

变压器用氢化丁腈橡胶的性能研究

王小安,张超超,冀建波,叶长青,黄小平

(西安向阳航天材料股份有限公司,陕西 西安 710025)

摘要:研究交联剂BIPB用量对变压器用氢化丁腈橡胶性能的影响。结果表明:随着交联剂BIPB用量增大,胶料的硫化速度和交联密度增大,硫化胶的硬度和100%定伸应力增大,拉伸强度和撕裂强度先增大后减小,拉断伸长率和压缩永久变形减小;当交联剂BIPB用量为4.5份时,硫化胶的物理性能、耐热空气老化性能、耐油性能、耐臭氧性能和耐低温性能较好,满足变压器的使用要求。

关键词:变压器;氢化丁腈橡胶;交联剂;耐热空气老化性能;耐油性能;耐臭氧老化性能;耐低温性能

中图分类号:TQ333.7

文章编号:2095-5448(2019)02-0096-03

文献标志码:A

DOI:10.12137/j.issn.2095-5448.2019.02.0096

橡胶制品在加工和使用过程中因受到温度和化学介质等作用,会逐渐出现发粘、变硬、龟裂和物理性能降低等现象。在变压器行业中的橡胶制品应具有良好的耐高温性能、耐低温性能、耐油性能和耐臭氧老化性能。

丁腈橡胶(NBR)具有优异的耐油性能、较小的压缩永久变形、适合变压器使用环境的耐温性能和适宜的价格,广泛用于变压器和互感器中^[1]。NBR的分子结构中含有大量不饱和烯烃链段,其耐高温性能和耐臭氧性能略差,这在一定程度上影响了NBR的应用,也缩短了变压器的使用寿命,增大了维护和保养成本。而氢化丁腈橡胶(HNBR)除具有NBR的优良性能外,还具有优异的耐高温性能、耐臭氧性能和耐化学介质性能,适合于使用条件更苛刻的场合,可用于生产O形圈等。

本工作研究交联剂BIPB用量对变压器用HNBR的硫化特性、物理性能、耐热空气老化性能、耐油性能、耐臭氧老化性能和耐低温性能的影响。

1 实验

1.1 主要原材料

HNBR,牌号Therban C 3446,结合丙烯腈含量为0.34,门尼粘度[ML(1+4)100℃]为61,德国阿朗新科公司产品;炭黑N774,美国卡博特化工有

限公司产品;氧化锌,石家庄市百胜化工有限公司产品;硬脂酸,河北鑫浪化工科技有限公司产品;防老剂445,美国科聚亚公司产品;增塑剂TP-95,美国罗门哈斯公司产品;交联剂BIPB,法国阿科玛公司产品;助交联剂TAIC,湖南浏阳化工有限公司产品;25#和45#变压器油,中国石油润滑油分公司产品。

1.2 试验配方

HNBR 100,炭黑N774 55,氧化锌 5,硬脂酸 1,防老剂445 2,增塑剂TP-95 10,助交联剂TAIC 3,交联剂BIPB 变量(分别为2.5, 3.5, 4.5和5.5)。

1.3 主要设备和仪器

RK-160型开炼机,无锡神通橡塑机械有限公司产品;XLB-D400×400型平板硫化机,西安裕华橡胶机械厂产品;GT-M2000A型橡胶硫化仪,中国台湾高铁科技股份有限公司产品;LX-A型便携式邵氏A型硬度计,上海六菱仪器厂产品;CMT4203型高低温材料试验机,深圳市新三思材料检测有限公司产品;101A-1ET型干燥箱,上海实验仪器厂有限公司产品;AL-6000型油介电损耗率测量仪,济南泛华仪器设备有限公司产品。

1.4 试样制备

HNBR在开炼机上薄通5次(辊距为1 mm),然后依次加硬脂酸、氧化锌和防老剂,分批次加炭黑,左右割刀、混炼均匀后加增塑剂,停放24 h,加

作者简介:王小安(1988—),男,西安向阳航天材料股份有限公司工程师,学士,主要从事橡胶制品配方设计及新材料的开发工作。

E-mail:txiaoanwang@126.com

交联剂和助交联剂,打10次三角包,调大辊距至4 mm,下片。采用硫化仪测定胶料170 ℃时的硫化特性。混炼胶采用两段硫化工艺在平板硫化机上进行硫化,一段硫化条件为150 ℃×(t_{90} +2 min),二段硫化条件为150 ℃×4 h。

