

煅烧陶土在三元乙丙橡胶电线电缆胶料中的应用

李晨晨, 李培军

(青岛科技大学 橡塑材料与工程教育部重点实验室, 山东 青岛 266042)

摘要: 研究煅烧陶土在三元乙丙橡胶(EPDM)电线电缆胶料中的应用, 考察了陶土粒径、陶土用量、硅烷偶联剂用量、填料种类对胶料硫化特性、力学性能、导电和导热性能的影响。结果表明: 填充100份粒径为8.5 μm 的陶土时胶料的综合性能较好; 在陶土填充胶料中配合使用少量硅烷偶联剂A-172(用量为陶土的0.25%), 可以在保证EPDM硫化胶良好的导电和导热性能的前提下进一步提高力学性能。陶土可以取代超细碳酸钙用于EPDM电线电缆料中, 具有明显的性能优势。

关键词: 三元乙丙橡胶; 煅烧陶土; 电线电缆料; 硅烷偶联剂; 超细碳酸钙; 导电性能

中图分类号: TQ330.38⁺3; TQ336

文章编号: 2095-5448(2019)03-0168-05

文献标志码: A

DOI: 10.12137/j.issn.2095-5448.2019.03.0168

三元乙丙橡胶(EPDM)是由乙烯、丙烯和少量交联单体(第三单体)共聚制成的通用橡胶。主链饱和性和非极性结构赋予EPDM优异的物理性能, 如优异的耐臭氧性能和耐候性能、较好的耐热性能和电绝缘性能等^[1-4], 体积电阻率可达到 $10^{16} \Omega \cdot \text{cm}$, 击穿电压为 $30 \sim 40 \text{ MV} \cdot \text{m}^{-1}$ ^[5]。EPDM适用温度范围广, 低温性能良好, 最低使用温度可达 $-40 \sim -60 \text{ }^{\circ}\text{C}$, 也可在 $130 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 条件下长期使用^[6]。EPDM广泛应用于生产汽车部件、电线和电缆护套以及耐热胶管等^[7], 由于其耐化学性能优异, 还可以生产矿井用电线电缆制品^[8]。

煅烧陶土(主要成分为 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$, 以下简称陶土)是一种价格低廉的电性能改良剂, 经有机硅表面处理后, 可用作电线电缆用胶料的填料, 提高电线电缆的电绝缘性能和质量, 并且在一定程度上降低生产成本^[9-11]。

本工作主要研究陶土在EPDM电线电缆胶料中的应用。

1 实验

1.1 主要原材料

EPDM, 牌号4045, 中国石油吉林石化公司产

作者简介: 李晨晨(1992—), 女, 山东济宁人, 青岛科技大学硕士研究生, 主要从事橡胶复合材料的结构与性能研究工作。

E-mail: lyzhuchc@163.com

品; 陶土, 广东利盈投资集团有限公司产品; 硫化剂DCP(有效成分质量分数为0.4)和乙烯基三(β -甲氧基乙氧基)硅烷(偶联剂A-172), 市售品。

1.2 配方

试验配方采用朗盛公司以超细碳酸钙为填料的电线电缆胶料配方, 具体组分及用量为: EPDM 100, 氧化锌 5, 硬脂酸 1, 防老剂RD 1.5, 硫化剂DCP 6.25, 陶土 变量、变品种, 石蜡油 陶土用量的10%。

试验中采用了4种陶土, 其中3种陶土进行了粒径筛分, 粒径为10, 8.5, 6.5 μm 的3种陶土分别记为陶土S1, S2, S3, 未筛分的陶土记为陶土AS。

1.3 主要设备和仪器

XSM-500型密炼机, 上海科创橡塑机械设备有限公司产品; BL-6175BL型开炼机, 宝轮精密检测仪器有限公司产品; HS-100T-RTMO型平板硫化机, 佳鑫电子设备科技(深圳)有限公司产品; MV2000型门尼粘度计和MDR2000型无转子硫化仪, 美国阿尔法科技有限公司产品; Z005型橡胶电子拉力机, 德国Zwick公司产品; DTC-300型导热仪, 美国TA公司产品; PC68型数字高阻计, 上海精密仪器仪表厂产品。

