

核电站电缆用低温硫化无卤低烟阻燃填充料中交联剂的选择

Selection of crosslinking agent in low-temperature vulcanized halogen-free and low-smoke flame-retardant filler for nuclear power station cables

甘胤嗣 夏明慧 (宝胜科技创新股份有限公司, 江苏 扬州 225800)

Gan Yinsi Xia Minghui (AVIC Baosheng Science & Technology Innovation Co., Ltd., Jiangsu Yangzhou 225800)

摘要: 通过采用适宜的过氧化 2-乙基己基碳酸叔丁酯交联剂, 制备了一种核电站电缆专用低温硫化无卤低烟高阻燃高填充材料, 本材料可以实现在饱和蒸汽温度 135~150℃、相应饱和水蒸汽压力 0.34~0.50 MPa 下的低温低压连续硫化, 减少了核电站电缆内、外护层挤出交联过程中对绝缘线芯的热挤压, 避免绝缘线芯变形。

关键词: 交联剂; 低温硫化; 绝缘线芯变形

Abstract: By using suitable 2-ethylhexyl tert-butyl peroxide crosslinking agent, a special low-temperature vulcanization, halogen-free, low-smoke, high-flame-retardant and high-filling material for nuclear power plant cables is prepared. This material can achieve a saturated steam temperature of 135~150 Low temperature and low pressure continuous vulcanization and corresponding saturated water vapor pressure of 0.34~0.50 MPa reduces the thermal extrusion of the insulated core during the extrusion and cross-linking process of the inner and outer sheaths of the nuclear power plant cable, and avoids the deformation of the insulated core.

Keywords: crosslinking agent; low temperature vulcanization; deformation of insulated core

0 引言

目前世界上先进的高温气冷堆、CAP1400 核电用高安全电缆及其核心关键材料, 包括电力、控制、信号、高温等系列电缆及绝缘、护套、填充等系列关键材料。目前核电站电缆交联工艺材料主要有电子辐射和饱和水蒸汽两种, 蒸汽硫化填充材料配方一般采用过氧化物类交联剂, 交联效果显著^[1]。本文, 通过选择适宜的过氧化物交联剂, 制备一种核电站电缆专用低温硫化无卤低烟高阻燃高填充材料, 可以实现在饱和水蒸汽压力 0.34~0.50 MPa 下的低温低压连续硫化, 减少了核电站 7 芯以上控制电缆和 5 对以上对绞仪表信号电缆内、外护层挤出硫化过程中对绝缘线芯的热挤压, 避免绝缘线芯变形。

1 试验

1.1 主要原料

EVM, 牌号 EVM700, 德国朗盛公司产品; EVM, 牌号 EV40LX, 日本三井杜邦公司产品; 交联剂 TBEC、TBPB, 广州杜邦化工有限公司产品; 交联剂 BPO、TBPO, 上海沁威化工有限公司产品; 抗焦烧剂 168 浏阳葆林电工新材料有限公司产品; 其他配合剂均

属橡胶工业常用产品。

1.2 基础配方

EVM700 50; EV40LX 50; 防老剂 RD 1.5; 石蜡 2; 增塑剂 TCEP 10; PMX-200 硅油 3; 蒙脱土 5; 胶体石墨 10; RX MH100 氢氧化镁 310; 交联剂变品种 3; 抗焦烧剂 168 3; 其他 5。

1.3 主要仪器及设备

BP-8175-A 开放式炼胶机和 BP-8170-3 型平板硫化机, 宝品精密仪器有限公司产品; JPL-2500N 型微控电子拉力机, 江都市精诚测试仪器厂产品; MVR2000 型无转子流变仪和 MV2000 型门尼粘度仪, 美国埃尔法仪器科技有限公司产品;

1.4 性能试验

门尼粘度按 GB/T1232-1992 测试; 硫变试验按照企业检验标准测试, 测试条件为 150℃, 20min; 机械性能按照国家标准 GB/T 2951.11 测试;

2 结果与讨论

要解决绝缘线芯变形的问题, 胶料挤出硫化温度和压力要比现用 DCP 或 BIPB 交联剂 (需要 165℃ 以上, 相应饱和水蒸汽压力 0.60 MPa) 的小, 且越小越好, 而

要硫化温度和压力小,关键在于核电站电缆专用无卤低烟高阻燃高填充材料配方的交联剂的选择。

2.1 交联剂对胶料性能的影响

不同的交联剂对核电站电缆用无卤低烟高阻燃高填充胶料各方面性能均有不同影响,结果如下表1。

表1 不同交联剂的影响

| 项目 | TBPO | BPO | TBEC | TBPB | BIBP | |
|-----------------------|---------|------|------|------|------|------|
| 抗拉强 /MPa | 9.6 | 9.2 | 8.5 | 8.8 | 7.5 | |
| 断裂伸长率 /% | 82 | 85 | 235 | 220 | 94.5 | |
| 门尼粘 ML ₁₀₀ | 66 | 54 | 40 | 41 | 42 | |
| 硫化特性 | 试验温度 /℃ | 120 | 120 | 150 | 150 | 180 |
| | TC90 | 2.34 | 3.50 | 5.51 | 5.48 | 4.45 |
| | TS1 | 0.15 | 0.22 | 0.41 | 0.39 | 0.30 |
| 无焰烟密度 | 204 | 198 | 202 | 206 | 210 | |
| 热传导性 | 203 | 202 | 204 | 204 | 206 | |

