

原材料·配方

BIBP反应副产物对CM/EPDM电缆绝缘层硫化胶绝缘性能的影响

楚定一¹, 丁剑平¹, 熊康², 方跃胜¹, 刘运春¹

(1. 华南理工大学材料科学与工程学院, 广东广州 510641; 2. 广州贝煜科技应用有限公司, 广东广州 510660)

摘要: 研究过氧化物硫化剂BIBP反应副产物对氯化聚乙烯橡胶(CM)/三元乙丙橡胶(EPDM)电缆绝缘层硫化胶绝缘性能的影响,并引入新型助剂活化剂A替代部分BIBP,在不影响CM/EPDM胶料其他性能的同时提高硫化胶的体积电阻率。结果表明:基于本试验配方,当减少0.7份BIBP并加入0.45份活化剂A时,CM/EPDM胶料的硫化特性、硫化胶的物理性能没有下降;100℃×168h老化后CM/EPDM硫化胶的拉伸伸长率减小率增大,但符合国家和行业标准要求;CM/EPDM硫化胶浸水前的体积电阻率由 $1.3 \times 10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$ 提高至 $5.0 \times 10^{14} \Omega \cdot \text{cm}$,浸水28d后的体积电阻率由 $3.6 \times 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ 提高至 $5.4 \times 10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$,其绝缘性能大幅提高。进一步研究发现,BIBP在硫化过程中产生的副产物的量的变化是导致CM/EPDM胶料性能变化的主要原因,扫描电子显微镜观测到的浸水后硫化胶断面微观形貌也验证了这一结论。

关键词: 氯化聚乙烯橡胶;三元乙丙橡胶;过氧化物硫化剂;电缆绝缘层;体积电阻率

中图分类号: TQ336.4⁺²

文献标志码: A

文章编号: 1000-890X(2023)11-0868-08

DOI: 10.12136/j.issn.1000-890X.2023.11.0868



OSID开放科学标识码
(扫码与作者交流)

三元乙丙橡胶(EPDM)是一种由乙烯、丙烯和少量的非共轭二烯共聚得到的聚合物。EPDM主链饱和,只有支链上含有不饱和双键,因此具有良好的耐候、抗氧化、耐老化和绝缘性能而被广泛地应用于电线电缆领域中^[1-5]。同时EPDM是密度较小的橡胶,因此可以填充大量填料和油料而不至于明显降低胶料的性能^[6-7]。但若电线电缆胶料仅用EPDM作主体材料,则存在拉伸强度低、硫化速率慢和成本高等缺点。为了解决该问题,可将EPDM与其他价格低廉的橡胶共混,在保证性能的同时降低成本^[8]。

氯化聚乙烯橡胶(CM)主链饱和且含有氯原子,是一种具有优良的耐候、耐腐蚀和耐油性能且价格低廉的橡胶^[9-10],由于CM分子链中同时含有极性部分和非极性部分,其与EPDM相容性也较

好^[11]。此外相关研究^[12-13]显示,在聚合物中添加少量的极性物质可以抑制空间电荷的产生。但仅用CM制得的电缆胶料的体积电阻率明显偏低。因此,目前电缆行业中常将CM和EPDM并用来平衡电缆的性能和成本^[14-15]。

现实生产中CM/EPDM电缆胶料的加工性能、绝缘性能、耐老化性能等都十分优异,且成本比较低廉,其已经越来越多地用于电缆的绝缘层。但CM/EPDM绝缘层电缆在实际应用中却有一个较严重的缺陷,即电缆遇水后的体积电阻率会迅速下降,最后其绝缘性能往往会达不到要求。为解决此问题大多生产厂家会提高电缆绝缘层中EPDM含量,以提高其体积电阻率,并保证电缆浸水后的体积电阻率符合要求。但如此会导致电缆的生产成本大幅增加,所以目前电线电缆行业迫

基金项目: 广东省重点领域研发计划项目(2019B010940001)

作者简介: 楚定一(1998—),男,湖北襄阳人,华南理工大学在读硕士研究生,主要从事橡胶电缆的相关研究。

E-mail: 770543850@qq.com

引用本文: 楚定一,丁剑平,熊康,等. BIBP反应副产物对CM/EPDM电缆绝缘层硫化胶绝缘性能的影响[J]. 橡胶工业, 2023, 70(11): 868-875.

Citation: CHU Dingyi, DING Jianping, XIONG Kang, et al. Effect of BIBP reaction byproducts on insulation properties of vulcanizate for CM/EPDM cable insulation layer[J]. China Rubber Industry, 2023, 70(11): 868-875.

