

助交联剂对硫化剂 BIBP 硫化氯化聚乙烯 电缆护套性能的影响

龚毅生¹, 熊 康², 刘运春³

(1. 桂林国际电线电缆集团有限责任公司, 广西 桂林 541004; 2. 惠州美林电线电缆有限公司, 广东 惠州 516123;
3. 华南理工大学 材料科学与工程学院, 广东 广州 510640)

摘要:研究助交联剂 TAIC 和 HVA-2 对硫化剂 BIBP 硫化氯化聚乙烯(CPE)电缆护套性能的影响。结果表明:加入助交联剂的 CPE 胶料 t_{10} 和 t_{90} 缩短, 硫化胶的表观交联密度和剪切储能模量增大;与助交联剂 TAIC 相比, 助交联剂 HVA-2 会降低胶料的焦烧安全性, 提高硫化胶的物理性能和耐热老化性能;采用硫化剂 BIBP 和助交联剂 HVA-2 硫化的 CPE 电缆护套性能达到国家标准要求。

关键词:氯化聚乙烯;助交联剂;硫化;电缆护套

中图分类号: TQ330.38⁺5; TQ333.92 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-890X(2014)08-0471-05

氯化聚乙烯(CPE)是聚乙烯与氯气通过取代反应制得的一种改性聚合物,具有优异的耐热氧化性、耐气候性、耐臭氧性、耐油性、阻燃性、抗电晕性和加工性能以及良好的抗撕裂、耐磨和耐屈挠等物理性能^[1]。

国际电工委员会成员国因产品标准的不断提升和修正,现在广泛使用 CPE 作为主体材料,由于 CPE 分子链中不含双键,因此普通硫黄硫化体系不能对其进行有效硫化。目前常用的硫化体系主要有:有机过氧化物、硫脲和噻唑衍生物三个体系^[2-4]。大部分橡胶电缆生产厂家使用过氧化物作为 CPE 的硫化剂,其硫化速度较快,产品物理性能好,压缩永久变形小。在所有的过氧化物中,使用最广泛、最安全的是过氧化二异丙苯(DCP)和 1,3-双(叔丁过氧异丙基)苯(BIBP)。由于 DCP 在硫化过程中会产生大量恶臭物,导致制品与环境均有恶臭味,目前其应用已明显减少。近年来 BIBP 的应用得到了快速增长,有取代 DCP 的趋势^[5],但其在过氧化物硫化过程中,因大分子发生侧链交联和主链断裂导致硫化胶的物理性能有所下降。添加具有官能团的助交联剂可抑制大分子断链和歧化终止等不利于交联的副反应发

生,并提高共交联性。

本工作以 BIBP 为硫化剂,研究 N,N'-间亚苯基双马来酰亚胺(HVA-2)和三烯丙基异氰脲酸酯(TAIC)两种助交联剂对 CPE 电缆护套性能的影响。

1 实验

1.1 主要原材料

CPE,牌号 135A,山东潍坊亚星化学股份有限公司产品;炭黑 N330,美国卡博特公司产品;轻质氧化镁,辽宁营口仁恒镁业有限公司产品;硬脂酸钙,广州天金化工有限公司产品;超微细滑石粉,广西桂林龙胜日升超细滑石粉有限公司产品;增塑剂 DOA,广州金昌盛科技有限公司产品;硫化剂 BIBP,湖南以翔科技有限公司产品;助交联剂 TAIC,浏阳市有机化工有限公司产品;助交联剂 HVA-2,余姚市松可塑化有限公司产品。

