

# 新能源汽车电缆用耐热型热塑性弹性体绝缘料的研制

田 丰<sup>1,2</sup>, 白志强<sup>1,2</sup>, 万留杰<sup>1,2</sup>, 毛孝丹<sup>3</sup>

(1. 河南工学院 电缆工程学院, 河南 新乡 453003; 2. 河南省电缆结构与材料重点实验室, 河南 新乡 453003;  
3. 河南胜华电缆有限公司, 河南 新乡 453003)

**摘要:** 以 NBR 及 PA12 为基料, 采用动态硫化方法制备出耐温 125℃ 的新能源汽车用 TPV 绝缘材料。通过试验设计及相关研究, 选用 DCP+HVA-2 作为复合硫化体系并确定适当的 NBR/PA12 橡塑比以提高 TPV 混合物交联度、耐温等级及力学性能, 以 DOP 作为增塑剂改善 TPV 材料的柔韧性及流动性, 在此基础上确定材料的配方。经热老化试验表明, 该 TPV 绝缘料可满足新能源汽车用电缆的要求。

**关键词:** 动态硫化; TPV; 硫化体系; 橡塑比

**中图分类号:** TM211

**文献标志码:** A

**文章编号:** 2096-7772-(2025)03-0001-05

## 0 引言

在新能源汽车所使用的各类电缆中, 连接电池、逆变器和电动机的电缆需要传输 250—450A 的较大电流, 在正常工作中须承受较高的温度; 同时, 新能源汽车在有限的空间纳入了更多的电气组件, 对电缆的柔韧性及弯曲半径要求较高, 因此, 该类电缆应同时具有耐热性及高柔韧性<sup>[1]</sup>。目前, 耐热在 C 级 (125℃) 或 D 级 (150℃) 的电缆的主流绝缘材料以交联聚烯烃或硅橡胶类材料为主<sup>[2]</sup>, 但达到这类耐热等级的交联聚烯烃须要有专用的化学交联或辐照交联设备进行电缆绝缘层制备, 且交联聚烯烃电缆的柔韧性不能满足新能源汽车的安装要求; 硅橡胶类电缆柔韧性高, 但价格过于昂贵且须要专用的硫化设备进行加工<sup>[3]</sup>。

本研究采用动态硫化方法<sup>[4]</sup>, 以 NBR 与 PA12 作为基料, 加入复合硫化剂及其他助剂, 制备出适合新能源汽车电缆使用的热塑性弹性体 TPV 绝缘料。该绝缘料熔融共混过程中, 在高温、高速和高剪切力的作用下, 经初步完成硫化的橡胶相被剪切、破碎成细小的颗粒分散在塑料相基体中<sup>[5]</sup>, 完成动态硫化过程。通过添加适当的复合硫化剂、选取适当的橡塑比 (NBR/PA12)、选取丙烯腈含量适当的 NBR 来改善

橡胶相的交联度, 提高混合材料的机械性能和耐热等级<sup>[6]</sup>, 同时加入适当份数的增塑剂提高弹性体中橡胶相和塑料相的表面结合度, 确保质量分数较大的硫化橡胶均匀分散在质量份数小的塑料连续相中, 制备出连续相的 AN-NBR/PA12 TPV 弹性体。该弹性体可采用热塑性材料的加工方法进行制备, 无须专用的交联或硫化设备, 使用普通的挤出机即可完成电缆绝缘的挤出。

## 1 试验方案设计

### 1.1 试验主要用料

试验主要用料见表 1。

### 1.2 试样制备

按照相应的试验步骤及要求, 将双螺杆挤出机 (德国莱斯 BEX2) 在 160℃ 下预热 3 小时后, 再将挤出机加料段、熔融段、均化段及模口各段温度分别加热至 170℃、195℃、215℃ 及 190℃ 并保持 1 小时。之后按各组混合物配方将 NBR 与 PA12 基料加入第一加料口, 同时启动主机螺杆, 转速逐步提高, 在转速达到 40 r/min 时, 再加入各主要助剂, 同时提高螺杆转速至 85r/min, 待螺杆电流稳定后, 再将转速稳定在 175 r/min, 5 分钟后, 挤出的混合物可视为混合完成的胶料。将冷却的挤出物料置于平板硫化机,

