

纳米 CaCO_3 在 CM 电线电缆护套中的应用

田 萌, 史新妍, 王声媛, 辛振祥

(青岛科技大学, 山东 青岛 266042)

摘要: 通过在 CM 电线电缆护套混料中添加纳米 CaCO_3 进行力学性能的研究, 表明纳米 CaCO_3 是一种优质的绿色环保填料, 添加它能够改善混料的物理机械性能, 降低电线电缆护套的生产成本, 满足电线电缆护套的性能需求。

关键词: 纳米 CaCO_3 ; CM; 电线电缆护套

纳米科技是 20 世纪 80 年代末、90 年代初发展起来的一门跨学科的新兴边缘科学, 是当今公认的包括信息技术、生物工程在内的 21 世纪三大高新技术之一。纳米碳酸钙(CaCO_3)是最早开发的无机纳米材料之一, 它作为一种优质填料和白色颜料, 广泛应用于塑料、橡胶、造纸、涂料、油墨、医药等许多领域。据估计, 1999 年发达国家的纳米 CaCO_3 消费量约为 40 万 t, 近几年, 纳米 CaCO_3 在发达国家的消费以年均 10% 以上的速度增长, 2005 年消费量可达 75~80 万 t, 2005 年我国的消费量预计将达到 7~8 万 t。

CaCO_3 是一种普通的无机填料, 一般将平均粒径小于 100nm 的 CaCO_3 称为纳米 CaCO_3 。依据其粒度大小, 有不同的应用对象。纳米 CaCO_3 不仅可以起到增白扩容, 降低成本的作用, 还具有补强作用, 用于塑料、橡胶和纸张中。粒径小于 20nm 的 CaCO_3 产品, 具有的补强作用可与白炭黑相媲美。其填充基体的作用性能与普通 CaCO_3 等无机填料不一样, 与基体具有很强的相互作用能力; 同真正的纳米微粒也不一样, 没有小尺寸效应和量子效应, 在聚合物复合材料中仅有增韧增强性质的表现, 而没有光学性质、电学性质、磁学性质等功能型纳米复合材料的一些典型特征。但 CaCO_3 作为纳米材料在各个方面的应用仍然能够使复合材料产生一些异样的特性, 增强了纳米 CaCO_3 的实用性。

本文用纳米 CaCO_3 代替普通碳酸钙, 制得 CM 电线电缆护套, 并将测得的拉伸强度、定伸应力等一系列物理性能进行了研究。

1 实验部分

1.1 主要原料

CM 135B, 青岛海晶化工集团有限公司; 纳米 CaCO_3 , 山东盛大纳米材料有限公司; MgO , 山西顺和氧化镁厂; 增韧剂、硫化剂以及加工助剂等均为市售。

1.2 试样制备

CM 135B 在 $\Phi 160 \times 320\text{mm}$ 双辊筒开炼机上 80°C 塑炼后, 按常规顺序加入各种填料和助剂制备混炼胶, 在 180°C 下作硫化仪曲线, 混炼胶在平板硫化机上硫化, 条件为 $180^\circ\text{C} \times$ 正硫化时间。停放过夜测试性能。

1.3 性能测试

采用高铁科技股份有限公司生产的 GT-M2000 A 型电子拉力机测试拉伸强度, 100% 定伸应力, 300% 定伸应力, 拉伸强度, 扯断伸长率, 撕裂强度, 采用上海险峰电影机械厂生产的邵尔 A 硬度计测试硬度; 在高铁科技股份有限公司生产的 GT-M2000 A 型硫化特性仪作硫化仪分析; 在佳鑫电子设备科技有限公司生产的 HS 100T-FTMO-2RT 型高精密度自动快速前顶开模热压成型机上进行硫化。

2 结果与讨论

2.1 实验安排及结果

试验主要考察纳米 CaCO_3 用量对 CM 胶料的物理力学性能的影响, 试验安排及结果见表 1。助剂有: CaSA , DOP , CAMV , DCP 等。

表 1 试验安排及试验结果

配方	1	2	3	4	5
CM135B 用量 /份	100	100	100	100	100
MgO 用量 /份	10	10	10	10	10
纳米 CaCO ₃ 用量 /份	0	20	40	60	80
拉伸强度 /MPa	9.24	11.6	12.94	13.9	10.8
扯断伸长率 /%	385	391	429	437	397
100%定伸应力 /MPa	1.6	1.9	2.2	2.3	2.7
300%定伸应力 /MPa	4.2	4.8	5	5.1	5.6
撕裂强度 /($\text{kN} \cdot \text{m}^{-1}$)	17.1	20.1	22	23.7	24
邵尔 A 型硬度 /度	61	65	69	73	75