1.2 基本配方

CPE 100,炭黑 N330 25,超微细滑石粉 100,轻质氧化镁 5,硬脂酸钙 1,增塑剂 DOA 25,硫化剂 BIBP 2,助交联剂 变品种、变量。

1.3 试验设备和仪器

XK-168 型两辊开炼机,东莞利拿机械实业有限公司产品;KSH R100 型平板硫化机,东莞市科盛实业有限公司产品;RPA2000 型橡胶加工分

作者简介:龚毅生(1966—),男,广西临桂人,桂林国际电线电缆集团有限责任公司工程师,学士,主要从事橡胶套电缆的生产和研制工作。

析仪(RPA),美国阿尔法科技有限公司产品;GT-M2000 型橡胶无转子硫化仪和 GT-7017-NL 型老化试验机,中国台湾高铁检测仪器有限公司产品;UT-2060 型万能材料试验机,中国台湾优肯科技股份有限公司产品。

1.4 试样制备

调节开炼机辊距约至 1 mm,将粉状 CPE 置于开炼机上薄通,塑炼包辊后增大辊距至 3 mm 左右,依次加入小料,待小料全部吃尽后将补强剂、填充剂和软化剂分批加入,混炼 5 min 左右后依次加入助交联剂和硫化剂 BIBP,混匀后调节辊距至 1 mm,薄通 5 次,下片冷却,停放 24 h 后进行返炼出片。胶料在平板硫化机上硫化,硫化条件为 170 ℃/20 MPa×*t*₉₀。

1.5 测试分析

(1)硫化特性:按 GB/T 16584—1996《橡胶用无转子硫化仪测定硫化特性》进行测定,测试温度为 150 ℃。

(2)表观交联密度(*V_r*):称取质量约为 1 g 的硫化胶试样,将试样放入甲苯中进行充分溶胀(48 h)后取出,迅速用滤纸将其表面上的甲苯擦干后称其质量,*V_r* 的计算公式如下:

$$V_r = \frac{1}{1 + (\frac{m_2}{m_1} - 1) \frac{\rho_r}{\alpha \rho_s}}$$

式中 *m*₁——溶胀前试样质量;
*m*₂——溶胀后试样质量;
*ρ*_s——溶剂密度;
*ρ*_r——生胶密度;
α——生胶质量分数。

(3)RPA 分析:对硫化胶进行应变扫描,测试温度为 60 ℃,频率为 1 Hz。

(4)物理性能:邵尔 A 型硬度按 GB/T

531.1—2008《硫化橡胶或热塑性橡胶 压入硬度试验方法 第 1 部分:邵氏硬度计法(邵尔硬度)》进行测定;拉伸性能按 GB/T 528—2009《硫化橡胶或热塑性橡胶 拉伸应力应变性能的测定》进行测定;耐热老化性能按 GB/T 3512—2001《硫化橡胶或热塑性橡胶 热空气加速老化和耐热试验》进行测定,老化条件为 100 ℃×24 h。

2 结果与讨论

2.1 硫化特性

助交联剂对 CPE 胶料硫化特性的影响如表 1 所示。

从表 1 可以看出,在过氧化物硫化体系中,加入助交联剂 TAIC 的胶料 *t*₁₀ 和 *t*₉₀ 缩短,助交联剂产生明显的促进交联效应,且随着 TAIC 用量的增大,交联效率不断提高,当 TAIC 用量为 2 和 3 份时交联效率陡增。这可能是由于在硫化反应阶段,TAIC 分子会自身发生环化聚合,并与橡胶分子接枝而消耗部分橡胶分子自由基,这些自由基在未加助交联剂时本应产生正常的化学交联,且随着 TAIC 用量的增大,烯丙基的双键与橡胶发生交联反应而占主导地位,形成活性剂桥键,从而大大提高了交联效率^[6],TAIC 用量越大,所能产生的活性剂桥键越多,硫化程度增强。加入助交联剂 HVA-2 的胶料 *t*₁₀ 明显缩短,*t*₉₀ 缩短。这是由于 HVA-2 在 CPE 硫化过程中有效地降低了硫化反应表观活化能,提高了反应速率常数^[7],与 TAIC 相比,HVA-2 对 CPE 胶料硫化速率的提高幅度更大,但焦烧安全性降低。这表明添加助交联剂 HVA-2 和 TAIC 均提高了胶料的硫化速率,有利于硫化,但添加 HVA-2 会降低胶料的焦烧安全性。

