

高性能 LLDPE 电缆护套的研制

陆小义 徐振明 李建峰

(扬子石化化工股份有限公司研究院, 南京 210048)

摘要 采用扬子石化公司生产的 LLDPE X 基体树脂制备通信电缆用黑色 LLDPE 电缆护套料, 研究了电缆护套料各组分选择、用量和加工工艺对其性能的影响, 给出了成型电缆护套的工艺条件。结果表明, 该电缆护套料的配方合理、加工工艺可行, 性能达到了国家标准要求, 尤其是拉伸强度、断裂伸长率、耐环境应力开裂等性能优异。该电缆护套料的加工性能可满足生产通信电缆外层护套的要求, 生产的护套的各项指标均达到邮电部标准要求。

关键词 线性低密度聚乙烯 电缆 护套料 护套

聚乙烯 (PE) 电缆料, 无论是绝缘料还是护套料, 都要求有一定的物化性能、力学性能、电性能。国内所用的高档通信电缆护套料为美国 UCC DFDG-6059BK 牌号系列产品。为了降低成本, 国内不少通信电缆厂不得不采用 DFDA-7042 等牌号的线性低密度聚乙烯 (LLDPE) 进行改性来生产, 但是, 由于其分子量分布较窄, 加工过程中因螺杆扭矩大而严重限制了出料速度, 并且耐环境应力开裂性无法达到 500 h 以上, 护套料性能一直达不到进口料的性能要求^[1]。扬子石化公司研究院根据国内市场需求, 利用公司装置生产的通信电缆护套料 LLDPE X 基体树脂, 成功开发了通信电缆用黑色 LLDPE 护套料。

1 实验部分

1.1 主要原材料

LLDPE: LLDPE X, 扬子石化公司;

LLDPE: DFDA-7042, 大庆石化公司;

抗氧化剂: 市售;

加工助剂: 有机硅类, 市售;

炭黑: I 型, 美国 CABOT 公司;

其它助剂: 市售。

1.2 主要设备及仪器

双螺杆挤出造粒机组: $L/D = 28$, 德国 Berstorff 公司;

护套挤出机组: SJ90 $\times 25$ 型, 上海电工机械厂;

熔体流动速率 (MFR) 仪: 6542/001 型, 意大利 CEAST 公司;

密度计: BHM-2 型, 北京市化工研究院;

差热分析仪: CDR-4P 型, 上海天平仪器厂;

低温脆化仪: VO.525 型, 日本东洋精机公司;

万能材料试验机: CMT5204 型, 深圳市新三思计量技术有限公司;

应力开裂仪: 6095/015 型, 意大利 CEAST 公司;

炭黑分析仪: TH1 型, 鹤壁仪表厂;

Q 表: 6137/000 型, 意大利 CEAST 公司;

超高阻计: ZC43 型, 上海第六电表厂;

电性能测试仪: 6135/000 型, 意大利 CEAST 公司。

1.3 试样制备

(1) 电缆护套料的制备

将 LLDPE、炭黑、抗氧化剂、加工助剂等按适当比例共混均匀, 用双螺杆挤出机在 190 ~ 230℃ 下熔融挤出造粒。工艺流程见图 1。其挤出机机筒温度为 190 ~ 220℃; 机头温度为 210 ~ 230℃; 螺杆转速为 200 ~ 380 r/min。

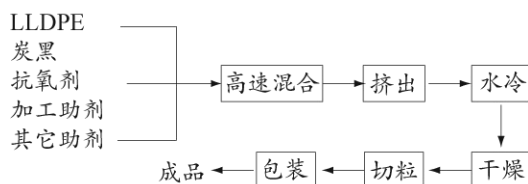


图 1 LLDPE 电缆护套料的生产工艺流程图

(2) 电缆护套的挤出工艺参数

加热区各段温度分别为 150、170、190、210、215、215℃, 机颈温度 220℃, 机头温度 230℃, 挤出线速率 24 m/min, 螺杆转速 44 r/min, 缆径 17 mm, 护套外径 19.8 mm, 模芯直径 18.2 mm, 模套直径 23.5 mm。

