

辐照交联在电线电缆中的应用

孙 伟

(中国科学院近代物理研究所)

一九五二年 A. Charlesby 首先发现了聚乙烯的辐照交联, 一九五四年美国电子化学公司 Arno Brasch 用高能电子照射聚乙烯, 首次应用于电线电缆的绝缘。一九五七年美国开始利用加速器进行高聚物的辐照, 同时建立了辐射加工的专门企业 Raychem。一九六〇年美国 and 英国仅几家公司进行生产, 产品也仅限于薄膜和电缆。随着可辐照的高分子材料的开发以及电子加速器技术的发展, 尤其是六十年代中期 0.5—2.5 兆伏大功率电子加速器的工业化, 才使高聚物的辐照交联的大规模应用成为可能。从此, 电线、电缆、热收缩材料和发泡材料相继在美国、日本、荷兰、瑞士等国实现了工业化生产。

高聚物的辐射加工对聚合物工业及其有关的电线电缆制造业的冲击是很大的。目前已有一百多台加速器分布在世界各地, 近 40 个电线电缆公司专门从事电线电缆的辐照交联。加速器的总功率在 4000kW 以上, 辐

照绝缘材料每年需约数十万吨, 总产值约 2.5 亿美元, 每年以 20—30% 的速度增长^[1,2]。

美国有十余家公司约 30 台电子加速器用于生产辐照电线电缆。通信电线中有 90% 是经过辐照的, 生产厂有 10 家, 其中西电公司的年产量为 300 万公里。六十年代初 ITT 公司研制成辐照交联耐热 125°C 用于海上石油钻井平台的聚烯烃电缆, 每年销售 2600 公里, 产值 7500 万美元, 基本上垄断了国际石油钻井平台电缆的生产。GE 公司虽做出了 125°C 化学交联聚烯烃平台电缆, 但目前销售量很小。美国制造的辐照交联电视机高压电线, 90% 由 ITT 公司制造, 该公司还生产辐照交联通信电缆、运输电缆、控制电缆等。美国生产辐照电线电缆的年总产值约在 1 亿美元以上。

日本早在 1964 年由住友电工公司生产辐照电线, 目前已有 12 家以上的公司掌握了自己的辐照工艺装置来生产电线电缆。加速器

得谱累积与内存谱访问必须通过改变虚、实地址空间的地址映射来实现, 减缓了谱处理的速度; 最大 4MB 物理内存容量也最终限制了内存谱的数量与精度。作为系统的进一步发展, 拟采用 Micro VAX II 作前端数据获取机。

〈iii〉系统仅提供了命令方式作过程控制, 尽管在 WOROV 会话期用户可规定数据在线处理表达式, 但较之基于算法语言, 以 Macro 形式提供过程控制的系统有较小的灵活性, 为在线数据处理带来了一定的困难。

〈iv〉系统的离线数据处理功能是薄弱

的。

目前 GSI 的 GOOSY 系统运行在 VAX 系列机上, 由 PL/1 语言写成, 包含了在线数据获取系统 GOLDA 和离线数据处理系统 SATAN 的全部功能, 并有所扩充, 从根本上克服了上述问题, 这是我们正计划引进的项目。

尽管存在上述诸多缺点, JUHU 系统还是为我们提供了一个现实的、功能较齐全的系统框架, 为 HIRFL 数据获取系统的建立与发展提供了一个较好的基础。有关 JUHU 系统的数据离线处理功能正在进一步开发中, 系统的有关指标将在今后实验中测试。

共约25台,其中住友有12台,总功率为1200 kW以上。年产量75万公里电线。日本总的年产值在1亿美元。产品品种很广泛,从薄层绝缘(安装线、布电线和汽车配线等)到厚层绝缘(包括6—35KV的低中压电力电缆)的30多种交联电线和电缆。最近又开发了原子能发电站用辐照绝缘(以聚烯烃为基体的非燃性混合物)和新型无卤阻燃的特殊电线电缆的生产。