1.4 试样制备

胶料在密炼机中混炼, 初始温度为 $70 \text{ }^{\circ}\text{C}$, 转

子转速为 $70\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$,加生胶、陶土、硬脂酸、防老剂和石蜡油,混炼均匀后排胶,立即在开炼机上加硫化剂(辊距为 0.4 mm ,温度低于 $40\text{ }^{\circ}\text{C}$),混炼均匀后左右各割刀3次,打三角包5次(辊距为 0.2 mm),总时间控制在 10 min 以内,下片(辊距为 2.0 mm)。

胶料在平板硫化机上硫化,硫化条件为 $160\text{ }^{\circ}\text{C}/15\text{ MPa}\times t_{90}$ 。

1.5 性能测试

(1)混炼胶硫化特性采用MDR2000型无转子硫化仪按照GB/T 16584—1996《橡胶 用无转子硫化仪测定硫化特性》进行测试,温度为 $160\text{ }^{\circ}\text{C}$,下模腔摆动角度为 $\pm 1^{\circ}$ 。

(2)混炼胶门尼粘度[ML(1+4) $100\text{ }^{\circ}\text{C}$]采用MV2000型门尼粘度计按照GB/T 1232.1—2000《未硫化橡胶 用圆盘剪切粘度计进行测定 第1部分:门尼粘度的测定》进行测试。

(3)硫化胶力学性能采用Z005型橡胶电子拉力机按照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》进行测试,拉伸速率为 $500\text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$ 。

(4)硫化胶导热性能采用DTC-300型导热仪测试。

(5)材料体积电阻率采用PC68型数字高阻计按照GB/T 1410—2006《固体绝缘材料体积电阻率和表面电阻率试验方法》进行测试,试验电压为 100 V 。

2 结果与讨论

2.1 陶土粒径对胶料性能的影响

陶土粒径对混炼胶门尼粘度和硫化特性的影响如表1所示(陶土用量为80份)。

表1 陶土粒径对混炼胶门尼粘度和硫化特性的影响				
项 目	陶土S1	陶土S2	陶土S3	陶土AS
门尼粘度[ML(1+4) $100\text{ }^{\circ}\text{C}$]	51	54	50	51
硫化仪数据($160\text{ }^{\circ}\text{C}$)				
$F_L/(\text{dN}\cdot\text{m})$	0.69	0.74	0.73	0.80
$F_{\max}/(\text{dN}\cdot\text{m})$	13.52	14.21	13.59	14.43
$F_{\max}-F_L/(\text{dN}\cdot\text{m})$	12.83	13.47	12.86	13.63
t_{10}/min	1.54	1.44	1.57	1.60
t_{90}/min	21.62	18.56	21.50	21.36

从表1可以看出:填充陶土S2的混炼胶门尼粘度稍大,填充其他3种陶土的混炼胶门尼粘度相近;在3种筛分陶土中,陶土S2填充混炼胶的最大转矩较高,焦烧时间和正硫化时间较短。总体来说,陶土粒径对混炼胶门尼粘度和硫化特性的影响不大。

陶土粒径对硫化胶力学性能的影响如表2所示(陶土用量为80份)。

表2 陶土粒径对硫化胶力学性能的影响				
项 目	陶土S1	陶土S2	陶土S3	陶土AS
100%定伸应力/MPa	1.45	1.47	1.32	1.36
300%定伸应力/MPa	2.03	2.00	1.69	1.62
拉伸强度/MPa	3.17	3.98	2.41	2.89
拉断伸长率/%	515	554	401	529
撕裂强度/($\text{kN}\cdot\text{m}^{-1}$)	13	17	13	13

