

塑料制品配方设计与加工实例丛书

功能塑料制品

配方设计与加工实例

主编 张玉龙 张子钦



国防工业出版社

National Defense Industry Press

塑料制品配方设计与加工实例丛书

功能塑料制品

配方设计与加工实例

主 编 张玉龙 张子钦
副主编 王喜梅 张广玉 张喜生

国防工业出版社

· 北京 ·

内 容 简 介

本书重点介绍了导电塑料、塑料电缆料、压电塑料、热释电塑料、光学塑料、磁性塑料、热记忆塑料、抗菌塑料与制品等的选材、配方设计、组分调整、制品成型工艺、制品性能、应用、效果与评价等内容。可供塑料工业从业人员和广大塑料制品用户参阅,更是塑料材料研究、应用人员、制品设计人员、成型加工人员、分析测试人员及教学人员必备之书籍,也可作为自学教材。

图书在版编目(CIP)数据

功能塑料制品配方设计与加工实例 / 张玉龙, 张子钦

主编. —北京: 国防工业出版社, 2006. 1

(塑料制品配方设计与加工实例丛书)

ISBN 7-118-04273-0

I. 功... II. ①张... ②张... III. ①塑料制品-配方-设计②塑料制品-生产工艺 IV. TQ320

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2005)第 146850 号

国防工业出版社 出版发行

(北京市海淀区紫竹院南路 23 号)

(邮政编码 100044)

国防工业出版社印刷厂印刷

新华书店经售

*

开本 787×1092 1/16 印张 15¼ 373 千字

2006 年 1 月第 1 版 2006 年 1 月北京第 1 次印刷

印数: 1—4000 册 定价: 30.00 元

(本书如有印装错误, 我社负责调换)

国防书店: (010)68428422

发行邮购: (010)68414474

发行传真: (010)68411535

发行业务: (010)68472764

序

随着高新技术在塑料工业中应用步伐的加快,塑料材料研究、制品设计、成型技术、工装设备制造技术均得到快速发展,塑料制品的质量和档次也有了明显提高,市场上种类繁多、形态各异、色彩斑斓的塑料制品不断满足人们的日常生活需要,在工程和高尖端工业领域,塑料制品的用量也不断增大,应用领域逐步拓展。这些都充分展示了作为新材料技术的塑料制品技术强劲的发展势头。在这一系统工程中除了塑料成型工艺设备外,很大程度上都取决于对塑料制品配方设计和工艺技术的研究与实践的长足进步。

为了推广和宣传近年来塑料制品技术的研究成果和实际的经验技术,我们在广泛收集国内外文献的基础上,结合多年来的研究与实践经验教训和体会,组织编写了《塑料制品配方设计与加工实例丛书》。该丛书包括《塑料注射制品配方设计与加工实例》、《塑料挤出制品配方设计与加工实例》、《塑料吹塑制品配方设计与加工实例》、《橡塑压制成型制品配方设计与加工实例》、《功能塑料制品配方设计与加工实例》、《塑料低压成型制品配方设计与加工实例》、《泡沫塑料制品配方设计与加工实例》和《塑料专用料配方设计与加工实例》。

本套丛书注重先进性、实用性和可操作性,由浅入深,以实例叙述为主,理论表述从简,易学好懂,可操作性强,语言简练,表文并茂,是塑料工业从业人员良好的指导教材,更是塑料材料研究与应用人员、制品设计人员、成型加工人员、制品检验人员和教学人员必读之书。相信本丛书的出版发行对我国的塑料加工业的发展,具有积极的指导作用。然而,随着科学技术的进步,本丛书还应不断增加新内容,扩充新技术,补充新知识,使之更贴近读者,更贴近实践。

丛书编委会
2006年1月

前 言

功能塑料是近年来发展起来的一类新型高分子材料。由于其具备光、电、磁、记忆和抗菌等功能特性,获得了广泛的应用,且对这类材料制品的需求日益剧增。它的发展代表了塑料材料发展的根本方向,具有深远的历史意义和光明的发展前景。

为了宣传推广近年来功能塑料研究与应用的成果,进一步普及功能塑料的基本知识,为用户奉献一本可以参阅、易学好懂、便于仿效制备、可操作性强的书籍,在收集国内外大量资料的基础上,编写了《功能塑料制品配方设计与加工实例》一书。书中较详细介绍了导电塑料制品、电缆料、压电塑料制品、热释电塑料制品、光学塑料制品、磁性塑料制品、热记忆塑料制品、抗菌塑料制品等的选材、配方设计、组分调整、制备成型工艺、制品性能、应用和效果与评价等内容。