注:①基本配方(单元:份):EVM700 50;EV40LX50;防老剂 RD1.5;石蜡 2;增塑剂 TCEP10;PMX-200 硅油 3;蒙脱土 5;胶体石墨 10;RX MH100 氢氧化镁 310;交联剂变品种 3;抗焦烧剂 168 (BIBP 不添加) 3;其他 5;②开炼机加交联剂前控制辊温≤70℃。

从表中可以看出,对物理机械性能的影响:TBPO 的强度最高,主要因为 TBPO 交联速率最快,交联度最大,当然相应伸长率也降低;而 TBEC、TBPB 由于交联温度较高,抗张强度和断裂伸长率数据较适宜;不同交联剂对无卤低烟阻燃性能基本无影响,保持了原有的良好性,也保持了较低的热传导温度,有利于后续挤出硫化时热量传递少,减小热挤压。

2.2 交联剂对胶料密炼加工性能的影响

按照橡胶胶料密炼机混炼工艺通用原则:混炼温度应比使用的交联剂 1min 半衰期温度低 50℃,并且不应高于 10h 半衰期温度,否则胶料会局部焦烧或硫化。则 TBPO、BPO 交联剂混炼温度应控制在 60℃~73℃,TBEC、TBPB 交联剂混炼温度应控制在 100℃~116℃。但采用密炼机混炼方式可能存在先期焦烧的风险,特别夏季冷却降温效果差,胶料温度很难控制在 70℃以内,但 110℃以内是正常控温^[2]。

我们按如下制备方法进行了密炼机混炼中试,并观测加工性能。

①按基体材料、填充补强、增塑剂顺序加入到密炼机中混炼 3~6min,混炼均匀,控制排胶温度在 100~110℃以内卸料到开炼机;

②在开炼机上自动翻胶 3~4 次,开炼机辊温控制在 50℃及以下;最后在压延机上出片、冷却,得到未加硫胶料,存放 8h 以上;

③然后将所述未加硫胶料加入密炼机中混炼 1~3min,转速 45rpm,混炼结束之前 20 秒加入交联剂和抗焦烧剂进行混炼,控制排胶温度在 75~85℃以内卸料到开炼机;

④在开炼机上自动翻胶 3~4 次,开炼机辊温控制在 50℃及以下;最后在压延机上出片冷却,得到核电站电缆专用的低温硫化无卤低烟高阻燃填充材料,在 -5~15℃环境温度下存放。

结果表明使用 TBEC 及 TBPB 硫化剂,不存在焦烧风险,而 TBPO、BPO 则存在不同程度的焦烧现象。

从经济性、安全性等考虑,我们确认采用 TBEC 交联剂,最终确定配方:EVM700 50;EV40LX50;防老剂 RD 1.5;石蜡 2;增塑剂 TCEP 10;PMX-200 硅油 3;蒙脱土 5;胶体石墨 10;RX MH100 氢氧化镁 310;交联剂 TBEC 3;抗焦烧剂 168 3;其他 5,按上述密炼制备方法生产胶料。

3 电缆样品生产

通过核电站电缆 WDZBN-HK3-PEMEMP2P 37×2×0.5 对绞仪表信号电缆生产验证。内护层采用我司 90+150 连续硫化挤橡生产线 150 挤橡机单层挤出生产,标称厚度 1.5mm,线速度 4m/min,饱和蒸汽汽压 0.35MPa。成缆线芯出硫化管立即剪开内护层观测,发现全部绝缘线芯均无变形;外护套采用 90+150 连续硫化挤橡生产线 150 挤橡机单层挤出生产,标称厚度 2.0mm,线速度 3.5m/min,饱和蒸汽汽压 0.75MPa,电缆出硫化管立即剪开外护套、屏蔽层等观测,发现内护层无收缩起拱、全部绝缘线芯均无变形。

4 结论

①采用 TBEC、TBPB 交联剂能实现核电站电缆用无卤低烟高阻燃高填充材料低温 135~150℃(相应饱和水蒸汽压力 0.34~0.50MPa)下交联;

②采用 TBEC、TBPB 交联剂的核电站电缆专用低温硫化无卤低烟高阻燃高填充材料不影响胶料原有的无卤、低烟、阻燃、热传导等性能;胶料能采用密炼机工业化规模生产,无焦烧风险;

③使用 TBEC 交联剂的胶料基本可以解决核电站 7 芯以上控制电缆和 5 对以上对绞仪表信号电缆内、外护层挤出硫化过程中对绝缘线芯的热挤压,导致绝缘线芯变形的问题。

参考文献:

- [1] 夏明慧,冷静,甘胤嗣.低成本高强度氯丁橡胶护套的研制[J].世界橡胶工业,2015,42(11):18-21.
- [2] 吴丽娟,罗权焜.ATH 对无卤阻燃型 EPDM 性能的影响[J].特种橡胶制品,2011,32(1):18-22.

作者简介:

甘胤嗣(1968-),男,湖北崇阳人,中国航空工业宝胜科技创新股份有限公司高级工程师,学士,主要从事新能源、石油平台、港口机械、核电站等用特种电线电缆的研发。