

深海电缆护套用橡胶材料的性能研究

刘娜¹, 邹华^{1*}, 赵秀英¹, 徐洪俊², 倪伟²

(1. 北京化工大学 北京市新型高分子材料制备与加工重点实验室, 北京 100029; 2. 中天科技装备电缆有限公司, 江苏 南通 226010)

摘要:针对全海深工作环境对深海电缆护套用橡胶材料的使用性能要求, 研究氯丁橡胶(CR)胶料和CR/天然橡胶(NR)并用胶的物理性能、绝缘性能、耐海水老化性能和挤出性能。结果表明: 与牌号为Denka Chloroprene A-90的硫黄调节型和牌号为CR322的混合调节型CR相比, 牌号为CR232的非硫黄调节型CR物理性能优异, 更适合作为深海电缆护套胶料的主体材料; CR/NR并用胶(并用比80/20)的绝缘性能好, 体积电阻率可达 $1.3 \times 10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$, 且物理性能和耐海水老化性能好; 以固体古马隆树脂/白油膏为增塑剂的CR/NR并用胶挤出表面光滑、挤出膨胀率小, 是深海电缆护套的优选橡胶材料。

关键词:氯丁橡胶; 天然橡胶; 深海电缆护套; 绝缘性能; 物理性能; 耐海水老化性能

中图分类号: TQ333.5; TQ332.1

文献标志码: A

文章编号: 1000-890X(2020)04-0267-05

DOI: 10.12136/j.issn.1000-890X.2020.04.0267



OSID开放科学标识码
(扫码与作者交流)

海洋是资源储藏的宝地, 合理开发海洋资源已逐渐成为各个国家的重要战略措施之一^[1]。深海电缆主要承担信号传输的功能, 在深海探测、资源勘察和评估中必不可缺。随着海洋研究和海洋开发事业的日益发展, 我国电线电缆行业得到了快速发展, 电线电缆已经从单纯的电力传输向多功能化发展。深海环境对水下电缆护套用材料的物理性能、绝缘性能和耐海水老化性能提出了更高的要求^[2]。

水下电缆的研究始于19世纪, 随着现代化建设的需求增大, 其应用越来越广泛。水下电缆护套胶料的主体材料通常采用聚氨酯、氯磺化聚乙烯橡胶、氯丁橡胶(CR)^[3]。聚氨酯强度高, 耐油、抗弯曲、耐疲劳、耐臭氧性能好, 但是电性能不佳, 耐老化性能差, 吸水率大于CR。CR具有水密性能好、与金属粘合力大、耐酸碱等化学试剂、加工性能优异等优点^[4], 是非常重要的电缆护套胶料主体材料。但是随着近年来应用水深的增大, CR电缆护套材料在高水压下的耐海水老化性能与绝缘性能已经不能满足使用需求, 亟需解决。

本工作围绕全海深工作环境对电缆护套用高

性能橡胶材料的需求, 研究了CR牌号、CR/天然橡胶(NR)并用比以及增塑剂体系对胶料物理性能、绝缘性能、耐海水老化性能和挤出性能的影响, 对深海电缆护套用橡胶材料的研制具有指导意义。

1 实验

1.1 技术指标

深海电缆护套用橡胶材料的技术指标: 邵尔A型硬度 (65±5)度, 拉伸强度 $\geq 10 \text{ MPa}$, 拉伸伸长率 $\geq 300\%$, 体积电阻率 $\geq 10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$, 压缩永久变形 (60 °C × 24 h) $\leq 25\%$; 室温下在人工海水中浸泡30 d后质量变化率 $\leq 8\%$, 拉伸强度 $\geq 9 \text{ MPa}$, 拉伸伸长率 $\geq 200\%$ 。

1.2 主要原材料

CR, 牌号Denka Chloroprene A-90(以下简称A-90), 日本电气化学株式会社产品; 牌号CR322和CR232, 重庆长寿化工有限公司产品。NR, 3[#]烟胶片, 云南天然橡胶产业集团有限公司产品。