本书以实例说明为主,理论叙述为辅,语言简练,由浅入深,层次清晰,重点突出了实用性、先进性、仿效性和可操作性。本书的出版发行如能促进我国功能塑料与制品的研究与应用的发展,作者将感到无比欣慰。

由于水平有限,文中错误在所难免,敬请读者批评指正。

作 者

2006. 1

目 录

第 1 章 电缆与电气用功能塑料制品	1
1.1 聚乙烯电缆料	1
1.1.1 聚乙烯通信电缆料	1
1.1.2 聚乙烯电缆护套料	4
1.1.3 黑色低密度聚乙烯电缆护套料	6
1.1.4 PE/EVA 电缆护套料	8
1.1.5 LLDPE 电缆护套料	10
1.1.6 黑色线性低密度聚乙烯护套料	11
1.1.7 线性低密度聚乙烯(LLDPE)通信电缆绝缘料	13
1.1.8 阻燃高密度聚乙烯(HDPE)电缆料	14
1.1.9 LLDPE/LDPE/(E/VAC)/Mg(OH) ₂ 无卤阻燃电缆料	17
1.1.10 HDPE/LLDPE 共混电缆料	18
1.1.11 硅烷交联聚乙烯电缆料	19
1.2 聚氯乙烯(PVC)电缆料	21
1.2.1 阻燃绝缘级聚氯乙烯(PVC)电缆料	21
1.2.2 低烟低卤聚氯乙烯(PVC)阻燃电缆料	23
1.2.3 TAS-3A 改性聚氯乙烯电缆护套料	25
1.2.4 PVC 电缆绝缘料	26
1.2.5 70℃绝缘级 PVC 电缆料	28
1.2.6 能耐 105℃的软质 PVC 电缆料	30
1.2.7 PVC 弹性体电缆料	30
1.2.8 PVC 电缆护套料	33
1.2.9 耐高温阻燃防腐电缆护套	34
1.3 电气用功能塑料制品	36
1.3.1 改性聚苯醚雷达天线绝缘环	36
1.3.2 微胶囊红磷/环氧树脂电子电气封装材料	39
1.3.3 电气用无卤阻燃酚醛塑料	41
1.3.4 电气用高强度 SMC 模塑料	43
第 2 章 导电高分子材料与制品	45
2.1 简介	45
2.1.1 导电高分子材料的分类及制备方法	45
2.1.2 高分子材料导电机理	47
2.1.3 导电高分子材料的应用	48

2.2	结构型导电高分子材料与制品	49
2.2.1	聚苯胺/聚合物导电材料	49
2.2.2	导电聚苯胺/有机蒙脱土(OMMT)纳米复合材料	53
2.2.3	聚苯胺(PAn)/聚乙烯醇(PVA)导电复合材料	55
2.2.4	聚吡咯/氯化聚乙烯导电材料	56
2.3	导电塑料	59
2.3.1	EVA 半导电塑料	59
2.3.2	LDPE/炭黑导电塑料	61
2.3.3	乙炔炭黑填充交联低密度聚乙烯	63
2.3.4	炭黑填充 PVC 导电塑料	65
2.3.5	黄铜纤维/PVC 复合导电塑料	68
2.3.6	炭黑/PVDF 导电塑料	71
2.3.7	PP/SEBS 导电塑料	73
第3章	压电塑料与制品	75
3.1	PVDF	75
3.1.1	聚偏二氟乙烯(PVDF)压电薄膜	75
3.1.2	PVDF 压电体	81
3.1.3	水下检波器用 PVDF 压电电缆	84
3.1.4	PVDF 压电薄膜传感器	86
3.2	PVDF 压电复合材料	90
3.2.1	PVDF 压电复合材料类型	90
3.2.2	定向 BaTiO ₃ 晶须/PVDF 压电复合材料	92
3.2.3	0-3 型锆钛酸铅(PZT)/PVDF 压电复合材料	95
3.2.4	智能材料与结构用 PZT/PVDF 压电复合材料	97
3.2.5	PbTiO ₃ /PVDF 压电复合材料	99
3.3	其他压电材料	100
3.3.1	0-3 型锆钛酸铅/尼龙 1010 与环氧树脂压电复合材料	100
3.3.2	PFA/多孔 PTFE/PFA 三层驻极体膜	102
3.3.3	聚氯乙烯压电薄膜	103
第4章	热释电塑料与制品	105
4.1	聚偏氟乙烯(PVDF)类热释电材料与制品	105
4.1.1	BaTiO ₃ /PVDF 热释电复合膜	105
4.1.2	LATGS - PVDF 热释电复合薄膜	106
4.1.3	PVDF 薄膜的单片热释电红外图像传感器	106
4.2	聚偏氟乙烯 - 三氟乙烯共聚物[P(VDF - TrFE)]热释电材料与制品	109
4.2.1	PT/P(VDF - TrFE)复合膜及悬空结构热释电传感器	109
4.2.2	PT/P(VDF/TrFE)/多孔氧化硅衬底热释电传感器	111
4.2.3	热释电膜衬底上复合敏感膜热释电传感器	112
第5章	光学塑料与制品	115
5.1	光学塑料制品的注射成型	115