表 1 助交联剂对 CPE 胶料硫化特性的影响

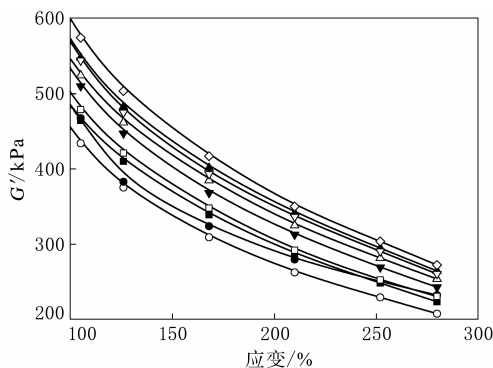
项 目	空白	TAIC 用量/份				HVA-2 用量/份			
		1	2	3	4	1	2	3	4
<i>M_L</i> /(dN·m)	1.55	1.51	1.53	1.58	1.58	1.91	1.98	2.10	2.16
<i>M_H</i> /(dN·m)	12.27	17.88	18.24	22.41	23.27	17.61	19.33	19.88	21.00
<i>M_H</i> − <i>M_L</i> /(dN·m)	10.72	16.37	17.10	20.83	21.69	15.70	17.35	17.78	18.84
<i>t</i> ₁₀ /min	1.38	1.18	1.20	1.17	1.19	0.50	0.47	0.44	0.40
<i>t</i> ₉₀ /min	17.2	15.5	15.3	14.5	14.3	14.8	14.6	13.8	13.5

2.2 表观交联密度 V_r

未加助交联剂的 CPE 硫化胶 V_r 为 0.175; 加入 1, 2, 3 和 4 份助交联剂 HVA-2 的 CPE 硫化胶 V_r 分别为 0.209, 0.215, 0.217 和 0.220; 加入 1, 2, 3 和 4 份助交联剂 TAIC 的 CPE 硫化胶 V_r 分别为 0.211, 0.214, 0.224 和 0.233。可以看出, 随着助交联剂 HVA-2 和 TAIC 用量的增大, CPE 硫化胶的 V_r 逐渐增大, 与胶料硫化特性得出的交联程度结果一致。

2.3 RPA 分析

采用 RPA 对硫化胶进行应变扫描测试, 结果如图 1 所示, 图中 G' 为剪切储能模量。



○—空白; HVA-2 用量/份: ●—1, △—2, ▲—3, ◇—4;
TAIC 用量/份: ■—1, □—2, ▼—3, ▽—4。

图 1 助交联剂对 CPE 硫化胶 G' -应变曲线的影响

从图 1 可以看出, 随着应变的增大, 填料网络结构受到破坏, 硫化胶的 G' 逐渐减小, 同填料组分硫化胶的 G' 在一定程度上反映了化学交联程度。加入助交联剂的硫化胶 G' 均大于未加助交联剂硫化胶, 且用量越大, G' 越大, 反映了化学交联程度随着助交联剂的加入而增大, 且趋势与硫化特性和 V_r 结果一致。

2.4 物理性能

助交联剂对 CPE 硫化胶物理性能的影响如图 2~6 所示。

从图 2 和 3 可以看出, 随着助交联剂 TAIC 和 HVA-2 用量的增大, 硫化胶的硬度和 100% 定伸应力均逐渐增大, 且 HVA-2 的增幅大于 TAIC, 这可能是因为 HVA-2 会产生局部浓度高的相分离区域。由于使用的过氧化物也呈极性, 所形成的不均衡量的自由基也很可能在活性助剂区域内同样被分割, 促使从自由基加成反应产生热