1.3 试验配方

(1) CR胶料配方: CR(变牌号) 100, 炭黑 65, 氧化镁 4, 氧化锌 5, 硬脂酸 0.5, 防老剂 2, 增塑剂 5, 硫黄 0.5, 促进剂 2.75。

(2) CR/NR并用胶配方: CR/NR 100(用量比100/0, 90/10, 80/20, 70/30), 白炭黑 40, 碳

基金项目: 国家重点研发计划重点专项项目(2018YFC0308701)

作者简介: 刘娜(1993—), 女, 江苏徐州人, 北京化工大学在读硕士研究生, 主要从事氯丁橡胶的制备与性能研究。

*通信联系人(1252528362@qq.com)

酸钙 25, 炭黑 5, 氧化镁 3.2, 氧化锌 4.3, 硬脂酸 0.6, 防老剂 2, 偶联剂Si69 4, 增塑剂(未说明时为凡士林) 5, 硫黄 0.6, 促进剂 2.75。

1.4 主要设备和仪器

RM-200C型密炼机和ER-30型挤出机, 哈尔滨哈普电气技术有限责任公司产品; X(S)K-360型冷辊开炼机和X(S)K-160型热辊开炼机, 上海橡胶机械一厂有限公司产品; 25 t平板硫化机, 上海橡胶机械制造厂产品; P3555B2型硫化仪, 北京环峰化工机械实验厂产品; CMT4000型电子拉力机, 美特斯工业系统有限公司产品; 204F1型差示扫描量热(DSC)仪, 瑞士梅特勒-托利多公司产品; A型压缩永久变形器, 扬州市道纯试验机械厂产品; EST121型高阻计, 上海精密仪器有限公司产品。

1.5 试样制备

(1) CR胶料混炼: 在密炼室初始温度为50℃、转子转速为80 r·min⁻¹的条件下将CR加入密炼机中进行塑炼, 约2 min后依次加入小料、炭黑, 混炼至转矩曲线趋于平滑, 排胶; 胶料在开炼机上返炼后加入促进剂和硫黄, 进行割刀、薄通、打三角包混炼, 混炼均匀后调大辊距至2 mm, 出片。混炼胶停放24 h后硫化, 硫化条件为180℃/15 MPa×(t₉₀+2 min)。

(2) CR/NR并用胶混炼: 在开炼机上加入生胶进行塑炼和捏炼, 加入白炭黑、偶联剂Si69, 出片后在热辊开炼机(辊温为120℃)上热炼5 min, 再在冷辊开炼机上包辊, 然后依次加入剩余配合剂, 进行割刀、薄通、打三角包混炼, 混炼均匀后调大辊距至2 mm, 出片。混炼胶停放24 h后硫化, 硫化条件为180℃/15 MPa×(t₉₀+2 min)。

(3) 挤出: 将混炼胶裁剪成适宜的细长胶条, 放入挤出机上进行挤出试验。挤出条件: 一区温度 60℃, 二区温度 60℃, 机头温度 95℃, 螺杆转速 20 r·min⁻¹。

1.6 性能测试

1.6.1 物理性能

邵尔A型硬度按照GB/T 531.1—2008进行测试, 拉伸性能按照GB/T 528—2009进行测试, 撕裂性能按照GB/T 529—2008进行测试。

1.6.2 压缩永久变形

压缩永久变形按照GB/T 1683—2018进行测试, 试验条件为60℃×24 h。

1.6.3 绝缘性能

绝缘性能按照GB/T 1692—2008进行测试。

1.6.4 DSC分析

采用DSC仪测试胶料热行为, 试验条件: 升温速率 10℃·min⁻¹, 温度范围 -90~150℃。

1.6.5 耐海水老化性能

参照GB/T 1690—2010进行耐海水老化性能测试, 试样在室温下在人工海水中浸泡30 d, 以质量变化率、拉伸强度变化率和拉断伸长率变化率表征胶料的耐海水老化性能。