5.1.1	简介	115
5.1.2	选材	115
5.1.3	注射机	116
5.1.4	模具	116
5.1.5	注射成型工艺	120
5.1.6	注意事项	122
5.2	塑料光学透镜	122
5.2.1	塑料光学透镜材料	122
5.2.2	塑料透镜的注射成型	125
5.2.3	塑料透镜注射压缩成型	129
5.2.4	塑料透镜精密注射成型中注意事项	131
5.3	塑料眼镜与光盘	135
5.3.1	眼镜	135
5.3.2	光盘	140
5.3.3	增韧 PC 光盘	144
5.4	其他光学塑料	145
5.4.1	PBT 耐紫外线节能灯专用料	145
5.4.2	增韧改性的 PBT 节能灯专用料	146
5.4.3	PC 公路路标反光镜的注射成型	148
5.4.4	耐热塑料光纤(POF)	150
5.4.5	光缆工业用 PBT 松套管	153
第 6 章	磁性塑料与制品	156
6.1	磁性塑料简介	156
6.1.1	简介	156
6.1.2	磁性塑料的制备与应用	159
6.2	磁性塑料制品	166
6.2.1	挤出成型各向同性磁性塑料条	166
6.2.2	改进型 YZT13B 磁条	170
6.2.3	耐热磁性门封塑胶套	172
6.2.4	尼龙 1010 粘接 NdFeB 永磁材料	173
6.2.5	钕铁硼塑料粘接磁体	175
6.2.6	复合型磁性塑料教具及玩具	179
6.2.7	8.89cm 磁盘外壳	180
6.2.8	新型印刷载体——磁布	181
第 7 章	热记忆塑料与制品	184
7.1	聚烯烃类热记忆材料	184
7.1.1	LDPE 辐射交联热收缩材料	184
7.1.2	BaTiO ₃ 填充交联聚烯烃热收缩材料	186
7.1.3	无卤阻燃低温收缩聚烯烃热收缩材料	189
7.1.4	电应力控制热收缩材料	191

7.1.5	PE/尼龙6 热致形状记忆材料	192
7.1.6	低温阻燃热收缩材料	193
7.1.7	马来酸酐接枝乙烯/乙酸乙烯酯共聚物[(E/VAC)-g-MAH]/尼龙6 热致 记忆材料	196
7.2	热收缩塑料薄膜、管材制品	197
7.2.1	三层共挤聚烯烃热收缩薄膜	197
7.2.2	热收缩聚酯薄膜	200
7.2.3	聚酯耐热收缩胶带	202
7.2.4	聚酯热收缩管材	202
7.2.5	聚全氟乙丙烯热收缩管	203
第8章	抗菌塑料与制品	206
8.1	抗菌剂与抗菌塑料	206
8.1.1	简介	206
8.1.2	抗菌防霉母粒	207
8.1.3	抗菌塑料母料	210
8.1.4	抗菌塑料与在家电中的应用	213
8.1.5	冰箱用FS-ZN 抗菌塑料	215
8.1.6	PP 抗菌沸石塑料	217
8.1.7	抗菌塑料砧板	219
8.1.8	载银抗菌材料与制品	220
8.2	纳米抗菌高分子材料	223
8.2.1	纳米材料抗菌机理与应用	223
8.2.2	纳米级抗菌PP 塑料	225
8.2.3	纳米沸石抗菌塑料	226
8.2.4	纳米TiO ₂ /ABS 抗菌塑料	228
	参考文献	231