(3) 根据标准的不同要求, 将电缆护套料和护套加工成标准试样。

1.4 性能测试

电缆护套料的各项指标按 GB 15065-1994《电线电缆用黑色聚乙烯塑料》中的 LDH 检测。

2 结果与讨论

2.1 原材料的选择

(1) 基体树脂

通信电缆护套料用 PE 的 MFR 一般要求为 0.3 ~0.5 g/10 min。这是因为 MFR 越小, 表明树脂的分子量越大, 而随着分子量的增大, PE 的断裂强度、硬度、韧性、耐老化性、熔体粘度、耐环境应力开裂性均有所提高。LLDPE X 为扬子石化股份有限公司塑料厂生产的通信电缆专用树脂。表 1 为 LLDPE X 与通用薄膜树脂 DFDA - 7042 的性能比较。

表 1 LLDPE X 与 DFDA - 7042 的性能比较

项 目	DFDA - 7042	LLDPE X
催化剂类型	M - 1	F - 4
MFR / $\text{g} \cdot (\text{10 min})^{-1}$	2.0	0.8
密度 / $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	0.918 ~0.920	0.920
拉伸屈服强度 / MPa $\geq$	8.3	11.0
拉伸断裂强度 / MPa $\geq$	12.0	14.0
断裂伸长率 / % $\geq$	500	800

催化剂类型不同, 其内在的分子结构也有所不同。DFDA - 7042 使用的是 M - 1 催化剂, 聚合时进行配位聚合, 树脂基本上无长支链, 分子量分布窄。故在挤出电缆护套时易产生“鲨鱼皮”现象, 需加入润滑剂等加工助剂或经改性处理, 这会影响电缆护套料的耐环境应力开裂性和挤出加工性能。而 LLDPE X 使用的是 F - 4 催化剂, 聚合时也进行配位聚合, 但树脂分子量分布较宽。LLDPE X 与 DFDA - 7042 相比易于挤出, 只需加入少量的加工助剂即可, 其力学性能和耐环境应力开裂性要优于 DFDA - 7042 的相关性能, 故选用 LLDPE X 作为基体树脂。

(2) 抗氧剂

抗氧剂是 LLDPE 护套料中不可缺少的部分, 它能抑制 LLDPE 在加工和使用过程中由于氧作用而引起的降解、变色、发硬、龟裂等现象, 从而延长制品的使用寿命。加入抗氧剂后, 抗氧剂可以捕捉 LLDPE 因受热导致分子链断裂而产生的自由基, 由此阻止 LLDPE 链的断裂, 保证 LLDPE 的各项性能不降低。笔者选择了抗氧剂 A、B、C、D、E, 在固定其它配方和条件不变的情况下, 仅改变抗氧剂种类, 制备了电缆护套料, 试样编号按抗氧剂 A、B、C、D、E 相应定义为 1[#]、2[#]、3[#]、4[#]、5[#], 并测试了此 5 种电缆护套料的 200℃ 氧化诱导期及电性能, 具体数据见表 2。

由表 2 可看出, 2[#] 电缆护套料的 200℃ 氧化诱导

表 2 不同抗氧剂制备的电缆护套料的性能

试样	氧化诱导期 / min		介电强度 / $\text{MV} \cdot \text{m}^{-1}$	介电常数 (1 MHz)
	标准要求	实测值		
1 [#]	30	42.2	24.0	2.38
2 [#]	30	60.0	23.0	2.34
3 [#]	30	50.0	23.0	2.39
4 [#]	30	50.0	23.5	2.43
5 [#]	30	44.4	25.5	2.41

期时间较长; 此 5 种电缆护套料的介电强度和介电常数相差甚微, 综合考虑成本和效果, 最终选择抗氧剂 B 用于研制电缆护套料。

(3) 炭黑

单一 LLDPE 的耐候性很差, 可通过加炭黑或紫外光吸收剂的方法来加以提高。由于紫外光吸收剂价格昂贵, 一般采用既经济又有很好效果的炭黑。炭黑是一种光屏蔽剂, 能吸收紫外光, 不让日光特别是紫外光侵入 LLDPE, 起到遮光作用, 从而防止 LLDPE 分子链的断裂和降解。其遮蔽效果与炭黑的种类、粒度、用量、分散度等有关。笔者选择美国 CABOT 公司生产的 I 型炭黑母粒, 其用量为 40%, 效果较好。

(4) 加工助剂

与低密度聚乙烯 (LDPE) 相比, LLDPE 具有硬度高、耐环境应力开裂性和低温性能好、高温形变小、抗破裂坚韧性好、耐磨性能好等优点, 更适合用作通信电缆和光缆外层护套料。但 LLDPE 熔融挤出时因熔体易破碎而造成挤出物表面呈鲨鱼皮状且不光滑, 严重影响外观质量。为了改善 LLDPE 的挤出加工性能, 国内外科人员曾采用聚烯烃含氟助剂, 挤出物表面仍不光滑, 受熔融温度的影响较大^[2]。笔者选用有机硅加工助剂, 以期改善 LLDPE 的挤出加工性能, 获得较小的挤出物表面粗糙度, 且保持 LLDPE 原有的性能。

