



(12)发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 91103290.8

[51] Int.Cl⁵

F16L 11/06

(43) 公开日 1991年12月4日

[22]申请日 91.5.18

[30]优先权

[32]90.5.23 [33]US [31]527525

[71]申请人 明尼苏达州采矿制造公司

地址 美国明尼苏达

[72]发明人 司特恩·D·姚

[74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利
代理部

代理人 陈季壮

H02G 15/02 H02G 15/08

H02G 1/14 C08L 23/16

说明书页数: 40 附图页数: 1

[54]发明名称 高拉伸弹性体的预拉伸管材

[57]摘要

公开了一类由可抽去的芯体支撑的弹性低模量预拉伸管形制品。这类制品的例子有用于电缆绝缘体的制品,用于电缆接头和终端介电应力控制的制品。导电制品能有效地屏蔽高电压电缆,其肖氏硬度和模量均低,与传统的预拉伸管子相比,膨胀比较大且壁较厚。

△
30
△

权 利 要 求 书

1. 一种由弹性体管形元件构成的制品，所述管形元件在拉伸条件下支撑在易抽去的芯体上并含有以下成分：

a) 约 10—约 60% 的一种油充乙烯丙烯二烯烃单体橡胶，

b) 约 5—约 25% 的选自非油充乙烯丙烯二烯烃单体橡胶和非油充乙烯丙烯橡胶中一种高弹体，

c) 约 5—约 45% 的一种增量剂，

d) 约 10—约 30% 的一种操作油，

e) 约 2—约 30% 的二氧化硅，以及

f) 0—约 30% 的一种聚合物增塑剂。

2. 权利要求 1 的制品，还含有约 1—5% 过氧化物固化剂。

3. 权利要求 1 的制品，其永久形变率低于约 23%。

4. 权利要求 1 的制品，其中所述增量剂选自铝三水合物和硅酸铝。

5. 一种可用于低电压用途的绝缘制品，该制品包含权利要求 1 的弹性体管形元件，还含有约 35% 以下的炭黑，所述管形元件的肖氏 A 硬度值低于约 33、300% 的拉伸模量低于约 230 磅/平方英寸，延伸率至少约 850% 且膨胀比约 5—1。

6. 权利要求 5 的制品，其中所述制品含有约 7—约 10% 炭黑。

7. 权利要求 5 的制品，还含有约 1—5% 过氧化物固化剂。

8. 权利要求 5 的制品，其介电强度高于约 450 伏/密耳。

9. 一种用于中电压和高电压用途的非黑色绝缘型制品，该制品包含权利要求1的弹性体管形元件，还含有低于约1%的炭黑，其中所述管形元件的肖氏硬度值低于约38、300%拉伸模量低于约300磅/平方英寸、延伸率至少约850%且膨胀比约5-1。

10. 一种可用于介电应力控制的制品，它包括一种弹性体管形元件，所述管形元件在拉伸条件下支撑在易抽去的芯体上且含有以下成分：

- a) 约10-约60%的一种油充乙烯丙烯二烯烃单体橡胶，
- b) 约5-25%的一种选自非油充乙烯丙烯二烯烃单体橡胶和非油充乙烯丙烯橡胶中的高弹体，
- c) 约5-约15%的一种增量剂，
- d) 约10-约30%的一种操作油，
- e) 0-10%的二氧化硅，
- f) 约10-约35%的炭黑，
- g) 约1%-高达约15%的一种选自二氧化钛和钛酸钡中的陶瓷填料，以及
- h) 0-约30%的一种聚合物增塑剂，其中所述管形元件的肖氏A硬度值低于约45、延伸率至少约800%、300%拉伸模量低于约400磅/平方英寸和膨胀比约4-1。

11. 按照权利要求10的制品，其介电强度约90-160伏/密耳。

12. 按照权利要求10的制品，还含有约1-约3%的铝

粉。

13. 按照权利要求10的制品，还含有约1—约5%的过氧化物固化剂。

14. 一种可用屏蔽高电压电缆的导电制品，它包括一种支撑拉伸条件下支撑在易抽去的芯体上的弹性体管形元件，所述管形元件含有以下成分：

a) 约10—约60%的一种油充乙烯丙烯二烯烃单体橡胶，

b) 约5—约25%的一种选自非油充乙烯丙烯二烯烃单体橡胶和非油充乙烯丙烯橡胶中的高弹体，

c) 0—约5%的一种增量剂，

d) 0—约20%的一种操作油，

e) 0—约5%的二氧化硅，

f) 至少约25%的高导电炭黑，以及

g) 0—约15%的聚合物增塑剂，其中所述管形元件的肖氏A硬度值低于约70、延伸率至少约500%、300%拉伸模量低于约1200磅/平方英寸和膨胀比约3—1。

15. 权利要求14的制品，还含有约1—5%过氧化物固化剂。

16. 权利要求14的制品，其体积电阻率低于约200欧姆·厘米。

高拉伸弹性体的预拉伸管材

本发明涉及多种呈支撑在可移动芯体上的预拉伸管形元件形式的弹性体制品。这些制品可用于给中压和高压动力电缆接头或端头提供绝缘性、介电应力控制或屏蔽作用。另外，这种管形元件可用作密闭管或导线管的套管。

预拉伸管材（PST）是一种在拉伸条件下支撑在载体元件（通常呈易移动芯体形式）上的管形元件。按照美国专利 3, 515, 798（Siefert）叙述，PST芯体可以在外部（即在管形元件外面），也可在管形元件内（该专利在此援引以供参考）。该专利披露，芯体最好是一个在内部的整体的硬质螺旋形芯体，它具有由相邻线圈互相连成的密合螺旋管状构型。

预拉伸管材在电力工业中具有若干重要的应用。它们用来修复电缆，常用于保护接头连接件，方法是使拼合电缆能通过内径比电缆外径大的带有支撑芯体的PST。在PST的位置在电缆接头之上的情况下，抽去塑料芯体时拉伸弹性体材料能恢复到其原有尺寸，以使管材合适地贴在所修复的那段电缆上。

虽然许多普通的PST主要是用作绝缘套管，但某些PST也可用作电缆终端或拼接电缆的应力控制管。这种应用在美国专利 3, 585, 274（Tomaszewski等人）中做了介绍，其中谈到了一种由含有一种或多种钛酸盐和/或二氧化钛的高介电常数材料