2 结果与讨论

2.1 CR胶料

2.1.1 物理性能

CR按照相对分子质量调节剂的不同可以分为硫黄调节、非硫黄调节和混合调节3种类型。不同牌号CR的工艺性能和物理性能不同。本工作选用硫黄调节型的A-90、混合调节型的CR322、非硫黄调节型的CR232三种牌号CR进行对比试验。

CR胶料的门尼粘度和物理性能如表1所示。

表1 CR胶料的门尼粘度和物理性能

项 目	CR牌号		
	A-90	CR322	CR232
门尼粘度[ML(1+4) 100℃]	125	77	40
密度/(Mg·m ⁻³)	1.37	1.30	1.34
邵尔A型硬度/度	89	68	61
100%定伸应力/MPa	7.1	4.3	3.0
300%定伸应力/MPa	—	—	14.8
拉伸强度/MPa	16.1	11.6	17.8
拉断伸长率/%	262	266	403
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	59	37	47

由表1可以看出, 不同牌号CR胶料的门尼粘度和物理性能有明显差异。门尼粘度表征胶料塑性, 其与制品的加工性能和物理性能有密切关系, 门尼粘度过大的胶料不易混炼均匀和挤出加工。A-90, CR322, CR232胶料的门尼粘度分别为125, 77, 40, 由此可知CR232胶料更适宜挤出加工。各牌号CR胶料拉伸强度从高到低的顺序为CR232, A-90, CR322, 拉断伸长率从大到小的顺序为

CR232, CR322, A-90 (CR232胶料的拉断伸长率是CR322和A-90胶料的1.5倍左右), 撕裂强度从高到低顺序为A-90, CR232, CR322。综上分析, CR232胶料的物理性能优于A-90和CR322胶料。

2.1.2 压缩永久变形和绝缘性能

CR胶料的压缩永久变形和体积电阻率如表2所示。

项 目	CR牌号		
	A-90	CR322	CR232
压缩永久变形/%	36	27	21
体积电阻率 $\times 10^{-10}/(\Omega \cdot \text{cm})$	1.7	2.3	2.7

由表2可以看出, 各牌号CR胶料的压缩永久变形从大到小的顺序为A-90, CR322, CR232。压缩永久变形是胶料的重要性能之一, 其大小与胶料弹性恢复相关^[5], 同时也是考察橡胶制品在高水压下密封性能的重要指标。非硫黄调节型CR胶料的压缩永久变形通常比硫黄调节型CR胶料低。CR232是以二硫化异丙基黄原酸酯为调节剂的非硫黄调节型CR, CR232胶料的压缩永久变形较小。

由表2还可以看出, 3种CR胶料的体积电阻率虽有差异, 但是都在同一数量级($10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$)。CR因分子中含有氯, 属于极性橡胶, 自身绝缘性能不好, 体积电阻率通常为 $10^{10} \sim 10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$, 当在CR胶料中加入大量炭黑后, 炭黑粒子之间距离较小, 易形成导电通道, CR胶料由非导电性向导电性过渡, 因此CR胶料的绝缘性能下降^[6], 最终CR胶料的体积电阻率减至 $10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ 数量级。

基于对CR胶料物理性能和绝缘性能的综合分析得出, 非硫黄调节型的CR232具有优异的物理性能, 可作为深海电缆护套胶料的主体材料。由于对深海电缆护套胶料的绝缘性能要求较高, 以下选取CR232与NR并用进行试验。

2.2 CR/NR并用胶

2.2.1 DSC分析

CR是极性橡胶, 其绝缘性能不好, 体积电阻率在 $10^{10} \sim 10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$ 。NR的耐低温性能和耐海水性能较好, 体积电阻率为 $10^{14} \sim 10^{16} \Omega \cdot \text{cm}$ 。为进一步提高深海电缆护套胶料的绝缘性能, 选用CR/NR并用胶作为主体材料。由于加入炭黑或/和白炭黑会降低胶料的绝缘性能, 故并用胶填充