第 1 章 电缆与电气用功能塑料制品

1.1 聚乙烯电缆料

1.1.1 聚乙烯通信电缆料

1. 选材与配方设计

1) 选材

电力电缆一般都使用 PVC 塑料,而通信电缆大多以加工方便、有良好绝缘性能、易于改性、使用寿命长、防湿性优良的聚乙烯为原料。由于聚乙烯有耐热性较差、柔软性过大的缺点,为此,可以使用交联剂来提高聚乙烯通信电缆料的耐热性和刚性。聚乙烯易燃烧,为此配方中应考虑添加阻燃剂。为了降低生产成本,一般使用价格便宜的带结晶水的金属氧化物,如三氧化二锑等阻燃剂与溴化物相结合的办法,可以减少成本。最近,天津联合化学有限公司利用引进的 UNIPOL 生产装置,开发了 LLDPE 通信电缆专用树脂 DFH-2076、TDL-4575,满足了国内通信电缆行业专用基础树脂的需求。

由于使用的催化剂类型不同,其内在的分子结构也有所不同。通用薄膜料使用的 M-1 催化剂是配位催化剂,只能配位聚合,产品基本上无长支链(LCB),相对分子质量分布窄(多分散系数 $PDI = M_w/M_n = 3 \sim 4.5$)。故在挤出线缆时易产生“鲨鱼皮”现象(需加入加工助剂和润滑剂或改性处理),这会影 响产品的耐环境应力开裂性能和挤出加工性能。而 F-3、F-4 催化剂在聚合过程中有类似 LDPE 的聚合现象,有少量 LCB 存在,相对分子质量分布较宽(多分散系数 $PDI = M_w/M_n = 8 \sim 20$)。用其生产的专用基础树脂与通用薄膜料相比,易于挤出(只需加入少量的加工助剂或不加),并且其力学性能和耐环境应力开裂性能要优于通用薄膜料的相关性能(表 1-1)。

表 1-1 专用基础树脂和通用薄膜料主要性能比较

性 能	DFDA-7042	DFH-2076	TDL-4575
催化剂类型	M-1	F-4	F-3
熔体流动速率/(g/10min)	2.0	0.8	0.75
密度/(g/cm ³)	0.920/0.918	0.920	0.945
拉伸屈服强度/MPa	≥8.3	≥11	22.1 ^①
拉伸断裂强度/MPa	≥12.0	≥14	
断裂伸长率/%	≥500	≥800	500 ^①
耐环境应力开裂时间(ESCR)/h		≥12(50% IGEPAI, 50℃)	>48(100% IGEPAI, 50℃)
脆性断裂(-76℃, 2h)/%			0
热应力开裂时间(50%破坏)/h			>96
雾度/%	<14		
① 在 100℃下放置 48h 后保持原性能的 90% 以上			

DFDA-7042 是很好的通用薄膜料,适于生产农膜或与 LDPE 配合使用来生产农膜,不推荐用于生产电缆料。

DFH-2076 适于生产通信电缆护套料,也可用于生产通信电缆绝缘料或小口径管材。

TDL-4575 虽是线性产品,但严格来讲,它属于高密度聚乙烯,所以它不但具有 LLDPE 的优良性能,也具有较高的结晶性。由于密度高,其力学强度和耐环境应力开裂性能更优越,耐磨性和对低相对分子质量填充物的抵抗力更强,更适于生产电缆绝缘料或防水填充电缆绝缘料。

2) 配方设计

(1) 基本配方,见表 1-2。

表 1-2 聚乙烯通信电缆料基本配方 (质量份)

护套料/%		绝缘料/%	
LLDPE	≥90	LLDPE	≥90
炭黑母粒 ^①	7~10	抗铜剂	0.01~0.03
抗氧剂	0.07~0.09	抗氧剂	0.07~0.09
加工助剂	0~3	加工助剂	0~3
		改性树脂	0~8
① 依母粒中的炭黑含量而定,保证最终产品中的炭黑含量为 2.6%±0.25%			

(2) XLPE 复合物(用于通信电缆)(以下配比均为质量分数)。96.5% LDPE;其熔融指数为 2g/10min;2.5% 过氧化苯甲酰;1% 抗氧剂。

(3) 半导体复合物。47% LDPE;其 MFR 为 2g/10min;1% EVA;MFR 为 28/10min~3g/10min;4% 炭黑;2.5% 过氧化物;1% 抗氧剂和润滑剂。

(4) 半导体性屏蔽用聚乙烯通信电缆料(质量份)。

	线芯料	绝缘料
LDPE	100	30~50
聚异丁烯 B100	30	40~50
丁基橡胶	—	70
氯化聚乙烯	—	70~100
抗氧剂 DNP	0.5	0.5
交联剂 AD	1~2	—
炭黑	40~50	40~50
硬脂酸	2~4	—
三盐基性硫酸铅	—	2~3
二盐基性亚磷酸铅	—	2~3
硬脂酸钡	—	0.5~1
硬脂酸钙	—	5~10

