

橡料配合与加工



电线电缆技术丛书

橡料配合与加工

郑州电缆厂 编

机械工业出版社

030

出版
版
社

电线电缆技术丛书

橡 料 配 合 与 加 工

郑 州 电 缆 厂 编

机 械 工 业 出 版 社

《橡料配合与加工》为电线电缆技术丛书之一。本书介绍了电线电缆产品用的各种橡胶和配合剂的品种、结构、性能和适用范围；橡胶与各种配合剂配合时的作用机理、对性能的改善和适当的用量比；绝缘用、护套用及其他用途的橡皮配方设计和实例；橡料加工的工艺过程、工艺特性和条件、专用设备和操作注意事项以及产生质量问题的原因分析和解决措施。本书可供电线电缆工厂和电工绝缘行业中从事橡料配合与加工的工人、技术人员阅读，也可供有关院校师生参考。

电线电缆技术丛书
橡料配合与加工
郑州电缆厂 编

*

机械工业出版社出版（北京阜成门外百万庄南街一号）

（北京市书刊出版业营业许可出字第117号）

北京市密云县印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行·新华书店经售

*

开本 $787 \times 1092 \frac{1}{32}$ · 印张 $8\frac{5}{8}$ · 字数 190 千字
1983年4月北京第一版·1983年4月北京第一次印刷
印数 0,001—5,200 · 定价 0.91元

*

科技新书目： 49—98

统一书号：15033·5482

前 言

电线电缆工业是国民经济的重要组成部分之一。电线电缆产品广泛用于电力输配、电信、电工仪表以及日用电器等各方面，在我国社会主义建设中具有重大意义。

随着我国工农业的不断发展，对电线电缆生产提出了越来越高的要求。为了适应生产发展的需要，我们组织编写了电线电缆技术丛书。

这套丛书按电线电缆的产品类别及生产工艺，组织有关单位陆续编写，将分册出版。

本丛书在总结我国生产实践的基础上，参考国外的先进经验，按电线电缆的不同产品分别写成。在文字上力求深入浅出，通俗易懂；在内容上介绍电线电缆生产工艺为主，对产品的结构和性能、生产设备及产品质量的检查和试验等也加以概括地叙述。本丛书的主要读者对象是从事电线电缆生产的工人，也可供技术人员和有关院校的师生参考。

本丛书在编审过程中，得到有关单位和同志们的大力支持和帮助，在此谨致谢意。由于我们缺乏编书经验，加之水平所限，书中定有不足以至错误之处，切望读者批评指正。

本丛书由陈德庆同志执笔写成。

绪 论

橡皮是一种很重要的材料。它具有好的机械性能、高的弹性、柔软性和耐水性,同时具有优良的电绝缘性能;因此,除广泛应用于工业制品和生活用品外,还大量用于电缆工业。

按照在产品中的结构部位与作用,电线电缆用橡皮有四种类型:绝缘橡皮、护套橡皮、填充橡皮和半导体橡皮,其中,以前二种为主。以橡皮作为电线电缆的绝缘和护套材料的产品很多、生产量大、使用面广。例如橡皮电力电缆、控制电缆、信号电缆、绝缘布线、软线、矿用电缆、农用和工业用的通用橡套电缆、船用电缆、地质勘探和石油开采用电缆、电机引接线、无线电装置用电缆、X射线机用电缆以及橡皮通信线等。因此,橡皮材料是电缆工业中最主要的原材料之一。

橡胶是橡皮中的基体材料(俗称生胶),它只有在加入硫化剂等各种配合剂均匀地混合(此时称为橡料或胶料),再在一定的温度和压力下,进行化学反应,交联成为网状结构后,才成为具有各种使用性能的橡皮(即硫化胶)。在产生分子交联前的所有工艺过程——原材料预处理、称量配料、混炼、滤胶、辗页、切片、挤橡等等统称橡料加工。

