

航空绝缘线缆的辐射交联

周才辉

(中国科学院近代物理研究所)

摘要:电子辐照使大分子之间产生交联,把线型分子转化成网状结构,其结果改善了高聚物的耐热性。对于某些具有良好特性的高聚物(如聚氯乙烯、氟碳树脂等)化学交联无法进行,而辐射交联能达到此目的。

一、前言

四十年代航空导线还没有形成自己的品种,当时只使用橡皮绝缘、聚氯乙烯绝缘、棉纱和天然纤维编织涂腊电线。这些产品使用温度低,易发粘,发霉。

六十年代以后,高聚物的辐照加工促使了宇宙航空线缆品种的迅速发展。目前用于宇航电线电缆的品种有聚乙烯、聚氯乙烯、硅烷树脂、氟碳树脂、乙丙橡胶和天然橡胶等高聚物绝缘材料。

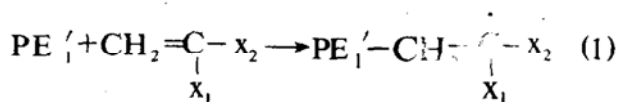
高聚物由于化学结构不同,经辐射交联后,反应机制也不一样,有的以降解(主链断裂)为主,有的以交联为主。即使以交联为主的高聚物,也伴随主链的断裂,故而必须采用合适的配方,严格控制辐照剂量,使交联度处于最佳状态,达到绝缘材料改性的目的。

二、聚乙烯的辐射交联

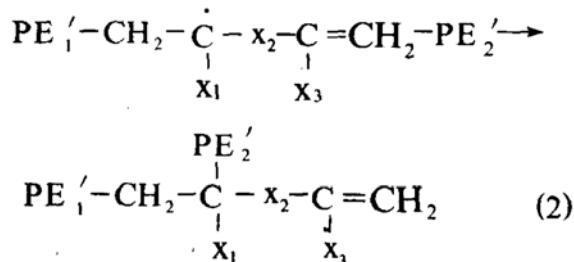
聚乙烯(PE)由于热变形温度低和耐切割性能差,用作宇航线缆绝缘必须经过辐射交联。如美国军用标准MIL-W-81044的飞机和宇航线缆采用辐射交联聚乙烯绝缘与高耐磨的辐照聚偏氟乙烯作护套,使线缆具有卓越的电性能、不熔融和耐磨等优良特性。

辐射交联聚乙烯(XLPE),可用很低的辐照剂量就能使聚乙烯线性分子结构转变成三维网状大分子交联结构,在20℃的真空生成一个交联平均吸收剂量为50电子伏左右,为聚氯乙烯的1/4~1/10,其交联G值为2.0,可见实现PE的辐射交联比聚氯乙烯(PVC)要容易得多。研究PE交联的主要任务是寻求降低辐照剂量的途径。据有关资料报导,在PE中添加多官能团单体,可以明显降低辐照剂量。因为PE的软化温度较低,可在较低温度下混入多官能团单体,从而防止这些添加剂的大量挥发。

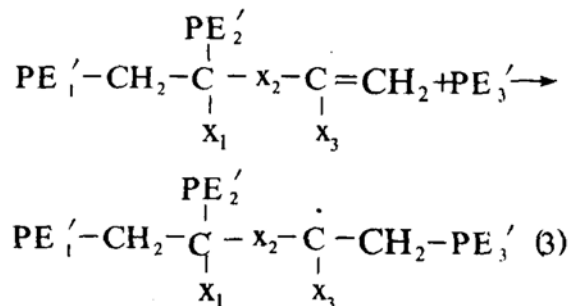
多官能团单体与PE游离基(PE')的反应是按下述进行的:



添加剂只有一个官能团很难提高交联效率,至少有两个反应性双键才能改善交联密度:

