

据通信电缆的绝缘。

ECTFE也可以进行辐照交联,提高它的耐温性能和机械强度,但同时降低了它的柔软,所以目前采用还不多。

ECTFE在电线电缆行业中的应用还不多。如果认真地把它与其它可溶性含氟聚合物作详细的技术经济比较,会发现ECTFE在电线电缆行业中大有发展前途。

ECTFE在70年代初由美国Allied公司首先研制开发,牌号为HALAR,后来比利时苏威公司也生产,牌号也叫HALAR,还开发了一些新品种。

(6) PCTFE

PCTFE由三氟氯乙烯聚合而成,是开发较早的含氟塑料品种,可用螺杆熔融挤出加工,但它的熔融粘度较高,可以说是可溶性含氟塑料中最高的一种,不易挤出薄壁绝缘,且制成的电线电缆较硬,它的电气、耐化学性、机械强度和可燃性都还可以,它的特点是透明性很好。Kel-F是美国3M公司三氟氯乙烯与偏氟乙烯共聚物的商标,1995年已停止生产,日本大金买断后还继续生产,牌号为Neoflon,与FEP的相同。

(7) THV

THV是美国Dyneon公司在上世纪80年代开发出来的性能优良的可溶性含氟塑料,是四氟乙烯、六氟丙烯和偏氟乙烯的共聚物。它的加工温度低而范围宽,它不仅具有含氟聚合物所共有的耐候性、可燃性、不粘性,还具有优良的柔软性、光透性和低折射率,是塑料光纤包覆的理想材料。THV还容易用辐照交联提高其耐热性和拉

伸强度。此外THV容易粘接,容易共混以及化学发泡等。缺点是它的介电性能较差,适宜于做耐高温电缆的护套和介电性能要求不高的电线绝缘材。由于THV氟塑料众多的优异性能,随着科技进步和新品种不断开发,在电线电缆中的应用会普遍开来。

2.3 含氟橡胶

含氟橡胶由于其具有耐热、耐腐蚀、耐油和耐化学品等优异性能,已成为现代工业尤其是高技术军工领域中不可缺少和替代的基础材料,广泛应用于国防军工、航空航天、汽车交通、石油化工等领域中。氟橡胶按化学组成可分为含氟二烯类均聚物橡胶、氟硅橡胶、全氟醚橡胶、含氟聚酯橡胶、含氟聚丙烯酸酯橡胶和含氟烯烃共聚物橡胶等等。其中以含氟烯烃类偏氟乙烯和六氟丙烯的共聚物橡胶在电线电缆行业中应用最多,它的长期工作温度达到250℃,可以挤出加工。

杜邦公司氟橡胶的牌号为维通VITON,有二聚物和三聚物,品级很多。值得提出的是,早在20世纪60~70年代,我国当时上海合成橡胶研究所(即现三爱富前身)就已研制出氟23、26、246、四丙氟橡胶和氟硅橡胶等系列品种,80年代又开发了全氟醚氟橡胶。目前国内仍以氟橡胶26为主,占到氟橡胶总产量的90%。

电线电缆行业主要用氟橡胶26于有特殊要求和恶劣环境下耐高温电缆护套,它不同于含氟塑料电缆护套的长处是特别柔软便于弯曲,但电缆行业一般不大采用,因为氟橡胶加工比氟塑料加工繁得多,安全工作更难做。