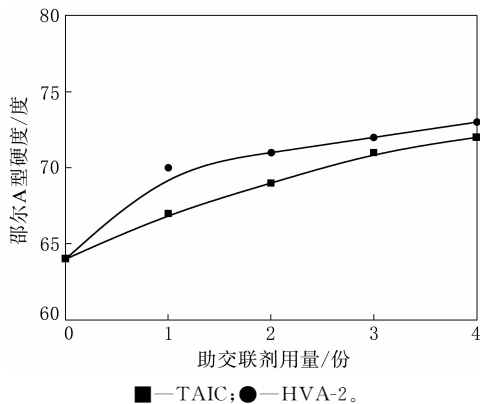


图 2 助交联剂对 CPE 硫化胶邵尔 A 型硬度的影响

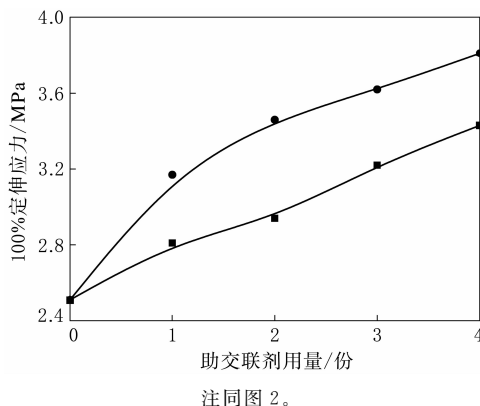


图 3 助交联剂对 CPE 硫化胶 100%定伸应力的影响

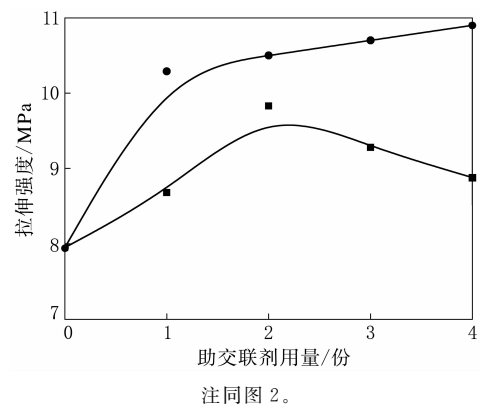


图 4 助交联剂对 CPE 硫化胶拉伸强度的影响

固性的填料状粒子。如果接枝到聚合链上, 其作用可能类似于添加高模量的补强填料。

从图 4 可以看出: 随着助交联剂 TAIC 用量的增大, 硫化胶的拉伸强度先增大后减小, 这是因为随着 TAIC 用量的增大, 硫化胶的交联网络越来越强, 拉伸强度在一定范围内提高, 但过高的交联网络结构对拉伸强度也会产生不利影响, 不利于应力的分散; 当 TAIC 用量为 2 份时, 硫化胶的

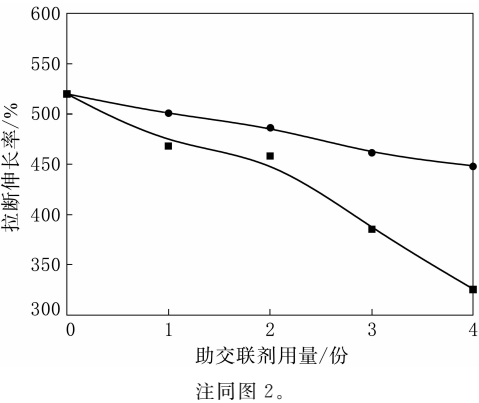


图 5 助交联剂对 CPE 硫化胶拉断伸长率的影响

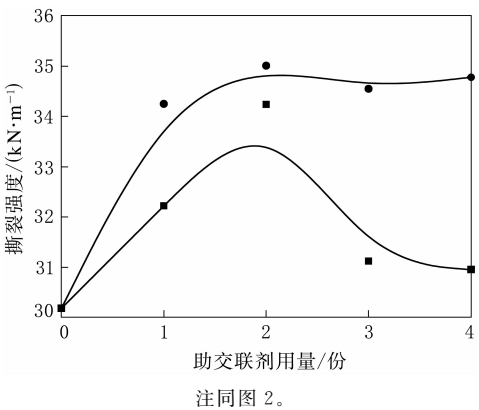


图 6 助交联剂对 CPE 硫化胶撕裂强度的影响

拉伸强度达到 9.83 MPa。随着助交联剂 HVA-2 用量的增大,硫化胶的拉伸强度逐渐增大,当 HVA-2 用量为 1 份时,拉伸强度已提高到 10.29 MPa,继续增大助交联剂用量,拉伸强度略有增大。

