

三元乙丙橡胶 Nordel 1040 用于电线电缆的配方设计及工艺性能研究

吴道虎

(湖北红旗电缆厂, 宜昌 443004)

李玉华

(中国船舶工业总公司第七一〇研究所, 宜昌 443003)

摘 要

本文研究了美国杜邦公司三元乙丙橡胶 Nordel 1040 用于电线电缆(耐热 90 C 级)的橡胶绝缘配方, 并采用计算机辅助设计技术对这些配方进行优化, 结果表明: 当过氧化二异丙苯(DCP)为 2.4~2.6 份、三烯丙基三聚异氰酸酯(TAIC)为 0.8~1.0 份、*N,N'*-间苯撑双马来酰亚胺(HVA-2)为 1.0~1.3 份、煅烧陶土为 50~58 份时, 硫化胶性能可满足 GB 7594-87 及 GB 9331-88 的要求。此外, 概括介绍了三元乙丙橡胶 Nordel 1040 的加工工艺性能。

关键词: 三元乙丙橡胶, 电线电缆, 计算机辅助设计技术, 配方设计, 工艺性能研究

1 前言

三元乙丙橡胶 Nordel 系列是我国电线电缆行业近年来经常使用的一个品种, 与其它三元乙丙橡胶有所不同, 它的第三单体为 1,4-己二烯(1,4-HD)。在全世界所有乙丙橡胶生产厂家中, 唯有美国杜邦(Du Pont)公司独家采用这种生产工艺。由于其第三单体较为特殊, 其配合方法与加工工艺也与其它三元乙丙橡胶有所不同。本文介绍了以三元乙丙橡胶 Nordel 1040 为绝缘材料能满足 GB 7594-87 及 GB 9331-88 要求的 XJ-30A 型耐热绝缘橡胶的配方研究工作。在配方研究过程中, 利用了计算机辅助设计(CAD)技术进行配方优化设计。

2 试验

2.1 主要原材料

Nordel 1040^[1], 美国杜邦公司; HVA-2 (*N,N'*-间苯撑双马来酰亚胺)^[2], 美国杜邦公司; TAIC(三烯丙基三聚异氰酸酯)^[3], 湖南浏阳有机化工厂; 煅烧陶土^[4], 福建上青精

细高岭土厂; 微粒滑石粉^[5], 山东栖霞滑石粉公司; 硅烷偶联剂^[6], 哈尔滨轻化工研究所; 其它所用材料均为一般工业品。

2.2 配方研究

2.2.1 硫化体系

各种电压等级的电线电缆用三元乙丙绝缘橡胶都要求具有良好的耐热性, 所以应采用有机过氧化物作为硫化剂, 如过氧化二异丙苯(DCP)。因为其交联键是—C—C—键, 比采用硫黄硫化时生成的多硫键—C—S_x—C—的键能要高。但是, 三元乙丙橡胶 Nordel 系列采用 DCP 硫化时, 硫化速度较慢。为了提高其硫化速度, 改善其硫化胶的硫化状态, 必须添加一定量的共交联剂, 如 HVA-2、TAIC、GMF(对醌二胺)等。考虑到实际电线电缆加工生产工艺, 在配方研究中选择了 HVA-2 和 TAIC 两种共交联剂并用的方法, 对硫化胶的物理性能、电气性能以及浸水后电气性能稳定性等都有很大程度的改善。

2.2.2 软化及防老体系

在三元乙丙绝缘橡胶配方中, 软化体系

宜采用石蜡系油及微晶石蜡。微晶石蜡用量一般以4~5份为好,石蜡系油以300[#]石蜡基橡胶专用油和60[#]石蜡基油并用为佳,用量一般为5~10份。众所周知,添加石蜡类加工助剂,有助于提高橡胶的抗臭氧性及耐热老化性能。这是因为在胶料受热的情况下,石蜡易喷出,且夹带着胶料内部各类防老剂栖移至绝缘层表面,形成有效的保护膜,从而提高了橡胶的抗臭氧性及耐热老化性能。

