



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105400131 B

(45)授权公告日 2017. 11. 14

(21)申请号 201510915461.6

C08L 23/06(2006.01)

(22)申请日 2015.12.12

C08L 79/08(2006.01)

(65)同一申请的已公布的文献号

C08L 23/08(2006.01)

申请公布号 CN 105400131 A

C08K 13/04(2006.01)

(43)申请公布日 2016.03.16

C08K 7/10(2006.01)

(73)专利权人 盐城市科恒达材料有限公司

C08K 3/22(2006.01)

地址 224014 江苏省盐城市盐都区盐龙街  
道华锐中路9号盐城高新技术创业园  
D1楼四层404室(D)

C08K 5/14(2006.01)

H01B 7/295(2006.01)

H01B 7/28(2006.01)

H01B 7/18(2006.01)

(72)发明人 唐成兵

审查员 刘振濮

(74)专利代理机构 南京禾易知识产权代理有限公司 32320

代理人 仇波

(51)Int. Cl.

C08L 61/16(2006.01)

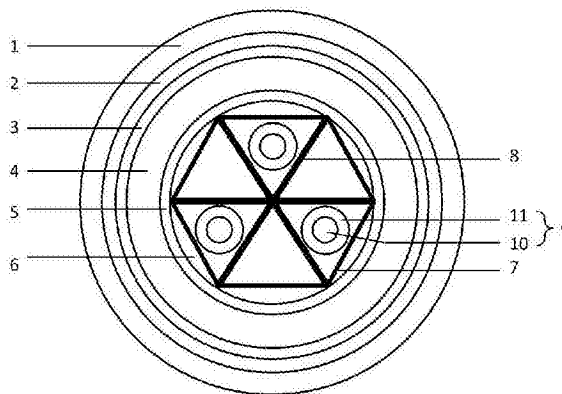
权利要求书1页 说明书7页 附图2页

(54)发明名称

一种特种电缆用复合材料、其制备方法及特种电缆

(57)摘要

一种特种电缆用复合材料、其制备方法及特种电缆,其中,该特种电缆用复合材料由以下成分构成:聚醚醚酮、聚乙烯、聚酰亚胺按比例混合作为基体材料,采用乙烯-乙酸乙烯共聚物改性地聚物、三氧化铝、氧化镁经偶联剂处理后作为阻燃添加剂,采用过氧化二异丙苯作为交联催化剂,采用氮化硅晶须作为增强剂,通过熔融共混形成复合材料,其具有较好的耐高温性质和改善的阻燃效果,能够实现恶劣工况下的性能稳定性不降低。同时,将该特种电缆用复合材料用于制备特种电缆的外护套,提高了特种电缆的耐用性、耐火性和稳定性。



1. 一种特种电缆用复合材料,其特征在于,包含以下成分,按重量份数计:

聚醚醚酮	45-65
聚乙烯	15-30
聚酰亚胺	10-20
乙烯-乙酸乙烯共聚物改性地聚物	4-8
氮化硅晶须	2-5
三氧化钼	0.5-2.5
氧化镁	1-20
偶联剂	0.1-1.5
过氧化二异丙苯	0.3-0.8。

2. 根据权利要求1所述的特种电缆用复合材料,其特征在于,所述三氧化钼平均粒径为30-200nm。

3. 一种如权利要求1-2任一项所述的特种电缆用复合材料的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

S1. 乙烯-乙酸乙烯共聚物改性地聚物的制备

(1) 按质量百分比配置原料混合物,偏高岭土:氢氧化钠:水玻璃:水=100:(10~20):(100~120):(500~2000);将原料混合物在50~70℃下保温1~3小时,喷雾干燥形成地聚物粉体;

(2) 将地聚物粉体、硅烷偶联剂、乙烯-乙酸乙烯共聚物按质量比:100:(0.5~1.5):(15~35)于80~90℃下熔融混炼10~20min,形成乙烯-乙酸乙烯共聚物改性地聚物;

S2. 无机填料改性

将氮化硅晶须、三氧化钼、氧化镁、偶联剂按比例混合形成混合物,将所得混合物与异丙醇按质量比1:2混合后进行超声处理10~50min,经抽滤、水洗、干燥获得改性后的无机填料;

