

彩色低烟低卤 CSM/EPDM 电缆护套胶料的研制

姚明明

(山东建筑材料工业学院应用化学系 250022)

李玉华 路 傲

(中国船舶工业总公司 710 研究所, 宜昌 443000)

摘要 研制出了一种耐环境性较好的彩色低烟低卤氯磺化聚乙烯(CSM)/EPDM 电缆护套胶料。得出的胶料优化配方为: CSM/EPDM (85~90)/(15~10); 硫化体系(硫化剂 DCP/共硫化剂 HVA-2/共硫化剂 TAIC) 6.5~7.0; 补强填充剂(LEE 白滑粉/煅烧陶土/轻质碳酸钙) 100~110; 三盐基马来酸铅 35~40; 金红石型钛白粉 30~40; 耐辐射剂(二苯胺类/磷酸苯酯类) 1.5~2.0; 阻燃剂(氢氧化铝/氢氧化镁/三氧化二锑) 100~115; 其它 20~40。胶料及电缆成品性能满足 IEC 502(1994) 标准及核电站使用要求。

关键词 CSM, EPDM, 电缆, 彩色, 护套, 低烟, 低卤, 耐环境性

为满足现代化核电站对电缆耐环境性(耐热性、耐蒸汽性、耐辐射性和耐油性)的要求,并减小电缆的有害性(减少电缆受辐射时或燃烧时产生的烟雾及腐蚀性、毒性气体,避免二次灾难的发生),应采用耐环境性和有害性小(低烟、低卤)的电缆护套。该护套如采用无卤材料制备,价格太高;如采用耐辐射、低卤材料制备则很经济。为此,我们用含氯量低的氯磺化聚乙烯(CSM)与 EPDM 并用,制备了耐环境性较好的彩色低烟低卤电缆护套胶料。

1 实验

1.1 主要原材料

CSM, 牌号为 CSM-45, 吉林化学工业公司产品;EPDM, 牌号为 NORDEL 2722, 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;三盐基马来酸铅, 上海轻化二公司产品;分散剂 Z-210,

化工部北京橡胶工业研究设计院产品;其它原材料均为市售工业品。

1.2 测试方法

物理性能、电气性能、氧指数和燃烧时气体释放量分别按 IEC 502(1994), IEC 811(1991), GB 2406—80 和 IEC 754(1991)标准测试;烟密度(D_m)和电缆成束垂直燃烧试验均按 GB 12666—91 标准进行;耐辐射性试验:辐射源为 Co-60, 辐射粒子注量为 $2 \sim 4$ MGy;耐蒸汽试验:对试验电缆通电, 电压强度为 $2 \text{ kV} \cdot \text{mm}^{-1}$, 饱和蒸汽中含有质量分数为 $2 \times 10^{-3} \sim 3 \times 10^{-3}$ 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 $3.2 \text{ kV} \cdot \text{mm}^{-1} \times 20$ 倍成品电缆外径(单位为 mm), 时间为 5 min。

2 结果与讨论

2.1 配方设计

(1) 主体材料的选择

CSM 由于具有较高的耐磨性、低吸水性及耐候、抗日照、耐臭氧和抗电晕等特性,同时由于主链上不含双键, 抗氧化能力很强, 能制

备各种颜色且色泽鲜明、不易退色的电缆护套胶料,可满足核电站对电缆耐环境性、使用寿命(40年)及不同功能电缆用不同颜色区别的要求。因此电缆护套胶料的主体材料可选用CSM,且为含氯和含硫量较低,受热或受辐射时分解产生卤化氢、硫化氢等有害气体较少的CSM。但CSM有类似热塑性树脂的性能,且分子极性高,加工性能较差,因此为提高硫化胶的耐热老化性、耐蒸汽性和低温抗冲击性及改善胶料的粘辊性、挤压性,CSM与一定量的含乙烯量较高的EPDM并用。试验发现,随着EPDM用量增大,胶料的门尼焦烧时间延长、硫化速度提高,但硫化胶的耐油性、阻燃性却有所降低。试验还发现,EPDM并用量达到8份便极大地改善胶料的粘辊性,而并用量超过30份,硫化胶的耐油性、耐燃性大为降低。综合考虑并经试验验证,并用10~15份EPDM,即CSM/EPDM的并用比为(85~90)/(15~10),胶料和硫化胶的综合性能较好。

