

光纤光缆用石油膏的研究

成都电缆厂 杨清 吕月芬 TN818

摘要 介绍光纤光缆用石油膏的组成和配方设计。该材料主要以矿物油、合成油作基础材料,采用金属皂、有机膨润土、二氧化硅等增稠剂,以及添加各种辅料,可制得性能不同的石油膏系列产品。试验结果表明,所有的产品胶体稳定性好,防潮防水性能好,能在室温下填充,并具有良好触变性能,能很好满足光缆制造的要求。

关键词: 光纤, 光缆, 石油膏

前言

在通信电缆和光缆制造过程中,通常采用三种方式防潮和防水,即充气、填充石油膏或使用超强吸水材料。其中光纤光缆用石油膏在国内外用得较普遍。石油膏填充于光纤、光缆内所有间隙之中,起着密封防水作用,使光纤不受外界环境的影响,延长其使用寿命,而且不需维护,能长期保持光纤传输稳定性和可靠性。

光纤光缆用石油膏是一种柔软性的胶体物质,具有优异的触变性能,粘度适中,能室温填充使用。它不同于传统的以凡士林、聚丁烯为基础材料的电缆石油膏,克服了电缆石油膏需高温填充、冷却后收缩产生空隙等缺点,也便加工制造。所以光纤光缆用石油膏已在国内外得到广泛使用,在国外已形成了十几种可供选择的石油膏,但国内仅有2~3种石油膏产品,远远满足不了国内光通信的发展需要。

本文将着重介绍光纤光缆用石油膏的特性、组成和配方设计,以达到抛砖引玉的目的。

光纤光缆用石油膏的特性

光纤光缆用石油膏是一种柔性的胶体物质,可在常温下填充使用,适用范围广($-40^{\circ}\text{C}\sim+100^{\circ}\text{C}$),综合性能好,用在光

纤光缆填充后,能起到防水和缓冲作用。根据其应用情况不同,它可分为3种:(1)光纤石油膏,系在光纤套塑工艺中填充于松套光纤的管内使用;(2)缆芯用石油膏,系指成缆工艺中填充于骨架结构槽内或光缆缆芯中的油膏;(3)护套用石油膏,系指缆芯和护套之间填充的油膏。从其特性也可分为5种:(1)高触变型;(2)低触变型;(3)吸水膨胀型;(4)阻燃型;(5)低密度型。它们的共同特点如下:

(1) 外观为透明或半透明柔性膏状物。

(2) 是胶体物质,胶体稳定性好,高度憎水,密封性好,防水能力强。

(3) 热稳定性好,在光缆使用期间不发生油分离和氧化分解,也不析氢和不滴流。

(4) 低温抗脆性好,粘温变化小,触变性能好,能在常温下使用。

(5) 与光纤、光缆材料(包括光纤涂层、聚丙烯、尼龙、各种密度聚乙烯和聚酯等塑料,铝带,钢带和无纺布等材料)相容性好,即长时期内不引起油膏明显的物理和化学变化。

(6) 挥发性小,难燃,无毒,无臭,使用安全,易于清洗。

光纤光缆用石油膏材料选择

光纤光缆用石油膏主要是由基础材料、增稠剂、稳定剂和其他添加剂组成。

1. 基础材料

作为石油膏的基础材料,其主要性能应符合下述要求:(1)要求高度憎水,抗水性强;(2)能常温使用、高低温性能好,粘度适中;(3)与光纤涂料和光缆所用材料相容性好;(4)价格便宜。根据这些要求,油类是最好的选择,其种类很多,可选用矿物油、合成油或它们的混合物。

(1) 矿物油 矿物油可分为石蜡基油、环烷基油和芳香烃油。其中芳香烃油比重较大、粘度高和凝固点低,不能使用。普通的石蜡基油和环烷基油对高、低温性能不能同时兼顾,只能用于低要求的纤套挤制工艺中使用。如果对矿物油进行深度加工,例如除去矿物油中沸点较低部分,可采用石油工业中沸点较高的窄馏分,并进行深度脱蜡、吸附、酸或溶剂处理,以及加氢等处理,使矿物油中的芳香烃加氢饱和、环烷烃开环、长直链烷烃异构化,从而改善了低温性能,提高了粘度指数。经过精制的矿物油,使用温度范围为 $-54^{\circ}\text{C}\sim+200^{\circ}\text{C}$,是一种很好的基础材料。

(2) 合成油 合成油优于矿物油主要在于其分子量分布窄,对剪切敏感性强,所以在光纤光缆用石油膏中大量使用。合适的合成油如下:

1) 聚 α 烯烃油 采用乙烯聚合法生产,的并加氢处理的产品较好。其粘温范围宽,粘度指数高,低温流动性好,凝固点低;与矿物油或其他合成油的相容性好,抗水能力强,在有水条件下稳定性好;对添加剂感受性好,加入适量的抗氧化剂后,可大幅度改善氧化稳定性。

