

三元乙丙橡胶绝缘胶配方优化研究

丁 博 何 艳

湖南华菱线缆股份有限公司 湖南 湘潭 411104

【摘要】：湖南华菱线缆股份有限公司目前所用中压电线电缆绝缘配方存在硫化时间较长、成本偏高的问题，为了设计出性能更加优异且能进一步优化成本的新配方，本研究以 EPDM，聚烯烃弹性体，低密度聚乙烯，沉淀二氧化硅，煅烧高岭土，滑石粉和碳纳米管（CNTs）作为变量。通过采用 EPDM/POE 共混胶为基础，在试验确定最佳 EPDM/POE 配比的条件下，由正交试验法设计三元乙丙橡胶绝缘胶的合成方法，对试验成品进行特征检测，便能获悉各组绝缘胶样品的抗拉强度、断裂伸长率、门尼粘度、密度以及体积电阻率等与各变量组分关系，并确定 CNTs 用量对绝缘胶电学性能的影响。在此基础上，与 EPDM 橡胶的硫化曲线相结合，确定变量的数值，获悉三元乙丙绝缘胶最佳的合成方法。得到成本低、拉伸强度和断裂伸长率符合 GB-T7594.8-1987 技术标准要求、绝缘性能优良的 EPDM 绝缘胶配方。最终的配方组成为：三元乙丙橡胶（EPDM6470、2504）：70 份（35 份，35 份）、聚烯烃弹性体（POE）：30 份、低密度聚乙烯（LDPE）：5 份、氧化锌：5 份、DCP：3 份、TAIC：1.5 份、硬脂酸：1 份、石蜡油：15 份、滑石粉：60 份、煅烧高岭土：84 份、白炭黑：5 份、硅烷偶合剂 A-172：1.5 份、抗氧化剂 RD：1.5 份、微晶蜡：2 份、碳纳米管：1 份。硫化胶的主要性能参数为：拉伸强度 6.88MPa，断裂伸长率 534%，体积电阻率为 $1.03 \times 10^{16} \Omega \cdot \text{cm}$ 。

【关键词】：EPDM/POE 共混物；低密度聚乙烯；碳纳米管；配方

DOI:10.12417/2705-0998.25.22.004

1 引言

三元乙丙橡胶是乙烯和丙烯聚合并添加少量非共轭二烯烃作为第三单体，制得的三组分共聚物，是属于乙丙橡胶的一种。1950 年前后，首先有学者（Natta Giulio）成功地合成了一种饱和二元乙丙橡胶，其拥有良好的耐热、臭氧性能^[1]。

乙烯丙烯橡胶的主链结构是饱和的，所以从通过传统的不饱和二烯制备的高不饱和橡胶有一定差异。乙烯-丙烯橡胶具有一系列由饱和结构决定优异性能。由于其良好的性能，乙烯丙烯橡胶也被称为无裂纹的橡胶。为了保持乙烯丙烯橡胶的优良特性，并克服不能硫化的缺点，非共轭二烯的少量被引入作为在乙烯和丙烯的聚合体系中的第三单体，由此得到的侧基具有低不饱和度的共聚物，即三元乙丙橡胶^[2]。

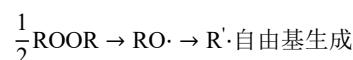
EPDM 橡胶（或简称 EPDM）具有优异的抗氧，臭氧，热和辐射的能力，是其他聚二烯橡胶所不具备的，这使得 EPDM 成为室外和高温应用的首选弹性体。EPDM 的分子结构决定着聚合物的性能。能够表征这种影响的主要结构参数有：分子量以及分子分布、乙烯/丙烯比、第三单体的类型及含量、分子链支化程度等^[3]。

三元乙丙橡胶能通过硫磺、过氧化物、树脂、醌肟等不同固化体系发生硫化。

采用硫磺硫化体系时，硫磺用量不宜过多，促进剂应选择作用效果明显，用量比较大，以便达到较快的硫化速度。这是因为乙烯-丙烯橡胶具有低不饱和度，和硫活性在硫化低。在为了提高 EPDM 化合物的硫化速率，所述促进剂的量应增加。硫化体系占总，这是工业生产的最重要的手段的 85% 的 EPDM 产品。由于乙烯-丙烯橡胶具有低不饱和度，它可以在硫化过程

中提高温度，加快硫化速度。但当超过 190℃后，明显的硫化返原倾向会出现在 EPDM 硫化胶中，所以硫磺硫化的温度不应超过 190℃，合适的温度范围是 150-180℃^[4]。

EPDM 过氧化物固化的普遍接受机制的基本步骤如图 1-1 所示。过氧化物通过热分解，引发自由基反应链，产生伯烷氧基（RO[·]）或仲烷基（R[·]）。随后从乙烯-丙烯聚合物中得到 H 原子，从而形成 EPDM 大分子自由基（EPDM）^[5]。