氟塑料在电线电缆中的应用

房权生

宝胜科技创新股份有限公司

1938年,美国杜邦公司工程师罗伊·普朗克在氟素冷媒的研究中,无意中发现了聚四氟乙烯分子。

1941年,杜邦开始投入聚四氟乙烯的实验室研究和小批量生产。

1949年,杜邦开始投入聚四氟乙烯工业化生产。紧接着,英国、日本、意大利、前苏联、西德等国也相继投入聚四氟乙烯工业化生产。

1958年,中国开始试制氟塑料,并实现工业

化生产。

1990年,氟塑料绝缘开始大量用于计算机、通信、汽车、飞机、火箭、卫星、船舶、核电站、高层建筑及坦克、装甲车、导弹、鱼雷等军事领域用电线电缆中。

2000年,氟塑料绝缘电线已从特殊场合的特殊应用转入到一般民用产品的升级换代。

1、氟塑料种类与结构

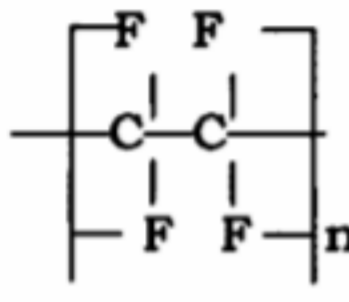
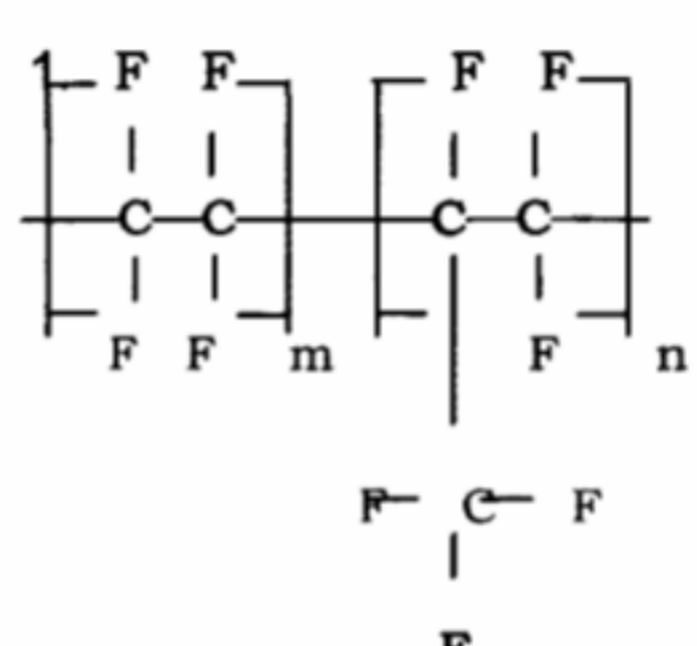
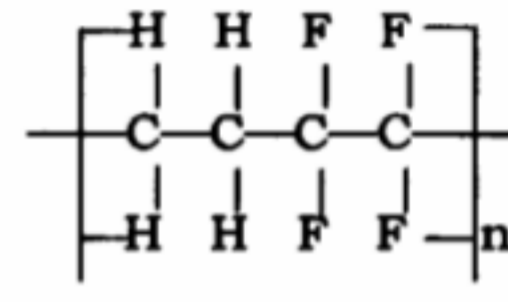
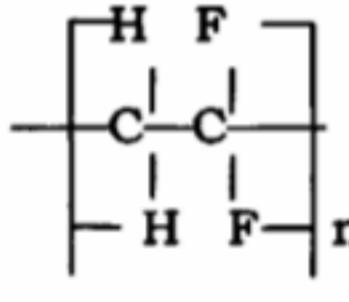
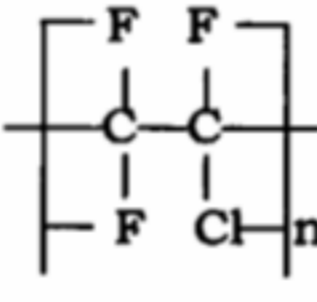

1.1 定义

凡在分子结构中含有氟原子的塑料，总称为氟塑料(或称氟碳树脂)。正因为氟塑料分子结构中含有氟原子，所以具有许多优异的性能，如优良的电绝缘性能，高度的耐热性，突出的耐油、耐溶剂和耐磨性能，优异的耐化学药品性能，以及良好的耐湿性和耐低温性能等。氟塑料具有这些特性是其它塑料不能相比的，因此，氟塑料在航天航空、国防工业、电子、冶金、石油化工等工业部门被广泛地应用。用于电线电缆的氟塑料主

要有——

- ① 聚四氟乙烯 (PTFE, F₄)
- ② 聚全氟乙丙烯 (四氟乙烯-六氟丙烯共聚物, FEP, F₄₆)
- ③ 四氟乙烯—乙烯共聚物 (ETFE, F₄₀)
- ④ 四氟乙烯—全氟烷基乙烯基醚共聚物 (可熔性聚四氟乙烯, PFA)
- ⑤ 聚偏氟二乙烯 (PVDF, F₂)
- ⑥ 聚三氟氯乙烯 (PCTFE, F₃), 等。

