

新型耐火三元乙丙橡胶的研制及应用

曹中海

(北京市城南橡塑技术研究所,北京 102605)

摘要:研制新型耐火三元乙丙橡胶(EPDM),并在电线电缆中进行了应用。耐火EPDM以过氧化物DCP/共硫化剂TAIC体系作硫化体系,以滑石粉/超细碳酸钙/煅烧陶土体系作填料,在常态下具备EPDM的基本特性;经400℃以上的火焰烧灼,形成类似陶瓷状的坚硬保护层,从而起到隔绝火焰、防火的作用。用其制作的防火电缆在火灾的情况下可安全使用。

关键词:三元乙丙橡胶;耐火橡胶;电线电缆;过氧化物;填料

近些年来,特别是美国9.11事件,以及国内几家大型公共娱乐场所、医院、化工企业、煤矿、商厦等发生大型火灾造成惨重的人民生命和财产的重大损失以后,人们对消防、防火安全有了更加深刻的认识。随着城市的扩大,高层建筑、宾馆酒店、大型超市、医院、车站、机场、地铁、隧道、大型公共体育和娱乐场所,以及煤矿、化工、石油、医药、军事、核电站、钢铁、冶金、矿山、舰船等的消防和防火安全的重要性愈来愈凸显出来。如何在火灾情况下,在一定时间内保障电力和通讯畅通,最大限度地赢得宝贵的抢救时间,减少人员伤亡和财产损失,是人们一直不断探索的课题。目前,国内外采用的防火电缆大多是氧化镁矿物防火绝缘电缆(结构如图1)和云母带缠绕的耐火电缆。

氧化镁矿物防火绝缘电缆需要专门的生产加工设备生产,这种设备需要进口,并且非常昂贵,资金投入太大;其次,氧化镁矿物防火绝缘电缆的外护套是全铜的,造价较高,在实际应用方面受到一定程度的限制;另外,氧化镁矿物防火绝缘电缆

在生产加工、运输、线路的敷设安装和使用等过程中有特殊要求,如氧化镁矿物防火绝缘电缆的生产加工不像高分子材料电缆那样便捷,原材料成本高,敷设安装难度大,很难大规模地普及使用,特别难以在民用建筑上推广使用。云母带缠绕的耐火电缆在生产过程中需要多层缠绕,由于工艺条件的限制,往往易造成搭接缝处出现缺陷,火烧后云母带发脆,容易脱落,耐火效果差,难以保障通讯、电力在火灾情况下安全畅通。

新型耐火EPDM不同于普通橡胶和阻燃橡胶,在常温下具备普通EPDM的性能,在高温火焰的灼烧下形成坚硬的外壳,继续保护内部物体不受灼烧。发生火灾时,用新型耐火EPDM制成的电线电缆能保证线缆的电力和通讯畅通,为疏散和抢救赢得宝贵的时间。

现将新型耐火EPDM的研制及其在电线电缆中的应用简介如下。

1 研制

1.1 实验

1.1.1 原材料

EPDM4045,碘值为22,乙烯基质量分数为56%,门尼粘度[ML(1+4)100℃]为38~52,第三单体为亚乙基降冰片烯(ENB),吉林市大宇化工有限公司产品;过氧化物DCP,上海高桥化工有限公司产品;三聚异氰酸三烯丙酯(TAIC),湖南浏阳化工有限公司产品;超细碳酸钙,顺德梅林

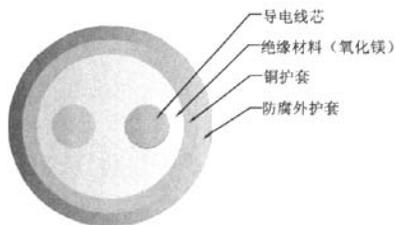


图1 氧化镁矿物防火绝缘电缆的结构

化工有限公司产品;超细滑石粉,桂广滑石粉有限公司产品;其余为市售品。

1.1.2 试验设备和仪器

D160×320型开炼机,无锡市橡胶塑料机械厂产品;QLB-350×350×2(D)平板硫化机,江苏宜兴市轻工机械厂产品;T2000E电力拉力机,北京友深电子仪器有限公司产品;401B型热老化箱,江苏启东双棱测试设备厂产品;YDY-1型空气弹(氧弹)老化仪,呼和浩特市机电研究所产品;SKM-75L/VVF250HP密炼机,中国台湾省产品;D75冷喂料挤出机,英国 Francis 公司产品。

