

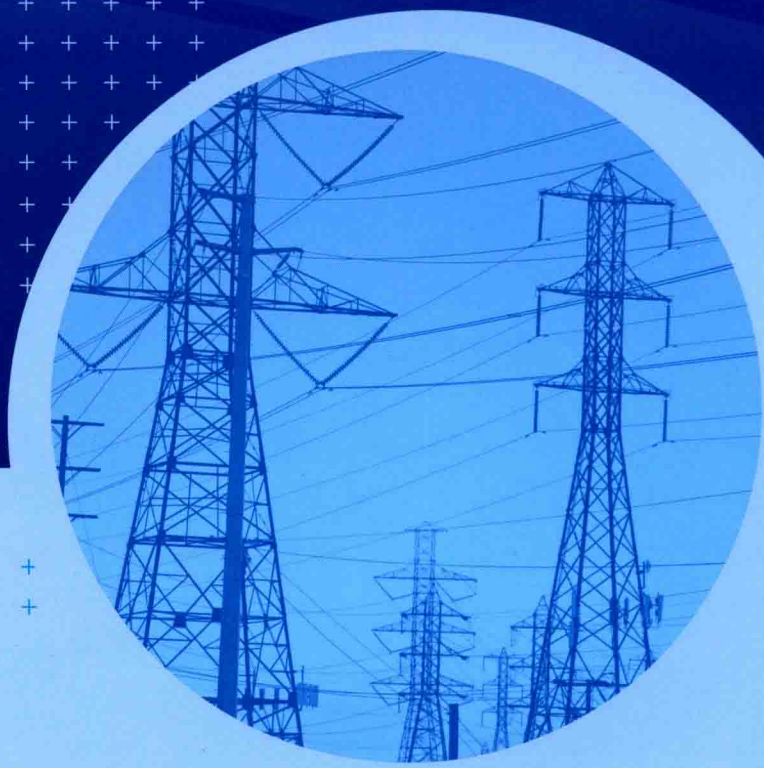
许建雄 崔守杰 编著 <<<

LÜHUA JUYIXI

ZAI DIANXIAN DIANLAN ZHONG DE YINGYONG

氯化聚乙烯

在电线电缆中的应用



非
外
借



化学工业出版社

LIBRARY REVIEW

Contemporary Chemical Process and Technology

氯化聚乙烯

在电线电缆中的应用

张 颖

张 颖

张 颖

张 颖

张 颖

张 颖

张 颖

张 颖

张 颖

张 颖

张 颖



张 颖

张 颖

许建雄 崔守杰 编著 <<<

LÜHUA JUYIXI

ZAI DIANXIAN DIANLAN ZHONG DE YINGYONG

氯化聚乙烯

在电线电缆中的应用



化学工业出版社

·北京·

该书主要对电线电缆用氯化聚乙烯的品种、配合；氯化聚乙烯与其他橡胶的并用；氯化聚乙烯的特性；氯化聚乙烯的加工设备和工艺；氯化聚乙烯在电线电缆中的应用；电线电缆用氯化聚乙烯并用胶的阻燃性等进行了详细的介绍。主要供电线电缆行业相关从业人员参考，也可作为氯化聚乙烯研究、生产和应用的各种技术人员的参考书。

图书在版编目 (CIP) 数据

氯化聚乙烯在电线电缆中的应用/许建雄, 崔守杰
编著. —北京: 化学工业出版社, 2018. 3

ISBN 978-7-122-31505-2

I. ①氯… II. ①许…②崔… III. ①氯化聚乙烯-应用-
电线-研究②氯化聚乙烯-应用-电缆-研究 IV. ①TM246

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2018) 第 025990 号

责任编辑: 赵卫娟
责任校对: 宋 夏

装帧设计: 刘丽华

出版发行: 化学工业出版社 (北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)

印 装: 三河市延风印装有限公司

710mm×1000mm 1/16 印张 11 字数 155 千字 2018 年 6 月北京第 1 版第 1 次印刷

购书咨询: 010-64518888 (传真: 010-64519686) 售后服务: 010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书, 如有缺损质量问题, 本社销售中心负责调换。

