

低损耗阻燃高电压 EPDM 绝缘胶料的开发

姚明明

(山东建筑材料工业学院应用化学系, 济南 250022)

吴道虎

(中国船舶工业总公司第 710 研究所 103 室, 宜昌 443003)

摘要 在低损耗阻燃高电压 EPDM 绝缘胶料的配方中, 阻燃剂选择由硅烷偶联剂和硬脂酸锌联合处理的 180 目的氢氧化铝和氢氧化镁, 用量分别为 40~70 和 20~40 份, 硫化助剂选择三(甲基丙烯酸三羟甲基)丙烯酸酯, 用量为 1.5~2.5 份; 软化体系采用超低门尼粘度的 EPDM Keltan 1446A 与微晶蜡并用, 绝缘胶料的性能符合 IEC 502—1994 的要求, 并具有低的电损耗和耐高电压性能。

关键词 EPDM, 电损耗, 阻燃, 耐高电压, 绝缘胶料

在高电压绝缘 EPDM 配方中, 若阻燃剂添加得太多, 或者添加了含强极性的配合剂, 或者添加含卤素类的阻燃剂如氯化石蜡、亚乙基双四溴邻苯二甲酰亚胺等, 绝缘胶料的耐高电压性能则会大幅度下降, 同时电损耗也会增大(即导致介电损耗因子增大)。为了研制低损耗且耐高电压的阻燃 EPDM 配方, 采用了由硅烷偶联剂和硬脂酸锌联合处理的氢氧化铝和氢氧化镁作阻燃剂, 硫化助剂选择三(甲基丙烯酸三羟甲基)丙烯酸酯, 软化体系采用超低门尼粘度的 EPDM Keltan 1446A 与微晶蜡并用。现将试验情况介绍如下。

1 实验

1.1 主要原材料

EPDM, 牌号 Nordel 2722E, 美国杜邦公司产品; 超低门尼粘度的 EPDM, 牌号 Keltan 1446A, 荷兰 DSM 公司产品; 低密度聚乙烯(LDPE), 熔融指数为 2.0, 上海化工厂产品; 氢氧化铝, 山东铝厂产品; 硬脂酸锌, 上海轻化二公司产品; Z-210 复合分散剂, 北京橡胶工业研究设计院产品; 其它原材料为工业品。

作者简介 姚明明, 男, 31 岁。博士。副教授。获省部级科技进步奖 3 项, 已发表论著 11 篇。

1.2 主要试验方法及试验设备

按 IEC 502—1994, IEC 811—1991, GB 2956—83 和 GB 3048—83 规定的方法对试样进行物理性能和电气性能测试。

主要试验设备和仪器: $\Phi 150 \times 320$ 开炼机、XM-80 $\times 140$ 型加压式橡胶密炼机、XLB-D600 $\times 600 \times 4$ 型 45 t 油压平板硫化机、LWK 型微机控制拉力试验机(1 kN)、KS 型橡胶快速塑性计(100 N)、140B 热空气老化箱和孟山都 2000 型硫化仪。

2 结果与讨论

2.1 基本配合

为提高绝缘胶料的介电性能、电气稳定性和阻燃性, 主体材料采用乙烯摩尔分数较高的 Nordel 2722E, 防老化体系采用防老剂 RD/MB 并用, 基本配合如下: Nordel 2722E 100, 氧化锌 10, 防老剂 RD/MB 1.5~2.5, LDPE 10~20, 填料 100~140, 软化剂 10~20, 过氧化物 3.5~5.5, 硫化助剂、填料表面处理剂 适量。

