)两个大类,是一种饱和橡胶,具有优良的电绝缘、耐湿、耐热、耐寒及耐老化性能,被广泛应用于电线电缆的制备,并且已经全面替代丁苯橡胶作为电缆绝缘层的主体材料。随着铺设环境要求越来越高,电线电缆正向低烟无卤阻燃化方面发展^[1],同低压等级的交联聚乙烯一样,EPR也属于易燃材料,本身的分子组成和结构对阻燃性能影响很小,只有配合相当数量的阻燃剂才能达到阻燃目的,因此为了制成低烟无卤阻燃材料,只能添加无卤类阻燃剂。研究^[2-3]表明,EPDM的电性能受阻燃剂影响巨大,仅仅加入80份氢氧化物阻燃剂便会使电阻率快速下降,要达到IEC 60502《额定电压1~30 kV挤出绝缘电缆及其附件》标准中EPR绝缘胶料在正常运行时导体最高温度下绝缘电阻 $\geq 3.67 \text{ M}\Omega \cdot \text{km}$ 和体积电阻率 $\geq 1 \times 10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$ 的规定,并同时通过EPR绝缘线芯单根垂直燃烧试验,有较高的难度。这也导致了低烟无卤阻燃EPR绝缘胶料多年来发展缓慢,而地铁和高层建筑等人群密集场合要求电缆绝缘和护套整体阻燃,以提高防火安全性。随着氢氧化铝和氢氧化镁等无机阻燃剂表面改性技术以及

新生产方法的研发,达到上述要求成为可能。

本工作研制一种以EPDM为主要材料、氢氧化铝和氢氧化镁为主阻燃剂体系的低烟无卤阻燃绝缘胶料,以期满足IEC 60502的要求。

1 实验

1.1 主要原材料

EPDM, 牌号ERI-4044, 意大利埃尼公司产品;氧化锌, 中国台湾台懋实业股份有限公司产品;复合阻燃剂PF, 沈阳东高无卤阻燃新材料有限公司产品;氢氧化铝, 牌号ATH 104E, 宁波金海雅宝化工有限公司产品;氢氧化镁(硅烷偶联剂改性), 牌号MH100, MH110, MH3005和MH3005Z, 沈阳市新昇阻燃材料厂产品;防老剂RD, 华星(宿迁)化学有限公司产品;蒙脱土, 牌号1.44P, 美国Nanocor公司产品。

1.2 试验配方

EPDM 100, 复合阻燃剂PF 15, 无机阻燃剂(氢氧化镁或/和氢氧化铝) 变品种、变量, 氧化锌 5, 硬脂酸 1, 石蜡油 10, 防老剂RD 1.5, 偶联剂A172 1.5, 硫化剂DCP 3, 促进剂 1.5, 其他 5。

1.3 主要设备和仪器

XK-160型开炼机和QLB-25型平板硫化机, 无锡市第一橡塑机械有限公司产品;MDR2000型无转子硫化仪和MV2000型门尼粘度仪, 美国阿尔

作者简介:甘胤嗣(1968—),男,湖北崇阳人,中国航空工业宝胜科技创新股份有限公司高级工程师,学士,主要从事新能源、石油平台、港口机械、核电站等用特种电线电缆的研发。

E-mail:gys6048@163.com

法科技有限公司产品;JPL-2500N型微控电子拉力机,江都市精诚测试仪器厂产品;XZT-100A型氧指数测试仪、CZF-3型水平垂直燃烧测试仪和JCY-2型烟密度测试仪,承德市科承试验机有限公司产品;ZC-36型高阻计,上海精密仪器仪表有限公司产品。

1.4 试样制备

胶料在开炼机上混炼,首先塑炼EPDM,然后依次加入小料、阻燃剂、偶联剂、增塑剂,最后加入硫化剂DCP和促进剂,混炼均匀后薄通5~8次,下片。混炼胶停放24 h使用。