由于使用条件的差异,各种电线电缆产品对橡皮的性能要求各不相同。而橡皮的性能、质量与橡胶、配合剂的选择、用量以及加工工艺等密切相关。而且这些方面之间又互相影

响、密切关连。所以了解原材料的化学结构与质量要求，配合剂在橡胶中的化学、物理作用机理，从而拟订合理的橡料配方和工艺条件，对于从事橡料加工的工人、技术人员是非常必要的。只有这样，才能保证橡皮性能充分满足电线电缆产品的使用要求，确保人身、设备安全和具有足够的使用寿命。

本书主要叙述了电线电缆用的橡胶和配合剂种类、性能及主要作用机理；配方设计的原则与举例；橡料加工的主要过程及设备等基本内容，以供参考。

目 录

绪 论	1
第一章 电线电缆用橡胶	3
一、天然橡胶	3
二、丁苯橡胶	6
三、丁基橡胶	8
四、乙丙橡胶	10
五、顺丁橡胶	14
六、氯丁橡胶	15
七、氯磺化聚乙烯	17
八、氯化聚乙烯	21
九、氯醚橡胶	22
十、丁腈橡胶	23
十一、硅橡胶	25
十二、氟橡胶	28
第二章 橡胶分子结构与性能的关系	31
一、橡胶的分子结构	31
二、橡胶的电绝缘性(电性能)	44
三、橡胶的硫化与老化	49
第三章 橡胶配合剂	61
一、硫化剂	62
二、促进剂	68
三、活性剂	79
四、防老剂	81
五、增塑剂	89
六、补强剂和填充剂	97

IV

七、其他配合剂	109
第四章 橡皮配方设计	116
一、配方设计原则与程序	116
二、绝缘橡皮配方设计	123
三、护套橡皮配方设计	140
四、导电橡皮配方设计	153
五、各类橡皮配方实例	154
第五章 橡料加工准备工艺	160
一、粉状材料的干燥、过筛和磁选	161
二、增塑剂的过滤和粉碎	168
三、烘胶和切胶	169
四、原材料的称量	172
五、橡胶塑炼的作用与机理	174
六、橡胶塑炼的工艺与设备	180
第六章 橡料加工工艺	202
一、橡料的混炼	202
二、橡料的过滤	232
三、橡料的压片、冷却和停放	238
四、橡料的辗页和切条	242
五、橡料加工机械化和自动化	254
附录	267
附录 1 几个国家丁基橡胶的牌号	267
附录 2 氯丁橡胶的分类	268
附录 3 天然橡胶和合成橡胶的性能	270

绪 论

橡皮是一种很重要的材料。它具有好的机械性能、高的弹性、柔软性和耐水性,同时具有优良的电绝缘性能;因此,除广泛应用于工业制品和生活用品外,还大量用于电缆工业。

按照在产品中的结构部位与作用,电线电缆用橡皮有四种类型:绝缘橡皮、护套橡皮、填充橡皮和半导体橡皮,其中,以前二种为主。以橡皮作为电线电缆的绝缘和护套材料的产品很多、生产量大、使用面广。例如橡皮电力电缆、控制电缆、信号电缆、绝缘布线、软线、矿用电缆、农用和工业用的通用橡套电缆、船用电缆、地质勘探和石油开采用电缆、电机引接线、无线电装置用电缆、X射线机用电缆以及橡皮通信线等。因此,橡皮材料是电缆工业中最主要的原材料之一。

橡胶是橡皮中的基体材料(俗称生胶),它只有在加入硫化剂等各种配合剂均匀地混合(此时称为橡料或胶料),再在一定的温度和压力下,进行化学反应,交联成为网状结构后,才成为具有各种使用性能的橡皮(即硫化胶)。在产生分子交联前的所有工艺过程——原材料预处理、称量配料、混炼、滤胶、辗页、切片、挤橡等等统称橡料加工。

由于使用条件的差异,各种电线电缆产品对橡皮的性能要求各不相同。而橡皮的性能、质量与橡胶、配合剂的选择、用量以及加工工艺等密切相关。而且这些方面之间又互相影

响、密切关连。所以了解原材料的化学结构与质量要求，配合剂在橡胶中的化学、物理作用机理，从而拟订合理的橡料配方和工艺条件，对于从事橡料加工的工人、技术人员是非常必要的。只有这样，才能保证橡皮性能充分满足电线电缆产品的使用要求，确保人身、设备安全和具有足够的使用寿命。