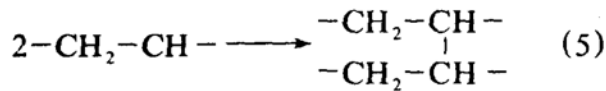
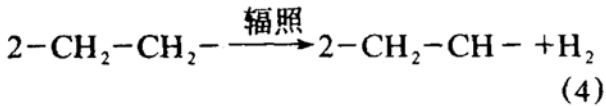


此剩余的双键进一步与游离基反应:



该游离基再与其它高聚物游离基按(3)结合。

除上述反应外,多官能团单体可能自聚,交联键有可能是分子链较长的低聚物。如果不采用多官能团单体,PE受辐照后产生游离基,一对游离基碰撞后结合:



在这种情况下交联键都是-C-C-键,比较短,结构密,制品较硬,热压缩变形小。试验证明,TAIC、TAC、PETPA和TMPA,都能显著提高PE的交联度。

三、氟碳树脂绝缘的辐射交联

氟碳树脂作为线缆的绝缘材料,除了辐射交联外,化学交联很难进行。近十多年中,这类共聚物的辐射交联层出不穷,主要有聚四氟乙烯(TFE)、聚偏二氟乙烯(PVF₂)、聚乙烯三氟氯乙烯(ECTFE)、聚乙烯四氟乙烯(FTFE)、聚四氟乙烯全氟烷氧基(PFA)、四氟乙烯/全氟丙烯共聚物(FEP)、乙烯/四氟乙烯共聚物(TRETEL)等。聚四氟乙烯是一种要求专门加工技术的高粘度热塑性树脂,它不但具有极好的电气性能和化学惰性,而且具有突出的高低温特性,它在空气中不燃烧、不冒烟,常用作高温电缆的绝缘,长期使用温度为260℃。但其机械强度和耐切割性能差,一般要与其他纤维材料并用,才能显示出优越性。

一九七〇年美国杜邦公司研制了一种牌号为Tefzel的氟碳树脂,俗称F₄₀,它是乙烯和四氟乙烯的共聚物。该材料具有良好的电气性能和化学惰性,而且具有很好的工艺性能和机械性能。这种绝缘材料可以制成重量轻,尺寸小的电线产品。该线比相同耐温等级的交联聚烯烃绝缘辐射交联偏氟乙烯护套电线轻。以20AWG为例,前者为7.35 g/m

后者为8.2 g/m。此外这种线的耐辐射性能是氟碳树脂绝缘线中最好的。工作温度为150℃,在辐照环境下可用到180℃。

挤出耐磨聚四氟乙烯绝缘电线电缆,这是一种改性的聚四氟乙烯绝缘。由于聚四氟乙烯树脂中加入耐磨矿物填料,提高了绝缘的耐磨性和抗切割性能。这种辐照电线电缆用于飞机高温区作为主要配电线,在飞机发动机上应用也很普遍,美国波音707飞机发动机和英国三叉戟斯贝发动机上用的电线电缆,几乎有90%是这种产品。

四、聚氯乙烯的辐射交联

交联聚氯乙烯(XLPVC)电线电缆既有原来柔软、难燃、价廉的优点,又有很高耐热性、耐烙铁焊接性、耐切割性和耐磨性,能和氟塑料导线相匹敌,且可以较低的成本取胜,应用广泛(见表1)。

表1 φ0.32 mm 铜芯 FEP(F₄₆) 辐射 XLPVC 及 TREZEL(F₄₀) 绝缘电线性能比较

项 目		绝缘电线数据		
		FEP-NY	辐照XLPVC	TREZEL
结 构	绝缘材料	FEP(F ₄₆)	辐照XLPVC	TREZEL(F ₄₀)
	绝缘厚度(mm)	0.13	0.15	0.15
	护套材料	尼·龙	—	—
	护套厚度(mm)	0.08	—	—
特 性	高温卷绕试验*	通过	通过	通过
	低温试验**	通过	通过	通过
	燃烧性	自熄	自熄	自熄
	绝缘电阻20℃ (kΩ, km)	>1000	>100	>1000
	切通试验(kg)			
	30℃	1.75	1.75	2.0
	50℃	1.0	1.0	1.5
	80℃	0.75	0.25	1.0
	耐磨试验(次):			
	荷重 400 g	3500~16000	>10000	150~220
	荷重 600 g	90~150	500~4500	20~28
	荷重 800 g	8~10	150~600	7~8