2.2 软化体系的选择

EPDM 的加工性能良好, 一般不需添加太多的增塑软化剂, 否则不仅会影响其介电绝缘性能, 而且会影响其使用寿命, 因为过多

的增塑剂会使 EPDM 变得蓬松, 大气中的水分和氧气(臭氧)会侵入其中, 引起老化。因此在满足橡胶加工要求的情况下, 应尽量降低增塑剂的用量。选用增塑软化剂时, 要选用介电绝缘性能、介电稳定性、热稳定性和疏水性能较好的品种。通常情况下, EPDM 的增塑剂一般选用石蜡及石蜡基油类。其中应用效果较佳的属微晶蜡, 它可填充在 EPDM 与填料之间的空隙中, 降低了空气在高电压下游离放电的可能性, 同时延长了电击穿路径, 从而提高了 EPDM 的介电绝缘性能。另一方面, 在受热时, 微晶蜡喷出时会携带 EPDM 内部的防老剂迁移至制品表面, 形成一层有效的保护膜。但高电压用的电线电缆绝缘胶料要求在挤压成型时有良好的流动性, 而硫化后却有良好的致密性, 而石蜡及石蜡基油类增塑剂往往不能满足要求, 必须选择一种在 EPDM 中加工时能起增塑作用, 硫化时又能参与硫化的增塑剂。超低门尼粘度的 EPDM 显然是高电压 EPDM 绝缘胶料的最佳增塑剂。试验发现, Keltan 1446A 与微晶蜡并用, 效果最好。三者的试验对比结果见表 1(微晶蜡、Keltan 用量分别为 8 和 10 份, 二者并用比为 5/7)。

2.3 填料表面处理剂的选择

填料表面均含有许多羟基(—OH)基团, 极易形成二次结构附聚体, 难于被橡胶所浸润, 致使填料与橡胶的相容、浸润性较差。但经过填料表面处理剂的化学物理作用(化学键合、物理吸附)则可以改善填料与橡胶的相容和浸润性, 增强了填料与橡胶分子之间的反应活性, 改善了填料的分散性, 使填料发生二次结构重排的可能性大为降低, 同时也降低了附聚体产生的可能性, 使混炼胶的分散均匀性提高而硬度降低。硅烷类填料表面处理剂 A-172[乙烯基-三(2-甲氧基乙氧基)硅烷], 由于分子结构中含有不饱和基团, 在胶料硫化过程中, 其可与橡胶发生交联反应, 形成结合力较强的化学键。一般而言, 填料表

表 1 软化体系对胶料性能的影响

项 目	微晶蜡	Keltan	Keltan/微晶蜡
硫化仪数据(170 ℃)			
t_g/min	3.2	3.6	3.4
t_{90}/min	14.1	12.3	13.6
$M_L/(\text{N}\cdot\text{m})$	0.63	0.54	0.57
$M_H/(\text{N}\cdot\text{m})$	2.43	2.69	2.51
硫化胶性能(硫化条件: 170 ℃×14 min)			
拉伸强度/MPa	7.1	8.2	7.6
扯断伸长率/%	470	420	460
热老化试验(150 ℃×7 d)			
拉伸强度变化率/%	+9.5	+7.6	+8.2
扯断伸长率变化率/%	-15.4	-10.3	-12.8
臭氧试验(臭氧质量分数为 $2.5\times 10^{-4}\sim 3.0\times 10^{-4}$, 24 h)			
	不龟裂	不龟裂	不龟裂
介电性能(20 ℃, 50 Hz)			
介电常数	2.35	2.32	2.33
介电损耗因子	0.004 2	0.003 7	0.004 0
绝缘电阻率 $\times 10^{-12}/(\Omega\cdot\text{m})$	18.6	19.8	18.9
介电强度/ ($\text{kV}\cdot\text{mm}^{-1}$)	55	59	56

面处理剂的不饱和键越多, 活动基团的活动性越大, 结合强度越大。在硬脂酸锌分子链中, 由于其不饱和键较 A-172 少, 需吸收较大的能量后才被引发, 因而在相同的硫化条件下, 硫化胶物理性能较 A-172 要差, 但电气性能较好, 这是由于过多的 A-172 参与了硫化反应, 而与羟基发生置换反应的数目减少的缘故。试验发现, 二者并用效果较好, A-172/硬脂酸锌并用比大致为 (1.0~1.5)/(1.2~1.8)。

2.4 填料的选择

氢氧化铝和氢氧化镁可极大地提高胶料的耐热性能和使用寿命, 但不论其结构和粒径大小如何, 都会降低胶料的加工性能, 尤其是挤出性能, 且制品表面粗糙, 硬度大, 必须添加一些能改善工艺性能且具有较好的“灰烬效应”和补强性能的填料。煅烧陶土不仅对胶料的硫化特性影响小, 而且可改善胶料的流动性能和挤出性能, 并且挤出制品表面光滑, 尺寸稳定, 同时也能提高硫化胶电气稳定性能; 若用表面处理剂对其进行表面处理,

