

阻燃散热型聚氨酯电缆灌封胶的制备及其性能研究

李 萍, 李承斌, 王 雷, 倪艳荣, 万留杰
(河南工学院 电缆工程学院, 河南 新乡 453003)

摘要: 面对高压电缆接头的安全与稳定性挑战, 通过引入氮化硼和二乙基次膦酸铝为改性复合填料, 成功开发了一种新型阻燃散热型聚氨酯电缆灌封胶。实验结果表明: 添加 30% 的复合填料可以使聚氨酯灌封胶的导热系数提升至 $1.19 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, 达到 UL-94 V0 阻燃等级, 同时还保持了良好的力学性能和电绝缘性, 为提高电缆接头的综合性能提升提供了一种有效的材料解决方案。

关键词: 电缆灌封; 双组分聚氨酯; 散热; 阻燃

中图分类号: TQ433.432

文献标志码: A

文章编号: 2096-7772-(2024)03-0001-05

0 引言

近年来电缆接头作为电缆系统中至关重要的一环, 其性能直接影响电缆系统的安全性和可靠性^[1,2]。电缆灌封胶为电缆接头提供密封保护, 不仅可以有效防止水分和杂质的侵入, 降低故障率, 还增强了电缆接头的机械强度和環境适应能力, 确保电力输送的连续性和稳定性^[3]。因此, 优质的电缆灌封胶对于提升电缆接头的性能, 保障电力系统的高效运行具有重大意义。

目前, 市场上最常见的电缆接头灌封胶主要分为三种类型: 环氧树脂电缆胶、有机硅树脂电缆胶以及聚氨酯电缆胶。环氧树脂电缆胶的硬度过大, 在高低温交换的环境中极易产生裂缝, 导致密封失效, 并对电缆接头处的电子元件造成损伤^[4]。有机硅电缆胶的粘接性能较差, 同时昂贵的价格也限制了其在电缆接头中的大规模应用^[5]。而聚氨酯电缆胶因其独特的结构特点, 展现出对多种材料的优异粘接力。这种灌封胶在温度变动时能与电缆同步伸缩, 可有效避免绝缘层间产生空隙, 为电缆提供良好的防水和防震保护^[6]。因此, 聚氨酯电缆灌封胶非常适合用于电缆接头的灌封^[7]。但是, 普通的聚氨酯灌封胶导热系数仅为 $0.18 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ — $0.20 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, 而且容易燃烧^[8]。随着电缆接头处的电子元件向着高功率、

集成化的方向发展, 对于一些超高压特种电缆线路来说, 接头处的发热量急剧增加, 如果散热不及时, 极易引发断路、短路甚至是火灾。因此, 为了满足高性能电缆接头在极端条件下的安全需求, 迫切需要研发一款既具有高导热性又有优秀阻燃能力的聚氨酯电缆灌封胶^[9]。

为了有效提高聚氨酯灌封胶的耐热性和阻燃性, 本研究选用氮化硼 (BN) 和二乙基次膦酸铝 (ADP) 作为关键复合填料, 制备一种阻燃散热型聚氨酯灌封胶。通过对 BN/ADP 复合填料不同配比的研究, 探讨其对灌封胶导热、阻燃及力学性能的影响, 同时评估其电绝缘性、热稳定性和耐水性, 验证该灌封胶在高压甚至特高压电缆接头灌封中的应用潜力。

1 试验部分

1.1 试验原料

聚丁二烯多元醇, 工业级, 购自克雷威利 (广州) 化工有限公司; 蓖麻油, 工业级, 购自无锡东润电子材料科技有限公司; 聚醚二元醇, 多亚甲基多苯基多异氰酸酯 (PAPI), 工业级, 购自万华化学集团股份有限公司; 氮化硼 (BN, 粒径 $14 \mu\text{m}$), 工业级, 购自天元 (宜昌) 新材料有限公司; 二乙基次膦酸铝 (ADP)、二月桂酸二丁基锡 (DBTDL), 化学纯, 购自上海国药化学试剂有限公司; 消泡剂, 工业级,

