

说明书

一种聚丙烯绝缘直流电缆及其制备方法

技术领域

本发明属于电缆绝缘材料制备领域，具体涉及一种聚丙烯绝缘直流电缆及其制备方法。

背景技术

近些年，随着经济发展和电力需求的日益增长，使得电力系统不断向更高电压等级发展以满足用电负荷的需求。高压直流电缆作为直流输电网络系统中的关键部分，PP（聚丙烯）是一种极具竞争力和潜力的高压直流绝缘电缆材料，是一种性能优良的热塑性通用塑料。PP因其优异的电绝缘性、比重轻、耐化学腐蚀性、耐热等特性在医疗器具、机械设备零部件、化工容器、服装、汽车等生活的众多领域得到广泛的应用。PP在高温下还表现出更好的热稳定性、足够的机械灵活性和优异的电气性能。此外，PP是石油化工的主要产品，成本较低，而且PP的热塑性特性使其更容易回收和再加工。因此，PP可认为是一种有前途的可循环利用的环保型直流电缆绝缘材料。但PP因其本身弹性模量大、刚性强、抗老化性能差、低温脆性大、高温和高电场的工作条件下，PP的电性能会下降，特别是在高温高电场下的空间电荷积累等缺点，不满足高压直流电缆绝缘材料的要求。

目前主要通过混改性、纳米颗粒掺杂改性和成核剂改性以及化学接枝改等。通过对PP的改性，使其理化性能得到改善，满足作为高压电缆绝缘材料的要求。

1、共混改性：由于添加了弹性体使得PP刚性降低，韧性提高，但不同相之间的界面极化所产生的电荷以及电极注入电荷也会降低材料的介电性能。

2、纳米颗粒掺杂改性：当纳米颗粒与聚合物界面接触性不好，相互作用较弱时，复合材料在受到较强外力时会使得纳米颗粒与聚合物相分离，破坏材料的完整性。

3、添加 β 成核剂生成的 β 球晶结构松散，受外力时可以滑移来消散能量，且 β 引入的深陷阱可以抑制空间电荷注入，达到同时提高力学性能与介电性能效果，但是大规模生产时难以保证成核剂分散性。

虽然添加EPDM弹性体使得PP刚性降低，韧性提高，但大量弹性体的加入会在复合材料中形成界面，由于弹性体与聚合物基体的相对介电常数与电导率的差异，会在界面处形成极化现象，极化过程会积聚空间电荷，从而造成电场畸变；并且EPDM颗粒在PP基体上表现出分散性较差，颗粒间粒径差距较大。

发明内容

本发明通过改善聚丙烯的制备工艺、纳米掺杂弹性体的选择，扩大其适用范围，在提升聚丙烯力学性能、保证电气性能不受负面影响的同时，并改善高温高场下聚丙烯绝缘的空间电荷积聚问题。

为了解决上述存在的技术问题，本申请提供如下技术方案：

本发明提供一种聚丙烯绝缘直流电缆的制备方法，包括如下步骤：

S11：绞合制备导体芯；

S12：于所述导体芯外采用三层共挤由内向外依次制备导体屏蔽层、聚丙烯绝缘层和绝缘屏蔽层，得到交联线芯；所述聚丙烯绝缘层由纳米掺杂的 EPDM 弹性体通过挤出机进行挤出得到；按重量份计，所述纳米掺杂的 EPDM 弹性体由 100 份聚丙烯（PP）、5-15 份三元乙丙橡胶（EPDM）和 1-5 份纳米氧化镁混合得到；

1、弹性体的选择：

（1）EVA

EVA 在 PP 基体中相互联结，过多的破坏了 PP 分子的规整性。

（2）EPDM

虽然 EPDM 颗粒在 PP 基体上表现出分散性较差，颗粒间粒径差距较大，但是可以通过纳米掺杂 EPDM 后，再与 PP 共混，这时因 EPDM 掺杂了大量纳米填料因此可以减小颗粒间的差距，并且通过调整生产工艺完全能够改善 EPDM 在 PP 基体上表现出分散性差这一问题。