EPDM - H + R[·] → EPDM[·] + R'H 脱氢反应

2EPDM[·] → EPDM - EPDM 交联反应

EPDM[·] + EPDM → EPDM - EPDM[·] → EPDM - EPDM - H 副反应

图 1-1 EPDM 过氧化物硫化机理

为了提高交联密度和耐高温性能，在实际的 EPDM/过氧化物化合物中通常包括诸如三烯丙基（异）氰尿酸酯（TAIC），三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯（TMPTMA）或间亚苯基双（马来酰亚胺）（HVA-2）的助剂以提高过氧化物硫化效率。

2 实验试剂、仪器和研究方法

2.1 实验试剂与原料

实验过程中所用原料如表 2-1 所示。

表 2-1 实验原料及生产厂家

实验原料	级别	生产厂家
EPDM6470	工业级	德国朗盛化学有限公司

EPDM2504	工业级	德国朗盛化学有限公司
POE	工业级	美国陶氏化学工业有限公司
超细滑石粉	工业级	广州邦友化工科技有限公司
煅烧陶土	工业级	上海缘江化工有限公司
白炭黑	工业级	株洲兴隆新材料股份有限公司
A-172	工业级	佛山圣亿塑料化工有限公司
活性氧化锌	工业级	台湾永恒化工有限公司
低密度聚乙烯	工业级	中国石油化工股份有限公司北京燕山分公司
硬脂酸	工业级	广州展帆化工有限公司
微晶蜡	工业级	中国石油化工股份有限公司荆门分公司
石蜡油	工业级	上海毅资润滑技术有限公司
RD	工业级	中国石化集团南京化学工业有限公司
碳纳米管	工业级	山东大展纳米材料有限公司
DCP	工业级	中国石化集团上海高桥分公司
TAIC	工业级	南京科正化工有限公司

2.2 实验仪器

常规仪器及其用途如表 2-2 所示。

表 2-2 实验用常规仪器及其用途

仪器名	用途
割胶刀	炼胶时用于翻胶、割胶
剪刀	裁剪胶料
隔热手套	操作平板硫化机时使用，防止烫伤
不锈钢盆	盛放各种试剂
药匙	取出固体颗粒试剂
滴管	取出液体颗粒试剂
卷尺	测量橡胶拉伸过程中，橡胶的拉伸长度
蜡笔	标记在进行拉伸测量的橡胶试样之前的刻度

主仪器如表 2-3 所示。

表 2-3 实验主要仪器

实验仪器	型号	用途	生产厂家
双辊开炼机	Φ160×320	炼胶	广东省湛江机械厂
无转子硫化	M2000-A 型	测定硫化	高铁仪器检测有限公

仪		曲线	司
门尼粘度仪	M200-E 型	测定粘度	北京友深电子仪器有限公司
平板硫化机	XLB-D350×350×1	硫化	上海齐才液压机械有限公司
CP-25 冲片机	116	冲片	/
拉力试验机	XLL-50	测拉伸强度	广州材料试验机厂
老化试验箱	401A	老化试验	上海实验仪器总厂

2.3 三元乙丙橡胶胶料的硫化

该实验中，平板硫化机用于混炼胶硫化。硫化之前，模具应被放置在平板硫化机，并与硫化一起预热，直到它在 165℃ 下十分钟稳定。橡胶块被切成尺寸类似于模具尺寸。硫化时，首先取出模具，在模具两侧加入甲基硅油并涂上均匀（以防橡胶粘到模具上），然后将切好的硫化橡胶放入模具中，然后模具将其放入平板硫化机中并硫化。整个过程需快速完成，以防止模具温度降低影响硫化的效果。橡胶会在硫化过程产生气体。为了获得平坦的硫化橡胶，有必要在硫化过程放气，如下所示：硫化半分钟后，将平板硫化机被打开，并且所述模具被稍微倾斜，然后关闭。加压硫化机将继续硫化，重复 2~3 次。本次实验的硫化条件为：硫化温度 165℃，硫化时间 15 分钟。

3 中压电缆绝缘配方优化与性能研究

第三章的工作主要分为两部分：首先在 3.1 中确定新配方下 EPDM 与 POE 的最佳共混比，并表征其力学与电学性能参数；其次 3.2-3.5 中通过设计正交试验，确定配方中其他主要影响因素（LDPE、煅烧陶土、超细滑石粉、WCB、CNTs）对混炼胶拉伸强度、断裂伸长率以及体积电阻率的作用效果，最终确定优化配方如表 3-13 所示。

3.1 三元乙丙橡胶的胶料配方实验

3.1.1 三元乙丙橡胶胶料的基础配方

湖南华菱线缆股份有限公司下属橡缆分厂提供了本次实验的基础配方，如表 3-1 所示。

表 3-1 基础配方

名称	用途	用量/份
EPDM6470	生胶	50
EPDM4770	生胶	50
液态 EPDM	生胶	5

石蜡油	软化剂	20
P-88	填充剂	120
微晶蜡	增塑剂	5
RD	防老剂	1
A-172	硅烷偶联剂	1.5
ZnO	活性剂	5
DCP	硫化剂	3
TAIC	硫化促进剂	1.5