切需要一种既不过多增加成本又能使电缆绝缘层在电缆浸水后也能保持良好绝缘性能的方法。

CM/EPDM电缆绝缘层多采用过氧化物硫化剂如过氧化二异丙苯(DCP)和双叔丁基过氧化二异丙基苯(BIBP)等进行硫化,由于DCP在硫化过程中会生成有毒有味的苯乙酮气体而受到许多企业的抵制,而BIBP在硫化过程中几乎不产生苯乙酮,所以BIBP也被称为“无味DCP”。从绿色环保的长远角度来看,BIBP会逐渐取代DCP而被越来越多地用作硫化剂,本研究配方中的硫化剂采用BIBP。

但BIBP和DCP等过氧化物硫化剂在硫化过程中会产生大量的醇类和酮类的小分子副产物,而这些物质往往有着较高的电导率($\sim 10^7 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$),一方面可能使得CM/EPDM电缆绝缘层不能完全发挥其优异的绝缘性能,另一方面也可能在电缆浸水过程中与电缆体系外部的水发生物质交换而将导电性能更好的水分子引入到CM/EPDM电缆绝缘层内部,从而导致CM/EPDM电缆绝缘层的体积电阻率在浸水后大幅下降。如果能够减少这些小分子副产物就有可能大幅提高CM/EPDM电缆绝缘层的体积电阻率,也有望解决电缆浸水后的体积电阻率大幅下降以致绝缘性能不符合要求的问题。

广州华友新材料有限公司开发了一种新型助剂——活化剂A,这种助剂可以使过氧化物硫化剂更好地发挥交联作用,从而减小胶料的过氧化物硫化剂用量。将这种助剂用于CM/EPDM电缆绝缘层胶料可以减少硫化过程中的醇类和酮类副产物,从而大幅提高电缆绝缘层的体积电阻率并有望解决电缆遇水后绝缘性能不达标的问题,同时可以通过调整BIBP和活化剂A用量以保证电缆绝缘层胶料的其他性能不降低。

1 实验

1.1 主要原材料

EPDM,牌号2032,日本三井公司产品;CM,牌号352J,杭州科利化工股份有限公司产品;活化剂A,广州华友新材料有限公司产品。

1.2 试验配方

采用国内某工厂CM/EPDM电缆绝缘层胶料的基础应用配方(用量/份):EPDM 10,CM 25,滑石粉 40,轻质碳酸钙 25,氧化镁 2,钙锌稳定剂 0.8,石蜡 0.6,防老剂1010 0.2,防老剂HS-911 0.3,增塑剂DOA 4,助交联剂1,2-聚丁二烯 1.2,BIBP 1.4。该配方具有以下特点:(1)CM和EPDM并用,且以CM为主;(2)含胶率(生胶质量占配方总质量的比率)较低,为31.7%;(3)BIBP用量为生胶质量的4%,以保证交联效率。

本研究在基础应用配方的基础上,改变BIBP用量并添加活性剂A,研究其对CM/EPDM电缆绝缘层胶料的影响。试验配方中BIBP和活性剂A用量如表1所示。

表1 试验配方中BIBP和活性剂A用量
Tab.1 Dosages of BIBP and activator A in experimental formulas

| 配方编号 | BIBP用量 | 活化剂A用量 |
|-----------------|--------|--------|
| 1 [#] | 1.4 | 0 |
| 2 [#] | 1.4 | 0.15 |
| 3 [#] | 1.4 | 0.30 |
| 4 [#] | 1.4 | 0.45 |
| 5 [#] | 1.05 | 0 |
| 6 [#] | 1.05 | 0.15 |
| 7 [#] | 1.05 | 0.30 |
| 8 [#] | 1.05 | 0.45 |
| 9 [#] | 0.7 | 0 |
| 10 [#] | 0.7 | 0.15 |
| 11 [#] | 0.7 | 0.30 |
| 12 [#] | 0.7 | 0.45 |

1.3 主要设备和仪器

CF-1L MLJ型密炼机,东莞市昶丰机械科技有限公司产品;XK-168型两辊开炼机,利拿机械(东莞)实业有限公司产品;KSHR100型平板硫化机,东莞市科盛实业有限公司产品;UR-2010SD型无转子硫化仪和IT-2080型电子拉力机,中国台湾优肯科技股份有限公司产品;LX-A型硬度计,无锡市前洲测量仪器厂产品;YHT-127型厚度计,深圳市源恒通科技有限公司产品;G7-7016型切片机,高铁检测仪器(东莞)有限公司产品;DHG-914A型烘箱,中仪国科(北京)科技有限公司产品;

6517型静电计/高阻表和8009试剂盒,美国吉时利公司产品;TY-CS2型老化试验箱,江苏天源试验设备有限公司产品;Sigma-300型扫描电子显微镜(SEM),德国蔡司公司产品。