了体积电阻率较大的白炭黑。
CR/NR并用胶的DSC曲线如图1所示。

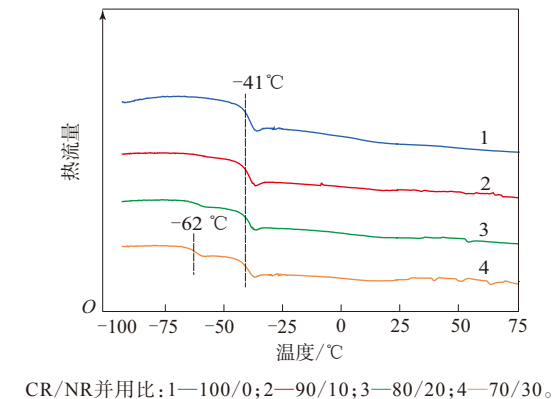


图1 CR/NR并用胶的DSC曲线

从图1可以看出: 当CR/NR并用比为100/0时, 胶料的玻璃化温度(T_g)为 -41°C ; 当CR/NR并用比为70/30时, 胶料的DSC曲线呈现两个 T_g , 分别在 -41 和 -62°C 附近。这是因为聚合物混合物的 T_g 与两种聚合物的相容性有关。若两种聚合物相容, 混合物为均相体系, 只有一个 T_g ; 若两种聚合物不相容, 形成界面明显的两相结构, 混合物就有两个 T_g , 分别为两种聚合物的 T_g ^[7]。CR是极性橡胶, NR是非极性橡胶, 相容性不好, 因此随着NR用量的增大, CR/NR并用胶的DSC曲线逐渐呈现两个 T_g 。

2.2.2 物理性能

CR/NR并用胶的物理性能如表3所示。

项 目	CR/NR并用比			
	100/0	90/10	80/20	70/30
密度/ $(\text{Mg} \cdot \text{m}^{-3})$	1.53	1.50	1.45	1.42
邵尔A型硬度/度	65	66	61	61
100%定伸应力/MPa	2.8	2.3	2.1	2.0
300%定伸应力/MPa	15.3	12.0	9.8	9.1
拉伸强度/MPa	17.9	20.1	16.7	15.7
拉断伸长率/%	336	439	444	455
撕裂强度/ $(\text{kN} \cdot \text{m}^{-1})$	36	38	31	30

由表3可以看出, 随着NR用量的增大, CR/NR并用胶的拉断伸长率逐渐增大, 邵尔A型硬度、100%和300%定伸应力、拉伸强度和撕裂强度呈现下降趋势。分析原因是过高的硫化温度导致NR物理性能下降。CR的密度大于NR, 故随着NR用量的增大, 并用胶的密度呈现下降趋势。

2.2.3 压缩永久变形和绝缘性能

CR/NR并用胶的压缩永久变形和体积电阻率如表4所示。

表4 CR/NR并用胶的压缩永久变形和体积电阻率

项 目	CR/NR并用比			
	100/0	90/10	80/20	70/30
压缩永久变形/%	11	15	16	18
体积电阻率 $\times 10^{-12}/(\Omega \cdot \text{cm})$	0.5	0.7	1.3	1.8

由表4可以看出,随着NR用量的增大,CR/NR并用胶的压缩永久变形增大,分析原因是NR的耐老化性能比CR差,CR/NR并用胶的弹性较CR胶料低。同时随着NR用量的增大,CR/NR并用胶的体积电阻率增大,并用20或30份NR均可使CR/NR并用胶的体积电阻率维持在 $10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$ 数量级,这是因为NR的绝缘性能好且并用胶填充了大量白炭黑,故并用胶的绝缘性能大幅改善。