从图 5 可以看出,随着助交联剂用量的增大,硫化胶的拉断伸长率减小,这是由于助交联剂的加入使硫化胶的交联密度和交联网络结构明显提高,导致分子运动能力减弱,且 TAIC 相比 HVA-2 下降得更快,在其用量超过 2 份后拉断伸长率下降明显。

从图 6 可以看出,随着助交联剂用量的增大,硫化胶的撕裂强度变化趋势与拉伸强度基本一致。综合比较,助交联剂 HVA-2 能赋予 CPE 硫化胶更好的物理性能。

2.5 耐热老化性能

助交联剂对 CPE 硫化胶耐热老化性能的影响如表 2 所示。

从表 2 可以看出,在过氧化物硫化体系中,加入助交联剂 HVA-2 的硫化胶拉伸强度变化率和拉断伸长率变化率相对均较小,耐热老化性能较优。这可能是由于硫化胶交联网络结构中存在

表 2 助交联剂对 CPE 硫化胶耐热老化性能的影响

项 目	空白	TAIC 用量/份				HVA-2 用量/份			
		1	2	3	4	1	2	3	4
邵尔 A 型硬度变化/度	+5	+6	+5	+5	+4	+4	+4	+3	+2
拉伸强度变化率/%	+17	+30	+33	+28	+25	+20	+15	+12	+6
拉断伸长率变化率/%	-10	-14	-12	-13	-10	-4	-5	-4	-2

HVA-2 的酰亚胺杂环和苯环等耐热性良好的基团^[8],从而在一定程度上改善了 CPE 硫化胶的耐热老化性能。

2.6 成品性能

通过分析助交联剂 TAIC 和 HVA-2 用量对 CPE 胶料性能的影响,可以看出,当 HVA-2 用量为 2 份时,CPE 硫化胶的拉伸强度、拉断伸长率和耐热老化性能均可满足电缆护套的要求,因此设计以下配方制备电缆护套。

试验配方为:CPE 100,炭黑 N660 25,无机填料 125,氧化镁 5,硬脂酸钙 1,油 17,阻燃剂 10,石蜡 1.3,硫化剂 BIBP 2,助交联剂 HVA-2 2。胶料在开炼机上混炼后在平板硫

化机上硫化,硫化条件为 170 ℃×10 min,测得 CPE 电缆护套性能如表 3 所示。

从表 3 可以看出,采用硫化剂 BIBP 和助交联剂 HVA-2 硫化的 CPE 电缆护套性能达到指标要求。

3 结论

(1)在硫化剂 BIBP 硫化 CPE 电缆护套胶料中加入助交联剂 TAIC 或 HVA-2 均能显著提高硫化效率,增强交联网络结构,但 HVA-2 会降低胶料的焦烧安全性。

(2)加入助交联剂 TAIC 或 HVA-2 的 CPE 硫化胶的V_r和G'增大,且随着助交联剂用量的

表 3 CPE 电缆护套的性能

项 目	测试结果	指标 ¹⁾
邵尔 A 型硬度/度	80	
拉伸强度/MPa	10.85	>10
拉断伸长率/%	468	>300
70℃×240 h 热空气老化后		
邵尔 A 型硬度/度	84	
拉伸强度/MPa	10.59	
拉断伸长率/%	412	>250
100℃×24 h 浸矿物油后		
拉伸强度变化率/%	+13.5	±40
拉断伸长率变化率/%	+21.4	±40
热延伸试验		
负荷下最大伸长率/%	92	<175
负荷后最大伸长率/%	21	<25
低温(−35℃)弯曲试验	无断裂	无断裂
低温(−35℃)拉伸试验		
伸长率/%	65	>30

