

中高压电力电缆用可剥离型半导体屏蔽材料的研制

吴道虎 李玉华
(哈尔滨理工大学 150040)

李敬武
(山东德州液压机具厂 253004)

摘要 主要探讨由乙烯 醋酸乙烯酯 ELV AX和低门尼粘度 EPDM DX-02及特导电炉黑 N 472和
中超耐磨炉黑 N 220等相配合制造的 6kV及以上中高压电力电缆用可剥离型有机半导体绝缘屏蔽材料
(20℃下体积电阻率小于 $5\Omega \cdot \text{cm}$)。经实践证实,该材料在工艺及性能方面完全满足中高压电力电缆
的实际生产和成品要求,并符合法国标准 EdF HN-33-S-23的性能指标

关键词 中高压电力电缆,有机半导体绝缘屏蔽材料

一般电力电缆由铜或铝单线绞合而成的导电线芯、绝缘层和护套层构成。在 6kV及以上中高压电力电缆结构中,为了避免电缆内部电场应力集中,使绝缘表面电场应力分布均匀,改善电缆内部电场径向分布的作用(以提高电缆的电气强度),要求在导电线芯和绝缘层及在绝缘层和护套层之间分别加一层半导体屏蔽层(前者称为导体屏蔽层,后者称为绝缘屏蔽层)。从改善电缆长期运行的电气性能和安全、可靠性考虑,现代电缆工程要求导体屏蔽层应是粘接型的,而绝缘屏蔽层则必须具备剥离性,且采用挤包工艺制造。在以往的研究中,往往采用含卤素高聚物如 CR 氯磺化聚乙烯及氯化聚乙烯,以提高屏蔽材料的导电性,但这类高聚物在硫化温度下分解出的氯化氢易与水反应生成盐酸,会损伤绝缘层的介电性能,腐蚀导体、硫化管道及模具。本文旨在探讨由无卤素高聚物与导电炭黑等相配合制造的中高压电力电缆用可剥离型有机半导体绝缘屏蔽材料,并使其在工艺和性能方面满足中高压电力电缆的实际生产和成品要求,符合法国标准 EdF HN-33-S-23的性能指标。

1 实验

1.1 主要原材料

乙烯 醋酸乙烯酯 ELV AX(EV A),美国杜邦公司产; EPDM DX-02,荷兰 DSM 公司产;特导电炉黑 N 472 中超耐磨炉黑 N 220,天津炭黑厂产。

1.2 配方

根据实际设计要求,采用 $L_9(3^4)$ 正交设计,选择 EPDM DX-02 炭黑 N 472 微晶石蜡(PW)和共硫化剂三羟基丙烷三甲基丙烯酸酯(TMPT)为变量因子,采用计算机辅助设计(CAD)技术进行多目标规划得出的优化配方为: EV A 100.0; EPDM DX-02 8.0-12.0;防老剂 RD 防老剂 DDA 1.0-2.0; PW 6.0-9.0;过氧化物 2.8-3.2;共硫化剂 TMPT 1.0-1.2; N 472 炭黑 45.0-58.0; N 220 炭黑 38.0-42.0;其它 7.0-9.0

2 结果与讨论

2.1 主体材料的选择原则

屏蔽材料的主体材料必须是在添加大量炭黑后仍能保持良好的挤出加工工艺和物理机械性能,并且和绝缘层材料(中高压电力电缆的绝缘层材料一般采用交联聚乙烯或 EPDM)具有相同耐热等级以及较高性能价格比的高聚物材料,为此选用了 EV A。经试验证实:单独采用 EV A,屏蔽材料与绝缘层的剥离力较大,为进一步改善其剥离性能,可添加适量低门尼粘度的 EPDM DX-02

2.2 炭黑的导电机理及其选择

EV A 和 EPDM 在通常情况下均是电绝缘体,要使它们从电绝缘体变为导电电状态,就必须加入大量导电物质如金属粉末、石墨、炭黑等,从成本、应用效果方面综合考虑,加入导电炭黑的办法最为经济。

炭黑的导电机理为: 当炭黑粒子形成连锁结构或炭黑粒子间的距离小于 1nm 时, 炭黑粒子表面的 π 电子就可以在电场的作用下, 形成导电通道, 传导电流。由此可知, 炭黑的结构及加入量是支配体积电阻率的最主要因素。要使炭黑具有良好的导电性能, 它必须具有特殊的石墨化结构, 且其吸油量和比表面积要大。炭黑的吸油量大意味着其结构高,