3.1.2 EPDM/POE 共混比的确定

三元乙丙橡胶具有优异的耐腐蚀性和电绝缘性能,同时具有优良的耐老化和耐臭氧性能,在橡胶工业中得到了广泛的应用。然而,EPDM 仍具有某些方面的某些缺陷,例如慢的硫化速度,一般机械性能,相互粘度和低的自粘合性能。POE 与 EPDM 具有较好的共硫化特性,通过采用 POE 与 EPDM 共混可以有效改善三元乙丙橡胶的综合性能,同时增加三元乙丙橡胶的填充性能,减少 EPDM 的生产成本,提高其高昂的价格和低输出。通过考察胶料的硫化性能和力学特性等特征指标,可以得到 EPDM/POE 共混胶不同并用比例下的相容性状况,从而确定 EPDM/POE 的最佳并用比。

3.1.3 不同并用比下 EPDM/POE 共混胶性能分析

本次实验确定的不同并用比下 EPDM/POE 共混胶配方如下表 3-2 所示。

表 3-2 不同并用比下 EPDM/POE 共混胶配方

组分	EPDM/POE 比例				
	1	2	3	4	5
EPDM	80	70	60	50	40
POE	20	30	40	50	60

参考文献:

- [1] 那丽华,郝秀峰,于琦周.乙烯、丙烯、LPB 制备三元乙丙橡胶的研究[C].2011 年全国高分子学术论文报告会论文摘要集.2011.
- [2] 安广亮.三元乙丙橡胶耐烧蚀绝热材料的制备及其结构与性能研究[D].北京化工大学,2013.
- [3] 王鹤,丁莹,赵树高.三元乙丙橡胶分子结构参数对其性能的影响[J].合成橡胶工业,2014-03-15,37(2):139-143.
- [4] 王振.三元乙丙橡胶与氯化聚乙烯共混物性能研究[D].青岛:青岛科技大学,2015:3-5.
- [5] 丁莹,王鹤,赵树高.硫黄硫化体系对三元乙丙橡胶硫化特性及硫化胶性能的影响[J].合成橡胶工业,2014(4):299-303.
- [6] 张书言,彭贺民,赵振兴.乙烯/辛烯共聚物(POE)改性沥青研究[J].中国建筑防水,2013(5):16-19.
- [7] 黄保同,陈伟.茂金属催化剂及其烯烃聚合物[M].北京: 化学工业出版社,2000:161.

其他主要原料:滑石粉, 48; 粘土, 72; 石蜡油, 15; 微晶蜡, 2; LDPE, 3; RD, 1.5; A172, 1; SA, 1; ZnO, 5; DCP, 3; TAIC, 1.5; WCB, 3。

4 结论

对湖南华菱线缆股份有限公司原有中压电缆三元乙丙橡胶绝缘配方进行优化,进一步提升产品质量、降低产品成本,设计了以 EPDM/POE 为原胶、LDPE 为增容剂的橡塑共混体系,实验并确定了 EPDM/POE 最佳共混比,并进行正交实验对拉伸强度、断裂伸长率以及体积电阻率的研究分析,得到以下结论:

(1) POE 与 EPDM 具有良好的共混效果,加入 POE 一方面可以降低成本,另一方面能够有效改善 EPDM 自粘性和互粘性较差的问题,提升胶料的加工性能; EPDM/POE 共混后硫化速度加快,并用比对硫化速度的影响很小;随着 POE 用量的增加,共混胶的力学性能有明显提升,而绝缘性能在共混比为 70/30 份左右是最好的,综合成本与性能,确定 EPDM/POE 并用比为 70/30。

(2) 低密度聚乙烯、超细滑石粉、煅烧陶土、碳纳米管、白炭黑对共混胶拉伸强度影响大小顺序依次为: CNTs>LDPE >煅烧陶土>WCB>超细滑石粉。LDPE 用量在 5 份时达到最大值,超细滑石粉用量在 60 份时达到最大值,煅烧陶土用量为 96 份时达到最大值,CNTs 的用量在 4 份时有最大值,WCB 的最佳用量为 5 份。

(3) 低密度聚乙烯、超细滑石粉、煅烧陶土、碳纳米管、白炭黑对共混胶断裂伸长率影响大小顺序依次为: LDPE>煅烧陶土>WCB>CNTs>超细滑石粉。LDPE、超细滑石粉、煅烧陶土、CNTs、WCB 对应断裂伸长率最大时的用量分别为 1 份、48 份、60 份、2 份、2 份。

(4) 低密度聚乙烯对于提升 EPDM/POE 共混胶的交联程度、力学性能、电绝缘性能均有良好的效果,而碳纳米管的加入对 EPDM/POE 共混胶的电绝缘性能有很大影响,并在超过 2 份时出现突变,使混炼胶的体积电阻率产生显著下降。