构成的应力控制管材。其中提到的优选的介电常数值至少是高电压电缆介电常数值值的5—10倍。美国专利4,053,702 (Ericsson等人)也公开了一种管形应力控制元件,它可以滑入到终端电缆端部的上方。这种管子包含一种非硬质弹性体材料。二氧化钛被用来提供在10—25范围内的介电常数值。

美国专利4,363,842 (Nelson)也公开了高介电常数预拉伸管材的用途。它谈到,填料的浓度不允许太高,否则PST将失去弹性特征,而且当抽去芯体时不能紧紧地裹住。这将在电缆和PST之间留下空隙。

拉伸度与所用的弹性体材料的硬度(以肖氏A硬度值表示)有关。目前的PST材料一般具有约43—约60的肖氏A硬度值,且一般限于膨胀比的最大值(约3:1)。高于约3:1的膨胀比时,一般会使管子剥裂或撕裂。所以,拉伸的弹性体管材直径被限制在其未拉伸条件下管材尺寸的3倍左右。其它的重要限制是芯体材料支撑拉伸管材而不过早地压坏的性能。PST膨胀越大,管材力图恢复所产生的力就越大。所以,芯体必须设计成能抵抗这种力。当打算把芯体设计成易抽出性芯体时,其壁厚和压坏性能之间在要求上应一致。为了抗较高的力,必须提高芯体的壁厚。这对芯体的可抽出性和成本都造成不利影响。

可用预拉伸管材保护的接头电缆的尺寸范围(即外径)是有限制的。这种限制是由于在由拉伸的弹性体管材所产生的恢复力和支撑芯体抗破裂性能之间必须保持平衡而产生的。采用较软的高膨胀比PST,可扩大可能要加PST的电缆直径的范围。因此,需要

有一种适用于预拉伸管材的较软弹性体，其膨胀比要比目前常用的材料高。膨胀比较高的管材提供了用于较大直径电缆的PST，和适用于高电压应用场合的多层构造物。

另外，本领域已公开了单层预拉伸管材。美国专利4,714,800 (Atrins等人)公开了用于电缆终端的两层套管，即以两个单独的管子使用的套管。第一个管子(紧邻导电体)是一种热收缩的应力控制管。第二个管子是绝缘体，其外表面是回旋状的。

美国专利4,383,131 (Clabburn)公开了较硬的刚性热收缩管形结构物。保护性套管可含有一层导电外层，一层绝缘内层和一层选用的受力状态的最内层。

美国专利4,363,842 (Kehr等人)公开了永久弹性体介电材料。这种材料可制造在应用部位处产生永久回弹的应力控制元件。这种材料是制成滑过电缆上面的元件，而不是制成预拉伸管形元件。

近年来，在高电压用途中用PST作为绝缘体得到了开发。目前的PST在约600伏(V)额定电压以下能有效地绝缘。但在高电压用途中，需要将额定电压提高到高达5千伏(KV)。而且，要求用较软的橡胶(如乙烯丙烯二烯炔单体橡胶，即EPDM)才能达到这样高的额定电压。所选橡胶的介电强度将代表着这种橡胶是否可应用于例如绝缘或介电应力控制。对于绝缘材料来说，在高电压应用中理想的介电强度高于约450伏/密耳(v/mil)介电应力控制要求使用介电强度值为90-160

v/mil 的材料。橡胶的介电强度越高，PST 壁就可能越薄，从而所用的材料较少，和支撑芯体的力较小，使其可能压坏。

此外，用预拉伸管材作为电缆的导电屏蔽也受到限制，因为在膨胀和回复之后，导电率一般要减少。对于某些高电压用途来说，需要有一种在膨胀和回复之后可保持适当导电率的预拉伸管材。

因此，本发明的一个目的是提供适用于控制介电应力的预拉伸管材，这种管材由低硬度、高膨胀比的弹性体橡胶构成，支撑在可抽去的塑料芯体上。

本发明的另一目的是提供不含炭黑的或含适用于使中电压至高电压的接头或电缆终端绝缘的炭黑量的弹性体预拉伸管材。

也已发现，这种弹性体橡胶能与导电填料配合，并制成膨胀比是原尺寸的 2—3 倍的预拉伸管材，而且这种管材保持良好的导电性，因此即使在膨胀和回复之后也具有良好的电屏蔽能力。

本发明提供了多种含有在拉伸条件下支撑在易抽去的芯体上的弹性体管形元件的制品，所述管形元件包含以下成分：

(a) 约 10—约 60% 的一种油充乙烯丙烯二烯烃单体橡胶；

(b) 约 5—约 25% 的一种选自非油充乙烯丙烯二烯烃单体橡胶和非油充乙烯丙烯橡胶的高弹体；

(c) 约 5—约 45% 的一种增量剂；

(d) 约 10—约 30% 的一种操作油；

(e) 约 2—约 30% 的二氧化硅；

(f) 0—约 35% 的炭黑，以及

(g) 约 30% 以下的一种聚合物增塑剂。

所用的术语定义如下：

1. 术语“油充橡胶”指的是在聚合过程中加了油的橡胶。

2. 术语“增量剂”和“非增强填料”指的是降低配方中所需基本成分用量的非反应性添加剂。

3. 术语“PST”指的是预拉伸管材或预拉伸管形元件。

所有百分数、份数和比率均以重量计，除非另外特别注明。

本发明的一个方案提供了一种具有黑色管形元件的绝缘 PST 制品。这种制品能用于低电压和中电压的电缆。这类合适的 PST 材料的肖氏 A 硬度低于约 33，膨胀比约 5-1。300% 模量应低于约 230 磅/平方英寸 (1.6 兆帕, MPa)。这种 PST 可含有约 35% 以下的普通炭黑。

本发明的另一方案提供了一种非黑色或白色的绝缘 PST 制品。合适的管形元件既可不含导电填料，例如炭黑；也可使用导电填料，其用量为例如低于 1.0%，从而得到适用于中电压和高电压用途的绝缘组合物。这类合适的 PST 材料具有低于约 38 的肖氏 A 硬度，和约 5-1 的膨胀比。300% 拉伸模量应低于约 300 磅/平方英寸 (2.1 MPa)。

本发明的另一方案提供了一种能用于介电应力控制的 PST。应力控制是通过将高渗透性填料加到管形元件的橡胶聚合物组合物中而实现的。这类合适的 PST 的肖氏 A 硬度值低于约 4.5，而且具有低模量，使之膨胀比为约 4-1。300% 模量应低于约 400 磅/平方英寸 (2.8 MPa)。此外，这种弹性体材料的