S3. 特种电缆用复合材料的制备

将聚醚醚酮、聚乙烯、聚酰亚胺、乙烯-乙酸乙烯共聚物改性地聚物、过氧化二异丙苯、改性后的无机填料按比例在高速混合机中混合均匀,经双螺杆挤出机熔融共混挤出,经切粒机造粒获得特种电缆用复合材料。

4. 一种特种电缆,其特征在于,包括由外向内依次形成的外护套、沥青层、铠装层、绝缘层、屏蔽层及电缆芯线容置腔,所述电缆芯线容置腔内设置有正多边形支撑架,所述正多边形支撑架沿电缆长度方向间隔布置,所述正多边形支撑架自中心向顶角形成加强筋,电缆芯线通过穿过正多边形支撑架各加强筋之间的空间进行布置,所述外护套由权利要求1-2任一项所述的特种电缆用复合材料制成。

## 一种特种电缆用复合材料、其制备方法及其特种电缆

### 技术领域

[0001] 本发明属于电力电缆领域,特别涉及一种特种电缆用复合材料、其制备方法以及应用其制备的特种电缆。

### 背景技术

[0002] 随着电力电缆应用的范围越来越广,不同使用环境有不同要求,如,耐高温、耐低温、耐油、抗撕裂、阻燃、防动物破坏等。特别是在使用条件特殊、应用环境复杂的情况下,特种电缆的需求日显突出,对电缆的可靠性、耐用性提出了更高的要求。

[0003] 常见的特种电缆有:防火电缆、发热电缆、环保电缆等等。现有技术中,根据特种电缆的需求,往往采用新结构、新材料、新工艺制备形成适合需求的特种电缆。随着技术的发展,在材料领域,传统的电缆材料,例如,聚乙烯、聚丙烯、聚氯乙烯、硅橡胶、氟塑料等等,已经难以满足现实的需要,例如,传统含卤族阻燃剂的阻燃电缆料的燃烧时会产生大量烟雾和氯化氢气体,致使人员撤离和灭火工作难以展开,造成人员伤亡和财产损失,电缆燃烧产生的烟雾和氯化氢气体同时也是对环境造成巨大污染。对阻燃电缆在受热和燃烧情况产生的烟雾量,国际电工委员会 IEC61034 规定了电缆燃烧烟密度测定方法,中国市场要求燃烧产生烟雾的最小透光率不得低于 30%,IEC60754-1 中同样规定了阻燃电缆燃烧所释放出的氯化氢气体量应不大于 100mg/g。

[0004] 随着技术的发展,国内对特种电缆用材料也有广泛的研究,并提出了相应的解决方案。其中最主要的解决方法集中在对传统材料的复合改性上。例如,专利CN103865203提供了一种改进PVC绝缘材料绝缘性能的配方,在PVC树脂中加入表面使用氧化钡处理的氢氧化镁等,提高了绝缘性能。但其始终还是一种含卤的材料,并未从根本上弃用含卤材料。又如,专利CN104086716A公开了一种耐高温特种电缆用改性聚乙烯护套料,通过将茂金属线性低密度聚乙烯、聚苯乙烯、PEEK共混形成新的耐高温特种电缆材料,提高了耐磨、耐冲击、耐撕裂、防辐射等性能。上述聚合物之间形成均匀共混较难,对制备工艺要求较为复杂,并且其添加的助剂较多,无疑增加了产品成本,降低了电缆的可靠性。同样的,CN104292601A提供了一种耐油低烟无卤阻燃电缆料,通过乙烯-醋酸乙烯酯共聚物、低密度聚乙烯、硫化硅橡胶、聚酰胺等的混合,提高了传统聚烯烃共混料的性能。

[0005] 可见,为克服现有技术中的诸多缺陷,亟需一种耐高温、阻燃、屏蔽性能好的可靠性高的特种电缆用复合材料替代传统的电缆材料。

### 发明内容

[0006] 本发明旨在解决但不限于如下技术问题:提高特种电缆用复合材料的耐高温性质、改善阻燃效果,提高屏蔽性能,提高特种电缆的耐用性和可靠性,确保恶劣工况下的性能稳定性不降低。