2.2 各组分对 LLDPE 电缆护套料性能的影响

(1) 炭黑

图 2 示出炭黑含量对 LLDPE 电缆护套料的耐环境应力开裂性的影响。由图 2 可看出, 炭黑的加入对 LLDPE 电缆护套料的耐环境应力开裂性有一定负面影响。随着炭黑含量的增加, 耐环境应力开裂的时间缩短, 当炭黑质量分数为 1.0% ~2.5% 时几乎呈直线降低。

图 3 示出炭黑含量对 LLDPE 电缆护套料耐老化性(以断裂伸长率表征)的影响。由图 3 可见, LLDPE 电缆护套料的耐老化性能随炭黑含量的增

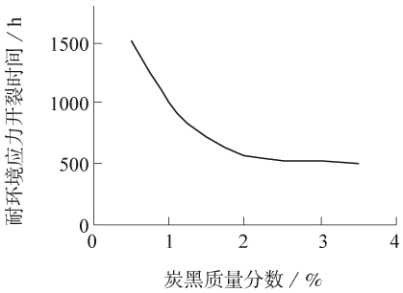


图 2 炭黑含量对 LLDPE 电缆护套料耐环境应力开裂性的影响

加而提高。这是因为炭黑是一种光屏蔽剂, 是 LLDPE 护套料中不可缺少的成分, 加入量不能太少。通常为了满足 LLDPE 护套料的性能要求, 兼顾炭黑对耐候性和耐环境应力开裂性的影响, 炭黑质量分数为 2.6% [符合质量指标要求的炭黑含量为 $(2.6 \pm 0.25)\%$], 炭黑分散度应大于等于 6 分^[3]。

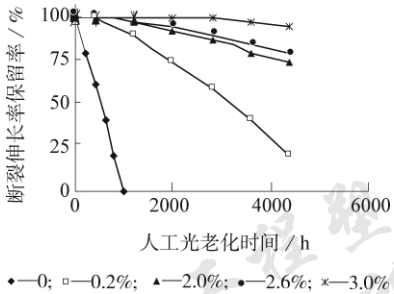


图 3 炭黑含量对 LLDPE 电缆护套料耐老化性的影响

(2) 抗氧剂

在较高的加工温度下, LLDPE 容易被氧化, 即使在较低温度下, 长时间使用也容易老化, 因此需加入抗氧剂。抗氧剂对 LLDPE 电缆护套料的氧化诱导期有一定的影响, 如图 4 所示。

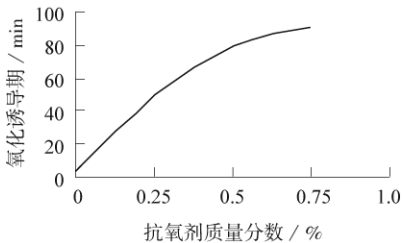


图 4 抗氧剂含量对 LLDPE 电缆护套料氧化诱导期的影响

由图 4 可看出, 随着抗氧剂含量的增加, LLDPE 电缆护套料的氧化诱导期延长, 但随着抗氧剂含量的继续增加, 其增加幅度趋缓。这是因为抗氧剂可以捕捉 LLDPE 因受热作用导致分子链断裂而产生的自由基, 阻止了 LLDPE 分子链的进一步氧化, 延长了 LLDPE 电缆护套料的氧化诱导期。抗氧剂质量分数为 0.5% 时较宜。

(3) 加工助剂

有机硅加工助剂能在金属表面形成一层隔离

膜, 阻止熔融的树脂粘在机筒的内壁上, 这样可以改善树脂的加工流动性, 提高树脂的挤出加工性能, 获得较小的挤出物表面粗糙度, 且能保持树脂原有的性能。表 3 为保持其它配方和工艺条件不变, 仅改变有机硅加工助剂的加入量而测定的 LLDPE 电缆护套料的性能。6[#] 试样为加入有机硅加工助剂而制成的 LLDPE 电缆护套料; 7[#] 试样为未加入有机硅加工助剂而制成的 LLDPE 电缆护套料。由表 3 可看出, 含有有机硅加工助剂的 LLDPE 电缆护套料仍然保持着未含有机硅加工助剂的 LLDPE 电缆护套料原有的性能。