在西德,建立了“贝塔”服务公司,各种工业企业,其中包括电缆厂的二台能量为0.3—3兆伏的电子加速器的服务管理系统已获普及。

瑞士也建成了一座占地4800平方米的电线电缆绝缘层交联的专用电子束辐照中心EBZ Hard,有二台2500kV,40mA、总功率为200kW的加速器和专用传输装置,可以生产从电话线到电压等级为30kV的电力电缆,其中包括扇形电缆。

苏联、南朝鲜、南斯拉夫、菲律宾等国对掌握电线电缆的辐照工艺亦相当关注。

辐照交联电线电缆的特点:

电线电缆绝缘层和护层的交联分为化学交联和辐照交联。化学交联是一种传统的技术,它是将化学交联剂如二枯基过氧化物加入热塑性塑料中,制品在大约5—15kg/cm²的压力下经过一定时间的加热(如高压蒸汽管、氮气、微波/超声波、熔盐槽、流动床)来完成交联;也可以用硅烷接枝、水解,然后再缩合的方法进行交联。辐照交联是将挤包了绝缘层或同时挤包了绝缘层和保护层的电线或电缆经过高能电子照射,使其发生交联。

一般化学交联适用于大截面中/高压电缆的生产。壁厚在3mm以下的电线和电缆用辐照交联法有明显的优越性,这些优越性常常促使许多现有的化学交联设备由辐照交联设备取而代之。在中高压电缆方面的辐照交联仅在大规模生产时才具有明显的优越性^[3]。

化学交联法的工艺和技术已日趋完善,但应用范围仍然受到了一些限制,如在生产薄壁绝缘电线电缆时比较困难,产生熔融偏心、破损或针孔等缺陷,而且生产速度低、能耗大、设备占地面积大、可加工的聚合物种类有限等,与化学法相比辐照交联的优越性更为引人注目。

1. 辐照交联生产效率高、成本低、能耗少。化学交联中,挤出和交联是连续进行的。由于交联剂的分解需要一定的温度和时间,加上绝缘材料的导热性差和导体消耗热量大,因此热效率很低、反应时间长、快速的挤出工序往往受低速的加热工序的限制,降低了整个过程的生产效率,更甚的是开、停机时都会产生相当数量的废品。而辐照交联可以使挤出工序和交联工序成为两个独立的单元,因此有可能把两道工序都控制在最佳的工作状态。一般高聚物的电子束辐照交联几秒钟就可完成,生产效率很高,小型薄壁电线的生产速度一般都可达到每分钟几百米。根据所做的评价,在制造电压15—20kV、截面积为250mm²、绝缘层厚度为5.6mm的电缆时,干式化学交联的线速度是12米/分;当剂量为0.5MJ/kg和束流为100mA时,辐照交联的线速度是27米/分。虽然辐照交联的设备费比化学交联贵2倍,但生产效率却提高了2.5倍。又如600V 4/0聚乙烯电线化学交联价格为2.4美分/公斤,辐照交联仅为1.1美分/公斤。在比较化学交联和辐照交联的特点时,仍作过细致的分析。对各种化学交联方法的优劣也进行了详细的探讨,确定熔盐或热氮的化学交联比蒸汽交联便宜50%,但终究要比辐射法贵。例如,生产导体截面积为100mm²、电压等级为600V、3.3kV、6.6kV的聚乙烯绝缘电力电缆时,动力消耗各为12.6、21.0、29.3KJ/M,可是应用化学交联时动力消耗都不低于54.5KJ/M。

表1列出了辐照交联导体截面为0.06—2.0mm²的聚乙烯或聚氯乙烯薄壁绝缘电线的成本与化学法成本比较实例^[4]。可见当生

表 1 辐照交联与化学交联
生产费用比较*

项 目	辐照交联**			化学交联
	10000	5000	1000	
产量 (公里/月)	10000	5000	1000	3000
投资费用	2.0	1.4	1.0	1.0
总运行费用	3.0	1.9	0.7	1.0
能源费用	0.7	0.4	0.1	1.0
单位长度总运行费用	0.6	0.7	1.5	1.0
设备占地面积(米 ²)	740	540	420	1300