1.2 氟塑料的分子结构

PTFE, F ₄	FEP, F ₄₆	ETFE, F ₄₀
		
PVDF, F ₂	PCTFE, F ₃	PFA
		

2、各种氟塑料的基本性能及加工使用情况

2.1 聚四氟乙烯

氟塑料的使用性能以聚四氟乙烯最为优秀。聚四氟乙烯的密度为 2.12~2.19g/cm,长期使用温度为-190℃~260℃.在聚四氟乙烯分子结构中，由于氟原子较氢原子有较大的范德华半径，在 C---C 链上随着 F 对 H 的取代导致从聚乙烯的“Z”字形平面扭曲成为聚四氟乙烯的螺旋形结构。聚四氟乙烯中这种 C---C 键的螺旋扭曲最终形成一种有氟原子构成的圆柱形外壳，这层外壳将 C 原子及其 C---C 链遮盖起来形成保护层，使

它比 C---H 化合物的耐腐蚀性强得多，对绝大多数化学品和溶剂呈惰性。聚四氟乙烯分子链中氟原子为对称分布，碳、氟两种元素共价相结合，所以整个分子呈电中性，不带极性而又具有极好的电绝缘性。不仅如此，它在较宽的使用温度区间及频率范围内，介电强度、介电常数、体积电阻率和表面电阻率保持良好。在大分子中也没有亲水性基团，故吸水性极低，使它的介电性能很少受到湿度的影响。在耐温方面，聚四氟乙烯分子中氟原子的电负性很大，C—F 键很短，其键能高达 500kJ/mol, 具有优良的热稳定性。所以聚

四氟乙烯是电线电缆最为理想的绝缘和护套材料。

由于聚四氟乙烯熔融粘度高,不能采用传统的热塑性塑料加工方法,因而它在作为电线电缆的绝缘或护套材料时,采用的是薄膜包覆或糊膏挤出的加工方法进行成型。我国聚四氟乙烯薄膜作为电线电缆的包覆材料已有数十年的历史,这些薄膜的加工方法是用聚四氟乙烯悬浮树脂经模压、烧结、车削、定向而成,尽管这样的薄膜生产的电线电缆比直接用分散树脂加助推剂推压成型的电线电缆柔软许多,但就薄膜的生产过程而言,存在着许多不易控制因素,所以现在的国外基本上已不用这种薄膜作为电线电缆的包覆材料,而是用聚四氟乙烯双轴定向生料薄膜代替它作为电线的包覆材料。聚四氟乙烯双轴定向生料薄膜是国际上目前生产聚四氟乙烯电线电缆普遍采用的材料。

2.2 聚全氟乙丙烯

聚全氟乙丙烯是四氟乙烯和六氟丙烯的聚合物,是四氟乙烯的改性材料。所以聚全氟乙丙烯既具有四氟乙烯的优点,又具有热塑性塑料的良好加工性能。使它成为代替聚四氟乙烯的重要材料。聚全氟乙丙烯的密度为 $2.12\sim 2.17\text{g/cm}^3$,长期使用温度为 $-190\text{℃}\sim 200\text{℃}$ 。由于聚全氟乙丙烯具有优异的绝缘、阻燃、耐高温性能和耐腐蚀性,使它在电线电缆上得到了广泛的应用。它不仅被应用于通风电线电缆,还用于军事导线和其它航空领域、热探测用线、计算机后嵌板导线、同轴电缆绝缘线、电子计算机内部的连接线等。1992年,美国电器工业协会编写了通风电缆的说明书,规定由于高层建筑的防火绝缘等要求,高层建筑的通风电缆必须采用聚全氟乙丙烯为原料的电线电缆,导致美国成为聚全氟乙丙烯用量最多的国家。我国虽然还没有这方面的规定,但随着建筑行业的高速发展,国家对防火的要求会越来越高。

聚全氟乙丙烯在加工中有两个特征,即熔融破裂的倾向和熔融状态时有特高的可拉伸性。

2.3 四氟乙烯—乙烯共聚物 (ETFE, F_{40})