收稿日期: 2025-01-20

基金项目: 河南省科技攻关项目 (232102230018)

第一作者简介: 田丰 (1968—), 男, 河南新乡人, 教授, 高级工程师, 主要从事电缆制造及材料方面的研究。

在 185 ℃ 下热压成片, 按测试要求制成所需的形状试样。

表 1 试验主要用料

| 原料名称             | 牌号      | 生产厂家                    |
|------------------|---------|-------------------------|
| AN 含量为 17% 的丁腈橡胶 | NBR1704 | 兰州石化                    |
| AN 含量为 27% 的丁腈橡胶 | NBR2707 | 兰州石化                    |
| AN 含量为 36% 的丁腈橡胶 | NBR3604 | 兰州石化                    |
| AN 含量为 42% 的丁腈橡胶 | NBR3606 | 兰州石化                    |
| 辛基苯酚甲醛树脂         | SP1045  | 北欧化工                    |
| PA12             | L1724K  | 德国 Evonik Industries AG |
| 过氧化二异丙苯          | DCP     | 万青化学                    |
| N,N- 间苯撑双马来酰亚胺   | HVA-2   | 美国联合碳化                  |
| 二硫化二苯并噻唑         | MBTS    | 市售                      |
| 磷酸三甲苯酯           | TCP     | 齐鲁石化                    |
| 邻苯二甲酸二辛酯         | DOP     | 金陵石化                    |
| 邻苯二甲酸二丁酯         | DBP     | 齐鲁石化                    |

### 1.3 试样测试

采用邵氏硬度计 (艾德堡 LX-A) 测试混合物邵氏 A 硬度; 采用电子万能拉力机 (MTS 中国公司 C45) 进行拉伸强度、断裂伸长率的测试, 但须将试样在 158 ℃ 空气热老化箱中放置 168h 后<sup>[7]</sup>再测试。混合物完成动态硫化后的硫化程度用混合物体积溶胀比  $S$  的倒数来表征,  $S$  越小, 其倒数越大, 表示混合弹性体的硫化程度越高<sup>[8]</sup>。通过试样在环己烷溶液中溶胀前、后的质量变化, 可以按式 (1) 得出混合物的溶胀比:

$$S = 1 + \frac{m_b - m_c}{m_c} \cdot \frac{\gamma_c}{\gamma_r} \quad (1)$$

式中:  $S$  为试样的溶胀比,  $m_b$  为试样溶胀后的质量,  $m_c$  为试样经溶胀干燥后的质量,  $\gamma_c$  为试样经溶胀干燥后的密度,  $\gamma_r$  为环己烷的密度。

## 2 结果与分析

### 2.1 不同种类硫化剂及份数对混合物交联程度的影响

为研究不同类别硫化剂及添加份数对弹性体 TPV 混合物动态硫化程度及力学性能的影响, 根据表 2 中各主要基料及添加助剂组分要求, 按本文 1.2 中试样制备方法, 每次分别选取① SP1045、② MBTS 及③ DCP+HVA-2 三种硫化剂中的一种, 与表 2 中其他主要试剂混合制得 6 个试样, 共 18 个试样进行测试。

从图 1 中可以看到, 弹性体混合物硫化程度随着硫化剂份数的增加而增大, DCP+HVA-2 对混合物硫化程度的提高较为明显。这可能是因为 DCP 硫化形成

的交联键较短, 动态硫化时形成的橡胶相易被剪切成较小的颗粒, 使得混合物在动态硫化过程中橡胶相与塑料相界面结合得更加紧密, 故强度较高; 同时, 激活后的 HAV-2 既可以使 NBR 生成硫化结构, 又可以与 PA12 产生化学结合<sup>[9]</sup>, 使得混合物力学性能及耐热性提高。图 2、图 3 中显示的混合物拉伸强度和断裂伸长率也印证了这一点。