* 以化学交联费用作为基数1进行比较

** 辐照源为 500kV, 65mA 的加速器

产规模超过一定水平时, 辐射法比化学法更优越, 而且占地面积小、节约能源。

2. 辐照交联与化学交联一样都能提高电线电缆的耐热性能。某些材料如聚乙烯、聚氯乙烯、乙丙橡胶等因其良好的电绝缘性能、机械性能和加工性能使其成为电线电缆工业中理想的绝缘材料。但因其熔点低, 如线性低密度聚乙烯为110—115℃, 软化点只有80—90℃, 因此限制了电线电缆在持续工作和短路时的载流量。但是交联以后显著提高了电线电缆的耐热性能, 同时也提高了聚合物的阻燃性, 使用范围得到了扩展。如聚乙烯交联后长期工作温度从原来的70℃提高到90℃ 短时过载温度从130℃提高到250℃; 聚氯乙烯电线经过辐照后 耐电烙铁焊接(349℃)时间从2秒钟提高到500秒以上。几种交联电缆的耐热性能见表2。外此, 聚乙烯电线受热后绝缘层收缩, 端部导体裸露, 交联后这一弊端显著改善。

表 2 几种交联电缆的耐热性能

电缆种类	长期允许工作温度(℃)	允许短时过载温度(℃)
PE	70	130—150
XLPE	90	250
PVC	65—70	135—160
EPDM	90	250
PILC, MIND	50—80	220

3. 电性能优良。对于化学湿示法交联的绝缘层, 因在高压蒸汽下水会渗入到绝缘层, 造成许多“针孔”而且沾污物的浓度高, 在电缆的使用过程中这些针孔会引起树状的局部放电故障, 使得电缆的绝缘性能下降, 而且交联剂的引入影响介电常数, 材料的高频特性受到损失。辐照交联避免了这些缺点, 比化学交联法有更佳的耐电老化性能。

4. 辐照交联的聚合物不但范围广, 而且绝缘料配方设计更为自由。配料人员使用各种特殊功能的添加剂, 经过适当的配比就可以制成性能迥异的电缆料。象F-40、F-46、HDPE、PP等用化学法无法交联, PVC的化学交联虽已有专利报导, 由于交联度低迄今未付诸生产; 但辐照交联却使这类热稳定性高的聚合物在电线电缆行业获得了广泛的应用。

5. 交联电缆的载流量明显提高。电力

表 3 用热塑性和热固性材料绝缘的600/1000V 四芯铠装
电缆的电流额定值比较

铜导体 公称面积 (mm ²)	最高工作电流额定值(A)			
	25℃空中敷设		15℃地面敷设	
	热塑性 绝缘	热固性 绝缘	热塑性 绝缘	热固性 绝缘
16	87	105	101	115
25	116	140	132	150
35	142	170	159	180
50	172	205	188	215
70	218	260	233	265
95	268	320	279	315
120	310	370	317	360
150	355	430	355	405
185	407	490	401	460
240	480	580	462	530
300	547	660	517	590

电缆的主要成本是电缆的导体线芯，使用交联型聚合物作绝缘层远比热塑性绝缘材料优越。表3比较了用热塑性和热固性材料绝缘的四芯600/1000伏电力电缆的额定电流值。显然，使用交联绝缘层使电缆的载流量明显提高，亦在同一载流量下可以使导体线芯的截面积减少，使电缆的成本明显降低，因而对用户有很大的吸引力。

6. 辐照交联的电线电缆产品质量好。绝缘层不粘结导体，容易剥离，消除了熔融造成的偏心和变色，机械性能良好，交联键

分布均匀，常用的主要试验方法是在特定的试验温度下测定负载时试样的延伸率。这些试验包括：热冲击试验或热变形试验，或粘性弹性体抗蠕变力试验。表4中给出了辐照交联聚乙烯和三元乙丙橡胶的热变形试验值。根据VDE（西德标准）和IEC（国际电工委员会标准）负载条件下所允许的最大延伸率为175%，最大永久变形为15%，而SEV（瑞士电工协会标准）坚持负载条件下所允许的最大延伸率为100%。