2.2 性能分析

2.2.1 纳米 CaCO₃ 用量对 CM 电线电缆护套拉伸强度的影响

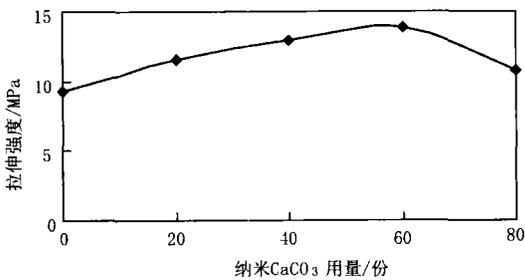


图 1 纳米 CaCO₃ 用量对 CM 电线电缆护套拉伸强度的影响

随纳米 CaCO₃ 用量的增加,胶料的拉伸强度先增大后减小,在纳米 CaCO₃ 用量达到 50~60 份的时候,拉伸强度出现峰值,接近 15MPa,这是由于纳米 CaCO₃ 的细微化,粒子的比表面积增大,因而与 CM 胶料的接触面积增大,使得混炼胶在受拉伸时产生更多的裂纹和吸收更多的能量,但纳米 CaCO₃ 的用量过多时,粒子过于接近,微裂纹易发展成宏观开裂,拉伸强度反而有所降低。

2.2.2 纳米 CaCO₃ 用量对 CM 电线电缆护套扯断伸长率的影响

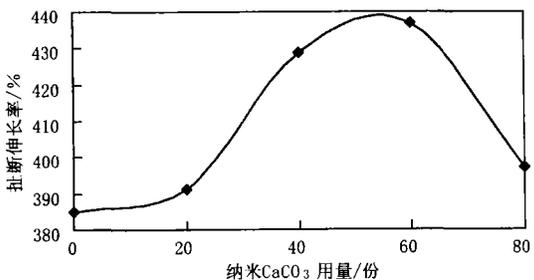


图 2 纳米 CaCO₃ 用量对 CM 电线电缆护套扯断伸长率的影响

纳米 CaCO₃ 对扯断伸长率的影响与对拉伸强度的影响基本同一走势,用量在 60 份时达到最大值 437%,优于国家标准 GB7594.4 87,这表明纳米 CaCO₃ 在硫化过程中其表面的基团与 CM 橡胶发生了化学反应,使纳米 CaCO₃ 在 CM 中具有一定的补强作用。

2.2.3 纳米 CaCO₃ 用量对 CM 电线电缆护套撕裂强度和硬度的影响

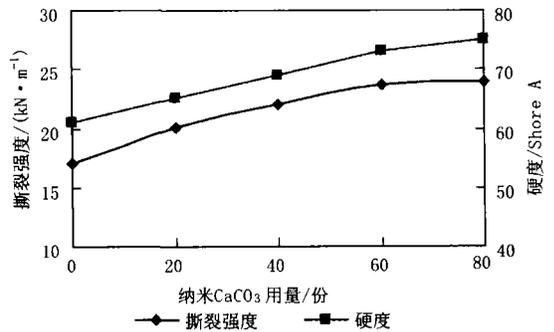


图 3 纳米 CaCO₃ 用量对 CM 电线电缆护套撕裂强度和硬度的影响

从图 3 中可以看出随纳米 CaCO₃ 用量的增加,撕裂强度和硬度都是增大的,并且撕裂强度超过了国家标准,硬度在 60~75 之间,符合电线电缆的应用标准,可见,纳米 CaCO₃ 在降低成本的同时保证了材料的性能。

2.2.4 纳米 CaCO₃ 用量对 CM 电线电缆护套定伸应力的影响

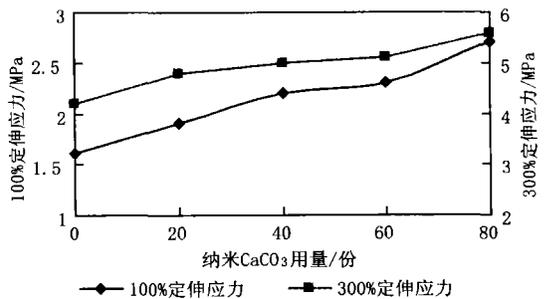


图 4 纳米 CaCO₃ 用量对 CM 电线电缆护套定伸应力的影响

纳米 CaCO₃ 对 CM 的定伸应力的影响如图 4 所示,随纳米 CaCO₃ 用量的增加,100%定伸应力和 300%定伸应力都一直增大,这是因为纳米 CaCO₃ 粒子的细微化,同时由于固体填料相对于橡胶具有很高的粘度,固体填料的加入将进一步加大橡胶大分子链运动的难度,橡胶大分子产生