(5) 防铜害聚丙烯绝缘配方(质量份)。

聚丙烯	100	防铜害剂(3 氨基—1,2,4 三唑)	0.1 ~ 0.5
抗氧剂 1010	0.5	白油	适量
紫外线吸收剂 UV531	0.2 ~ 0.5		

(6) 抗静电、阻燃电缆料配方(质量份)。

LDPE	100	亚磷酸酯	1
十溴联苯醚	4	偶联剂 KR-9S	0.5 ~ 1
Sb ₂ O ₃	3	润滑剂	适量
炭黑	25		

2. 主要设备

可以使用国内的造粒设备来生产聚乙烯通信电缆料,包括以下几台设备。三辊研磨机:用来研磨炭黑浆料、阻燃剂浆料。混合机:用来混合配方。二辊炼塑机:用来混炼聚乙烯电缆料的各配方组成并最终拉片。切粒机;平板切粒。

如果使用瑞士进口设备,则投资约 130 万美元。瑞士布斯公司的强力捏合机具有特殊的结构;能快速混合各组成配方;生产效率高;生产的电缆料质量高。布斯公司连续生产电缆料的流水线在全世界都有一定的声望。

布斯捏合机的型号和产量见表 1-3。

表 1-3 布斯捏合机的型号和产量

(单位:kg/h)

型 号	PVC 电缆料	XLPE 无填充	XLPE 填充	无交链半导体复合物	有交链半导体粒子	长径比
WKG4, WKG6, WKG7	65 ~ 100	35 ~ 50				1:7
WKG7 ~ WKG10	200 ~ 350	90 ~ 130				
WKG10 ~ WKG14	600 ~ 1000	200 ~ 300				
WKG14 ~ WKG18	1400 ~ 2200	400 ~ 600				
WKG20 ~ WKG25	3000 ~ 4500	800 ~ 1200				
KKG4, KKG6, KKG7	65 ~ 100	35 ~ 50	30 ~ 40	20 ~ 40	20 ~ 30	1:11
KKG7 ~ KKG10	200 ~ 350	90 ~ 130	80 ~ 100	70 ~ 140	55 ~ 85	
KKG10 ~ KKG14	600 ~ 1000	200 ~ 300	170 ~ 220	200 ~ 400	150 ~ 250	
KKG14 ~ KKG18	1400 ~ 2200	400 ~ 500	350 ~ 500	550 ~ 1100	250 ~ 500	
KKG20 ~ KKG25	300 ~ 4500	800 ~ 1200	750 ~ 950	1500 ~ 2500	800 ~ 1200	
MDK46		30 ~ 45	25 ~ 35	20 ~ 40	20 ~ 30	1:11
MDK70		70 ~ 110	60 ~ 85	70 ~ 140	55 ~ 85	
MDK100		150 ~ 230	130 ~ 160	200 ~ 400	150 ~ 250	
MDK140		300 ~ 450	260 ~ 375	550 ~ 110	350 ~ 500	
MDK200		500 ~ 750	420 ~ 590	1500 ~ 2500	800 ~ 1200	

所谓布斯捏合机,实际上是一个长径比较小而有相当好的剪切力的双进料口挤出机。这种挤出机是特殊设计的,如:螺杆是可以拆卸的,分成每一小节,而螺纹是断开的,不连续的。在机筒上安装有销钉,而机筒也是分成一片一片的,机筒上的混练销钉,经特殊设计,有良好的混练效果。虽然外表像挤出造粒机,但是,从机械内在的作用上讲是强有力的捏合作用,为此叫布斯捏合机(Kneader)而不叫挤出机。布斯捏合机的特殊结构,使它能加工 PVC、EVA、

LLDPE、LDPE、HDPE、MDPE、EEA、EAA、各种热弹体以及丁腈橡胶、乙丙橡胶等各种有填充或无填充、交联或非交联的复合材料,用途非常广泛。

3. 工艺流程和加工条件

当使用国产设备(主要靠二辊炼塑机)拉片切粒时,首先把聚乙烯和改性剂树脂在130℃~150℃下的二辊车上薄通数次,然后把炭黑或炭黑浆料加入到二辊车上,最后加交联剂,然后经2次~3次薄通后,迅速拉片,冷却、切粒。