定 价: 68.00 元

版权所有 违者必究

京化广临字 2018—8

氯化聚乙烯（简称CPE）在电线电缆的应用始于20世纪80年代，当时以电线电缆工厂应用为主。到了90年代，潍坊亚星化学引进德国赫斯特技术，生产橡胶型CPE135B之后，为氯化聚乙烯在电线电缆的推广和应用提供了良好的原材料。21世纪初，国内出现了一些橡塑公司，他们以氯化聚乙烯为主体原料生产电缆护套橡胶料，供电线电缆厂商直接使用，由于价格优势很快就在电线电缆行业全面推广。目前中国CPE的年产量已经突破50万吨大关，成为世界第一生产大国。日本在电线电缆行业使用氯化聚乙烯的量占总产量的43%，美国则超过总产量的50%用于橡胶行业，而电线电缆的用量占橡胶行业的90%以上。我国在橡胶行业的用量占CPE总产量的20%~25%。可见，CPE在电线电缆行业的应用和推广还有很长的一段路要走。

橡胶绝缘电线电缆在一般工矿企业、电力、铁路、船舶、矿山、石油、汽车、航空、航天、无线电、通信、网络、农业以及日常生活等方面，均有广泛的应用。本书主要论述电线电缆用氯化聚乙烯的配合、氯化聚乙烯与其他橡胶并用、氯化聚乙烯的特性、氯化聚乙烯的加工工艺和设备、氯化聚乙烯在电线电缆中的应用，并对氯化聚乙烯的使用历程，以及使用氯化聚乙烯做混炼胶的公司做了简要介绍，可供从事CPE研发、生产和应用的各类技术人员参考。

该书的出版得到潍坊宏建橡塑公司董事长谭建群先生的大力支持，在此表示感谢！

编者

2018年3月

第 1 章 概述	001
1.1 氯化聚乙烯国内外发展简介	002
1.2 氯化聚乙烯的制造方法	003
1.3 影响氯化聚乙烯性能的主要因素	005
1.3.1 原料聚乙烯的品种	005
1.3.2 含氯量	006
1.3.3 氯的分布状态及结晶性	006
1.4 氯化聚乙烯的性能	008
1.5 氯化聚乙烯的牌号、标志及标准	010
1.5.1 国外氯化聚乙烯商品牌号、标志及标准	010
1.5.2 国内氯化聚乙烯产品牌号、标志及标准	011
1.5.3 国产氯化聚乙烯的特殊用途及牌号	015
第 2 章 电线电缆用氯化聚乙烯的配合	021
2.1 引言	022
2.2 氯化聚乙烯在电线电缆护套中的配合	023
2.2.1 硫化体系	024
2.2.2 稳定剂和防老剂	045
2.2.3 补强剂和填充剂	050
2.2.4 增塑剂和润滑剂	054
第 3 章 氯化聚乙烯与其他橡胶并用	061
3.1 氯化聚乙烯与天然橡胶并用	062

3.2	氯化聚乙烯与丁苯橡胶并用	063
3.3	氯化聚乙烯与丁腈橡胶并用	066
3.4	氯化聚乙烯与氯磺化聚乙烯并用	068
3.5	氯化聚乙烯与氯丁橡胶并用	069
3.6	氯化聚乙烯与三元乙丙橡胶并用	071

第4章 氯化聚乙烯的特性

075

4.1	氯化聚乙烯的耐臭氧及耐候老化性能	078
4.2	氯化聚乙烯耐溶剂及耐油性能	079
4.3	氯化聚乙烯的电性能	081
4.4	氯化聚乙烯的阻燃性	082
4.5	氯化聚乙烯的贮存稳定性能和耐低温性能	083
4.6	氯化聚乙烯与其他通用橡胶的性能比较	084