1.4 试样制备

密炼机温度升至80℃,将除BIBP的配方其他组分投入密炼机中,密炼至温度达到105℃,出料,制得一段混炼胶。将两辊开炼机辊温升至80℃,加入一段混炼胶及BIBP和活化剂A混炼,制得二段混炼胶。将二段混炼胶在平板硫化机上于180℃/20 MPa×10 min条件下硫化,制得硫化胶。

1.5 测试分析

1.5.1 硫化特性

将无转子硫化仪模腔清理干净,称取5 g左右的混炼胶用玻璃纸包裹置于仪器中,关闭模腔,按照GB/T 16584—1996进行测试,在180℃下测试30 min,得到胶料的硫化曲线。

1.5.2 物理性能

物理性能均按相应国家标准进行测试,测试5组数据,取中位数为最终结果,其中拉伸性能采用115 mm×6 mm的哑铃形裁刀制样。

1.5.3 交联密度

取一定质量(m_1)的硫化胶片放入装有环己烷溶剂的广口瓶中,密封好并于室温下静置72 h,使其达到溶胀平衡;之后取出试样用滤纸擦干表面的残余溶剂,称其质量(m_2);最后将试样放于烘箱中烘至恒质量,称量此时试样的质量(m_3)。

硫化胶片的交联密度按照Flory公式^[16]计算:

$$V_e = -\frac{1}{V} \left[\frac{\ln(1 - V_2) + V_2 + \chi V_2^2}{V_2^{1/3} - V_2/2} \right] \quad (1)$$

式中: V_e 为试样的交联密度, $\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}$; V 为溶剂的物质的量体积, $108.2 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$; V_2 为橡胶在溶胀状态试样中的体积分数; χ 为橡胶与溶剂的相互作用参数,0.44。

其中, V_2 的计算过程为:

$$V_2 = V_1 / (V_1 + V_r) \quad (2)$$

$$V_r = (m_2 - m_3) / \rho_r \quad (3)$$

$$V_1 = m_1 f / \rho \quad (4)$$

式中, V_1 为试样溶胀状态下溶剂所占的体积, V_r 为

试样溶胀状态下橡胶所占的体积, ρ_r 为溶胀平衡试验所用溶剂的密度($0.791 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$), ρ 为试样中橡胶的密度($0.871 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$), f 为橡胶在试样中的质量分数。

1.5.4 体积电阻率

体积电阻率计算公式如下:

$$\rho_v = R_v \frac{S}{H} \quad (5)$$

式中, ρ_v 为试样的体积电阻率, R_v 为试样的电阻测量值, S 为电极的面积, H 为两电极之间的距离(即试样厚度)。

除了需要测量硫化胶的初始体积电阻率外,还需将使用活化剂A、体积电阻率最高的试样与不使用活化剂A、不减少BIBP用量的试样一起浸泡在常温水中一段时间并测量体积电阻率,以检验活化剂A的使用是否可以解决CM/EPDM硫化胶浸水后的体积电阻率迅速下降的问题。

1.5.5 老化性能

根据配方中防老剂用量,本研究将老化试验条件定为100℃×168 h。

1.5.6 SEM分析

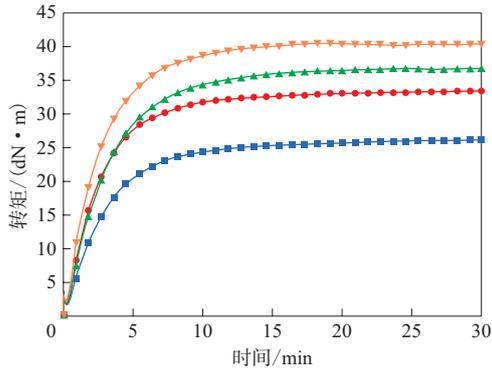
先将试样浸泡在水中28 d,然后置于烘箱中于105℃下烘1 h,再将试样裁剪成长约10 cm、宽约2 cm的样条并在液氮中浸泡15 min,其后淬断样条并对断面进行喷金处理。采用SEM观察样条的断面微观形貌。