* 高温卷绕轴径 3d, 120℃ × 1 h;

** 低温试验轴径 1 英寸, -40℃ × 4 h.

XLPVC 虽然具有许多优越性,但由于聚氯乙烯化学结构的关系,化学交联难以进行。而辐射交联又属降解型高聚物,交联G值为0.2-0.5,形成一个交联需要平均吸收剂量为200-500电子伏。因此,只有借助敏化剂(多官能团单体)才能实现有效交联。但要有错觉,以为普通的聚氯乙烯电缆料一经辐照就交联成耐温105℃聚氯乙烯(PVC)。其实PVC电缆料长期使用温度有70℃、85℃、90℃和105℃等,耐热等级主要取决于增塑剂、添加剂及填料。芬兰NESTE公司的105℃PVC电缆料的体积电阻率为 $4 \times 10^{15} \Omega \cdot \text{cm}$,脆化温度(按ASTMD744)为-25℃,伸长率为250%,氧指数为31。应当指出,PVC的辐射交联,目的不是提高耐热等级,而是改善热变形温度(包括耐电烙铁焊接),降低热收缩。因为这对电子计算机和彩色电视机用连接线均属重要。

据有关资料报导,辐射交联105℃PVC的组成:

(1)采用偏苯三酸三辛酯或均苯四酸四辛酯,苯二甲酸双十二醇酯或双季戊四醇酯作增塑剂;

(2)辐照剂量随增塑剂含量的增加而上升,交联速度下降;

(3)辐照过程,PVC放出HCl和其它低分子产物;

(4)稳定剂能降低由辐照对PVC引起的降解作用;

(5)加入多官能团单体能显著提高辐照交联效力;这是PVC配方研究的重点;

(6)癸二酸二烯丙酯;既有PVC的增塑剂作用,又具有二官能反应基团,挥发性小。

在PVC中加入多官能团单体都含有双键,容易和辐照产生的PVC大分子游离基起反应,并引入一个或多个官能团,进而与另一个PVC游离基反应,从而提高了交联效率。因此在选择多官能团单体时要考虑官能团数。但也不能忽视单体在高温混合过程中

的挥发和自聚现象。为了防止官能团单体的自聚,需添加适量的抑制剂。

PVC辐照交联后有变硬现象。为了得到柔软而具有一定弹性的交联PVC线缆制品,需要加入适当数量的弹性体。

105℃PVC绝缘尼龙护套电线,该产品广泛使用在DC-8、DC-9、波音707、F-104等飞机上,缺点是易发粘,耐电晕差,维修困难。目前用作宇航导线绝缘材料正朝着聚烯烃方向发展。

五、聚酰亚胺绝缘电线的辐射交联

聚酰亚胺包括薄膜和可溶性聚酰亚胺。聚酰亚胺薄膜的美国商品名称为Kapton,这种薄膜没有熔点,因此它本身不能熔结,必须和其他可融性树脂复合使用。现在用得最普遍的是F₄₆/聚酰亚胺复合薄膜,F₄₆仅起粘接作用。这种复合薄膜也是由美国首先研制,按F₄₆涂面分单面双面,由萨伯坦普导线公司首先制成宇航电线,称Spacewrap电线。聚酰亚胺具有氟碳树脂所具有的优良性能,其机械韧性大大优于氟碳树脂,而且耐辐照性能是目前有机材料中最好的材料,因此它首先被看中用于宇宙航行。由于机械性能好,又采用绕包工艺(不存在偏芯),故电线绝缘可以做得很薄,这就大大减轻了电线重量。据报导美国大力神III远程导弹改用这种线后重量减轻了96kg。这种线现在大量用于新型飞机,如F-15、MRCA、A-300B以及协和、S-30等。该产品的美国军用规范为MIL-W-81381,耐热等级为200℃。