收稿日期: 2024-03-25

基金项目: 河南省自然科学基金项目 (242300421615); 河南省科技攻关计划项目 (232102230013, 242102230175)

第一作者简介: 李萍 (1992—), 女, 河南新乡人, 讲师, 博士, 主要从事电缆绝缘材料的开发与利用研究。

购自北京大兴兴福精细化学研究所。

1.2 试验仪器

真空干燥箱(DZF-6030A),上海一恒科学仪器有限公司;旋片式真空泵(2XZ),上海星业真空设备厂;高速分散机(JFS550-S),上海力辰仪器科技有限公司;电子分析天平(MS204/A),梅特勒托利多科技(中国)有限公司;万能电子试验机(CMT4104),珠海三思泰捷电气设备公司;超高电阻测试仪(ZC-36),上海精密仪表有限公司;热重差热综合分析仪(TG/DTA7300),日本精工株式会社;导热系数测试仪(LFA467),德国耐驰仪器制造有限公司;水平垂直燃烧试验仪(CZF-2),南京江宁分析仪器有限公司;氧指数测定仪(HC-2),南京江宁分析仪器有限公司;烟密度试验箱(YU8166B),宁波江东越诺仪器有限公司。

1.3 试验制备

A组分的制备:将聚丁二烯多元醇放入真空干燥箱中,升温至120℃,减压以去除其中的水分。然后将BN和ADP按照 $m(\text{BN}):m(\text{ADP})=3:1$ 混合,得到BN/ADP复合填料。接着,在高速分散机中依次加入干燥后的聚丁二烯多元醇50份、消泡剂1.5份、催化剂1份和一定质量分数的复合填料,真空状态下高速分散1.5h,得到A组分。

B组分的制备:将聚醚二元醇和蓖麻油按质量比4:1放入真空干燥箱中,升温至120℃,减压以去除其中的水分。然后在高速分散机中依次加入干燥后的聚醚二元醇和蓖麻油25份、多亚甲基多苯基多异氰酸酯50份、加入高速分散机中,升温至80℃,搅拌反应2h,然后加入消泡剂2份,搅拌30min,得到B组分。

聚氨酯灌封胶的制备:按照 $m(\text{A组分}):m(\text{B组分})=5:1$,将上述物料混合均匀,减压脱泡,在室温下固化8h即可得到聚氨酯灌封胶。

1.4 测定或表征

(1) 导热性能:聚氨酯灌封胶的导热系数采用导热系数测试仪,按照GB/T 10294—2008测定。

(2) 阻燃性能:聚氨酯灌封胶的阻燃等级和总燃时间采用水平垂直燃烧试验仪,按照GB/T 2408—2021测定。聚氨酯灌封胶的极限氧指数采用氧指数测定仪,按照GB/T 2406.1—2008测定。聚氨酯灌封胶的烟密度采用烟密度试验箱,按照GB/T 8627—2007测定。

(3) 力学性能:聚氨酯灌封胶的拉伸强度和断裂伸长率采用万能电子试验机,按照GB/T 528—2009测定。

(4) 电绝缘性能:聚氨酯灌封胶的表面电阻率和体积电阻率采用电阻测试仪,按照GB/T 31838.2—

2019进行测定。

(5) 热稳定性:聚氨酯灌封胶的热稳定性采用热重差热综合分析仪,在氮气气氛、气流速度20 mL/min、测量范围40—650℃、升温速率10℃/min的条件下测定。