2 结果与讨论

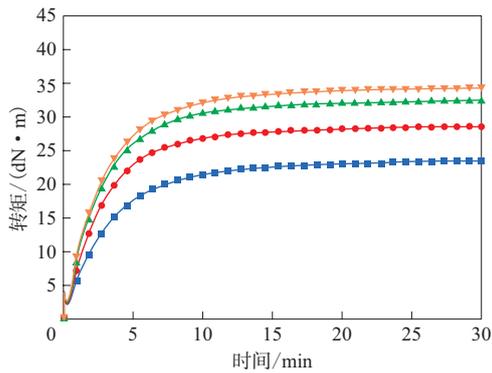
2.1 硫化特性

CM/EPDM胶料的硫化曲线如图1所示。

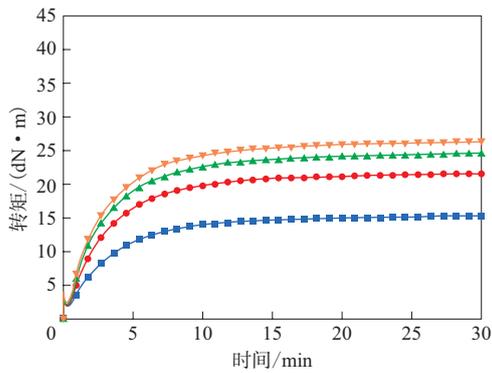
从图1可以看出:(1)各组胶料的硫化曲线几乎都在10 min左右达到平稳,说明 t_{90} 相当;(2)当只减小BIBP用量时,胶料的 F_{\max} 和 $F_{\max} - F_L$ 明显减小,说明BIBP减少可能使得硫化胶的交联密度也明显减小,同时也说明减小BIBP用量虽可提高硫化胶的体积电阻率,但又会降低硫化胶的力学性能等其他性能;(3)当只增大活化剂A用量时,胶料的 F_{\max} 和 $F_{\max} - F_L$ 都明显增大,说明活化剂A的加入可以明显增大硫化胶的交联密度;(4)当BIBP用量减小到一定程度(如减小至



(a) BIBP用量为1.4份



(b) BIBP用量为1.05份



(c) BIBP用量为0.7份

活化剂A用量/份: ■—0; ●—0.15; ▲—0.3; ▼—0.45。

图1 CM/EPDM胶料的硫化曲线

Fig. 1 Vulcanization curves of CM/EPDM compounds

0.7份)时,加入一定量(0.45份)的活化剂A,可以使得胶料的 F_{max} 和 $F_{max}-F_L$ 与基础应用配方胶料相当,说明通过调整BIBP和活化剂A用量,既可以减小BIBP用量以减小其反应副产物的量,从而提高硫化胶的体积电阻率,又可以保证硫化胶的交联密度不会减小,从而不会降低硫化胶的其他性能。

2.2 物理性能

CM/EPDM硫化胶的硬度和撕裂强度如表2所示,应力-应变曲线如图2所示。

从表2和图2可以看出:(1)当只减小BIBP用量时,硫化胶的硬度和拉伸强度明显减小,拉断伸长率和撕裂强度明显增大,说明BIBP用量不能保证硫化胶有足够的交联密度时,硫化胶的力学性能下降;(2)当只增大活化剂A用量时,硫化胶的硬度、拉伸强度和撕裂强度明显增大,拉断伸长率有所减小,说明活化剂A的加入可以促使BIBP更好地发挥交联作用,从而提升硫化胶的力学性能;(3)当BIBP用量减小至0.7份时,再加入0.45份活化剂A可使硫化胶的物理性能与基础应用配方硫化胶相当,说明通过调整BIBP和活化剂A用量,既可以减小BIBP用量以提高硫化胶的绝缘性能,又保证硫化胶的物理性能不降低。

2.3 交联密度

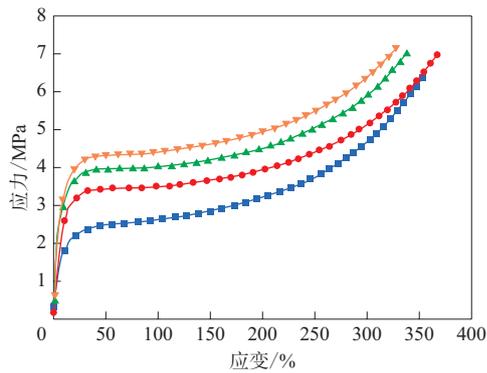
硫化胶的交联密度对其电性能有较大影响,本研究设置的两个变量——BIBP用量和活化剂A用量有较大可能会影响到CM/EPDM硫化胶的交联密度,试验结果如图3所示。

从图3可以发现:(1)当只减小BIBP用量时,硫化胶的交联密度明显减小;(2)当只增大活化剂A用量时,硫化胶的交联密度明显增大;(3)当减少0.35份BIBP并加入0.15份活化剂A时,硫化胶的交联程度比基础应用配方硫化胶大,说明活化剂A可以显著增大硫化胶的交联密度,且其增大