本书主要叙述了电线电缆用的橡胶和配合剂种类、性能及主要作用机理；配方设计的原则与举例；橡料加工的主要过程及设备等基本内容，以供参考。

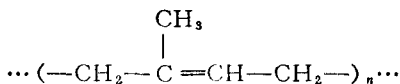
第一章 电线电缆用橡胶

橡胶按其来源分为天然橡胶和合成橡胶。天然橡胶来源于热带作物橡胶树，品种按橡胶树的种类和加工方法分类，合成橡胶是近数十年内迅速发展起来、具有类似天然橡胶性质的高分子聚合物。按化学结构区分，目前的品种已有数十种之多。因各种合成橡胶均具有相应的特殊性能，同时随着石化工业的高速发展，使其来源丰富、价格低廉，因此应用范围日益扩大，并有利于提高电线电缆的产品性能。

一、天然橡胶

1. 天然橡胶的结构和种类

天然橡胶是电线电缆最早采用的绝缘和护套材料，已有150多年的历史。天然橡胶是橡胶树上流出的白色胶乳，经过凝固、干燥等加工而成的弹性固体。不同橡胶树产的橡胶性质不同，常用产自三叶橡胶树的橡胶，在室温下具有较好的弹性和柔软性。其中橡胶烃含量达90%以上，还有少量的蛋白质、脂肪酸、糖分及灰分等。橡胶烃由聚异戊二烯组成，其中1,4-聚异戊二烯含量达98%以上，其余是3,4-聚异戊二烯。分子结构式为



n 约为10000左右，分子量分布在10~180万之间，平

均分子量为 70 万左右。

按不同的制造方法,天然橡胶分为烟片胶、绉片胶和颗粒胶,电缆工业主要用烟片胶。烟片胶按质量分为五级,绝缘橡皮用一、二两级;护套橡皮用二、三两级。表 1 是烟片胶的技术指标。

表 1 烟片胶的技术指标

等 级	化 学 性 能					物 理 性 能	
	加热减量 (%) 不大于	水溶物 (%) 不大于	丙酮抽 出物 (%) 不大于	蛋白质 (%) 不大于	灰分 (%) 不大于	抗张强度 (公斤/ 厘米 ²) 不小于	伸长率 (%) 不小于
一级	0.75	0.60	4.0	3.5	0.8	200	750
二级	0.85	1.0	4.0	3.5	0.8	200	750
三级	0.95	1.4	4.0	3.5	0.8	180	700

近年来,采用新加工方法生产的颗粒胶由于生产率高、成本较低、质量均匀、分工明确而发展较快。并以马来西亚标准橡胶为代表,其品种牌号有:SMR-EQ,SMR-5L,SMR-5、SMR-10、SMR-20、SMR-50等;后来又出现了恒粘度橡胶(CV)和低粘度橡胶(LV)两个品种。SMR的特点是比较柔软,弹性比烟片胶低,但加工性能好,容易包辊。其中SMR-5大致相当于一、二级烟片胶,威氏塑性值为0.11~0.12,所以还需塑炼。而SMR-5LV和SMR-5CV其门尼粘度值分别为40~70和45~75,无需塑炼。

另一类天然橡胶是古塔波橡胶(国产称杜仲橡胶),是三叶树橡胶的同分异构体。在室温时呈皮革状、硬而坚韧的固态,具有某些塑料的特性。此类天然胶的电绝缘性能和耐水性都比较好,适用于海底电缆的覆盖层。

2. 天然橡胶的性能

天然橡胶是拉伸结晶型橡胶,弹性和机械强度非常好,

纯的硫化胶抗张强度达 170 公斤/厘米² 以上，加炭黑补强后为 250~350 公斤/厘米²；伸长率最大可达 1000%，当外力消失后能迅速恢复原状，永久变形很小。其它如抗撕裂、耐磨耗和耐曲折性都比较好。