注:1)GB/T 5013.1—2008《额定电压 450/750V 及以下橡皮绝缘电缆 第 1 部分:一般要求》。

增大而逐渐增大。

(3)与助交联剂 TAIC 相比,助交联剂 HVA-2 能赋予 CPE 硫化胶更好的物理性能和耐热老

化性能。

(4)采用硫化剂 BIBP 和助交联剂 HVA-2 硫化的 CPE 电缆护套性能达到国家标准要求。

参考文献:

[1] 于清溪. 橡胶原材料手册[M]. 北京:化学工业出版社,1996.
[2] 林浩. 氯化聚乙烯及其硫化体系的研究[J]. 新疆石油学院学报,1999,1(11):18-23.
[3] 黄明璐,唐伟,虢湘判. 橡胶型氯化聚乙烯硫化体系的研究[J]. 特种橡胶制品,2007,28(6):30-33.
[4] 聂军,王声媛,田萌,等. CM 噻二唑硫化体系的研究[J]. 特种橡胶制品,2005,26(3):6-11.
[5] 杨春丽. 电缆氯化聚乙烯橡皮护套的 BIBP 硫化体系试验研究[J]. 煤矿安全,2012,43(8):48-49.
[6] 苏志忠,陈朝晖,王迪珍. 助交联剂 TAC 和 TAIC 对 EPDM 过氧化物硫化的影响[J]. 橡胶工业,2000,47(10):594-597.
[7] 罗东山,周篷,范洪,等. N,N'-间苯基双马来酰亚胺对 EPDM 交联及网状结构的影响[J]. 合成橡胶工业,1997,20(6):350-352.
[8] 李垂祥,杜爱华,陈红,等. 助交联剂对 CM 胶料性能的影响[J]. 橡胶工业,2007,54(7):412-414.

收稿日期:2014-02-23

Effect of Auxiliary Crosslinking Agents on Properties of BIBP Cured CPE Cable Jacket

GONG Yi-sheng¹, XIONG Kang², LIU Yun-chun³

[1. Guilin International Electric Wire & Cable Group Co., Ltd, Guilin 541004, China; 2. Mainland Electric Wire & Cable (Huizhou) Co., Ltd, Huizhou 516123, China; 3. South China University of Technology, Guangzhou 510640, China]

Abstract: The effects of auxiliary crosslinking agents TAIC and HVA-2 on the properties of curing agent BIBP cured CPE cable jacket were investigated. The results showed that, by adding the auxiliary crosslinking agents, the t_{10} and t_{90} of CPE compound were reduced, and the apparent crosslink density and shear storage modulus of the vulcanizates increased. Compared to TAIC, the scorch safety of the compound with HVA-2 decreased, and the physical properties and thermal aging property of the vulcanizates were improved. The performance of CPE cable jacket cured with BIBP and HVA-2 met the requirements of national standards.

Key words: CPE; auxiliary crosslinking agent; cure; cable jacket

一种轻质耐磨鞋底及跑鞋

中图分类号: TS943.714 文献标志码: D

由福建鸿星尔克体育用品有限公司申请的专利(公开号 CN 102948956A, 公开日期 2013-03-06)“一种轻质耐磨鞋底及跑鞋”, 涉及的轻质耐磨鞋底的中底和外底由乙烯-乙酸乙烯酯橡胶(EVA)制成, 外底在与后脚跟对应的部位设有后脚跟外侧橡胶区, 外底在与前脚掌对应的部位设

有前脚掌内侧橡胶区, 后脚跟外侧橡胶区和前脚掌内侧橡胶区之间为中足 EVA 区。橡胶区内的橡胶为布基橡胶, 橡胶区的表面设有若干止滑凸起, 还可设线槽, 线槽的宽度自中心向外围逐渐变大; 中足 EVA 区的表面设有至少 1 条中足线槽。该轻质耐磨鞋底及跑鞋既有普通 EVA 鞋底所具有的轻质缓震等优点, 又有良好的耐磨止滑性能。

(本刊编辑部 赵 敏)