第5章 氯化聚乙烯的加工工艺和设备

085

5.1	炼胶工艺	086
5.1.1	翻斗式捏炼机的混炼工艺	087
5.1.2	下落式啮合型密炼机的混炼工艺	089
5.2	炼胶设备	090
5.2.1	翻斗式捏炼机	090
5.2.2	下落式密炼机	093
5.2.3	GK型啮合式密炼机	095
5.3	挤出设备	101
5.3.1	挤出机	101
5.3.2	挤出螺杆胶料的流动	107
5.4	挤出工艺	109
5.4.1	挤出配方	109
5.4.2	挤出工艺的重点	110
5.5	压延	116

第 6 章 氯化聚乙烯在电线电缆中的应用

117

- 6.1 概述 118
- 6.2 氯化聚乙烯作低压电线电缆绝缘层 122
- 6.3 CPE 在电线电缆护套中的应用 125
 - 6.3.1 通用不延燃电缆护套 125
 - 6.3.2 野外电缆护套 127
 - 6.3.3 矿用电缆护套 130
 - 6.3.4 船用电缆护套 133
 - 6.3.5 通用橡胶电缆护套 136
 - 6.3.6 其他应用 138

第 7 章 CPE 及其与通用橡胶并用硫化胶的阻燃

141

- 7.1 CPE 及填充 CPE 硫化胶的阻燃 142
- 7.2 CPE 阻燃胶料与通用橡胶并用硫化胶的阻燃性 144
- 7.3 CPE/EPDM 并用阻燃胶料的基本性能 147
 - 7.3.1 胶料制备 147
 - 7.3.2 性能分析 148
 - 7.3.3 国内外阻燃电缆简介 151

第 8 章 氯化聚乙烯电缆生产常见问题及国内混炼胶市场的发展

153

- 8.1 氯化聚乙烯电缆生产常见问题 154
 - 8.1.1 电缆护套表面粗糙, 不光滑 154
 - 8.1.2 熟胶 155
 - 8.1.3 从喂料口倒胶 156
 - 8.1.4 护套层表面出现不规则的胶疙瘩, 剖开后会有胶料分层现象 157
 - 8.1.5 护套表面有竹节或者鱼纹现象 157
 - 8.1.6 护套表面有不规则的气泡, 切开后是空心状 158

8. 1. 7	护套层断面有微孔	158
8. 1. 8	护套表面周期性出现少量气泡, 其他部位正常	158
8. 1. 9	彩色护套料变色	159
8. 1. 10	铜丝变色	160
8. 1. 11	橡胶生产用循环水酸性上升	161
8. 1. 12	电缆护层的拉伸强度偏低	161
8. 2	氯化聚乙烯混炼胶市场的发展	162

参考文献

第1章

概述



1.1 氯化聚乙烯国内外发展简介

氯化聚乙烯（以下简称 CPE）是由高密度聚乙烯通过氯取代反应而制得的无规生成物，可视为乙烯 $\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ | \quad | \\ -(\text{C}-\text{C})- \\ | \quad | \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$ 、氯乙烯 $\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{Cl} \\ | \quad | \\ -(\text{C}-\text{C})- \\ | \quad | \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$ 、

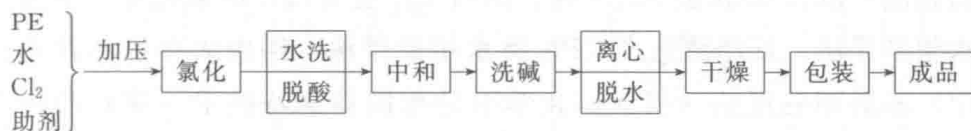
1,2-二氯乙烯 $\begin{array}{c} \text{Cl} \quad \text{Cl} \\ | \quad | \\ -(\text{C}-\text{C})- \\ | \quad | \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$ 三元聚合物，几乎不存在双键结构。随着氯化条