表 2 硫化剂试验配方

| 基料和主要试剂     | 配方 1 | 配方 2 | 配方 3 | 配方 4 | 配方 5 | 配方 6 |
|-------------|------|------|------|------|------|------|
| AN-NBR      | 55   | 55   | 55   | 55   | 55   | 55   |
| PA12        | 45   | 45   | 45   | 45   | 45   | 45   |
| ① SP1045    | 1    | 2    | 3    | 4    | 5    | 6    |
| ② MBTS      | 1    | 2    | 3    | 4    | 5    | 6    |
| ③ DCP+HVA-2 | 1    | 2    | 3    | 4    | 5    | 6    |
| 1010        | 0.3  | 0.3  | 0.3  | 0.3  | 0.3  | 0.3  |
| ZnO         | 1.3  | 1.3  | 1.3  | 1.3  | 1.3  | 1.3  |
| 增塑剂         | 3.2  | 3.2  | 3.2  | 3.2  | 3.2  | 3.2  |

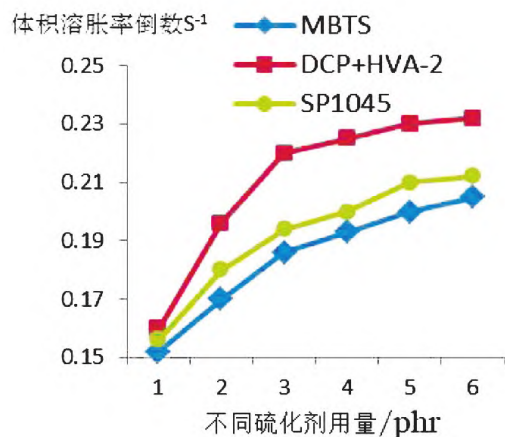


图 1 硫化剂对 TPV 溶胀率的影响

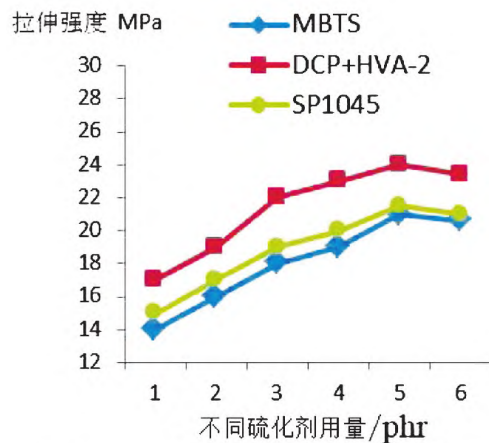


图 2 硫化剂对 TPV 拉伸强度的影响

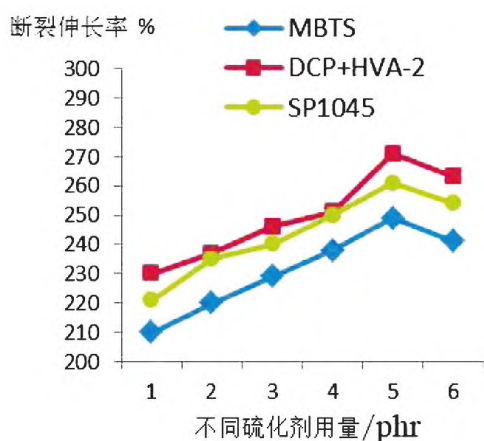


图3 硫化剂对TPV断裂伸长率的影响

从图1、图2和图3中还可看出,当硫化剂超过5份时,混合物力学性能明显下降,原因可能是硫化程度过大,混合物在动态硫化过程中的破碎效应减弱,从而使橡胶相粒径增大所致,力学性能下降。当硫化剂份数超过3份时,混合物硫化程度增大的趋势有所减缓,表明硫化剂超过3份时,再增加硫化剂份数对硫化程度的影响不大。且在硫化剂份数在3.5—4时,体积膨胀率倒数超过0.22,表明硫化程度已达到较高水平。考虑到硫化剂份数的增加会加大混料初期产生预硫化现象的可能,从而导致在大规模实际生产中造成挤出机挤出压力过大、加工困难的情况。因此综合以上分析,采用复合硫化剂DCP+HVA-2份数为3.5—4,此份数混合物的硫化程度及力学性能可满足要求,同时对材料的负面影响较小。

## 2.2 不同NBR品种及NBR/PA橡塑比对TPV混合物性能的影响

按本文1.2中试样制备方法,每次分别选取表3中丙烯腈含量不同的NBR(NBR1704、NBR2707、NBR3604及NBR3606)中的一种,与其他主要试剂混合制得6个试样,共24个试样进行测试。测试结果见图4及图5。