额定电压超过600V，可用于高达35KV额定值的IEEE类1，2和3终端。

本发明的又一方案提供了一种能用于电屏蔽应用的PST。合适的管形元件含有大量的导电填料，从而即使在膨胀和回复之后，因粒子间的互相接触也能保持良好的导电性。优选的制品含有至少约25%的导电填料，且体积电阻率低于约200欧-厘米($\Omega\text{-cm}$)。这种PST材料的肖氏A硬度低于约70，膨胀比约3-1。

图1是表明不同EPDM橡胶的应力-应变性质的曲线图。

本发明预拉伸管材具有弹性回复特性，从而在膨胀力释放之后，管形部件几乎完全复原到其原有尺寸。与具有类似用途（即绝缘，应力控制或屏蔽中电压和高电压电缆，等等）的通用弹性体相比，本发明橡胶的硬度较低。较低的硬度表现为较高的膨胀比和低模量，从而使这种材料比常用的材料拉伸或膨胀比更高。

这种材料显示出良好的机械强度以及优良的弹性记忆性，从而它们能保持在拉伸状态下，长时间内不断裂；收缩时，迅速复原，而且几乎完全复原。本发明的材料还可加工成PST，而且可用于多层载。

此外，由于这种材料具有弹性，所以一个尺寸将包裹住比大多数常用的PST更多的电缆尺寸，无须一些特别的增强支撑结构体或芯体。由于弹性体管材径向膨胀，其壁厚随拉伸管材直径的增大而下降。

软弹性体管材另一优点是使开发可包含硬和/或软弹性体的同

心管形组合物的联合体成为可能。以便提供具有可用于各种用途的特定物理性质的多层PST。

用于PST的弹性体材料需要具有高抗拉强度、高延伸率和低模量。理想的是，抗拉强度为每平方英寸1000磅以上（6.9 Mpa）（按ASTM D412测定）。对于绝缘的PST，延伸率应超出原始测定长度的至少约850%，最好超出900%。对于应力控制的PST，延伸率应超出原始测定长度的至少约800%。对于导电的PST，延伸率应超出原始测定长度的至少约500%。

材料的模量也是重要的。对于低电压用途所用的绝缘PST，模量应充分的低，以使试样延伸到原长的300%所需的张力为低于230磅/平方英寸（Psi）（1.6 Mpa）。对于用于低电压和中电压用途的绝缘PST，其模量应是这样的，即使试样延伸到原长的300%所需的张力为300 Psi（2.1 Mpa）对于应力控制型PST，其模量应是这样的，即使试样延伸到原长的300%所需张力为低于400 Psi（2.8 Mpa）。最后，对于导电型PST，其模量应是这样的，即使试样延伸到原长的300%所需的张力为低于1200 Psi（8.3 Mpa）。所有模量均按ASTM D412法测定的。

本发明的材料通常是以PST销售的，所以对于绝缘的PST，膨胀比应至少约5；对于应力控制的PST，至少约4；对于屏蔽的PST，至少为3。

弹性回复重要性在于它使管子合适地贴在内芯体上移动。对于

本发明全部PST，所需永久形变率低于约23%。大的膨胀比使得可能具有较大的壁厚。

本发明的弹性体材料应含有约10—60%油充乙烯丙烯二烯炔单体(EPDM)或油充乙烯丙烯橡胶(EPM)。更优选的是，本发明应含有约15—35%的油充EPDM。合适的油充橡胶包括“Epsyn” P597 (Copolymer Company产)和“Polysar” XC-955 (Polysar Incorporated产)。这些油充EPDM橡胶含有50%橡胶固体粒子和50%石蜡油或环烷油。其它有用的市售油充橡胶可含有不同含量/比例的橡胶树脂和石蜡油，例如“Epsyn” P557和“Epsyn” P558 (均由Copolymer Company产)和“Vistalon” 3666 (Exxon Company产)。

此外，还可用约5—约25% (优选约10—约12%)量的非油充100%固体粒子EPDM或EPM橡胶，任何在室温下为非液态的市售EPDM或EPM橡胶均可使用，优选橡胶是

“Nordel” 1470，可由E. I. duPont de Nemours购得，(DuPont)。液体EPDM不推荐用于本发明的组合物，因为常常可见延伸率不能接受地下降。

操作油也加到混合物中，以软化物料，有多种市售操作油适用于本发明。最好，约30%以下的操作油加到混合物中；就屏蔽PST而言，优选约20%以下。可使用的油有石蜡基石油油料，环烷基石油油料和植物或动物衍生油。

但是，单纯提高操作油的用量不能得到软的膨胀性PST。相

反，大量加入操作油会大大损伤聚合物的完整性。除非合适地选择和调配操作油与橡胶之比，否则所得材料将不能完全固化。这将会使机械和介电强度减弱，弹性记忆差以及加工性差。

本发明的PST制品还可含有二氧化硅，二氧化硅能提高橡胶强度。可用的二氧化硅包括沉淀水合二氧化硅或烟（雾）二氧化硅。PST制品可含有约2—约30%二氧化硅，对于绝缘组合物，优选约4—约15%；对于应力控制和屏蔽组合物，优选较低含量，分别为0—10%和0—5%。一种水合二氧化硅源是“Hisi1”532EP（PPG Industries Inc 产）。其它可使用的二氧化硅包括“Hisi1”233，“Hisi1”210，牌号为Cabosil™的二氧化硅（Cabot Corp 产），牌号为Aerosil™的二氧化硅（DeGussa 产），等等。

本发明的PST制品还含有一种增量剂或非增强填料以稀释橡胶，从提高了固化后组合物的机械延伸率，以及因所需橡胶用量降低致使成本下降。对于绝缘材料，增量剂最好占组合物的约5—约45%。对于应力控制材料，增量剂最好为约5—约15%；而对于导电材料，最好为0—约5%。可用的增量剂有铝三水合物，粘土，滑石，高岭土，云母，碳酸钙，碳酸镁，硅酸铝，硅酸镁，等等。