ETFE的密度为 $1.75\sim 1.78\text{g/cm}^3$,长期使用温度为 $-100\text{℃}\sim 150\text{℃}$ 。ETFE是电气性能和机械性能兼优的电气绝缘材料,在高温下的耐蠕变性和低温下的耐冲击性能均优于聚四氟乙烯。它的

加工性能与一般热塑性塑料无大的区别。为了改善 F_{40} 电缆的耐开裂性能,一般对电线进行辐照交联以提高性能。 F_{40} 电线主要用作宇航用机舱布线、冶金石油化工等工业仪器仪表连接线、要求耐辐照场合用特种电线、油矿测井电缆、其它有高温要求的信号传输线。

2.4 四氟乙烯—全氟烷基乙烯基醚共聚物(可熔性聚四氟乙烯, PFA)

PFA是由全氟烷基乙烯基醚改性聚四氟乙烯而得到的树脂,俗称可熔性聚四氟乙烯。它改善了聚四氟乙烯的加工困难的缺点,又使其性能水平和长期使用温度基本接近聚四氟乙烯。它可采用挤出方法加工。它具有的性能:高温时(250℃)机械性能优于PTFE和FEP、电性能与PTFE相同、耐热性优异、使用温度 260℃ 、耐化学药品性能与PTFE相同、低摩擦系数、不粘、不延燃、耐环境应力开裂、能熔融加工。适合制造大长度、大外径的耐高温电线,如测井电缆。

2.5 聚偏氟二乙烯 (PVDF, F_2)

PVDF的 $1.75\sim 1.78\text{g/cm}^3$,长期使用温度为 $-30\text{℃}\sim 140\text{℃}$,PVDF是含氟塑料中的第二大产品,世界年产量为2万多吨。相对于FEP和PFA,PVDF具有其抗拉强度、压缩强度、冲击强度优秀、耐磨、耐切割性能好,蠕变小、热变形温度较PTFE高、耐吸湿性好、耐大气老化性能优异,在道附近的烈日下暴晒25年,树脂的光泽和外观不起变化。对 γ 射线辐照性能稳定。PVDF可用于电线电缆的护套、工业控制电线、计算机后面板导线和电缆带。

2.6 聚三氟氯乙烯 (PCTFE, F_3)

由于在聚三氟氯乙烯分子结构中一个氯原子取代了聚四氟乙烯的一个氟原子,故它的性能和聚四氟乙烯有一定的差异。它的使用温度为 $130\text{℃}\sim 150\text{℃}$,最低使用温度为 -50℃ ,化学稳定性仅次于PTFE。机械强度较PTFE好、良好的耐冷流、耐大气老化和光老化性能、耐辐照性好。PCTFE熔融时有一定的流动性,可用挤出法加工,但它的软化温度和分解温度很接近,且流动性较小,所以加工要严格控制。