表3 NBR种类及NBR/PA橡塑比试验配方 份

| 基料和主要试剂   | 配方1 | 配方2 | 配方3 | 配方4 | 配方5 | 配方6 |
|-----------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| NBR1704   | 80  | 70  | 60  | 50  | 40  | 30  |
| NBR2707   | 80  | 70  | 60  | 50  | 40  | 30  |
| NBR3604   | 80  | 70  | 60  | 50  | 40  | 30  |
| NBR3606   | 80  | 70  | 60  | 50  | 40  | 30  |
| PA12      | 20  | 30  | 40  | 50  | 60  | 70  |
| DCP+HVA-2 | 3.6 | 3.6 | 3.6 | 3.6 | 3.6 | 3.6 |
| 1010      | 0.3 | 0.3 | 0.3 | 0.3 | 0.3 | 0.3 |
| ZnO       | 1.3 | 1.3 | 1.3 | 1.3 | 1.3 | 1.3 |
| 增塑剂       | 3.2 | 3.2 | 3.2 | 3.2 | 3.2 | 3.2 |

由图4及图5中可以看出,随着丙烯腈含量的增加,TPV混合物的拉伸强度、断裂伸长率却在增大。这是由于丙腈含量较大,极性较高,丙腈含量较大的NBR与PA12间的作用力较强,混合体系的橡胶相与塑料相界面的结合效果更好,因此TPV材料表现出优异的力学性能<sup>[10]</sup>。同时由于PA12本身具有很高的强度,随着PA12用量的增加,混合物PA塑料连续相的阻隔层加厚,也有助于TPV材料力学性能的提高。但由于PA12本身硬度较大,作为混合物中的塑料相,其比例较高会增加TPV硬度,降低TPV混合物的柔韧性;而丙腈含量较大的NBR3606门尼粘度过高,会增大混合物在挤出机中的加工难度,且从试验结果可看出使用NBR3606及增大PA12份数对混合物力学性能增加有限,故综合考虑选择NBR3604,将橡塑比中PA12的份数控制在36左右较为合适。