本发明组合物中也可包含聚合物增塑剂。增塑剂的用量依聚合物的粘度不同而变化。可用的增塑剂有：聚丁烯，例如Indopol™（AMOCO产）；和液体EPDM，例如

Tri l e n e (U n i r o y a l C h e m i c a l 产)。

需要时，聚合物增塑剂的用量为约30%以下，优选3—10%。

本发明的绝缘和介电应力控制方案中可含有约35%以下的炭黑。炭黑可基本上可以是任何工业级炭黑，包括大颗粒尺寸的热型炭黑、细增强炉级炭黑和称作“导电炭黑”的材料。优选的炭黑是粗炉级（即平均粒径约40—约100毫微米）炭黑。通过有效地控制与电缆接头或终端有关的电通量线的折射，炭黑有助于降低介电应力，从而使弹性保持在所需水平。

在需要用于低电压用途的黑色绝缘PST情况下，炭黑的含量优选为约7—约10%。

现已发现，即使用少量的炭黑或不用炭黑，本发明的绝缘弹性制品也会显示出高的延伸率、良好的弹性回复和高的挠性。令人惊异的是，即使在本发明组合物中含1%以下的炭黑，橡胶在5：1拉伸比时也不破裂。此外，白橡胶具有较高的绝缘性。用了这种白橡胶的预拉伸管材非常适用于高电压绝缘体之类的用途，在这些用途中导电是非常令人讨厌的。此外，在需要彩色编码的场合，以及在非电用途中（如牙科产品），非黑色和白色组合物是有用的。

在用于介电应力控制的PST中，炭黑优选含量为约13%—约30%。

在导电PST用于电缆屏蔽的情况下，要求用高导电的炭黑，其平均粒径要低于上述范围。这些制品含有至少约25%导电炭黑。

可将抗氧化剂、杀菌剂、有机硅烷。粉末丙烯酸类、氧化铅、

氧化锌和氧化镁之类的添加剂加到本发明组合物中，以便按需要改变特性。可用的助剂包括天然的、表面处理过的、沉淀的和水合的物质。

组合物可通过固化剂（如过氧化物或硫）或将其暴露在紫外射线、电子束、射频、微波之类的能量辐射下而固化。优选的固化方法是使用一种过氧化物固化剂。可用的过氧化物固化剂包括过氧化二枯基、1, 1-二(叔丁基过氧)环己烷、2, 5-二甲基-2, 5-二(叔丁基过氧)己烷、3, 3-二(叔丁基过氧)丁酸乙酯、1, 1-二(叔丁基过氧)-3, 3, 5-三甲基环己烷、2, 5-二甲基-2, 5-二(叔丁基过氧)己烷、叔丁基过氧化枯基、 α, α' -二(叔丁基过氧)二异丙基苯和4, 4-二(叔丁基过氧)戊酸正丁酯等等，但不限于这些。

过氧化物的最佳用量取决于所用的具体过氧化物、聚合物的结合、增量剂的酸度和操作油的用量。不同的EPDM橡胶要求用不同量的固化剂，以得到相同的交联度。最优选的过氧化物是 α, α' -二(叔丁基过氧)二异丙基苯。优选用量为约1-约5%，最佳用量为约2-约3.5%。

可用于介电应力控制的预拉伸管形元件还含有约15%以下的陶瓷填料，例如二氧化钛或钛酸钡。这种管形元件不含有约2.5%以下的铝粉。

本发明的制品通常被内部芯体支撑。这种芯体是由韧性聚合物（例如挠性乙酸丁酸纤维素、聚氯乙烯或聚丙烯）制成的。用于本发明制品的芯体可通过呈螺线形地缠绕一挤出带及沿带和按一定间

距进行点熔合或点粘合，从而形成支撑PST的刚性芯体。然后，通过用足以使粘住的带脱离及变松的力拉带芯的一自由端，抽出芯体。这使得松驰的盖层能够盖在电缆或管子的上面，从而留下紧密固着在电缆或管子上的PST。

虽然本发明的弹性材料主要是为电缆配件和拼接的用途而开发的，但由于这种材料具有优良的膨胀比及弹性回复性，所以在公用事业、航空航天、家用、体育、游戏、玩具或汽车业等方面均可找到许多用途。

弹性材料的其它用途包括螺纹电缆装置的环境保护，法兰上的滚花螺姆或六角螺姆，扩张口或包头装置，电源塞和电线用的装置，卡口或螺丝口灯座，电接线盒，插座或熔断器，接口，接头，或输送天然气、水或其它气体或流体的管子所用的连接套管装置。其用途还有密封件或垫片，衬垫，旋塞，阀或其它机械偶合件或接头。

当本发明的弹性体材料用作支撑电缆的套管时，套管通常情况下为筒形，这既易于加工，又易于达到最佳实用性。直径不均匀的管形结构也在本发明的权限范围内，其具体例子是用在电缆终端上作盖帽的锥形结构。

试验方法

弹性回复

按以下方法测定弹性回复：

1. 把烘箱稳定在100℃。
2. 用ASTM D-412的模具C，把待试验试样切割成

哑铃形试样。

3 . 在试样的近中心处划相距 1 英寸 (2 . 5 4 c m) 的平行标线 (标线必须是平行的) 。

4 . 把哑铃形试样放在固定卡具中并拉伸试样, 直至标线间的距离为 2 英寸 (约 5 c m) 为止。这相当于 1 0 0 % 的应变。

5 . 把加载的固定卡具置于 1 0 0 ° C 烘箱中 2 2 小时。

6 . 在 2 2 小时加热周期之后, 从烘箱中取出卡具, 并让拉伸试样在室温下 (2 1 ° C ± 3 ° C) 冷却 6 0 分钟。

7 . 从卡具中取下试样, 并将试样放在光滑的木板或低板面上。慢慢地释放试样。

8 . 从卡具中取出试样 3 0 分钟 (± 2 分钟) 之后, 测量和记录标线间的距离。

9 . 按下式计算永久形变率:

$$\text{永久形变率}\% = \frac{100(RL - OL)}{TL - OL}$$

式中: RL = 松弛长度 (冷却后标线之间的距离)

OL = 原长度 1 . 0 0 英寸 (2 . 5 4 c m)

TL = 试验长度 2 . 0 0 英寸 (5 . 0 8 c m)

物理性能

采用ASTM D 4 1 2测定模量、延伸率和抗拉强度。采用ASTM D 2 2 3 0测定肖氏A硬度。采用ASTM D 1 4 9测定介电强度；采用ASTM D 1 5 0测定介电常数。

