

油船舰艇用电缆护套的研制

李玉华

(中国船舶总公司第七一〇研究所 101室,宜昌 443003)

诸葛海欧

(深圳市精工电缆股份有限公司 518000)

摘要 根据油船舰艇电线电缆的使用要求和原材料的性能价格比,其护套胶料的弹性体选用聚丙烯酸酯橡胶/氯化聚乙烯并用 [(70-80)/(20-30)];硫化剂选用 2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧化)己烷 (3.0-3.6份);补强填充剂选用中性耐油、耐化学药品及补强性能优良的超细滑石粉、煅烧陶土等无机填料 (70-85份);阻燃剂为氢氧化铝/氢氧化镁并用 [(50-60)/(30-40)],还可加入适量的三氧化二锑和三氧化钼;加工助剂有分散助剂 Z-210(4-5份)、合成酯类增塑剂 WB350 微晶石蜡。胶料混炼采用逆混混炼工艺,分密炼 (60-70℃)和开炼 (辊温 40-45℃),挤出机参数为:温度:螺杆 45-50℃,机筒 55-60℃,机头 85-95℃,模具 125-135℃;螺杆长径比为 (18-20):1,螺纹为双头等宽不等深式,硫化最好用盐浴。电缆成品性能满足 GB9331-90, GB12666-90及 IEC502(1994)等标准要求。

关键词 电线电缆护套,聚丙烯酸酯橡胶,氯化聚乙烯

在大型军用、民用油船舰艇上用的电线电缆必须具有优异的阻燃性能和耐油性能。以往制备这类电缆时,常以 NBR/PVC并用作主体材料,不仅加工复杂,而且电缆成品性能也不佳。本研究采用聚丙烯酸酯橡胶 (ACM)/氯化聚乙烯 (CPE)并用作主体材料制做油船舰艇用电缆护套,效果很好。现将研制情况简介如下。

1 实验

1.1 主要原材料

ACM 2323,四川重庆建峰化工厂产品; CPE 40,氯含量为 35%-40%,潍坊化工厂产品;分散助剂 Z-210,化工部北京橡胶工业研究设计院科达橡胶技术公司产品。

1.2 性能测试方法

物理机械性能按 GB2951-82 标准测试,成品电缆燃烧试验按 GB12666-90 标准进行。

2 结果与讨论

2.1 ACM 及 ACM/CPE 并用比对胶料性能的影响

根据对电缆使用特性和弹性体的性能价

格比分析,选择具有优良耐油、耐热性能的 ACM 作主体材料;为了改善 ACM 的加工及一些相关性能,选择耐热、耐油及加工性能优良、阻燃、抗冲击及耐化学药品性能良好的 CPE 与之并用 (虽然氯磺化聚乙烯与 CPE 性能相近,但其合成工艺复杂、价格较高,故不采用)。试验发现,在 ACM/CPE 并用胶料中,CPE 的乙烯含量、氯含量对胶料的性能影响较大。当 CPE 用量一定时,乙烯含量越大,胶料的加工性能越好,但耐油、阻燃性能却欠佳;当氯含量一定,CPE 用量增加时,胶料的拉伸强度提高,但动态柔软性及动态弯曲性能却欠佳。经大量试验确定,ACM/CPE 的并用比为 (70-80)/(20-30),且 CPE 的氯含量为 35%-40% 时,胶料的综合物性及加工性能较好。

2.2 硫化体系对胶料性能的影响

ACM 和 CPE 均属饱和型高聚物,具有相近的溶解度参数及较好的热力学相容性,但初始门尼粘度相差较大,硫化速度不同 (ACM 硫化速度较慢)。因此在 ACM/CPE 并用胶料中,除采用合理的共混工艺条件以达到工艺相容外,还要选择合理的硫化体系,使之硫化匹配,并尽可能使 ACM 与 CPE 之间形成交联网络结构,同时使 ACM 与 ACM, CPE 与 CPE 之间的网络结构与 ACM 与 CPE 之间的网络结构相同,以达到成品电