从表2可以看出,填充陶土S2的硫化胶的拉伸强度、拉断伸长率和撕裂强度较高,力学性能最好,填充陶土S3的硫化胶力学性能最差。

体积电阻率用来表征材料的电性质,体积电阻率越高,材料用作电绝缘部件的效能越高。热导率用来表征材料的导热性能,热导率高,有利于热量的导出。

陶土粒径对硫化胶导电和导热性能的影响如表3所示(陶土用量为80份)。

表3 陶土粒径对硫化胶导电和导热性能的影响				
项 目	陶土S1	陶土S2	陶土S3	陶土AS
体积电阻率 $\times 10^{-13}/(\Omega\cdot\text{cm})$	4.11	4.07	3.57	3.75
热导率/ $[\text{W}\cdot(\text{m}\cdot\text{K})^{-1}]$	0.26	0.26	0.24	0.26

从表3可以看出:填充陶土S1和S2的硫化胶体积电阻率较大且相近,显示出良好的绝缘性能,而填充陶土S3和AS的硫化胶体积电阻率较低,绝缘性能较差;陶土粒径对EPDM硫化胶热导率的影响较小,填充陶土S1,S2和AS的硫化胶热导率较高,有利于热量导出。

综合分析胶料的加工性能、力学性能、导电和导热性能,陶土S2更适用于EPDM电线电缆胶料。

2.2 陶土用量对胶料性能的影响

选择陶土S2进行试验,研究陶土用量(60,80,100和120份)对胶料性能的影响,结果如表4所示。

表4 陶土用量对混炼胶门尼粘度和硫化特性的影响

项 目	陶土S2用量/份			
	60	80	100	120
门尼粘度[ML (1+4) 100 ℃]	52	54	56	66
硫化仪数据(160 ℃)				
$F_L/(dN \cdot m)$	0.74	0.85	0.92	1.09
$F_{max}/(dN \cdot m)$	14.21	13.89	13.61	13.02
$F_{max}-F_L/(dN \cdot m)$	13.47	13.04	12.69	11.93
t_{10}/min	1.57	1.38	1.33	1.20
t_{90}/min	21.18	18.50	18.15	16.95

从表4可以看出:陶土用量变化对混炼胶的门尼粘度和硫化特性有较大的影响;随着陶土S2用量增大,混炼胶门尼粘度增大,最小转矩逐渐提高,最大转矩降低, t_{10} 和 t_{90} 缩短。

陶土用量对硫化胶力学性能的影响如表5所示。

表5 陶土用量对硫化胶力学性能的影响

项 目	陶土S2用量/份			
	60	80	100	120
100%定伸应力/MPa	1.29	1.46	1.43	1.36
300%定伸应力/MPa	1.88	2.03	1.75	1.63
拉伸强度/MPa	2.50	3.97	4.30	4.60
拉断伸长率/%	400	550	690	763
撕裂强度/($kN \cdot m^{-1}$)	16	17	17	18

从表5可以看出:随着陶土用量增大,硫化胶的拉伸强度、拉断伸长率和撕裂强度总体呈增大趋势;拉伸强度和拉断伸长率的增幅较大,当陶土用量从60份增至120份时,拉伸强度从2.5 MPa提高到4.6 MPa,增幅为84%,拉断伸长率从400%增至763%,增幅为91%。

陶土用量对硫化胶导电和导热性能的影响如表6所示。

表6 陶土用量对硫化胶导电和导热性能的影响

项 目	陶土S2用量/份			
	60	80	100	120
体积电阻率 $\times 10^{-13}/$ ($\Omega \cdot cm$)	3.18	3.59	3.31	2.22
热导率/ [$W \cdot (m \cdot K)^{-1}$]	0.24	0.25	0.29	0.31

从表6可以看出,随着陶土用量增大,硫化胶的体积电阻率先增大后减小,其中陶土用量为80和100份时硫化胶的体积电阻率较高,绝缘性能最好。导热性能变化规律与导电性能不同。随着陶土用量增大,硫化胶的热导率增大,导热性能