可溶性聚酰亚胺是一种接枝改性材料,七十年代由美国Raychem公司首先研制生产。但这种材料经过接枝改性后,耐热等级大大降低。目前这种电线和F₄₆绝缘线一样,一般使用温度为150℃。但它的绝缘可以做得很薄,重量轻,又能大长度制造,故使用也很广泛。这种产品开始在波音747、

DC-10、C-5A、F-14、EA-618等美国飞机上大量使用,接着欧洲的一些飞机,如协和、VFW-614、HFB-320、F-28也开始使用。

六、乙丙橡胶的辐射交联

EXZON 化学公司用电子加速器(dynamitron, 3兆电子伏, 25毫安)对乙丙橡胶(EPDM)进行辐照交联。试验表明,橡胶的分子量、乙烯含量和不饱和度以及聚合条件等都对辐照交联有影响。PE 达到最佳交联需要 12~30M rad, EPDM 只需要 10~15M rad。增加分子量,提高乙烯含量和第三单体(双烯)的含量都能改善 EPDM 的辐照交联效果。第三单体ENB(2叉降冰片烯)比己二烯或二环戊二烯的活性大,更有利于辐照。前面所述的多官能团单体能改善 EPDM 的辐照交联速度,而且三官能团单体优于二官能团单体。

七、飞机点火绝缘线的辐射交联

飞机发动机用电线的品种不多,大体上有这三种:一种是镀锡铜线芯,氯磺化聚乙烯绝缘点火线,工作温度为 120℃。另一种是硅橡胶绝缘点火线,这种产品用得早,沿用的时间也长,如波音707发动机点火线就是这一产品。其结构是镀银铜线芯,硅胶加玻璃丝编织绝缘,外面是硅胶护套。它耐高温、阻燃、柔软、耐电晕,使用温度为 270℃。第三种就是推压聚四氟乙烯绝缘电线,如斯贝

发动机上的点火线就是这一品种。美国规定该产品的工作温度为 310℃,结构为镀镍铜线芯外包耐磨聚四氟乙烯。这三种产品的相应美国规范是 MIL-C-3702。

总之,电子辐照使大分子间产生交联,把线型分子转化成网状结构。其结果改善了高聚物的耐热性。化学交联法的工艺和技术虽已日趋完善,但是用它生产薄壁绝缘电线电缆比较困难,容易产生偏心、熔流、破损或针孔等缺陷,而且生产速度低,能耗大,对于某些具有良好特性的塑料(如聚氯乙烯,氟碳树脂,聚酰亚胺等)化学交联很难实现,只能进行辐射交联。因此,与化学交联相比,辐射交联具有很大的优越性。

参考文献

- (1) 周才辉, 电线电缆绝缘层辐射交联, 核物理动态 Vol.3 No.2, 1986
- (2) 严永昌, 辐照交联在电线电缆中的应用
- (3) W.A. Salman et al., J. Appl. Polymer Science 16(3) 671(1970)
- (4) J. Appl. Polymer Science V01 28 3527-3548(1983)
- (5) G. G. A Bohm et al., The radiation chemistry of elastomers and its Industrial Applications, Rubber Chem Tech. 55(3) 57-61(1982)
- (6) The Fifth International Meeting on Radiation Processing, Radiat. Phys. Chem. 25(1-6) (1985)
- (7) Bralow A et al., Radiation Processing of Polyolefins and Compounds, Radiat. Phys. Chem. 9(1-6) (1977)
- (8) R. Baiierlain et al., Irradiation and dose uniformity in radiation cross-linking of cable and wire insulation, Radiat. Phys. Chem. 18(5-6) (1981)