2、纳米掺杂剂的选择：

纳米 ZnO、Al₂O₃、MgO 和 TiO₂ 都能够对空间电荷产生抑制，并提高绝缘的直流电击穿强度。但是纳米 MgO 更能改变 PP 的电性能，更有可能作为高压直流电缆绝缘材料而得到广泛应用。

因此本发明采用 EPDM 和纳米 MgO 对聚丙烯进行改性。

所述挤出时，温区设置为：1 区 175℃、2 区 180℃、3 区 190℃、4 区 195℃、5 区 195℃、6 区 195℃、7 区 200℃、8 区 200℃、9 区 200℃；

S13：将所述交联线芯通过降温通道进行分区冷却，温区设置为：一区 190℃、二区 160℃、三区 130℃、四区 120℃、五区 110℃、六区 100℃、七区 60℃、八区 30℃；

S14：将所述步骤 S13 中分区冷却后的交联线芯表面依次进行金属屏蔽、成缆、内护套挤出、装铠和外护挤出，得到所述聚丙烯绝缘直流电缆。

优选的，所述挤出机选自 175 型螺杆挤出机。

优选的，按重量份计，所述纳米掺杂的 EPDM 弹性体由 100 份聚丙烯、15 份三元乙丙橡

胶和 5 份纳米氧化镁组成。

优选的，所述导体屏蔽层通过 75 型螺杆挤出机挤出得到。

进一步地所述导体屏蔽层挤出时，温区设置为：一区 165℃、二区 180℃、三区 190℃、四区 195℃、五区 200℃、六区 200℃、七区 200℃。

优选的，所述绝缘屏蔽层通过 90 型螺杆挤出机挤出得到。

进一步地，所述绝缘屏蔽层挤出时，温区设置为：一区 165℃、二区 180℃、三区 185℃、四区 195℃、五区 200℃、六区 200℃。

本发明还提供一种上述制备方法制备得到的聚丙烯绝缘直流电缆。

通过多次实验验证制备过程中挤出温度，冷却温度梯度，以及掺杂比例等因素对共混效果的影响，由此制造出具备较好力学性能和电气性能的聚丙烯级绝缘。

结果表明：当 100 份 PP 和 15 份 EPDM 和 5 份 MgO 时，聚丙烯绝缘的力学性能和电气性能达到最优。

EPDM 颗粒在 PP 基体上分散性较差，颗粒间粒径差距较大。

本发明的技术方案相比现有技术具有以下优点：

1、通过改善制备工艺（提高挤塑压力和注塑温度、阶梯降温冷却）解决 EPDM 颗粒在 PP 基体上表现分散性较差现象。

2、通过添加纳米填料的 EPDM 弹性体，提高聚丙烯绝缘的柔韧性和抗扭曲能力，并改善 EPDM 弹性体与聚丙烯之间的界面极化现象，从而保证在提高力学性能的同时，也能够提高电气性能。

具体实施方式

下面结合具体实施例对本发明作进一步说明，以使本领域的技术人员可以更好地理解本发明并能予以实施，但所举实施例不作为对本发明的限定。

实施例 1

标准步骤如下：

1) 按重量份计，使用 100 份聚丙烯、15 份三元乙丙橡胶、5 份纳米氧化镁制备纳米掺杂的 EPDM 弹性体；

2) 绞合制备导体芯；

3) 交联线芯采用三层共挤生产线进行制备；导体屏蔽层、绝缘屏蔽层聚和聚丙烯绝缘层分别采用 75 型螺杆挤出机、90 型螺杆挤出机和 175 型螺杆挤出机；

4) 导体屏蔽层的挤出螺杆温度采用 7 个分区，每个分区的温度为：一区 165℃、二区 180℃、

三区 190°C、四区 195°C、五区 200°C、六区 200°C、七区 200°C；5) 聚丙烯绝缘层所采用的为改性聚丙烯材料，螺杆温度设置呈阶梯化设置，具体为：1 区 175°C、2 区 180°C、3 区 190°C、4 区 195°C、5 区 195°C、6 区 195°C、7 区 200°C、8 区 200°C、9 区 200°C；

