

硅烷交联聚乙烯电缆绝缘料的生产工艺

杨 玮

江平开 王寿泰

上海交大电工新材料有限公司(上海 200240) 上海交通大学化学化工学院(上海 200240)

摘 要 介绍了一种生产硅烷交联聚乙烯电缆绝缘料的新工艺,此工艺生产的材料具有良好的综合性能。与其他工艺相比,此工艺简单、生产效率高、成本低。

关键词 交联聚乙烯 硅烷 工艺

近年来随着我国电力工业和城乡电网的不断发展,绝缘电缆在我国有了长足的发展和运用。硅烷交联聚乙烯绝缘电缆以其投资少、工艺简单、性能优良等优点,在中低压绝缘电缆市场得到了迅速的发展和普及。

通常,硅烷交联聚乙烯的工艺可分为二步法、一步法和共聚法。二步法交联工艺设备要求低、投资少、生产易控制,但材料贮存期较短。一步法交联工艺材料贮存期较长,但工艺技术难度较大,设备投资也较大。共聚法交联工艺材料洁净度高、贮存期长,但设备投资大,工艺条件苛刻,操作控制困难。

为适应市场的需求,国外相继开发了改进的二步法交联工艺^[1]和改造的一步法交联工艺^[2],近年来进一步开发了称作 Drysil 的硅烷交联工艺^[3-5]。在此基础上,我们开发了一种新型一步法硅烷交联聚乙烯电缆绝缘料生产工艺,此工艺具有工艺简单、效率高、成本低等优点。

1 硅烷交联聚乙烯电缆绝缘料生产工艺

1.1 工艺流程

硅烷交联聚乙烯电缆绝缘料生产工艺的物料流程见图 1。

聚苯乙烯(PS)粒子在热塑性塑料微粉磨中磨细,经过震动筛分离出粒径在 100 目以上的聚苯乙烯粉体。聚苯乙烯粉体在流化床干燥机中 105℃ 下沸腾干燥 2h,冷却后经自动电子计量控制系统 I 计量。二氧化硅在真空干燥机中 105℃ 下干燥 2h,冷却后经自动电子计量控制系统 I 计量。乙烯基三乙氧基硅烷、过氧化二异丙苯、二月桂酸二丁基锡及其他助剂,按适当的配比在混合桶中混合均匀成为硅烷混合物,然后经自动电子计量控制系统 I 计量。自动

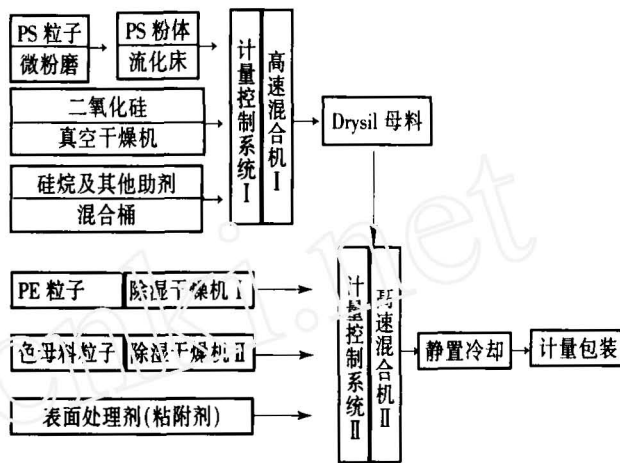


图 1 工艺流程

电子计量控制系统 I 按设定的程序计量、加料。先将干燥的聚苯乙烯粉体加入高速混合机 I 中,然后将干燥的二氧化硅也加入其中。在加入二氧化硅的同时,通过喷洒设备将硅烷混合物加入高速混合机 I 中。共同混合 3 分钟后放料,即得 Drysil 母料。

聚乙烯(PE)粒子在分子筛除湿干燥机 I 中 90℃ 下除湿干燥 3h,经自动电子计量控制系统 II 计量。色母料粒子在分子筛除湿干燥机 II 中 60℃ 下除湿干燥 10h 并计量。表面处理剂和 Drysil 母料均经自动电子计量控制系统 II 计量。自动电子计量控制系统 II 按设定的程序计量、加料。先将干燥的聚乙烯粒子和色母料粒子预混后加入高速混合机 II 中,然后将表面处理剂加入高速混合机 II 中,最后将 Drysil 母料加入高速混合机 II 中。共同混合 3 分钟后放料。静置冷却后,计量包装。

1.2 过程控制

硅烷交联聚乙烯电缆绝缘料对水分非常敏感,材料中水分含量超过 200×10^{-6} 就会影响电缆绝缘表面的光洁度。按此要求,整个工艺过程采用密闭系

第一作者简介:杨 玮 男 1977 年生 工程师 从事绝缘材料及其工艺的研究与开发

统。物料的干燥程度指标见表 1。

表 1 物料干燥程度指标

物料名称	水分含量 $\times 10^{-6}$	干燥温度/°C	干燥时间/h
聚苯乙烯粉体	100	105	2
二氧化硅	100	105	2
聚乙烯粒子	120	90	3
色母料粒子	120	60	10