1.1.3 试验配方

EPDM4045 100,TAIC 5,DCP 4.5,填料 140,A-172 1,氧化锌 8,硬脂酸 1,防老剂 RD 0.5,增塑剂 5,磁化粉 适量,加工助剂 4,其它 9,含胶率 36%。

1.1.4 工艺流程

开炼机辊距调至 1 mm,加入 EPDM4045,生胶包辊成透明状后,打三角包,下片;辊距调至 2~3 mm,再加入生胶,生胶包辊后,加入防老剂,分批加入氧化锌、硬脂酸、增塑剂、磁化粉、填料(留下少量超细碳酸钙),待粉料完全混入后加入硫化剂和余下的超细碳酸钙,扫干净托盘内粉料并加入,混合均匀后,薄通打三角包和枕头包各 3 次,调大辊距出片。用平板硫化机硫化片,硫化条件为 160℃×20 min。EPDM 不像天然橡胶那样需要专门塑炼,混炼前将其稍薄通就可以了。生产表明,国产 EPDM4045 的包辊性能良好,无脱辊现象,各种配合剂能迅速均匀地分布在胶料中,混炼胶片平整光滑。

1.2 结果与讨论

1.2.1 填料与硫化体系选用

(1)填料。常用的填料有滑石粉、超细碳酸钙、煅烧陶土、白炭黑等。白炭黑具有非常好的补强效果,加入 10 份,可使胶料的强度有较大提高,有关资料显示,在乙丙橡胶中,白炭黑最多可用到 25 份,胶料的电气性能也不会发生明显的下降。滑石粉、超细碳酸钙、煅烧陶土均属弱补强材料,对 EPDM 的补强作用不是很大,更多地起填充作用。在这 3 种填料中,填充煅烧陶土的硫化胶的电性能最高。为改善陶土对橡胶的补强作

用,可加入一定量的硅烷偶联剂,经硅烷偶联剂处理后,偶联剂的一端封闭了陶土粒子表面的羟基,另一端与橡胶分子连接,陶土由亲水性变为疏水性,补强性得到增强。在硫化过程中,陶土与橡胶通过偶联剂的作用,形成了较强的橡胶-填料键,改善了硫化胶的性能。要注意的是,陶土呈微酸性,如果胶料采用过氧化物硫化,陶土会与过氧化物产生离子型化学反应,降低硫化剂的硫化效率,故在必要的时候要加入三乙醇胺类的碱性物质进行调节。过多的滑石粉会使胶料过于硬化。本研究填料选用滑石粉、超细碳酸钙、煅烧陶土并用。

(2)硫化体系。新型耐火 EPDM 间接与铜导体接触,如果采用硫黄或含硫助剂硫化,在高温下,硫与铜逐渐生成黑色的硫化铜,故选用过氧化物 DCP 来进行硫化。采用过氧化物硫化的胶料,对铜线的腐蚀性很小,可长时间保持铜线的光亮。过氧化物 DCP 的硫化原理是,过氧化物 DCP 在高温下分解为自由基,夺去 EPDM 分子中活泼的氢原子,使 EPDM 分子间产生碳-碳交联。理论上,每 100 g EPDM 所用的过氧化物 DCP 为 2.7 g,但考虑到过氧化物 DCP 的纯度、有效利用率、硫化时产生的副反应以及实际生产中胶料难免混炼不均匀等因素,必须加大其用量,以确保胶料的综合性能。EPDM 采用过氧化物 DCP 硫化体系时,交联和断裂同时发生,添加具有官能团的共硫化剂后,可抑制断裂反应。共硫化剂可大大加快硫化速度,提高交联密度,改善硫化胶的耐温性能。适用的共硫化剂有三聚氰酸三烯丙酯(TAC)、TAIC、三羟甲基三甲基丙烯酸酯(TMPTM)等,其中以 TAC 和 TAIC 共硫化效果较好,选用 TAIC 作共硫化剂。硫化剂及共硫化剂用量的选择非常重要,因为实际生产中,须保证胶料较高的挤出速度,而实际生产所用的硫化管道较短,这样挤出的胶料通过高压蒸汽管道的时间短,即硫化时间短。为了满足胶料的硫化要求,一方面可加大硫化管道的蒸汽压力,提高硫化温度;另一方面,须加大配方中硫化剂和硫化助剂的用量,以在一定程度上加快硫化速度。但硫化剂用量过大,又容易焦烧,而且会影响到胶料的其它性能。考虑到绝缘线芯还要在下道工序与挤出的