表4 不同的热变形试验法对比

方法	材料	试验温度(°C)	负载 N/cm ²	负载时 间(分钟)	允许最大伸率(%)		测定伸率(%)	
					负载下	负载去除后	负载下	负载去除后
VDE	三元乙丙	200	40	15	175	15	25	0
	聚乙烯	200	20	15	175	15	30	0
IEC	三元乙丙	250	20	15	175	15	20	0
	聚乙烯	200	20	15	175	15	30	0
SEV	三元乙丙	150	20	60	100	—	15—20	—
	聚乙烯	150	20	60	100	—	20	—

辐照交联生产工序：

与辐照交联电线电缆生产直接有关的主要工序包括：配料混料工序、电线电缆的挤出包覆工序和辐照工序。

辐照料配方和混料工序的加工过程与常规料相似。但辐照料是由含有某些辐照交联剂的特殊配方组成。对选择专供辐照交联的混合料的配方原则，各国都十分注意，不仅需要精确地选择各组份（填充剂、抗氧剂、阻燃剂、交联剂等），而且应当估计它们在辐照过程中及在极端条件下运行中的相互影响。业已表明，混合物的最终性能在很大程度上取决于所用基料的性能以及组份的混合工艺。用乙烯基硅烷处理填充剂和其它功能性填料如氢氧化铝等，可以大大改善所采用的填充剂同聚合物基料的相互效应。极为重要的问题是抗氧剂的选择，不仅要求有较高的抗氧化活性，而且要求有足够的辐照稳定性。

同时所选择的抗氧剂不应影响材料的绝缘性能。

电线电缆的挤出包覆工序也与常规法相似。如果电缆的护套也要求交联，通常是在挤出生产线上采用多层一次挤出，然后再进行辐照。

用于辐照交联的能源不外乎X射线、γ射线及电子束流。在剂量相同时，几种辐照源对高聚物交联效率是一样的，但是穿透深度和剂量率截然不同。电子加速器的剂量率为0.1—100兆拉特/分，而γ射线仅为0.001—0.1兆拉特/分。作为一种具有方向性、完全受控制，而且可开可停的能源，只有电子加速器能够广泛应用于交联电线电缆的工业化生产。

电子加速器的选择基本上决定于受照射材料的厚度。电子束的穿透深度(g/cm²)是能量的函数，而且所能达到的有效穿透深度

在很大程度上正比于被辐照材料的密度。加速电压（电子能量）与穿透厚度的函数关系见图 1。

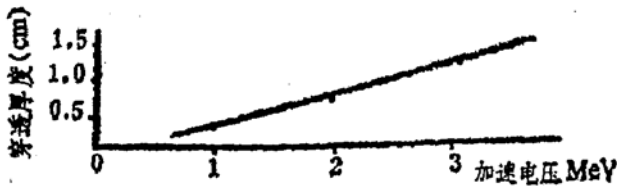


图1 加速电压与穿透深度的函数关系（单面辐照，单位密度材料）

辐照加工最重要的问题是论证和选择工艺方式，以保证利用电子束功率时达到吸收剂量的最佳均匀性。对电线电缆使用单面、双面、三面和四面照射（见图 2）的各种辐照方式作了分析，对大芯电缆或扇形线芯电缆，只用一束电子射线很难得到均匀的电联，因此必须使用复杂的传输系统。大型电缆进行辐照时，最佳方案是用两台电子加速器与水平成 45° 相互垂直方式安装进行四面辐照，这不仅可以得到均匀的放射剂量（吸收剂量的非均匀性低于10%）和一致的电联度，而且保证在能量小、线芯扭转次数少的情况下辐照绝缘层^[6]。1kV 电力电缆的二面和四面辐照所需的电子能量见表 5。