件、氯含量和聚乙烯原料的变化，可以制得从橡胶状到硬质塑料状的产品。

氯化聚乙烯的研究始于 1938 年，英国卜内门公司（Imperial Chemical Industries, ICI）用粒状低密度聚乙烯（PE）溶于四氯化碳等溶剂中进行氯化。因当时价格昂贵，产品拉伸强度低，未能推广应用。到 20 世纪 50 年代出现高密度聚乙烯以后，于 1959 年由德国赫斯特公司用水相法研制成功氯化聚乙烯，其产品主要用于聚氯乙烯（PVC）抗冲击改性剂。1963 年美国联合化学公司又开发成功弹性体氯化聚乙烯，使产品的应用领域扩大到橡胶，从而引起世界工业界的重视，随后美国道化学公司、日本昭和电工公司、大阪曹达公司以及英国、意大利、俄罗斯也相继建起了氯化聚乙烯生产装置。目前全世界从事氯化聚乙烯生产的厂家已达 20 多家，从事 CPE 生产、应用、结构与性能研究的有一百多个单位。20 世纪 90 年代，最大的生产商为美国道化学公司，年产量为 6.8 万吨，其中橡胶型 CPE 在电线电缆、胶带胶管、橡胶制品、汽车附件等的应用超过 CPE 总产量的一半，而电线电缆在橡胶 CPE 中占 90% 以上，可见发达国家对橡胶型 CPE 的重视。而对于发展中国家来说，差距很大，需要几代人的艰苦努力才能赶上。

1973 年安徽省化工研究院凭借自己生产低压高密度 PE 的有利条件，进行了以氯苯为溶液制备 CPE 的研究。试验发现，溶剂消耗量大、

产品成本高、工艺复杂，氯苯对工人的健康有危害。因此在 1973 年 10 月开始了以水为介质的水相悬浮法氯化工艺的研究。其简单工艺如下：



1973~1975 年，经过两年多的试验，试制产品 6t 以上，产品供江南造船厂生产 CPE/PVC 高强度管和试制船用电缆获得成功。1976~1984 年先后完成 100~1000t/a 的 CPE 技术鉴定。国内 7 家工厂水相法生产 CPE 的装置，产量在 300~800t 之间，作为 PVC 改性剂的 CPE 在塑钢门窗和异型材中的应用得到迅猛发展。

1990 年亚星化学独家引进德国赫斯特公司的技术，建成国内首套 6000t/a CPE 生产装置，经过多年的技术改造并扩产，到 2009 年亚星化学 CPE 总产量达 18 万吨，跃居世界第一位，成为全球 CPE 行业的杰出代表。2016 年我国生产 CPE 的生产厂家达 50 家，总产量达 50 余万吨，成为世界上最大的生产 CPE 的国家。除一部分出口外，大多数在国内应用。而橡胶型 CPE 的使用量有所增长，但占 CPE 总产量的比例不变，70% 以上的产量仍然是塑改型的 CPE。我国在橡胶型 CPE 的应用和推广上任重而道远。

1.2 氯化聚乙烯的制造方法

聚乙烯的氯化反应机理是氯气借助于引发剂而生成氯自由基，此氯原子攻击聚乙烯大分子链的 C—H 键（并且不影响主链的 C—C 键），使之生成大分子自由基，在氯气不断补充的情况下，自由基反应链以连锁反应不停地传递转移，使氯化反应连续进行，达到氯化要求后，停止通氯，终止反应。

上述反应过程是在可见光或紫外光的辐照、电离射线的辐照以及能分解成自由基的引发剂等的作用下引发的。引发剂包括有机过氧化物、

偶氮化合物、金属有机化合物、碘和金属氯化物（如 AlCl_3 、 FeCl_3 ）等。

目前氯化聚乙烯工业化生产通常使用的方法有溶液法、气相法（亦称固相法）以及水相悬浮法三种。国内生产量大面广的氯化聚乙烯均采用水相悬浮法。悬浮法生产 CPE 有水相悬浮法（国内大多数民营企业使用）和酸相悬浮法（仅亚星化学引进德国赫斯特技术一家）两种工艺。本文仅介绍水相悬浮法一种工艺，国外的日本大阪曹达公司、昭和电工公司、美国道化学公司均采用这一种工艺。