如在布斯造粒机上,则可以把经高速混合后的料直接加入进料口挤出;而在接近出口处,把熔融了的交联剂直接注入捏合机中,由口模处冷风切粒。

加工温度为进料段120℃、压缩段150℃、出料段170℃。

4. 性能

上述阻燃级的聚烯烃电缆料可达到PVC那样的自熄性,绝缘级电缆料可达 $10^{18}\Omega\cdot\text{cm}$ 的电阻率,半导体或屏蔽性电缆可达 $10^{12}\Omega\cdot\text{cm}\sim 10^{14}\Omega\cdot\text{cm}$ 。上述性能完全能满足通信电缆料的要求。

对于半导体或屏蔽性电缆料,除了使用在电缆上外,还广泛应用于计算机机房的地板生产和集成电路块的屏蔽包装袋以及电子器件的防静电周转箱的生产。

1.1.2 聚乙烯电缆护套料

1. 选材与配方设计

(1) 树脂的选用。PE树脂熔体指数一般选用0.3~0.5较好,这是因为熔体指数越小,表明PE树脂的相对分子质量越大,而随着PE树脂相对分子质量的增大,PE树脂的断裂强度、硬度、韧性、耐老化的稳定性、熔融黏度、耐环境应力开裂性能均有所提高。因此,目前选用2J0.3A PE树脂较为理想。

PE树脂的耐环境应力开裂性能比较见表1-4。

表1-4 PE树脂的耐环境应力开裂性能比较

树脂牌号	2J0.3A	FB3003	2J1.3A	112A-1
熔体流动速率/(g/10min)	0.3	0.3	1.2	2
耐环境应力开裂性能 F50/h	>24	>24	4	7.5

(2) 炭黑的作用。所加炭黑在PE护套料中起着很重要的作用,因为纯聚乙烯的耐大气老化和日光曝晒性能很差,而提高PE耐大气老化和日光曝晒性能有两种方法:一是加入炭黑,二是加入紫外线吸收剂。紫外线吸收剂价格昂贵,一般都不使用,而采用既经济、又有很好效果的炭黑是较为理想的。炭黑是一种光屏蔽剂,能吸收紫外线,起到遮光作用,可防止聚乙烯分子链的断裂和降解。

(3) 抗氧剂。抗氧剂是PE护套料中不可缺少的部分,它能抑制PE树脂在加工和使用过程中由氧化作用而引起的降解、变色、发硬、龟裂等老化现象的发生,从而延长制品的使用寿命。加入抗氧剂后,抗氧剂可以捕捉PE树脂因受热作用导致分子链断裂而产生的自由基,由此来阻止聚乙烯链的断裂,保证PE树脂的各项性能不被破坏。抗氧剂一般为主、辅抗氧剂配合使用。

(4) EVA的作用。EVA是一类具有橡胶弹性的热塑性树脂,具有良好的韧性、挠曲性及耐应力开裂性和粘结性等。EVA与聚烯烃类树脂共混作为改性剂,给PE分子链增加了弹性

粒子。由于 EVA 的玻璃化温度很低,黏度小,当它和 PE 共混后,随着 EVA 的增多,构成了形态适当的第二相。由于两组都有乙烯基团,有较好的相容性,所以对 PE 有很强的增韧作用,增强了 PE 承受外力和溶剂作用而龟裂的能力。据介绍及实验证明,EVA 加入量一般 5 份~6 份为最佳。

在不同工艺配方设计中应适量加入硬脂酸锌、白油等。

(5) 配方。PE 电缆护套料的配方如下(质量份)。

PE 树脂	50	EVA(美国杜邦)	5
抗氧 CA	0.1~0.15	硬脂酸锌	0.05
抗氧剂 DLTP	0.05	白油	适量
炭黑	1.35		

2. 主要设备

(1) 开炼机。

(2) 挤出机。

3. 制备工艺

1) 工艺流程

配料计量→捏合→密炼→初塑炼→终塑炼→下片→切粒→挤出→切粒→包装。

2) 开炼工序

开炼工序技术参数见表 1-5。

表 1-5 开炼工序技术参数

项 目		LLDPE 电缆料	LDPE 电缆料
密炼	气压/MPa	0.2~0.3	0.3~0.4
	时间/min	5~6	5~6
	下料外观	呈团状	呈团状
初塑化	辊温/℃	120~130	120~130
	辊矩/mm	2.5~3	2.5~3
塑化	辊温/℃	125~135	130~140
	辊矩/mm	3~3.5	3~3.5
下片	厚度/mm	2.5~3	2.5~3
	宽度/mm	240~260	240~260

3) 挤出机各段控制温度

挤出机各段温度控制见表 1-6。

表 1-6 挤出机各段温度控制 (单位:℃)