[0007] 为解决上述技术问题,本发明首先提供了一种特种电缆用复合材料,包含以下成分,按重量份数计:

[0008]	聚醚醚酮	45-65
[0009]	聚乙烯	15-30
[0010]	聚酰亚胺	10-20
[0011]	乙烯-乙酸乙烯共聚物改性地聚物	4-8
[0012]	氮化硅晶须	2-5
[0013]	三氧化钼	0.5-2.5
[0014]	氧化镁	1-20
[0015]	偶联剂	0.1-1.5
[0016]	过氧化二异丙苯	0.3-0.8。

[0017] 为使耐热、防火、耐低温、抗冲击性能提高,本发明将高性能的工程用聚醚醚酮、聚乙烯和聚酰亚胺按比例进行复合并进行相应的改性能够大幅度提升其作为特种电缆用复合材料的性能。特别的,采用了乙烯-乙酸乙烯共聚物对地聚物进行了改性,将其作为添加剂加入,有效的提高了防火性能和耐磨性能。需要指出的是,地聚物即地质聚合物,两种表达在本领域中均为常规的表达,并无其他特殊含义,以为本领域广泛研究且认可的名称。此外,引入了过氧化二异丙苯,作为引发剂,对聚乙烯的交联尤为有效,因此,上述物料混合过程中并非简单的物理混合,而是伴随了相当程度的化学交联过程,而该交联过程并不限于聚乙烯链之间的交联,而应更广泛的理解为上述原料中可能发生的任意反应。

[0018] 可选的,采用的三氧化钼平均粒径为30-200nm,三氧化钼在材料一旦燃烧的情况下,对烟气的形成具有有效的抑制作用,而对其粒径进行调整,不但关系到其对烟气的抑制效果,同时,发明人也发现,对材料成型后的机械性能亦有影响。

[0019] 氧化镁作为耐火填料,已经被广泛应用到特种电缆用复合材料中,然而,采用梯度粒径填料的方式改善氧化镁颗粒在复合材料中的分布和对基体的力学性能的影响却未被现有技术所公开或启示,发明人发现采用两种粒径分布的氧化镁进行合适的配比,对基体材料的机械品质有所提高,同时耐火性能并不会有所影响,优选地,采用如下配比的氧化镁作为填料:

[0020] 50nm≤平均粒径≤300nm的氧化镁 20~40wt%

[0021] 300nm<平均粒径≤1000nm的氧化镁 60~80wt%。

[0022] 为提高无机填料在聚合物基体中的相容性,采用偶联剂作为增容助剂,所述偶联剂优选为硅烷偶联剂和钛酸酯偶联剂的混合物,按质量比,硅烷偶联剂:钛酸酯偶联剂=1~5:1。

[0023] 为提高地聚物的综合耐火性能,且防止其在加工过程中形成团聚点,本发明采用的乙烯-乙酸乙烯共聚物改性地聚物由以下方法制备:

[0024] (1)按质量百分比配置原料混合物,偏高岭土:氢氧化钠:水玻璃:水=100 : (10~20) : (100~120) : (500~2000);将原料混合物在50~70℃下保温5~20小时,喷雾干燥形成地聚物粉体;

[0025] (2)将地聚物粉体、硅烷偶联剂、乙烯-乙酸乙烯共聚物按质量比:100 : (0.5~1.5) : (15~35)于80~90℃下熔融混炼10~20min,形成乙烯-乙酸乙烯共聚物改性地聚物。

[0026] 其次,本发明提供了一种特种电缆用复合材料的制备方法,该复合材料的成分为:

[0027] 按重量份数计:

[0028]	聚醚醚酮	45-65
[0029]	聚乙烯	15-30
[0030]	聚酰亚胺	10-20
[0031]	乙烯-乙酸乙烯共聚物改性地聚物	4-8
[0032]	氮化硅晶须	2-5
[0033]	三氧化钼	0.5-2.5
[0034]	氧化镁	1-20
[0035]	偶联剂	0.1-1.5
[0036]	过氧化二异丙苯	0.3-0.8。

[0037] 其中,氧化镁、三氧化钼的尺寸和用料,以及偶联剂的选用,可以参见上述内容进行选择。

[0038] 具体包括以下步骤:

