无机功能性改性填料 HFR-3000 对氯化聚乙烯橡胶性能的影响

龚毅生[1],林 兴[2],蒋智杰[2],丁剑平[2],刘运春[2*]

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

摘要:研究无机功能性改性填料 HFR-3000 对氯化聚乙烯(CPE)橡胶性能的影响。试验结果表明:与其他常用填料填充 CPE 胶料相比,HFR-3000 填充 CPE 胶料加工性能好,硫化速率快,综合物理性能和电学性能较好,可以取代常用填料用于 CPE;经硅烷偶联剂 KH-570 改性后的 HFR-3000 填充 CPE 具有更好的综合性能。

关键词:无机功能性改性填料;偶联剂改性;氯化聚乙烯;物理性能;电学性能

中图分类号:TQ333.92;TQ330.38+3 **文献标志码**:A **文章编号**:1000-890X(2015)03-0158-05

氯化聚乙烯(CPE)是由聚乙烯经氯化制得的含氯聚合物,不仅具有抗撕裂、耐磨、耐屈挠等优异的物理性能,同时还具有良好的耐热氧老化、耐天候、耐臭氧、耐油、阻燃、抗电晕和加工工艺性能,在电线电缆、阻燃输送带、胶管等制品中应用广泛[1]。

当前,随着对橡胶制品性能要求的不断提高,如何开发多功能、环保、低成本无机填料成为研究热点。无机功能性改性填料 HFR-3000 作为一种多功能新型材料,凭借优异功能及零碳环保特点,可以完全取代橡胶制品中的白炭黑并部分替代炭黑,减小炭黑用量,降低生产成本。关于 HFR-3000 在轮胎胎肩垫胶、天然橡胶共混胶中的应用已有研究[2-3]。

本工作研究 HFR-3000 对 CPE 性能的影响,并与常用填料进行对比,以期对 HFR-3000 的应用开发奠定一定理论基础。

1 实验

1.1 主要原材料

CPE,牌号 135B,山东潍坊亚星化学股份有限公司产品;炭黑 N660,美国卡博特化工有限公司产品;无机功能性改性填料 HFR-3000,平均粒径 2 μm,广东清远连州市华丰化工有限公司产品;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;防老剂 RD,江苏省海安石油化工厂产品;52# 石蜡,广州江盐化工有限公司产品;70# 氯化石蜡、增塑剂 DOA 和硅烷偶联剂 KH-570,广州金昌盛科技有限公司产品;三氧化二锑,东莞市鼎畅化工产品有限公司产品;交联剂 BIBP,阿克苏诺贝尔公司产品;助交联剂 TAIC,浏阳市有机化工有限公司产品。

1.2 试验配方

CPE 100,轻质氧化镁 5,硬脂酸钙 1,防老剂 RD 1,增塑剂 DOA 17,52# 石蜡 1.3,70# 氯化石蜡 3.3,三氧化二锑 6.7,交联剂 BIBP 4,助交联剂 TAIC 2,填料 变品种、变量。

1.3 主要设备与仪器

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;GT-M2000 型橡胶无转子硫化仪,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;LX-A 型邵氏橡胶硬度计,上海六菱仪器厂产品;RPA2000 型橡胶加工分析仪,美国阿尔法科技股份有限公司产品;KEITHLE 8009 型电阻率测试盒,美国吉时利公司产品;XL-30FEG 型扫描电子显微镜(SEM),荷兰飞利

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,主要从事橡套电缆的研制和生产工作。

* 通信联系人

浦公司产品。

1.4　试样制备

将粉状 CPE 塑化成片，调节开炼机辊距至约 1 mm，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，待小料全部吃尽后分批加入填充剂和软化剂，混炼 5 min 左右，依次加入助交联剂 TAIC 和交联剂 BIBP，混匀后调节辊距至 1 mm，薄通 5 次，下片冷却，停放 24 h 后返炼出片。