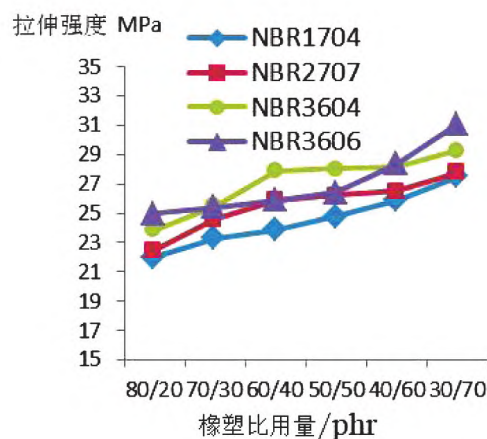


图4 NBR品种及橡塑比对TPV拉伸强度的影响

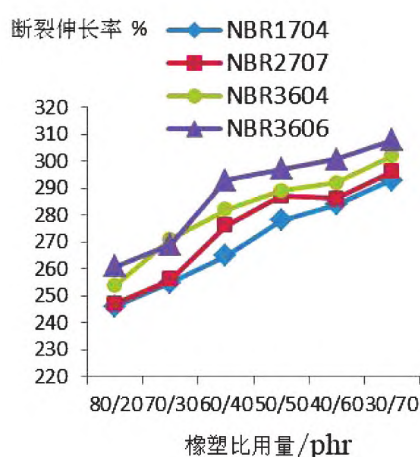


图5 NBR品种及橡塑比对TPV断裂伸长率的影响

## 2.3 增塑剂对TPV混合物性能的影响

每次分别选取表4中TCP、DOP、DBP中的一种,与其他主要试剂混合制得6个试样,以此来研究不同种类增塑剂及其添加份数对TPV混合物性能的影响。



试验结果见图 6 及图 7。

表 4 增塑剂试验配方 份

| 基料和主要试剂   | 配方 1 | 配方 2 | 配方 3 | 配方 4 | 配方 5 | 配方 6 |
|-----------|------|------|------|------|------|------|
| NBR3604   | 64   | 64   | 64   | 64   | 64   | 64   |
| PA12      | 36   | 36   | 36   | 36   | 36   | 36   |
| DCP+HVA-2 | 3.6  | 3.6  | 3.6  | 3.6  | 3.6  | 3.6  |
| 1010      | 0.3  | 0.3  | 0.3  | 0.3  | 0.3  | 0.3  |
| ZnO       | 1.3  | 1.3  | 1.3  | 1.3  | 1.3  | 1.3  |
| TCP       | 1    | 2    | 3    | 4    | 5    | 6    |
| DOP       | 1    | 2    | 3    | 4    | 5    | 6    |
| DBP       | 1    | 2    | 3    | 4    | 5    | 6    |

图 6 和图 7 中的试验结果表明，因为增塑剂的加入减缓了硫化速率，混合物交联密度下降，同时三种增塑剂的加入均有效降低了 TPV 混合物的硬度，并且随着增塑剂用量的增多，橡胶相形成的颗粒粒径减小，材料柔韧性及流动性持续提高<sup>[11]</sup>；同时，由于增塑剂削弱了橡胶链段之间的结合效果，使 TPV 材料的拉伸强度有所降低<sup>[12]</sup>。从试验结果可以看出，DOP 的作用效果优于其他二种增塑剂，且当 DOP 份数为 2.7 时，TPV 混合材料硬度及力学性能均能保持较好水平。

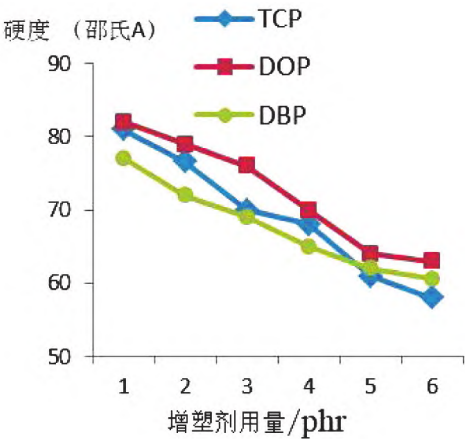


图 6 增塑剂对 TPV 混合物硬度的影响

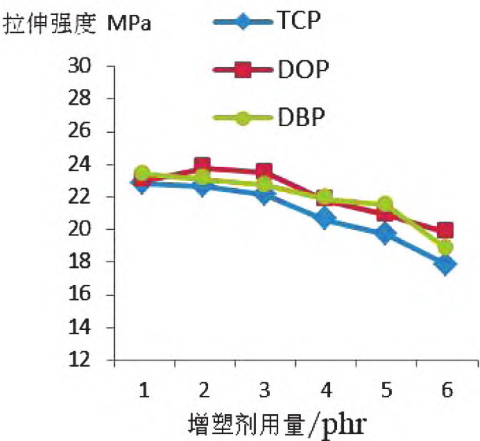


图 7 增塑剂对 TPV 混合物拉伸强度的影响

2.4 TPV 混合物老化性能

在以上试验结果基础上，初步确定混合物各主要组成成分及各组分用量，配方见表 5。

表 5 TPV 老化试验配方

| 主要添加剂   | 配比 / 份 |
|---------|--------|
| NBR3604 | 64     |
| PA12    | 36     |
| NBR3604 | 3.6    |
| 1010    | 0.3    |
| ZnO     | 1.3    |
| DOP     | 2.7    |

按照表 5 制备试样，测试弹性体混合物老化前及老化后的主要性能。结果见表 6。

表 6 TPV 老化试验前、后主要性能

| 试验项目      | 老化前  | 老化后  |
|-----------|------|------|
| 硬度 / 邵氏 A | 74   | 78   |
| 拉伸强度 /Mpa | 23.8 | 20.1 |
| 断裂伸长率 /%  | 296  | 278  |