[0039] S1. 乙烯-乙酸乙烯共聚物改性地聚物的制备

[0040] (1)按质量百分比配置原料混合物,偏高岭土:氢氧化钠:水玻璃:水=100 : (10~20) : (100~120) : (500~2000);将原料混合物在50~70℃下保温1~3小时,喷雾干燥形成地聚物粉体;

[0041] (2)将地聚物粉体、硅烷偶联剂、乙烯-乙酸乙烯共聚物按质量比:100 : (0.5~1.5) : (15~35)于80~90℃下熔融混炼10~20min,形成乙烯-乙酸乙烯共聚物改性地聚物;

[0042] S2. 无机填料改性

[0043] 将氮化硅晶须、三氧化钼、氧化镁、偶联剂按比例混合形成混合物,将所得混合物与异丙醇按质量比1:2混合后进行超声处理10~50min,经抽滤、水洗、干燥获得改性后的无机填料;

[0044] S3. 特种电缆用复合材料的制备

[0045] 将聚醚醚酮、聚乙烯、聚酰亚胺、乙烯-乙酸乙烯共聚物改性地聚物、过氧化二异丙苯、改性后的无机填料按比例在高速混合机中混合均匀,经双螺杆挤出机熔融共混挤出,经切粒机造粒获得特种电缆用复合材料。

[0046] 为提高成料均匀性,熔融共混挤出温度为190~260℃,螺杆转速为150~200rpm。

[0047] 再次,本发明还提供了一种特种电缆,包括由外向内依次形成的外护套、沥青层、铠装层、绝缘层、屏蔽层及电缆芯线容置腔,所述电缆芯线容置腔内设置有正多边形支撑架,所述正多边形支撑架沿电缆长度方向间隔布置,所述正多边形支撑架自中心向顶角形成加强筋,电缆芯线通过穿过正多边形支撑架各加强筋之间的空间进行布置,所述外护套由上述提供的特种电缆用复合材料制成。

[0048] 根据生产需要,所述正多边形为正六边形或正八边形,但不限于这两种选择,需要指出的是,加强筋的设置,并不必然是所有中心向顶角均形成加强筋,可根据实际抗压强度的要求进行合理设置。

[0049] 通常情况下,所述电缆芯线包括金属导线及包覆绝缘层;所述电缆芯线容置腔还填充有轻质耐火纤维填料以提高抗压、抗拉伸强度和耐火性能,轻质耐火纤维的选用不做特别限定,可采用本领域常用的为本领域技术人员知悉的任意材料。

[0050] 本发明相比于现有技术的有益效果在于:本发明提供的特种电缆用复合材料采用

了,高性能的工程用聚醚醚酮、聚乙烯和聚酰亚胺复合材料,并进行相应的改性能够大幅度提升其作为特种电缆用复合材料的性能。从检测结果上看,其耐热、抗老化性能明显提高:最大拉伸强度达22.6Mpa,断裂伸长率最大超过500%,老化处理后,拉伸强度变化率平均在-11.4%左右,断裂伸长率平均变化率约为15.35%。改性地聚物与三氧化钼和氧化镁协同作用,在保证复合材料机械性能的同时,提高了复合材料的耐火性能,经检测,所制备材料的烟密度均小于30Dm,氧指数均大于30。可见,该复合材料具有较好的耐高温性质、改善的阻燃效果,能够实现恶劣工况下的性能稳定性不降低。

### 附图说明

[0051] 图1为实施例2-1中特种电缆的结构示意图。

[0052] 图2为实施例2-2中特种电缆的结构示意图。

### 具体实施方式

[0053] 为使本发明的技术方案及其技术效果更加清楚、明确,下面实施例和对比例对本发明具体实施方式做进一步详述。应当理解,下述具体实施方式仅是本发明技术方案的较佳实施方式,并不用于限定本发明。

[0054] (一)相关原料的准备

[0055] 乙烯-乙酸乙烯共聚物改性地聚物的制备,采用如下方法进行:

[0056] (1)按质量百分比配置原料混合物,偏高岭土:氢氧化钠:水玻璃:水=100 : 10 : 110 :1500;将原料混合物在60℃下保温1小时,喷雾干燥形成地聚物粉体;