2.2.4 耐海水老化性能

CR/NR并用胶的耐海水老化性能如表5所示。

表5 CR/NR并用胶的耐海水老化性能 %

项 目	CR/NR并用比			
	100/0	90/10	80/20	70/30
质量变化率	+2	+3	+4	+4
拉伸强度变化率	+4	+4	+6	+7
拉伸伸长率变化率	+8	+9	+10	+15

由表5可以看出,在室温下在人工海水中浸泡30 d后CR/NR并用胶出现老化现象,随着NR用量的增大,并用胶的质量变化率、拉伸强度变化率和拉伸伸长率变化率均呈增大趋势。

综上分析,并用20或30份NR均可使CR/NR并用胶的体积电阻率维持在 $10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$ 数量级,但是NR为非极性橡胶,CR为极性橡胶,两者并用时不易混合,NR用量过大或过小都达不到充分发挥两者优点的效果^[8-10],且从深海电缆的使用环境考虑,要求其护套胶料具备优异的耐海水老化性能,故并用20份NR较适宜,以下选用并用比为80/20的CR/NR并用胶进行试验。

2.3 增塑体系的设计

2.3.1 挤出性能

电缆护套用橡胶材料需要经过挤出加工,挤出过程中会出现很多质量问题,如挤出表面不光滑、挤出胀大等,故需要研究CR/NR并用胶的挤

出性能。橡胶是粘弹性物质,会产生挤出变形,挤出变形的大小主要取决于胶料配方和挤出工艺条件。为了改善胶料的加工性能,胶料中通常加入增塑剂。本工作采用凡士林、固体古马隆树脂、白油膏进行试验,研究增塑剂种类对CR/NR并用胶挤出性能的影响。

以凡士林、固体古马隆树脂、固体古马隆树脂/白油膏为增塑剂时,CR/NR并用胶的挤出膨胀率依次为0.28,0.27,0.25。这是因为凡士林是润滑性软化剂,与CR和NR的相容性差,而白油膏和固体古马隆树脂是膨润性软化剂,与CR和NR的相容性较好,在CR/NR并用胶中可以较大用量使用而不被喷出,便于提高挤出表面的光滑性,减小挤出变形。

2.3.2 物理性能

不同增塑体系的CR/NR并用胶的物理性能如表6所示。

表6 不同增塑体系CR/NR并用胶的物理性能

项 目	增塑剂		
	凡士林	固体古马隆树脂	固体古马隆树脂/白油膏
密度/($\text{Mg} \cdot \text{m}^{-3}$)	1.45	1.44	1.45
邵尔A型硬度/度	61	64	65
100%定伸应力/MPa	2.1	2.4	2.3
300%定伸应力/MPa	9.8	10.1	10.1
拉伸强度/MPa	16.7	17.2	16.1
拉伸伸长率/%	444	450	423
撕裂强度/($\text{kN} \cdot \text{m}^{-1}$)	31	43	43

由表6可以看出,不同增塑体系CR/NR并用胶的密度、100%和300%定伸应力、拉伸强度、拉伸伸长率差异不大,含有固体古马隆树脂的并用胶撕裂强度较高。

2.3.3 压缩永久变形和绝缘性能

不同增塑体系CR/NR并用胶的压缩永久变形和绝缘性能如表7所示。

由表7可以看出,不同增塑体系CR/NR并用胶

表7 不同增塑体系CR/NR并用胶的压缩永久变形和体积电阻率

项 目	增塑剂		
	凡士林	固体古马隆树脂	固体古马隆树脂/白油膏
压缩永久变形/%	16	15	16
体积电阻率 $\times 10^{-12}/(\Omega \cdot \text{cm})$	1.3	1.2	1.7

的压缩永久变形基本一致,这是因为压缩永久变形的大小主要取决于含胶率,含胶率相同,压缩永久变形变化不大。同时CR/NR并用胶的体积电阻率均在 $10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$ 数量级,差异不大,可见增塑剂种类对并用胶体积电阻率的影响不大。