1 段	2 段	3 段	4 段	5 段	6 段
110	120	130	140	140	145

温差可控制在 $\pm 2^{\circ}\text{C}$ 。

本工艺流程设计是采用开炼及挤出方法,其目的主要是使炭黑混合均匀。在母料生产时,可采用挤出流程,以解决开炼所带来的粉尘环境等不利因素。

4. 性能

按上述配方和工艺流程进行批量生产,各批采样的测试结果见表 1-7。

表 1-7 各批采样的测试结果

测试项目	各批测试结果		试验方法
熔体流动速率/(g/10min)	≤0.3	≤0.5	GB/T 3682—2000
密度/(g/cm ³)	≥0.95	≥0.96	GB/T 1033—1986
断裂伸长率/%	≥510	≥500	GB/T 1040—1992
拉伸强度/MPa	11.76	10.78	GT/T 1039—1992
脆化温度(低温冲击)/℃	≤-70	≤-70	
耐环境应力开裂性/h	≥24 ^①	≥48 ^②	GB/T 1842—1999
200℃差热诱导期/min	≥30	≥30	
炭黑/%	2.6	2.6	
炭黑分散度	合格	合格	
体积电阻系数/(Ω·cm)	≥1×10 ¹⁶	≥1×10 ¹⁶	GB/T 1410—1989
击穿强度/(kV/mm)	≥20	≥20	GB/T 1400—1993
① 以 F50 计算,即 10 个试样中 5 个破裂的时间;			
② 以 F20 计算,即 10 个试样中 2 个破裂的时间			

PE 电缆料具有密度小、耐低温、电绝缘性能优良等优点,近年发展很快,需求量日趋增大,得到许多电缆厂家的欢迎。

1.1.3 黑色低密度聚乙烯电缆护套料

1. 选材与配方设计

1) LDPE 树脂

在众多聚乙烯树脂牌号中,能够达到耐环境应力开裂试验标准的并不多。根据美国 REAPE-200 附录 E“低密度聚乙烯电缆护套料要求选用的低密度聚乙烯,必须是相对分子质量较高的聚合物。这是因为,相对分子质量低的低密度聚乙烯树脂,在环境应力试验条件下极易产生破裂。”

为此,选择不同品种牌号的聚乙烯树脂,按 GB/T 1842—1999 进行耐环境应力开裂对比试验,其结果见表 1-8。从表中可见,3-1、3-2、3-3 能通过 GB 1842—1999 耐环境应力开裂试验,其他耐环境应力开裂性能都较差。所以选用了 3-1、3-2、3-3 作为试验聚乙烯电缆护层料的基料。也就是说选用了兰州化学工业公司团结牌 2J0.3A 和大庆石化总厂生产的 21A 作为主料,并选用了北京助剂二厂生产的高密度聚乙烯(牌号为 J-0)粉料作为改性料。配混结果,熔体流动速率达到 0.3。其用量为 100 份。

表 1-8 不同熔体指数电缆护层料耐环境应力开裂试验

编 号	3-1	3-2	3-3	3-4	3-5
熔体流动速率/(g/10min)	0.29	0.3	0.4	0.5	1.5
耐环境应力开裂/h	>48	>48	>48	>48	>48

2) 抗氧剂

聚乙烯在氧的存在下,受热易发生氧化作用,使聚乙烯的电绝缘性能变坏,脆性增加,影响使用。为此,选用抗氧剂 1010 做主抗氧剂,并配以辅助抗氧剂,以增加聚乙烯电缆护层的寿命。其用量为 0.1 份~0.2 份。

3) 炭黑

含有炭黑的黑色聚乙烯作为电缆的护层料能提高耐紫外线老化性能。分散良好的炭黑可

作为聚乙烯光老化的有效屏蔽剂,表 1-9 列出了应用几种炭黑的耐环境应力开裂性。

表 1-9 几种炭黑的耐环境应力开裂性

炭 黑 品 种	粒径/ μm	拉伸强度/ MPa	断裂伸长率/%
槽法炭黑	25 ~ 32	13.5	521
中超耐磨炉法炭黑	20	13.4	552
高耐磨炉法炭黑	27 ~ 34	13.1	492

几种炭黑均具有耐环境应力开裂性。槽法炭黑的污染严重;炉法炭黑中,粒径在 $20\mu\text{m}$ 左右的中超耐磨炉法炭黑具有优良的耐光性能。因此,选用了四川省自贡和天津产的中超耐磨炉法炭黑。其用量为 1 份~2 份。

4) 配方(质量份)