水相悬浮法制备过程如下。将高密度 PE 细粉分散到悬浮剂去离子水中（PE 质量分数为 5%~20%），加入溶胀剂（二甲基亚砷、氯化烃）、防粘剂（丙烯酸水溶液、硅酸或聚氯乙炔粉末等）、分散剂（如环氧乙烷-环氧丙烷嵌段共聚物或聚氧乙炔山梨醇单油酸酯、马来酸一甲基乙烯酯聚合物或磺化苯乙烯共聚物、十二烷基硫酸钠、多氯烷基磺酸钠、聚乙二醇胺等）、引发剂（偶氮二异丁腈、过氧化苯甲酰、过硫酸钠或过硫酸钾等）、消泡剂（非离子表面活性剂）、防静电剂（季铵盐类），在加压搅拌下通入氯气进行氯化，待达到所需要的含氯量后，进行脱酸、水洗、加碱中和、脱废液、热水洗涤、离心脱水、干燥得氯化聚乙烯成品。为了防止颗粒附聚，氯化不均匀，采用二步法进行氯化，第一步在低于 HDPE 软化点 110°C 的温度下氯化，当含氯量达到 10%~20% 时，在 140°C 进行第二步氯化，达到要求的深度。若要制得氯含量大于 60% 的 CPE 可采用三步法，即在最后阶段将温度降至 $100\sim 110^\circ\text{C}$ 再次进行氯化。氯化产品的氯分散均匀性取决于原料 PE 的粉碎程度，采用高分散 PE，在 1MPa 压力下进行氯化，可以制得氯化程度高、均匀稳定的氯化聚乙烯产品。

水相悬浮法是目前国内外生产氯化聚乙烯的主要方法。具有操作平稳、氯气利用率高、产品稳定、后处理容易、对设备要求较低、生产成本低、产品质量好、适用于大规模生产的优点，不足之处是由于用水作为氯化介质，吸收氯化氢后形成 5%~6% 的稀盐酸，回收利用困难，另外废水排水量大，设备腐蚀严重，且产品易变色，产品均匀性差。

水相悬浮法的生产流程及制造工艺见图 1-1。

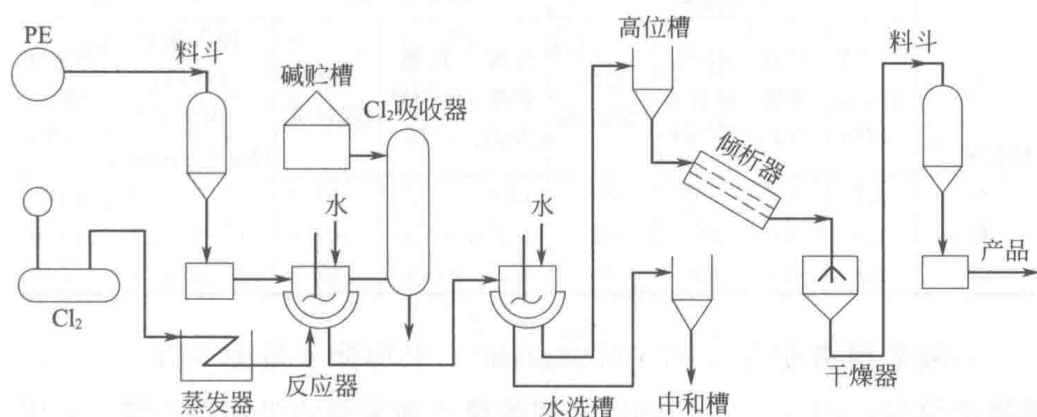


图 1-1 水相悬浮法氯化聚乙烯生产流程

1.3 影响氯化聚乙烯性能的主要因素

氯化聚乙烯的性能主要受下列三种因素的影响。

1.3.1 原料聚乙烯的品种

在相同的氯化工艺条件下，原料聚乙烯的品种及其性能决定着生成的氯化聚乙烯的加工性能及物理机械性能。例如同为低压聚乙烯，但因它们的基本性质不同，用同一氯化方法制成相同氯含量的氯化聚乙烯，同一配方对比，其纯胶性能、硫化胶性能以及改性聚氯乙烯硬板的物理机械性能都有所不同，示例见表 1-1。