则其对胶料性能的改善作用则会更明显, 一般用量在 40 份以上。在配方中还可添加 LEE 白滑粉和 PY-II 型水白云母类填充剂等。PY-II 型水白云母类填充剂是一种具有高补强性能的新型填料, 其补强作用几乎可以与半补强炭黑相媲美, 经其填充后, 胶料不仅物理性能优良, 而且阻燃、介电性能也较佳, 主要是其成分中含有云母类物质的缘故。

2.5 阻燃剂的选择

在 EPDM 中加入氢氧化镁与氢氧化铝有利于提高胶料的耐热性, 但有损耐高电压的介电性能, 并使橡胶的电损耗增加。另外氢氧化镁与氢氧化铝的分解吸热与 Nordel 2722E 燃烧热相比要小得多, 因此氢氧化镁与氢氧化铝是低效阻燃剂, 在配方中需要大量填充才能使 EPDM 获得一定的阻燃效果, 但这就势必给胶料的物理性能、介电绝缘性能与加工工艺性能带来很多不利影响。因此, 在配方设计时要解决阻燃性能与物理性能和介电绝缘性能之间的矛盾。同时, 它们的粒径大小对胶料性能也有极大的影响。表 2 列举了几种不同粒径的氢氧化铝和氢氧化镁对胶料性能的影响。橡胶的老化性能以热空气老化(老化条件同表 1)后扯断伸长率变化率为考核对象。

从表 2 可知, 添加氢氧化镁与氢氧化铝后胶料的拉伸强度随其品质(细度)的提高而增大, 而扯断伸长率和氧指数却有所下降。综合考虑, 再根据材料的性能价格比分析, 选择 180 目的氢氧化铝, 用量在 40 份以上, 氢氧化镁选用 100 目, 用量在 40 份以下。

2.6 其它

各种配合剂能在胶料中均匀分散, 将有利于胶料性能的进一步稳定, 为此可加入 2~3 份合成酯类均匀分散助剂 Z-210。为进一步提高耐热性能和介电稳定性能, 可添加 4~6 份红丹。

2.7 优化配方

硫化体系、表面处理剂及阻燃剂的用量

表 2 填料粒径对胶料性能的影响

填 料	细度/ 目	拉伸强 度/MPa	扯断伸 长率/%	氧指 数	老化后扯断伸 长率变化率/%
ATH	100	7.2	410	27	-12.3
ATH	180	8.2	340	26	-14.1
ATH	325	9.1	300	24	-16.2
MTH	100	9.6	370	28	-13.5
MTH	180	10.3	310	26	-13.9
AZ.ATH	180	8.7	370	24	-11.3
AZ.MTH	100	10.1	360	26.5	-11.1
A.ATH	180	9.1	310	23	-13.7
A.MTH	100	10.6	300	25	-13.1

注: 填料用量为 40 份, 其它材料及用量相同。硫化条件: 170℃×13 min。ATH—氢氧化铝, MTH—氢氧化镁, AZ.ATH, AZ.MTH—分别为由 A-172/硬脂酸锌处理过的氢氧化铝和氢氧化镁, A.ATH, A.MTH—分别为由 A-172 处理过的氢氧化铝和氢氧化镁。

对胶料的性能影响极大, 因此将其作为变量因子, 利用均匀设计, 借助计算机辅助设计, 得到优化配方为: Nordel 2722E 100, 氧化锌 10, 防老剂 RD/MB 1.5~2.5, LDPE 10~20, 填料 40~70, 阻燃剂 50~70, 软化剂 10~18, 填料表面处理剂 2.3~3.2, 硫化剂 3.8~4.8, 其它 10~15。绝缘胶料的性能见表 3。

表 3 优化配方硫化胶的物理性能

项 目	实测值	IEC 502 及 IEC 18A(CO)标准
硫化胶性能(170℃×12 min)		
拉伸强度/MPa	8.3	> 5.5
扯断伸长率/%	410	> 300
空气箱热老化试验(150℃×7 d)		
拉伸强度变化率/%	+7.9	-30~+30
扯断伸长率变化率/%	-13.0	-30~+30
热延伸试验(0.2 MPa, 250℃×15 min)		
载荷下伸长率/%	5	< 175
冷却后永久变形/%	0~5	< 15
臭氧试验(臭氧质量分数为 2.5×10 ⁻⁴ ~3.0×10 ⁻⁴ , 24 h)		
	不龟裂	不龟裂
电气性能(50 Hz, 20℃)		
介电常数	2.42	< 4.5
介电损耗因子	0.031	< 0.035
绝缘电阻率×10 ⁻¹² /(Ω·m)	18.9	> 3.6
介电强度/(kV·mm ⁻¹)	56	—
氧指数	31.5	> 25