表 3 有机硅加工助剂对 LLDPE 电缆护套料的性能影响

项 目	标准要求	6 [#] 料	7 [#] 料
MFR/g · (10 min) ⁻¹	≤2.0	0.6	0.5
密度/g · cm ⁻³	0.920 ~ 0.945	0.932	0.932
拉伸强度/MPa	≥14	22.9	23.0
断裂伸长率/%	≥600	>800	>800
低温冲击脆化温度/℃	≤-76	<-76	<-76
应力开裂(500 h) 试样破裂个数/个	0	0	0
200℃氧化诱导期/min	≥30	>30	>30
介电常数(1 MHz)	≤2.80	2.26	2.26

在相同工艺条件下将 6[#] 试样和 7[#] 试样进行通信电缆护套对比试验, 结果列于表 4。由表 4 可看出, 含有有机硅加工助剂的 LLDPE 电缆护套料在挤出电缆护套时, 挤出温度、挤出压力降低, 牵引速度提高, 消除了鲨鱼皮状的熔体破裂现象, 挤出物表面手感光滑平整、无针孔, 粗糙度很小, 证明有机硅加工助剂能有效改善 LLDPE 电缆护套料的加工性能。但因有机硅加工助剂价格比较昂贵, 应尽量少用, 一般情况下, 加入量为 0.1% 即可。

表 4 6[#] 试样与 7[#] 试样的加工性能对比

项 目	6 [#] 料	7 [#] 料
挤出温度/℃	225	235
挤出压力/MPa	20.5	25.2
牵引速度/m · min ⁻¹	28	23
挤出物表面粗糙度	小	较大(鲨鱼皮状)
手感	光滑平整, 无针孔	不光滑, 有较多针孔

2.3 加工工艺条件对 LLDPE 电缆护套料性能的影响

(1) 熔体温度

用 LLDPE 作为基体树脂研制电缆护套料的一个主要问题就是其加工性能, 因此考察 LLDPE 电缆护套料加工时熔体温度与 MFR 的关系具有很重要的意义。在固定配方和其它工艺条件仅改变熔体温度的情况下, 考察熔体温度对 LLDPE 电缆护套料

MFR 的影响,结果见图 5。

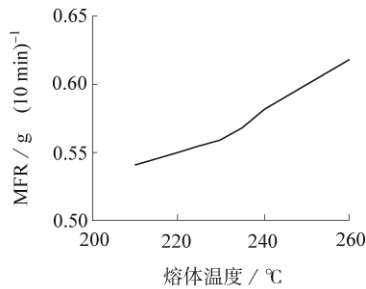


图 5 熔体温度对 LLDPE 电缆护套料 MFR 的影响

由图 5 可看出,随着熔体温度的升高,LLDPE 电缆护套料的 MFR 逐渐增大,但增势很缓。这是因为温度升高,LLDPE 分子的热运动加快,分子链的断裂程度增加,MFR 增加,但温度过高,物料会发黄,影响了其它性能。熔体温度在 220 ~230℃ 为佳。

(2) 螺杆转速

螺杆转速的高低将直接影响聚合物在机筒内的剪切程度,进而影响其力学性能。在固定配方和其它工艺条件仅改变螺杆转速的情况下,考察螺杆转速对 LLDPE 电缆护套料拉伸强度的影响,结果见图 6。

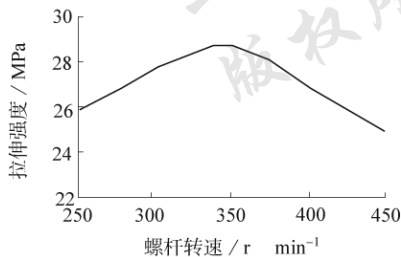


图 6 螺杆转速对 LLDPE 电缆护套料拉伸强度的影响

由图 6 可看出,随着螺杆转速的增加,LLDPE 电缆护套料的拉伸强度先提高,当螺杆转速增大到一定程度时,拉伸强度反而降低。这是因为随着螺杆转速的增大,共混效果趋好,炭黑和各种助剂熔融塑化得更好,因此 LLDPE 电缆护套料的拉伸强度提高,但当螺杆转速增大到一定程度后,剪切增强,并伴有剪切热产生,致使 LLDPE 分子分解断裂,从而使得拉伸强度降低。总体来看,螺杆转速的变化对 LLDPE 电缆护套料拉伸强度的影响不大,螺杆转速范围设定在 330 ~380 r/min 为宜。