表 1-1 原料聚乙烯性能对氯化聚乙烯性能的影响

性能 样品号	原料聚乙烯性能				氯化聚乙烯性能			
	平均分子量/万	熔体流动速率/(g/10min)	熔点/°C	堆积密度/(g/cm ³)	含氯量/%	熔融指数/(g/10min)	热分解温度/°C	堆积密度/(g/cm ³)
A	>12	0.2~0.3	127~131	0.43	34~37	0.34	190	0.37~0.41
B	11~14	0.09	123~127	0.35	34~37	0.61	182	0.35~0.38
C	12~14	0.09~0.13	121~125	0.32	34~37	3.12	183	0.43~0.50

续表

性能 样品号	纯胶性能				硫化胶性能			改性 PVC 性能	
	100%定 伸应力 /MPa	拉伸 强度 /MPa	扯断 伸长率 /%	硬度 (邵尔 A)	拉伸 强度 /MPa	扯断 伸长率 /%	硬度 (邵尔 A)	冲击强度 (缺口) /(kJ/m ²) (kgf·cm/cm ²)	静弯曲 强度 /MPa
A	2.1	9.1	698	66	18.4	407	67	17.7(18.0)	73.8
B	1.5	7.9	726	62	16.5	478	64	17.0(17.3)	74.4
C	1.2	7.3	830	59	15.3	499	64	16.1(16.4)	65.3

一般常用密度为 $0.93 \sim 0.96 \text{g/cm}^3$ ，平均分子量为 5 万~25 万，熔融指数在 $0.01 \sim 2.0 \text{g}/10\text{min}$ 之间的聚乙烯来制造氯化聚乙烯。采用范围如此宽的原材料，加之各种不同的氯化工艺路线和工艺条件，因此所制成的氯化聚乙烯性能有一定的差异。

1.3.2 含氯量

氯化聚乙烯的氯化程度对其性能影响很大。氯含量低于 15% 时是塑料；氯含量为 16%~24% 时是热塑性弹性体；氯含量在 25%~43% 之间为橡胶状弹性体；氯含量为 49%~58% 时为类似皮革状的半弹性硬聚合物；氯含量高至 73% 时则成为脆性树脂。在低压聚乙烯中引进约 30% 的氯，结晶会完全消失。作为橡胶弹性体，氯含量最好在 30%~42% 范围内。非结晶性氯化聚乙烯的基本物理机械性能与含氯量的关系如图 1-2 所示。

目前商品氯化聚乙烯的含氯量大多在 25%~45% 的范围内。一般氯含量增大时，耐油、耐透气性、阻燃性变好；氯含量降低，则耐寒性、回弹性、抗压弯曲性能较佳。

1.3.3 氯的分布状态及结晶性

氯化聚乙烯中氯的分布根据氯化条件的不同会有较大的差异，从而导致橡胶特性、加工性能等的不同。

例如，氯化反应温度在原料聚乙烯的结晶熔点以下，选择尽可能高的温度使氯化反应均匀，同时氯的分布尽可能分散，因此原料聚乙

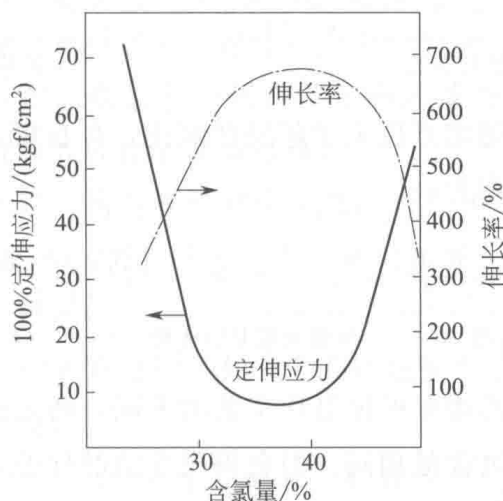
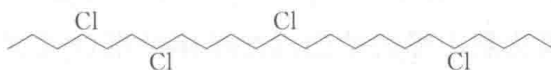


