

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局



(10) 国际公布号

WO 2022/100391 A1

(43) 国际公布日

2022 年 5 月 19 日 (19.05.2022)

(51) 国际专利分类号:

G01N 25/20 (2006.01)

G01N 17/00 (2006.01)

(21) 国际申请号:

PCT/CN2021/125231

(22) 国际申请日:

2021 年 10 月 21 日 (21.10.2021)

(25) 申请语言:

中文

(26) 公布语言:

中文

(30) 优先权:

202011250164.1

2020 年 11 月 11 日 (11.11.2020) CN

(71) 申请人: 南方电网科学研究所有限公司(ELECTRIC POWER RESEARCH INSTITUTE, CHINA SOUTHERN POWER GRID) [CN/CN]; 中国广东省广州市萝岗区科学城科翔路 11 号 J1 栋 3、4、5 楼及 J3 栋 3 楼, Guangdong 510663 (CN)。深圳供电局有限公司(SHENZHEN POWER SUPPLY CO., LTD.) [CN/CN]; 中国广东省深圳

市罗湖区深南东路 4020 号电力调度通信大楼, Guangdong 518001 (CN)。

(72) 发明人: 黎小林(LI, Xiaolin); 中国广东省广州市萝岗区科学城科翔路 11 号 J1 栋 3、4、5 楼及 J3 栋 3 楼, Guangdong 510663 (CN)。傅明利(FU, Mingli); 中国广东省广州市萝岗区科学城科翔路 11 号 J1 栋 3、4、5 楼及 J3 栋 3 楼, Guangdong 510663 (CN)。侯帅(HOU, Shuai); 中国广东省广州市萝岗区科学城科翔路 11 号 J1 栋 3、4、5 楼及 J3 栋 3 楼, Guangdong 510663 (CN)。惠宝军(HUI, Baojun); 中国广东省广州市萝岗区科学城科翔路 11 号 J1 栋 3、4、5 楼及 J3 栋 3 楼, Guangdong 510663 (CN)。朱闻博(ZHU, Wenbo); 中国广东省广州市萝岗区科学城科翔路 11 号 J1 栋 3、4、5 楼及 J3 栋 3 楼, Guangdong 510663 (CN)。伍国兴(WU, Guoxing); 中国广东省广州市萝岗区科学城

(54) Title: METHOD FOR DETECTING SERVICE LIFE OF PRE-CROSSLINKED MATERIAL FOR HIGH-VOLTAGE ALTERNATING-CURRENT CABLE INSULATION

(54) 发明名称: 一种高压交流电缆绝缘用预交联料存储寿命检测方法

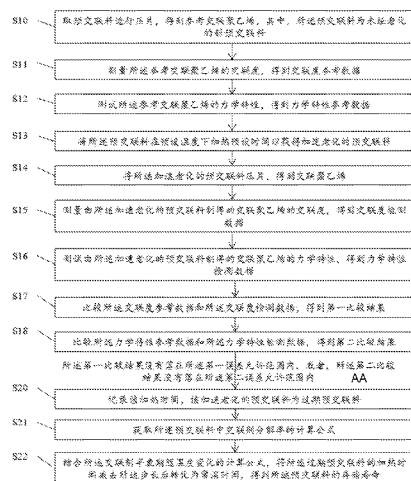


图 1

S10 Take a pre-crosslinked material, and carry out tabletting to obtain a reference cross-linked polyethylene, the pre-crosslinked material being an unused new pre-linked material
S11 Measure the cross-linking degree of the reference cross-linked polyethylene to obtain cross-linking degree reference data
S12 Test mechanical properties of the reference cross-linked polyethylene to obtain mechanical property reference data
S13 Heat the pre-crosslinked material at a preset temperature for a preset duration to obtain a pre-crosslinked material that undergoes accelerated aging
S14 Carry out tabletting on the pre-crosslinked material that undergoes accelerated aging to obtain a crosslinked polyethylene
S15 Measure the cross-linking degree of the crosslinked polyethylene prepared from the pre-crosslinked material that undergoes accelerated aging to obtain cross-linking degree detection data
S16 Test mechanical properties of the crosslinked polyethylene prepared from the pre-crosslinked material that undergoes accelerated aging to obtain mechanical property detection data
S17 Compare the cross-linking degree reference data with the cross-linking degree detection data to obtain a first comparison result
S18 Compare the mechanical property reference data with the mechanical property detection data to obtain a second comparison result
S19 Prolong a preset heating duration according to a preset step length
S20 Record the heating duration, the pre-crosslinked material that undergoes accelerated aging being an expired pre-crosslinked material
S21 Obtain a calculation formula of a decomposition rate of a cross-linking agent in the pre-crosslinked material
S22 In combination with a calculation formula of the change of a half-life period of the cross-linking agent along with the temperature, subtract the step length from the heating duration of the expired pre-crosslinked material and then convert into the normal-temperature duration, and obtain the storage life of the pre-crosslinked material
AA The first comparison result does not fall within the first error allowable range, or the second comparison result does not fall within the second error allowable range
BB When the first comparison result falls within a first error allowable range, and the second comparison result falls within a second error allowable range