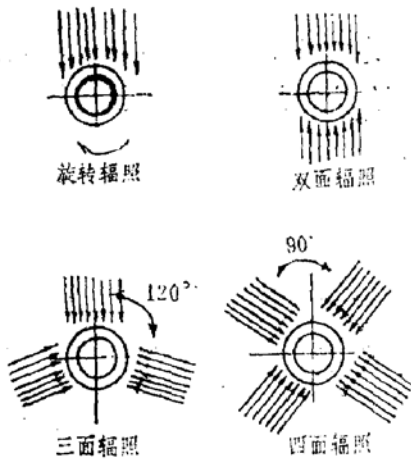


图2 各种辐照方法中的电子束入射

辐射加工已广泛地应用在大截面的低压电力电缆以及中压电缆的生产。解决此问题的主要困难是绝缘层太厚、电缆刚度太大，并且在电介质内积蓄电荷，易产生放电破坏，

表 5 1kV 电力电缆双面、四面照射所需电子能量

截面 mm^2	100	200	300	400
需要的电子能量(MeV)				
双面照射时	1.2	1.6	1.85	2.1
四面照射时	0.65	0.8	0.85	0.9

使材料的绝缘性能下降。对克服这些困难的可能途径作了研究，特别是降低吸收剂量，主要方法是加入多功能基单体。对如何抑制击穿问题已有过特别细密的研究^[6]，应用专门选择的添加剂已取得了良好的效果。

电线电缆工业辐照交联主要产品：

国外的辐照交联电线电缆产品主要集中在以下方面：1. 辐照交联电线电缆，2. 辐照交联电缆附件。目前使用最多的辐照交联聚乙烯（或聚烯烃）、辐照交联聚氯乙烯、辐照交联氟塑料及其它橡胶材料如CSPE、CP-R、EPDM 等，相应的产品已在许多重要标准中作了规定。

辐照交联电线电缆产品主要有汽车线、设备和固定安装线、连接线、电话电线、飞机宇航电线、电视机高压引出线、计算机控制电线、核电站控制电缆、扁带状电缆、低压电力电缆、石油平台控制电缆等。从辐照电线电缆产品的性能来看，各俱特色，有耐热等级为 70°C 、 80°C 、 90°C 、 105°C 的耐热 PVC 电线，同时辐照交联产品填补了在 $105-150^\circ\text{C}$ 温度范围内应用的空白，价格也大大低于含氟聚合物和硅铜绝缘电线；有耐寒性耐油性和柔软性优良的机车、车辆用的电缆；有耐辐照的原子能发电站用的辐照绝缘电缆；还有阻燃型电缆等。

辐照交联电缆附件如热收缩管、带等用做电缆接头的连接护套，具有电性能好，结构紧凑，施工简单等许多优点，国外已普遍采用。Raychem 公司和 3M 公司生产辐照电缆附件已有较长的历史，Raychem 公司的电缆附件已与 69kV 电力电缆配套，产品畅销世界各地。

电线电缆工业利用电子加速器进行辐照交联的技术正在日益发展, 历届的国际辐照加工会议资料表明在这个领域有相当大的进步。专家们愈加注意在电线电缆行业应用辐照加工技术的问题, 辐照设备的功率和可靠性已经提高, 设备成本逐渐下降。同时各种新型绝缘材料辐照配方体系的深入研究, 能以比较低的剂量得到较高的交联度和最佳特性。辐照工艺上也进行了多方面的研究, 如对电缆的多面辐照, 转动技术及环形辐照等, 不仅使小规格的电线得到满意的辐照效果, 而且使大截面电缆的辐照均匀性也得到了解决。根据美国专家的意见, 目前(考虑到现有成就)辐照工艺已能用于生产电压 35kV 级以下的电缆, 最近可能生产到 69kV。

三十多年的研究和生产实践表明, 辐照交联电线电缆生产是具有经济前景的新兴工业, 这一技术也必将在我国得到应用和发展。

参考文献

1. N.Studer et.al, Wire J. Int. 17(1)(1984) p94.
2. 王寿泰 全国加速器工业辐照技术与应用交流会资料
3. Wire World Int. No.1—3, (1985)
4. Eisuke saito, Radiat.Phys.Chem.9(1—6) (1977) p.675
5. R. Bäuerlein et.al, Radiat. Phys. Chem 18 5—6 (1981) p.837
6. T. Sasaki et.al, Radiat. Phys. Chem.18 (5—6) (1981) p.847