体积电阻率

导电性的保留是导电PST的一个主要考虑因素。管材体积电阻率的测定可在膨胀和回复过程中和不同的拉伸比下进行。

把电极夹在管材两端并用欧姆表测定和记录电阻率，管材预先用导电的银漆涂在两端以降低接触电阻。然后，将管材扩张开，并装到规定直径的塑料圆筒形棒上，以确保均匀膨胀。该棒具有两个铜端，从而提供了测量电阻的电极。管材的两端须与棒的铜部分接触。测量之后，从棒上取下管材，装到具有较大直径的棒上（测量膨胀性）或较小直径的棒上（测量回复性）。按以下式子计算体积电阻率：

$$\text{体积电阻率} = R \frac{3.1416 (D_o - D_i)}{4L}$$

式中：D_o是管套的外径，D_i是管套的内径，R是测量的电阻，L是管套的长度。

高电压试验

将待测材料制成管形。进行两个试验，即 15 KV 试验和 25 KV 试验。

在 15 KV 试验中，截短的半导体长 9 英寸（23 cm）且所用的应力挖掘管形元件长 7.5 英寸（19 cm）。然后，向材料上加上上述电压。这种脉冲试验是在正极和负极进行的。15 KV 管端基本脉冲电子（BIL 要求对于正负极都是 110 KV。然后，用同样的试样进行 AC 阶跃试验，试验中最初感应为 40 KV，然后每 5 分钟阶跃提高 5 KV。

在 25 KV 试验中，截短的半导体长为 15 英寸（38 cm），所测的应力挖掘管形元件长仍是 7.5 英寸（19 cm）。BIL 试验是在 110 KV 先进行一次预冲，然后提高到 150 KV。而且，试验仍是在正负极进行的。25 KV 管端 BIL 要求，对于正负极都是 150 KV。然后，用同样的试样进行 AC 阶跃试验，试验中最初感应为 50 KV，然后每 5 分钟阶跃提高 5 KV。

试样制备

可将物料在磨机中混合，也可在密闭混合机（如班伯里密炼机）中混合。当采用磨机混合时，优先选用一种其间有冷水通过的紧辊隙辊子，以保持粘度、必改善分散性和防止弄焦物料。在班伯里密炼机中混合时，通过保持密炼机中的冷却温度，可得到更好的粘度保持率和改善的分散性。这最好通过循环冷却水来实现。一般来说，先加入炭黑（若使用的话）、沉淀二氧化硅和非油充

EPDM以得到良好的分散性，然后加入油充橡胶。在所有成分彻底混合之后，可往混合物中加固化剂。温度须保持在固化剂分解温度以下，以防止任何过早固化。

然后，用配有气孔（以帮助降低原料中吸收的空气）的冷加料挤出机将组合物制成管子。原料挤成管子之后，在使用蒸汽的高压釜中进行硫化。常规的操作助剂、操作油、偶联剂和硫化剂都可包含在混合的弹性体组分中。

如上所述，本发明的关键特征之一是材料的柔软度。本发明的黑色绝缘方案中，其肖氏A硬度值低于约33。肖氏A硬度是按ASTM D2240测定的。

下表示出了试样A，B和C，除了样品中油量不同外，其它各方面均类似。由所测特性可见，随着油量增加，300%模量和拉伸断裂强度显著降低。同时，由于提高了操作测量，对弹性体回复性产生不利影响，这可由永久形变的改变而见。如果永久形变值提高远大于约23%，则削弱了其在PST应用中的价值。加到物料中过量的油所造成的问题有：油从橡胶中泛出；固化过程中有气体产生和阻滞固化系统。

表 1

	试样A	试样B	试样C
加油, 份数/ 百份树脂 (Phr)	70	120	140
特性:			
硬度, 肖氏A	46	34	29
300%模量, psi	660	300	210
延伸率, %	670	850	930
断裂拉伸, psi	1578	1295	1056
永久形变率%	13	21	29

本发明所用的技术解决了上述油的问题, 所用的方法是:

- 1) 用低挥发度的增塑剂代替操作油;
- 2) 用相容性水平比游离油高的聚合物结合油;
- 3) 用额外的过氧化物或活性助剂以补充油的作用。

用额外的过氧化物改善固化须小心从事, 因为过量的过氧化物往往会提高模量和硬度, 并显著降低延伸率, 所有这些是制造高拉伸强度、低硬度化合物不希望发生的。

实施例 1 是本发明低模量组合物典型配方。该配方使用了一种油充 EPDM 橡胶 (“Polysar” XC-955) 和一种非油充 EPDM 橡胶 (“Nordel” 1470), 并合适地选择了包括操作油、聚合物增塑剂 (聚丁烯)、过氧化物固化剂、氧

化铅、杀菌剂、加工助剂、抗氧化剂和偶联剂在内的其它成分。该配方和其它实施例中包含的配方都是以每百份橡胶树脂的份数 (p h r) 为基准提供的。这是组合物中所含的橡胶固体粒子的总结合量。例如，在任何配方中，所规定组分的具体用量表示每百份橡胶树脂所加的量。前面已经指出，在组分以百分数表示时，所规定组分的具体重量用作测定基准。所以，在以总配方重量百分数表示时，例如实施例 1 中的“P o l y s a r X C - 9 5 5”的重量百分数为 3 3 . 6 %。

实施例 1

化合物	p h r	注 释
"Polysar" XC-955	120	油充 E P D M 橡胶
"Nordel" 1470	40	E P D M 橡胶
"Hisil" 532 EP	20	沉淀水合二氧化硅
"Sunpar" 2280	60	石蜡基石油油料
氧化锌	5	氧化锌
"Agerite" White	0.8	抗氧化剂
"Ultranox" 257	1.5	钙和脂肪酸的混合物
"Struktol" WB-16	2	
红 铅	4	红氧化铅, Pb_3O_4
"Furnex" N754	30	炭黑
"Vinylene" SB-1 ELV	1.5	杀菌剂
"Hydrak" 710	45	铝三水合物
"Ucaroil" RC-1	1	有机硅烷
"SR-297"	6	1, 3 - 丁二醇二甲基丙烯 酸酯
"Indopol" H-300	10	聚丁烯
"Vulcup" 40 KE	9.5	在 Burgess KE 粘土上的 α, α' - 二 (叔丁基过氧) 二异丙基苯
总 计	356.3	