胶料在平板硫化机上硫化,硫化条件为180℃/(10~15) MPa×15 min,硫化胶片在(23±5)℃下放置16 h制样。

1.5 性能测试

各项性能按照相应国家或企业标准测试。

2 结果与讨论

2.1 无机阻燃剂种类对低烟无卤阻燃EPDM绝缘胶料性能的影响

无机阻燃剂种类对低烟无卤阻燃EPDM绝缘胶料性能的影响如表1所示。

项 目	无机阻燃剂种类		
	ATH 104E	MH100	MH110
门尼粘度[ML(1+4) 100℃]	32	45	43
拉伸强度/MPa	5.5	4.4	6.5
拉断伸长率/%	334	445	305
氧指数/%	27	32	33
垂直燃烧等级	V1	V1	V0
浸水后20℃体积电阻率× 10 ⁻¹⁴ /(Ω·cm)	25.0	1.78	5.50

注:无机阻燃剂用量为120份。

从表1可以看出,采用氢氧化镁MH110的EPDM绝缘胶料的拉伸强度最大,主要是因为MH110为针状晶形,粒径小于2 μm,且通过硅烷偶联剂的改性增强了氢氧化镁与EPDM的结合力和相容性。通过比较氧指数和垂直燃烧等级可以看出,氢氧化镁的阻燃效果明显优于氢氧化铝,这是由于氢氧化镁的热分解温度比氢氧化铝高140℃,避免了由于加工过程中温度过高而提前发生脱水反应,此外氢氧化镁在脱水后,会形成一层氧化膜

吸附在胶料表面,并促进成炭,在胶料表面形成一层硬壳,有效隔绝氧气,从而提高阻燃性能^[4]。对比体积电阻率可以得出,氢氧化铝对EPDM绝缘胶料电绝缘性能的影响远小于氢氧化镁,这是因为ATH 104E电导率不超过60 μS·cm⁻¹;而普通氢氧化镁,如矿石法生产的品种,由于国内矿源的影响,杂质含量高,纯度较低,另外其表面带有正电荷,极性高,微观内应力大,以致电导率高达250 μS·cm⁻¹以上,在EPDM胶料中大量添加氢氧化镁会使胶料的绝缘性能大幅下降,虽然氢氧化镁经过特殊的表面改性处理可以提高胶料的绝缘性能,但结果仍不理想。

考虑到相同用量下氢氧化镁具有比氢氧化铝更好的阻燃性能,我们和氢氧化镁生产厂家共同对氢氧化镁的物理指标、表面改性剂品种和生产方法等进行了优化,制得两种适合生产EPDM绝缘胶料的氢氧化镁品种——MH3005和MH3005Z,其物理指标如表2所示,其对低烟无卤阻燃EPDM绝缘胶料性能的影响如表3所示。

从表3可以看出:采用MH3005和MH3005Z的EPDM绝缘胶料均有较高的体积电阻率,其中采用MH3005Z胶料制成的绝缘线芯各项性能基本达

表2 MH3005和MH3005Z的主要物理指标		
项 目	MH3005	MH3005Z
氢氧化镁质量分数	≥0.99	≥0.99
氯离子质量分数×10 ²	≤0.05	≤0.005
铁离子质量分数×10 ²	≤0.06	≤0.003
中位粒径/μm	≤1.5	≤1.5
吸油值/[mL·(100 g) ⁻¹]	40~50	35~45
电导率/(μS·cm ⁻¹)	≤100	≤60
比表面积/(m ² ·g ⁻¹)	≤5	≤5

表3 MH3005和MH3005Z对EPDM绝缘胶料性能的影响		
项 目	MH3005	MH3005Z
门尼粘度[ML(1+4) 100℃]	31	61
拉伸强度/MPa	7.3	6.2
拉断伸长率/%	394	317
氧指数/%	34	32
垂直燃烧等级	V0	V0
浸水后20℃体积电阻率× 10 ⁻¹⁵ /(Ω·cm)	3.08	2.30
20℃绝缘电阻 ¹⁾ /(MΩ·km)	100	1 300

注:氢氧化镁用量为120份。1) 截面积为1.5 mm²绝缘线芯。

到IEC 60502的要求,但采用MH3005胶料制成的绝缘线芯绝缘性能相对较低,估计在挤出硫化过程中线芯的表面结构遭到破坏,原因有待进一步探索。

总体而言,单用改性氢氧化镁的EPDM绝缘胶料与单用氢氧化铝的EPDM绝缘胶料相比,前者阻燃性能好、拉伸强度高,经过特殊表面改性后绝缘性能较好,但是生产的绝缘线芯仍然存在绝缘性能下降的风险,而氢氧化铝的绝缘性能较好,即使不经改性,电阻率也能满足要求。