[0057] (2)将地聚物粉体、硅烷偶联剂、乙烯-乙酸乙烯共聚物按质量比:100 : 1.5 : 25于80℃下熔融混炼15min,形成乙烯-乙酸乙烯共聚物改性地聚物,作为以下实施例中所用的原料。

[0058] (二)特种电缆用复合材料的制备

[0059] 实施例1-1

[0060] 按下述比例准备原料(按重量份数计):

[0061]	聚醚醚酮	65
[0062]	聚乙烯	20
[0063]	聚酰亚胺	20
[0064]	乙烯-乙酸乙烯共聚物改性地聚物	8
[0065]	氮化硅晶须	4
[0066]	三氧化钼	1.5
[0067]	氧化镁	15
[0068]	偶联剂	1.2
[0069]	过氧化二异丙苯	0.6。

[0070] 其中,三氧化钼平均粒径选用100nm,氧化镁选用20wt%的平均粒径为150nm的氧化镁和80wt%的平均粒径为500nm的氧化镁的混合物,偶联剂选用硅烷偶联剂:钛酸酯偶联剂=2:1。

[0071] (1)将氮化硅晶须、三氧化钼、氧化镁、偶联剂按比例混合形成混合物,将所得混合

物与异丙醇按质量比1:2混合后进行超声处理30min,经抽滤、水洗、干燥获得改性后的无机填料;

[0072] (2)将聚醚醚酮、聚乙烯、聚酰亚胺、乙烯-乙酸乙烯共聚物改性地聚物、过氧化二异丙苯、改性后的无机填料按比例在高速混合机中混合均匀,经双螺杆挤出机熔融共混挤出,熔融共混挤出温度为260℃,螺杆转速为150rpm,经切粒机造粒获得特种电缆用复合材料,记为样品1-1。

[0073] 实施例1-2

[0074] 相比于实施例1-1,仅对原料配比进行如下调整:

[0075] 按重量份数计:

[0076]	聚醚醚酮	45
[0077]	聚乙烯	30
[0078]	聚酰亚胺	10
[0079]	乙烯-乙酸乙烯共聚物改性地聚物	8
[0080]	氮化硅晶须	5
[0081]	三氧化钼	1.5
[0082]	氧化镁	15
[0083]	偶联剂	1.3
[0084]	过氧化二异丙苯	0.8。

[0085] 其中,三氧化钼平均粒径选用100nm,氧化镁选用20wt%的平均粒径为150nm的氧化镁和80wt%的平均粒径为500nm的氧化镁的混合物,偶联剂选用硅烷偶联剂:钛酸酯偶联剂=2:1。

[0086] 经制备形成的特种电缆用复合材料,记为样品1-2。

[0087] 实施例1-3

[0088] 相比于实施例1-1,仅对原料配比进行如下调整:

[0089] 按重量份数计:

[0090]	聚醚醚酮	55
[0091]	聚乙烯	15
[0092]	聚酰亚胺	15
[0093]	乙烯-乙酸乙烯共聚物改性地聚物	8
[0094]	氮化硅晶须	2
[0095]	三氧化钼	2.5
[0096]	氧化镁	10
[0097]	偶联剂	0.8
[0098]	过氧化二异丙苯	0.4。

[0099] 其中,三氧化钼平均粒径选用150nm,氧化镁选用40wt%的平均粒径为250nm的氧化镁和60wt%的平均粒径为800nm的氧化镁的混合物,偶联剂选用硅烷偶联剂:钛酸酯偶联剂=2:1。