2) 酯类油 其特点是粘温性好、凝点低、蒸发损失小、闪点高和粘度适中。可选用新戊基多元醇酯,三羟甲基丙烷酯,季戊四醇酯和双季戊四醇。

3) 硅油 其特点是具有极好粘温特性,但价格昂贵。适用于松套光纤石油膏以及光纤接续用密封胶的中基材。通常选用乙基硅油和苯甲基硅油(苯含量 $10\%\sim 20\%$)。

4) 聚醚油 其特点是粘温性相当好,粘度指数高,但与矿物油的相溶性差,氧化稳定性差。通常可选用聚丙二醇、聚乙二醇醚等。

2. 增稠剂

增稠剂是石油膏中不可缺少的固体组分,其含量为 $5\%\sim 20\%$ 。增稠剂能在基础油中均匀分散和形成结构骨架,并使基础油被吸附和固定在结构骨架之中,从而形成具有触变性的胶体物质。

作为石油膏的增稠剂具有以下特点:(1)在基础油中能均匀分散,并长时间内不相互聚集成大颗粒;(2)与油亲合性好,能形成稳定的均相胶体结构。较好的增稠剂有如下几种:

(1) 锂皂基稠化剂 采用12-羟基硬脂酸锂皂或复合锂皂,能制得宽温使用的石油膏。

(2) 有机稠化剂 它们是一些带芳香烃的热稳定性好的化合物,如聚四氟乙烯、阴丹士林、酞菁、脲基复合稠化基、十八烷基对苯二甲酰胺钠盐,以及钠盐和锂盐的混合物。

(3) 无机稠化剂 采用它生产的石油膏无熔点,高温性好,抗水性强,是最理想的稠化剂,如有机硅或醇处理的疏水气相二氧化硅和有机膨润土。

3. 稳定剂

稳定剂主要是改善石油膏的胶体稳定性,降低油分离。其主要的机理如下:(1)降低油与增稠剂之间界面张力,使增稠剂分散达到理想的一次状态。(2)增加增稠剂的浸润速度,减小增稠剂与油的接触角,加快分散速度。(3)稳定剂吸附于增稠剂表面,犹如一道机械屏障,防止增稠剂颗粒相互凝聚,起着稳定的分散系统作用。可供选择的稳定剂有蛋白质、淀粉、橡胶、纤维素衍生物和弹性体等。

4. 添加剂

添加剂的种类很多,主要有抑氢剂、消泡

剂、抗氧剂、增粘剂、降凝剂、阻燃剂、高吸水树脂粉、高吸油树脂、低密度填充剂和结构改善剂等等。应根据不同用途选用合适的添加剂。主要添加剂种类如下:

(1) 抑氢剂 主要有银改性沸石、锰、钛、锆和钨的氧化物或它们的混合物。它在石油膏中起到吸氢和控制析氢量的目的,避免氢气导致光纤机械强度下降和造成“氢损”现象,防止光衰减急剧增大。

(2) 消泡剂 如硅油或其复合物。它的主要作用是降低固体分散介质的表面张力,促使空气气泡从油膏中溢出。

(3) 增粘剂 如聚异丁烯、聚甲基丙烯酸酯等。其作用是改善油的粘度指数,调节粘度。

(4) 降凝剂 如 α -萘环基、EVA、 β -烷基苯和聚甲基丙烯酸酯等,用于改善矿物油的低温性能,使凝点下降。

(5) 阻燃剂 如超细的氢氧化铝、氢氧化镁、含磷和氮的液体无卤阻燃剂,能提高石油膏的高温性能和阻燃能力。

(6) 高吸水树脂粉 如聚丙烯酸盐的衍生物。它主要起后阻水目的。当水随着光缆空隙渗入时,吸水树脂粉就会膨胀成较硬的胶体,阻止水的进一步渗入。

(7) 高吸油树脂 如烷基苯乙烯与二乙烯基苯的交联聚合物,甲基丙烯酸与二乙烯基苯的交联聚合物等。其主要作用是吸收石油膏中的游离油,从而达到降低油分离的目的。

(8) 低密度填充剂 如空心玻璃微球,它的主要作用是降低石油膏的密度,从而达到降低光缆重量和成本的目的。

(9) 抗氧剂 如巯基苯并噻唑,三烷基磷酸酯,以及酚类抗氧剂等。它可提高石油膏热稳定性作用,降低析氢量。此外,添加一定量的金属钝化剂,可避免铜、铁、铅等对油膏的加速老化。

(10) 结构改善剂 如石蜡、地蜡和甘油

等,它起到稳定胶体结构体系的作用。

配方设计

光纤光缆石油膏主要是由基础油和其他配合剂经特殊工艺制成的。在确定配方时应综合考虑各组配比、协同效应和最终石油膏产品的最佳特性。

1. 基础油的性能对石油膏的影响

油的分子量及其的分布,粘度及粘温特性等,对石油膏的影响很大。经过多次配方试验,我们选择了矿物油1*、2*,以及合成油3*、4*,它们的平均分子量范围是2000~4500。用这几种油制成了低温性能优良、纯度高、触变性好的光纤光缆石油膏。

