

高填充三元乙丙橡胶电性能的研究

徐业彬 曾繁冻

(华中理工大学 430074)

摘要 研究了三水合氧化铝、增塑剂及偶联剂用量对三元乙丙橡胶电性能的影响。结果表明,三水合氧化铝能有效提高三元乙丙橡胶的抗漏电起痕性能及抗腐蚀性能,但同时引起介电常数及损耗因子增大,电阻率下降;增塑剂及偶联剂用量增加均使电性能降低,其用量应限定在一定范围内。

关键词 三元乙丙橡胶,三水合氧化铝,增塑剂,偶联剂,电性能

聚合物材料在户外绝缘系统中的应用越来越广泛,如用作绝缘子、电缆端头、避雷器外套等。聚合物材料是质量轻的弹性材料,比强度高,因此安装维修方便,设计简单,更能防止人为破坏^[1,2]。聚合物弹性保护避雷器在周围设备发生故障时不爆炸,是一种理想的避雷器外套^[3,4]。此外,聚合物材料比陶瓷、玻璃等在污染条件下的电性能更优。聚合物绝缘材料中以硅橡胶和三元乙丙橡胶(EPDM)的应用最广^[5],而 EPDM 比硅橡胶价廉,拉伸强度大,更具吸引力。

户外绝缘材料应具有优异的抗漏电起痕性能、抗腐蚀性能、耐气候老化性能及介电性能,填充大量三水合氧化铝($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)的 EPDM 能满足要求^[5]。从配方上研究配合剂对 EPDM 电性能的影响很有必要,但文献报道甚少。本文研究了 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、偶联剂及增塑剂用量对 EPDM 电性能(主要是介电性能及抗漏电起痕性能)的影响,为获得合适的户外绝缘材料提供依据。

1 实验

将 EPDM 与 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 及各种配合剂按一定比例在开炼机上混炼,然后在一定温度下硫化一定时间,模制的样品有 6mm 及 2mm 厚两种,分别用于测试抗漏电起痕性能及介电性能。

用三电极法测量试样表面电阻及体积电

阻,电压为 500V。试样介电常数(ϵ)、损耗因子($\text{tg}\delta$)通过西林电桥在 1250V 电压下测得。按照 IEC-587 规定的倾斜平面法测其抗漏电起痕性能,所加电压为 6kV,时间 6h,污染液流速为 $0.9\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$,污染液是含 0.1%氯化铵及 0.02%多乙氧基苯酚醚的蒸馏水。实验前后用分析天平称重,以计算失重。

2 结果与讨论

2.1 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 用量对 EPDM 性能的影响

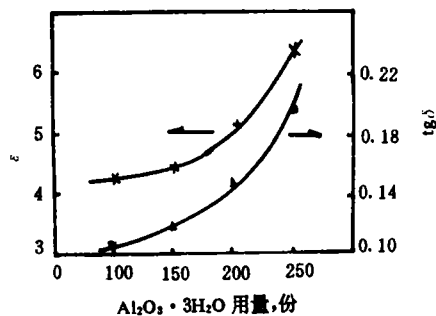
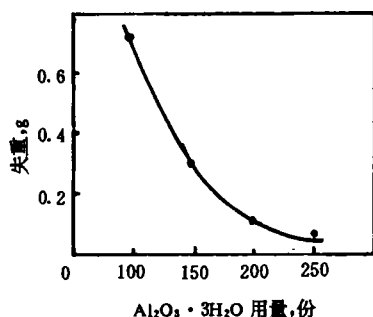
$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 用量在 100—250 份范围内变化,其余组分不变,试样的体积电阻率(ρ_v)与表面电阻率(ρ_s)变化如表 1 所示, ϵ 和 $\text{tg}\delta$ 变化如图 1 所示,失重情况如图 2 所示。

表 1 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 用量与 ρ_v, ρ_s 的关系

$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 用量,份	$\rho_v, 10^{11}\Omega \cdot \text{m}$	$\rho_s, 10^{15}\Omega$
100	58	20
150	17	18
200	2.4	1.8
250	0.8	0.68