(6) 耐水性能:聚氨酯灌封胶的耐水性能采用电子分析天平,按照GB/T 1034—2008测定。

2 结果与讨论

2.1 BN/ADP复合填料含量对聚氨酯灌封胶导热性能的影响

BN/ADP复合填料可以提高聚氨酯灌封胶的导热系数,先研究BN/ADP复合填料的添加量对聚氨酯灌封胶导热系数的影响,结果如图1所示。

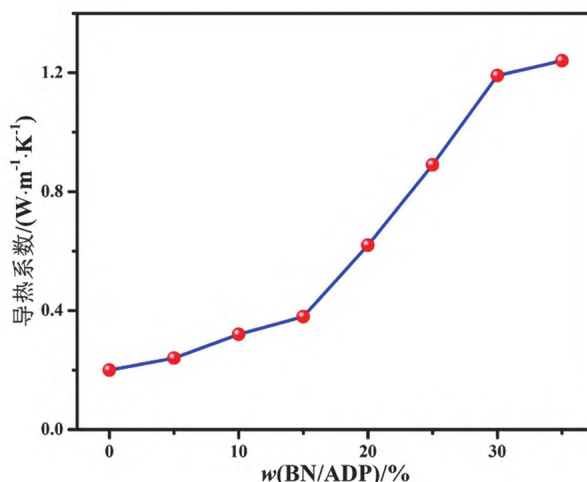


图1 不同含量BN/ADP复合填料对聚氨酯灌封胶导热系数的影响

由图1可知:当不添加BN/ADP复合填料时,原始的聚氨酯灌封胶的导热系数仅为 $0.20\text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 。随着BN/ADP复合填料的含量从5%增加到30%,聚氨酯灌封胶的导热系数快速增加到 $1.19\text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 。当BN/ADP复合填料的含量达到30%时,聚氨酯灌封胶的导热系数是原始聚氨酯灌封胶的6倍。当BN/ADP复合填料含量达到30%时,相互接触的氮化硼在聚氨酯基质中形成连续的导热网络,有利于声子传播通道的形成,避免了声子的散射,从而赋予双组分聚氨酯灌封胶优异的导热性能。当导热网络形成后,继续增加BN/ADP复合填料的含量到35%,双组分聚氨酯灌封胶的导热系数增长不大,达到 $1.24\text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 。以上研究结果表明:在聚氨酯基体中加入BN/ADP复合填料可以显著改善双组分聚氨酯灌封胶的导热系数。

将原始的双组分聚氨酯灌封胶与含有30%BN/ADP复合填料的双组分聚氨酯灌封胶同时放置在同一

块恒温的加热面板上, 将面板温度上调, 当灌封胶表面温度达到 90.0 ℃时, 撤掉加热板, 用热电偶监测灌封胶表面温度的变化, 结果如图 2 所示。

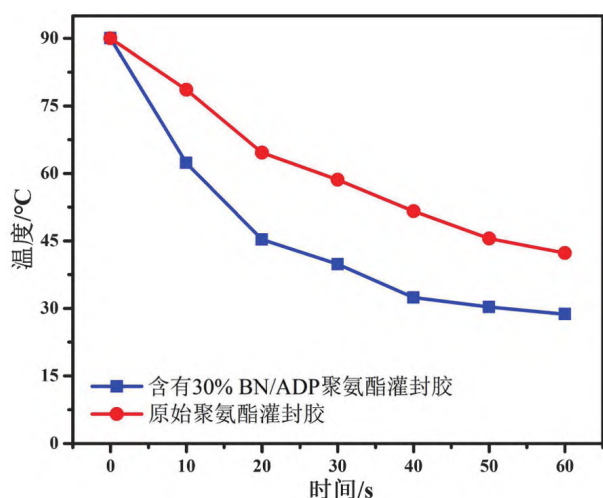


图 2 不同聚氨酯灌封胶温度变化曲线

由图 2 可知: 在相同时间条件下, 含有 30%BN/ADP 复合填料的聚氨酯灌封胶的散热速度明显快于不含复合填料的原始聚氨酯灌封胶。撤掉加热板 60 s 后, 含有 30%BN/ADP 复合填料的聚氨酯灌封胶的表面温度迅速下降到 28.7 ℃, 接近于室温, 而原始聚氨酯灌封胶表面温度仍为 42.3 ℃。含有 30%BN/ADP 复合填料的聚氨酯灌封胶更容易与环境交换热量, 从而使表面温度迅速下降。这再次说明 30%BN/ADP 复合填料显著提高了灌封胶的导热性能。