(57) Abstract: A method for detecting service life of a pre-crosslinked material for high-voltage alternating-current cable insulation, comprising: taking a new pre-crosslinked material and carrying out tabletting to obtain a crosslinked polyethylene, measuring the cross-linking degree, mechanical properties and dielectric properties of the crosslinked polyethylene, and taking the measurement results as reference values; carrying out heating for accelerated aging of the pre-crosslinked material, measuring the crosslinking degree, mechanical properties and dielectric properties of a crosslinked polyethylene obtained by tabletting of the pre-crosslinked material that undergoes accelerated aging, and comparing the measurement results with the reference values; when the results fall within an error allowable range, prolonging a heating duration according to a preset step length until the results does not completely fall within the error allowable range; according to a calculation formula of a decomposition rate of a cross-linking agent and a calculation formula of

科翔路11号J1栋3、4、5楼及J3栋3楼, Guangdong 510663 (CN)。 谢宏(XIE, Hong); 中国广东省广州市萝岗区科学城科翔路11号J1栋3、4、5楼及J3栋3楼, Guangdong 510663 (CN)。 陈潇(CHEN, Xiao); 中国广东省广州市萝岗区科学城科翔路11号J1栋3、4、5楼及J3栋3楼, Guangdong 510663 (CN)。 徐曙(XU, Shu); 中国广东省广州市萝岗区科学城科翔路11号J1栋3、4、5楼及J3栋3楼, Guangdong 510663 (CN)。 冯宾(FENG, Bin); 中国广东省广州市萝岗区科学城科翔路11号J1栋3、4、5楼及J3栋3楼, Guangdong 510663 (CN)。 张逸凡(ZHANG, Yifan); 中国广东省广州市萝岗区科学城科翔路11号J1栋3、4、5楼及J3栋3楼, Guangdong 510663 (CN)。

(74) 代理人: 广州华进联合专利商标代理有限公司 (ADVANCE CHINA IP LAW OFFICE); 中国广东省广州市天河区珠江东路6号4501房 (部位: 自编01-03和08-12单元) (仅限办公用途), Guangdong 510623 (CN)。

(81) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW。

(84) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

本国际公布:

— 包括国际检索报告(条约第21条(3))。

the change of a half-life period along with the temperature, subtracting the step length from the heating duration and then converting into a normal-temperature duration, and obtaining the storage life of the pre-crosslinked material; and carrying out heating for accelerated aging of the pre-crosslinked material, taking the crosslinking degree, mechanical properties and dielectric properties as activity standards, and calculating the storage life of the pre-crosslinked material according to the decomposition rate and the half-life period of the crosslinking agent.

(57) 摘要: 一种高压交流电缆绝缘用预交联料存储寿命检测方法, 包括: 取新预交联料压片得交联聚乙烯, 测量其交联度、力学特性及介电性能, 将测量结果作为参考值; 通过加热加速老化预交联料, 并测量加速老化后的预交联料压片得的交联聚乙烯的交联度、力学特性及介电性能, 将该测量结果与参考值对比, 当结果落在误差允许范围内时, 根据预设步长加长加热时间, 直到结果不全落在误差允许范围内; 根据交联剂分解率计算公式与半衰期随温度变化计算公式, 将加热时间减去步长后转化为常温时间, 得到预交联料存储寿命, 通过加热加速老化预交联料, 取交联度、力学特性及介电性能作为活性标准, 根据交联剂分解率和半衰期计算得预交联料存储寿命。