[0100] 经制备形成的特种电缆用复合材料,记为样品1-3。

[0101] 实施例1-4

- [0102] 相比于实施例1-1,仅对原料配比进行如下调整:
- |        |                 |      |
|--------|-----------------|------|
| [0103] | 聚醚醚酮            | 65   |
| [0104] | 聚乙烯             | 20   |
| [0105] | 聚酰亚胺            | 20   |
| [0106] | 乙烯-乙酸乙烯共聚物改性地聚物 | 8    |
| [0107] | 氮化硅晶须           | 4    |
| [0108] | 三氧化钼            | 1.5  |
| [0109] | 氧化镁             | 15   |
| [0110] | 偶联剂             | 1.2  |
| [0111] | 过氧化二异丙苯         | 0.6。 |
- [0112] 其中,三氧化钼平均粒径选用100nm,氧化镁选用平均粒径为200nm的氧化镁,偶联剂选用硅烷偶联剂:钛酸酯偶联剂=2:1。
- [0113] 经制备形成的特种电缆用复合材料,记为样品1-4。
- [0114] 实施例1-5
- [0115] 相比于实施例1-1,仅对原料配比进行如下调整:
- |        |                 |      |
|--------|-----------------|------|
| [0116] | 聚醚醚酮            | 65   |
| [0117] | 聚乙烯             | 20   |
| [0118] | 聚酰亚胺            | 20   |
| [0119] | 乙烯-乙酸乙烯共聚物改性地聚物 | 8    |
| [0120] | 氮化硅晶须           | 4    |
| [0121] | 三氧化钼            | 1.5  |
| [0122] | 氧化镁             | 15   |
| [0123] | 偶联剂             | 1.2  |
| [0124] | 过氧化二异丙苯         | 0.6。 |
- [0125] 其中,三氧化钼平均粒径选用100nm,氧化镁选用平均粒径为600nm的氧化镁,偶联剂选用硅烷偶联剂:钛酸酯偶联剂=2:1。
- [0126] 经制备形成的特种电缆用复合材料,记为样品1-5。
- [0127] 实施例1-6
- [0128] 相比于实施例1-1,仅对原料配比进行如下调整:
- |        |                 |      |
|--------|-----------------|------|
| [0129] | 聚醚醚酮            | 65   |
| [0130] | 聚乙烯             | 20   |
| [0131] | 聚酰亚胺            | 20   |
| [0132] | 乙烯-乙酸乙烯共聚物改性地聚物 | 4    |
| [0133] | 氮化硅晶须           | 4    |
| [0134] | 三氧化钼            | 1.5  |
| [0135] | 氧化镁             | 15   |
| [0136] | 偶联剂             | 1.2  |
| [0137] | 过氧化二异丙苯         | 0.6。 |
- [0138] 其中,三氧化钼平均粒径选用100nm,氧化镁选用20wt%的平均粒径为150nm的氧化



镁和80wt%的平均粒径为500nm的氧化镁的混合物,偶联剂选用硅烷偶联剂:钛酸酯偶联剂=2:1。

[0139] 经制备形成的特种电缆用复合材料,记为样品1-6。

[0140] (三)特种电缆用复合材料的性能测试

[0141] 按照GB/T2951.11-2008的相关要求及阻燃电缆烟密度的相关测试方法对样品1-1至样品1-6进行相关测试,测试结果见表1。

[0142] 表1. 样品性能测试结果数据表

[0143]

样品	1-1	1-2	1-3	1-4	1-5	1-6
拉伸强度/Mpa	22.6	20.8	20.2	21.0	20.5	22.4
断裂伸长率/%	537	497	489	518	507	548
老化后拉伸强度变化率/%	-7.8	-13.6	-12.8	-11.6	-12.1	-10.6
老化后断裂伸长率变化率/%	12.3	15.4	16.5	14.9	17.3	15.7
烟密度/Dm	14	15	14	23	21	26
氧指数/%	57	43	43	45	48	39

[0144] 由表1可以看出,本发明提供的特种电缆用复合材料最大拉伸强度达22.6Mpa,断裂伸长率最大超过500%,老化处理后,拉伸强度变化率平均在-11.4%左右,断裂伸长率平均变化率约为15.35%,烟密度均小于30Dm,氧指数均大于30。从上述指标可知,上述材料具有较好的耐高温性质、改善的阻燃效果,能够实现恶劣工况下的性能稳定性不降低。

[0145] (四)特种电缆的制造

[0146] 实施例2-1

[0147] 参照图1,本实施例提供了一种特种电缆,包括由外向内依次形成的外护套1、沥青层2、铠装层3、绝缘层4、屏蔽层5及电缆芯线容置腔6,所述电缆芯线容置腔6内设置有正六边形支撑架7,所述正六边形支撑架7沿电缆长度方向间隔布置,所述正六边形支撑架7自中心向顶角形成加强筋8,电缆芯线9通过穿过正六边形支撑架7各加强筋之间的空间进行布置,本实施例中使用了三条,所述外护套1由上述实施例1-1提供的特种电缆用复合材料制成。所述电缆芯线9包括金属导线10及包覆绝缘层11;所述电缆芯线容置腔还填充有轻质耐火纤维填料以提高抗压、抗拉伸强度和耐火性能。