下表示出了实施例1的低硬度橡胶与市售PST橡胶的比较情况。

表2

低硬度橡胶(实施例1)与典型PST橡胶物理特性的比较

特性	低硬度橡胶 (实施例1)	典型PST橡胶
硬度, 肖氏A	28	46
100%模量, psi	80	160
200%模量, psi	110	370
300%模量, psi	145	680
500%模量, psi	260	—
700%模量, psi	420	—
900%模量, psi	620	—
抗拉强度, psi	1290	1600
断裂延伸率	1090	680
110%永久形变, %	13.0	13.0
介电强度V/mil	580	400
1500V介电常数	3.7	5.4
耗散因数	0.015	0.045

表2示出了实施例1低模量化合物的特性与典型PST化合物

比较情况。典型PST化合物的肖氏A硬度为46。低模量化合物的肖氏A硬度为28。表2所列的模量值提供了两种橡胶延伸率的良好比较。该数据表明，将典型PST橡胶拉伸到300%所需的力足以拉伸低模量橡胶900%以上。低模量配合物的极限延伸率为典型PST约1.5倍以上。如果对该因素加以考虑，那么在实施例1真正的断裂点拉伸强度要高于典型的PST橡胶。该永久形变值表明，实施例1橡胶几乎具有与典型PST橡胶相同的弹性回复。与典型的PST橡胶相比，低模量橡胶还显示出更好的电绝缘性能。实施例1的介电强度为高于450V/mil，这是更可取的。

图1是不同硬度的EPDM橡胶的应力应变曲线。不同的曲线代表不同的肖氏A硬度。以下是不同的曲线及其有关的数值。

曲线	肖氏A硬度
A	78
B	45
C	35
D	30
D	28

该图良好地说明了材料是否可以容易地被拉长。78肖氏A不容易被拉伸，在低于300%的延伸率时便断裂。45肖氏A是典型的PST化合物。它具有能使其拉伸并保持不断裂的膨胀形状的模量和延伸率范围。这些曲线表明模量和延伸率如何随硬度的变化而变

化。正如这些曲线表示的那样，低硬度橡胶具有非常低的模量和较高的延伸率，这使其容易膨胀到比高硬度橡胶高得多的程度。

低模量高拉伸橡胶显示出对PST非常关键的几种引人注意的特性。其一是能装在芯体上并在长时间内保持高度扩张，而无撕裂或断裂。其二是在长时间拉伸之后基本上能弹性回复。由于PST在用前贮存过程中一定处于膨胀状态，所以在用前具有抵抗在芯体上撕裂或压坏芯体的能力。为了查明管材在贮存中是否撕裂或毁坏，开发出了一种模拟PST长期贮存的试验。实现该试验的方法是：将管材径向扩张到一定的膨胀度；然后将管材装到塑料芯上。举例来说，将0.4英寸(1cm) I.D. 管材装到2英寸(5.08cm) O.D. 塑料芯上来测定拉伸比。所得拉伸比为4:1，例如，若放置在2.4英寸(6.1cm) 芯上，则可达到5:1的拉伸比。然后，将PST置于烘箱中，在60℃下预固化。之后，经常检查管材，看看是否发生了撕裂。

下表3示出了实施例1低模量化合物的撕裂结果。

表3

特性	常规PST	高拉伸PST (实施例1)
肖氏A硬度	46	29
永久形变%	13	13

烘箱撕裂试验(总共4个管子中管子撕裂数)

拉伸比	管子撕裂数	
	常规P S T	实施例1
3 : 1	0	0
4 : 1	4	0
5 : 1	4 *	0

*** 4 管子撕裂和/或芯体毁坏**

从表3的结果可以看出，常规的P S T可拉伸到3 : 1拉伸比，并通过烘箱试验；在4 : 1拉伸比时，管子迅速撕裂；如果拉伸到5 : 1，则管子撕裂或芯体毁坏。实施例1的高拉伸比绝缘P S T可拉伸到约5 : 1拉伸比以上而不撕裂或毁坏芯体，因为它具有高膨胀性和低模量。

表3还可见，实施例1的高抗伸比绝缘P S T具有与常规P S T同样良好的永久形变值。永久形变是弹性材料弹性回复的量度，它是很重要的特性，表示取出芯体之后管材的最终尺寸。管材总是要受到高拉伸（例如5 : 1）和长期贮存的。所以，为确保取出支撑芯之后P S T有合适的配合度，永久形变应不超过23%。

比较例2 C和3 C示出了无非油充E P D M橡胶的配方。比较例2 C和3 C的特性不能满足低硬度橡胶的要求。比较例3 C除了高永久形变之外，可满足各要求。比较例2 C显示出优良的弹性回复，但延伸率不够。

化合物	实施例	实施例	注 释
	2 C	3 C	
	p h r	p h r	
"Polysar" XC-955	200	-	油充EPDM橡胶
"Epsyn" N997	-	200	"
"Statex" N550	30	40	炭黑
"Nisil" 532 EP	35	25	沉淀水合二氧化硅
"Sunpar" 2280	50	30	石蜡基石油油料
氧化锌	5	5	氧化锌
"Agerite" MA	1.25	1.25	聚合的 1, 2 - 二氢 - 2, 2, 4 - 三甲基喹 啉
"Faetice"	20	20	硫化植物油
"Struktol" WB-16	2	2	钙脂肪酸的混合物
"TRD" 90	4	4	红铅
"Ucareil" RC-1	1	1	有机硅烷
"SR-297"	8	8	1, 3 - 丁二醇二甲 基丙烯酸酯
"Dicup" 40 KE	16	0	Burgess KE粘土 上的过氧化二枯基
"Vuleup" 40 KE	0	10	Burgess KE粘土 的 α, α' - 二(叔丁 基过氧)二异丙基 苯
总 计	372.25	346.25	

特 性	实施例 2 C	实施例 3 C
硬度, 肖氏 A	30	28
100% 模量, p s i	66	79
200% "	123	125
300% "	233	202
抗拉强度, p s i	1065	1387
断裂延伸率	821	881
100% 永久形变, %	15.1	31.3
介电强度, v / m i l	448	256
介电常数	4.1	5.3
耗散因数	0.024	0.036

如以下实施例 4 和 5 所示，通过使用不同量的非油充 EPDM 聚合物和实施例 1 的油充 EPDM 聚合物，低模量橡胶的所需特性可通过平衡二氧化硅、炭黑、操作油和聚合物增塑剂的用量来达到。实施例 4 和 5 均显示出低模量、低硬度、高延伸率和良好的弹性回复性。实施例 5 仅含微量用作着色化合物的炭黑。用沉淀水合二氧化硅代替炭黑可制取非黑色低硬度橡胶。