一种高压交流电缆绝缘用预交联料存储寿命检测方法

技术领域

本发明涉及高压交流电缆绝缘料性能测试领域，尤其涉及一种高压交流电缆绝缘用预交联料存储寿命检测方法。

背景技术

高压交流电缆的绝缘层是以交联聚乙烯作为主绝缘材料，实现聚乙烯交联使用最广泛的方法为化学交联法，其原理为借助过氧化物交联剂受热分解产生的游离自由基将线性结构的聚乙烯交联为具有网状结构的交联聚乙烯，交联挤出的材料是交联聚乙烯预交联料。预交联料的生产工艺为在 130-250℃的混炼温度下向聚乙烯中加入质量分数为 0.2%的抗氧剂，在螺杆混炼机内混炼均匀后再在 110-120℃下的混炼温度下加入质量分数为 2%的交联剂，通常为过氧化二异丙苯（Dicumyl Peroxide, DCP），混炼均匀后再经螺杆挤出机挤出并切粒，经振动筛脱水后形成预交联料成品。

交联剂 DCP 是强氧化剂，在预交联粒投入电缆制造环节之前的存储过程中，会有一定量的 DCP 自发分解掉，导致预交联料中的 DCP 含量下降。在预交联料的正式交联挤出中，DCP 是交联反应的引发剂，对交联反应的效率及最终产品的交联密度有显著影响，所以存储时间不同的预交联料会由于 DCP 含量的不同存在活性上的差异，直接影响到成品电缆绝缘层的性能。

因此，预交联料的活性及存储寿命对电缆绝缘层的性能至关重要。但目前还没有成熟的检测方法来对高压交流电缆绝缘用预交联料的活性和存储寿命做出判断，也没有对预交联料进行加速老化试验所需老化时间及温度的确定方法。

发明内容

本发明实施例提供一种高压交流电缆绝缘用预交联料存储寿命检测方法，

能确定对预交联料进行加速老化试验所需老化时间及温度，以及对高压交流电缆绝缘用预交联料的存储寿命做出检测。

本发明一实施例提供一种高压交流电缆绝缘用预交联料存储寿命检测方法，包括：

取预交联料进行压片，得到参考交联聚乙烯，其中，所述预交联料为未经老化的新预交联料；

测量所述参考交联聚乙烯的交联度，得到交联度参考数据；

测试所述参考交联聚乙烯的力学特性，得到力学特性参考数据；

将所述预交联料在预设温度下加热预设时间以获得加速老化的预交联料；

将所述加速老化的预交联料压片，得到交联聚乙烯；

测量由所述加速老化的预交联料制得的交联聚乙烯的交联度，得到交联度检测数据；

测试由所述加速老化的预交联料制得的交联聚乙烯的力学特性，得到力学特性检测数据；

比较所述交联度参考数据和所述交联度检测数据，得到第一比较结果；

比较所述力学特性参考数据和所述力学特性检测数据，得到第二比较结果；

当所述第一比较结果落在第一误差允许范围内，并且所述第二比较结果落在第二误差允许范围内时，根据预设的步长延长加热的预设时间，重新测试得所述交联度检测数据和所述力学特性检测数据，并与所述交联度参考数据和所述交联度检测数据进行比较，直到所述第一比较结果没有落在所述第一误差允许范围内，或者，所述第二比较结果没有落在所述第二误差允许范围内；

当所述第一比较结果没有落在所述第一误差允许范围内，或者，所述第二比较结果没有落在所述第二误差允许范围内时，记录该加热时间，该加速老化的预交联料为过期预交联料；

获取基于预交联料中交联剂分解率的计算公式：

$$X = 1 - e^{-\frac{t \ln 2}{\tau}},$$

其中， τ 为在温度 T 下交联剂的半衰期， t 为交联剂保存在温度 T 中经过的时间；

结合所述交联剂半衰期随温度变化的计算公式，将所述过期预交联料的加热时间减去所述步长后转化为常温时间，得到所述预交联料的存储寿命。

进一步的，测量所述参考交联聚乙烯的介电性能，得到介电性能参考数据，测量由所述过期预交联料制得的交联聚乙烯的介电性能，得到介电性能检测数据，比较所述介电性能参考数据和所述介电性能检测数据，验证所述过期预交联料的劣化。