天然橡胶是非极性橡胶，具有优良的电性能，脱除蛋白质后电性更好，体积电阻率最高可达 10^{17} 欧·厘米。受潮或浸水后，体积电阻率变化不大，但介电常数和介质损耗角正切值有所增加。表 2 是天然橡胶的电性能。

表 2 天然橡胶的电性能

性能项目	纯天然橡胶	天然胶绝缘橡皮
介电常数 10^3 赫	2.4~2.6	3~4
介质损耗角正切(%) 10^3 赫	0.16~0.29	0.5~2
体积电阻率(欧·厘米)	$(1\sim6) \times 10^{15}$	$10^{14}\sim 10^{15}$
击穿电压(千伏/毫米)		
直流	—	45~60
交流	20~30	20~30

天然橡胶在加热后慢慢软化，到 130~140℃则近似于熔融状态；至 200℃左右开始分解，270℃则急剧分解。在常温下稍带塑性，温度降低则逐渐变硬，低至 0℃时，弹性大大减少；冷却到 -70℃时，则成脆性物质；当回到常温时恢复原状。

天然橡胶分子中含有不饱和键，所以它的耐热氧化和耐臭氧性都较差，可以燃烧，这些限制了它在一些特殊场合的应用。

天然橡胶是非极性的，在极性溶剂中反应不大，而在非极性溶剂中则易膨胀，故其耐油、耐有机溶剂性差。

3. 天然橡胶的应用

天然橡胶是综合性能较好的胶种，它的弹性、柔软性和机械强度比多数合成胶为好。广泛用于电线电缆作绝缘橡皮；电压一般在交流六千伏及以下，长期使用温度不超过 65°C ，也大量用于一般环境下作护套橡皮。而耐热和高压的绝缘橡皮，要求耐燃、耐油和耐气候的护套橡皮则不宜选用。

二、丁苯橡胶

1. 丁苯橡胶的结构和种类

丁苯橡胶是丁二烯和苯乙烯的共聚物，二者之比有 70:30、50:50 及 90:10 三种。原来广泛采用乳液法聚合的橡胶；近来采用溶聚法获得的新品种，电性能好、热塑性高、挤出光滑，故在电缆工业中的应用得到发展。

乳聚法丁苯胶在 50°C 聚合的称高温丁苯胶，在 5°C 聚合的为低温丁苯胶。由于低温丁苯胶中反式结构含量较高，分子量分布较窄，凝胶含量几乎没有，加工性和物理性能都较好，适合于电缆工业用。

丁苯胶的品种规格很多，电缆工业主要应用低温丁苯胶 1503、1500 和 1502。1503 是电线电缆绝缘用的代表型号。国产松香软丁苯胶是以歧化松香酸皂作乳化剂、丁二烯和苯乙烯的比例为 76.5:23.5，在乳液中共聚的产品，相当于国外牌号 1500。

2. 丁苯橡胶的性能

丁苯橡胶分子结构规整性差，缺乏结晶性，强度与伸率较低。纯丁苯硫化胶的抗张强度只有 20 公斤/厘米²，伸长率约 500%。补强后可将机械强度提高到接近于未补强天然橡胶

的水平。

丁苯橡胶的耐磨性比天然胶好，但抗撕裂强度仅为天然胶的一半，耐动曲挠龟裂性能也不好。

丁苯橡胶的电性能与天然橡胶相近，但乳聚法丁苯胶中如果夹杂的乳化剂、引发剂和凝固剂处理不完善时，就会使浸水后的电性能下降。表3是二种常用的丁苯橡胶的电性能及耐湿性。

表3 常用的丁苯橡胶的电性能和耐湿性

性能项目	松香软丁苯橡胶	1503丁苯橡胶
体积电阻率(欧·厘米)	7.5×10^{13}	1.0×10^{13}
介质损耗角正切 50赫	0.0113	0.0104
介电常数 50赫	3.09	2.94
击穿强度 (千伏/毫米)	25.1	26.2
浸水后重量增加率(%)		
浸水1天	0.264	0.098
浸水4天	0.425	0.146
浸水8天	0.910	0.339
浸水30天	1.720	0.763
浸水后单位面积吸水量(毫克/厘米 ²)		
浸水1天	0.325	0.120
浸水4天	0.510	0.181
浸水8天	1.082	0.432
浸水30天	2.130	0.911