作者简介 李玉华,女,1968年出生。硕士。主要从事电缆材料配方及工业控制方面的研究。已发表论文 12篇。

缆的综合性能平衡;再考虑到要求胶料具有较高的耐热性,选择过氧化物作硫化剂。试验发现,采用高温分解的 2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧化)己烷(过氧化物 V_{arox}) (含量 98%)作硫化剂,胶料的综合性能较好。

为了改善胶料的硫化特性及加快胶料的硫化速度,还应选用与过氧化物具有协同效应的胺类和多官能团的酯类硫化剂作共硫化剂,如选用美国杜邦公司的 N,N'-间亚苯基双马来酰亚胺(硫化剂 HV A-2)和三(甲基丙烯酸三羟甲基)丙烷酯(硫化剂 TMPT);另外为提高过氧化物的活性以及加快胶料的硫化速度,可加入一定量的低分子 1,2-聚丁二烯(HY)。试验表明,HV A-2, TMPT, HY三者并具有一定的协同效应,HV A-2/TMPT/HY的并用比为 1.0/0.8/(5-6)较好。

2.3 补强填充剂的选择

补强填充剂必须选用中性、耐油、耐化学药品,且补强性能优良的无机填料,如超细滑石粉、煅烧陶土、LEE白滑粉、P-H型水白云母类补强填充剂。试验发现,超细滑石粉补强性能虽好,但其用量只能在 20-30份之间,否则胶料硬度过高,动态柔软和动态弯曲性能变劣;煅烧陶土不仅具有“灰烬效应”,而且对胶料的硫化特性影响小,若用硬脂酸锌对其进行表面处理,则补强效果更好;PY-H型水白云母类补强填充剂是一种具有高补强性能的新型填料,其补强作用与半补强炭黑相当。试验确定,补强填充剂的用量以 70-85份较合适。

2.4 阻燃剂的选择

若选用经硬脂酸锌表面处理过的氢氧化铝、氢氧化镁作阻燃剂,可使胶料的阻燃性能达到最佳,但成本太高。根据材料的性能价格比分析,确定选择氢氧化铝(50-60)/氢氧化镁(30-40)并用作阻燃剂。为进一步提高胶料的阻燃性能及防止电缆着火时产生大量烟雾,阻燃剂中还可添加适量的三氧化二锑及抑烟剂三氧化钨。

2.5 加工助剂的选择

ACM的混炼温度一旦超过 70℃,便会出现严重的粘辊现象,致使许多配合剂不易

在胶料中分散均匀,为此选用 4-5份分散助剂 Z-210 为改善胶料的挤出和压延工艺性能,可加入微晶石蜡,但其用量不能超过 4份,否则会喷霜。增塑剂选用具有优异耐油性能的合成酯类增塑剂 WB350,其耐高温性能优良,应用效果良好。

2.6 配方

经试验及计算机 CAD技术分析得出电缆护套胶料的优化配方为: ACM/CPE 100,过氧化物 V_{arox} 3.0-3.6,硫化活化剂 1.8-2.2,加工助剂 Z-210 17-20,补强填充剂 70-85,阻燃剂(氢氧化铝+氢氧化镁+三氧化二锑+三氧化钨) 115-125,其它 10-12。

3 加工工艺

采用逆混法混炼工艺。其密炼工艺流程如下(温度 60-70℃): 1/2分散助剂 Z-210 + 1/2阻燃剂 + 补强填充剂 + 1/2增塑剂 WB350+ 微晶石蜡+ 防老剂 $\xrightarrow{2.5-3.0\text{min}}$ 1/2增塑剂 WB350+ ACM+ CPE $\xrightarrow{2.0-2.5\text{min}}$ 1/2分散助剂 Z-210+ 共硫化剂 $\xrightarrow{1.0-1.5\text{min}}$ 下料至开炼机出片、冷却,其中阻燃剂和补强填充剂要与 WB350交替加入。密炼胶在常态(室温、通风、干燥)的环境中冷却存放不少于 24h(严禁与含锌类物质接触),再二次混炼(开炼机)加过氧化物,辊温为 40-45℃;为了防止过氧化物受热熔化使胶料打滑,可撒入少许煅烧陶土。混炼完毕的胶料在常态下冷却存放,最好在 7d内用完。挤出时,推荐的挤出机参数为:温度:螺杆 45-50℃,机筒 55-60℃,机头 85-95℃,模具 125-135℃;螺杆长径比 (18-20);1,螺纹为双头等宽不等深式。硫化最好采用盐浴。