2.2 无机阻燃剂并用对低烟无卤阻燃EPDM绝缘胶料性能的影响

前述试验表明,单用氢氧化镁或氢氧化铝无机阻燃剂均不能同时满足电性能和阻燃性能的要求,因此将氢氧化铝与氢氧化镁并用,研究其对低烟无卤阻燃EPDM绝缘胶料性能的影响,结果如表4所示。

表4 无机阻燃剂并用对EPDM绝缘胶料性能的影响

项 目	ATH 104E/MH3005Z并用比				
	110/10	90/30	70/50	120/10	70/40
门尼粘度					
[ML(1+4) 100 ℃]	33	35	37	37	34
拉伸强度/MPa	5.8	6.2	6.5	4.2	6.8
拉断伸长率/%	325	315	320	295	335
氧指数/%	29	30	31	30	29
垂直燃烧等级	V1	V0	V0	V0	V1
浸水后20 ℃体积电阻率× 10 ⁻¹⁴ /(Ω·cm)	25.0	15.0	7.5	25.0	8.5
无焰烟密度	351	363	359	365	355

从表4可以看出,ATH 104E和MH3005Z用量共120份时,随着MH3005Z用量的增大,EPDM绝缘胶料的门尼粘度和拉伸强度增大,阻燃性能提高,体积电阻率降低。ATH 104E/MH3005Z并用比为90/30时,EPDM绝缘胶料的绝缘性能及阻燃性能均满足要求。对比ATH 104E/MH3005Z并用比为110/10和120/10两种情况,虽然增加10份ATH 104E后EPDM绝缘胶料的阻燃性能得到提高,但物理性能迅速下降。对比ATH 104E/MH3005Z并用比为70/50和70/40两种情况,减少10份MH3005Z虽然能够提高胶料的绝缘性能,但阻燃性能不符合要求。为了保证阻燃性能,阻燃剂的总用量不能减小。

从表4还可以看出,EPDM绝缘胶料的无焰烟

密度均为355左右,与无机阻燃剂用量及并用比没有明显关系,这是因为配方所有组分中,形成烟雾的成分主要是EPDM,虽然无机阻燃剂可以提高阻燃性能,并且也不产生烟雾,但是并不能减少橡胶基体材料燃烧释放的烟雾^[5]。

2.3 消烟剂对低烟无卤阻燃EPDM绝缘胶料性能的影响

JB/T 10707—2007《热塑性无卤低烟阻燃电缆料》要求胶料的无焰烟密度不应大于250,为了降低烟密度,胶料中必须加入消烟剂。蒙脱土中含有钙基、钠基、镁基蒙粘土,经过剥片分散,提纯改性,特殊有机复合而成,片层平均厚度小于25 nm。本研究选用蒙脱土,以实现较好的消烟效果。蒙脱土用量对低烟无卤阻燃EPDM绝缘胶料性能的影响见表5。

表5 蒙脱土用量对EPDM绝缘胶料性能的影响

项 目	蒙脱土用量/份			
	3	5	7	9
门尼粘度[ML(1+4) 100 ℃]	35	35	36	36
拉伸强度/MPa	6.3	6.4	6.2	6.1
拉断伸长率/%	310	305	315	300
氧指数/%	30	31	31	31
垂直燃烧等级	V0	V0	V0	V0
浸水后20 ℃体积电阻率× 10 ⁻¹⁵ /(Ω·cm)	1.7	1.6	1.8	1.6
无焰烟密度	270	204	187	177

注:ATH 104E/MH3005Z并用比为90/30。

从表5可以看出:蒙脱土对EPDM绝缘胶料烟密度的影响十分明显,也可小幅提高阻燃性能,而对其他性能影响较小;随着蒙脱土用量的增大,EPDM绝缘胶料的烟密度降幅逐渐减小,并趋于稳定,考虑成本因素,选择蒙脱土用量为5份。