从表 1 可以看出,聚苯乙烯粉体在流化床干燥机中 105°C 下干燥 2h,其干燥程度可达到水分含量为 100×10^{-6} 以下。二氧化硅在真空干燥机中 105°C 下干燥 2h,其干燥程度可达到水分含量为 100×10^{-6} 以下。聚乙烯粒子在分子筛除湿干燥机中 90°C 下干燥 3h,其干燥程度可达到水分含量为 120×10^{-6} 以下。色母料粒子在分子筛除湿干燥机中 60°C 下干燥 10h,其干燥程度可达到水分含量为 120×10^{-6} 以下。

1.3 载体选择

硅烷的挥发性极高,在二步法和一步法的液态计量加工工艺中,其损失可达 95%。国外开发的 Drysil 交联工艺^[3-5]把液态硅烷“固态化”,将硅烷的利用率提高到了 70% 以上。Wilson 色母料公司(现为 Ployone)开发的 Drysil 母料采用发泡聚丙烯作为载体最具有代表性^[6]。

我们在综合国内外技术的基础上,采用多孔性无定形沉淀法二氧化硅和高熔点(约 170°C)聚苯乙烯粉体作为载体。多孔性无定形沉淀法二氧化硅由硅酸钠和无机酸反应制得,是一种惰性的多孔性材料,其比表面积为 $175 \sim 800 \text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$,吸油值为 $0.5 \sim 3.1 \text{mL} \cdot \text{g}^{-1}$,吸附速度快。聚苯乙烯性脆,易磨细获得粒径在 100 目以上的粉体。二氧化硅和聚苯乙烯粉体作为复合载体,能够快速有效地吸附硅烷混合物。选择熔点为 170°C 左右的聚苯乙烯粉体作为辅助吸附载体,硅烷的释放就会随着熔融温度的升高而推迟。二氧化硅在 170~200°C 的温度范围内,随着温度的升高会将硅烷逐渐释放。实验表明,在 180~190°C 的温度下,复合载体将释放约 75%~80% 的硅烷。从而使材料在成型挤出机的计量段内(温度为 180~195°C)完成 75% 以上的接枝反应,将材料在加工过程中的预交联限制在最低程度。

硅烷混合物采用喷洒技术加入,复合载体在 3 分钟内就能够完成吸附,大幅缩短了加工时间。采用本工艺,硅烷的利用率能够达到 80% 以上。

1.4 母料分散

采用二氧化硅和聚苯乙烯粉体作为复合载体制得的 Drysil 母料呈粉状。为了使 Drysil 母料在材料中能够均匀分散,采用一种表面处理剂对聚乙烯粒子和色母料粒子表面进行处理。聚乙烯粒子和色母料粒子经干燥、计量、预混后,加入高速混合机中。为了使表面处理剂对粒子的表面处理达到最佳效果,表面处理时间设定为 240s。

根据粒子堆积和统计方法以及实践经验,色母料粒子的用量一般为 2.5PHR(每百份中含量),表面处理剂的用量一般为 0.5PHR, Drysil 母料的用量一般为 8PHR。

粒子加入高速混合机中时料温大约为 60°C,表面处理剂在此温度下具有较好的流动性和粘附性,高速混合 240s 可以使粒子表面形成均匀的粘附层。通过表面处理剂的粘附作用,粉状的 Drysil 母料包覆在粒子表面,形成一层包覆层。当冷却到 30°C 以下时,表面处理剂丧失流动性、粘附性增强, Drysil 母料在粒子表面形成的包覆层不易脱落,从而保证了 Drysil 母料分散的均匀性,减少了材料在运输过程中由于震动而发生分层的现象。

2 硅烷交联聚乙烯电缆绝缘料应用性能

2.1 材料的性能

硅烷交联聚乙烯电缆绝缘料在上海马桥电缆厂、上海电线五厂等厂家的应用测试结果良好,生产的电缆通过国家电线电缆质量监督检验中心的检测表明,性能符合标准要求。应用硅烷交联聚乙烯电缆绝缘料生产的额定电压 0.6/1kV 铜芯架空绝缘电缆(型号规格 JKRYJ-0.6/1kV 1×35),采用 GB12527-1990 额定电压 1kV 及以下架空绝缘电缆,测得电缆绝缘的性能见表 2。

从表 2 可以看出,应用硅烷交联聚乙烯电缆绝缘料生产的电缆绝缘的电气性能十分优异。测试结果表明,硅烷交联聚乙烯电缆绝缘料应用的性能十分良好,符合标准要求。而且,绝缘表面光洁度良好,无焦烧和预交联斑点。