胶料在平板硫化机上硫化，硫化条件为 160 ℃/20 MPa×t_{90}。

1.5　测试分析

1.5.1　硫化特性

胶料硫化特性按 GB/T 16584—1996《橡胶用无转子硫化仪测定硫化特性》进行测定，硫化温度为 175 ℃。

1.5.2　动态力学性能

混炼胶动态力学性能采用橡胶加工分析仪测定，试验条件：温度　60 ℃，频率　1 Hz，应变(ε)范围　0.05°～10°。

1.5.3　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；拉伸性能和撕裂强度分别按 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》和 GB/T 529—2008《硫化橡胶或热塑性橡胶撕裂强度的测定(裤形、直角形和新月形试样)》进行测定，拉伸速率为 500 mm·min^{-1}，撕裂强度测试采用直角形试样。

1.5.4　电学性能

电学性能按 GB/T 2951—2008《电缆和光缆绝缘和护套材料通用试验方法》进行测定。

1.5.5　SEM 分析

将试样在液氮中进行脆性断裂及断面喷金处理后，用 SEM 观察断面微观结构。

2　结果与讨论

2.1　填料品种的影响

2.1.1　硫化特性

填料品种对 CPE 胶料硫化特性的影响如表 1 所示。

从表 1 可以看出，HFR-3000 和炭黑胶料的 M_L 均较小，白炭黑胶料的 M_L 最大，其他填料大致相当，M_L 较小有利于加工，表明胶料流动性好，且可减小增塑剂用量。白炭黑胶料的 t_{10} 和 t_{90} 均最短，这是由于 CPE 分子链中的极性氯原子与白炭黑表面的硅醇基团可以通过化学作用产生附加交联[4]，此外，白炭黑在橡胶基体中不易分散，加工时生热量大，也会缩短硫化时间[5]。与其他填料填充胶料相比，HFR-3000 胶料的 M_L 最小，t_{10} 与其他填料填充胶料相近，t_{90} 较短，说明 HFR-3000 填充 CPE 胶料的粘度较低，加工安全性好，硫化速度快，即 HFR-3000 填充 CPE 胶料的加工、硫化性能优于一般填料填充 CPE 胶料。

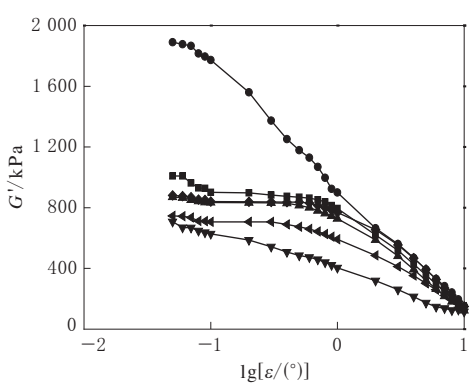
表 1　填料品种对 CPE 胶料硫化特性的影响

项　目	填料品种					
	炭黑	白炭黑	高岭土	滑石粉	碳酸钙	HFR-3000
M_L/(dN·m)	1.28	9.80	1.70	1.59	1.36	1.14
M_H/(dN·m)	19.30	44.14	21.22	17.06	20.86	14.67
t_{10}/min	1.14	0.68	1.05	0.80	1.07	1.05
t_{90}/min	12.21	9.50	10.16	10.54	10.32	9.58

注：填料用量为 50 份。

2.1.2　动态力学性能

填料品种对 CPE 混炼胶动态力学性能的影响如图 1 所示，图中 G' 为剪切储能模量。



填料(用量为 50 份)品种：■—炭黑；●—白炭黑；▲—高岭土；▼—滑石粉；◆—碳酸钙；◀—HFR-3000。

图 1　填料品种对 CPE 混炼胶 G'-lgε 曲线的影响

从图 1 可以看出，随着 ε 的增大，不同填料填充 CPE 胶料的 G' 均出现非线性下降，且降幅越来越大，此即 Payne 效应，可用以表征填料在橡胶

中的分散情况。Payne 效应与填料网络密切相关，橡胶添加填料后会有一部分被填料包覆形成包覆胶，这部分包覆胶与母体隔离，相当于已经丧失弹性，起填料作用，从而提高了填料的有效体积。随着 ε 的增大，填料网络被逐步打破，包覆胶被释放恢复弹性，填料有效体积降低，与填料相比，橡胶的弹性模量更小，故胶料的 G' 下降。ε 越大，填料网络破坏程度越大。

