

氯化聚乙烯电缆料的配方优化

田小艳^{1,2}, 杨金明^{1,2}, 郑健钧^{1,2}, 汤粤豫^{1,2}, 王波^{1,2}

(1. 陕西省石油化工研究设计院, 陕西 西安 710054; 2. 陕西省石油化工精细化学品重点实验室, 陕西 西安 710054)

摘要:通过正交试验对氯化聚乙烯(CPE)电缆料配方进行优化,以CPE/三元乙丙橡胶(EPDM)为基相,硫化剂DCP/助交联剂TAIC为硫化体系,炭黑为补强剂,并配以适量的阻燃剂和增塑剂,制备阻燃型电缆料。结果表明:电缆料的最佳配方为CPE 70, EPDM 30, 炭黑 10, 氧化镁 5, 抗氧剂 2, 增塑剂DOP 5, 硫化剂DCP 4, 助交联剂TAIC 2.5, 胶料综合性能较优,且满足电缆料要求。

关键词:氯化聚乙烯橡胶;三元乙丙橡胶;过氧化物硫化体系;电缆料;正交试验

中图分类号:TQ336.4⁺2; TQ333.92 **文献标志码:**A **文章编号:**1000-890X(2016)06-0342-05

氯化聚乙烯(CPE)橡胶是由聚乙烯氯化改性制得的高分子合成材料,其分子是线形饱和和无规则结构,因此具有优良的柔韧性、耐热老化性、耐候性和耐臭氧性等^[1-3];又由于其分子结构中含有相当比例的氯元素,因此具有良好的耐油、耐化学药品和阻燃性,其综合性能介于氯丁橡胶和氯磺化聚乙烯之间^[4]。CPE可作为高性能特种橡胶单独使用,若与三元乙丙橡胶(EPDM)、丁腈橡胶、氯磺化聚乙烯等材料共混,产品使用寿命、耐候性能、耐紫外线性、耐热老化性能、弹性、电性能、低温性能、耐油性能等均得到改善,可用于电线电缆领域,特别是用作护套材料^[5-6]。

本工作主要研究CPE/EPDM用量比及硫化体系对CPE/EPDM共混物性能的影响,确定优化配方,以期在满足加工工艺要求、降低成本的情况下,制备可替代进口CPE电缆料产品的CPE/EPDM阻燃型电缆料。

1 实验

1.1 主要原材料

CPE, 牌号135, 潍坊亚星化学股份有限公司产品;EPDM, 牌号EP51, 日本合成橡胶株式会社产品;炭黑N539, 上海立事化工实业公司产品;硫化剂DCP, 天津科密欧化学试剂有限公司产品;助交

联剂TAIC, 湖南浏阳化工厂产品。

1.2 主要设备与仪器

Φ160×320型开炼机, 无锡市橡胶塑料机械厂产品;QLB-D350×350×2C型平板硫化机, 上海西玛伟力橡塑机械有限公司产品;2500 N材料试验机, 江苏省江都试验机械厂产品;HST-50D型热空气老化箱, 晨辉电器有限公司产品;YDY-1型氧(空气)弹老化仪, 呼和浩特市机电研究所产品。

1.3 试样制备

CPE与EPDM在130℃下进行塑炼, 然后加入硫化剂、防老剂、热稳定剂、填充剂、增塑剂等各种小料进行混炼, 最后在平板硫化机上硫化制样。硫化后常温放置24 h以上, 进行各项性能测试。

1.4 性能测试

CPE电缆料耐老化性能及拉伸性能参照GB/T 2915—2008《电缆和光缆绝缘和护套材料通用试验方法》进行测试;CPE电缆料电性能参照GB/T 3048.5—2007《电线电缆电性能试验方法》进行测试。

2 结果与讨论

2.1 硫化体系对CPE电缆料耐老化和耐油性能的影响

CPE为主链饱和橡胶, 可用多种硫化体系硫化, 其传统硫化体系为过氧化物硫化体系、硫脲硫化体系和噻唑类硫化体系。本工作分别对硫化剂DCP/助交联剂TAIC和噻唑类衍生物(TDD)/胺类

