

矿用电缆阻燃护套胶料的研制

李玉华 吴晨邨 裴瞳瞳

(中国船舶工业总公司七院第 710 研究所 443003)

摘要 采用氯磺化聚乙烯 (CSM-45) 作主体材料,并用 8~12 份 (重量份,下同) 低门尼粘度的 EPDM DX-02 和 20~25 份乙烯 醋酸乙烯 (EVA); 分别用硬脂酸锌处理的煅烧陶土和氢氧化铝作填充补强剂和阻燃剂; DPTT/HVA-2 作共硫化剂制作电缆护套。成品电缆具有良好的机械性能及低烟低酸性,产品性能可满足使用要求。

关键词 矿用电缆,阻燃护套,配方设计

在采煤现场,由于电缆的传输电能较大,若电缆屏蔽效果不好,常会出现“火龙”现象,如果在高瓦斯采煤场地,将产生严重后果。因此,要求采煤用电缆具有低烟阻燃性 (以便采煤人员迅速撤离采煤现场)。此外,由于采煤现场潮湿,还要求电缆具有一定的阻水性。在国内,此类电缆的开发才刚刚开始,关键是其护套胶料的研制。本文进行了能满足国际电工委员会制定的有关 1~69kV 高聚物固体绝缘电力电缆技术标准 [IEC-502 (1994)] 及 GB12972-91 性能要求的矿用电缆护套胶料的研制。

1 实验

1.1 材料

氯磺化聚乙烯 (CSM), Hypalon-45, 美国杜邦公司产品; 乙烯 醋酸乙烯 共聚物 (EVA), Elvax 40, 美国杜邦公司产品; EPDM, DX-02, ENB 型, 荷兰 DSM 公司产品。

1.2 配方设计

(1) 主体材料的选择

由于电缆的额定工作电压较高,且工作环境中有大量的有机腐蚀介质,要求电缆护

套料除具有一定的介电绝缘性能外,还应具有耐酸耐油性能。为此,可选择耐酸耐油性和介电绝缘性均较好的 CSM 为主体材料,并与低门尼粘度的 EPDM DX-02 和 EVA 并用,以进一步改善耐热性能、加工性能和介电绝缘性能。在并用胶料中,DX-02 用量增大时,虽然介电绝缘性能和耐热性能得以改善,但耐腐蚀性和阻燃性却下降; EVA 用量增加时,耐热性及加工性能改善,但耐腐蚀性、阻燃性及耐撕裂性能受到影响。经综合考虑,CSM 为 100 份,EPDM 为 8~12 份,EVA 为 20~25 份时,能得到较好的结果。

(2) 填充补强剂

炭黑对阻燃性有影响; 碳酸钙只能起降低成本和改善橡胶加工工艺的作用; 白炭黑对胶料的加工性能不利,且硫化速度极慢,易粘模具,介电性能不佳,使制品表面很粗糙; 滑石粉会使胶料硬度增高,动态弯曲性能不好,易粘模具,所以均不宜采用。

陶土能赋予橡胶良好的加工性能,使制品表面光滑,撕裂强度较高,但对胶料的硫化特性有不利影响,为此,可选用经硬脂酸锌处理的煅烧陶土,综合性能较理想。用硬脂酸锌处理煅烧陶土,不仅可封闭煅烧陶土表面的亲水基团—OH,提高橡胶的介电性能,而且可以增强煅烧陶土与橡胶之间的湿润性,使陶土与橡胶之间形成化学键,提高了橡胶的