提高。

综合考虑EPDM的加工性能、力学性能、导电和导热性能,陶土S2用量以100份为宜。

2.3 硅烷偶联剂对胶料性能的影响

为改善无机填料与橡胶的相互作用,改善胶料的加工性能和物理性能,通常会在配方中加入硅烷偶联剂^[12]。考虑到本工作中EPDM采用过氧化物硫化体系硫化,选用偶联剂A-172。在共混过程中,偶联剂A-172中的甲氧基乙氧基水解生成羟基,与陶土表面的羟基发生偶联反应,降低陶土分子间的相互作用;在硫化过程中,偶联剂A-172的乙烯基在过氧化物引发下可与EPDM发生交联反应,提高硫化胶性能。

选用含100份陶土S2的胶料,研究硅烷偶联剂用量对陶土填充EPDM胶料性能的影响。偶联剂A-172用量分别为陶土用量的0,0.25%,0.5%和1%。

硅烷偶联剂用量对硫化胶力学性能的影响如表7所示。

表7 硅烷偶联剂用量对硫化胶力学性能的影响

项 目	偶联剂A-127用量/份			
	0	0.25	0.5	1
100%定伸应力/MPa	1.37	1.44	1.61	1.77
300%定伸应力/MPa	1.68	2.08	2.52	3.26
拉伸强度/MPa	4.80	4.60	4.30	4.00
拉断伸长率/%	711	739	690	540
撕裂强度/($kN \cdot m^{-1}$)	18	21	21	25

从表7可以看出:添加偶联剂A-172后,EPDM硫化胶的定伸应力和撕裂强度明显提高,且随着偶联剂用量的增大而增大;当偶联剂A-172用量从0增至1份时,300%定伸应力从1.68 MPa提高到3.26 MPa,增幅为94%,撕裂强度从18 $kN \cdot m^{-1}$ 提高到25 $kN \cdot m^{-1}$,增幅为39%;当偶联剂A-172用量超过0.25份时,硫化胶的拉伸强度和拉断伸长率有一定程度的降低。

硅烷偶联剂用量对硫化胶导电和导热性能的影响如表8所示。

从表8可以看出,硫化胶的热导率基本不受偶联剂A-172用量影响,体积电阻率随着偶联剂A-172用量的增大而减小,但偶联剂A-172用量为1份时,硫化胶的体积电阻率仍然在 $2 \times 10^{13} \Omega \cdot cm$ 左右。

表8 硅烷偶联剂用量对硫化胶导电和导热性能的影响

项 目	偶联剂A-127用量/份			
	0	0.25	0.5	1
体积电阻率 $\times 10^{-13}/(\Omega \cdot \text{cm})$	3.29	3.17	2.83	1.99
热导率 $/[\text{W} \cdot (\text{m} \cdot \text{K})^{-1}]$	0.28	0.28	0.28	0.29

综合来看,偶联剂A-172用量为0.25份时可以在保证EPDM硫化胶有良好的导电和导热性能的前提下进一步提高硫化胶的力学性能。

2.4 填料种类对电线电缆胶料性能的影响

为了更好地评价陶土在电线电缆中的应用性能,本研究将陶土与传统填料超细碳酸钙进行了对比,陶土和碳酸钙用量均为100份,填充陶土的胶料中添加偶联剂(用量为陶土用量的0.25%),试验结果如表9—11所示。

表9 填料种类对混炼胶门尼粘度和硫化特性的影响

项 目	超细碳酸钙	陶土
门尼粘度 $[\text{ML}(1+4)100^\circ\text{C}]$	37	54
硫化仪数据 (160°C)		
$F_L/(\text{dN} \cdot \text{m})$	1.06	1.17
$F_{\max}/(\text{dN} \cdot \text{m})$	13.19	14.22
$F_{\max}-F_L/(\text{dN} \cdot \text{m})$	12.13	13.05
t_{10}/min	1.94	1.39
t_{90}/min	24.72	21.24

