

电线电缆用氯化聚乙烯护套的制造工艺

胡爱精

(山东电缆厂研究所 271200)

氯化聚乙烯(CPE)是聚乙烯通过氯化改性制得的高分子材料,其耐热、耐候、耐臭氧老化性能及抗电晕性能、阻燃性能均极为优异,并且具有良好的抗撕裂、耐屈挠和耐磨等物理机械性能。

目前,国内生产矿用电线、耐油电焊机电线及阻燃电缆的橡胶护套大都采用氯丁橡胶。而国内氯丁橡胶产量有限,价格昂贵,质量又不稳定。相比之下,CPE有密度小、储存热稳定性好、加工工艺性能优良、价格低廉等优点,以其取代氯丁橡胶用于电缆护套有积极的意义。

1 配方设计

1.1 CPE 牌号的选择

商品 CPE 橡胶的含氯量大多在 25%—40%。随着 CPE 中含氯量的增加,其耐油性、气密性、阻燃性提高,耐寒性、回弹性及抗压弯性下降。电缆护套用橡胶要求有较高的拉伸强度、耐老化、耐油和阻燃性能,因此我们选用山东潍坊化工厂生产的 140B 牌号的 CPE 胶片,含氯量为 40%。

1.2 硫化体系的确定

可用于 CPE 的硫化体系有多种。采用有机过氧化物硫化体系的硫化胶片和成品护套存在一个严重的缺陷,就是撕裂强度低。试验表明,CPE 配方中加入适量的醇类,既可活化硫化体系、加快硫化速度、减少交联剂和交联助剂的用量,又可提高撕裂强度,由原来低于 $5\text{kN} \cdot \text{m}^{-1}$ 提高至 $7\text{—}9\text{kN} \cdot \text{m}^{-1}$,符合橡胶标准要求。

1.3 增塑体系

对 CPE 胶料的有机过氧化物硫化体系而言,芳烃系、环烷类增塑剂会延缓自由基的产生,降低有机过氧化物硫化效率,应尽量避免使用。我们选用氯化石蜡与环氧酯类并用的增塑体系,前者兼具阻燃效能,后者能提高胶料的热稳定性能。

1.4 补强填充体系

考虑到酸性环境对过氧化物硫化体系的不良影响及 CPE 混炼时摩擦生热严重,我们选用碱性或接近碱性、生热低的炭黑品种如半补强炭黑和混气炭黑,尽可能不用高耐磨炭黑与色素炭黑。必须强调的一点是,CPE 胶片塑性较小,要注意调整填充剂与补强剂之间的配比,使混炼胶有适当的塑性。

1.5 其它添加剂

采用有机过氧化物为硫化剂时,防老剂 RD 尤为适用。环氧酯类兼具稳定剂作用,不必专门另加稳定剂。尽管氯化石蜡具有润滑作用,我们还是在配方中加入适量硬脂酸金属盐类润滑剂,以减轻 CPE 加工过程中生热。

试验结果表明,配方中加入适量的硬脂酸可加速粉料的分散,还能起到润滑作用,并改善胶料的成型加工工艺性能。

1.6 CPE 胶料配方及性能

CPE 橡胶套胶料配方为:CPE 100;硫化剂 DCP 3;交联助剂 TAIC 2;甘油 适量;氧化镁 8—12;防老剂 RD 0.2;硬脂酸 1—3;硬脂酸金属盐 适量;氯化石蜡 20;环氧大豆油 5;轻质碳酸钙 27;半补强炭黑 10—20;混气炭黑 30—40,含胶率为 45%。此配方胶料 180°C 时的 t_{10} 为 1.7min,

t_{90} 为 5.3min, 硫化曲线比较理想。经山东省机械工业厅电线电缆产品质量监督检验分站检验, 其硫化试片及成品护套性能均符合 XH-03A(GB7594.7—87) 要求, 见表 1。