作者简介 李玉华,女,1968 年出生,工程师。1992 年硕士研究生毕业,主要从事电气绝缘测试、电缆材料和工业过程控制等方面的研究。已发表论文 13 篇。

机械性能、介电绝缘性能,更重要的是可改善橡胶的阻水性能

(3)阻燃剂

为尽量减少着火时产生二次灾难,阻燃剂尽可能选择无卤类的阻燃剂。氢氧化镁虽能赋予橡胶极好的耐热性和阻燃性,但有损于橡胶的介电性能,故不宜采用。氢氧化铝的粒径大小和表面处理剂种类对橡胶性能的影响较大,粒径小,胶料的拉伸强度增大,但硬度也加大,阻燃性下降,反之粒径大,拉伸强度较小,但阻燃性及橡胶动态柔软性、动态弯曲性能较好。经大量实验证实,粒径为 $75 \sim 100 \mu\text{m}$ 的氢氧化铝最好。其表面处理剂仍以硬脂酸锌为好,硅烷类处理剂会使橡胶的阻燃性及动态柔软性下降,钛酸酯类处理剂含有磷,会使橡胶的发烟量增大。

(4)硫化体系

CSM 常用硫化体系是采用金属氧化物 PbO/MgO 并用,但其在橡胶中分散困难,工艺极其繁琐,且使胶料的撕裂性能较差,因此不宜采用。由于 CSM、EV A 和 EPDM 的主链上均无双键,可采用过氧化物如过氧化二异丙苯 (DCP) 作硫化剂。为进一步改善其硫化特性,还需加入一定量的共硫化剂。

(5)其它助剂

石蜡的加入可改善橡胶动态弯曲性能、耐热空气老化性能和加工性能,同时有助于橡胶阻水性的改善,石蜡类加工助剂尤以微晶石蜡为佳。为减少氯化石蜡在燃烧时产生的浓烟及对硫化产生的不良影响宜采用合成酯类增塑剂 WB350 替代氯化石蜡作软化增塑剂。为降低橡胶的发烟量,可加入具有较好抑烟效果的三氧化钼 ($20 \sim 25$ 份) 和三氧化二铁 ($10 \sim 25$ 份)。

1.3 加工工艺

由于 DX-02、EV A 和 CSM 三者的门尼粘度不同,给橡胶的混炼加工工艺带来了一定的困难,为此,可在 CSM 塑炼 $1 \sim 2 \text{min}$ 后,再加入 DX-02 和 EV A。在 CSM 塑炼时

可加入一部分合成酯类增塑剂 WB350。混炼后冷却且停放 $4 \sim 5 \text{h}$ 后方可继续加入其它配合剂,这有助于改善三胶的链段排列,改善制品性能并可使制品尺寸更加稳定。

2 结果与讨论

2.1 共硫化剂的作用

表 1 列出了共硫化剂 HV A-2(N, N'-间亚苯基双马来酰亚胺)、DPTT(六硫化双二戊基秋兰姆)和 TAIC(三烯丙基异氰脲酸酯)对橡胶性能的影响。

从表 1 可知,采用 DPTT/HV A-2 并用作过氧化物硫化 CSM 的共硫化剂时,橡胶的综合性能较好,以撕裂性能最佳。

2.2 胶料性能

经计算机辅助设计 (CAD) 技术进行目标预测、规划处理、优化得出实用配方如下:

CSM 100 ; DX-02 $8 \sim 12$; EV A $13 \sim 16$; DCP $3.0 \sim 3.4$; DPTT/HV A-2 $1.9 \sim 2.1$; 氢氧化铝 $60 \sim 70$; 硬脂酸锌处理过的煅烧陶土 $70 \sim 80$; WB350 $8 \sim 10$; 石蜡 $2 \sim 4$; 非污染性防老剂 $2 \sim 4$; 其它 $7 \sim 10$ 。所得胶料的性能见表 2。