LDPE	100	炭黑	1 ~ 2
抗氧剂	0.1 ~ 0.2	其他助剂	适量

2. 主要设备

- (1) 密炼机。
- (2) 双螺杆挤出机。
- (3) 粉碎机。

3. 制备工艺

1) 密炼、辊压切粒工艺

配料→捏合→密炼→辊压出片→冷却→切粒→包装。

此种工艺生产效率高,生产技术成熟,最早被生产厂家采用。但这种工艺路线环境污染严重;劳动强度大;厂房、设备、人员投入大;动力消耗大,成本高。

2) 挤出造粒工艺

配粒→捏合→双螺杆挤出造粒→包装。

此种工艺生产的产品质量较好,劳动强度低,生产成本低,污染小。

3) 粉碎、挤出造粒工艺

吸收了国外制造高浓度色母料的先进技术,研究了一种新的粉碎、挤出造粒制备母料的工艺路线。

这种工艺路线的特点是,经粉碎的低密度聚乙烯树脂与炭黑混合均匀,且炭黑含量高;产品质量稳定;对环境污染小;厂房占用少;劳动强度低。图 1-1 为几种不同工艺路线制造的颗粒,经切片后在显微镜下观察的结果。

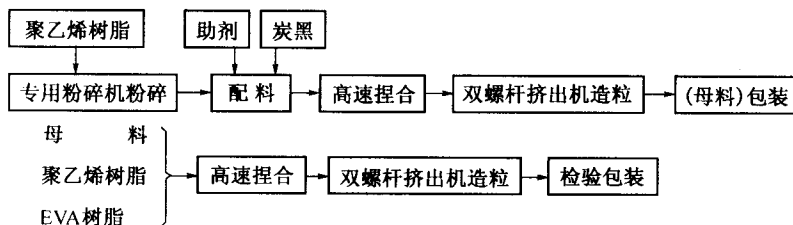


图 1-1 粉碎、挤出造粒制备母料的工艺路线

注：双螺杆挤出机造粒可采用拉条切粒方式，亦可采用水冷造粒方式。

4. 性能

产品性能测试结果见表 1-10。

表 1-10 产品性能测试结果

项 目	轻工部 SG243 - 1981 标准	测试结果	项 目	轻工部 SG243 - 1981 标准	测试结果
熔体流动速率/(g/10min)	≤0.3	0.30	耐环境应力开裂/h	≥48	>48
密度/(g/cm ³)	≥0.930	0.930	炭黑含量/%	2.6 ± 0.25	2.52
拉伸强度/MPa	≥13.0	16.0	炭黑分散度	合格	合格
断裂伸长率/%	≥500	610	介电强度/(MV/m)	≥20	30.4
脆化温度/℃	≤-70	-70	体积电阻率/Ω·cm	≥1 × 10 ¹⁶	2.0 × 10 ¹⁷
200℃氧化诱导期/min	≥30	>30			

1.1.4 PE/EVA 电缆护套料

1. 选材与配方设计

1) 选材

经试验选用如表 1-11 所列的原材料。

表 1-11 各种原材料规格及产地

原料名称	代号或简称	规格、型号	产 地
聚乙烯树脂	PE	2J0.3A、2J1.3A、1I2A-1	兰州化学工业公司
聚乙烯树脂	PE	FB3003	法国煤化学公司
炭黑	C	乙炔炭黑	焦作化工二厂
主抗氧剂	1010	7910	北京化工三厂
辅抗氧剂	DLTP		无津力生化工厂
乙烯-醋酸乙烯共聚物	EVA	565VA 含量 15%	美国杜邦公司

由表 1-11 看出,熔体流动速率为 0.3 的 PE 树脂的耐环境应力开裂性能较好。这是因为,熔体流动速率越小,表明 PE 树脂的相对分子质量越大,而随着 PE 树脂相对分子质量的增大,PE 树脂的断裂强度、硬度、韧性、耐老化稳定性、熔融黏度、切口冲击强度和耐环境应力开裂性能均有所提高。因此,以下实验选用兰化生产的 2J0.3A PE 树脂。

2) 配方设计

(1) 树脂。PE 树脂的性能见表 1-12。

表 1-12 PE 树脂的性能

树 脂 牌 号	2J0.3A	FB3003	2J1.3A	1I2A-1
树脂产地	兰州化学工业公司	法国煤化学公司	兰州化学工业公司	
密度/(g/cm ³)	0.921	0.93	0.921	0.911
熔体流动速率/(g/10min)	0.3	0.3	1.2	2
耐环境应力开裂性能 F ₅₀ /h	>24	>24	4	7.5