2. 其他添加剂的选择和含量的确定

添加剂的选择也很重要,用不同的添加剂可得到性能大不一样的石油膏。选择添加剂的原则是增加石油膏防水性及高低温稳定性,并使之粘度适中,对温度不敏感,同时能防止油分离大、析氢量高等缺点。

添加剂的用量是互相制约、互相联系的,有的组分增加会提高石油膏的某些特性,但往往会增加一些不利因素,所以它们的用量必须恰到好处。根据上述观点,我们进行了大量配方试验,首先选择基础油、增稠剂和稳定剂或其他任何一种主要添加剂做三相图,确定了石油膏组份配比的最佳范围和最佳点,从而生产出了粘度适中、触变性好、油分离小、工艺加工性好的BWP系列光纤光缆石油膏。

3. 光纤光缆石油膏的组成和应用

(1) 高触变性石油膏 主要用于光纤松套管和骨架式槽内填充。它由精制合成油3*,疏水二氧化硅、抑氢剂、消泡剂、抗氧剂和稳定剂组成。

(2) 低触变性石油膏 主要用于护套内和层绞式缆芯的填充。它由矿物油1*,膨润土(或有机增稠剂,硅胶和复合皂等)、分散剂、稳定剂和抗氧剂组成。

表1 光纤光缆石油膏的主要性能指标

性能项目	BWP-1	BWP-2	BWP-3	BWP-4	BWP-5	试验方法
密度(g/cm ³)	<1.00	<1.00	<0.95	<1.20	<0.80	ASTM D 1317
开口闪点(°C)	300	>200	>150	>200	>150	ASTM D 93
滴点(°C)	≥150	不熔	不熔	不熔	≥130	ASTM D 566
油分离(%), 80°C × 24 h	≤5.0	≤5.0	≤3.0	≤5.0	≤5.0	ASTM D 1742
凝固点(°C)	<-30	<-40	<-60	<-30	<-30	ASTM D 938
析氢量(ml/g), 80°C × 24 h	—	≤0.15	≤0.05	—	—	气相色谱仪
挥发度(%), 150°C × 24 h	≤1.0	≤0.5	≤0.3	≤1.0	≤1.0	SYB 2723—77
介电常数	≤2.80	≤2.50	≤2.50	≤2.80	≤2.80	ASTM D 924
体积电阻率(Ω·m)	≥1×10 ¹³	ASTM D 924				
粘度(mPa·s), 50s ⁻¹ , 20°C	20 000±5 000	20 000±5 000	5 000±1 000	25 000±5 500	15 000±5 000	ASTM D 445
针入度(1/10mm), 25°C	320	360	450	310	300	ASTM D 937
0°C	200	250	300	200	200	
-40°C	≥70	200	250	≥60	≥70	

(3) 吸水膨胀石油膏 可用于有高防水要求的光缆中。它由矿物油 2*, 二氧化硅超强吸水树脂粉末、抗氧化剂、分散剂和稳定剂组成。

(4) 阻燃石油膏 用于阻燃光缆中。它由合成油 4*, 二氧化硅、元卤阻燃剂、分散剂、消泡剂、抗氧化剂和稳定剂组成。

(5) 低密度石油膏 用于轻型光缆和低成本光缆中。它由矿物油 1*, 二氧化硅、空心玻璃微球、消泡剂、分散剂和稳定剂组成。

4. 光纤光缆石油膏的主要性能

根据光缆制造工艺及其他的要求, 生产了 5 种石油膏: (1) BWP-1 系光缆护套挤制时石油膏(阻燃); (2) BWP-2 系光缆成缆时用的缆芯填充石油膏; (3) BWP-3 系光纤套塑工艺松套管内用石油膏; (4) BWP-4 系吸水膨胀石油膏; (5) BWP-5 系低密度石油膏。它们的主要技术指标见表 1。

结 论

1. 光纤光缆用石油膏 BWP 系列产品经试验和应用, 证明其具有优异的防潮、防水和缓冲作用, 以及有独特的触变性能, 是光缆制造中的一种关键防水材料。

2. 石油膏 BWP 系列产品可应用多种不同要求和不同场合中, 满足了光缆制造和使用的要求。今后应进一步开发新的功能型

产品, 进一步降低石油膏生产成本, 以及改进光缆接续时石油膏不容易清洗的缺点。

3. 随着光通信事业不断发展, 开发多种类型的光纤光缆用石油膏产品, 将具有较大的经济效益和社会效益。

参 考 文 献

- 1 杨清. 光缆防水材料特性和应用. 成缆信息. 1992, (3)
- 2 杨清, 吕月芬. 光缆用石油膏的性能与其加工性和光缆性能之间的关系. 成缆信息. 1993, (2)
- 3 孙全淑. 润滑脂性能及应用. 轻加工出版社
- 4 Polymer Engineering and Science. 1991, 31 (24)

更 正

本刊 1993 年第 3 期刊登的《光缆辐照交联生产线的束下装置的研制》一文, 由于排版原因, 在“目次”页和第 41 页标题下误将该文第一作者赵成刚排列在诸作者之后。

正确的作者排列顺序为: 赵成刚、徐以俭、邵文海、杨迪生、刘英军。特此更正, 并向赵成刚同志致歉!