3、氟塑料电线的制造工艺

用作氟塑料绝缘电线的绝缘材料有聚四氟乙烯PTFE、聚全氟乙丙烯FEP以及其它氟塑料,根据这些材料的加工特点,分别采用以下三种加

工艺。

3.1 热挤工艺

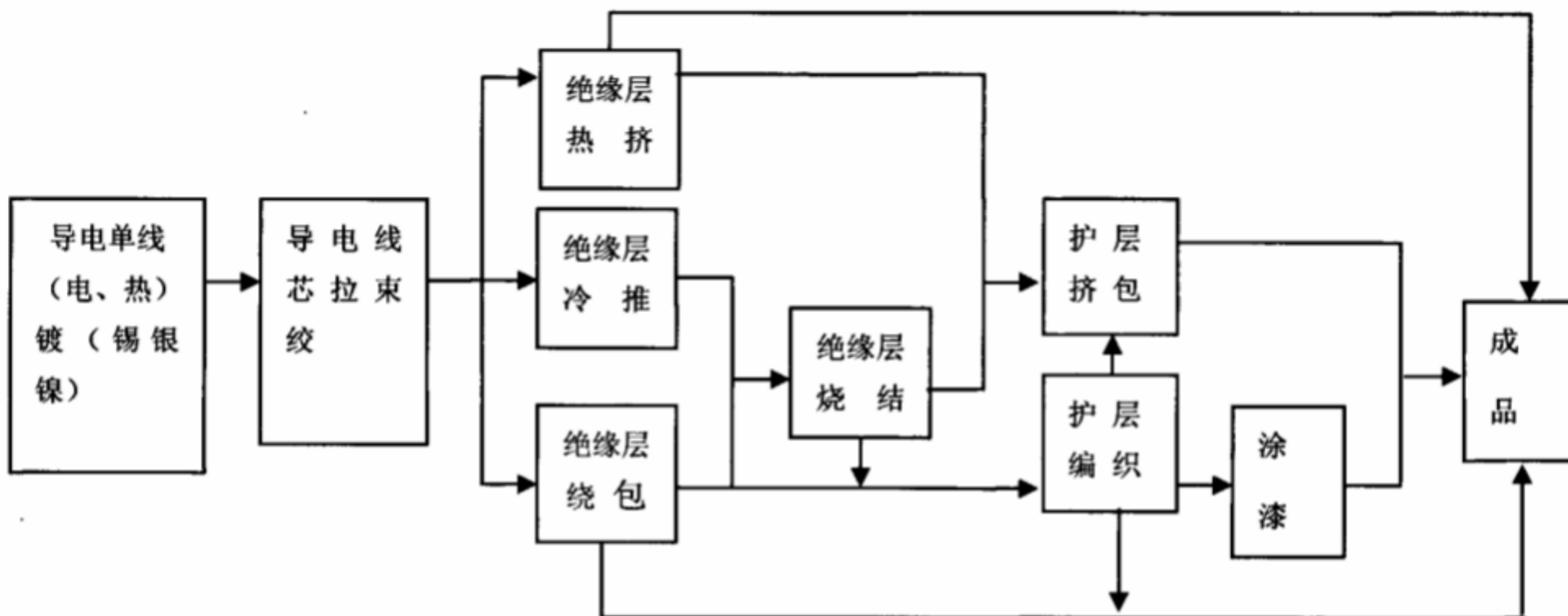
当挤出机内部机筒温度达到 350℃~390℃ 左右时,把 F46 氟塑料加入料斗,利用螺杆旋转的推力,通过成型模具均匀连续的包覆在导电线芯上,冷却后定型。此方法用Φ30、Φ60、Φ90 等高温塑料挤出机,常生产 F46 型、F40 型等氟塑料绝缘产品。

3.2 推挤工艺

把粉状的聚四氟乙烯塑料预压成筒型,放入机筒,利用活塞推力,通过成型模具均匀连续的包覆在导电线芯上,然后进行 380℃ 的高温烧结,冷却后定型。此方法用 F4 推压机,生产 F4 (PTFE) 型产品。

3.3 绕包工艺

用切成一定宽度的聚四氟乙烯薄膜带绕包到线芯上,然后进行烧结合型。此方法用绕包机及烧结炉,通常生产 AFR 型、FSFB 型等电线。



4、氟塑料电缆的质量控制

4.1 常见质量缺陷及排除方法

质量缺陷	产生原因	排除方法
气泡	绝缘线芯或缆芯受潮,水分遇高温蒸发形成气泡	对缆芯或导体线芯进行烘干
鼓瘤	机身、机头温度过低,氟塑料未完全塑化	提高机身、机头温度
竹节	模具选取过小	选取合适的模具
脱节	1、模具选取过大 2、塑料出模后拉伸过长 3、线芯油污严重	1、选取合适的模具 2、缩短拉伸比 3、线芯去油污
炸缝	机身、机头温度过高,使氟塑料分解	调整机头和机身温度
易撕裂	不同温度等级的氟塑料料粒混用	拆装机头,清洗螺杆,避免不同温度等级的材料同时使用
线芯氧化、发红、发黑	1、线芯未镀锡、镀银 2、在高温状况下导体极易发生氧化反应	1、线芯镀锡或镀银 2、缩短模口与水槽的距离,绝缘线芯出模后,立即进入水槽进行充分冷却

4.2 关于氟塑料 (F₄₆) 绝缘电缆的开裂

氟塑料绝缘电缆易开裂是氟塑料电缆行业中

的一个致命的质量缺陷。在生产过程中要尽量控制和减少该缺陷出现。1、选用与线芯规格相应的

熔融指数的大小的原材料；2、对导体线芯预热；3、选配合适的模具；4、合适的挤出温度；5、挤出后充分冷却；6、在挤出温度一定的情况下，生产时主机转速不能过快，即必须使氟塑料颗粒完全塑化。如果未完全进行塑化，氟塑料电缆在短时间内就会出现开裂现象。7、严格控制氟塑料电缆绝缘和护套厚度，使其在工艺范围内。