6) 绝缘屏蔽层的挤出螺杆温度采用 6 个分区，每个分区的温度为：一区 165°C、二区 180°C、三区 185°C、四区 195°C、五区 200°C、六区 200°C；

7) 交联线芯制备完成，经过冷却降温通道，每个分区的温度为：一区 190°C、二区 160°C、三区 130°C、四区 120°C、五区 110°C、六区 100°C；七区：60°C；八区：30°C；

8) 依次进行金属屏蔽、成缆、内护套挤出、装铠、外护挤出，得到产品电缆。

实施例 2

标准步骤如下：

1) 按重量份计，使用 100 份聚丙烯、5 份三元乙丙橡胶、1 份纳米氧化镁制备纳米掺杂的 EPDM 弹性体；

2) 绞合制备导体芯；

3) 交联线芯采用三层共挤生产线进行制备；导体屏蔽层、绝缘屏蔽层聚和聚丙烯绝缘层分别采用 75 型螺杆挤出机、90 型螺杆挤出机和 175 型螺杆挤出机；

4) 导体屏蔽层的挤出螺杆温度采用 7 个分区，每个分区的温度为：一区 165°C、二区 180°C、三区 190°C、四区 195°C、五区 200°C、六区 200°C、七区 200°C；5) 聚丙烯绝缘层所采用的为改性聚丙烯材料，螺杆温度设置呈阶梯化设置，具体为：1 区 175°C、2 区 180°C、3 区 190°C、4 区 195°C、5 区 195°C、6 区 195°C、7 区 200°C、8 区 200°C、9 区 200°C；

6) 绝缘屏蔽层的挤出螺杆温度采用 6 个分区，每个分区的温度为：一区 165°C、二区 180°C、三区 185°C、四区 195°C、五区 200°C、六区 200°C；

7) 交联线芯制备完成，经过冷却降温通道，每个分区的温度为：一区 190°C、二区 160°C、三区 130°C、四区 120°C、五区 110°C、六区 100°C；七区：60°C；八区：30°C；

8) 依次进行金属屏蔽、成缆、内护套挤出、装铠、外护挤出，得到产品电缆。

实施例 3

标准步骤如下：

1) 按重量份计，使用 100 份聚丙烯、5 份三元乙丙橡胶、5 份纳米氧化镁制备纳米掺杂的 EPDM 弹性体；

2) 绞合制备导体芯；

3) 交联线芯采用三层共挤生产线进行制备；导体屏蔽层、绝缘屏蔽层聚和聚丙烯绝缘层

分别采用 75 型螺杆挤出机、90 型螺杆挤出机和 175 型螺杆挤出机；

4) 导体屏蔽层的挤出螺杆温度采用 7 个分区, 每个分区的温度为: 一区 165°C、二区 180°C、三区 190°C、四区 195°C、五区 200°C、六区 200°C、七区 200°C; 5) 聚丙烯绝缘层所采用的为改性聚丙烯材料, 螺杆温度设置呈阶梯化设置, 具体为: 1 区 175°C、2 区 180°C、3 区 190°C、4 区 195°C、5 区 195°C、6 区 195°C、7 区 200°C、8 区 200°C、9 区 200°C;

6) 绝缘屏蔽层的挤出螺杆温度采用 6 个分区, 每个分区的温度为: 一区 165°C、二区 180°C、三区 185°C、四区 195°C、五区 200°C、六区 200°C;

7) 交联线芯制备完成, 经过冷却降温通道, 每个分区的温度为: 一区 190°C、二区 160°C、三区 130°C、四区 120°C、五区 110°C、六区 100°C; 七区: 60°C; 八区: 30°C;

8) 依次进行金属屏蔽、成缆、内护套挤出、装铠、外护挤出, 得到产品电缆。

对比例 1

与实施例 1 步骤相同, 冷却的降温梯度为每 30°C 递减;

具体步骤如下:

1) 按重量份计, 使用 100 份聚丙烯、5 份三元乙丙橡胶、5 份纳米氧化镁制备纳米掺杂的 EPDM 弹性体;

2) 绞合制备导体芯;

3) 交联线芯采用三层共挤生产线进行制备; 导体屏蔽层、绝缘屏蔽层聚和聚丙烯绝缘层分别采用 75 型螺杆挤出机、90 型螺杆挤出机和 175 型螺杆挤出机;