形变的应力也相应增大,因而胶料的定伸应力随着纳米 CaCO₃ 用量的增加而增加。

2.2.5 纳米 CaCO₃ 用量对 CM 电线电缆护套硫化特性的影响

对上述 5 种配方的胶料作硫化仪分析,测得的结果如表 2 所示。

表 2 纳米 CaCO₃ 用量对 CM 影响的硫化仪分析

配方	1	2	3	4	5
M _L / (kg · cm)	1.3	1.379	1.71	1.663	2.12
M _H / (kg · cm)	15.49	17.749	20.33	20.978	25.78
T _{S10} / (m; s)	0; 33	0; 31	0; 28	0; 29	0; 25
T _{C90} / (m; s)	5; 13	6; 04	6; 13	6; 35	7; 26

从表 2 可以看出,随纳米 CaCO₃ 用量的增加,正硫化时间虽然有所增加,但是影响不是很

大,正硫化时间基本保持在 5~8min,属于较理想的范围。M_H - M_L 在一定程度上可以表征胶料的粘度,随着填料用量的增加,胶料的粘度也是逐渐增加的。

3 结语

1. 纳米 CaCO₃ 是一种 CM 橡胶的优质绿色环保填料,能够有效的改善胶料的物理机械性能,且用量可达 80 份之多,使配方成本大大降低。

2. 纳米 CaCO₃ 在用量达到 60 份的时候,各项物理机械性能均达到或超过国家标准。

3. 纳米 CaCO₃ 有延迟硫化时间的作用,但仍能很好的满足 CM 胶料的工艺要求。

费尔斯通新增 TPO 生产线 满足屋面材料需求增长

由于市场对热塑性烯烃屋面防水材料的需求日益增长,费尔斯通建筑产品公司将会在其维孚工厂新增一条生产线,用来生产热塑性聚烯烃类(TPO)防水材料,它也是该公司第三条 TPO 生产线。这个项目可以使公司的 TPO 生产能力翻番。

费尔斯通负责销售和市场的副总裁 Bob Delaney 先生透露,工程大概在 2006 年第二季度完工并投产。但是没有透露工程费用。

费尔斯通在 TPO 和 EPDM 屋面材料方面的销售业务持续显著增长,这与对节能、热效率高的屋面系统的需求不断上升,整个市场高速发展现状是相吻合的。Delaney 先生分析,TPO 屋面材料在市场中占主要份额。TPO 作为屋面材料有很多优势,它对防紫外线、防臭氧以及化学有毒气体等有显著效果,所以非常适合于在野外使用。

公司运营总裁 Wayne Hunter 先生介绍,TPO 已经成为最受欢迎的新型商用屋面材料,尤其在西方和美国南部,那里的节能问题一直是关注的焦点。费尔斯通新增一条 TPO 防水材料生产线,不仅能满足市场对环保型屋面系统需求的增长,也确保了未来的业务攀升。

维孚工厂占地 14 万平方英尺,主要生产费尔

斯通“UltraPly”牌 TPO 屋面防水材料及其配套件。这个项目的实施意味着费尔斯通将对该工厂进行二期投资。自 2002 年公司从 Serrot 国际公司购买维孚工厂和两条生产线起,费尔斯通就不断地在进行修缮和扩建,并曾在 2003 年为工厂新批了 6 万英尺的用地。Delaney 先生介绍说,“只要存在市场需求,我们就一直会改造 TPO 生产线。作为屋顶材料行业的引领者,我们有责任通过增加生产能力和介绍新产品来满足不断增长的客户需求”。

Delaney 先生还透露,费尔斯通曾在去年 10 月就宣布要新增第二个生产 TPO 屋面材料的工厂,以适应日益增长的市场需求;公司一直都在对建设第二个工厂的各种方案进行评审。为了配合扩大 TPO 生产能力的策略,公司去年就曾表示将逐步退出聚氯乙烯(PVC)屋面材料市场,今年 6 月 30 日是公司发出最后一批 PVC 屋面材料定单货物的日子;目前维孚工厂有 80 名员工,但是公司不会为新的生产线新增员工。

费尔斯通在北美拥有 13 个生产工厂,包括:生产 TPO 的维孚工厂,两个生产 EPDM 的工厂,两个生产沥青屋面产品的工厂,8 个生产绝缘产品的工厂。

陈维芳 郑先群