2.2 BN/ADP 复合填料含量对聚氨酯灌封胶阻燃性能的影响

与灌封胶中常用的阻燃添加剂氢氧化铝相比, ADP 具有更高的热稳定性, 与聚氨酯基质的相容性更好。因此, 本文选用 ADP 作为阻燃改性剂, 研究 BN/ADP 复合填料的添加量对聚氨酯灌封胶阻燃性能的影响, 结果如表 1 所示。

表 1 BN/ADP 复合填料添加量对聚氨酯灌封胶阻燃性能的影响

BN/ADP 复合填料的添加量 (%)	总燃烧时间 (s)	是否达到 UL-94 V0 级标准	极限氧指数 (%)	烟密度 (级)
0	129	否	17.8	56
5	87	否	19.6	51
10	52	否	20.9	49
15	32	否	22.3	43
20	10	是	26.8	40
25	8	是	29.7	38
30	5	是	30.6	33
35	2	是	32.1	30

由表 1 可知: 不含复合填料的原始双组分聚氨酯灌封胶的极限氧指数为 17.8%, 烟密度为 56 级, 没有达到 UL-94 V0 级标准。添加 BN/ADP 复合填料后, 聚氨酯灌封胶的阻燃性能显著改善。当 BN/ADP 复合填料添加量为 30% 时, 总燃烧时间仅为 5 s, 极限氧指数为 30.6%, 烟密度下降到 33 级, 表现出优异的阻燃性能, 达到 UL-94 V0 级标准。BN/ADP 复合填料能够提高聚氨酯灌封胶阻燃性能的原因主要是导热剂 BN 与阻燃剂 ADP 的协同阻燃作用。一方面, ADP 中含有磷元素, 燃烧后会生成聚偏磷酸, 其既可以促进碳层的形成, 降低热传导, 又可以阻隔氧气, 阻止火焰蔓延。另一方面, 氮化硼可以使灌封胶表面及内部的热量快速且均匀地扩散, 避免热量过度集中导致的加速燃烧。当 BN/ADP 复合填料添加量为 35% 时, 聚氨酯灌封胶的阻燃性继续增加, 在所有样品中表现出最好的阻燃性能。

2.3 BN/ADP 复合填料含量对聚氨酯灌封胶力学性能的影响

研究 BN/ADP 复合填料对聚氨酯灌封胶力学性能的影响, 结果如图 3 所示。

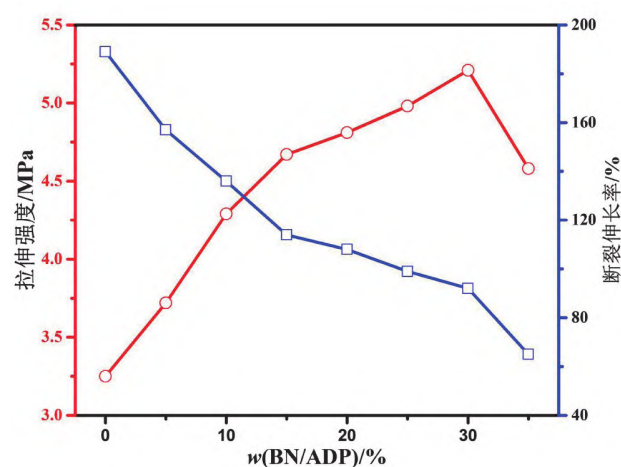


图 3 BN/ADP 复合填料添加量对聚氨酯灌封胶力学性能的影响

由图 3 可知: 随着 BN/ADP 复合填料添加量从 0 逐渐上升到 35%, 聚氨酯灌封胶的拉伸强度先增加后减小, 断裂伸长率逐渐下降。当 BN/ADP 复合填料添加量在 30% 以内时, BN/ADP 复合填料可以在聚氨酯基质中发挥纳米效应, 提高聚氨酯灌封胶的拉伸强度。当 BN/ADP 复合填料添加量超过 30% 后, 由于范德华力的作用, 过多的 BN/ADP 复合填料容易在聚氨酯基质中团聚, 在拉伸过程中, 出现应力集中的问题, 导致聚氨酯灌封胶的拉伸强度下降。由于 BN/ADP 复合填料是刚性材料, 会增加聚氨酯灌封胶的