4) 导体屏蔽层的挤出螺杆温度采用 7 个分区, 每个分区的温度为: 一区 165°C、二区 180°C、三区 190°C、四区 195°C、五区 200°C、六区 200°C、七区 200°C; 5) 聚丙烯绝缘层所采用的为改性聚丙烯材料, 螺杆温度设置呈阶梯化设置, 具体为: 1 区 175°C、2 区 180°C、3 区 190°C、4 区 195°C、5 区 195°C、6 区 195°C、7 区 200°C、8 区 200°C、9 区 200°C;

6) 绝缘屏蔽层的挤出螺杆温度采用 6 个分区, 每个分区的温度为: 一区 165°C、二区 180°C、三区 185°C、四区 195°C、五区 200°C、六区 200°C;

7) 交联线芯制备完成, 经过冷却降温通道, 冷却的降温梯度为每 30°C 递减;

8) 依次进行金属屏蔽、成缆、内护套挤出、装铠、外护挤出, 得到产品电缆。

对比例 2

对比例 2: 上述步骤完全相同, 加入不掺杂纳米 MgO 的 EPDM;

具体步骤如下:

1) 按重量份计, 使用 100 份聚丙烯、5 份三元乙丙橡胶制备纳米掺杂的 EPDM 弹性体,

未掺入纳米氧化镁；

2) 绞合制备导体芯；

3) 交联线芯采用三层共挤生产线进行制备；导体屏蔽层、绝缘屏蔽层聚和聚丙烯绝缘层分别采用 75 型螺杆挤出机、90 型螺杆挤出机和 175 型螺杆挤出机；

4) 导体屏蔽层的挤出螺杆温度采用 7 个分区，每个分区的温度为：一区 165°C、二区 180°C、三区 190°C、四区 195°C、五区 200°C、六区 200°C、七区 200°C；5) 聚丙烯绝缘层所采用的为改性聚丙烯材料，螺杆温度设置呈阶梯化设置，具体为：1 区 175°C、2 区 180°C、3 区 190°C、4 区 195°C、5 区 195°C、6 区 195°C、7 区 200°C、8 区 200°C、9 区 200°C；

6) 绝缘屏蔽层的挤出螺杆温度采用 6 个分区，每个分区的温度为：一区 165°C、二区 180°C、三区 185°C、四区 195°C、五区 200°C、六区 200°C；

7) 交联线芯制备完成，经过冷却降温通道，冷却的降温梯度为每 30°C 递减；

8) 依次进行金属屏蔽、成缆、内护套挤出、装铠、外护挤出，得到产品电缆。

对比例 3

步骤与实施例 1 相同，分别直接向 PP 中加入 EPDM 和 MgO。

对比例 4

步骤与实施例 1 相同，改变 EPDM 和 MgO 的份数；其中，按重量份计，使用了 100 份 PP、20 份 EPDM、10 份 MgO。

效果评价 1

本发明发现，但 EPDM 与 PP 共混物的结晶行为显示加入 EPDM 后共混物的结晶温度及晶体成核速率提高了明 EPDM 对 PP 有成核作用。而晶体生长速率降低，则说明晶体尺寸变小，即球由大变小结果 EPDM 使 PP 的结晶度降低，PP 的结晶温度在 115°C 左右，所以在 100-130°C 之间，本发明采用更为密集的阶梯式降温，来保证其原有的结晶度。

1) 实施例 1 与实施例 2 相比，可以发现，通过本发明的制备方法，不仅可以提高 PP 的电气性能，同时也可以提高 PP 的力学性能。

2) 通过对比例 1 发现，提高冷却时的降温梯度，与实施例 2 相比力学性能和电气性能都有一定程度的下降，这是因为冷却温度梯度的提高导致 PP 结晶时，没有更好的结晶，导致非晶区占比较多。

3) 通过对比例 2 发现，仅仅加入 EPDM 弹性体，能够提高 PP 的力学性能，但是因为加入 EPDM 会与 PP 形成界面，从而有极化电荷出现，导致其电气性能下降。