从表 1 可以看出,随着 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 用量的增加, ρ_v 及 ρ_s 迅速减小;由图 1 可见,随着 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 用量的增加, ϵ 和 $\text{tg}\delta$ 增大,产生这种现象的原因可能是 MWS 极化所致^[6]。

$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 分散在 EPDM 中,产生不

图 1 Al₂O₃ · 3H₂O 用量与 ε 和 tgδ 的关系图 2 Al₂O₃ · 3H₂O 用量对失重的影响

均匀相,它与EPDM在介电常数、电导率上的差别导致界面上出现电荷积累。假设 Al₂O₃ · 3H₂O 是球状颗粒,均匀分布在 EPDM 中,因其含量高,总电导率($\bar{\sigma}$)和总介电常数($\bar{\epsilon}$)满足方程^[6]

$$\bar{\epsilon} = \epsilon_1 / (1 - f)^3$$

$$[(\sigma_2 - \bar{\sigma}) / \sigma_2] \cdot (\sigma_1 / \bar{\sigma})^{1/3} = 1 - f$$

式中 ϵ_1 ——EPDM 的介电常数;

σ_1 ——EPDM 的电导率;

σ_2 ——Al₂O₃ · 3H₂O 的电导率, $\sigma_1 \ll \sigma_2$;

f ——Al₂O₃ · 3H₂O 的体积百分比。

由以上方程可知,随着 Al₂O₃ · 3H₂O 用量(即 f)的增加,电阻率下降,介电常数增加。简化的模型定性地反映了其电性能的变化趋势。

由图 2 看出,随着 Al₂O₃ · 3H₂O 用量的增加,失重减少,说明 Al₂O₃ · 3H₂O 可以有效地提高 EPDM 的抗漏电起痕性能及抗腐蚀性能。漏电起痕实质上是污染液引起橡胶

表面放电、产生局部发热的结果^[7]。流过橡胶表面的漏电流产生焦耳热,使橡胶表面局部干燥,电场变得不均匀,产生闪烁。通过电场和热共同作用,部分橡胶热分解生成碳化物,因碳化物电阻率小,其尖端电场更为集中,更容易产生闪烁放电,生成更多的碳化物,直至表面形成导电通路。

Al₂O₃ · 3H₂O 可以有效地提高 EPDM 的抗漏电起痕性能,原因有物理作用和化学作用两个方面^[5]。物理作用主要有水的清洗作用和体积效应。Al₂O₃ · 3H₂O 在热作用下分解放出水蒸汽,吸收大量热量,降低试样表面放电处的温度,同时,水蒸汽气流能冲掉橡胶表面沉积的碳粒,阻止导电通路的形成,从而有效地提高 EPDM 的抗漏电起痕性能。另外,随着 Al₂O₃ · 3H₂O 用量增加,降低了其它有机物的比例,使暴露在热作用下的有机碳化物减少,对阻止热分解有利。Al₂O₃ · 3H₂O 还能提高橡胶的热导率,使抗漏电起痕性能提高。化学作用主要是指在高温下氧与表面碳粒反应,生成一氧化碳和二氧化碳气体,清除了橡胶表面碳粒,因而有利于阻止导电通路的形成。两种作用中以物理作用为主。由此可见,EPDM 中必须加入一定量的 Al₂O₃ · 3H₂O。如果为提高 EPDM 物理性能,减少 Al₂O₃ · 3H₂O 用量,必然导致 EPDM 抗漏电起痕性能降低,不适于户外应用。

2.2 增塑剂用量对 EPDM 电性能的影响

增塑剂用量在 5—20 份的范围内变化,其余组分不变,试样的 ρ_v 和 ρ_s 变化如表 2 所示, ϵ 和 $\text{tg}\delta$ 变化见图 3,失重情况见图 4。