三元乙丙橡胶的防老体系以选择防老剂MB与防老剂RD并用为好。防老剂RD对橡胶的物理性能影响较大,而防老剂MB对其的影响则较小,并且增加防老剂MB的用量,橡胶的电气性能亦会有所改善。防老剂MB的用量在1.0~1.3份之间、防老剂RD的用量在0.8~1.2份之间时,橡胶的综合性能最为理想。

2.2.3 填充补强体系及其它

在以前的三元乙丙绝缘橡胶配方中,大多是采用滑石粉、轻质碳酸钙、白炭黑等作为填料。但在实际加工生产过程中,绝缘线芯挤出外径波动较大,硫化胶的扯断永久变形稍大,绝缘线芯的绝缘电阻值偏低,绝缘线芯成缆时易被压偏而成废品,且胶料混炼时间过长,达20min之久。改用煅烧陶土(以超细硅烷处理后效果更好)、微粒滑石粉、轻质碳酸钙作为填料,则可大大克服上述缺点。

为了改善橡胶浸水后的电气性能稳定性,添加一定量的不饱和硅烷偶联剂是十分有利的。因为不饱和硅烷偶联剂一方面与煅烧陶土、微粒滑石粉等含二氧化硅的无机填料发生偶联,可显著降低填料的粘度,提高聚合物与填料的湿润性。另一方面,在硫化过程中不饱和硅烷偶联剂中的不饱和键与橡胶发生反应,并使橡胶与填料形成“橡胶-填料”结合体,从而提高了胶料的硫化速度,改善了胶料的硫化程度,并提高了硫化胶的拉伸强度、定伸应力及电气性能、耐水稳定性等。

总之,要合理选用各种配合剂及其用量,

在满足成品性能及加工性能的前提下,尽可能地降低生产成本,以期获得最佳的绝缘橡胶配方。

3 配方设计及CAD技术

基于上述对各种配合剂的选用原则,考虑到GB 7594-87及GB 9331-88标准对三元乙丙绝缘橡胶系列船用电缆的要求以及各种配合剂对绝缘橡胶物理性能及电气性能的影响程度,在配方设计时选择了以DCP、HVA-2、TAIC、煅烧陶土4个因子进行正交设计。

根据以往的经验及有关文献^[5,6],各因子的变化范围及其变化间距的选择如表1所示。

表1 因子的变化范围及间距

因子	因子名称	变化范围	间距
A(x ₁)	DCP	2~4	1
B(x ₂)	HVA-2	0.5~1.5	0.5
C(x ₃)	TAIC	0~1	0.5
D(x ₄)	煅烧陶土	40~60	10

利用L₉(3⁴)正交设计可得出试验配方。为了进一步考查4种配合剂的用量对绝缘橡胶物理性能及电气性能的影响,采用了计算机辅助设计技术(CAD技术)。该技术是利用数理统计原理,按照多元线性回归原则,可确定在自然状态下各因子对橡胶物理性能及电气性能影响的多元线性回归方程,其方程如表2所示。由表2可知各因子对绝缘橡胶的物理性能及电气性能的影响程度。令人满意的是HVA-2对绝缘橡胶各项物理性能及电气性能都能起到一定的积极作用,尤其是对硫化胶的拉伸强度、耐热空气老化性能、击穿场强的影响更为显著。而对于DCP来说,当其用量不足时,绝缘橡胶的拉伸强度、定伸应力等较差;当其用量过大(如超过3.5份)时,对硫化胶的耐热空气老化性能又会产生不利影响。这可能是因为DCP用量过大时,橡胶中会残存部分DCP,因而影响了绝缘橡胶的