作者简介:田小艳(1984—), 女, 陕西渭南人, 陕西省石油化工研究设计院工程师, 硕士, 主要从事高分子材料的合成、改性、加工及油田化学助剂研究。

促进剂(NC)硫化体系进行对比研究,以选择合适的硫化体系。

两种硫化体系对CPE/EPDM共混物焦烧时间和正硫化时间的影响如表1所示。

表1 两种硫化体系对CPE/EPDM共混物
焦烧时间和正硫化时间的影响 min

项 目	硫化体系	
	DCP/TAIC ¹⁾	TDD/NC ²⁾
t_{s1}/min	2.47	1.70
t_{10}/min	2.02	1.25
t_{90}/min	28.33	28.00

注:1) 配方为CPE 70,EPDM 30,炭黑 10,氧化镁 5,抗氧化剂 2,增塑剂DOP 5,硫化剂DCP 4,助交联剂TAIC 2.5;
2) 配方为CPE 70,EPDM 30,炭黑 10,氧化镁 5,抗氧化剂 2,增塑剂DOP 5,TDD 2.5,NC 4。

从表1可以看出,DCP/TAIC硫化体系的焦烧时间较长,长于2 min,TDD/NC硫化体系的焦烧时间略长于1 min。不同硫化体系对正硫化时间影响较小,两硫化体系的正硫化时间均在28 min左右。

两种硫化体系对CPE/EPDM共混物耐老化性能和耐油性能的影响如表2所示。

表2 两种硫化体系对CPE/EPDM共混物
耐老化性能和耐油性能的影响 %

项 目	硫化体系	
	DCP/TAIC ¹⁾	TDD/NC ²⁾
拉伸强度变化率 ³⁾	+29	-6
拉断伸长率变化率 ³⁾	-26	-19
耐油质量变化率 ⁴⁾	+48	+64
耐油体积变化率 ⁴⁾	+66	+86

注:1) 和2) 同表1注1) 和2);3) 耐老化性能测试条件为136 ℃×168 h;4) 耐油性能测试条件为121 ℃×18 h,ASTM 2#油浸泡。

从表2可以看出:TDD/NC硫化体系胶料老化后,拉伸强度和拉断伸长率降幅较小,耐老化性能较好;硫化剂DCP/助交联剂TAIC硫化体系胶料在热空气老化后拉伸强度非但没有下降,反而存在一定程度的提高,但其拉断伸长率降幅较大。不同硫化体系硫化胶的耐油性能差异很大,硫化剂DCP/助交联剂TAIC硫化体系胶料的耐油性能明显优于TDD/NC硫化体系胶料。

综上所述,TDD/NC和硫化剂DCP/助交联剂TAIC硫化体系的硫化时间和焦烧时间总体而言差别不大。两种硫化体系胶料的耐老化性能各有优

劣。TDD/NC硫化体系硫化胶的物理性能良好,但该硫化剂价格昂贵,在国内尚未得到推广。硫化剂DCP/助交联剂TAIC硫化体系硫化胶的物理性能稍差,但压缩永久变形性能很好,耐油性能较优,且该硫化剂价格便宜。综合考虑产品性价比,后续试验选择硫化剂DCP/助交联剂TAIC硫化体系。

2.2 正交试验

2.2.1 正交试验设计

分别以EPDM、硫化剂DCP、助交联剂TAIC、炭黑、氧化镁、抗氧剂、增塑剂DOP用量(份)为变量因子A~G进行正交水平设计,试验方案见表3。

表3 正交设计表

试验 编号	因 子						
	A	B	C	D	E	F	G
1	10	4	2	10	5	1	5
2	10	5	2.5	20	10	1.5	10
3	10	6	3	30	15	2	15
4	20	4	2	20	10	2	15
5	20	5	2.5	30	15	1	5
6	20	6	3	10	5	1.5	10
7	30	4	2.5	10	15	1.5	15
8	30	5	3	20	5	2	5
9	30	6	2	30	10	1	10
10	10	4	3	30	10	1.5	5
11	10	5	2	10	15	2	10
12	10	6	2.5	20	5	1	15
13	20	4	2.5	30	5	2	10
14	20	5	3	10	10	1	15
15	20	6	2	20	15	1.5	5
16	30	4	3	20	15	1	10
17	30	5	2	30	5	1.5	15
18	30	6	2.5	10	10	2	5

