

# NBR/PVC 耐油阻燃电缆护套胶料的研制

王 飞

(兖矿集团唐村实业有限公司, 山东 济宁 273522)

**摘要:**介绍耐油阻燃丁腈橡胶(NBR)/聚氯乙烯(PVC)电缆护套胶料的研制。确定配方为:NBR,70;PVC,30;氧化锌,5;硬脂酸,1;防老剂 4010NA,2;炭黑 N220,20;炭黑 N330,30;增塑剂 DOP/DOS,30;阻燃剂,45;复合硫化剂,1.5;促进剂,2.5;其他助剂,4;合计 231。胶料物理性能、耐油性能和阻燃性能优良。胶料可用作油田电缆、煤矿阻燃电缆、船用电缆的护套材料。

**关键词:**耐油;阻燃;电缆护套;丁腈橡胶;聚氯乙烯

油田、煤矿电力电缆一般敷设在条件恶劣的环境中,要求电缆具有耐矿物油等腐蚀性介质及阻燃性能。电缆护套具有阻燃耐油性是最经济可行的办法。传统的电缆护套胶料采用氯丁橡胶、氯磺化聚乙烯等主体材料,其加工性能及成品性能欠佳,且价格昂贵。本工作主要采用丁腈橡胶(NBR)和聚氯乙烯(PVC)作为主体材料,添加氢氧化铝、含卤素及锡类阻燃剂、重质无机填料、高效耐油型增塑剂和分散加工助剂,以达到耐油阻燃的效果。NBR/PVC 胶料既保持了 NBR 较好的耐油性和可交联性,又使 NBR 的耐臭氧性能和耐天候性能显著提高。研究 NBR/PVC 胶料的应用新领域对于进一步扩大 NBR 用途,充分利用 NBR 资源,提高产品竞争力,具有十分重要的意义。

## 1 实验

### 1.1 原材料

NBR,牌号 N21,N32 和 N41,中国石油兰州石化公司产品;PVC 糊树脂,粒径为  $6000 \times 10^{-9} \sim 7000 \times 10^{-9}$  nm,特性黏数为  $135 \sim 149 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$ ,总固体质量分数为 41.8%,pH 值为 8,太原化工股份有限公司产品;炭黑 N220,N330,N550 和 N774,天津秋实炭黑厂产品;氧化锌,沧州杰威化

工有限公司产品;增塑剂 DOP,洛阳市嘉瑞塑业有限公司产品;其它材料均为市售工业产品。

### 1.2 胶料制备

先把 PVC、增塑剂 DOP、氧化锌、硬脂酸加入到 1.5 L 密炼机(转速  $60 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ ,温度  $160 \text{ }^\circ\text{C}$ )中,塑化 10 min,然后在 XSK-160 型开炼机上下片,PVC 母料停放 24 h。

将 NBR 与 PVC 母料按不同的并用比在密炼机中共混,加入炭黑,排胶后停放 24 h;开炼机预热至  $50 \sim 60 \text{ }^\circ\text{C}$ ,将 NBR/PVC 共混物在开炼机上薄通 6 次,加入阻燃剂等小料,混炼约 3~5 min 后加入硫黄及硫化助剂,左右割胶 3 次,薄通 6 次,下片。混炼胶停放 24 h 后,在 XLB-D350×50 型平板硫化机上硫化。

### 1.3 性能测试

胶料各项性能均按相应国家标准进行测试。

## 2 结果与讨论

### 2.1 配方组分选择

#### 2.1.1 主体材料

(1)NBR

NBR 是一种通用合成橡胶,牌号不同的 NBR 分子结构和其他性能也有所差异。本工作中对 3 种牌号——N21,N32 和 N41 的 NBR 进行了性能对比试验,结果见表 1。可以看出:3 种胶

表1 不同牌号 NBR 的性能对比

项 目	N21	N32	N41
硫化特性(145℃)			
$t_{10}/\text{min}$	3.37	3.83	3.72
$t_{50}/\text{min}$	6.77	6.92	5.82
$t_{90}/\text{min}$	12.13	13.07	12.55
硫化胶性能(145℃×30 min)			
300%定伸应力/MPa	17.5	16.2	12.8
拉伸强度/MPa	27.5	28.9	29.4
拉断伸长率/%	460	500	580
拉断永久变形/%	12	13	12