表 2 线性回归方程及分析

性能	线性回归方程	复相关系数	剩余标准差
拉伸强度	$y_1 = 8.4 + 0.23x_1 + 0.4x_2 + 0.2x_3 + 0.06x_4$	0.93	0.35
扯断伸长率	$y_2 = 580 - 20x_1 - 46.7x_2 - 26.70.2x_3 - 0.4x_4$	0.95	15.2
老化后拉伸强度变化率	$y_3 = 1.3 - 0.7x_1 + 0.4x_2 + 0.13x_3 + 0.4x_4$	0.89	0.12
老化后扯断伸长率变化率	$y_4 = 1.63 - 0.8x_1 + 0.6x_2 - 0.4x_3 - 0.9x_4$	0.84	0.07
击穿场强	$y_5 = 32 + 0.4x_1 + 1.1x_2 + 0.8x_3 + 0.1x_4$	0.98	1.4
绝缘电阻	$y_6 = 1.7 + 0.2x_1 + 0.9x_2 + 0.3x_3 - 0.2x_4$	0.93	0.9

注:基本配合:Nordel 1040 100;氧化锌 5;加工油及加工助剂 12;其它 75.4。

耐热空气老化性能。

为了寻找符合 GB 7594-87 及 GB 9331-88 标准要求的最佳配方,必须要考虑各因子对绝缘橡胶各项物理性能及电气性能的综合影响,即多目标规划,也就是利用各因子对绝缘橡胶各项物理性能及电气性能影响的多元线性回归方程,再限定各项性能指标要求,形成多目标规划的约束集合,并利用 CAD 技术对其进行多目标规划,从而实现配方的最优设计。

表 3 各项性能指标的实测值与预测值的对比

性能参数	实测值	预测值	约束值
y_1	8.2	8.0	≥ 7.5
y_2	420	436	≥ 270
y_3	2.7	2.3	$-10 \leq y_3 \leq 15$
y_4	-6	-5	$-15 \leq y_4 \leq 0$
y_5	39.5	40.2	≥ 35
y_6	2.2×10^{16}	2.3×10^{16}	$\geq 1.5 \times 10^{16}$

4 优化配方及加工工艺

表 4 是用于船用电缆的三元乙丙绝缘橡胶优化配方及胶料性能。三元乙丙绝缘橡胶成品性能(见表 5)均符合现行国家标准 GB 7594-87 及 GB 9331-88 的要求。

由于三元乙丙橡胶 Nordel 1040 的分子量适中、门尼粘度较低、分子量分布较宽,混炼采用一般混炼方法即可。胶料可采用冷喂料方式进行喂料,其挤出工艺条件如下:喂料方式 冷喂料;螺杆长径比 (15~20):1;螺杆温度 45~55℃;机筒温度 60~80℃;机头温度 90~120℃;模具温度 110~130℃;蒸汽压力 1.2~1.5MPa;模套孔径 $D = d_0 + (1.85 \sim 1.90)t$ (其中 D 为模套孔径, d_0 为绝缘线芯成缆外径, t 为绝缘层标称厚度);模套定径区长度 $l = (0.7 \sim 1.0)D$;模套与模芯的锥角差 $\Delta\alpha = 20 \sim 35^\circ$ 。

三元乙丙绝缘橡胶的硫化方式既可以采用连续挤出硫化方式,也可以采用非连续挤出硫化方式。硫化时,必需保证胶料的充分硫

性能参数	y_1	y_2	y_3
约束条件	≥ 7.5	≥ 270	$-10 \leq y_3 \leq 15$
性能参数	y_4	y_5	y_6
约束条件	$-15 \leq y_4 \leq 0$	≥ 35	$\geq 1.5 \times 10^{16}$

利用 CAD 技术进行多目标规划后,得出的优化设计结果为:

DCP(x_1)	2.4~2.6 份
HVA-2(x_2)	1.0~1.3 份
TAIC(x_3)	0.8~1.0 份
煅烧陶土(x_4)	50~58 份

为了验证优化结果的正确性,按各因子的优化设计结果进行配合,各项性能指标的实测值与预测值对比示于表 3。

由表 3 可以看出,实测值与预测值基本符合,并且都在约束范围内,说明优化设计结果是可行的,更加显示了多目标规划的优越性。

化。

表4 三元乙丙绝缘橡胶优化配方
及胶料性能

项 目	指 标
优化配方	
三元乙丙橡胶 Nordel 1040	100
氧化锌	5~8
防老剂 RD	0.8~1.0
防老剂 MB	1.0~1.3
硫化剂 DCP	2.4~2.6
共交联剂 HVA-2	1.0~1.3
共交联剂 TAIC	0.8~1.0
煅烧陶土	50~58
硅烷偶联剂	0.5~1.5
软化及加工助剂	10~14
其它	80~85
胶料性能	
威氏可塑性	0.40~0.43
门尼粘度 $ML(1+4)_{100}C$	37.2
门尼焦烧时间(120℃), min	80~82
硫化特性(180℃)	
t_{10}, min	1.0~1.1
t_{90}, min	9.0~9.5
$\Delta t, \text{min}$	8.0~8.4

注:胶料其它性能见表3所示的实测值。

5 结语

①三元乙丙橡胶 Nordel 1040 加工性能良好,硫化胶的电气性能及耐热空气老化性能优良,是电线电缆用优良的绝缘材料。

②为提高过氧化物对三元乙丙橡胶 Nordel 1040 的硫化速度,改善其硫化状态,采用了两种共交联剂并用硫化工艺。经计算机优化后,硫化剂 DCP、共交联剂 HVA-2、共交联剂 TAIC、填充剂煅烧陶土的最佳用量范围分别是 2.4~2.6 份、1.0~1.3 份、0.8~1.0 份、50~58 份。电线电缆成品性能符合 GB 7594-87 及 GB 9331-88 的要求。

③配方设计中采用了 CAD 技术,可行性强,准确度高。

致谢:在研究过程中,得到了常州船用电缆厂张萍工程师的大力支持,特此致谢。

表5 三元乙丙绝缘橡胶性能
(CEH/DA 3×2.5mm²)

项 目	GB 7594-87 及 GB 9331-88		实测值	
	A	B	C	
老化前				
拉伸强度,MPa	≥4.2	7.2	7.1	7.1
扯断伸长率,%	≥200	400	410	400
扯断永久变形,%	—	20	25	20
硬度(邵尔 A),度	—	69	69	69
135℃×168h 热空气				
老化后				
拉伸强度变化率,%	最大±30	7.2	8.3	6.8
扯断伸长率变化率,%	最大±30	-10	-9.8	-12.5
127℃×40h 空气弹热				
老化后				
拉伸强度变化率,%	最大±30	6.3	7.0	6.4
扯断伸长率变化率,%	最大±30	-7.5	-7.3	-10
耐臭氧试验				
表面变化	无开裂	无开裂	无开裂	无开裂
电压试验				
1.8kV/4h	不击穿	不击穿	不击穿	不击穿
3.5kV/5min	不击穿	不击穿	不击穿	不击穿
绝缘电阻, MΩ·km				
20℃时	≥3670	7286	7048	7314
80℃时	≥36.7	108.1	98.3	112.4
浸水电容增率,%				
ΔC_1	最大 15	4.7	5.9	5.7
ΔC_2	最大 5	1.3	2.2	2.1

注:CEH/DA 3×2.5mm²表示三元乙丙绝缘橡胶氯磺化聚乙烯护套船用电缆,截面为 2.5mm²,线芯为 3 芯,DA 型;实测值中的 A、B、C 分别表示三次实测结果;耐臭氧试验中臭氧浓度为 0.026%~0.030%,试验时间为 30h; ΔC_1 表示第 14 天与第 1 天的电容之差与第 1 天的电容的比值; ΔC_2 表示第 14 天与第 7 天的电容之差与第 7 天的电容的比值。

参 考 文 献

- [1]曾纪刚,电线电缆,6(1992)。
- [2]曾纪刚,电线电缆,2(1992)。
- [3]Fuja, H., Rubber Chem. Technol. 56(1), (1983)。
- [4]郑州电缆厂,橡胶配合与加工,56,机械工业出版社,北京,1986。
- [5]美国杜邦公司,Nordel 技术资料(1989)。
- [6]美国杜邦公司,来沪技术座谈资料——杜邦公司电线电缆用材料(1991)。

(收稿日期:1993-06-26)