其中，所述参考交联聚乙烯的交联度和所述加速老化的预交联料制得的交联聚乙烯的交联度通过 DSC 测试和热延伸试验进行测量。

而且，所述力学特性包括：拉伸强度、弹性模量及断裂伸长率；所述介电性能包括：直流电导率、交流击穿场强、相对介电常数及介质损耗角正切。

本发明对比现有技术有如下的有益效果，本发明实施例提供了高压交流电缆绝缘用预交联料存储寿命检测方法，取新的预交联料进行压片，得到交联聚乙烯，测量其交联度、力学特性及介电性能，将测量结果作为参考值；通过加热加速老化预交联料，并测量加速老化后的预交联料压片得的交联聚乙烯的交联度、力学特性及介电性能，将该测量结果与参考值对比，当结果落在误差允许范围内时，根据预设步长加长加热时间，直到结果不全落在误差允许范围内；根据交联剂分解率计算公式与半衰期随温度变化计算公式，将加热时间减去步长后转化为常温时间，得到预交联料存储寿命。本发明通过采取加热的方式进行加速老化，缩短了试验周期、减少了材料耗费量，根据测量加速老化的预交联料制得的交联聚乙烯的交联度、力学特性，与参考交联聚乙烯的交联度、力学特性进行对比，通过结合预交联料中的交联剂分解率和半衰期随温度变化而

变化的规律，从而确定对预交联料进行加速老化试验所需老化时间及温度，实现预交联料存储寿命的检测。

附图说明

图 1 是本发明一实施例提供的一种高压交流电缆绝缘用预交联料存储寿命检测方法流程示意图。

具体实施方式

下面将对本发明实施例中的技术方案进行清楚、完整地描述，显然，所描述的实施例仅仅是本发明一部分实施例，而不是全部的实施例。基于本发明中的实施例，本领域普通技术人员在没有作出创造性劳动前提下所获得的所有其他实施例，都属于本发明保护的范围。

为说明加速老化实验参数的确定和计算方法，这里先简要介绍交联剂 DCP 的半衰期及分解率计算方面的理论。

研究表明，聚乙烯的交联是一级反应，其反应动力学方程为

$$v = -\frac{dC}{dt} = K \cdot C, \quad (1)$$

式 (1) 中 v 为反应速率， C 为 DCP 浓度， K 为反应速率常数。

由式 (1) 可解得：

$$C = C_0 \cdot e^{-K \cdot t}, \quad (2)$$

式 (2) 中 C_0 为预交联料中 DCP 初始浓度。

因此通过反应动力学理论可得到时刻 t 时，预交联料内 DCP 分解率 X 的计算公式为：

$$X = \frac{C_0 - C}{C_0} = 1 - e^{-Kt}, \quad (3)$$

式 (3) 说明，DCP 的分解率随保存时间延长而增大，因此会影响到预交联料的活性。而反应速率常数 K 的计算公式可以由阿累尼乌斯公式得到：

$$K = A \cdot e^{-\frac{E}{RT}}, \quad (4)$$

式(4)中R为气体常数,E为表观活化能,A为频率因子。因此在不同温度下,反应速率常数的比值为:

$$\frac{K_2}{K_1} = e^{\frac{E}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)}, \quad (5)$$

DCP分解半衰期 τ 定义为在某一环境温度下DCP浓度下降为初始浓度的一半所需的时间。将 τ 代入DCP分解率的计算公式可解得:

$$\tau = \frac{\ln 2}{K}, \quad (6)$$

将式(6)代入分解率计算公式(3)可得:

$$X = 1 - e^{-\frac{t \ln 2}{\tau}}, \quad (7)$$

同时由DCP分解半衰期 τ 和反应速率常数K的关系式(6)和反应速率常数比值的计算式(5)并结合已测量出的某温度下的DCP半衰期计算得到其他温度下预交联料中DCP的半衰期,计算公式为:

$$\tau = \tau_0 \cdot e^{\frac{E}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right)}, \quad (8)$$

式(8)中 τ_0 为已知某温度 T_0 下的DCP半衰期。

根据已有实验数据及结论可计算出常温(30℃)下DCP分解半衰期为490年,同样也能计算出其他温度下的半衰期,完整计算结果如下表1所示。

表1 不同温度下预交联料内DCP分解半衰期

温度/℃	半衰期	温度/℃	半衰期	温度/℃	半衰期
30	490 年	100	51.6 小时	170	1.32 分钟
40	72 年	110	14.3 小时	180	31.8 秒
50	12 年	120	4.2 小时	190	13.3 秒
60	784 天	130	80 分钟	200	5.75 秒
70	157 天	140	26.6 分钟	210	2.58 秒
80	35 天	150	9.3 分钟	220	1.19 秒
90	8.3 天	160	3.4 分钟	230	0.571 秒