从图 1 还可以看出：白炭黑胶料的 Payne 效应比其他填料填充胶料更明显，这是由于白炭黑为极性且白炭黑粒子之间能形成氢键的缘故，这造就了其形成强烈填料网络的能力；HFR-3000 胶料的 Payne 效应稍大于滑石粉胶料，低于大部分填料填充胶料，说明 HFR-3000 在胶料中形成的填料网络少，在胶料中的分散性好。

2.1.3 物理性能

填料品种对 CPE 硫化胶物理性能的影响如表 2 所示。

表 2 填料品种对 CPE 硫化胶物理性能的影响

项目	填料品种					
	炭黑	白炭黑	高岭土	滑石粉	碳酸钙	HFR-3000
邵尔 A 型硬度/度	75	82	71	70	65	62
100%定伸应力/MPa	3.07	2.62	2.18	2.13	1.89	1.86
300%定伸应力/MPa	13.27	5.56	4.07	3.40	3.11	2.77
拉伸强度/MPa	17.82	20.93	13.03	10.36	12.47	16.38
拉断伸长率/%	386	608	484	444	469	658
撕裂强度/(kN·m^{-1})	36	42	26	21	20	27

注：同表 1。

从表 2 可以看出：HFR-3000 和碳酸钙胶料的邵尔 A 型硬度较小，白炭黑胶料硬度较大；HFR-3000 胶料的拉伸强度和撕裂强度逊于白炭黑和炭黑胶料，但优于滑石粉、碳酸钙和高岭土胶料；HFR-3000 胶料的拉断伸长率最大，白炭黑胶料次之。综上所述，HFR-3000 填充 CPE 硫化胶物理性能较优，有望完全或部分替代炭黑和白炭黑，且 HFR-3000 矿源丰富，填充可起到增大体积、降低成本、补强、改善加工工艺性能的作用[6]。

2.1.4 电学性能

在填充量为 50 份时，炭黑、白炭黑、高岭土、滑石粉、碳酸钙和 HFR-3000 填充 CPE 硫化胶的表面电阻率分别为 0.035×10^{13}，6.02×10^{13}，1.23×10^{13}，4.05×10^{13}，3.68×10^{13} 和 3.36×10^{13} Ω，可以看出，炭黑填充 CPE 硫化胶的绝缘性能较差，这是由于炭黑具有一定的导电性，大量填充会在复合材料中形成导电通路。其他填料填充 CPE 硫化胶的表面电阻率在同一水平上，即 HFR-3000 填充 CPE 硫化胶的绝缘性能与其他填料填充 CPE 硫化胶相当，优于炭黑胶料。

2.2 HFR-3000 用量的影响

2.2.1 硫化特性

HFR-3000 用量对 CPE 胶料硫化特性的影响如表 3 所示。

从表 3 可以看出：随着 HFR-3000 用量的增大，胶料的 M_L 增大，这是因为作为无机填料的 HFR-3000 会降低胶料的流动性；M_H 增大，是由于 HFR-3000 的加入提高了硫化胶的模量，这也可从 HFR-3000 填充 CPE 硫化胶 100%定伸应力随 HFR-3000 用量的增大而增大看出（见表 4）。在硫化时间方面，随着 HFR-3000 用量的增大，胶料的 t_{10} 和 t_{90} 延长，这是由于 HFR-3000 呈弱酸性，会消耗过氧化物硫化过程中产生的自由基，导致硫化速率下降，但对胶料的加工时间影响不显著，反而使加工安全性提高[7]。

表 3 HFR-3000 用量对 CPE 胶料硫化特性的影响

项目	HFR-3000 用量/份					
	0	25	50	75	100	125
M_L/(dN·m)	0.89	1.06	1.14	2.80	3.86	4.30
M_H/(dN·m)	10.13	11.64	14.67	21.68	30.57	35.07
M_H-M_L/(dN·m)	9.24	10.58	13.53	18.88	26.71	30.77
t_{10}/min	0.83	0.96	1.05	1.23	2.04	2.18
t_{90}/min	7.64	8.46	9.58	9.82	10.21	10.68