4) 通过对比例 3 发现，分别加入 EPDM 和 MgO，而不是提前将两者混合一起加入，相

比于实施例 2 无论是电气性能和力学性能都有一定程度的下降,这是因为分别加入两者,MgO 无法均匀的填充到 EPDM 内部,这就部分出现了 3) 中的现象,导致电气性能下降。

表 1 实施例和对比例的性能测试

项目	实 施 例 1 (常规制作 方法,不加 入任何填 料)	实 施 例 2 (按照 本 发 明 专 利 最 优方法)	对比例 1	对比例 2	对比例 3	对比例 4
硬度 (邵氏 A)	50	52	55	55	54	58
抗撕裂强度 (N/mm)	31.3	34	32.8	32	33	30
拉伸强度 (MPa)	41.9	45	43	44.5	44	44.5
断裂伸长率 (%)	580	630	610	590	585	590
体积电阻率 ($\Omega\cdot\text{cm}$)	4.8e15	4.0e15	4.7e15	5.0e15	3.9e15	4.0e15
直流击穿强度 正极 (kV/mm)	330	380	350	300	320	310
直流击穿强度 负极 (kV/mm)	320	360	340	280	315	300
空间电荷密度 (20kV/mm)(C/m ³)	2.3	1.0	1.5	3.0	2.0	3.5

显然,上述实施例仅仅是为清楚地说明所作的举例,并非对实施方式的限定。对于所属领域的普通技术人员来说,在上述说明的基础上还可以做出其它不同形式变化或变动。这里无需也无法对所有的实施方式予以穷举。而由此所引申出的显而易见的变化或变动仍处于本发明创造的保护范围之内。

权 利 要 求 书

1、一种聚丙烯绝缘直流电缆的制备方法，其特征在于，包括如下步骤：

S11：绞合制备导体芯；

S12：于所述导体芯外采用三层共挤由内向外依次制备导体屏蔽层、聚丙烯绝缘层和绝缘屏蔽层，得到交联线芯；所述聚丙烯绝缘层由纳米掺杂的 EPDM 弹性体通过挤出机进行挤出得到；按重量份计，所述纳米掺杂的 EPDM 弹性体由 100 份聚丙烯、5-15 份三元乙丙橡胶和 1-5 份纳米氧化镁混合得到；所述挤出时，温区设置为：1 区 175℃、2 区 180℃、3 区 190℃、4 区 195℃、5 区 195℃、6 区 195℃、7 区 200℃、8 区 200℃、9 区 200℃；

S13：将所述交联线芯通过降温通道进行分区冷却，温区设置为：一区 190℃、二区 160℃、三区 130℃、四区 120℃、五区 110℃、六区 100℃、七区 60℃、八区 30℃；

S14：将所述步骤 S13 中分区冷却后的交联线芯表面依次进行金属屏蔽、成缆、内护套挤出、装铠和外护挤出，得到所述聚丙烯绝缘直流电缆。

2、如权利要求 1 所述的制备方法，其特征在于，所述挤出机选自 175 型螺杆挤出机。

3、如权利要求 1 所述的制备方法，其特征在于，按重量份计，所述纳米掺杂的 EPDM 弹性体由 100 份聚丙烯、15 份三元乙丙橡胶和 5 份纳米氧化镁组成。

4、如权利要求 1 所述的制备方法，其特征在于，所述导体屏蔽层通过 75 型螺杆挤出机挤出得到。

5、如权利要求 4 所述的制备方法，其特征在于，所述导体屏蔽层挤出时，温区设置为：一区 165℃、二区 180℃、三区 190℃、四区 195℃、五区 200℃、六区 200℃、七区 200℃。

6、如权利要求 1 所述的制备方法，其特征在于，所述绝缘屏蔽层通过 90 型螺杆挤出机挤出得到。

7、如权利要求 6 所述的制备方法，其特征在于，所述绝缘屏蔽层挤出时，温区设置为：一区 165℃、二区 180℃、三区 185℃、四区 195℃、五区 200℃、六区 200℃。

8、一种权利要求 1-7 中任一项所述制备方法制备得到的聚丙烯绝缘直流电缆。