刚性,从而导致聚氨酯灌封胶断裂伸长率的下降。原始聚氨酯灌封胶的拉伸强度和断裂伸长率分别为 3.25 MPa 和 189%。添加 30%BN/ADP 复合填料的聚氨酯灌封胶的拉伸强度比原始聚氨酯灌封胶的增长了约 1.6 倍,达到 5.21 MPa,而断裂伸长率下降到 92%。含有 35%BN/ADP 复合填料的聚氨酯灌封胶的拉伸强度和断裂伸长率仅为 4.58 MPa 和 65%。在所有的聚氨酯灌封胶样品中,含有 30%BN/ADP 复合填料的聚氨酯灌封胶的拉伸强度最高,因此把聚氨酯灌封胶中 BN/ADP 复合填料的添加量定为 30%。

2.4 聚氨酯灌封胶的电绝缘性能

在 250V 电压的条件下,研究添加 30%BN/ADP 复合填料对聚氨酯灌封胶电绝缘性能的影响,结果如图 4 所示。

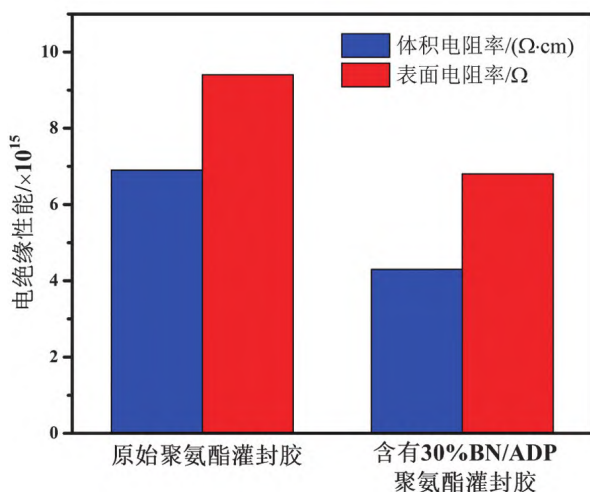


图 4 不同聚氨酯灌封胶的电绝缘性能

由图 4 可知:不含复合填料的原始双组分聚氨酯灌封胶的体积电阻率和表面电阻率分别为 $6.9 \times 10^{15} \Omega \cdot \text{cm}$ 和 $9.4 \times 10^{15} \Omega$ 。当添加 30%BN/ADP 复合填料后,聚氨酯灌封胶的体积电阻率为 $4.3 \times 10^{15} \Omega \cdot \text{cm}$,表面电阻率为 $6.8 \times 10^{15} \Omega$ 。虽然含有 30%BN/ADP 复合填料的聚氨酯灌封胶的电阻率略有下降,但仍然保持在 10^{15} 的高水平,表明其可以在电绝缘的场合下使用。

2.5 聚氨酯灌封胶的热稳定性

研究添加 30%BN/ADP 复合填料对聚氨酯灌封胶热稳定性的影响,结果如图 5 所示。

由图 5 可知:聚氨酯灌封胶的失重过程分为两个阶段。第一阶段是 250 $^{\circ}\text{C}$ —380 $^{\circ}\text{C}$,对应于聚氨酯中氨基甲酸酯基团硬段的分解。加入 30% BN/ADP 复合填料后,聚氨酯灌封胶的初始分解温度 280 $^{\circ}\text{C}$,与原始聚氨酯灌封胶的 250 $^{\circ}\text{C}$ 相比,提高了 30 $^{\circ}\text{C}$,这表明 BN/ADP 复合填料的加入会显著提高聚氨酯灌封胶的热稳定性。第二阶段是 380—550 $^{\circ}\text{C}$,对应于聚氨