综上分析,以固体古马隆树脂/白油膏为增塑剂时,CR/NR并用胶的挤出膨胀率小,挤出性能优异,且物理性能和绝缘性能良好。

3 结论

(1) 与A-90,CR322相比,CR232的门尼粘度较小且物理性能优异,更适合用作深海电缆护套胶料的主体材料。CR胶料的体积电阻率在 $10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ 数量级,绝缘性能不佳。

(2) CR/NR并用胶(并用比80/20)的绝缘性能好,体积电阻率可达到 $1.3 \times 10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$,且物理性能和耐海水老化性能优异。

(3) 以固体古马隆树脂/白油膏为增塑剂的CR/NR并用胶的挤出物表面光滑,挤出膨胀率小,物理性能和绝缘性能好,是深海电缆护套的优选橡胶材料。

参考文献:

- [1] Zhao L L. Green-GDP and Sustainable Development of Marine Resources in China[J]. Chinese Fisheries Economics, 2009, 27 (1): 21-24.
- [2] 连春海. 耐海水腐蚀橡胶套软电缆的研制[J]. 电线电缆, 2018 (1): 23-24, 27.
- [3] 王超, 吴新国, 黄静. 低温度敏感性透声橡胶材料的研制[J]. 特种橡胶制品, 2015, 36 (2): 49-52.
- [4] 范进良, 赵秀英, 谢哈, 等. 新型水声透声橡胶材料的制备及性能研究[J]. 橡胶工业, 2014, 61 (3): 133-137.
- [5] 黄良平, 黄自华. 配方因素对CR压缩永久变形的影响[J]. 特种橡胶制品, 2010, 31 (1): 26-28.
- [6] 于凯本, 李天涯, 井源, 等. 硫化与补强体系对CR/天然橡胶并用胶性能的影响[J]. 橡胶工业, 2018, 65 (9): 1002-1005.
- [7] 高宏. CR/顺丁橡胶共混物结构及性能研究[D]. 天津: 天津大学, 2006.
- [8] Takenoshita Yoichiro. Update on Process in Chloroprene Rubber (CR) [J]. Journal of the Society of Rubber Industry, 2005, 90: 100-115.
- [9] Das A, Naskar N, Basu D K. Thiophosphoryl Disulfides as Crosslinking Agents for Chloroprene Rubber[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2010, 91 (3): 1913-1919.
- [10] 李安. CR/BR并用胶加工工艺及并用体系性能研究[D]. 青岛: 青岛科技大学, 2015.

收稿日期: 2019-11-08

Study on Properties of Rubber Material for Deep Sea Cable Sleeve

LIU Na¹, ZOU Hua¹, ZHAO Xiuying¹, XU Hongjun², NI Wei²

(1. Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China; 2. Zhongtian Technology Equipment Cable Co., Ltd., Nantong 226010, China)

Abstract: According to the performance requirements of the rubber materials for the deep sea cable sleeve in all deep-sea working environments, the physical properties, insulation performance, seawater aging resistance and extrusion properties of chloroprene (CR) compound and CR/natural rubber (NR) blends were studied. The results showed that, compared with the sulfur regulated CR Denka Chloroprene A-90 and mixed regulated CR322, the non sulfur regulated CR232 possessed excellent mechanical properties, and it was more suitable to be used as the main material of the deep sea cable sleeve compound. The insulation performance of CR/NR blend (blending ratio was 80/20) was good, the volume resistivity could reach $1.3 \times 10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$, and the physical properties and seawater aging resistance were excellent. The CR/NR blend with solid coumarone/white factice as plasticizers had smooth extruded surface and small extrusion swell ratio, which was a good choice of rubber materials for the deep sea cable sleeve.

Key words: CR; NR; deep sea cable sleeve; insulation performance; physical property; seawater aging resistance