老化试验结果表明，按表 5 配方制备的 TPV 弹性体经空气箱老化后，主要机械性能保持良好，能够保障用该绝缘材料制备的电缆在 125℃ 下正常工作。

3 结论

本文针对新能源汽车用电缆较为特殊的要求，以丙烯腈含量较高的 NBR3604 及 PA12 为电缆绝缘体基料，采用 DCP+HVA-2 复合硫化体系，运用动态硫化技术制备出适用于新能源汽车电缆的 AN-NBR/PA12 热塑性弹性体 TPV 绝缘料。通过相关试验，研究了不同丙烯腈含量、各种硫化体系及增塑剂等主要助剂对该类 TPV 材料性能的影响并确定了基本材料配方。经老化试验测试，该 TPV 材料达到 125℃ 的耐温等级，并且力学性能及柔韧性也符合相关要求。此项研究为新能源汽车用电缆研制提供了一定的理论支撑及技术方案，也可为更高耐温等级同类电缆的开发提供借鉴。

参考文献:

[1] 李雪雨,宋万诚,王经逸,等. 动态硫化热塑性弹性体研究进展[J]. 橡胶工业, 2021,44(5):407-411.

[2] 汤琦,孙聚杰,刘雅焯,等. 动态硫化工艺对丁基橡胶/聚丙烯热塑性硫化胶性能的影响[J]. 合成橡胶工业,2020, 43(5):392-396.

[3] 王超. 过氧化物动态硫化三元乙丙橡胶/聚丙烯的动力学行

- 为[J]. 弹性体, 2022, 32(1):16–21.
- [4] 刘苏苏, 王晓亮, 刘广永, 等. 硅酮粉对 EPDM 硫化动力学影响的研究[J]. 世界橡胶工业, 2015, 42 (6): 1–5.
- [5] 张红梅, De Risi F R, Noordermeer J W M. 交联剂 1,2- 聚丁二烯在三元乙丙橡胶 / 聚丙烯热塑性硫化胶中的作用[J]. 合成橡胶工业, 2005(3):66–70.
- [6] 吴崇刚, 朱玉俊, 孙亚娟, 等. 热塑性弹性体的反应挤出动态硫化[J]. 合成橡胶工业, 2000(5):270–274.
- [7] 刘燕克, 许淑贞. 热塑性弹性体动态硫化过程及其表征[J]. 化学工程师, 1990(1):4–7.
- [8] 崔永岩, 朱晓蒙, 杨翰, 等. 丙烯腈 – 丁二烯 – 苯乙烯 / 甲基乙烯基硅橡胶共混体系的动态硫化及性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2018, 34(11):74–78
- [9] Zvetkov V L. Comparative DSC kinetics of the reaction of DGEBA with aromatic diamines[J]. Polymer, 2001, 42:6687–6697.
- [10] 陈尔凡, 韩云凤, 邓雯雯, 等. 动态硫化热塑性弹性体的研究进展[J]. 高分子材料科学与工程, 2011, 27(3):171–174.
- [11] HONG I K, LEE S. Cure kinetics and modeling the reaction of silicone rubber[J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2013, 19:42–47.
- [12] 陈焕江, 史新妍, 关迎东, 等. TPU/EVM 动态硫化共混物的流变性能[J]. 橡胶工业, 2009, 56(4):216–219.

## Development of Heat-resistant TPV Cable Insulation Material for New Energy Vehicles

TIAN Feng<sup>1,2</sup>, BAI Zhiqiang<sup>1,2</sup>, WAN Liujie<sup>1,2</sup>, MAO Xiaodan<sup>3</sup>

( 1. College of cable engineering, Henan Institute of Technology, Xinxiang 453003, China;

2. Henan Provincial Key Laboratory of Cable Structure and Material, Xinxiang 453003, China;

3. Henan Shenghua Cable Co., Ltd, Xinxiang 453003, China )

**Abstract:** Using NBR with high acrylonitrile and nylon 12 as base materials, TPV insulation materials with a temperature resistance of 125 °C for new energy vehicles were prepared by dynamic vulcanization method. Through experimental design and related research, DCP+HVA-2 was selected as the composite vulcanization system, and the appropriate rubber to plastic ratio of NBR/PA12 was determined to improve the crosslinking degree, temperature resistance level, and mechanical properties of TPV mixture. DOP was used as a plasticizer to improve the softness and flow ability of TPV material, and the material formula was determined based on this. The thermal aging test of the prepared TPV material shows that the TPV insulation material can meet the requirements of cables for new energy vehicles.

**Key words:** dynamic vulcanization; TPV; sulfurization system; rubber to plastic ratio

( 责任编辑 王 磊 )