化合物	实施例 4	实施例 5	注 释
	p h r	p h r	
"Polysar" XC-955	50	80	油充 EPDM 橡胶
"Nordel" 1470	75	60	EPDM 橡胶
"Furnex" N754	30	0.3	炭黑
"Hisil" 532EP	20	45	沉淀水合二氧化硅
"Sunpar" 2280	65	60	石蜡基石油油料
氧化锌	5	5	氧化锌
"PLX" 841	1	1	抗氧化剂混合物
"Ultranox" 257	1.5	1.5	抗氧化剂
红铅	4	3	红铅 Pb_3O_4
"Struktol" WB-16	2	4	钙脂肪酸的混合氧化物
"Vinylene" SB-1	1.5	1.5	杀菌剂
ELV			
"Hydral" 710	40	60	铝三水合物
"Ucareil" RC-1	1	1	有机硅烷
"SR-297"	6	6	1, 3-丁二醇二甲基 丙烯酸酯
"Indopol" H-300	20	15	聚丁烯
"Vuleup" 40 KE	9	9	Burgess KE 粘土上 的 α, α' -二(叔 丁基过氧)二异丙基 苯
总 计	331	352.3	

特 性	实施例 4	实施例 5
硬度, 肖氏 A	30	30
100% 模量, p s i	83	70
200% "	125	105
300% "	180	140
500% "	-	250
700% "	-	410
抗拉强度 , p s i	1250	1190
断裂延伸率	1028	1000
100% 永久形变, %	12.9	12.9
介电强度 V / m i l	537	487
1500 v 的介电常数	3.4	2.5
耗散因数	0.018	0.017

实施例 6

非黑色预拉伸管件

化合物	份 (phr)	注 释
"Polysar" XC-955	200	油充 E P D M
"Agerite Stalite-S"	3	辛基化二苯胺的混合物
"Vanox" ZMTI	1	2 - 巯基甲苯基咪唑锌
"TE-80"	2	脂肪酸混合物
"Ucarsil" RC-1	1.5	有机官能的硅烷
"Burgese" CB	50	处理过的硅酸铝
"Hissil" 532 EP	40	沉淀水合二氧化硅
氧化锌	5	氧化锌
TRD-90	4	红铅分散体
"Indopol" H-100	45	聚丁烯
"Microcheck" 11-D	1.5	杀菌剂
"Drimix" SR297-75E	6.5	1, 3 - 丁二醇二甲基丙 烯酸酯
"Vulcup" 40 KE	7.5	Burgess KE 粘土上的 α, α' - 二(叔丁基 过氧)二异丙基苯
总 计	367	

物理特性:

100%模量	66 psi
200% "	98 "
300% "	156 "
抗拉强度	1022 "
极限延伸率	949%
硬度, 肖氏 A	28
永久形变 @ 22 小时, 100 °C	11.7%
介电强度 v / m i l	610
介电常数	2.91
耗散因数 (23 °C, 1200V)	0.0092

实施例 7

高介电常数的应力控制的 P S T

化合物	份 (phr)	注 释
"Epsyn" 7506	40	E P D M 橡胶
"Polysar" XG-955	120	油充 E P D M
"PLX 854"	1.5	抗氧化剂混合物
"Ultranox" 257	1.5	苯酚, 4-甲基 与二环戊 二烯和异丁烯的反应产物
"Ucarsil" RC-1	1	有机官能的硅烷
氧化锌	5	氧化锌
"Tipure" R902	15	二氧化钛
"Sunpar" 2280	30	石蜡油
"Indopol" H-300	5	聚丁烯
"Statex" N550	35	炭 黑
"Furnex" N754	45	炭 黑
"Ticon" P	30	钛酸钡
"WB-16"	2	脂肪酸混合物
"Silberline" DF 1651	9.4	铝粉
"Drimx" SR-197-75E	5	1, 3-丁二醇二甲基丙烯 酸酯
"Vulcup" 40 KE	7.6	Burgess KE 粘土上的 α, α' -二(叔丁基过氧) 二异丙基苯
总 计	353	

特 性	实施例 7
100% 模量, p s i	133
200% "	231
300% "	389
拉伸强度, p s i	1735
极限延伸率, %	835
硬度, 肖氏 A	42
永久形变度(22 小时, 100°C)	
100%/30 Min. 回复, %	14.1
介电强度 v / m i l	105
介电常数	
耗散因数 (23°C, 1200 v)	0.11

以下示出了实施例 7 的高电压试验结果。实施例 7 A 下所列的关于用实施例 7 的应力控制 P S T 作应力控制元件时的 3 类终端试验结果。试验情况为 1 5 K V 额定电压和用 9 英寸 (2 3 c m) 的截短半导体层管。实施例 7 B 示出了在 2 5 K V 额定电压下和用 1 5 英寸 (3 8 c m) 的截短半导体层管时的试验结果。

实施例 7 A

试验	结果
部分放电	
电晕起动电压 (C S V) (K V - R M S)	5 0
电晕熄火电压 (C E V) (K V - R M S)	—
基本脉冲电平 (B I L) 浪涌	
K V - 峰值	+ 1 1 3
K V - 峰值	- 1 1 1
5 分钟交流阶跃试验	
K V - R M S	8 0
最大脉冲	
K V - 峰值	+ 1 7 0
K V - 峰值	- 1 7 1

实施例 7 B

试验	结果
部分放电	
CSV (KV-RMS)	4 6
CEV (KV-RMS)	4 1
BIL浪涌	
KV-峰值	+ 1 5 2
KV-峰值	- 1 5 2
5分钟交流阶跃试验	
KV-RMS	9 0
最大脉冲	
KV-峰值	1 8 8
KV-峰值	- 1 7 3

由此可见，本发明的组合物通过了 1 5 K V 和 2 5 K V 试验。
实施例 8 - 1 0 表明了导电 P S T 材料可以用于屏蔽电。

实施例 8

化合物	份 (phr)	注 释
"Nordel" 1470	40	E P D M 橡胶
"Polysar" XC-955	120	E P D M 橡胶, 50% 油填充
"Agerite MA"	1.5	抗氧化剂混合物
"Uearsil" RC-1	1.5	有机官能的硅烷
氧化锌	3	氧化锌
"Sunpar" 2280	55	石蜡油
"Conductex" 975	75	导电炭黑
"Ketjen" EC-300J	26	"
"SR-297"	3	1, 3 - 丁二醇二甲基丙烯酸酯
"Vuloup" 40 KE	9.1	Burgess KE 粘土的 α, α' - 二(叔丁基过氧)二异丙基苯
总 计	334.1	
总的炭黑	30.7%	