注：试验配方(重量份)：丁苯胶 100，TMTD 3，硬脂酸 1，氧化锌 5，滑石粉 91。

丁苯橡胶主链上双键数目比天然胶少，故耐热氧老化性能较好。光老化作用不明显，但在光线照射下会很快变红，是橡胶中防老剂的反应。但其耐臭氧性比天然橡胶差。此外，丁苯胶分子中含有庞大的苯环侧基，影响了分子链的旋转，

故其耐寒性比天然橡胶差。

丁苯橡胶的分子极性较小，耐极性油的性能不好。

丁苯橡胶混炼时收缩性大、耗用动力多、粘性较差、硫化速度慢，但不易焦烧和过硫、硫化曲线平坦、操作安全。

3. 丁苯橡胶的应用

丁苯橡胶一般用于耐热 65°C 的低压绝缘橡皮和不要求耐油、耐燃和抗撕裂性高的护套橡皮中。

由于丁苯胶与天然胶在性能上可以相互补充，天然胶可弥补丁苯胶机械强度之不足，而丁苯胶可提高橡皮之耐热老化性，改善电线在硫化过程中的压扁现象，故电缆工业中经常是二者并用的（大多为 50:50）。

三、丁基橡胶

1. 丁基橡胶的结构和种类

丁基橡胶是异丁烯与少量异戊二烯的共聚物。加入异戊二烯主要是为了硫化，许多性质主要决定于异丁烯。丁基橡胶的分子量可以门尼粘度来反映；门尼粘度值为 45，平均分子量约 32 万 5 千；门尼粘度值为 75，则为 60 万。分子量分布比较窄。

丁基橡胶按其不饱和度分类，按异戊二烯的含量不同，不饱和度的范围为 0.6~3.3 克分子。每一类别中又按门尼粘度和防老剂的污染性分为几个规格（见附录 1）。

2. 丁基橡胶的性能

丁基橡胶的电性能、耐电晕和游离放电稳定性均很优良（见表 4、图 1）。由于丁基橡胶的吸水性很小，其电性能几乎不受湿度的影响。图 2 表示其吸水量的情况。

表 4 丁基橡胶的电性能

项 目	数 值
体积电阻率 (欧·厘米)	10^{15} 以上
介电常数 10^3 赫	2.1~2.4
介质损耗角正切 (%) 10^3 赫	0.04
击穿强度 (千伏/毫米)	24

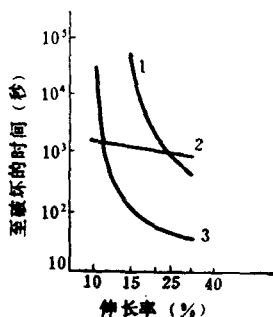
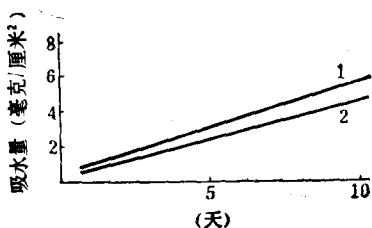


图 1 三种橡胶的耐电晕性

1—三元乙丙橡胶 2—氯磺化
聚乙烯 3—丁基橡胶

图 2 丁基橡胶在80°C下的
吸水性

1—400号胶 2—301号胶

丁基橡胶的不饱和度较低，因而具有优良的耐热老化性、耐臭氧性和抗大气老化性。故能长期使用于85°C的场合下，短期可用至140°C。丁基胶的耐热橡皮，经120°C、144小时热空气老化，其伸长率变化不大，抗张强度仍可保持70%以上。其耐臭氧性仅次于乙丙橡胶而远胜于天然胶，故适用作高压电缆的绝缘（见表5）。丁基橡胶的耐大气老化性也很好，长期暴露在日光和空气下，它的性能变化很小。

丁基橡胶在拉伸时即显示结晶性，类似天然胶。纯的硫化胶有较高的抗张强度（130公斤/厘米²以上），伸长率达800~