1.5 性能测试

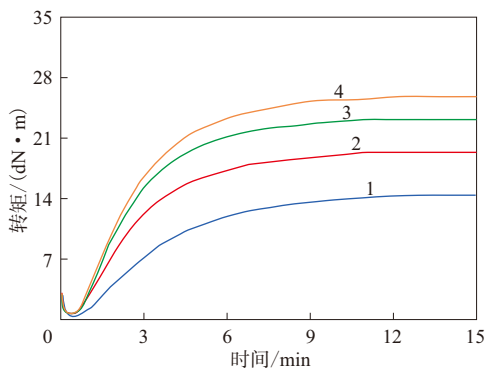
硫化特性按照GB/T 16584—1996进行测试,采用厚度为4 mm的圆形试样,测试温度为170 ℃。物理性能按相应国家标准进行测试。高温压缩永久变形按照GB/T 7759.1—2015进行测试。耐油性按照GB/T 1690—2010和GB/T 7759.1—2015进行测试。相容性按照JB/T 8448.1—2004进行测试。耐臭氧老化性能按照GB/T 7762—2014进行测试,测试条件为:静态伸长率 20%,臭氧体积分数 5×10^{-6} ,时间 16 h,温度 40 ℃。耐低温性能按照GB/T 1682—2014进行测试。

2 结果与讨论

2.1 硫化特性

橡胶硫化是线性高分子在物理和化学作用下形成三维网状结构的过程,实际上是塑性胶料转变为高弹性橡胶的过程。硫化曲线可以反映橡胶硫化的整个历程。

不同交联剂BIPB用量混炼胶的硫化曲线如图1所示,硫化特性如表1所示。从图1和表1可以看出,随着交联剂BIPB用量增大,混炼胶的硫化速率明显增大, F_{max} 增大。这是因为,在硫化交联反应过程中,随着交联剂用量增大,单位时间内生成的活性自由基增多,浓度增大,体系交联反应速度加快,交联程度增大。



交联剂BIPB用量/份:1—2.5;2—3.5;3—4.5;4—5.5。

图1 不同交联剂BIPB用量混炼胶的硫化曲线

表1 不同交联剂BIPB用量混炼胶的硫化特性

项 目	交联剂BIPB用量/份			
	2.5	3.5	4.5	5.5
$F_L/(dN\cdot m)$	0.44	0.53	0.39	0.42
$F_{max}/(dN\cdot m)$	14.56	18.01	23.14	25.38
t_{s2}/min	1.17	0.98	0.95	0.80
t_{10}/min	1.20	0.97	0.98	0.83
t_{90}/min	9.30	6.62	5.80	5.02

2.2 物理性能

不同交联剂BIPB用量硫化胶的物理性能如表2所示。从表2可以看出,随着交联剂BIPB用量增大,硫化胶的邵尔A型硬度和100%定伸应力增大,拉伸强度和撕裂强度先增大后减小,拉断伸长率减小。这是因为,随着交联剂BIPB用量增大,高分子链的交联密度不断增大,硫化胶形变所需力增大;当交联剂BIPB用量过大时,硫化胶的交联密度很大,在外力作用下,容易发生应力集中现象,故拉伸强度和撕裂强度减小。

表2 不同交联剂BIPB用量硫化胶的物理性能

项 目	交联剂BIPB用量/份			
	2.5	3.5	4.5	5.5
邵尔A型硬度/度	67	70	71	75
100%定伸应力/MPa	2.78	2.97	3.19	3.56
拉伸强度/MPa	17.12	18.32	20.06	19.76
拉断伸长率/%	513	478	425	348
撕裂强度/($kN\cdot m^{-1}$)	25	29	38	35

综上所述,当交联剂BIPB用量为4.5份时,硫化胶的物理性能较好,可满足变压器行业对HNBR制品的物理性能要求。

2.3 高温压缩永久变形

不同交联剂BIPB用量硫化胶的高温压缩永久变形如表3所示。从表3可以看出,在125和150 ℃下,随着交联剂BIPB用量增大,硫化胶的压缩永久变形减小,且125 ℃下的硫化胶压缩永久变形较150 ℃下的硫化胶小。这可能是因为,随着交联剂BIPB用量增大,硫化胶的交联密度增大,体系交联网络结构逐渐完善,弹性变好,变形后易恢复,同时交联密度增大,交联网络两个交联点间链段的尺寸变小,减少了分子链间的相对滑移,硫化胶变

表3 不同交联剂BIPB用量硫化胶的

高温压缩永久变形 %

试验条件	交联剂BIPB用量/份			
	2.5	3.5	4.5	5.5
125 ℃×24 h (B型试样)	26	21	17	12
150 ℃×24 h (B型试样)	40	35	26	21