表 2 及图 3 表明,随增塑剂用量增加,电

表 2 增塑剂用量与 ρ_v 和 ρ_s 的关系

增塑剂用量, 份	$\rho_v, 10^{11} \Omega \cdot \text{m}$	$\rho_s, 10^{15} \Omega$
5	3.3	3.0
10	2.4	1.8
15	1.6	1.5
20	1.3	1.6

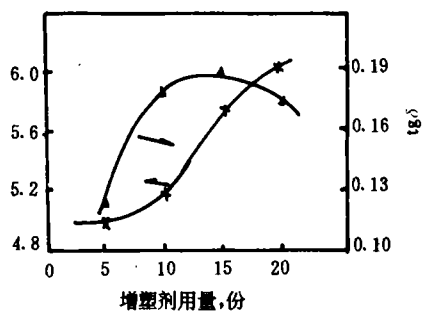
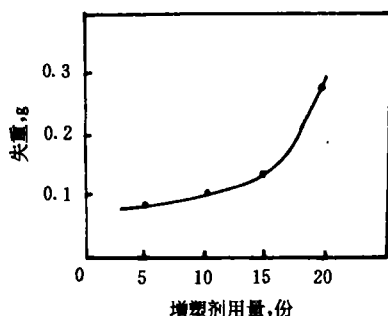
图3 增塑剂用量与 ϵ 和 $\text{tg}\delta$ 的关系

图4 增塑剂用量对失重的影响

阻率略有下降, ϵ 和 $\text{tg}\delta$ 逐渐升高。电阻率下降的原因是增塑剂的加入使橡胶的结构松散, 离子载流子的电导活化能降低, 而且还使聚合物中自由体积增加, 离子迁移率提高。本实验所用的增塑剂为非极性物质, 根据一般规律, 似乎应该随用量增加而 ϵ 下降, 却出现 ϵ 增加的情况, 这可能是由于增塑剂用量变化不大, ϵ 下降不明显, MWS 极化效应使 ϵ 的增加更为明显所致。增塑剂分子的屏蔽效应破坏了聚合物分子的协同运动区域, 因而导致 $\text{tg}\delta$ 增加。图3中增塑剂用量为20份时, $\text{tg}\delta$ 略有下降, 可能是增塑剂渗透到EPDM表面形成一层膜而影响了测试结果。该组分的样品放置时不断有增塑剂液体渗透到表面, 原因在于它与EPDM的相容性较差。图4结果表明, 随着增塑剂用量的增加, 失重增加。这是因为增塑剂是液体低分子物质, 容易在高温下挥发的缘故。增塑剂用量为20份时, 试样失重较大, 仍与增塑剂的自然渗透有关。

2.3 偶联剂用量对EPDM电性能的影响

偶联剂用量在5—20份的范围内变化, 试样的 ρ_v 和 ρ_s 变化如表3所示, ϵ 和 $\text{tg}\delta$ 变化见图5。失重情况如图6所示。

表3 偶联剂用量与 ρ_v 和 ρ_s 的关系

偶联剂用量, 份	$\rho_v, 10^{11} \Omega \cdot \text{m}$	$\rho_s, 10^{15} \Omega$
5	2.4	1.8
10	4.1	1.0
15	1.5	0.5
20	0.8	0.5

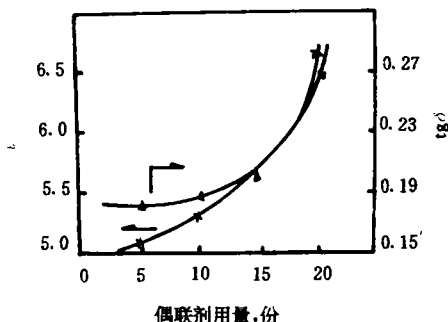
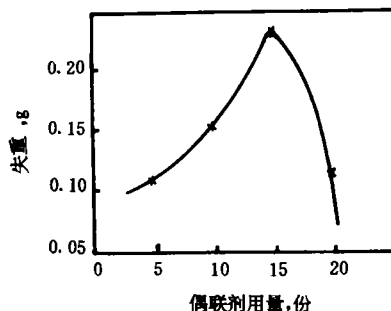
图5 偶联剂用量与 ϵ 和 $\text{tg}\delta$ 的关系