结合表1数据和DCP分解率计算公式(7)便可计算得到在室温下存储一定时间后预交联料内DCP的含量。为在预交联料的加速老化实验中达到同样的

DCP 分解率，以实现等效室温下存储相应时长的效果，还应该同时考虑到预交联料混合体系的稳定性和老化试验时长合理性的问题。

在此补充说明，提高存储温度的确可以加速 DCP 的自发分解，以实现加速老化预交联料这一目的。但同时也会影响到预交联料内的聚乙烯分子，使其由于预交联料混合体系中活性自由基数量增多自行发生微弱的交联，影响后续试验结果。但因为设定的加速老化试验温度通常小于实际交联工艺温度（约 180°C ），所以老化过程中引发的聚乙烯交联现象可以忽略不计。而且从化学反应原理的角度考虑，由于交联反应是放热反应，因此提高温度，反应平衡会向左移动，交联反应也会在一定程度上受到抑制，交联产物在预交联料体系内所占比例也是减小的，可以认为加速老化实验对预交联料活性的影响主要还是由 DCP 自发分解而不是影响了聚乙烯分子本身所带来。

综合以上结论，我们选择 70°C 作为加速老化试验的试验温度。在此温度下，由表 1 可知 DCP 的分解半衰期为 157 天，由式 (7) 计算可知进行 3.8 小时的加速老化便可等效实现 30°C 下存储半年的效果，而老化 77 个小时（约 3 天）便可等效常温下存储 10 年。且 70°C 远小于交联工艺温度，因此这个老化温度兼顾了预交联料体系的稳定性和试验时长的合理性。

参见图 1，是本发明一实施例提供的一种高压交流电缆绝缘用预交联料存储寿命检测方法流程示意图。所述方法包括：

S10、取预交联料进行压片，得到参考交联聚乙烯，其中，所述预交联料为未经老化的新预交联料。

S11、测量所述参考交联聚乙烯的交联度，得到交联度参考数据。

S12、测试所述参考交联聚乙烯的力学特性，得到力学特性参考数据。

示例地，步骤 S10~S12 具体可以是：

先将新出厂预交联料在 180°C 下交联，使用平板硫化机模压为厚度为 0.2mm 和 1.0mm 的薄片，之后使用切刀裁剪成圆形或哑铃形试样。其中 0.2mm 厚圆形试样用于介电性能测量，1.0mm 厚哑铃形试样用于热延伸及力学性能的测量，

并按照 GB/T 36965-2018 中的 DSC 试验测量交联度方法得到新出厂预交联料制得交联聚乙烯试样的交联度，将测量结果作为后续评估预交联料活性和寿命的标准。

S13、将所述预交联料在预设温度下加热预设时间以获得加速老化的预交联料。

S14、将所述加速老化的预交联料压片，得到交联聚乙烯。

S15、测量由所述加速老化的预交联料制得的交联聚乙烯的交联度，得到交联度检测数据。

S16、测试由所述加速老化的预交联料制得的交联聚乙烯的力学特性，得到力学特性检测数据。

其中，可通过 DSC 测试和热延伸试验测量交联度；力学特性包括拉伸强度、弹性模量及断裂伸长率；介电性能包括直流电导率、交流击穿场强、相对介电常数及介质损耗角正切。

示例地，步骤 S13~S16 具体可以是：

进行新出厂预交联料的加速老化试验。将新出厂预交联料盛放于烧杯内，烧杯置于恒温烘箱中，烘箱温度设置为 70℃，进行 3.8 小时的加速老化，等效 30℃下存储半年。完成后得到老化预交联料，在室温环境下静置 24 小时。之后进行压片、交联度及力学性能的测试。

S17、比较所述交联度参考数据和所述交联度检测数据，得到第一比较结果。

S18、比较所述力学特性参考数据和所述力学特性检测数据，得到第二比较结果。

S19、当所述第一比较结果落在第一误差允许范围内，并且所述第二比较结果落在第二误差允许范围内时，根据预设的步长延长加热的预设时间，重新测试得所述交联度检测数据和所述力学特性检测数据，并与所述交联度参考数据和所述交联度检测数据进行比较，直到所述第一比较结果没有落在所述第一误

差允许范围内，或者，所述第二比较结果没有落在所述第二误差允许范围内。

S20、当所述第一比较结果没有落在所述第一误差允许范围内，或者，所述第二比较结果没有落在所述第二误差允许范围内时，记录该加热时间，该加速老化的预交联料为过期预交联料。

示例地，步骤 S19~S20 具体可以为：若老化预交联料及试样的性能测量结果和新出厂预交联料及试样相比基本保持不变，则表明该预交联料在室温下存储半年后仍保持了良好的活性，室温下存储寿命大于半年。

