

阻燃硅烷交联聚乙烯在电缆上的应用

杨非 原晓丽 赵瑞 张凤龙

(哈尔滨电缆厂,哈尔滨 150086)

摘要 采用硅烷温水交联法,通过在不同交联温度、不同交联时间等条件下测定材料的性能,选择出最佳的工艺参数,制备了新型的阻燃硅烷交联聚乙烯电缆绝缘材料。所制得的材料具有简便的加工工艺和优良的性能,改善了原用非交联聚乙烯电缆额定工作温度低、力学性能差的状况。

关键词 阻燃硅烷 交联聚乙烯 温水交联 电缆

从20世纪60年代起,电缆的制造厂家就开始对聚乙烯(PE)材料进行交联,以使材料具有超韧和耐高温性能,但传统的工艺中加工步骤很多。在70年代初,美国Dow Corning公司开发成功了硅烷温水交联法制备新型硅烷交联PE电缆绝缘材料^[1]。目前,工业发达国家基本上已全部采用硅烷交联PE电缆绝缘料制备中、小型电线电缆,而国内此种产品还很少。

温水交联电缆的特点在于:①改进了普通PE和PVC绝缘电缆额定工作温度低、力学性能差的缺点;②在载流量比PVC电缆大15%~25%的情况下,允许短路电流大于25%;③交联电缆绝缘厚度较薄,每公里绝缘材料的费用比非交联料有所降低,且成缆后的护层、铠装材料的造价都将下降。因此温水交联PE电缆比PVC绝缘电缆具有更好的技术性能和经济效益。

由美国联合碳化物公司开发的Si-Link PE体系则更容易交联,该体系的主要优点是它的加工工艺过程有些像热塑性混合物,当挤出后将电缆浸于水中就很容易交联。借助这种独特的交联方式,生产电缆的厂家使用该体系时就可以克服温度的限制,并能保持相当好的电性能,而不再需要连续硫化生产线。

Si-Link PE体系容易挤出,热稳定性和表面质量相当好,另外交联度高的Si-Link PE具有良好的贮存稳定性,如果其组成部分分开贮存,则可以存放数年的时间,而现今市场上销售的其它材料的贮存寿命则很短。

Si-Link PE体系通过将水分扩散进入电缆绝缘进行交联,更高的温度和更长的时间可加强水分扩散,因而可提高交联的速度。交联过程分两步:第一步随着水分在绝缘材料中的扩散,硅烷的烷氧基水解;第二步是迅速发生冷凝。可以采用不同的设备

进行交联,如采用70~90℃的热水体系,或采用蒸汽体系(蒸汽温度通常为90~100℃)。Si-Link PE体系的一个最关键问题是干燥。混合物的充分干燥,可以延长产品的生产运行时间,减少废品的产生,确保非硫化的最终挤出产品的表面质量。如果混合物水分含量小于0.02%,那么将很少会出现在挤出机中的过早交联。Si-Link PE共聚物本身不需要干燥,但是催化剂及使用的任何着色剂均应在60~70℃的空气中干燥4~6h。

1 材料性能

2002年初哈尔滨电缆厂一项出口电力电缆项目选用美国联合碳化物公司生产的阻燃硅烷交联聚乙烯电缆料,即Si-Link PE体系。该电缆料是由25%的DFDA-5400阻燃母体混合料、70%的DFDB-5451硅烷可交联PE和5%的DFDB-5480活化母体混合料混合而成。该混合料的相对密度为1.04,并通过了UL水平燃烧试验。表1为阻燃硅烷交联PE电缆料的基本性能。

表1 阻燃硅烷交联PE电缆料的基本性能

项目	数值
拉伸强度/MPa	12.5
断裂伸长率/%	200
老化后拉伸强度变化率/% ¹⁾	±25
老化后断裂伸长率变化率/% ¹⁾	±25
载荷下断裂伸长率/% ²⁾	175
冷却后永久变形/% ²⁾	15
介电强度/kV·mm ⁻¹	25
体积电阻率/Ω·m	1×10 ⁴
水平火焰试验	通过