容易形成炭黑粒子之间的连锁。比表面积大意味着更容易形成导电通道以提高其导电性。根据实际生产加工的适用性、胶料成本, 以及国内炭黑的生产品种、性能和应用效果综合考虑, 可选用 N472 及 N220 两种炭黑并用作导电类炭黑。N472 和 N220 炭黑加入量对半导体屏蔽材料的影响见附表。

炭黑的结构及其加入量虽然是屏蔽材料

附表 炭黑加入量对半导体屏蔽材料的影响

N220 炭黑, 份	40	40	40	40	40	40	40	40	0	80
N472 炭黑, 份	0	10	20	30	40	50	60	80	80	0
硫化胶性能 (硫化条件: 160℃× 30min)										
体积电阻率 (20℃), $\Omega \cdot \text{cm}$	139	102	83	74	65	60	57	45	65	87
拉伸强度, MPa	15. 2	13. 4	11. 3	10. 7	10. 2	8. 7	7. 2	6. 5	11. 7	6. 8
扯断伸长率, %	600	570	520	460	460	410	370	350	400	410
邵尔 A 型硬度, 度	58	61	62	65	68	73	80	84	72	72
加工性	很好	很好	好	好	好	较好	较差	差	很差	差

体积电阻率大小的决定性因素, 但并不是炭黑加入量愈多, 其导电性就愈好。从附表可知, 炭黑 N472 和 N220 并用后存在一定的协同效应, 这种协同效应在半导体屏蔽材料配方中尤为重要, 其机理可以解释为: 这两种结构和粒径不同的炭黑在掺混时会改善各自的分散性和相互接触面积, 增加导电通道, 因而改善了导电性。

2.3 PW对屏蔽材料导电性及可剥离性的影响

试验证实: 在配方中加入一定量的 PW, 对改善屏蔽材料的挤出工艺和与绝缘层的剥离性起着一定的积极作用。试验发现: 在其用量为 4 份时, 体积电阻率呈直线上升, 而超过 7 份时却又稍有下降。体积电阻率上升主要是由于炭黑粒子表面吸附的 PW 阻碍了炭黑粒子直接形成导电通道所致。而另一方面, 随着 PW 用量的增加, 改善了炭黑的分散性, 增大了炭黑粒子相互接触面积, 增加了导电通道, 从而使体积电阻率会略有下降。

2.4 共硫化剂对屏蔽材料可剥离性的影响

要使屏蔽材料与绝缘层有良好的可剥离性, 就应使二者具有不同的硫化特性, 否则它们会紧紧地粘接在一起。而 EVA 与交联聚乙烯、EPDM 在采用过氧化物硫化时有较为相似的硫化特性, 因此在选用共硫化剂时应尽可能选用与绝缘层所用共硫化剂不同的

品种, 以改变它们的硫化特性。供选用的品种有: 三烯丙基氰酸酯 (TAC)、三烯丙基异氰酸酯 (TAIC)、N, N'-间亚苯基双马来酰胺 (HVA-2)、TMPT、邻苯二甲酸二烯丙酯 (DAP)、二甲基丙烯酸二醇酯 (EDMA)。

2.5 其它助剂的选择

为改善炭黑在胶料中的分散性, 可加入 2—3 份具有高润滑作用的饱和脂肪酸 WB222。为防止 EVA 受紫外线照射而降解, 可加入 3—5 份紫外线吸收剂。为提高胶料的耐热性, 可加入 1—2 份防老剂 RD 和防老剂 DDA。

2.6 工艺对屏蔽材料体积电阻率的影响

2.6.1 混炼时间

在混炼过程中, 机械剪切应力的作用易使炭黑的结构破坏, 因此其混炼时间不宜过长, 否则随着混炼时间的增加, 炭黑所受机械剪切应力的作用也随之增大, 引起炭黑粒子重排而导致相互接触面积减小, 从而使体积电阻率有所上升。但混炼时间也不宜过短, 否则会使炭黑分散不均, 导致屏蔽材料各处的体积电阻率有较大差异。因此在保证半导体屏蔽材料混炼均匀的情况下, 应尽可能缩短混炼时间。