表 1 矿用电缆氯化聚乙烯硫化试片及成品护套检验结果

试验项目	标准要求	试验结果	
		硫化试片	成品护套
拉伸强度, MPa	≥ 11.0	15.4	14.5
扯断伸长率, %	≥ 250	430	410
撕裂强度, $\text{kN} \cdot \text{m}^{-1}$	≥ 5	9.0	8.8
空气箱热老化			
老化条件 温度, $^{\circ}\text{C}$	75 $\pm$ 2		
时间, h	10 $\times$ 24		
拉伸强度变化率, %	≥ -15	-3.8	-5.0
扯断伸长率变化率, %	≥ -25	-4.6	-5.0
浸油试验			
试验条件 油液温度, $^{\circ}\text{C}$	100 $\pm$ 2		
浸油时间, h	24		
拉伸强度变化率, %	≥ -40	-3.8	-6.2
扯断伸长率变化率, %	≥ -40	-4.6	-5.1
热延伸试验			
试验条件 空气温度, $^{\circ}\text{C}$	200 $\pm$ 3		
负荷时间			
min	15		
机械应力			
$\text{N} \cdot \text{cm}^{-2}$	20		
负荷下伸长率, %	≤ 175	22.5	27.5
冷却后永久变形, %	≤ 25	0	0

2 工艺

CPE 是一个新胶种, 其特性有别于常用胶料, 工艺也与其它胶料有所不同。

2.1 混炼

与氯丁橡胶相比, CPE 无需塑炼及塑炼后的停放。CPE 配方中的液体添加剂可在配料时先与其它粉料搅拌吸收, 以免混炼时打滑滴漏。

CPE 的硫化温度在 160 $^{\circ}\text{C}$ 以上, 在有冷却水的情况下连续生产, 温升不会超过 160 $^{\circ}\text{C}$ 。因此, CPE 用的硫化剂无需与其它助剂分开后添加, 直接拌入粉料中即可。

CPE 的混炼温度范围较宽, 在 40—120 $^{\circ}\text{C}$, 不会粘辊和焦烧。在使用开炼机混炼时, 应关掉冷却水或打开蒸汽。由于 CPE 混

炼时摩擦生热量大, 使用密炼机混炼时要开足冷却水。我们测量的排胶温度在 110—120 $^{\circ}\text{C}$, 可以预见大批量连续混炼对胶料的质量不会产生不良影响。

2.2 停放与热炼

与氯丁橡胶相比, CPE 混炼胶的储存稳定性极为优异, 既无需低温存放, 又能经受夏季高温的考验。

CPE 胶料热炼时不必开冷却水, 温度应在 50 $^{\circ}\text{C}$ 以上。

2.3 挤制护套

CPE 胶料挤出时, 既可采用冷喂料方式(长螺杆挤出机), 又可采用热喂料方式(短螺杆挤出机)。一般而言, 用长径比较大的长螺杆挤出机挤出的护套比用短螺杆挤出机挤出的更光亮圆整, 断面更致密。

挤出 CPE 胶料时, 机头温度在 65—90 $^{\circ}\text{C}$ 。由于 CPE 胶料摩擦生热严重, 胶料内部温度可达 90—120 $^{\circ}\text{C}$ 。因此, 用长螺杆挤出机要注意控制挤出温度, 以防胶料焦烧。

2.4 硫化

与通用胶种相比, CPE 胶料的硫化温度比较高, 一般在 160—180 $^{\circ}\text{C}$ 。CPE 护套胶料的硫化条件如表 2 所示。

表 2 CPE 护套胶料硫化条件

饱和蒸汽压力, MPa	硫化温度, $^{\circ}\text{C}$	正硫化时间, min
0.54	160	25—30
0.93	180	6—10
1.52	200	1—3

3 问题及其解决措施

3.1 撕裂强度

矿用电缆国家标准规定有对撕裂强度的要求, 而采用有机过氧化物硫化体系的 CPE 橡胶撕裂强度偏低。适当增加交联助剂 TAIC 的份数, 选用抗撕裂性能良好的炭黑与填料, 可使 CPE 胶料的撕裂强度得以提高, 达到国标要求。