[0148] 实施例2-2

[0149] 参照图2,与实施例2-1不同的是,本实施例中采用正八边形支撑架替代正六边形支撑架。

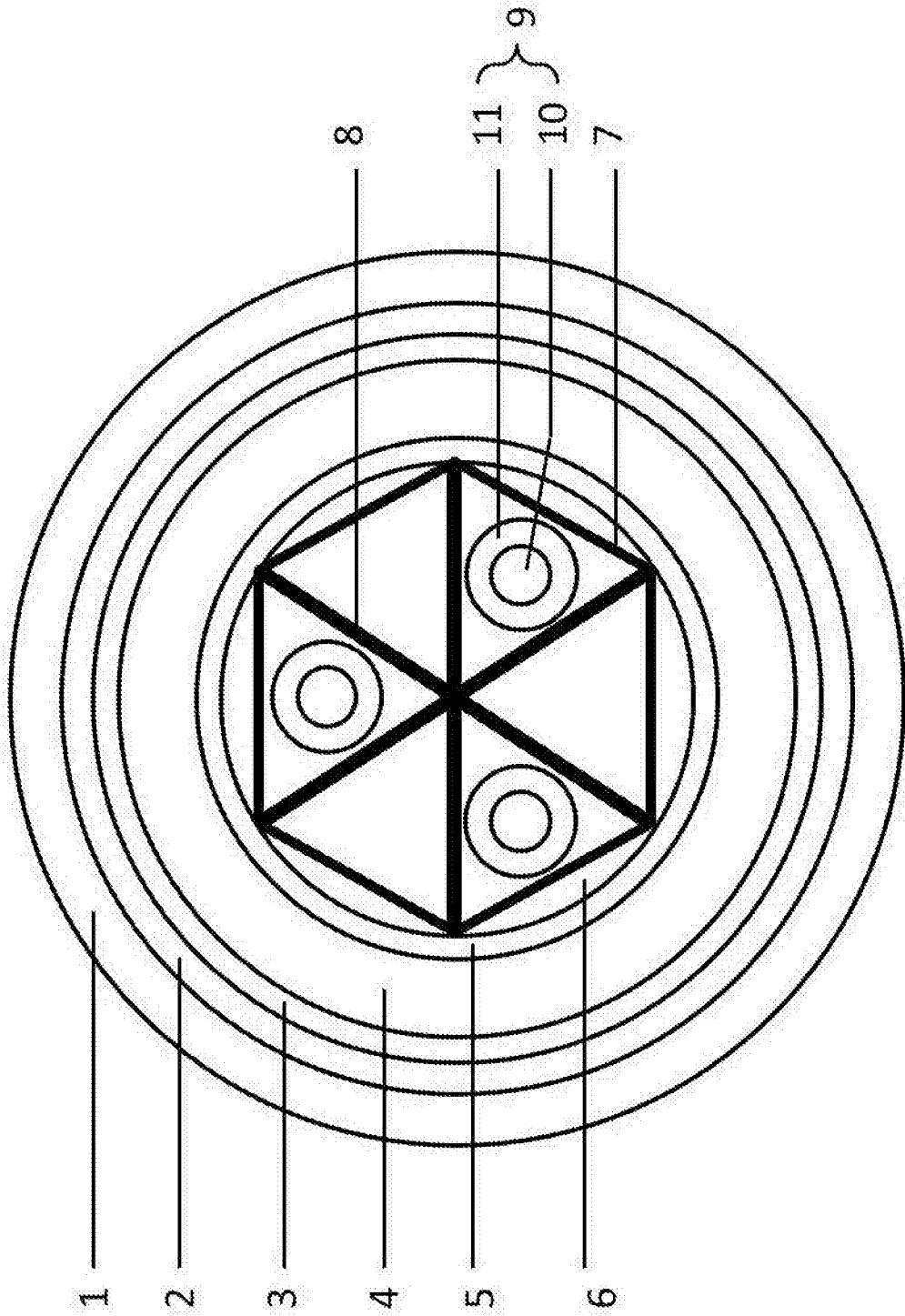


图1

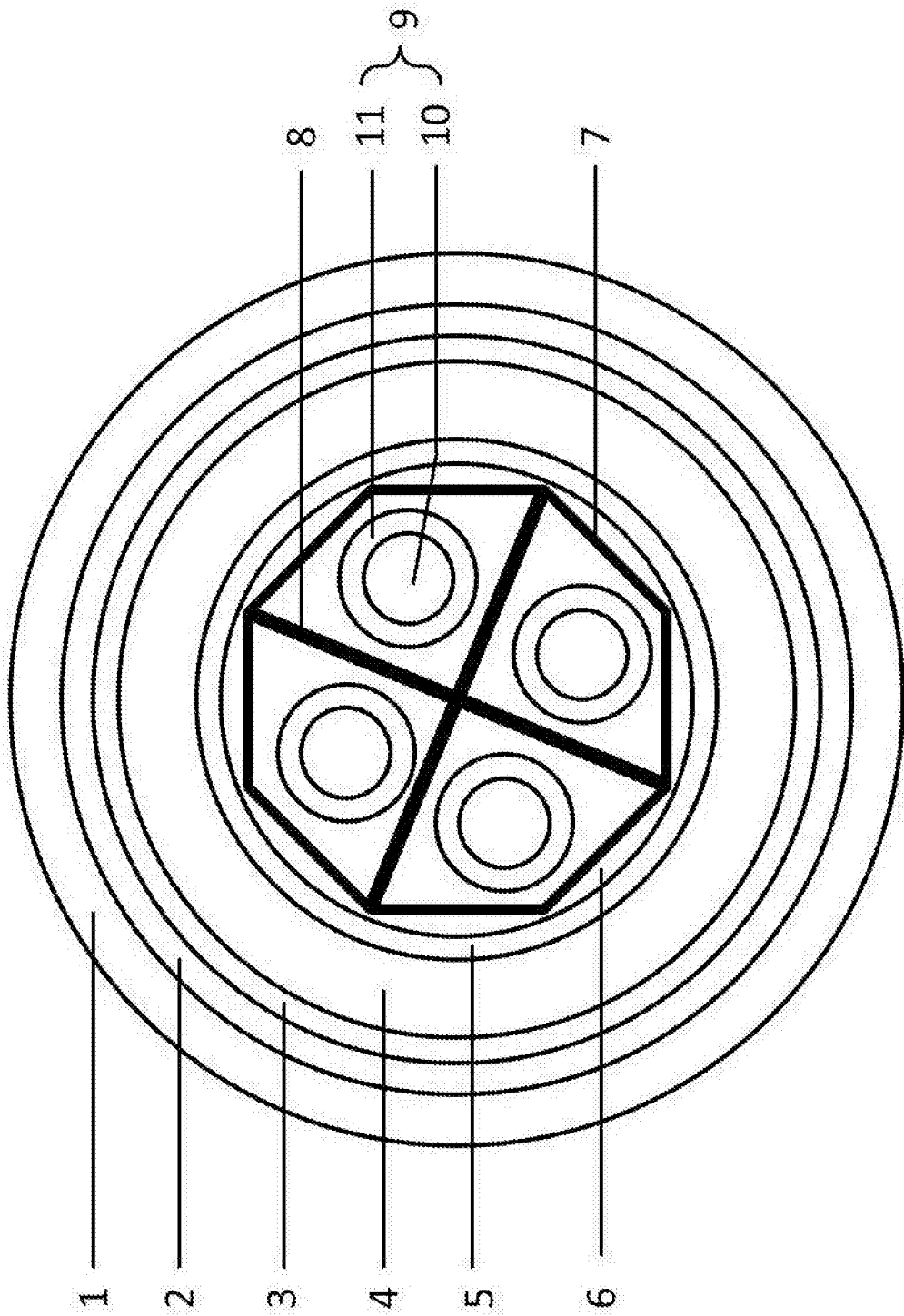


图2