从表9可以看出,与碳酸钙填充胶料相比,陶土填充胶料的门尼粘度较高,最大、最小转矩略高, t_{10} 和 t_{90} 较短。

表10 填料种类对硫化胶力学性能的影响

项 目	超细碳酸钙	陶土
100%定伸应力/MPa	1.00	1.36
300%定伸应力/MPa	1.11	2.02
拉伸强度/MPa	3.4	4.6
拉伸伸长率/%	724	763
撕裂强度 $/(\text{kN} \cdot \text{m}^{-1})$	14	21

从表10可以看出,陶土填充硫化胶的定伸应力、拉伸强度和撕裂强度均较碳酸钙填充硫化胶大幅提高。陶土填充硫化胶的力学性能具有明显优势。

从表11可以看出:陶土填充硫化胶的体积电

表11 填料种类对硫化胶导电和导热性能的影响

项 目	超细碳酸钙	陶土
体积电阻率 $\times 10^{-13}/(\Omega \cdot \text{cm})$	0.67	3.30
热导率 $/[\text{W} \cdot (\text{m} \cdot \text{K})^{-1}]$	0.30	0.31

阻率远远大于碳酸钙填充硫化胶,说明陶土填充硫化胶的电绝缘性能更好;二者的热导率相差不大。

综上所述,陶土完全可以取代超细碳酸钙用于EPDM电线电缆中。

3 结论

(1) 陶土粒径对EPDM混炼胶门尼粘度和硫化特性的影响不大。填充粒径为 $8.5\mu\text{m}$ 陶土的硫化胶的拉伸强度、拉伸伸长率和撕裂强度较高,体积电阻率和热导率较大,综合性能较好。

(2) 随着陶土用量增大,混炼胶门尼粘度增大,最大转矩降低, t_{10} 和 t_{90} 缩短;硫化胶的100%定伸应力、拉伸强度、拉伸伸长率、撕裂强度和热导率总体呈增大趋势。陶土用量为80和100份时硫化胶的体积电阻率较高,绝缘性能较好。陶土用量为100份时胶料的综合性能最好。

(3) 添加偶联剂A-172后,陶土填充EPDM硫化胶的定伸应力和撕裂强度明显提高,且随着偶联剂用量的增大而增大。硫化胶的热导率基本不受偶联剂A-172用量影响,体积电阻率随着偶联剂A-172用量的增大而减小。综合考虑,硅烷偶联剂A-172用量以陶土用量的0.25%为宜。

(4) 与超细碳酸钙填充胶料相比,陶土填充EPDM硫化胶的定伸应力、拉伸强度和撕裂强度均大幅提高。陶土填充硫化胶的体积电阻率远远大于碳酸钙填充硫化胶。二者的热导率相差不大。陶土可以取代超细碳酸钙用于EPDM电线电缆。

参考文献:

- [1] 蔡淑容,王进,曾智,等. 无卤阻燃三元乙丙橡胶的研究进展[J]. 包装学报,2013,5(3):41-45.
- [2] 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.
- [3] 姜成玉. 乙丙橡胶的合成与加工工艺[M]. 北京:化学工业出版社,1982:349-397.
- [4] 高树峰,宗成中,方鹏. EPDM性能的研究[J]. 特种橡胶制品,2004,25(6):13-16.
- [5] Chen J, Huang W, Jiang S B, et al. Flame-retardant EPDM Compounds Containing Phenanthrene to Enhance Radiation Resistance[J]. Radiation Physics & Chemistry, 2016, 130(1):400-405.
- [6] 唐斌,李晓强,王进文. 乙丙橡胶应用技术[M]. 北京:化学工业出版社,2005.