为得到该预交联料在常温下的存储寿命，以 70°C 下老化 3.8 小时为步长，即等效 30°C 下保存半年。逐步延长加速老化试验的老化时间，得到等效常温下保存时间更久的老化预交联料。完成延长老化时间的老化试验后进行相应材料的压片及试样交联度和力学性能测试，直至得到性能产生明显变化的试样为止。

进一步地，本测试方法还包括测量所述参考交联聚乙烯的介电性能，得到介电性能参考数据，测量由所述过期预交联料制得的交联聚乙烯的介电性能，得到介电性能检测数据，比较所述介电性能参考数据和所述介电性能检测数据，验证所述过期预交联料的劣化。

S21、获取基于所述预交联料中交联剂分解率的计算公式：

$$X = 1 - e^{-\frac{t \cdot \ln 2}{\tau}};$$

其中， τ 为在温度 T 下交联剂的半衰期， t 为交联剂保存在温度 T 中经过的时间；

S22、结合所述交联剂半衰期随温度变化的计算公式，将所述过期预交联料的加热时间减去所述步长后转化为常温时间，得到所述预交联料的存储寿命。

示例地，步骤 S22 具体可以为：

将交联度和力学性能性能产生明显变化的试样的加速老化时间减去一个老化时间延长的步长并进行 70°C 与 30°C 下存储时间换算后得到该预交联料在 30°C 下的存储寿命。

本发明实施例提供了高压交流电缆绝缘用预交联料存储寿命检测方法，取新的预交联料进行压片，得到交联聚乙烯，测量其交联度、力学特性及介电性能，将测量结果作为参考值；通过加热加速老化预交联料，并测量加速老化后的预交联料压片得的交联聚乙烯的交联度、力学特性及介电性能，将该测量结果与参考值对比，当结果落在误差允许范围内时，根据预设步长加长加热时间，直到结果不全落在误差允许范围内；根据交联剂分解率计算公式与半衰期随温度变化计算公式，将加热时间减去步长后转化为常温时间，得到预交联料存储寿命。本发明通过采取加热的方式进行加速老化可缩短试验周期、减少材料耗费用，根据测量加速老化的预交联料制得的交联聚乙烯的交联度、力学特性，与参考交联聚乙烯的交联度、力学特性进行对比，通过结合预交联料中的交联剂分解率和半衰期随温度变化而变化的规律，从而确定对预交联料进行加速老化试验所需老化时间及温度，实现预交联料存储寿命的检测。

以上所述是本发明的优选实施方式，应当指出，对于本技术领域的普通技术人员来说，在不脱离本发明原理的前提下，还可以做出若干改进和润饰，这些改进和润饰也视为本发明的保护范围。

权 利 要 求 书

1、一种高压交流电缆绝缘用预交联料存储寿命检测方法，其特征在于，包括：

取预交联料进行压片，得到参考交联聚乙烯，其中，所述预交联料为未经老化的新预交联料；

测量所述参考交联聚乙烯的交联度，得到交联度参考数据；

测试所述参考交联聚乙烯的力学特性，得到力学特性参考数据；

将所述预交联料在预设温度下加热预设时间以获得加速老化的预交联料；

将所述加速老化的预交联料压片，得到交联聚乙烯；

测量由所述加速老化的预交联料制得的交联聚乙烯的交联度，得到交联度检测数据；

测试由所述加速老化的预交联料制得的交联聚乙烯的力学特性，得到力学特性检测数据；

比较所述交联度参考数据和所述交联度检测数据，得到第一比较结果；

比较所述力学特性参考数据和所述力学特性检测数据，得到第二比较结果；

当所述第一比较结果落在第一误差允许范围内，并且所述第二比较结果落在第二误差允许范围内时，根据预设的步长延长加热的预设时间，重新测试得所述交联度检测数据和所述力学特性检测数据，并与所述交联度参考数据和所述交联度检测数据进行比较，直到所述第一比较结果没有落在所述第一误差允许范围内，或者，所述第二比较结果没有落在所述第二误差允许范围内；