2.4 LLDPE 电缆护套料的性能

LLDPE 电缆护套料与美国联碳公司的 LLDPE 电缆护套料 DFDG - 6059BK^[4] 的技术指标对比如表 5 所示。

表 5 LLDPE 电缆护套料与 DFDG - 6059BK 的技术指标对比

项 目	标准值	LLDPE 护套料	DFDG - 6059BK
MFR/g · (10 min) ⁻¹	≤2.0	0.6	0.5
密度/g · cm ⁻³	0.920 ~0.945	0.932	0.932
拉伸强度/MPa	≥14	22.9	16.2
断裂伸长率/%	≥600	>800	700
低温冲击脆化温度/℃	≤-76	<-76	
耐环境应力开裂时间/h	≥500	>500	>148
200℃氧化诱导期/min	≥30	>90	120
介电强度/MV · m ⁻¹	≥25	38	509
介电常数(1 MHz)	≤2.80	2.26	2.48
20℃时体积电阻率/Ω · m	≥1.0 ×10 ¹⁴	≥1.3 ×10 ¹⁵	
炭黑质量分数/%	2.35 ~2.85	2.79	
炭黑分散度/分	≥6	6	

注:由国家电线电缆质量监督检验中心测试

由表 5 可看出,笔者研制的 LLDPE 电缆护套料的各项性能与美国同类产品的性能相当,且在拉伸强度、断裂伸长率、耐环境应力开裂性等方面为优。

2.5 LLDPE 电缆护套的应用

LLDPE 电缆护套料经常州市电缆厂、江苏东台股份有限公司两单位的应用试验表明,该护套料的加工性能可满足生产通信电缆外层护套的要求,用该护套料制造的电缆护套的各项指标均达到 YD/T 322 - 1996 要求,其中拉伸强度和耐环境应力开裂性尤佳,具体性能测试数据见表 6。

表 6 LLDPE 电缆护套的性能

项 目	标准值	实测值
炭黑质量分数/%	2.35 ~2.85	2.70
拉伸强度/MPa	≥10	13
断裂伸长率/%	热老化前 ≥350 热老化后(100℃,240 h) ≥300	500 400
耐环境应力开裂(96 h)试样破裂个数/个	0/10	0
热收缩率/(100℃,4 h)	≤5	3.6

加工时,该护套料熔体压力较小,加工性好;所制电缆护套表面光滑、光泽性好,其性能与用美国联碳公司的 DFDG - 6059BK 护套料生产的护套的性能相当。

3 结论

(1) 由 LLDPE X、I 型炭黑母粒、抗氧剂 B、有机硅加工助剂和其它助剂在一定的温度、螺杆转速下经双螺杆挤出机熔融挤出造粒制得 LLDPE 电缆护套料。

(2) 该 LLDPE 电缆护套料经国家电线电缆质量监督检验中心检测,各项性能达到 GB 15065 - 1994 要求,其中某些指标超过了国外同类产品。

(3) 该 LLDPE 电缆护套料经用户使用,加工性能可满足生产通信电缆外层护套的要求,生产的护

套的各项指标均达到 YD/T 322-1996 要求。

参考文献

- 1 黄棋尤. 国内外聚乙烯电缆料的研究与开发. 国外塑料, 1998 (3): 8
- 2 吴廷禄. 通讯电缆光缆 LLDPE 护套料挤出表面光洁度改性研究.

塑料科技, 1998(4): 8

- 3 田维生. 黑色线性低密度聚乙烯护套料的开发与生产. 塑料加工, 1999, 27(4): 36
- 4 吴廷禄. CQS963LLDPE 护套料的研制及应用. 塑料科技, 1997 (4): 3

DEVELOPMENT OF HIGH PERFORMANCE LLDPE CABLE JACKET

Lu Xiaoyi, Xu Zhenming, Li Jianfeng

(Research Institute of Yangzi Petrochemical Co. Ltd., Nanjing 210048, China)

ABSTRACT The black linear low density polyethylene (LLDPE) cable jacket material was prepared by using a kind of basic resin named LLDPE X produced by Yangzi Petrochemical Co. Ltd.. The effects of component select, amount of components and processing technology on its property were studied. The processing conditions of extruding cable jacket were given. The results showed that the formulation and processing of the cable jacket material were reasonable. The property of cable jacket material reached the standard of China, especially the properties such as tensile strength, tensile elongation at break and environmental stress cracking resistance were excellent. The processing property of the material could satisfy the requirement of producing outside jacket for communicating cable. Every index of the produced jacket could reach the standard of Ministry of Posts and Telecommunications.