物理特性：

100%模量	246 psi
300%模量	1023 psi
抗拉强度	2116 psi
极限延伸率	566%
硬度，肖氏A	61
永久形变	17%
体积电阻率	21 $\Omega \cdot \text{cm}$

按照实施例8的试样回复之后，测定导电率。管子的初始体积电阻率为41.8 $\Omega \cdot \text{cm}$ （与上述在21 $\Omega \cdot \text{cm}$ 时测定的板样不同）。当试样被拉伸到150%时体积电阻率提高，然后在280%拉伸率时下降。在回复过程中，当管子回复到176%拉伸率时体积电阻率提高，然后当其进一步回复时体积电阻率下降。总之，在整个膨胀和回复的过程中，初始的低体积电阻率保持在低值。由这种特别的橡胶可见，在机械应力和应变影响下，体积电阻率绝对超不过150 $\Omega \cdot \text{cm}$ 。

	膨胀率		回复率		
	初始	150%	280%	175%	140%
体积电阻率	42	100	61	147	133

比较例 9 C

化合物	份 (phr)	注 释
"Trilene" 65	50	液体 EPDM 橡胶
"Polysar" XC-955	100	EPDM 橡胶, 50% 油充
"Agerite" MA	1.5	抗氧化剂
"Ucarsil" RC-1	1.5	有机官能的硅烷
氧化锌	3	氧化锌
"Sunpar" 2280	65	石蜡油
"Carbowax" PEG 3350	1.5	聚乙二醇
"Conductex" 975	65	导电炭黑
"Ketjen" EC-300J	30	"
"SR-297"	3	1, 3 - 丁二醇二甲基丙烯酸酯
"Vuleup" 40 KE	8.5	Burgess KE 粘土上的 α, α' - 二(叔丁基过氧)二异丙基苯
总 计	246	
总的炭黑	wt%	36.0%

物理特性

100%模量	737 psi
300%模量	—
抗拉强度	1184 psi
极限延伸率	162%
硬度, 肖氏A	77
永久形变	20.4%
体积电阻率	8 Ω · cm

由上述实施例可见, 用液体EPDM可得到基本上良好的物理特性。但是, 极限延伸率会低得不能接受。

实施例 10

化合物	份 (phr)	注 释
"Polysar" XC-955	200	EPDM 橡胶, 50% 油充
"Agerite" MA	1.5	抗氧化剂
"Ucarsil" RC-1	2	有机官能的硅烷
氧化锌	5	氧化锌
"Sunpar" 2280	35	石蜡油
"Conductex" 975	100	导电炭黑
"Ketjen" EC-300J	35	"
"SR-297"	3	1, 3-丁二醇二甲基丙烯酸酯
"Vuleup" 40 KE	8.7	Burgess KE 粘土上的 α, α' -二(叔丁基过氧化物)二异丙基苯
总 计	390.2	
总炭黑		wt% 34.6%

物理特性：

100%模量	293 psi
300%模量	1124 psi
抗拉强度	1698 psi
极限延伸率	500%
硬度，肖氏A	69
永久形变	28.3%
体积电阻率	11 Ω cm

本发明的范围并不限于上述为了说明而给出的具体实例，而仅由所附权利要求书限定。在不背离本发明的精神实质上，可以做出多种变型或变种。

说明书附图

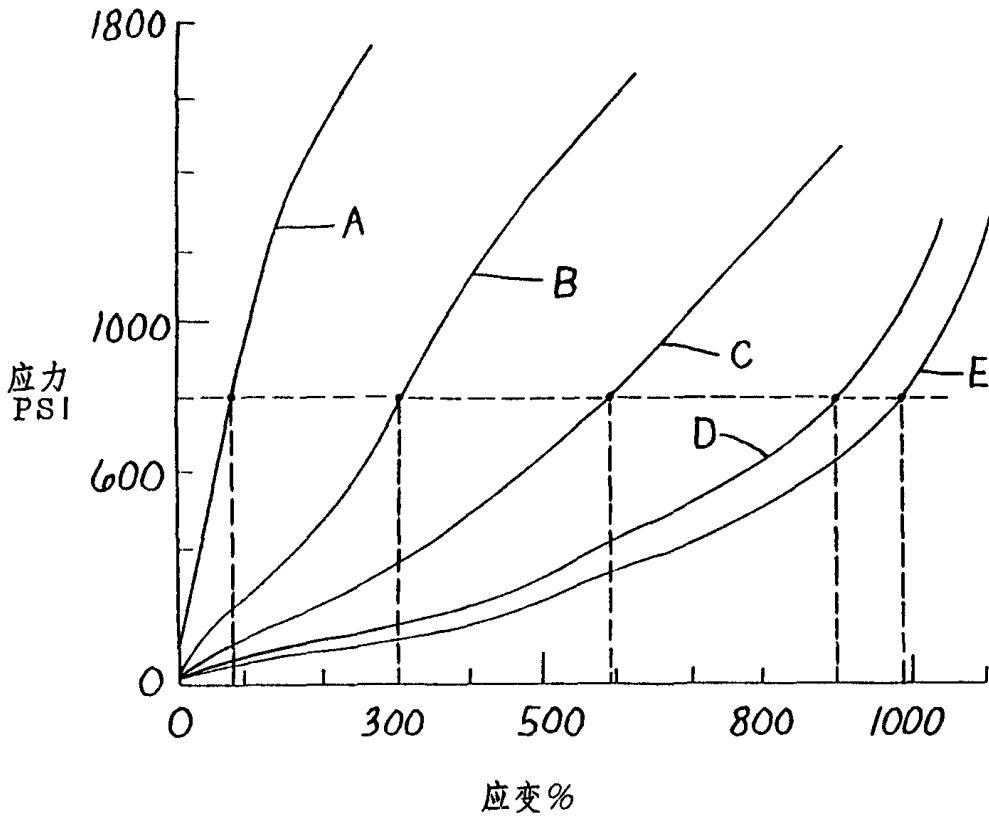


图 1