当所述第一比较结果没有落在所述第一误差允许范围内，或者，所述第二比较结果没有落在所述第二误差允许范围内时，记录该加热时间，该加速老化的预

交联料为过期预交联料；

获取基于所述预交联料中交联剂分解率的计算公式：

$$X = 1 - e^{-\frac{t \cdot \ln 2}{\tau}};$$

其中， τ 为在温度 T 下交联剂的半衰期， t 为交联剂保存在温度 T 中经过的时间；

结合所述交联剂半衰期随温度变化的计算公式，将所述过期预交联料的加热时间减去所述步长后转化为常温时间，得到所述预交联料的存储寿命。

2、如权利要求 1 所述的高压交流电缆绝缘用预交联料存储寿命检测方法，其特征在于，还包括，

测量所述参考交联聚乙烯的介电性能，得到介电性能参考数据；

测量由所述过期预交联料制得的交联聚乙烯的介电性能，得到介电性能检测数据；

比较所述介电性能参考数据和所述介电性能检测数据，验证所述过期预交联料的劣化。

3、如权利要求 1 所述的高压交流电缆绝缘用预交联料存储寿命检测方法，其特征在于，测量所述参考交联聚乙烯的交联度，得到交联度参考数据，具体为：

通过 DSC 测试和热延伸试验测量所述参考交联聚乙烯的交联度，得到交联度参考数据。

4、如权利要求 1 所述的高压交流电缆绝缘用预交联料存储寿命检测方法，

其特征在于，测量由所述加速老化的预交联料制得的交联聚乙烯的交联度，得到交联度检测数据，具体为：

通过 DSC 测试和热延伸试验测量由所述加速老化的预交联料制得的交联聚乙烯的交联度，得到交联度检测数据。

5、如权利要求 1 所述的高压交流电缆绝缘用预交联料存储寿命检测方法，其特征在于，所述力学特性，包括：拉伸强度、弹性模量及断裂伸长率。

6、如权利要求 1 所述的高压交流电缆绝缘用预交联料存储寿命检测方法，其特征在于，所述介电性能，包括：直流电导率、交流击穿场强、相对介电常数及介质损耗角正切。



图 1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2021/125231

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER G01N 25/20(2006.01)i; G01N 17/00(2006.01)i According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) G01N 25/-; G01N 17/- Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) CNPAT, WPI, EPODOC, CNKI: 南方电网科学研究院有限责任公司, 深圳供电局有限公司, 黎小林, 傅明利, 侯帅, 惠宝军, 朱闻博, 伍国兴, 谢宏, 陈潇, 徐曙, 冯宾, 张逸凡, 电缆, 线缆, 交联, 聚乙烯, 交联度, 力学, 机械, 比较, 加热, 时长, 步长, 老化, 过期, 分解, 半衰期, 常温, XLPE, cable, life, aging, temperature, timing, time, heat, crosslinked, thermal, mechanism, compare+, decompos+		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PX	CN 112557438 A (ELECTRIC POWER RESEARCH INSTITUTE, CHINA SOUTHERN POWER GRID et al.) 26 March 2021 (2021-03-26) description, paragraphs [0006]-[0024], and figure 1	1-6
A	CN 110186513 A (CHONGQING UNIVERSITY et al.) 30 August 2019 (2019-08-30) description, paragraphs [0027]-[0109], and figures 1-11	1-6
A	CN 104793111 A (SOUTH CHINA UNIVERSITY OF TECHNOLOGY) 22 July 2015 (2015-07-22) entire document	1-6
A	CN 111337418 A (CGN DELTA (TAICANG) TESTING TECHNOLOGY CO., LTD.) 26 June 2020 (2020-06-26) entire document	1-6
A	CN 109917251 A (STATE GRID JIANGSU ELECTRIC POWER CO., LTD. RESEARCH INSTITUTE et al.) 21 June 2019 (2019-06-21) entire document	1-6
☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: “A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance “E” earlier application or patent but published on or after the international filing date “L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) “O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means “P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed “T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention “X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone “Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art “&” document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 08 December 2021		Date of mailing of the international search report 19 January 2022
Name and mailing address of the ISA/CN China National Intellectual Property Administration (ISA/CN) No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao, Haidian District, Beijing 100088, China Facsimile No. (86-10)62019451		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2021/125231

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN 105866015 A (FAR EAST CABLE CO., LTD.) 17 August 2016 (2016-08-17) entire document	1-6
A	CN 111366459 A (WEIHAI LIANQIAO NEW MATERIAL SCIENCE & TECHNOLOGY CO., LTD.) 03 July 2020 (2020-07-03) entire document	1-6
A	CN 105158085 A (LUOYANG BEARING SCIENCE & TECHNOLOGY CO., LTD.) 16 December 2015 (2015-12-16) entire document	1-6
A	CN 108828416 A (XI'AN JIAOTONG UNIVERSITY) 16 November 2018 (2018-11-16) entire document	1-6
A	WO 2014197550 A1 (KRANBUEHL, David) 11 December 2014 (2014-12-11) entire document	1-6