注:CPE和EPDM用量共100份。

2.2.2 性能与影响因素分析

CPE电缆料老化前后性能如表4所示,各组分用量对老化后胶料物理性能和电性能影响的显著性分析如表5所示。

2.2.2.1 各组分用量对老化后电缆料物理性能的影响

从表5可以看出,对拉断伸长率的影响大小顺序为D>A>B>G>F>C>E,其中因子D对拉断伸长率影响最大。获得最佳拉断伸长率的方案应为A₃B₂C₁D₁E₃F₂G₂。

从表4可以看出,老化后拉伸强度增大,增幅

表4 老化前后CPE电缆料性能对比

试验编号	拉伸强度/MPa	拉断伸长率/%	电阻率 $\times 10^{-9}/(\Omega \cdot \text{m})$	介电损耗因子	介电常数	击穿电压/(kV $\cdot \text{mm}^{-1}$)
1	4.41	248	7.64	0.034	5.16	29.8
2	4.71	265	3.65	0.053	7.99	19.6
3	4.36	227	1.66	0.087	8.64	20.0
4	3.33	283	2.63	0.050	6.83	20.2
5	5.46	141	5.68	0.120	7.58	20.2
6	3.39	348	2.62	0.030	5.52	19.8
7	2.95	253	10.89	0.048	6.04	30.0
8	2.96	197	9.20	0.035	5.76	29.5
9	3.44	106	7.43	0.063	6.48	24.0
10	6.11	269	8.23	0.074	6.91	23.0
11	5.80	295	2.28	0.068	7.17	27.5
12	3.25	212	2.77	0.036	6.97	24.0
13	4.81	372	8.02	0.046	7.33	22.0
14	2.54	159	3.17	0.037	6.11	27.0
15	4.45	182	4.94	0.078	7.17	20.5
16	3.88	213	11.9	0.073	6.40	23.0
17	2.81	183	4.41	0.044	6.68	21.0
18	3.17	182	9.23	0.033	5.39	27.5
136℃ $\times$ 168 h老化后						
1	7.50	48	0.153	0.336	6.17	11.36
2	9.04	22	0.268	0.316	7.11	11.99
3	10.20	7	0.609	0.271	6.83	7.76
4	7.14	34	0.337	0.254	6.00	9.61
5	8.83	22	0.849	0.186	5.50	7.71
6	5.77	84	0.128	0.333	6.01	12.96
7	6.43	77	0.214	0.254	5.42	14.85
8	6.32	44	0.345	0.236	5.07	10.92
9	8.28	32	1.16	0.136	5.15	7.94
10	9.17	8	0.600	0.219	6.24	7.72
11	7.72	86	0.061	0.470	8.20	12.86
12	8.94	19	0.374	0.287	6.82	9.35
13	8.44	10	0.926	0.180	6.19	7.94
14	6.64	67	0.166	0.318	5.97	15.56
15	8.93	33	0.592	0.227	5.66	10.43
16	8.23	30	0.480	0.182	4.93	11.10
17	7.98	26	3.66	0.095	5.36	8.25
18	5.89	70	0.876	0.223	5.00	13.90

介于24%与65%之间。从表5可以看出,各因子对拉伸强度的影响大小顺序为 $D>A>E>B>C>G>F$,其中因子 D 和 A 对拉伸强度影响较大;老化后炭黑对拉伸强度提高作用明显,EPDM用量增大,老化后材料的拉伸强度先大幅下降而后小幅上升。其他组分用量对老化前后材料的拉伸强度影响不大。获得最佳拉伸强度的方案应为 $A_1B_3C_2D_3E_3F_3G_1$ 。

综上所述,随着EPDM用量的增大,老化后材料的物理性能相对提高,因此EPDM的加入有利于提高材料的耐老化性能,老化后材料的拉断伸长

率下降,拉伸强度提高。

2.2.2.2 各组分用量对老化后电缆料电性能的影响

从表5可以看出,老化后电缆料的电阻率大幅下降,各因子对电阻率的影响大小顺序为 $D>A>C>E>B>F>G$,炭黑能够大幅提高老化后电阻率。这是由于炭黑的耐老化性能较强。获得最佳老化后电阻率的方案应为 $A_3B_2C_3D_3E_1F_2G_3$ 。