2.2.2 物理性能

HFR-3000 用量对 CPE 硫化胶物理性能的影响如表 4 所示。

表 4　HFR-3000 用量对 CPE 硫化胶物理性能的影响

项　　目	HFR-3000 用量/份					
	0	25	50	75	100	125
邵尔 A 型硬度/度	57	60	62	70	80	83
100%定伸应力/MPa	1.34	1.65	1.86	2.80	3.13	4.14
300%定伸应力/MPa	2.10	2.48	2.77	4.10	4.97	6.09
拉伸强度/MPa	9.27	15.22	16.38	16.91	15.88	14.04
拉断伸长率/%	556	642	658	667	604	600
撕裂强度/(kN·m^{-1})	18	24	27	36	38	42

从表 4 可以看出,硫化胶的拉伸强度和拉断伸长率随着 HFR-3000 用量的增大呈现先增大后减小的趋势,在 HFR-3000 用量为 75 份时,硫化胶的拉伸强度和拉断伸长率最大,分别为 16.91 MPa 和 667%,相比未添加 HFR-3000 的硫化胶分别增大了 82.4%和 20.0%,HFR-3000 用量继续增大,拉伸强度降低,这可能是由于大量 HFR-3000 的加入使其在橡胶中的分散性变差,某些地方聚集程度大造成缺陷,容易形成应力集中点。硫化胶的邵尔 A 型硬度、100%和 300%定伸应力以及撕裂强度均随 HFR-3000 用量的增大不断提高。这表明 HFR-3000 对 CPE 具有一定的补强效果,且最佳用量为75 份。

2.3　HFR-3000 改性的影响

2.3.1　物理性能

HFR-3000 改性对 CPE 硫化胶物理性能的影响如表 5 所示。

表 5　HFR-3000 改性对 CPE 硫化胶物理性能的影响

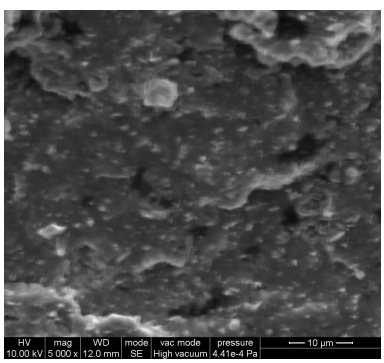
项　　目	未改性	KH-570 改性
邵尔 A 型硬度/度	62	67
100%定伸应力/MPa	1.86	2.84
300%定伸应力/MPa	2.77	7.22
拉伸强度/MPa	16.38	18.13
拉断伸长率/%	658	634
撕裂强度/(kN·m^{-1})	27	44

注:HFR-3000 用量为 50 份,改性配方中硅烷偶联剂 KH-570 用量为 1 份。

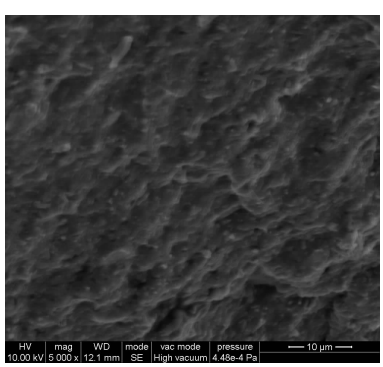
从表 5 可以看出,硅烷偶联剂 KH-570 改性 HFR-3000 填充 CPE 硫化胶的邵尔 A 型硬度、定伸应力、拉伸强度和撕裂强度均有较大幅度的提高,特别是 300%定伸应力和撕裂强度提高幅度尤其大,这是由于硅烷偶联剂 KH-570 对提高 HFR-3000 的分散效果作用显著,能够增强 HFR-3000 和 CPE 的相互作用力,充分发挥 HFR-3000 的补强作用,而且硅烷偶联剂 KH-570 的分子结构中带有碳-碳双键,在过氧化物硫化体系下会参与交联反应。因此改性 HFR-3000 填充 CPE 胶料具有优异的物理性能。

2.3.2　SEM 分析

改性前后 HFR-3000 填充 CPE 硫化胶的 SEM 照片如图 2 所示。



(a)改性前



(b)改性后

注同表 5。

图 2　改性前后 HFR-3000 填充 CPE 硫化胶的 SEM 照片

从图 2 可以看出:改性前,HFR-3000 在胶料中分散不好,容易团聚,与橡胶的结合性差;改性后,HFR-3000 团聚现象减轻,与胶料的界面模糊,HFR-3000-橡胶界面作用力大,与橡胶的结合