注:基本配方为 NBR, 100;氧化锌,5;硬脂酸,1;炭黑 N550,60;增塑剂 DOP,10;促进剂 NOBS,0.6;硫黄,1.5。

料中,N32 胶料的  $t_{10}$  和  $t_{90}$  略长,焦烧安全性更好,加工性能较好,而且其拉断伸长率和拉断永久变形适中,综合物理性能优良。因此在本试验中选用 N32 为主体胶种。

### (2)NBR/PVC 共混比

将 N32 与 PVC 按不同的比例共混,制得 NBR/PVC 胶料,其性能对比见表 2。可以看出:随着 PVC 用量的增大,胶料的门尼黏度快速增大,拉断伸长率逐渐减小;NBR/PVC 共混比为 70/30 时,胶料的拉伸强度、300%定伸应力、硬度等具有较好的表现,因此,为获得综合性能良好的

表2 NBR/PVC 共混比对胶料性能的影响

项 目	NBR/PVC 共混比														
	100/0		75/25			70/30			65/35			60/40			
门尼黏度[ML(1+4)100℃]	40		57			68			82			92			
硫化时间(145℃)/min	15	20	30	15	20	30	15	20	30	15	20	30	15	20	30
邵尔 A 型硬度/度	48	48	48	72	72	74	75	76	77	84	85	86	86	87	88
300%定伸应力/MPa	2	3	2	5	6	6	12	12	11	15	18	17	20	20	25
拉伸强度/MPa	6	8	8	18	16	16	23	24	23	22	22	18	24	25	22
拉断伸长率/%	510	550	530	460	455	455	420	420	420	395	380	355	385	370	350
拉断永久变形/%	2	0	0	7	7	9	9	10	10	16	16	13	21	19	22
回弹值/%	31	32	30	8	8	8	7	8	7	6	6	6	6	7	7

注:基本配方为 NBR/PVC,100;氧化锌,5;硬脂酸,1;炭黑 N550,60;增塑剂 DOP,10;促进剂 NOBS,0.6;硫黄,1.5。

胶料,NBR/PVC 共混比选择 70/30。

### 2.1.2 硫化体系

硫化体系的选择对胶料性能有重要的影响。NBR 常用硫化体系有硫黄硫化体系、含硫化合物硫化体系、复合硫化体系以及过氧化物硫化体系,考察了它们对胶料性能的影响,结果见表 3。可以看出:用硫黄硫化体系的胶料拉伸强度高,但耐油性能较差;用含硫化合物硫化体系的胶料拉伸强度偏低,耐油性能较差;用过氧化物硫化体系的胶料的拉伸强度低于用硫黄硫化体系的胶料;用复合硫化体系的胶料,除了拉断伸长率稍低,其他各项性能均较优。综合分析,用复合硫化体系的胶料的物理性能最佳。

### 2.1.3 阻燃体系

在一般的阻燃胶料中,常用的阻燃剂有氯化石蜡、磷酸三甲苯酯(TCP)、十溴二苯醚、三氧化二锑、硼酸锌、氢氧化铝、氢氧化镁等。这些阻燃

表3 硫化体系对胶料性能的影响

项 目	硫黄硫化体系	含硫化合物体系	复合硫化体系	过氧化物体系
硫黄用量/份	2.3	0	0.8	0
促进剂 CZ 用量/份	1.25	0	0	0
促进剂 NOBS 用量/份	0	1.5	2	0
促进剂 PDM 用量/份	0	1.5	1	0
过氧化物 DCP 用量/份	0	0	0	3
交联助剂 TAIC 用量/份	0	0	0	1.5
硫化胶性能(145℃×15 min)				
拉伸强度/MPa	27	20	25	22
拉断伸长率/%	410	470	430	460
拉断永久变形/%	7	8	10	16
撕裂强度/(kN·m <sup>-1</sup> )	56	66	75	82
在 20# 机械油中浸泡 100℃×24 h 后质量变化率/%	0.09	0.03	0.01	0.04

注:基本配方为 NBR/PVC(70/30),100;氧化锌,5;硬脂酸,1;炭黑 N550,60;增塑剂 DOP,10。过氧化物硫化体系胶料的硫化条件为 165℃×15 min。

剂的作用和机理各不相同,但它们之间又具有复杂的协同效应。根据这一特点,结合 NBR/PVC 胶料的阻燃性能要求,在配方设计时采用了无机阻燃剂和有机阻燃剂相结合的阻燃体系。选用的无机阻燃剂为氢氧化铝和三氧化二锑,有机阻燃剂为液体氯化石蜡和磷酸三甲苯酯。