酯软段的分解。最终原始聚氨酯的残炭量仅为 1.4%,而含有 30% BN/ADP 复合填料的聚氨酯灌封胶的残炭量为 25.5%,这是由于 BN/ADP 复合填料在该分解温度范围内不会发生分解。30% BN/ADP 复合填料的加入可以极大改善聚氨酯灌封胶的热稳定性。

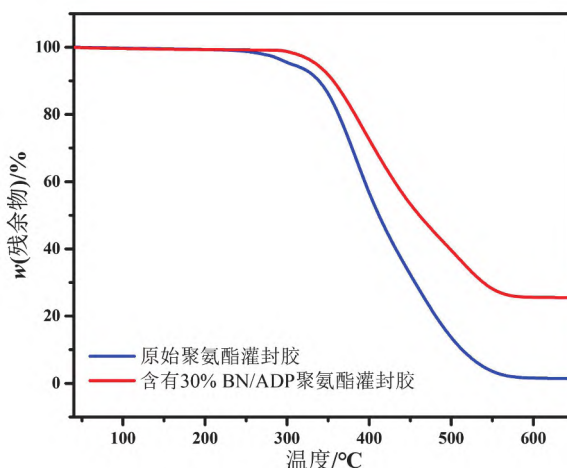


图 5 不同聚氨酯灌封胶的热稳定性

2.6 聚氨酯灌封胶的吸水率

低吸水率可以保证灌封胶良好的品质,避免灌封胶受水汽影响发生损坏。研究添加 30%BN/ADP 复合填料对聚氨酯灌封胶吸水率的影响,结果如图 6 所示。

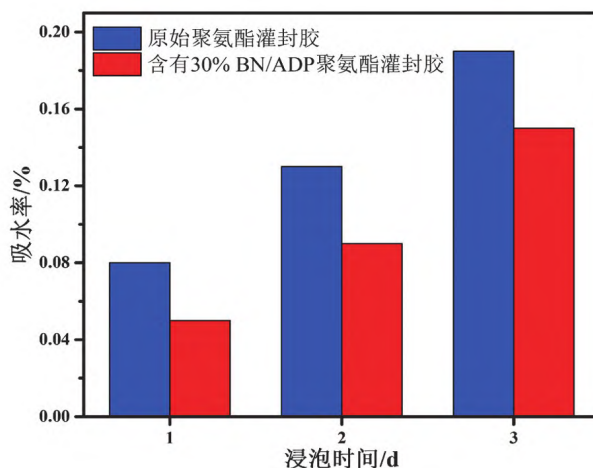


图 6 不同聚氨酯灌封胶的吸水率

由图 6 可知:浸泡 3 d 后,原始聚氨酯灌封胶的吸水率从 0.08% 上升到 0.19%,表现出优异的耐水性能。这主要是因为本研究采用的聚烯烃型多元醇其软段部分是双键结构,不能提供氢键的强负电性基团,硬段还含有大量的芳香基团,此外在配方中还有蓖麻油,这都增加了聚氨酯灌封胶的耐水解性能。添加 30% BN/ADP 后,聚氨酯灌封胶的吸水率进一步降低,浸泡 3 d 后吸水率仅为 0.15%,这是因为氮化硼分散在聚氨酯基质中具有阻隔水汽的作用,因此进一步提

升了聚氨酯灌封胶的耐水性能。

3 结语

(1) 本文研究了 BN/ADP 复合填料的不同添加量对聚氨酯灌封胶导热系数的影响规律。当 BN/ADP 复合填料的添加量为 30 % 时, 聚氨酯灌封胶的导热系数为 $1.19 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。撤掉加热板后, 含有 30% BN/ADP 聚氨酯灌封胶可以在 60 s 内从 90.0 °C 恢复到室温, 具有优异的散热性能。