硫化过度的 CPE 胶料, 其撕裂强度急剧

下降,因此要注意控制硫化条件。

3.2 气泡

CPE 硫化胶产生气泡,主要原因是生胶及助剂含水、交联剂分解或增塑剂挥发。混炼前,高温处理易吸湿受潮的 CPE 胶片和氧化镁、碳酸钙等助剂,去除水分,有助于消除气泡。选用高沸点增塑剂,控制混炼温度,可大大减少气泡数目。

4 结语

90 年代初,山东潍坊化工厂从德国赫司

特公司引进 $6000\text{t} \cdot \text{a}^{-1}$ CPE 生产线,使我国 CPE 的质量达到了国际先进水平,为线缆行业提供了新型材料。

我厂从德国特劳施特公司引进的连续硫化生产线,已生产出 U 型 $3 \times 6 + 1 \times 6$ 与 U 型 $3 \times 4 + 1 \times 4$ 等多种规格的矿用电缆产品, CPE 橡胶护套各项性能均符合国家标准要求。目前我们正积极完善工艺,准备将 CPE 橡胶应用于通用橡胶软电缆、船用电缆、阻燃橡胶套电缆护套,全面取代氯丁橡胶。

收稿日期 1993-11-29

Deja 制鞋公司采用割胶 树皮生产胶靴

美国《橡胶和塑料新闻》1994 年 8 月 22 日 4 页报道:

为了寻找新的鞋用材料,Deja 制鞋公司的足迹已延伸到了巴西亚马逊河雨林的心脏地带。

Deja 公司涉足巴西雨林是为了实施一项全新的计划,即寻找一种表面覆有胶乳的割胶树皮。

这种树皮看起来像是由割胶工和当地居民用天然胶乳和棉垫制成的一种手工艺品。

这种材料已应用于 Deja 公司的一种名为“Seringero”的新型胶靴中。“Seringero”一词的巴西语意为“割胶工”。

该材料一般采用割取树浆的方式从野生橡树上收集而得。过去,割胶工常用这种橡胶制作耐用箱包,或制作用于在丛林中运输货物的搬运袋。割胶工还把这种材料涂在棉花糖包装袋上经处理后硫化,使其外观变成黑褐色的皮革状。

据 Deja 制鞋公司称,作为具有环境意识的制鞋者,Deja 公司在制作 Seringero 胶靴时率先使用了这种材料,这标志着割胶树皮首次被用于制鞋

在 Seringero 胶靴中,天然胶乳被用作帮面包覆材料。

据 Deja 制鞋公司的创办者、负责研究及新产品开发的副总裁 Julie Lewis 说,Deja 公司采用割胶树皮的原因无非就是为了创造一种新型胶鞋。

这位 Deja 公司的创办者说:“如果我们能够深入研究当地资源并与当地人合作,就会给他们一个就业机会并提高这种树的价值。这也是他们保留该树种而不砍伐它们的一个原因。如果砍掉那些树木,无疑会影响气候,而且不仅仅是影响当地的雨林气候,还会对全球其它地区的气候造成不利影响。”

如同早期的胶鞋生产线一样,Deja 制鞋公司把环保原则也贯穿于生产 Seringero 胶靴其它部件的每一个环节:鞋舌和鞋头是用回收的废旧汽水瓶 PET(聚对苯二甲酸乙二醇酯)材料制作的;可更换的内底是用回收的旧服装和毛毯羊毛制作;外底则含有 45% 的废旧轮胎再生胶。回收的奶瓶、咖啡过滤器、办公室文件夹也被用来制造这种胶鞋,此项技术开发历时 3 年之久。

Lewis 说,Seringero 鞋的零售价为 75 美元·双⁻¹,现已成为婴幼儿和“第 10 代”消费者的流行用品。

不过,她补充说,“我们发现我们的市场并不局限在一个年龄层。”

(许炳才译 富文元校)