

• 工作简报 •

# 辐射交联低烟无卤阻燃热收缩电缆附件的研制

张 聪 黄卫兵

(中国科学院上海原子核研究所辐射技术中试研究基地 上海 200333)

**摘要** 研究了辐射交联低烟无卤阻燃热收缩电缆附件中的低烟无卤阻燃绝缘管、护套管和分指套等材料的配方,及其产品辐照加工工艺。电缆附件材料烟密度性能符合 ASTM E662, 卤化氢含量性能符合 IEC754-1, 综合性能达 DJ413-91“35kV 及以下电力电缆热收缩型附件应用技术条件”, 电缆附件性能达 GB11033-89“额定电压 26/35kV 及以下电力电缆附件基本技术要求”。

**关键词** 低烟无卤, 辐射交联, 热收缩, 电缆附件

我国在 1985 年研制成功并开发了多相聚合物辐射交联热收缩电缆附件。十几年来, 热收缩电缆附件为我国的电力工业, 城乡配电等多种行业作出很大贡献, 生产厂家取得了良好的经济效益。然而这些阻燃热收缩材料大多采用含卤阻燃剂, 其燃烧时释放出大量腐蚀性有毒卤化氢气体, 引起严重的二次灾害<sup>[1]</sup>, 造成人身伤亡和财产损失, 同时污染了大气环境。为此研究了低烟无卤阻燃材料配方、辐射加工工艺, 获得了低烟无卤阻燃绝缘材料、护套材料及分指套材料并制成低烟无卤阻燃热收缩电缆附件。

## 1 试 验

### 1.1 仪器设备和原料

1.1.1 仪器设备 X(s)K-630 双辊开炼机, 25t 平板硫化机, SCQ-200 型切粒机, 401A 型老化试验箱, LJ-500 型拉力试验机, ZC36 型  $10^{17} \Omega$  超高电阻测试仪。

1.1.2 原料 聚烯烃树脂, 硅橡胶, 三元乙丙胶, 磷、氮复合阻燃剂, 氢氧化铝水合物, 抗氧化剂及交联助剂, 均市售。

### 1.2 试验条件

1.2.1 开炼, 切粒, 造粒, 压片 把各种聚烯烃树脂, 硅橡胶、三元乙丙胶, 阻燃剂及各种添加剂, 按材料配比在 130~160 °C 范围内用开炼机混炼, 通薄 5 次, 下料。然后用 SCQ-200 型切粒机切粒, 在螺杆直径为  $\phi 45$  挤出机拉丝造粒, 包装。试片用 25t 平板硫化机在 140~170 °C 范围内压片。

1.2.2 挤塑、注塑 用螺杆直径分别为  $\phi 45$ ,  $\phi 65$  的挤出机挤出各种型号规格的热收缩绝缘、护套半成品管件, 用 500g 型注塑成型机注塑成各种形状的分指套半成品。

1.2.3 辐照 采用上海原子核研究所辐射技术中试研究基地双板  $^{60}\text{Co}$  源, 源活度  $7.4 \times 10^{15} \text{Bq}$ , 剂量率  $4 \text{kGy/h}$ 。

1.2.4 测试 用 LJ-500 型试验机测定材料抗张强度, 断裂伸长率。用 ZC36 型  $10^{17} \Omega$  超高电阻测试仪测定材料体积电阻。按氧指数 GB3682-83 标准测试材料氧指数, 按 IEC754-1 标准测定材料卤化氢含量, 按 ASTM E662 标准测材料烟密度。

收稿日期: 初稿 1998-03-06, 修回 1998-10-12

1.2.5 凝胶百分数测定 辐照样品剪碎后, 用沸腾二甲苯回流抽提 24h, 烘干恒重, 计算其凝胶百分数。

## 2 结果与讨论

### 2.1 多相聚烯烃材料基材

不同熔融指数 (MI), 高低密度线性聚乙烯 (PE), 乙烯 - 乙酸乙烯酯共聚物 (EVA), 乙烯 - 丙烯酸乙酯共聚物 (EEA), 三元乙丙胶 (EPDM) 等聚烯烃树脂以及硅橡胶 (PDMVS), 通过不同的配比进行共混及辐射交联, 力学性能见表 1。