最终确定低烟无卤阻燃EPDM绝缘胶料配方为:EPDM 100,复合阻燃剂PF 15,ATH 104E 90,MH3005Z 30,蒙脱土 5,氧化锌 5,硬脂酸 1,石蜡油 10,防老剂RD 1.5,偶联剂A172 1.5,硫化剂DCP 3,促进剂 1.5,其他 5。

3 低烟无卤阻燃EPDM绝缘线芯的制备和性能

优化配方胶料在益阳橡胶塑料机械集团有限公司生产的GE135型密炼机中混炼,采用两段混炼工艺以使物料均匀分散并过滤胶料中杂质,一段混炼投料顺序为生胶、小料、阻燃剂和增塑剂,

混炼最高温度不超过120℃,经下辅机滤胶、打卷冷却,然后进行二段混炼,加入硫化剂DCP和促进剂,混炼和排料温度不超过85℃。胶料停放24 h后硫化,硫化条件为180℃/15 MPa×15 min。

低烟无卤阻燃EPDM绝缘胶料的性能如表6所示。可以看出,胶料各项性能均符合指标要求。

表6 EPDM绝缘胶料的性能

项 目	实测值	指标
拉伸强度/MPa	6.7	≥5
拉断伸长率/%	298	≥200
135℃×7 d热空气老化后		
拉伸强度变化率/%	-9	-30~30
拉断伸长率变化率/%	-13	-30~30
氧指数/%	31	≥30
无焰烟密度	213	≤250
垂直燃烧等级	V0	V0
浸水后体积电阻率/(Ω·cm)		
20℃	1.7×10^{15}	≥ 10^{15}
90℃	2.0×10^{14}	≥ 10^{12}

采用Φ70连续挤出硫化生产线制备横截面积为1.5 mm²的绝缘线芯,挤出条件为:标称厚度0.7 mm,线速度 80 m·min⁻¹,饱和蒸汽压力1.8 MPa。制得的低烟无卤阻燃EPDM绝缘线芯停放24 h后进行性能测试,结果如表7所示。可以看出,EPDM绝缘线芯性能符合指标要求。

4 结论

(1) 在无卤低烟阻燃EPDM绝缘胶料中,相同用量的改性氢氧化镁的阻燃效果优于氢氧化铝,但氢氧化镁对电绝缘性能影响较大。

(2) 氢氧化铝与氢氧化镁并用比为90/30时,低烟无卤阻燃EPDM绝缘胶料具有良好的阻燃性能和绝缘性能。

表7 截面积为1.5 mm²的EPDM绝缘线芯的性能

项 目	实测值	指标
拉伸强度/MPa	6.3	≥5
拉断伸长率/%	286	≥200
135℃×7 d热空气老化后		
拉伸强度变化率/%	-10	-30~30
拉断伸长率变化率/%	-7	-30~30
单根垂直燃烧试验		
上夹具下缘与炭化始点的距离/mm	480	≥50
燃烧向下延燃至上夹具下缘		
的距离/mm	460	≤540
90℃绝缘电阻率/(MΩ·km)	165	≥3.67

(3) 使用蒙脱土能够有效降低低烟无卤阻燃EPDM绝缘胶料的烟密度,但随其用量增大,胶料的烟密度降幅趋缓,蒙脱土最佳用量为5份。

(4) 低烟无卤阻燃EPDM绝缘胶料优化配方为:EPDM 100,复合阻燃剂PF 15,ATH 104E 90,MH3005Z 30,蒙脱土 5,氧化锌 5,硬脂酸 1,石蜡油 10,防老剂RD 1.5,偶联剂A172 1.5,硫化剂DCP 3,促进剂 1.5,其他 5。采用该配方胶料制成的电缆绝缘线芯通过相应标准中规定的单根垂直燃烧试验,电绝缘性能和物理性能完全满足要求。

参考文献:

- [1] 夏明慧,冷静,甘胤嗣.低成本高强度氯丁橡胶护套的研制[J].世界橡胶工业,2015,42(11):18-21.
- [2] 夏明慧,冷静.无卤阻燃耐电痕化绝缘EPDM自粘胶粘带的研制[J].橡胶工业,2018,65(10):1142-1145.
- [3] 吴丽娟,罗权焜.ATH对无卤阻燃型EPDM性能的影响[J].特种橡胶制品,2011,32(1):18-22.
- [4] 武卫莉,虞文品.阻燃EPDM电缆料的制备[J].加工应用,2011,21(2):61-65.
- [5] 胡乃昌.阻燃型乙丙橡胶的电绝缘性能的研究[J].化学工程师,2015(5):68-69.