注:1)经(135±3)℃×168h空气箱老化试验;

2)经(200±3)℃×15min热延伸试验。

DFDA-5451硅烷交联PE本色料用于600V

收稿日期:2003-01-22

电力电缆和控制电缆,它与 DFDB - 5480 活化母料一起被挤出后,借助水分扩散进入绝缘料中进行交联。表 2 为 DFDA - 5451 硅烷交联 PE 本色料基本性能。

表 2 DFDA - 5451 硅烷交联 PE 本色料基本性能

项目	数值
拉伸强度/MPa	16.5
断裂伸长率/%	350
老化后拉伸强度保持率/% ¹⁾	90
老化后断裂伸长率保持率/% ¹⁾	95
介电常数 1 kHz	2.3
密度/g · cm ⁻³	0.923

注:1)经(121 ± 2)℃ × 168 h 空气箱老化。

DFDB - 5480 活化料与 DFDA - 5451 本色料一起使用,作为混合物交联时的必需催化剂,并可阻抗加工过程的过硫化。DFDB - 5480 活化料含有足够的防老剂,使体系能提供令人满意的工艺过程和产品性能的稳定性。这两种体系既适合铜导体,也适合铝导体。表 3 为 DFDB - 5480 活化母体混合料的基本性能。

表 3 DFDB - 5480 活化母体混合料基本性能

项目	数值
密度/g · cm ⁻³	1.93
熔体流动速率/g · (10 min) ⁻¹	3.5

DFDA - 5400 阻燃料与 DFDA - 5451 本色料、DFDB - 5480 活化料一起形成阻燃绝缘体系,该体系通过了美国标准 UL - 44 中的水平燃烧试验。其密度为 1.68 g/cm³。

2 试制过程

我厂在用该种绝缘料生产出口电力电缆和控制电缆过程中,不断地消化吸收硅烷温水交联法技术,在生产初期做了大量的试验,摸索出合适的生产工艺。

在车间正式生产前,测试中心首先对材料进行了各项性能测试。根据该材料是三种料混合物的特点,在制备材料试样时,先将三种料在开炼机上进行加温混合,然后马上拿到平板硫化机上压制试样^[2]。由于在开炼机上混料不够均匀,试样中有絮状物,经过测试其拉伸强度为 11.6 MPa,断裂伸长

率为 120%,热延伸试验时试样断裂,各项性能指标达不到标准要求。

总结经验后,采用将机头挤出料置于平板硫化机上在 170 ~ 180℃ 下压制试样,试样均匀度明显提高。经过在 90℃ 的温水中对试样采用不同时间的交联后,进行性能测试,该交联材料在不同交联时间下的性能见表 4。

表 4 不同交联时间下测得的交联材料各项性能

项目	交联时间/h							
	6	8	10	12	15	18	20	24
拉伸强度/MPa	12.6	14.6	15.9	15.4	15.0	14.8	13.7	12.4
断裂伸长率/%	240	300	310	290	270	260	210	200
热延伸率/%	102	80	92.5	87.6	78.2	70.3	64.2	57.4
热收缩率/%	0.5	1.0	1.0	1.5	1.5	0.5	1.5	2.0

经过正交分析法,确定温水交联时间在 8 ~ 12 h 较为合适。

材料测试后开始进入试制阶段,生产出 25、50、150、240 mm² 和 630 mm² 等不同规格的成品电缆。经过对不同交联时间各项性能及电缆绝缘厚度的综合考虑,确定了不同规格的产品交联时间。表 5 为不同规格电缆最佳交联时间下的主要性能。

表 5 不同规格电缆最佳交联时间下的主要性能

项目	电缆规格/mm ²				
	25	50	150	240	630
交联时间/h	6	8	12	12	15
拉伸强度/MPa	14.8	13.9	15.4	13.2	13.7
断裂伸长率/%	270	280	300	310	270
热延伸率/%	91.2	82.7	94.3	89.3	87.4

3 结语

在试制过程中遇到了许多问题,如小截面电缆的介电强度、断裂伸长率和热延伸率无论采用多长的交联时间都不合格。在分析了多方面的原因后发现,对电缆的金属导体经 90 ~ 100℃ 预热后,再挤出绝缘材料,各项性能才符合标准规定。经过多次试验,最终为国外客户提供了性能优良的电缆产品。

参考文献

- 1 马德柱,何平笙. 高聚物的结构与性能. 第二版. 北京:科学出版社,1999.
- 2 王贵恒. 高分子材料成型加工原理. 北京:化学工业出版社,1982.