2.2 材料的均匀性

为了验证本工艺生产的硅烷交联聚乙烯电缆绝缘料的均匀性,在由上海运往温州的材料挤出的 25mm² 架空绝缘电缆上,每隔 100 米取样,测得的结果见表 3。

表 2 架空绝缘电缆绝缘的性能

序号	检测项目	单位	标准要求	检验结果
1	交流电压试验(3.5kV, 1min)	—	不击穿	通过
2	绝缘电阻(90℃)	MΩ·km	≥0.39	1050
3	抗张强度	MPa	≥12.5	22.7
4	断裂伸长率	%	≥200	615
5	抗张强度变化率 (空气烘箱老化 135℃、168h)	%	±25	+6
6	断裂伸长率变化率 (空气烘箱老化 135℃、168h)	%	±25	-8
7	负载下热延伸率 (0.2MPa, 200℃、15min)	%	≤175	70
8	冷却后永久变形率 (0.2MPa, 200℃、15min)	%	≤15	2
9	热收缩率(130℃、1h)	%	≤4	3
10	绝缘吸水(85℃、14d)	mg·cm ⁻²	≤1.00	0.26

表 3 架空绝缘电缆不同位置绝缘的热机械性能

电缆绝缘的取样位置	0米	100米	200米	300米	400米
负载下热延伸率/% (0.2MPa, 200℃、15min)	72	70	68	75	70
冷却后永久变形率/% (0.2MPa, 200℃、15min)	2.5	2.0	1.5	3.0	2.0

从表 3 可以看出, 架空绝缘电缆不同位置绝缘的负载下热延伸率为 68%~75%, 冷却后永久变形率为 1.5%~3.0%, 均符合标准要求且分散性很小。Drysil 母料通过表面处理剂的作用, 在材料中能够均匀地分散, 保证了材料的性能稳定。

3 与国外同类产品工艺的比较

国外 Drysil 母料的生产厂商有 Hanna(现为 Ployone)、U. C. C.、住友等公司。其工艺大致可以分为加热浸渍渗透和多孔浸渍吸附。本产品工艺与国外产品工艺的具体比较见表 4。

从表 4 中可以看出, 国外工艺之一是改进的二步法交联工艺, 需要加热浸渍, 加工时间长, 工艺较复杂。本工艺属于改进的一步法交联工艺, 不需要加

表 4 本产品工艺与国外同类产品工艺的对比

比较的项目	本工艺	国外工艺一 ^[1]	国外工艺二 ^[3]
采用的载体	二氧化硅和聚苯乙烯粉体	载体 A: 氢化嵌段共聚物 载体 B: 聚烯烃及共聚物	发泡的多孔聚合物
载体的荷载物	接枝剂、引发剂、催化剂及其他助剂	载体 A: 荷载接枝剂和引发剂 载体 B: 荷载催化剂和其他助剂	接枝剂、引发剂、催化剂及其他助剂
加工工艺	常温下进行加工, 无需加热; 液态物直接喷洒, 无需浸渍; 3 分钟完成吸附。	载体 A: 加热到 80℃ 在液态物中浸渍 30 分钟完成渗透; 载体 B: 在挤出机上挤出造粒。	常温下加工, 无需加热; 多孔聚合物浸渍于液态物中; 10 分钟完成吸附。

热浸渍, 加工时间短, 工艺简单。国外工艺之二也属于改进的一步法交联工艺, 不需要加热, 但需要浸渍, 加工时间较长。本工艺采用喷活技术, 不需要浸渍, 大幅缩短了加工时间。国外 Drysil 交联工艺的 Drysil 母料制备时间为本工艺的 3~10 倍。由此可见, 本工艺能够提高生产效率, 降低成本。

4 结束语

无卤化是电缆绝缘行业发展的重要方向, 硅烷交联聚乙烯电缆绝缘料在中低压电缆绝缘材料的市场中将进一步取代聚氯乙烯。在材料的加工过程中, Drysil 母料及其分散是考虑问题的主要方面。

参考文献

- [1] DEP 2736003, (1979)
- [2] UKP 2170206A, (1986)
- [3] USP 5112919, (1992)
- [4] USP 5756582, (1998)
- [5] Neumann, Wolfgang, *Proceedings of the 68th Annual Convention of the Wire Association*: 258(1998)
- [6] 范载云, 干式硅烷交联方法, *电线电缆*, (6): 34~39(1999)

收稿日期: 2003 年 10 月

A New Process on Cable Insulation Material of Silane Crosslinked PE

Yang Wei Jiang Pingkai Wang Shoutai

Abstract: A new process of silane crosslinkable agents for crosslinked PE was introduced. The process for producing silane crosslinkable agents for crosslinked PE was simple and it has high efficiency. Silane crosslinked PE has good colligating properties by silane crosslinkable agents.

Keywords: Crosslinked PE; Silane; Process