Tab.1 Test results of polyolefine

Items	Insulation	Jacketing	Branch
Tensile strength/MPa	15	20	16
Elongation/%	650	550	500

2.1.1 电缆附件用绝缘材料 材料必须具备卓越电性能, 而且还应具备抗电泄漏痕迹和耐候性能。当选用不同 MI 和 VA 或 EA 含量的 EVA, EEA 同 PDMVS 共混, 获得的基材强度较差, 抗张强度在 10MPa 以下, 且辐射交联剂量达 200kGy。为此加入 10%~20%LDPE 以提高 20% 抗张强度, 加入 10%~15%EPDM 以降低 10% 辐射剂量<sup>[2,3,5]</sup>, 增加了材料的柔软性和加工性。性能见表 2。

Tab.2 Test results of low-smoke, non-halogen and flame -resistant heat-shrinkable insulating pipes

Items	DL413-91 standard	Test result
Tensile strength/Mpa	≥8	11.1
Elongation/%	≥400	450
Voltage resistance/kV mm <sup>-1</sup>	≥20	33
OI	≥30	Passed
Halogen content/mg g <sup>-1</sup>	≤5(IEC754-1)	0
Smoke released	≤150(ASTME662)	134
Heat stock/ °C	180	No dripping
Cubage resistivity/ Ω cm <sup>-1</sup>	≥ 1 × 10 <sup>14</sup>	6.5 × 10 <sup>15</sup>

2.1.2 电缆附件用护套材料 基材以 PE 为主体, 加入 20%~30%EVA 或 EEA 和 10%~15%EPDM, 以改善基材和阻燃剂相容性, 提高材料的柔软性、加工性, 并降低辐射交联剂量 (见表 3)。

Tab.3 Test results of low-smoke, non-halogen and flame-resistant heat-shrinkable outer-jadets

Items	DL413-91 standard	Test result
Tensile strength/MPa	≥13	13.6
Elongation/%	≥300	350
Voltage resistance/kV mm <sup>-1</sup>	≥15	26.2
OI	-	30
Halogen content/mg g <sup>-1</sup>	≤5(IEC754-1)	0
Smoke released	≤150(ASTME662)	142
Heat stock/ °C	180	No dripping
Cubage resistivity/ Ω cm <sup>-1</sup>	≥ 1 × 10 <sup>13</sup>	1.94 × 10 <sup>15</sup>

2.1.3 电缆附件用分指套材料 选择 PE 和 EVA 共混物为基材, 加入良好加工助剂, 其工艺性能较好 (见表 4)。

Tab.4 Test results of low-smoke, non-halogen and flame-resistant heat-shrinkable branch

Items	DL413-91 standard	Test result
Tensile strength/MPa		10.5
Elongation/%		380
Voltage resistance/kV mm <sup>-1</sup>		25
OI		30
Halogen content/mg g <sup>-1</sup>	≤5(IEC754-1)	0
Smoke released	≤150(ASTME662)	140
Heat stock/ °C	180	No dripping
Cubage resistivity/ Ω cm <sup>-1</sup>	-	1.2×10 <sup>15</sup>

## 2.2 无卤阻燃的选择与配合

无机阻燃剂是材料配方中的主要组成部分, 它可改善材料燃烧性能。但由于添加量大会降低材料的机械物理性能。故选择 ATH 无机阻燃剂, 四种 ATH 对基础聚合物的性能见表 5。

Tab.5 Property comparison between polyolefine materials with different ATH products

Items	ATH-1	ATH-2	ATH-3	ATH-4 <sup>[4]</sup>
Poduar	Shandong	Shandong	Henan	SINR
Granule size/mesh	7~10	≤1	≤3	≤3
Surface treatment	None	None	Silane	Silance
Amount of addition/g	60	100	100	100
Tensile strength/Mpa	10.3	11.7	8.4	9.0
Elongation/%	60	80	92	265
OI	24	26	26	26