KEYWORDS linear low density polyethylene, cable, jacket material, jacket

“2005 国际橡塑展”圆满闭幕, 众多展商火速预订明年上海展会展台

2005 年 6 月 24 日, 第十九届中国国际塑料橡胶工业展览会(简称“2005 国际橡塑展”)在广州国际会议展览中心圆满落下帷幕。尽管展会期间广州大雨不断, 但仍然吸引了 52009 名来自 80 个国家及地区的专业观众前来参观。

“2005 国际橡塑展”再创新纪录 这次展会不断刷新记录, 展出面积 77000 m², 比上届在上海的展会增加了 28%、共有 30 个国家及地区的 1109 名参展商参展, 还有来自奥地利、加拿大、德国、印度、意大利、日本、英国、美国、中国及中国台湾省的 10 个国家及地区参展团。“化工及原材料专区”的展出面积达 18000 m², 超过上届 50%; 现场展商展出超过 900 台最新设备。

海内外专业观众反应积极 这次展会共有来自 79 个国家及地区的 7920 名海外观众, 占整体观众人数的 15.23%, 较上届增加 12.7%, 其中以来自中国香港特区及台湾省、日本、印度、马来西亚及其他东南亚国家和地区的海外观众为主。中国内地观众中来自广州的占 25%, 华南占 33.77%, 华东占 13%, 华北占 7.2%, 华西及华中则占 5.8%。

海外参观团的热烈反应更令人鼓舞。四天的展会吸引了来自马来西亚塑胶厂商公会、新加坡塑胶工业总会、韩国模具工业协会、越南塑胶协会、泰国塑料工业协会及菲律宾塑胶工业联合会, 以及来自土耳其、印度、印尼、韩国、德国、西班牙、日本等国家的参观团体。一些团体也借此良机参观考察珠三角地区及附近的塑料制品生产企业, 借此交流技术新知及洽谈合作机会。

“国际橡塑展”备受业内人士推崇 由于塑料橡胶的应用范围广泛, 参观该展的观众也来自不同的工业领域。这次展会有 26.7% 的观众来自塑料橡胶加工生产企业、化学及日用品工厂, 13.9% 来自电子产品、电器、玩具、汽配生产商

及模具企业, 23.9% 来自塑料制品、建筑建材和包装企业, 10.4% 是橡胶生产企业, 13.2% 是塑料及橡胶机械制造商。观众从事的商业类别中, 67.3% 是制造商, 17.13% 是进口/出口/批发/分销商, 6.83% 是零售商, 余下的是服务行业、协会、研究中心和学术机构。观众统计中还显示近 55% 的观众是企业决策人, 包括董事、总经理、厂长、经理、助理经理、总工程师和高级工程师等职位。国内的观众中, 46.3% 来自民营企业, 43.8% 来自合资企业, 9.1% 来自国有企业。

根据现场的观众调查显示, 94% 的受访者认为这次展览是国内行业内最具有影响力的塑料橡胶展览会; 近 60% 的受访者指出他们的单位在未来两年内, 将会或可能会购买海外的机械及设备, 这也证明了中国工业市场具有巨大的发展潜力。

展商着手准备“2006 国际橡塑展” 据“2005 国际橡塑展”业务推广经理梁雅琪小姐称, 绝大多数展商对此届展览的观众数量和质量都感到非常满意。众多展商及团体已经预订了明年展会的展台, 包括阿科玛/道达尔石化、爱思必、加拿大伯格冷冻系统、博禄、震雄、科倍隆科亚、DMT、东华、陶氏化学、DSM、埃克森美孚、发那科、海天、霍尼韦尔、赫斯基、Karlville、Mitsui、Mold-Masters、摩丹、宝源、Sabie、SACMI、Secco、SK Corp、帝人、东洋、台橡、互通、仁兴、骏马、中亚、舟山金海等。另外, 奥地利、加拿大、德国、意大利、英国、美国及中国台湾省亦已报名组织展团参展。“2006 国际橡塑展”目前已预订了超过 15000 m², 预期展会的总面积将达 83000 m²。

“国际橡塑展”每年举行一次, 双年在上海, 单年在北京和广州轮回举行。“2006 国际橡塑展”已定于 2006 年 4 月 26 ~29 日在上海浦东新国际博览中心举行。(工塑)