(2)硫化体系的选择

由于CSM和EPDM均属饱和型高聚物,同时要求其硫化胶具有较高的耐热性和耐辐射性,因此可选择过氧化物DCP作硫化剂。为提高胶料的硫化速度,共硫化剂应选用与过氧化物有协同效应的胺类和多官能团脂类共硫化剂,本研究选用共硫化剂HVA-2和TAIC并用,并用比为(1.0~1.2)/(0.8~1.0),胶料的硫化特性和硫化胶的耐辐射性、耐环境性较好。

(3)耐辐射剂的选择

CSM经 γ 射线照射后,会释放出一些小分子化合物和游离基,使硫化胶的扯断伸长率急剧下降。试验发现,苯酚类、二苯胺类、磷酸苯酯类、苯并三嗪类耐辐射剂能极大地改善CSM的耐辐射性能。同时试验还发现,不同的耐辐射剂使硫化胶的扯断伸长率下降程度不同,当二苯胺类和磷酸苯酯类耐辐射剂并用时,硫化胶的耐辐射性能最佳。

(4)阻燃剂的选择

在有害性小的电缆胶料中,阻燃剂一般为无卤阻燃剂,即多为金属氢氧化物。本研制选用氢氧化铝和氢氧化镁作阻燃剂。试验发现,氢氧化铝、氢氧化镁的粒子粒径越小,硫化胶的拉伸强度越高,耐辐射性能越好,但阻燃性也越低;氢氧化铝、氢氧化镁用硬脂酸处理(采用干混法,即将要处理的物质与表面处理剂按试验所需量在高速离心混合加工机中捏合后,在室温、通风和干燥的环境中静放24h,使其充分偶合)后,硫化胶的综合性能有所提高。综合得出,选用180目的氢氧化铝(用量在50份以上)和氢氧化镁(用量在45份以下)并用,或选用硬脂酸处理过的氢氧化铝/氢氧化镁并用(总用量为80~100份、并用比为4/6~6/4),硫化胶的综合性能较好。添加三氧化二锑后可进一步提高胶料的阻燃性、耐热性,并可降低其有害性。

(5)补强填充剂的选择

为改善胶料挤出流动性、提高硫化胶综合性能和制品表面光滑性,补强填充剂可选择具有较强“灰烬效应”,且经硬脂酸锌表面处理的煅烧陶土。为进一步提高硫化胶的色泽稳定性、耐辐射性和耐水性,可添加20份左右的LEE白滑粉。轻质碳酸钙能赋予硫化胶最佳的耐老化性,对减小硫化胶有害气体的释放量也有一定的作用,但其补强作用小、吸水率较大,其用量仅限于15份以下。

(6)着色剂的选择

核电站电缆护套的颜色一般有红、黄和蓝3种,选用的着色剂必须能吸收或反射辐射线,且稳定性好。经试验确定,蓝色胶料采用酞青蓝类颜料,用量为3~4份;黄色胶料采用甲基苯胺黄,用量为6份;红色胶料采用甲基苯胺红,用量为6份。3种彩色胶料都添加金红石型钛白粉作基料。

(6)其它材料的选择

为进一步提高硫化胶的阻燃性和降低卤化氢的释放量,应选用10份左右与CSM有

一定阻燃协同效应的三氧化二锑;为进一步降低硫化胶燃烧时的发烟量,应选用 15 份左右的抑烟剂三氧化钼。

为进一步提高胶料的硫化速度及硫化胶的电气性能、浸水后电气稳定性能,并减小硫化胶受热或受辐射后的有害性,可选用 35~40 份三盐基马来酸铅酸吸收剂,吸收 CSM 分解产生的卤化氢和硫化氢等酸性物质。