### 2.1.4 补强体系

NBR/PVC 胶料中的 NBR 属非结晶性、无定型的聚合物,未经补强的硫化胶的物理性能不佳。因此,胶料必须添加补强填充剂,才具有实用价值。炭黑是 NBR 的主要补强剂,工业炭黑品种很多,不同品种的炭黑具有不同的结构度和粒径,补强效果不同,对胶料的物理性能有重要的影响。选择 N220, N330, N550 和 N774 进行试验比较,结果见表 4。

表 4 炭黑品种对 NBR/PVC 并用胶性能的影响

项 目	炭黑 N220	炭黑 N330	炭黑 N550	炭黑 N774
门尼黏度[ML(1+4)100 ℃]	69	62	56	49
硫化胶性能(145 ℃×15 min)				
邵尔 A 型硬度/度	82	78	72	67
拉伸强度/MPa	23.2	21.8	20.5	19.6
拉断伸长率/%	420	430	450	460
拉断永久变形/%	9	12	11	13
撕裂强度/(kN·m <sup>-1</sup> )	65	71	56	45
在 20# 机械油中浸泡 100 ℃×24 h 后质量变化率/%	-0.10	-0.10	-0.02	-0.01

注:基本配方为 NBR/PVC(70/30),100;增塑剂 DOP,10;稳定剂,2;润滑剂,1;硫化剂,2.5;防老剂 D,2;补强剂,45。

从表 4 中可以看出:采用炭黑 N550 和 N774 的胶料的耐油性能较好;采用炭黑 N220 和 N330 的胶料的硬度、拉伸强度和撕裂强度高,且这 2 种炭黑采用湿法造粒,混炼时炭黑易混入,工艺性能和混炼胶外观质量好。因此,补强剂选用炭黑 N220 和 N330 并用。

### 2.1.5 其它配合剂

增塑剂的种类和用量对胶料的耐油性能有很大影响,不同的增塑剂并用能产生协同效应。通过试验研究证明,增塑剂 DOP, DOA 和 DOS 对胶料的耐油性能有益。综合考虑,选用增塑剂 DOP/DOS 并用,所得胶料的耐油性能最佳。根据对胶料耐油阻燃性能的要求,防老剂选用了在

NBR 中常用的防老剂 4010NA。

## 2.2 胶料配方

通过试验,确定耐油阻燃电缆护套胶料的配方为:NBR,70;PVC,30;氧化锌,5;硬酯酸,1;防老剂 4010NA,2;炭黑 N220,20;炭黑 N330,30;增塑剂 DOP/DOS,30;阻燃剂,45;复合硫化剂,1.5;促进剂,2.5;其他助剂,4;合计 231。胶料各项性能见表 5。可以看出:胶料性能达到了重型不延燃成品电缆护套标准 GB/T 7594.7 要求。

表 5 NBR/PVC 耐油阻燃电缆护套胶料性能

项 目	试验配方		国标指标
硫化时间(165 ℃)/min	20	30	
密度/(g·cm <sup>-3</sup> )	1.39	1.40	
邵尔 A 型硬度/度	72	74	
拉伸强度/MPa	24	25	≥11.0
拉断伸长率/%	450	430	≥250
撕裂强度/(kN·m <sup>-1</sup> )	73	68	—
阻燃氧指数/%	41	43	—
75 ℃×10 d 老化后			
拉伸强度变化率/%	-3	-2	≥-15
拉断伸长率变化率/%	-2	-5	≥-25
在 20# 机械油中浸泡 100 ℃×24 h 后			
拉伸强度变化率/%	-1	0	≥-40
拉断伸长率变化率/%	-2	-1	≥-40

## 3 结论

(1)NBR/PVC 共混比为 70/30 时,获得综合性能较佳的 NBR/PVC 胶料。

(2)硫化体系的选择对胶料的性能有重要的影响。选用复合硫化体系的胶料的物理性能较佳。

(3)NBR/PVC 耐油阻燃电缆护套胶料的优化配方:NBR,70;PVC,30;氧化锌,5;硬酯酸,1;防老剂 4010NA,2;炭黑 N220,20;炭黑 N330,30;增塑剂 DOP/DOS,30;阻燃剂,45;复合硫化剂,1.5;促进剂,2.5;其他助剂,4;合计 231。胶料的物理性能及耐油和阻燃性能优良,达到了国家标准技术指标要求。

(4)本研究配方适用于船用电缆、煤矿阻燃电缆、油矿电缆、通用橡胶套软电缆(W 型)以及电机引出线等产品的护套,还可以用于对硬度要求较低,同时要求拉伸强度和拉断伸长率较高的的产品。