4 胶料及成品性能

胶料性能如附表所示,成品电缆通过 GB12666-90标准燃烧试验。由此可知,所研制的成品电缆完全满足设计及 GB9331-90, IEC502(1994)的性能要求。

5 结语

本方法研制的电线电缆护套材料易得、

加工方便,成品阻燃 耐油性能等优异,具有良好的社会 and 经济效益。

附表 胶料性能					
性 能	实测值	指标	性 能	实测值	指标
混炼胶性能			热空气老化后 (135℃× 7d)		
ML (1+ 4) 100℃	40- 46	—	拉伸强度变化率,%	+ 7. 7- + 8. 0	- 30- + 30
门尼焦烧 (120℃), min	30- 33	—	扯断伸长率变化率,%	- 8. 7- - 8. 0	- 40- + 40
硫化仪数据 (150℃)			耐油试验 [120℃× 48h, 20 油 (ASTM)]		
t _{s2} , min	2. 3	—	拉伸强度变化率,%	- 9. 3- - 8. 9	- 40- + 40
t ₉₀ , min	13. 3	—	扯断伸长率变化率,%	- 15. 0- - 14. 0	- 40- + 40
M _L , dN° m	4. 94	—	热延伸试验 (250℃× 15min× 0. 2MPa)		
M _H , dN° m	49. 68	—	载荷下伸长率,%	10	< 175
硫化胶性能 (160℃× 20min)			冷却后永久变形,%	0- 5	< 25
拉伸强度, MPa	13. 4- 14. 0	> 10. 0	氧指数 LOI	39. 5- 40	—
扯断伸长率,%	500- 520	> 300			

致谢 在配方设计及优化过程中,哈尔滨理工大学的吴道虎及姚晟岩博士给予了极大帮助,并提供了 配方优化设计的 CAD 软件,在此对两位博士的帮助表示感谢!

收稿日期 1996-08-20

Development of Cable Jacket in Oil Tanker

Li Yuhua

(No. 710 Research Institute, China's Boats and Ships General Corp. 443003)

Zhuge Haiou

(Shenzhen Jinggong Cable Co. p. 518000)

Abstract A cable jacket in oil tanker has been developed to meet the requirements for the performance in service and the performance /price ratio of materials. The ACM /CPE[(70 - 80) /(20- 30)]blend is used as the basic polymer of the jacket compound; 2, 5-dimethyl-2, 5-di (tert-butyl peroxy) hexane (3. 0- 3. 6phr)is used as the curative; the neutral, oil and chemical-resistant inorganic fillers with good reinforcement, such as superfine talc powder, calcined clay etc. (70- 85phr), are used as reinforcing filler; the aluminum hydroxide /magnesium hydroxide blend [(50- 60) /(30- 40)], as well as the adequate quantity of antimony trioxide and molybdenum trioxide are used as flame retardant; the dispersing agent Z-210(4 - 5phr), synthetic ester plasticizer WB350 and micro-crystalline wax are used as processing aid. Two-pass reverse mixing is applied. The first pass mixing is carried out in internal mixer at the temperature of 60- 70℃; the second pass mixing on mill at the temperature of 40- 45℃. The parameters of the extruder are as follows: a. temperature screw 45- 50℃, barrel 55- 60℃, head 85- 95℃, mould 125- 135℃; b. screw L /D ratioα (18- 20) 11; c. screw flight two starts, equal width and unequal depth. It is better to cure the product with salt bath. The performance of the finished product is in accordance with the requirements of China's national standards GB9331- 90, GB12666- 90 and IEC 502(1994).

Keywords cable jacket, ACM, CPE