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2021/125231

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	112557438	A	26 March 2021	None			
CN	110186513	A	30 August 2019	None			
CN	104793111	A	22 July 2015	CN	104793111	B	07 November 2017
CN	111337418	A	26 June 2020	None			
CN	109917251	A	21 June 2019	CN	109917251	B	01 June 2021
CN	105866015	A	17 August 2016	None			
CN	111366459	A	03 July 2020	None			
CN	105158085	A	16 December 2015	CN	105158085	B	26 January 2018
CN	108828416	A	16 November 2018	CN	108828416	B	19 January 2021
WO	2014197550	A1	11 December 2014	AU	2014275013	A1	28 January 2016
				EP	3004836	A1	13 April 2016
				US	9897586	B2	20 February 2018
				US	2016003796	A1	07 January 2016

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2021/125231

A. 主题的分类

G01N 25/20(2006.01)i; G01N 17/00(2006.01)i

按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类

B. 检索领域

检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)

G01N 25/-; G01N 17/-

包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献

在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用))

CNPAT, WPI, EPDOC, CNKI: 南方电网科学研究院有限责任公司, 深圳供电局有限公司, 黎小林, 傅明利, 侯帅, 惠宝军, 朱闻博, 伍国兴, 谢宏, 陈潇, 徐曙, 冯宾, 张逸凡, 电缆, 线缆, 交联, 聚乙烯, 交联度, 力学, 机械, 比较, 加热, 时长, 步长, 老化, 过期, 分解, 半衰期, 常温, XLPE, cable, life, aging, temperature, timing, time, heat, crosslinked, thermal, mechanism, compare+, decompos+

C. 相关文件

类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
PX	CN 112557438 A (南方电网科学研究院有限责任公司 等) 2021年3月26日 (2021 - 03 - 26) 说明书第[0006]-[0024]段、图1	1-6
A	CN 110186513 A (重庆大学 等) 2019年8月30日 (2019 - 08 - 30) 说明书第[0027]-[0109]段、图1-11	1-6
A	CN 104793111 A (华南理工大学) 2015年7月22日 (2015 - 07 - 22) 全文	1-6
A	CN 111337418 A (中广核三角洲太仓检测技术有限公司) 2020年6月26日 (2020 - 06 - 26) 全文	1-6
A	CN 109917251 A (国网江苏省电力有限公司电力科学研究院 等) 2019年6月21日 (2019 - 06 - 21) 全文	1-6
A	CN 105866015 A (远东电缆有限公司) 2016年8月17日 (2016 - 08 - 17) 全文	1-6

☒ 其余文件在C栏的续页中列出。☒ 见同族专利附件。

* 引用文件的具体类型:

“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件

“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利

“L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件(如具体说明的)

“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件

“P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件

“T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件

“X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性

“Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性

“&” 同族专利的文件

国际检索实际完成的日期

2021年12月8日

国际检索报告邮寄日期

2022年1月19日

ISA/CN的名称和邮寄地址

中国国家知识产权局(ISA/CN)

中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088

传真号 (86-10)62019451

授权官员

林婷

电话号码 86-(10)-53962439

C. 相关文件

类 型*	引用文件，必要时，指明相关段落	相关的权利要求
A	CN 111366459 A (威海联桥新材料科技股份有限公司) 2020年7月3日 (2020 - 07 - 03) 全文	1-6
A	CN 105158085 A (洛阳轴研科技股份有限公司) 2015年12月16日 (2015 - 12 - 16) 全文	1-6
A	CN 108828416 A (西安交通大学) 2018年11月16日 (2018 - 11 - 16) 全文	1-6
A	W0 2014197550 A1 (KRANBUEHL, David) 2014年12月11日 (2014 - 12 - 11) 全文	1-6

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2021/125231

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利			公布日 (年/月/日)
CN	112557438	A	2021年3月26日	无			
CN	110186513	A	2019年8月30日	无			
CN	104793111	A	2015年7月22日	CN	104793111	B	2017年11月7日
CN	111337418	A	2020年6月26日	无			
CN	109917251	A	2019年6月21日	CN	109917251	B	2021年6月1日
CN	105866015	A	2016年8月17日	无			
CN	111366459	A	2020年7月3日	无			
CN	105158085	A	2015年12月16日	CN	105158085	B	2018年1月26日
CN	108828416	A	2018年11月16日	CN	108828416	B	2021年1月19日
WO	2014197550	A1	2014年12月11日	AU	2014275013	A1	2016年1月28日
				EP	3004836	A1	2016年4月13日
				US	9897586	B2	2018年2月20日
				US	2016003796	A1	2016年1月7日