但是仅用 ATH, 用量较大, 添加量达 100 份时, 其氧指数还达不到 27, 材料的机械性能也很差。为此, 选用湘潭大学研制的高效无卤阻燃剂 MRP, 添加量只要 5~8 份, 就可减少 50%ATH 添加量, 氧指数达 27, 而材料的机械性能未有明显下降。此外, 选择 APP, MCA, MC 等有机磷、氮膨胀型阻燃剂与 MRP 的协同作用, 使材料阻燃效果明显提高。据此获得了以无机阻燃剂 ATH, MRP 和有机磷、氮阻燃体系的无卤阻燃材料, 其总添加量小于 100 份, 氧指数达 30 以上。

## 2.3 交联助剂及辐射剂量对凝胶量的影响

在选定基材时加入交联助剂, 使多相聚合物在较低辐照剂量下凝胶含量达 50%~70%, 这样既节省能源又减轻聚合物的辐射损伤。

## 2.4 电缆附件性能

获得的低烟、无卤阻燃绝缘护套和分指套材料, 其性能除符合 ASTME662 烟密度标准和 IEC754-1 卤化氢含量标准外, 机械、物理、电性能等满足 DL413-91 标准。研制成的电缆附件性能满足 GB11033-89 标准, 其结果见表 6。

Tab.6 Result of electrical tests on 10kV radiation crosslinked heat-shrinkable cable accessories

Items	Test voltage/kV	Test result
50Hz dry state voltage resistance/kV 1min <sup>-1</sup>	45	Passed
50Hz long time voltage resistance/kV 4h <sup>-1</sup>	35	Passed
DC voltage resistance/kV 15min <sup>-1</sup>	52	Passed
Partial discharge/kV pc	13/20	Passed
Strike voltage resistance/kV	105	Passed

### 3 小 结

通过多相聚烯烃基材, 无卤阻燃体系及共混物配方, 辐射加工工艺的研究, 获得了符合低烟无卤阻燃的热收缩绝缘材料, 护套材料和分指套材料。热收缩电缆附件达到国家行业的热收缩电缆附件标准, 可以替代传统的热收缩电缆附件, 大大减轻二次灾害造成损失, 减轻对环境的污染。

**致谢** 工作中得到上海华新丽华电力电缆有限公司沈翔忠工程师大力帮助, 在此表示感谢。

### 参 考 文 献

- 1 周丁仙. 中国塑料, 1994, 18(4):38~42
- 2 Spenacle L. Radiat Phys Chem, 1997, 14:682~685
- 3 Raychem Co, Technical Paper, The 7th IEEEIPES Conference and Exposition on Transmission and Distribution. April, 1979
- 4 马以正等. 核技术, 1997, 20(7):409~413
- 5 李树忠, 何忠达, 张自成等. Radiat Res Radiat Proces (in Chinese), 1987, 5(1):21~26

## STUDIES ON RADIATION CROSSLINKING OF LOW-SMOKE, HALOGEN -FREE AND FLAME-RESISTANT HEAT-SHRINKABLE CABLE ACCESSORIES

ZHANG Cong HUANG Weibing

(Shanghai Irradiation Centre, Shanghai Institute of Nuclear Research, The Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200333)

**ABSTRACT** Composition and manufacturing technology of low-smoke, halogen-free and flame-resistant heat-shrinkable cable accessories have been studied. The products include insulating pipes, outer-jackets and branch pipes. Halogen content of pipe products well meets IEC 754-1. Smoke density of pipe products well meets ASTM E 662, the performance of the pipe products well meets DL413-91 standards of technical requirements of application of 35kV heat-shrinkable cable accessories, and the performance of all the products well meets the Chinese GB 11033-89 National standards of basic technical requirements on 26/35kV cable accessories.

**KEYWORDS** Low-smoke halogen-free, Radiation-crosslinking, Heat-shrinkable, Cable accessories