性好，说明经过硅烷偶联剂 KH-570 改性的 HFR-3000 在 CPE 中分散性较好，这与硅烷偶联剂 KH-570 改性 HFR-3000 填充 CPE 硫化胶的宏观物理性能较好相对应。

2.4 成本分析

HFR-3000 每千克价格为 2 元，远低于白炭黑和炭黑，与碳酸钙和高岭土价格相当，但性能优于碳酸钙和高岭土。

3 结论

(1)相比其他填料填充 CPE 胶料，HFR-3000 填充 CPE 胶料具有加工性能好、焦烧安全性普通、硫化速率快的特点。

(2)HFR-3000 的补强效果逊于炭黑和白炭黑，但优于滑石粉、碳酸钙和高岭土，且 HFR-3000 填充 CPE 胶料具有较好的综合性能，有望部分甚至完全取代炭黑和白炭黑。

(3)硅烷偶联剂 KH-570 能够改善 HFR-3000 在 CPE 中的分散状况，赋予 HFR-3000 填充 CPE 胶料更好的综合性能。

(4)HFR-3000 价格低廉，性价比较高。

参考文献：

[1] 王金银，彭立新. 氯化聚乙烯在线缆行业中的应用[J]. 橡胶工业，2002，49(4)：222-224.

[2] 方跃胜，刘运春，丁剑平，等. 紫炭黑在载重子午线轮胎胎肩垫胶中的应用[J]. 轮胎工业，2011，31(10)：614-617.

[3] 孙程，赵艳芳，廖小雪，等. 紫炭黑/天然橡胶共混胶性能的研究[J]. 弹性体，2013，23(1)：65-69.

[4] Phewphong P，Saeoui P，Sirisinha C. Mechanism of Silica Reinforcement in CPE/NR Blends by the Use of Rheological Approaches[J]. Journal of Applied Polymer Science，2008，7(4)：2638-2645.

[5] 鲁冰雪，张振秀，王文艳，等. 白炭黑用量对橡胶型氯化聚乙烯性能影响的研究[J]. 弹性体，2011，21(1)：54-57.

[6] 杨清芝. 现代橡胶工艺学[M]. 北京：中国石化出版社，1997.

[7] 王晓强，陈春花，辛振祥. 炭黑品种对三元乙丙橡胶/氯化聚乙烯橡胶并用胶性能的影响[J]. 橡胶工业，2013，60(5)：284-287.

收稿日期：2014-09-19

Effect of Modified Inorganic Functional Filler HFR-3000 on Properties of CPE

GONG Yi-sheng[1]，*LIN Xing*[2]，*JIANG Zhi-jie*[2]，*DING Jian-ping*[2]，*LIU Yun-chun*[2]

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

Abstract：The effect of modified inorganic functional filler HFR-3000 on the properties of CPE was investigated. The results showed that，compared with common filler filled CPE，HFR-3000 filled CPE had better processability，faster curing rate，better overall physical properties and better electrical property. The CPE filled by HFR-3000 which was modified by KH-570 showed further improved properties.

Key words：modified inorganic functional filler；coupling agent modification；CPE；physical property；electrical property

一种过氧化物交联天然-丁苯绝缘橡胶及其制备方法

中图分类号：TQ336.4+2 **文献标志码**：D

由天津天缆集团有限公司申请的专利(公开号 CN 104017246A，公开日期 2014-09-03)“一种过氧化物交联天然-丁苯绝缘橡胶及其制备方法”，涉及的天然橡胶(NR)-丁苯橡胶(SBR)绝缘混合胶配方为：NR 50～70，SBR 30～50，滑石粉 60～90，碳酸钙 110～140，氧化锌 4～8，硬脂酸 0.4～0.8，防老剂 MB 1.5～2，防老剂 DNP 0.3～0.6，石蜡 8～10，过氧化二异丙苯 0.8～1.2，N，N-间亚苯基双马来酰亚胺 0.8～1.2。采用过氧化二异丙苯替代通常使用的促进剂 TMTD，不仅可使硫化胶形成的交联键为碳-碳键，赋予硫化胶良好的热稳定性和耐高温老化性能，而且解决了电缆铜导体发黑的技术问题。

(本刊编辑部 赵 敏)