(2) 本文研究了 BN/ADP 复合填料的不同添加量对聚氨酯灌封胶阻燃性能的影响规律。当 BN/ADP 复合填料的添加量为 30% 时, 聚氨酯灌封胶的总燃烧时间仅为 5 s, 阻燃等级达到 UL-94 V0 级, 极限氧指数高达 30.6%, 烟密度仅为 33 级, 表现出优异的阻燃性能。

(3) 本文研究了 BN/ADP 复合填料的不同添加量对聚氨酯灌封胶力学性能的影响规律。当 BN/ADP 复合填料的添加量为 30% 时, 聚氨酯灌封胶的拉伸强度达到 5.21 MPa, 断裂伸长率为 92 %。

(4) 对添加 30%BN/ADP 复合填料的聚氨酯灌封胶进行性能分析, 发现该材料具有优异的电绝缘性能, 体积电阻率和表面电阻率分别为 $4.3 \times 10^{15} \Omega \cdot \text{cm}$ 和

$6.8 \times 10^{15} \Omega$; 具有良好的热稳定性, 热重分析测试结果显示分解温度为 280 °C, 残炭量为 25.5 %; 浸泡 3 d 吸水率仅为 0.15 %。该灌封胶的性能满足电缆接头灌封的要求。

参考文献:

- [1] 庞佩璐. 高压电力电缆接头热敏特性与可靠性分析[J]. 今日制造与升级, 2023 (11): 125-127.
- [2] 鹤伟焦, 恒洋林. 基于输电线路运行中对常见电缆故障原因分析[J]. 电力工程技术创新, 2023, 5(4): 1-3.
- [3] 郑康生, 许春华, 谢鑫, 等. 环保型高压电缆聚氨酯防水密封胶的研制[J]. 中国胶粘剂, 2016, 25(7): 12-14,23.
- [4] 张超, 白瑞钦, 马勇, 等. 电子封装用环氧树脂基复合材料研究进展[J]. 工程塑料应用, 2019, 47 (10): 144-149.
- [5] 杨震, 李玉洁, 赵景铎, 等. 有机硅导热灌封胶的研究进展[J]. 粘接, 2024, 51(1): 61-63.
- [6] 杨兴兵. 聚氨酯灌封胶的研究现状概述[J]. 聚氨酯工业, 2021, 36 (2): 45-48.
- [7] 薛静, 张学成, 胡攀辉, 等. 聚氨酯灌封胶在电缆接插件中的应用研究[J]. 机电元件, 2023, 43(1): 30-33.
- [8] 杨志星, 丁学渊, 吴蓁. 阻燃型聚氨酯高压电缆接头灌封胶性能研究[J]. 聚氨酯工业, 2018, 33 (1): 23-26.
- [9] 张大丽, 刘宗旺, 邹家桂, 等. 无卤阻燃柔性聚氨酯灌封胶配方研究和工艺优化[J]. 绝缘材料, 2018, 51(8): 16-20.

Study on Preparation and Performance of Polyurethane Composite with Flame Retardant and Heat Dissipating for Cable Sealing

LI Ping, LI Chengbin, WANG Lei, NI Yanrong, WAN Liujie

(School of Cable Engineering, Henan Institute of Technology, Xinxiang 453003, China)

Abstract: Faced with the safety and stability challenges of high-voltage cable joints, this study successfully developed a new type of flame-retardant and heat dissipating polyurethane cable sealing adhesive by introducing boron nitride and diethyl aluminum phosphinate as composite fillers. The experimental results showed that the addition of 30% composite filler not only increased the thermal conductivity of polyurethane sealing adhesive to $1.19 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, but also achieved a UL-94 V0 flame retardancy level, while still maintaining excellent mechanical properties and electrical insulation. This research provides an effective material solution for enhancing the comprehensive performance of cable joints.

Key words: cable sealing; two component polyurethane; heat dissipating; flame retardant

(责任编辑 王 磊)