APPLICATION OF FLAMD-RESISTANT ORGANOSILANE CROSS-LINKED PE IN CABLE

Yang Fei, Yuan Xiaoli, Zhao Rui, Zhang Fenglong

(Harbin Electric Cable Works, Harbin 150086, China)

ABSTRACT By means of the cross-linking polyethylene with organo silane in warm water the material performance was determined under the different cross-linking temperature and different cross-linking time to choose the optimum technological parameters and

a new type of flame-resistant organosilane cross-linked PE cable insulating material was prepared. The material obtained has simple and convenient process technique, excellent performance. It also improves the disadvantage of low rated working temperature and poor mechanical performance of the original cables of non-cross-linking PE.

KEYWORDS flame-retardant organosilane, cross-linking PE, cross-linking in warm water, cable

欢迎订阅《2002年中国工程塑料加工应用技术研讨会论文集》

为推动我国工程塑料加工应用技术进步,中国工程塑料工业协会加工应用专委会于2002年10月26日~29日在浙江余姚市召开“2002年中国工程塑料加工应用技术研讨会”。为配合这次会议,《工程塑料应用》杂志社从本次会议征集的众多来稿中优选了100篇优秀论文,编辑出版了本次会议的论文集。论文内容涉及有关工程塑料的合成、改性、生产、加工、应用、测试、模具、加工设备、文献综述、供需市场及预测等。在这些论文中,既有WTO与中国石油和化学工业、直面入世后的中国工程塑料工业、我国塑料机械制造业概况及展望等对行业发展有关的指导性专论;也有塑料加工新工艺、塑料改性实用技术、塑料模具设计及热流道等新技术、塑料模具优质材料及表面处理技术、计算机在塑料模具设计制造中的应用等反映塑料改性、加工、应用等最新发展的论文。

该论文集内容丰富、技术水平高,集中当前行业人士关

心的“热点”、“难点”问题,展示了我国工程塑料加工应用技术研究的最新成果,适于从事工程塑料研究、生产和教学的同行们阅读。欢迎订阅。

《2002年中国工程塑料加工应用技术研讨会论文集》50元/册;
《2001年中国工程塑料加工及模具技术研讨会论文集》36元/册;
《2000年中国工程塑料加工应用技术研讨会论文集》40元/册。

邮局汇款

收款单位:山东省济南市108信箱杂志社

邮政编码:250031

电话:0531-5816706-802,805 5947355

银行汇款

户名:中国兵器工业第五三研究所

开户银行:济南市工商银行八一分理处

帐号:1602001209014424079



鞍山市龙马塑料有限公司

- ★ 中国塑料工程学会塑料改性专业委员会理事单位
- ★ 中国塑料协会工程塑料专业委员会理事单位
- ★ 中国工程塑料工业协会会员单位
- ★ 中国塑料加工工业协会明星企业

鞍山市龙马塑料有限公司是全国大型改性塑料生产单位之一,聚集了很多全国塑料改性专业方面的专家、教授和知名人士。采用国内外先进的配方和生产工艺。根据您的需要,向您提供品质优良、价格具有竞争力的改性塑料。

本公司具备先进可靠的质保体系,可根据用户需求开发新产品,并提供周到的售后服务。

总厂:辽宁省海城市(13904927290) 总经销:鞍山市(13804126069) 总工程师:王文斌(13904121111)

地址:辽宁省鞍山市铁东区东沙街 E-mail:hp@ashm.com.cn Http://www.ashm.com.cn

电话:0412-6982666 (0)13604228259 传真:0412-6982933