由表 3 可知,研制的低损耗阻燃高电压 EPDM 绝缘胶料满足性能要求,且物理性能、耐热空气老化性能和介电性能较好。

3 结论

(1)在低损耗阻燃高电压绝缘 EPDM 配方中,阻燃剂宜选择由硅烷偶联剂和硬脂酸锌联合处理的 180 目氢氧化铝和 100 目氢氧

化镁,用量分别为 40~70 和 20~40 份。

(2)增塑体系对胶料性能有一定的影响,宜选择超低门尼粘度的 EPDM Keltan 1446A 与微晶蜡并用。

(3)为改善胶料的硫化特性并提高硫化速率,宜采用 1.5~2.5 份硫化助剂三(甲基丙烯酸三羟甲基)丙烯酸酯。

收稿日期 1998-03-11

年内橡胶市场价格继续走低

今年一季度,国内市场橡胶价格继续下跌。据中国物资信息中心统计,3 月份,全国 NR 现货价格比 2 月份下降 5.5%,同比下降 28.3%;SR 价格下降 2.5%,同比下降 22.2%。

橡胶价格连续下滑的主要原因是受国内市场供大于求的影响。有关人士认为,今年橡胶市场价格在低位徘徊的状况难以发生根本性的改变。主要有以下几方面原因:

(1)资源供给充裕

1997 年,虽然橡胶市场价格已处于较低价位,但资源供给量依然充裕。其中,国内 SR 产量接近 60 万 t,比 1996 年增长 6.1%;NR 产量超过 42 万 t。1998 年,全国橡胶资源继续保持稳中有升的态势。据统计,今年前 3 个月,全国新增橡胶资源 30 多万吨,同比增长 1.2%。其中,橡胶进口量超过 20 万 t,同比增长 11.4%。预计今后几个月,国内橡胶产量将继续保持稳产、高产态势。同时,受东南亚国家金融危机的影响,我国橡胶特别是 NR 进口量也将保持较高的水平。预计,今年全国橡胶进口量不会低于 80 万 t。综上所述,预计今年橡胶新增资源约为 170 万 t 以上。

(2)需求平稳增长

近年来,我国橡胶制品业发展很快,特别是轮胎产量大幅度提高,带动了橡胶消费的持续增长。今年橡胶消费将继续保持增长势

头,但增长幅度会有较大回落。今年前 3 个月,国内橡胶消费增长幅度在 5%以下。

1998 年,国内汽车工业发展速度减缓,对轮胎需求不会有太高增长。目前,轮胎产量虽然保持了一定的增长速度,但产品积压严重,其它橡胶制品的库存亦处于较高水平。此外,由于国内橡胶制品缺乏竞争力,加上东南亚国家货币贬值,大大降低了橡胶及其制品的出口价格,致使我国轮胎等橡胶制品的出口处于相对不利的地位。

据预测,今年国内橡胶消费保持平稳增长态势,全年社会消费量增长约为 6%,但低于可供资源增长幅度。

(3)橡胶市场价格还有下跌的空间

去年国内橡胶市场供大于求,社会库存大幅增长。今年一季度,由于进口到货较多,市场需求不旺,社会库存依然居高不下。目前 NR 还未到割胶季节,但现货价格并未回升。此外,受 NR 价格下跌的影响,SR 价格也难以上扬,在低位徘徊。

在现货市场疲软的情况下,NR 期货价格已提前落入较低价位。尽管目前价格下跌的空间不会太大,但由于社会库存量较多,新增资源大量上市后,自然会对 NR 价格的大幅上扬形成很大压力。虽然不能排除某些机构、大户再次抬高 NR 期货价格的可能,但如果市场基本面不发生大的变化,亦难以真正摆脱熊市的阴影而成牛市行情。

(摘自《中国化工报》,1998-05-19)