护套一起二次硫化,实际生产中为保证胶料的加工安全性,可让一次硫化绝缘线芯处于一种略微欠硫状态。经多次生产试验确定,硫化剂 DCP 的用量为 4.5 份,共硫化剂 TAIC 为 5 份,可满足产品性能及生产要求。

1.2.2 胶料耐火性能

新型耐火 EPDM 既不是阻燃橡胶,也不是难燃橡胶。阻燃橡胶和难燃橡胶的作用机理是在高分子材料中加入有机和无机阻燃材料,在燃烧过程中生成可以使火焰逐渐熄灭的物质,从而达到阻燃的效果。但是在火灾中,火焰是在持续不断燃烧的,两种橡胶被烧以后都会变成灰烬,所以起不到消防、防火的作用,制成的电线电缆在火灾中不能保证通讯、电力运行,所以人员和财产的安全也就难以得到保证。耐火 EPDM 的耐火性能见表 1。

表 1 灼烧试验结果

项 目	试样 1	试样 2
厚度/mm	2	5
灼烧结果		
450 °C × 90 min	硬	硬
500 °C × 90 min	硬	硬
600 °C × 90 min	坚硬	坚硬
750 °C × 90 min	坚硬	坚硬
900 °C × 90 min	坚硬	坚硬
700~800 °C × 90 min(丙火焰)	坚硬	坚硬

新型耐火 EPDM 在常温下具有优越的耐腐蚀、耐臭氧和耐侵蚀的能力,具有很好的柔软性和弹性,具备了 EPDM 的特质;而在 500 °C 以上的高温 and 火焰烧蚀下,其有机成分会在很短的时间内转化成坚硬的陶瓷状物质,形成一层良好的隔绝层,阻挡火焰继续燃烧,而且烧蚀时间越长,温度越高,隔绝层越坚硬。有的新型耐火 EPDM 可以耐 1 000~1 200 °C 的高温。新型耐火 EPDM 具备良好的加工性。

1.2.3 防火机理

新型耐火 EPDM 在火焰的灼烧下,燃烧 1~2 min 后即开始烧结成坚硬的陶瓷状壳体的隔绝层。这种坚硬的陶瓷状壳体的隔绝层可以非常有效的阻挡火焰继续燃烧,而且在燃烧 2~3 min 后完全断烟,在接下来阻挡火焰的过程中,本身不再产生烟雾,同时在前期的 2~3 min 内产生的烟雾

无毒、无卤。

2 新型耐火 EPDM 在电线电缆中应用

2.1 加工性能

新型耐火 EPDM 和普通 EPDM 的加工工艺是完全相同的,它具备很好的挤出性和模压性,可以直接用电线电缆设备挤出、硫化成电线电缆,其用于电线电缆生产无需增加设备,更无需像制造氧化镁矿物防火绝缘电缆那样投入巨额的设备购置费,也无需像用云母带缠绕的耐火电缆那样要经过多次缠绕,费工费时,可以大幅度降低加工成本。用新型耐火 EPDM 生产的电线电缆可以大幅度降低敷设安装成本,无需像氧化镁矿物防火绝缘电缆那样复杂敷设,可以像普通电线电缆一样便捷安装,为防火电线电缆的广泛普及和应用提供了前提条件和基础。

2.2 成品电线电缆性能

对新型耐火 EPDM 及其制成的电线电缆的性能测试结果如表 2 所示。

表 2 新型耐火 EPDM 及其制成电线电缆的性能

项 目	硫化胶	成品线芯	标准
拉伸强度/MPa	7.2	5~6	>5
拉断伸长率/%	450	350~430	> 250
(100±2) °C × 168 h 老化后			
拉伸强度变化率/%	+3	+5~+12	-25~+25
拉断伸长率变化率/%	-2	-5~-8	-25~+25
(127±2) °C × 40 h 老化后			
拉伸强度变化率/%	+8	+10~+17	-30~+30
拉断伸长率变化率/%	-5	-10~+2	-30~+30

3 结语

新型耐火 EPDM 电线电缆所具备的良好消防、防火特性,使它具有广阔的应用前景,可以广泛应用于防火安全要求非常高的场所,如普通民宅、高层建筑、电梯、大小型商场和超市、地铁、机场、车站、医院、银行、写字楼、宾馆酒店、邮政通讯大楼、展览馆、图书馆、博物馆、古代建筑、学校、电力大厦、公共娱乐场所、隧道、地下建筑、仓库等,还可用于冶金、钢铁、焦炭、煤矿、电厂、输变电站、船舶、石油、化工、医药、核电站、航天航空、军事、造纸等行业,以及家电、汽车等。