图6 偶联剂用量对失重的影响

由表3、图5和6可以看出, 随着偶联剂用量的增加, 电阻率略有下降, ϵ 和 $\text{tg}\delta$ 变大, 而失重则先增加, 在20份时出现反常下降。因为偶联剂是极性物质, 同时由于MWS极化, 自然引起 ϵ 和 $\text{tg}\delta$ 的增加。偶联剂系液体低分子物质, 高温下易挥发, 故随其用量增加, 失重增加。在20份时出现反常可能与偶联剂又是表面处理剂有关。它在含量较高时, 使 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 表面得到处理, 它的一种活性基团与 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 表面形成化学键, 另

一种活性基团与橡胶良好地结合,使 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 的分布更均匀,与橡胶的结合更牢固,从而有助于阻止漏电起痕的形成。

3 结论

(1) $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 能有效地提高 EPDM 的抗漏电起痕性能及抗腐蚀性能,但同时引起介电常数及损耗因子增大,电阻率下降。

(2) 过量的增塑剂和偶联剂易引起介电性能的劣化,因此其用量必须控制在一定范围内。

参考文献

1 Schneider H M *et al.* IEEE Trans. Power Delivery,

1989;4(4):2214

2 Le Peurian S *et al.* Rapport CIGRE 21-201 Session 1992

3 Lenk W *et al.* IEEE Trans. Power Delivery, 1988;3(2):584

4 Lenk W. *et al.* IEEE Trans. Power Delivery, 1992;7(3):1452

5 Gorur R S *et al.* IEEE Trans. Power Delivery, 1988;3(3):1157

6 彼德·维德维格. 聚合物的介电谱,北京:机械工业出版社,1981:274

7 Pereira S N *et al.* IEEE Trans. Electrical Insulation, 1989;24(2):99

收稿日期 1994-03-28

Study on Electrical Property of Highly Filled EPDM

Xu Yebin and Zeng Fandi

(Huazhong University of Science and Technology 430074)

Abstract The influence of the level of alumina trihydrate, plasticizer and coupling agent on the electrical property of EPDM was studied. The result showed that using alumina trihydrate, the electrical tracking resistance and electric erosion resistance of EPDM could be improved but the dielectric coefficient and loss factor would increase and the electrical resistivity would decrease; the electrical property would decrease as the level of plasticizer and coupling agent increase, so their loading level had to be in a certain range.

Keywords EPDM, alumina trihydrate, plasticizer, coupling agent, electrical property

引进聚酯浸胶线绳生产线 在青岛投产

化工部“八五”科技攻关项目——聚酯浸胶线绳引进生产线近日在青岛新飞橡胶厂落成投产,从而为实现我国胶带制品“聚酯化、线绳化、氯丁化、底胶短纤维化”奠定了发展基础。

聚酯浸胶线绳是胶带制品新型骨架材料,是传统棉帘布、纤维帘布、人造丝帘布和粘胶纤维的更新换代产品。用线绳制成的胶带比用帘布制成的胶带无论是耐磨、耐拉、耐热等性能,还是传动功率、伸长率及热稳定性

等均具有很大优越性。

我国目前绝大多数胶带制品仍以帘布作骨架材料,少数以线绳作骨架的制品,其线绳,尤其是硬线绳(作切割V带用)来源主要依赖进口,青岛投产的这条生产线自控程度高,其机械传动、工艺控制、技术配方以及加料、调温等均由计算机控制。尤其先进的是,以液化气加热代替了传统的电加热方式,使产品质量得到提高,而且价格大大低于进口同类产品。

(摘自《中国化工报》,1994,9,12)