增塑剂选用耐高温、耐油的增塑剂 WB350 和 TOTM (偏苯三酸三辛酯)并用,并用比为(10~15)/(8~10)。

为提高硫化胶的耐水性,选用 5~6 份四氧化三铅。另外,还选用了分散剂 Z-210 和 2.0 份非污染型防老剂受阻酚。

2.2 优化配方及性能

配方采用均匀设计,选择氢氧化镁、氢氧化铝、二苯胺类耐辐射剂和硫化剂 DCP 的用量为变量因子,经计算机辅助设计得出的优化配方为:CSM/EPDM (85~90)/(15~10);硫化体系(硫化剂 DCP/共硫化剂 HVA-2/共硫化剂 TAIC) 6.5~7.0;补强填充剂(LEE 白滑粉/煅烧陶土/轻质碳酸钙) 100~110;三盐基马来酸铅 35~40;金红石型钛白粉 30~40;耐辐射剂(二苯胺类/磷酸苯酯类) 1.5~2.0;阻燃剂(氢氧化铝/氢氧化镁/三氧化二锑) 100~115;其它 20~40。

胶料和电缆成品(CEH/SC 7×2.5 mm²)的性能见表 1。由表 1 可知,胶料和成品电缆成品性能完全满足 IEC 502(1994)标准及核电站使用要求。

2.3 混炼工艺

胶料采用逆混法混炼,加料顺序为:补强填充剂、阻燃剂、加工助剂、增塑剂、生胶和硫化体系。

3 结语

本研制彩色低烟低卤 CSM 电缆护套胶

表 1 胶料和电缆成品的性能测试结果

性 能	测试值	IEC 502 (1994)
未硫化胶性能		
门尼粘度		
[ML(1+4)100℃]	21	—
门尼焦烧 t_{10}/min	44	—
硫化仪数据(170℃)		
$M_L/(\text{N}\cdot\text{m})$	0.51	—
$M_H/(\text{N}\cdot\text{m})$	5.23	—
t_{s2}/min	1.94	—
t_{90}/min	12.05	—
硫化胶性能(170℃×12 min)		
拉伸强度/MPa	12.9	>10
扯断伸长率/%	430	>300
热空气老化后(140℃×216 h)		
拉伸强度变化率/%	+9.1	-30~+30
扯断伸长率变化率/%	-11.6	-30~+30
热延伸试验(250℃×15 min, 0.2 MPa)		
载荷下伸长率/%	5	<175
冷却后永久变形/%	0~5	<15
空气弹试验(127℃×42 h, 0.5 MPa)		
拉伸强度变化率/%	+8.3	-30~+30
扯断伸长率变化率/%	-14.0	-30~+30
臭氧试验[臭氧质量分数 $2.5\times10^{-4}\sim3\times10^{-4}$, 24 h]		
	不龟裂	不龟裂
表面绝缘电阻/kΩ	34	>3
耐环境性试验		
蒸汽试验(通电)	不漏电	不漏电
γ射线照射后扯断		
伸长率/%	110	>50
弯曲浸水电压试验	不击穿	不击穿
燃烧试验		
D_m^*	95	<200
卤化氢释放量/(mg·g ⁻¹)	0.01~0.03	<5
氧指数	34	>25
成束垂直燃烧烧伤长度/mm	670	<1 800
低温试验(-50℃×24 h)		
屈挠(1 800 次)	不破裂	不破裂
冲击(20 kg·m ⁻¹)	不破裂	不破裂
拉伸试验后扯断伸长率/%	300	>200

注: * D_m =最大光密度=132lg(100/ I), I 为最大透透率。

料综合性能较好,具有较强的使用价值和一定的社会与经济效益。