从表4可以看出,老化后电缆料的介电损耗较大幅度地增大。从表5可以看出,各因子对介电损耗的影响大小顺序为 $D>A>F>B>G>E>C$ 。

表5 各组分用量对老化后胶料物理性能和电性能影响显著性分析

项 目	因 子						
	A	B	C	D	E	F	G
F临界点	3. 740	3. 740	3. 740	3. 740	3. 740	3. 740	3. 740
F 比							
拉伸强度	1. 692	0. 711	0. 549	2. 869	0. 925	0. 062	0. 193
拉断伸长率	0. 460	0. 213	0. 071	5. 996	0. 046	0. 104	0. 111
电阻率	1. 534	0. 420	0. 856	2. 839	0. 536	0. 415	0. 399
介电损耗因子	2. 835	0. 196	0. 062	3. 902	0. 096	0. 227	0. 183
介电常数	5. 281	0. 269	0. 111	0. 120	0. 065	0. 364	0. 790
击穿电压	0. 184	0. 163	0. 206	6. 118	0. 191	0. 071	0. 067
显著性							
拉伸强度	*			*			*
拉断伸长率				**			
电阻率	*			*			*
介电损耗因子	*			**			
介电常数	**						
击穿电压				**			

炭黑对材料介电损耗的影响与老化前结果正好相反,随着炭黑用量的增大,材料老化后的介电损耗降低,这是由于炭黑的耐老化性能较强,与电阻率结果一致。因此获得最小老化后介电损耗的方案应为 $A_3B_1C_1D_1E_1F_3G_3$ 。随着EPDM用量的增大,材料的介电损耗降低,这与老化前结果一致。

从表4可以看出,老化后介电常数变化不大。从表5可以看出,各因子对介电常数的影响大小顺序为 $A>G>F>B>D>C>E$ 。EPDM对老化后介电常数的影响较大,这与老化前结果相一致。

从表4可以看出,老化后电缆料的击穿电压降低。从表5可以看出,各因子对击穿电压的影响大小顺序为 $D>C>E>A>B>F>G$,各组分对老化前后材料的击穿电压影响不大。少量的炭黑可以提高材料的耐老化击穿电压。获得最佳老化后击穿电压的方案应为 $A_3B_2C_3D_2E_2F_2G_3$ 。

综上所述,炭黑对老化后材料的电性能影响较大,炭黑的加入可以增强材料在电性能方面的耐老化性能。

2.3 正交试验结果优化及验证

综合考虑电缆料老化后的物理性能及电性能,对各因子对电缆料老化后各性能的影响进行显著性分析,通过正交试验得到最佳配方为:CPE 70,EPDM 30,炭黑 10,氧化镁 5,抗氧剂 2,增塑剂DOP 5,硫化剂DCP 4,助交联剂TAIC 2.5。

对正交试验得到的分析结果进行试验验证,

优化配方胶料的物理性能、电性能及耐老化性能如表6所示。

表6 优化配方胶料的物理性能和电性能

项 目	老化前	老化后
拉伸强度/MPa	12. 12	11. 89
拉断伸长率/%	341	313
击穿电压/(kV·mm ⁻¹)	29. 3	15. 0
电阻率×10 ⁻¹⁰ /(Ω·m)	3. 78	1. 06
介电损耗因子	0. 026	0. 270
介电常数	6. 28	7. 12

从表6可以看出,优化配方胶料具有较好的物理性能、电性能及耐老化性能,综合性能优于正交试验各方案。

3 结论

当胶料配方为CPE 70,EPDM 30,炭黑 10,氧化镁 5,抗氧剂 2,增塑剂DOP 5,硫化剂DCP 4,助交联剂TAIC 2.5时,CPE电缆料具有较好的物理性能、电性能及耐老化性能,满足电缆料要求。

参考文献:

[1] 金标义. 氯化聚乙烯在线缆行业的应用与展望[J]. 电线电缆, 1998 (2): 25-28.

[2] 白杰,孙锦伟. 新型氯化聚乙烯橡胶的应用研究[J]. 橡胶工业, 2001,48(6): 337-344.