图 1-2 氯化聚乙烯含氯量与性能的关系
($1\text{kgf/cm}^2 = 98.0665\text{kPa}$)

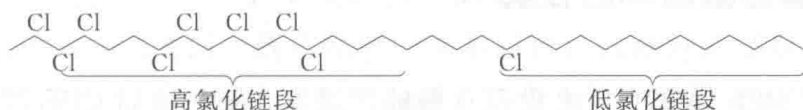
烯残存的结晶消失，而得到橡胶性良好的氯化聚乙烯；但是有时却需要在比较低的温度下氯化，使氯分布不均匀，保持部分残存结晶，虽然降低了橡胶性，但获得保持聚乙烯良好的电性能的特殊用途的氯化聚乙烯。

根据氯化时的温度不同，将得到不同构型的嵌段氯化聚乙烯，有下列四种情况。

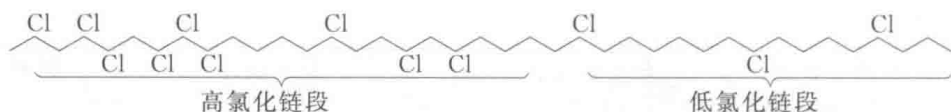
(1) 在聚乙烯熔点以上温度进行水相悬浮氯化，则氯在聚乙烯中呈现无规分布：



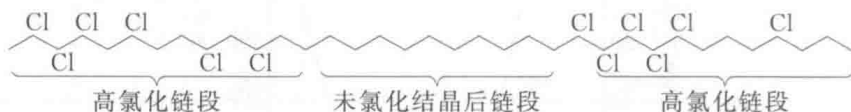
(2) 在聚乙烯熔点以下水相悬浮氯化，氯在聚乙烯分子中分布如下：



(3) 先在聚乙烯熔点以下水相悬浮氯化，然后在熔点以上氯化，氯在聚乙烯分子中分布如下：



(4) 先在聚乙烯熔点以上水相悬浮氯化，再在熔点以下氯化，氯在聚乙烯分子中的分布为：



因此，氯化聚乙烯可根据氯化工艺的不同，通过改变反应条件控制氯的分布。尽管使氯含量相同，但会得到非结晶性的橡胶状弹性体及适度结晶的不同性能的氯化聚乙烯。

对高分子材料而言，除了大分子本身的结构外，还需要考虑大分子的聚集状态。氯化聚乙烯分子结构的不规整性，增加了分子间距离，使PE由高度结晶的聚集态转变为松散的无定形结构。当氯含量超过25%，氯化聚乙烯分子链就成为柔性的分子链（呈现出橡胶特性）。但当含氯量超过45%，随着分子中氯原子数增加，分子间吸引力增大，又由于氯原子体积大，分子链刚性增加（内旋转受阻），氯化聚乙烯逐渐呈类似聚氯乙烯的塑料特征。随着氯含量增加，硬度增加，脆性增加。

氯化聚乙烯结晶度在工业上是以测定TAC值来表征的。TAC值越大，表示结晶度越高，反之，TAC值接近零时，则为无结晶的橡胶型氯化聚乙烯。

综上所述，氯化聚乙烯的结构远比单体经聚合或缩合成的高分子材料的结构要复杂得多。

1.4 氯化聚乙烯的性能

由于CPE是在主链上没有双键的含氯聚合物，所以CPE产品具有一系列优良性能。

(1) 分子链柔顺性：在常温下具有极好的韧性，其玻璃化转变温度