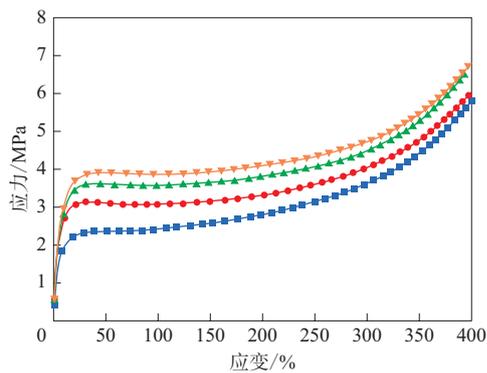
表2 CM/EPDM硫化胶的硬度和撕裂强度

Tab.2 Hardnesses and tear strengths of CM/EPDM vulcanizates

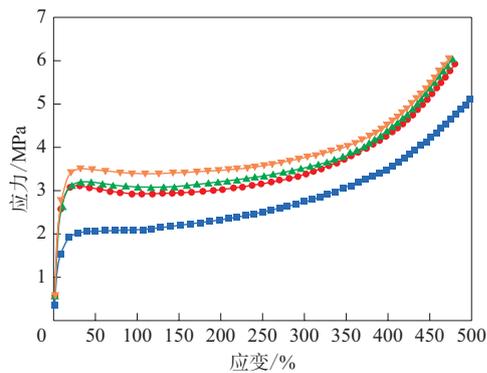
| 配方编号 | 邵尔A型硬度/度 | 撕裂强度/(kN·m ⁻¹) |
|-----------------|----------|----------------------------|
| 1 [#] | 79 | 18 |
| 2 [#] | 83 | 22 |
| 3 [#] | 85 | 23 |
| 4 [#] | 88 | 25 |
| 5 [#] | 77 | 18 |
| 6 [#] | 83 | 23 |
| 7 [#] | 85 | 25 |
| 8 [#] | 86 | 27 |
| 9 [#] | 73 | 21 |
| 10 [#] | 82 | 25 |
| 11 [#] | 83 | 27 |
| 12 [#] | 85 | 29 |



(a) BIBP用量为1.4份



(b) BIBP用量为1.05份



(c) BIBP用量为0.7份

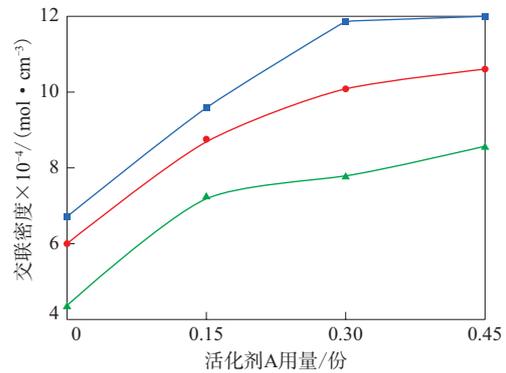
注同图1。

图2 CM/EPDM硫化胶的应力-应变曲线

Fig. 2 Stress-strain curves of CM/EPDM vulcanizates

交联密度的效果比BIBP好。

交联密度的测试结果解释了减小BIBP用量并加入活化剂A后硫化胶的物理性能不降低的原因:加入活化剂A对硫化胶的交联密度的贡献抵消了减小BIBP用量对硫化胶的交联密度的贡献,硫化胶的总体交联密度并没有减小,因此物理性能没



BIBP用量/份: ■—1.40; ●—1.05; ▲—0.7。

图3 BIBP用量对CM/EPDM硫化胶交联密度的影响

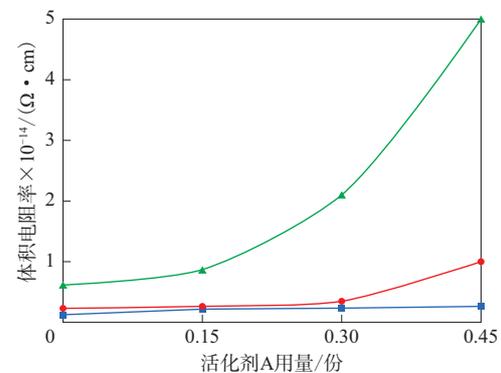
Fig. 3 Effect of BIBP dosages on crosslinking densities of CM/EPDM vulcanizates

有降低。

2.4 体积电阻率

材料之所以会有导电性,是因为材料内部存在可以传递电流的载流子。载流子可以是正负离子,也可以是电子或空穴。在弱电场作用下,材料内部的载流子发生迁移从而表现出导电的性质。体积电阻率是指单位体积材料对电流的阻抗,通常用来衡量材料的绝缘性能优劣^[17]。

BIBP用量对CM/EPDM硫化胶体积电阻率的影响如图4所示。



注同图3。

图4 BIBP用量对CM/EPDM硫化胶体积电阻率的影响

Fig. 4 Effect of BIBP dosages on volume resistivities of CM/EPDM vulcanizates

从图4可以看出:(1)当只减小BIBP用量时,硫化胶的体积电阻率有所提高但增幅有限,这是因为减小BIBP用量会降低硫化胶的交联密度,但同时会减小硫化过程中其反应副产物的量,前者

会使硫化胶的体积电阻率降低而后者会使体积电阻率提高,最终结果是硫化胶的体积电阻率有所提高,说明硫化过程中BIBP的反应副产物对硫化胶体积电阻率的影响要远大于交联密度的影响;