4.3 氟塑料制品的特殊要求

我公司曾生产 AFR-200 1*0.5 的绝缘单线，其特殊要求是：绝缘厚度必须控制在 0.1mm 以内，同时不允许有击穿现象。

针对这一要求，我们采取的措施是：1、提高导体的规整性，即在尽可能的情况下减少导体跳浜现象；2、对收放线装置进行检查，确保其稳定性；3、用进口的氟塑料原料；4、对配模进行研究，因为绝缘厚度要求控制在 0.1mm 以下；故挤出时拉伸不宜太短，太短会产生拉破或脱节现象，但拉伸也不宜太长，太长则包覆不紧密同时易形成竹节。故我们将配模系数定为 1.1~1.2。通过合理的选取模具和合适的拉伸比，该电缆的质量控制达到了我们预期的要求。

5、氟塑料电线电缆与环保问题

聚四氟乙烯、聚全氟乙丙烯及其它氟塑料，在常温下是稳定的，对人的身体不会造成任何不利的影响。但在高温情况下，如 320℃ 以上的高温时，氟塑料的单体就开始分解出来。对于聚四氟乙烯来说，温度达到 415℃ 以上时，分解速度就会特别快，分解的产物有：四氟乙烯 C_2F_4 ，全氟丙烯 C_3F_6 ，全氟丁烯 C_4F_8 。就后者来说，它的毒性相当于光气的 10 倍，而四氟乙烯单体与空气短时混合后便会完全氧化，生成极不稳定的过氧化物，过氧化物分解时生成氟光气，其毒性仅次于战争中使用的毒气——光气。当氟光气与空气中水分相互作用时，水解成石炭酸及氟化雾，后者的毒性也是相当大的。

在氟塑料电缆的生产制造过程中，应严格控

参考文献：

- 1、徐应麟主编 电线电缆手册 北京：机械工业出版社 2004，1 第 2 版
- 2、实用化学手册 北京：科学出版社 2001，1 第 1 版
- 3、王晓丁 昆明电缆股份有限公司 氟塑料绝缘电线电缆

制生产工艺和操作的规范性，勿使加工温度超过分解温度。在生产加工区，应设置废气抽吸、净化装置，尽量使生产现场空气清新，避免工作人员受到有害物质的伤害。

综上所述，氟塑料受高温作用，分解出有毒物质。除在生产过程中要注意以外，电线剥皮时应采用剥线钳等机械方法，严禁用火烧。在安装使用中，剩下的零短线也要妥善处理，切勿与橡皮和塑料电线的零短线混在一起烧毁，以免污染大气环境。

由于氟塑料的静电性能特别大，吸尘性也特别强，因此在使用时要注意场地清洁，否则氟塑料绝缘层的表面上将会很快地吸附灰尘。

6、规范氟塑料电线电缆市场

由于我国对氟塑料的需求量日益加大。近年来许多洋垃圾进入国内，许多工厂将国外的废旧电线\套管等废品氟塑料部分剥下，重新造粒后，出售给电缆厂家加工电线。现在利用再生料生产 FEP 电线电缆的企业远远多于用新料生产的企业。由于再生料的品质差异大，故生产出的产品在性能上与新料无法相提并论。虽然再生氟塑料电性能指标较低，质量极不稳定，但因其耐温等级下降不明显，价格低廉，在国内仍有一定的市场。这种现象已经影响到国产 FEP 树脂的推广，如果持续下去，会改变人们对氟塑料电缆的认识，使氟塑料线缆在大规模推广时就进入了低水平竞争的行列，形成高档产品低档化，最终会使客户失去使用的信心，这对行业的发展极为不利。目前国内一些企业主要依靠降低产品价格，或用一些不正当的手段来扩大市场占有率，造成无序竞争加剧。

作为生产制造商，我们的技术人员应该把电缆的优点和在该领域的应用告诉用户，帮助他们解决难题，制造出适应市场的产品，不断拓展氟塑料电缆的应用领域。