- [7] 李玉芳,伍小明. 乙丙橡胶的生产技术及市场分析(一)[J]. 橡胶科技市场, 2008, 6(23): 8-12.
- [8] John Barne, Joe Haney. Hose Design for the Mine Industry[J]. Rubber World, 1985, 193(3): 21-25.
- [9] 王宇静. 高压交联电缆附件用EPDM绝缘胶料的研制[J]. 橡塑资源利用, 2013(2): 26-31.
- [10] Nasihatgozar M, Daghigh V, Jr T E L, et al. Mechanical Characterization of Novel Latania Natural Fiber Reinforced PP/EPDM Composites[J]. Polymer Testing, 2016, 56: 321-328.
- [11] 王仕峰,王迪珍,陈善. 用TMPTA加速EPDM的交联反应过程[J]. 橡胶工业, 1998, 45(10): 587-589.
- [12] 于可欢,邓金飞,吴明虎,等. 硅烷偶联剂对EPDM/MVQ共混胶性能的影响[J]. 材料导报, 2011(s1): 421-424.

收稿日期: 2018-08-12

Application of Calcined Clay in EPDM Wire and Cable Shield

LI Chenchen, LI Peijun

(Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042, China)

Abstract: The application of calcined clay in EPDM wire and cable shield was studied. The effects of particle size and amount of calcined clay, the amount of silane coupling agent, and the filler type on the curing characteristics, mechanical properties, electrical conductivity and thermal conductivity of the compound were investigated. The results showed that, the compound filled with 100 phr calcined clay with particle size of 8.5 μm showed better comprehensive performance. The addition of a small amount of silane coupling agent A-172 could further improve the mechanical properties and ensure good electrical conductivity and thermal conductivity of the vulcanizates. The optimum amount of silane coupling agent A-172 was 0.25% of the calcined clay. Due to the performance advantages of the calcined clay, it could be used to replace the superfine calcium carbonate in EPDM wire and cable shield.

Key words: EPDM; calcined clay; wire and cable shield; silane coupling agent; superfine calcium carbonate; electrical conductivity

科迈特低锌橡胶硫化活性剂通过新产品鉴定

日前,科迈化工股份有限公司子公司科迈特新材料有限公司与常州大学联合开发的“新型微纳态、超分散、低锌橡胶硫化活性剂”项目通过了中国石油和化学工业联合会组织的新产品鉴定。由中国工程院院士张全兴担任鉴定委员会主任的鉴定专家组认为,该项目产品属国内外首创,技术成果达到国际先进水平,并建议进一步扩大生产规模,满足国内外市场需求。

由于橡胶轮胎消耗的锌不可回收,对环境的危害日益凸显,欧美已出台相关的限锌法规。降低轮胎中的锌含量乃至开发新型硫化活性剂,已成为全球橡胶行业重要的研发课题。

该项目基于科迈特独创的种子沉积法和原位反应专利技术,创造性地使用超声波和浆料喷射组合实用新型专利技术,制备了一种新型微纳态、超分散、低锌橡胶硫化活性剂—SupznTM产品。

国内大型轮胎企业应用表明:该活性剂由于具有特殊的配位聚合体大分子插层包覆结构,能明显改善与橡胶的相容性,更有利于其在胶料中的分散;该活性剂等量取代传统氧化锌时,锌含量显著减小,同时胶料综合加工成本降低。该活性剂可以满足不同种类橡胶的硫化需要,为行业提供适用的减锌方案。

张全兴院士认为,该项目环保意义重大,具有很好的创新性,从原料到成品都能为节约资源特别是锌资源作出巨大贡献,同时全制程工艺绿色、环保、节能、减碳,是典型的清洁生产工艺。

该活性剂生产技术已申请专利28项,授权17项,目前已建成万吨级微纳态低锌橡胶硫化活性剂工业生产装置。科迈公司表示,公司将加大投入,开发系列新型微纳态配位聚合物的产品及应用,助力绿色轮胎发展。

(本刊编辑部)