成品电缆通过 GB12666-91 规定的燃烧试验,由此可知,成品电缆的性能满足了设计要求。

3 结论

(1) 矿用电缆低烟阻燃护套的主体材料以 CSM-45 为主,并用一定量的低门尼粘度的 EPDM 和 EV A。

(2) 分别采用硬脂酸锌处理煅烧陶土和氢氧化铝作填充补强剂和阻燃剂,可使护套胶料综合性能较好。

(3) 为降低橡胶的发烟量,可加入 $20 \sim 25$ 份的三氧化钼和 $10 \sim 25$ 份三氧化二铁为宜。

(4) 采用过氧化物作硫化剂, DPTT/HV A-2 作共交联剂,胶料硫化特性较好。

表 1 共硫化剂的作用

项 目	配 方 号					
	1	2	3	4	5	6
共硫化剂用量 份						
HV A-2	1. 5	1. 5	0. 8	0	2. 0	0
DPTT	0	0. 8	1. 5	1. 5	0	2. 0
TAIC	0. 8	0	0	0. 8	0	0
硫化特性 (150℃)						
t_{s2} , min	3. 4	2. 8	2. 2	3. 0	4. 3	3. 3
t_{10} , min	3. 8	3. 4	2. 7	3. 7	5. 0	3. 6
t_{90} , min	12. 0	10. 7	12. 6	15. 1	21. 6	18. 3
V_c	6. 5	7. 4	9. 6	8. 3	5. 8	6. 7
硫化胶性能 (硫化条件: 150℃× 20min)						
拉伸强度 /MPa	13. 3	14. 1	15. 2	14. 4	13. 7	14. 2
扯断伸长率 %	540	470	400	490	540	570
撕裂强度 /kN° m ⁻¹	6. 3	7. 2	9. 5	8. 2	7. 8	8. 2
热空气老化 135℃× 168h后						
拉伸强度变化率 %	19. 4	14. 2	14. 3	11. 9	20. 3	23. 7
扯断伸长率 %	500	460	370	430	500	510
扯断伸长率变化率 %	- 7. 4	- 19. 2	- 7. 5	- 12. 3	- 7. 4	- 10. 6

表 2 胶料性能

项 目	护套胶料	IEG- 502	项 目	护套胶料	IEG- 502
硫化特性			扯断伸长率变化率 %	- 8. 6~ - 11. 3	- 40~ 40
门尼焦烧时间 (121℃) /min	34~ 37	—	耐油试验 (2 ASTM 机油 100℃× 24h)		
ML (1+ 4) 100℃	43~ 45	—	拉伸强度变化率 %	- 6. 7~ - 7. 4	- 40~ 40
M_L /dN° m	5. 76	—	扯断伸长率变化率 %	- 9. 6~ - 10. 2	- 40~ 40
M_H /dN° m	43. 72	—	空气弹老化试验 (0. 55M Pa, 127℃× 40h)		
t_{s2} /min	3. 43	—	拉伸强度变化率 %	12. 9~ 13. 4	—
t_{10} /min	4. 76	—	扯断伸长率变化率 %	- 17. 6~ - 18. 3	—
t_{90} /min	14. 04	—	热延伸试验 (0. 2M Pa, 200℃× 15min)		
V_c	9. 42	—	载荷下伸长率 %	10~ 15	< 175
硫化胶性能 (硫化条件: 160℃× 20min)			冷却后永久变形 %	5~ 10	< 25
拉伸强度 /MPa	13. 6~ 14. 0	> 11. 0	脆性温度 /℃	- 28~ - 30	—
300% 定伸应力 /M Pa	7. 7~ 8. 0	—	阻水性 (70℃水× 168h) /		
扯断伸长率 %	520~ 530	> 250	mg° cm ⁻²	4. 67~ 5. 10	—
撕裂强度 /kN° m ⁻¹	9. 8~ 10. 3	> 7. 5	燃烧性能		
135℃× 168h 热空气老化			氧指数	35~ 36	—
拉伸强度变化率 %	5. 6~ 7. 4	- 30~ 30	烟密度值	120~ 126	—
扯断伸长率 %	470~ 485	—			

收稿日期 1996-06-04

国家橡塑工程研究中心成立

国家橡塑工程研究中心于 1996年 11月 1日正式成立。该“中心”是经国家计委批准、由北京燕山石化公司研究院的部分机构组成的国有企业。其主要任务是面向市场提供国民经济发展急需的部分合成橡胶、热塑性弹

性体、苯乙烯合成树脂及非纤聚酯树脂等四大类新型橡塑材料合成用的工业化成套技术,加速橡塑新型材料领域技术成果向工业化的转化

(本刊讯)