(2)当只增大活化剂A的用量时,硫化胶的体积电阻率提高,这是因为活化剂A的加入使得硫化胶的交联密度有所增大,所以体积电阻率提高;(3)当减小BIBP用量到一定程度(大于0.35份)时,再增大活化剂A用量,硫化胶的体积电阻率显著提高,说明在保证硫化胶的交联密度足够的前提下,减少硫化过程中BIBP反应副产物的量,就可以大幅提高硫化胶的体积电阻率。

从图4可知,12[#]配方硫化胶的体积电阻率提升效果最好,因此将其与基础应用配方(1[#]配方)硫化胶一同浸水一段时间后测试体积电阻率,结果如表3所示。

表3 浸水后CM/EPDM硫化胶的体积电阻率
Tab.3 Volume resistivities of CM/EPDM vulcanizates after immersion

| 浸水时间/d | 配方编号 | |
|--------|----------------------|----------------------|
| | 1 [#] | 12 [#] |
| 0 | 1.3×10^{13} | 5.0×10^{14} |
| 7 | 7.4×10^{11} | 4.8×10^{13} |
| 14 | 2.7×10^{11} | 2.4×10^{13} |
| 21 | 7.0×10^{10} | 1.0×10^{13} |
| 28 | 3.6×10^{10} | 5.4×10^{12} |

从表3可以看出:在浸水28 d后,12[#]配方硫化胶的体积电阻率下降到未浸水时的1.1%,为 $5.4 \times 10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$;1[#]配方硫化胶的体积电阻率下降到未浸水时的2.8%,为 $3.6 \times 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ 。这说明减小BIBP用量并加入一定量的活化剂A不仅可以提高硫化胶浸水后的体积电阻率,还可以降低硫化胶浸水后的体积电阻率下降程度。这可能是因为减小BIBP用量可以减少其硫化过程中的反应副产物,而加入活化剂A又保证了硫化胶的交联密度,这首先大幅提高了硫化胶的体积电阻率,其次由于小分子反应副产物减少,在浸水过程中引入硫化胶内部的水分子也相应减少,硫化胶浸水后的体积电阻率下降程度因此降低。

2.5 老化性能

老化性能是衡量电缆品质好坏的重要指标。

1[#]和12[#]配方硫化胶老化前后的拉伸强度和拉伸伸长率变化情况如表4所示。

表4 CM/EPDM硫化胶老化前后的拉伸强度和拉伸伸长率

Tab.4 Tensile strengths and elongations at break of CM/EPDM vulcanizates before and after aging

| 项 目 | 配方编号 | |
|---------------|----------------|-----------------|
| | 1 [#] | 12 [#] |
| 老化前拉伸强度/MPa | 6.41 | 6.07 |
| 老化后拉伸强度/MPa | 7.46 | 6.94 |
| 老化后拉伸强度变化率/% | +16 | +14 |
| 老化前拉伸伸长率/% | 354 | 448 |
| 老化后拉伸伸长率/% | 343 | 348 |
| 老化后拉伸伸长率变化率/% | -3 | -22 |

从表4可以看出,两配方硫化胶的拉伸强度在老化后均有提高,这是因为在 $180 \text{ }^\circ\text{C} \times 10 \text{ min}$ 硫化后二者体系内都还残留有部分BIBP,老化过程中残留的BIBP会进一步使橡胶交联,即二次交联,从而增大了老化后硫化胶的交联密度,导致拉伸强度增大。此外,12[#]配方硫化胶的拉伸伸长率减小率较1[#]配方硫化胶大很多,这是因为12[#]配方减小了BIBP用量,导致硫化胶老化前的拉伸伸长率较大,但其耐老化性能仍符合国家标准要求(拉伸伸长率变化率不大于25%)。

2.6 SEM分析

浸水后(28 d)CM/EPDM硫化胶断面的SEM照片如图5所示。

从图5可以看出,1[#]配方硫化胶断面有着许多孔洞,而12[#]配方硫化胶断面却几乎不存在这种现象,这恰好验证了之前的设想:BIBP在硫化过程中会产生大量的酮类和醇类小分子副产物,这些副产物在硫化胶浸水过程中会与硫化胶外部的水分子发生交换,原本由小分子副产物占据的位置由水占据,使得大量水分子进入到硫化胶内部,导致硫化胶浸水后的体积电阻率迅速下降。具体而言,1[#]配方硫化胶中BIBP含量较大,其硫化过程中产生的小分子副产物也多,在浸水过程中有许多小分子副产物与外界水分子发生交换,体积电阻率下降程度大,因此SEM观测到1[#]配方硫化胶断面有许多孔洞,这些孔洞就是被BIBP反应副产物占据的。12[#]配方硫化胶中BIBP含量小,其浸水过程中没有那么多的小分子副产物与外界水分子发生