[3] 白文业,徐东国,谢忠麟. 氯化聚乙烯橡胶的性能、加工和应用[J]. 特种橡胶制品, 2002,23(1): 22-28.

[4] 孙志军,王洪伟,李悦恒. 亚星CPE在电线电缆中的应用[J]. 氯碱工

- 业,2001,37(11):29-31.
- [5] 张军,林珩.硬脂酸盐热稳定剂对CPE脱氯化氢热降解性的影响[J].橡胶工业,2004,51(3):146-149.
- [6] 崔小明,李明.氯化聚乙烯橡胶的生产和应用概况及发展前景[J].橡胶科技市场,2010,8(9):5-7.
- 第7届全国橡胶制品技术研讨会论文

Formulation Optimization of Chlorinated Polyethylene Cable Compound

TIAN Xiaoyan^{1,2}, YANG Jinming^{1,2}, ZHENG Jianjun^{1,2}, TANG Yueyu^{1,2}, WANG Bo^{1,2}

(1. Shaanxi Research and Design Institute of Light Industry, Xi'an 710054, China; 2. Shaanxi Key Laboratory of Fine Chemicals Petrochemical, Xi'an 710054, China)

Abstract: The formulation of chlorinated polyethylene (CPE) cable compound was optimized through the orthogonal experiment test, the flame retardant cable compound was prepared with CPE/EPDM as based resin, DCP/TAIC as curing system, carbon black as reinforcing agent, and proper amount of flame retardant and plasticizer. The results showed that, the optimized formulation of cable compound was CPE 70, EPDM 30, carbon black 10, MgO 5, antioxidant 2, DOP 5, DCP 4, TAIC 2.5. The comprehensive properties of the optimized formulation compound were excellent and met the requirements of the cable compound.

Key words: chlorinated polyethylene; EPDM; peroxide curing system; cable compound; orthogonal test

一种耐油耐磨橡胶垫

中图分类号:TQ336.4⁺2 文献标志码:D

由烟台鑫海耐磨胶业有限公司申请的专利(公开号 CN 104693547A, 公开日期 2015-06-10)“一种耐油耐磨橡胶垫”,涉及的橡胶垫配方为:氯丁橡胶 25~35,丁腈橡胶 20~30,二氧化硅 8~10,氧化锌 1~5,硬脂酸 1~3,软化剂 0.5~1.5,环烷油 1~3,防老剂 0.5~1.5,硫黄 1~3,促进剂 1~3。该发明材料易得,制作工艺简单,产品具有优良的耐油、耐磨和耐老化性能,使用寿命延长。

(本刊编辑部 赵 敏)

蓄电池多腔槽体橡胶

中图分类号:TQ336.4⁺2 文献标志码:D

由青岛三汇橡胶机械制造有限公司申请的专利(公开号 CN 104693493A, 公开日期 2015-06-10)“蓄电池多腔槽体橡胶”,涉及的橡胶配方为:天然橡胶 50~60,丁苯橡胶 30~40,轮胎再生胶 20~25,硬质胶粉 50~60,氧化镁

5~8,白泥粉 250~280,硫代乙酰胺 2~4,沥青 20~25,硫黄 45~50,促进剂 3~6。与普通蓄电池多腔槽体橡胶相比,该橡胶电阻值较高,耐冲击性强,不易出现裂纹,具有良好的耐腐蚀性,使用寿命长。

(本刊编辑部 赵 敏)

运输汽车缓冲橡胶

中图分类号:TQ336.4⁺2 文献标志码:D

由青岛三汇橡胶机械制造有限公司申请的专利(公开号 CN 104693500A, 公开日期 2015-06-10)“运输汽车缓冲橡胶”,涉及的缓冲橡胶配方为:天然橡胶 70~80,充油丁苯橡胶 10~15,炉黑 45~52,松香 1~3,氧化锌 4~6,硬脂酸 2~3,高芳烃油 5~7,胶粘剂A 1~2,RE树脂 2~4,RH络合物 1~2,防老剂 2~5,硫黄 1~3,促进剂 1~2。该缓冲橡胶能够有效减弱车身震动,吸收悬挂系统的噪声,解决弹窗疲软的问题,避免减震系统受损。

(本刊编辑部 赵 敏)