2.6.2 硫化条件

硫化温度愈高, 时间愈长, 屏蔽材料的硫化交联程度愈深, 炭黑接触面就愈紧密, 形成

的导电通道会愈多、愈牢固、愈可靠,因此其体积电阻率就愈小,即导电性愈好,各处的体积电阻率也较均匀。

2.6.3 挤出设备

电线电缆制造一般采用挤出连续硫化工艺。挤出机的长径比和压缩比愈大,其挤出压力和挤出胶料的紧密度愈大,炭黑的接触面愈紧密,屏蔽材料的导电性就愈好。

2.7 工艺条件控制及性能

2.7.1 工艺条件控制

EV A 及 EPDM DX-02 的门尼粘度很低,可采用常规密炼机混炼,混炼温度控制在 $90-100^{\circ}\text{C}$,时间控制在 $8-10\text{min}$;导电炭黑分批加入以改善其分散性;有机过氧化物在开炼机上加人。屏蔽材料挤出连续硫化工艺为:挤出机螺杆长径比为 $20:1$;各区温度控制:螺杆 20°C (通水冷却),喂料段 $35-40^{\circ}\text{C}$,机筒 $70-80^{\circ}\text{C}$,机头 $100-110^{\circ}\text{C}$,模具 $120-130^{\circ}\text{C}$;热介质压力为 $1.2-1.4\text{MPa}$ 。

2.7.2 性能

(1) 未硫化胶料

性能: $ML(1+4)100^{\circ}\text{C}$ $42-45$; 门尼焦烧 (120°C) $28-34\text{min}$; 硫化仪数据 ($145^{\circ}\text{C}\times 40\text{min}$): t_{s2} 4.36min ; t_{10} 5.11min ; t_{90} 11.46min ; $t_{90}-t_{10}$ 6.35min ; $V_c[100/(t_{90}-t_{s2})]$ 13.89 ; M_L $4.95\text{N}^{\circ}\text{m}$; M_H $50.52\text{N}^{\circ}\text{m}$ 。

(2) 硫化胶

硫化条件: $160^{\circ}\text{C}\times 30\text{min}$ 性能: 拉伸强度 $12.6-13.2\text{MPa}$; 扯断伸长率 $350\%-370\%$ 。 $135^{\circ}\text{C}\times 168\text{h}$ 空气热老化后: 拉伸强度变化率 $-5.2\%-5.7\%$; 扯断伸长率变化率 $-10.3\%-11.4\%$ 。 $250^{\circ}\text{C}\times 15\text{min}\times 0.2\text{MPa}$ 热延伸试验: 载荷下扯断伸长率 $15\%-20\%$; 冷却后永久变形 $0-10\%$ 。

(3) 剥离试验

绝缘层材料为 EPDM, 试验温度为 20°C , 剥离力为 $12-14\text{N}$ 绝缘层表面无残留物。

(4) 体积电阻率检测

体积电阻率: 20°C $45.5-47.0\Omega^{\circ}\text{cm}$; 90°C $53.4-55.0\Omega^{\circ}\text{cm}$

3 结论

(1) 为了改善屏蔽材料的剥离性能,可加入 $8-12$ 份低门尼粘度 EPDM;

(2) 为了改善有机屏蔽材料的导电性,宜采用两种以上炭黑并用,并使之产生协同效应;

(3) 加入适量 PW, 不仅可改善有机屏蔽材料的可加工性,还可改善其可剥离性;

(4) 为了使屏蔽层有良好的可剥离性,所用共硫化剂应尽量与绝缘层的不同;

(5) 加工工艺对屏蔽材料的体积电阻率有较大的影响。

收稿日期 1996-08-07

胶清橡胶的快速识别方法

胶清橡胶非橡胶成分含量高,蛋白质含量可达 10% 以上,属于低级别的橡胶,一般不宜单独使用。但是市场上的胶清橡胶往往没有明确标志,而从外观上又很难加以区别,要鉴定它必须做一系列的物理、化学试验,而这些试验都比较麻烦。在实际工作中,又常常

要求快速作出鉴定

根据胶清橡胶蛋白质含量高的特点,现介绍一个快速鉴别胶清橡胶的方法: 取一小块条状试样,点燃一端,然后吹熄,嗅其气味,胶清橡胶有明显的鸡毛或头发烧焦的味道,如与正常橡胶对比,则更有把握。

(青岛同泰橡胶厂 尹铭三供稿)