形后的恢复程度提高^[3];随着温度升高,在外力作用下,橡胶分子链容易分解而发生相对滑移,硫化胶变形后不易恢复,压缩永久变形增大。

2.4 耐热空气老化性能

不同老化条件下硫化胶的耐热空气老化性能如表4所示。从表4可以看出:100℃×72 h和150℃×24 h老化下,硫化胶的物理性能变化不大;150℃×72 h老化下,硫化胶的硬度变化为+4度,拉伸强度变化率为+2.02%,拉伸伸长率变化率为-20.7%,撕裂强度变化率为-5.7%,仍能保持良好的物理性能,这说明HNBR硫化胶具有良好的耐热空气老化性能。

表4 不同老化条件下硫化胶的耐热空气老化性能

项 目	老化前	老化后		
		100℃× 72 h	150℃× 24 h	150℃× 72 h
邵尔A型硬度/度	71	72	73	75
拉伸强度/MPa	19.76	19.12	18.65	20.16
拉伸伸长率/%	425	412	369	337
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	35	35	35	33

注:交联剂BIPB用量为4.5份。

2.5 耐油性能和其他性能

根据变压器行业用橡胶制品的相关标准,对交联剂BIPB用量为4.5份的HNBR硫化胶耐变压器油性能、耐臭氧老化性能和耐低温性能进行测试,结果如下。

浸25[#]变压器油(试验条件为125℃×168 h,B型试样)后,硫化胶的压缩永久变形(压缩率为25%)、体积变化率和硬度变化分别为26%,+6%和-2度,25[#]变压器油介损(90℃)变化率为0.06%。浸45[#]

变压器油(试验条件为125℃×168 h,B型试样)后,硫化胶的压缩永久变形(压缩率为25%)、体积变化率和硬度变化分别为32%,+5%和-3度,45[#]变压器油介损(90℃)变化率为0.03%。耐臭氧老化性能测试结果为无龟裂。脆性温度为-50℃(正常)。

由此可知,HNBR硫化胶具有良好的耐油性、耐臭氧老化性能和耐低温性能。

3 结论

(1)随着交联剂BIPB用量增大,胶料的硫化速率和交联密度增大。

(2)随着交联剂BIPB用量增大,硫化胶的硬度和100%定伸应力增大,拉伸强度和撕裂强度先增大后减小,拉伸伸长率以及125℃×24 h和150℃×24 h热空气老化后的压缩永久变形减小。

(3)当交联剂BIPB用量为4.5份时,硫化胶的物理性能、耐热空气老化性能、耐油性、耐臭氧老化性能和耐低温性能较好。

(4)HNBR可以应用于高温、低温、臭氧、油等工作环境中,满足变压器的使用要求。

参考文献:

- [1] 王彩凤,姜义,袁江龙. 国内变压器用橡胶密封制品的选择[J]. 变压器,2000,37(12):40-42.
- [2] 鲍刚,张秀娥,杨显峰,等. 硫化剂BIPB硫化氢化丁腈橡胶性能的研究[J]. 橡胶工业,2018,65(1):70-73.
- [3] 叶素娟. 助交联剂HVA-2和TAIC对氢化丁腈橡胶性能的影响[A]. “时代新材杯”第4届全国橡胶制品技术研讨会. 北京:中国化工学会橡胶专业委员会,2007.

收稿日期:2018-10-16

Properties of Hydrogenated Nitrile Rubber for Transformer

WANG Xiaolan, ZHANG Chaochao, JI Jianbo, YE Changqing, HUANG Xiaoping

(Xi'an Sunward Aeromat Co., Ltd, Xi'an 710025, China)

Abstract: The effect of the amount of crosslinking agent BIPB on the properties of hydrogenated nitrile rubber for the transformer was investigated. The results showed that, with the increase of the amount of crosslinking agent BIPB, the curing rate and crosslink density of the compounds increased, the hardness and modulus at 100% elongation of the vulcanizate were improved, the tensile strength and tear strength increased first and then decreased, and elongation at break and compression set were reduced. When the amount of crosslinking agent BIPB was 4.5 phr, the physical properties, heat air aging resistance, oil resistance, ozone resistance and low temperature resistance of the vulcanizate were better, which met the operating requirements of transformer.

Key words: transformer; hydrogenated nitrile rubber; crosslinking agent; heat aging resistance; oil resistance; ozone aging resistance; low temperature resistance