收稿日期:2019-02-12

Development of Low-smoke Halogen-free Flame-retardant EPDM Insulating Compound

GAN Yinsi, JIANG Zhengyong, XIA Minghui, LENG Jing

(Baosheng Technology Innovation Co., Ltd. AVIC, Yangzhou 225800, China)

Abstract: The development of low-smoke halogen-free flame-retardant ethylene-propylene-diene

rubber (EPDM) insulating compound was introduced. The optimized formulation was as follows: EPDM 100, composite flame retardant PF 15, aluminum hydroxide ATH 104E 90, magnesium hydroxide MH3005Z 30, MMT 5, zinc oxide 5, stearic acid 1, paraffin oil 10, antioxidant RD 1.5, coupling agent A172 1.5, curing agent DCP 3, accelerator 1.5, and others 5. The flame retardancy, electrical insulation property and physical property of the cable insulation core with the optimized formulation met all the requirements.

Key words: EPDM; low-smoke; halogen-free; flame-retardant; electrical insulation property

• 国内外动态 •

Giti推出42个规格的GT Radial Maxtour LX轮胎 美国《现代轮胎经销商》(www.moderntiredealer.com)2019年2月18日报道:

Giti称,新的GT Radial Maxtour LX大型旅行轮胎(见图1)现有42个规格,适用于直径为381~508 mm(15~20英寸)的轮辋。这些规格覆盖了在美销量前20的乘用车和跨界车用轮胎。



图1 GT Radial Maxtour LX轮胎

这些轮胎大部分由位于美国南卡罗来纳州切斯特县的Giti轮胎(美国)有限公司生产。

Giti表示,全天候Maxtour LX轮胎将由美国和加拿大的独立轮胎经销商销售。

“Maxtour LX轮胎是世界级的旅行轮胎,”Giti北美区首席执行官Tim Fulton称,“依托于行业领先的维修担保,我们相信其会被北美各地的经销商成功售出,消费者也将欣赏其性能和价值。”

新的GT Radial轮胎提供11.26万km(7万英里)的有限胎面磨损担保、24 h道路救援和道路危险担保。

Giti称Maxtour LX轮胎采用先进的谐音优化音高排序技术,以降低道路噪声,同时,高模量

的胎体帘布层吸收道路冲击,提供优质的乘坐舒适性。

此外,Maxtour LX轮胎还具有以下特点:

- 不对称的胎面花纹,可优化全天候性能;
- 全深度细缝,在轮胎整个使用寿命周期内提供抓着力;
- 坚硬的胎面边缘花纹块,提供精确的车辆操控性能和转向响应;
- 胎肩部位增加沟槽,以帮助排水;
- 独立的胎肩花纹沟,提高了车辆的操控性能。

目标车辆包括:本田雅阁和CRV、丰田凯美瑞、日产Rogue、福特翼虎和雪佛兰特拉弗斯。

Giti称新款Maxtour LX轮胎,结合Maxtour All全天候轮胎,覆盖了美国全天候替换胎市场的97%。

(马晓摘译 吴秀兰校)

一种载重轮胎的橡胶组合物及其应用 由正新橡胶(中国)有限公司申请的专利(公开号 CN 107602948A, 公开日期 2018-01-19)“一种载重轮胎的橡胶组合物及其应用”,涉及的橡胶组合物配方为:基体橡胶(天然橡胶的质量分数为0.4~0.8、顺丁橡胶的质量分数为0.2~0.55、液体聚异戊二烯橡胶的质量分数为0~0.05) 100, 炭黑 10~90,加工助剂 1~10,活性剂 2~8; 防老剂 0.1~5,酚醛树脂 1~10,硫化剂 1~8,促进剂 1~5,防焦剂 0.1~5。采用该橡胶组合物制备的轻型载重子午线轮胎胎侧胶具有生热低、滚动阻力低、硬度符合设计需求的特点,可以提高轻型载重子午线轮胎的耐久性能。

(本刊编辑部 赵敏)