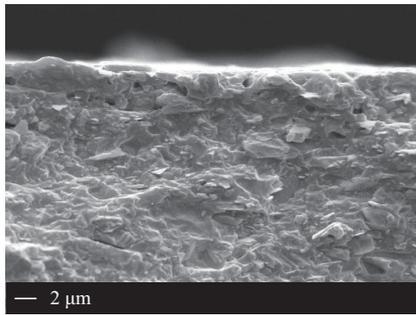
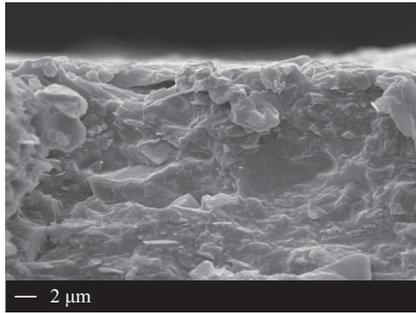
(a) 1[#]配方(b) 12[#]配方

图5 浸水后CM/EPDM硫化胶断面的SEM照片
Fig.5 SEM photos of CM/EPDM vulcanizate sections after immersion

交换,体积电阻率下降程度小,因此SEM观测到12[#]配方硫化胶断面的孔洞少。

3 结论

(1) CM/EPDM硫化胶浸水后的体积电阻率之所以迅速下降,这是因为BIBP在硫化过程中产生的许多小分子副产物在浸水过程中与水分子发生交换而将电导率更高的水分子引入胶料内部,减少这些反应副产物能够提高CM/EPDM电缆绝缘层浸水后的体积电阻率。

(2) BIBP在硫化过程中的反应副产物对CM/EPDM硫化胶的绝缘性能有显著影响,因为一些小分子副产物的电导率较高,若能在保证硫化胶交联密度的前提下减少BIBP反应副产物,就能大幅提高CM/EPDM电缆绝缘层的体积电阻率。

(3) 活化剂A在胶料硫化过程中能很好地发挥交联作用,加入活化剂A并减小BIBP用量可以在不降低胶料其他性能的前提下大幅提高CM/EPDM电缆绝缘层的体积电阻率,并解决电缆浸水后的绝缘性能不符合要求的问题。当加入0.45

份活化剂A并减少0.7份BIBP时效果最显著,CM/EPDM硫化胶的体积电阻率由 $1.3 \times 10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$ 提高至 $5.0 \times 10^{14} \Omega \cdot \text{cm}$,浸水28 d后的体积电阻率由 $3.6 \times 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ 提高至 $5.4 \times 10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$ 。

(4) 活化剂A可代替部分BIBP发挥交联作用,因此将活化剂A用于以过氧化物为硫化剂的电缆绝缘层胶料中可提高电缆的绝缘性能。

参考文献:

- [1] EICHHORN R M. A critical comparison of XLPE and EPR for use as electrical insulation on underground power cables[J]. IEEE Transactions on Electrical Insulation, 1981, 16(6): 469-482.
- [2] 张殿果. 乙丙橡胶在中高压电缆的适用性及优越性分析[J]. 电线电缆, 1989(3): 18-22.
ZHANG D G. Applicability and superiority analysis of ethylene propylene rubber in medium and high voltage cables[J]. Electric Wire & Cable, 1989(3): 18-22.
- [3] 李玉华, 吴道虎. 中压电力电缆用乙丙橡皮绝缘料的开发[J]. 电线电缆, 1996(6): 14-16.
LI Y H, WU D H. Development of ethylene propylene rubber insulation material for medium voltage power cables[J]. Electric Wire & Cable, 1996(6): 14-16.
- [4] WELKER M F. Insulation compounds based on blends of EPM and EPDM for wire and cable[J]. Rubber World, 2010, 242(2): 18-27.
- [5] 谢忠麟, 吴淑华, 马晓. 高性能特种弹性体的拓展(一)——三元乙丙橡胶、丙烯基弹性体和乙丁橡胶[J]. 橡胶工业, 2021, 68(9): 705-717.
XIE Z L, WU S H, MA X. Expansion of high performance elastomers (Part 1) ——EPDM, PBE and EBT[J]. China Rubber Industry, 2021, 68(9): 705-717.
- [6] 温丽艳. 三元乙丙橡胶的制备工艺及其经济价值分析[J]. 价值工程, 2010, 29(12): 255.
WEN L Y. EPDM rubber preparation process and the economic value analysis[J]. Value Engineering, 2010, 29(12): 255.
- [7] 程实, 胡凌骁, 丁玉梅, 等. PP/EPDM/滑石粉微孔发泡复合材料的制备和性能[J]. 塑料, 2014, 43(5): 75-77, 74.
CHENG S, HU L X, DING Y M, et al. Preparation and properties of microcellular PP/EPDM/talc composite materials[J]. Plastics, 2014, 43(5): 75-77, 74.
- [8] 金标义. 氯化聚乙烯在线缆行业中的应用与展望[J]. 电线电缆, 1998(2): 25-28.
JIN B Y. Application and prospect of chlorinated polyethylene in wire and cable industry[J]. Electric Wire & Cable, 1998(2): 25-28.
- [9] 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.
- BAI W Y, XU D G, XIE Z L. Properties, processing and application of chlorinated polyethylene rubber[J]. Special Purpose Rubber Products, 2002, 23 (1) : 22-28.
- [10] 徐鹏, 何红, 杜继红. 三元乙丙橡胶/氯化聚乙烯并用胶在输电线路阻尼间隔棒中的应用[J]. 橡胶工业, 2018, 65 (8) : 906-909.
- XU P, HE H, DU J H. Application of EPDM/chlorinated polyethylene blend in spacer damper of transmission lines[J]. China Rubber Industry, 2018, 65 (8) : 906-909.
- [11] 高洪强, 张培亭, 肖建斌. 三元乙丙橡胶/氯磺化聚乙烯橡胶并用胶的性能研究[J]. 橡胶工业, 2016, 63 (8) : 453-457.
- GAO H Q, ZHANG P T, XIAO J B. Study on properties of EPDM/CSM blends[J]. China Rubber Industry, 2016, 63 (8) : 453-457.
- [12] YOSHIFUJI N, NIWA T, TAKAHASI T, et al. Development of the new polymer insulating materials for HVDC cable[J]. IEEE Transactions on Power Delivery, 1992, 7 (3) : 1054-1059.
- [13] SUH K S, DAMON D, TANAKA J. Space charge in polyethylenehionomer blends[J]. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 1995, 2 (1) : 1-11.
- [14] 龚毅生, 阳云义. 三元乙丙橡胶和氯化聚乙烯在低压电缆中的应用[J]. 大学教育, 2013 (21) : 67-68.
- GONG Y S, YANG Y Y. Application of EPDM and chlorinated polyethylene in low-voltage cables[J]. University Education, 2013 (21) : 67-68.
- [15] 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(一)[J]. 橡胶科技市场, 2010, 8 (8) : 1-4.
- CUI X M, LI M. Production, application and development prospect CM (I) [J]. China Rubber Science and Technology Market, 2010, 8 (8) : 1-4.
- [16] WALSH D J, ROSTAMI S. The miscibility of high polymers: The role of specific interactions[J]. Advances in Polymer Science, 1985 (70) : 119-169.
- [17] 毛起韶, 孙明清, 陈品华. CFRC 试块体积电阻和表面电阻的研究[J]. 武汉理工大学学报, 1997, 19 (2) : 65-67.
- MAO Q Z, SUN M Q, CHEN P H. Research on volume resistance and surface resistance of CFRC test blocks[J]. Journal of Wuhan University of Technology, 1997, 19 (2) : 65-67.

收稿日期: 2023-05-30

Effect of BIBP Reaction Byproducts on Insulation Properties of Vulcanizate for CM/EPDM Cable Insulation Layer

CHU Dingyi¹, DING Jianping¹, XIONG Kang², FANG Yuesheng¹, LIU Yunchun¹

(1. South China University of Technology, Guangzhou 510641, China; 2. Guangzhou Beiyu Technology Application Co., Ltd, Guangzhou 510660, China)

Abstract: The effect of peroxide vulcanizing agent BIBP reaction byproducts on insulation properties of the vulcanizate for the chlorinated polyethylene rubber (CM)/ethylene propylene diene rubber (EPDM) cable insulation layer was studied, and a new auxiliary activator A was introduced to replace part of BIBP to improve the volume resistivity of the vulcanizate without affecting other properties of the compound. The results showed that base on this test formula, when 0.7 phr BIBP was reduced and 0.45 phr activator A was added, the vulcanizing characteristics of CM/EPDM compound and physical properties of the vulcanizate were not reduced, the reduction rate of elongation at break of CM/EPDM vulcanizate after 100 °C × 168 h aging increased, but which still met national and industry standards. The volume resistivity of CM/EPDM vulcanizate before immersion in water increased from $1.3 \times 10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$ to $5.0 \times 10^{14} \Omega \cdot \text{cm}$, and the volume resistivity after 28 d of immersion increased from $3.6 \times 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ to $5.4 \times 10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$, the insulation property was improved significantly. According to further research, it was found that the change in the amount of BIBP reaction byproducts during the vulcanization process was the main reason for the changes in the properties of CM/EPDM compound, and the microscopic morphology of the vulcanizate section after immersion observed by scanning electron microscopy also confirmed this conclusion.

Key words: CM; EPDM; peroxide vulcanizing agent; cable insulation layer; volume resistivity