

DOI:10.12158/j.2096-3203.2019.03.022

热老化条件下 LDPE/TiO₂ 纳米复合材料介电特性研究

李玉栋¹, 张建华², 徐海霞², 张占喜¹

(1. 输配电装备及系统安全与新技术国家重点实验室(重庆大学), 重庆 400030;

2. 国网重庆市电力公司物资分公司, 重庆 401121)

摘要: 电力电缆在运行过程中普遍存在的热老化现象容易加速绝缘失效, 限制设备使用寿命, 甚至引发电力系统故障。纳米粒子掺杂改性可以提高聚乙烯基体材料的热稳定性, 开展相关研究可以为提高电缆绝缘寿命提供解决方案。以低密度聚乙烯(LDPE)/二氧化钛(TiO₂)纳米复合材料为研究对象, 分别研究了热老化条件下纳米粒子质量分数、老化时间、老化温度对材料介电特性的影响。实验结果表明, 掺杂 TiO₂ 纳米粒子能够改善 LDPE 基体材料的介电特性, 当 TiO₂ 纳米粒子填充质量分数为 0.5% 时, 纳米复合材料介电特性最佳。老化时间和老化温度是影响材料介电特性劣化的两个重要因素, 随着老化时间推移和老化温度提高, 纳米复合材料的介电性能劣化现象越明显。对聚乙烯材料进行纳米改性的同时降低电缆运行环境温度, 对提高电缆绝缘寿命具有重要意义。

关键词: LDPE/TiO₂ 纳米复合材料; 热老化; 老化时间; 老化温度; 介电特性

中图分类号: TM215.1

文献标志码: A

文章编号: 2096-3203(2019)03-0146-05

0 引言

随着我国电力工业迅猛发展, 输电电压等级不断提高, 现有聚乙烯绝缘材料在直流高场强下容易出现空间电荷积累现象, 引起电场畸变, 加速材料老化, 降低绝缘材料的机械、电气性能, 严重威胁电力系统运行安全^[1-3]。因此, 需要在抑制空间电荷、提高介电性能等方面开展研究以突破当前高压电缆绝缘材料面临的技术瓶颈。已有研究表明, 少量的纳米掺杂可以显著提高聚乙烯诸多性能, 如改善其击穿场强、减少电荷在材料内部的积累等, 能够明显提高材料的绝缘性能^[4-7]。聚合物纳米粒子复和材料在电气、机械等方面具有非常优良的性能, 有望在高压输电绝缘领域得到广泛应用^[8-9]。

对高压和超高压电缆来说, 由于长期工作在高温高场强环境下, 绝缘材料容易加速老化引发绝缘失效, 使设备提前退出运行, 影响电力系统高效、安全运行^[10]。以聚乙烯材料为主的电缆绝缘材料主要存在热老化、电老化、辐射老化、机械老化以及环境老化等现象。由于电力设备在运行过程中普遍存在发热现象, 电缆绝缘的热老化成为非常普遍的现象^[11]。纯聚乙烯材料在热老化条件下机械性能及电气性能已经被大量学者进行了深入研究^[12-14], 而聚乙烯纳米复合材料热老化后的材料结构及物理特性方面仅有少量文章研究, 电气性能方面的研究罕见报道。

KOMATSU L G H 和 PEDROSO A G 等人^[15-18]利用差示扫描量热法(DSC)和热重分析法(TGA)等热分析手段对聚乙烯纳米复合材料的快速热解过程进行了研究, 结果表明聚乙烯纳米复合材料具有更高的热稳定性。然而由于该类研究的试验条件均控制在短时变温情况下, 聚乙烯纳米复合材料在较短时间内承受了较高的温度并开始裂解, 不能反映聚乙烯纳米复合材料在长期的热老化条件下的理化特性及电气性能的变化。在实际应用中, 电力设备均长期运行于某一温度范围条件下, 因此, 研究聚乙烯纳米复合材料在长时间老化条件下的介电特性具有重要意义。

文中通过实验手段研究热老化作用下低密度聚乙烯(LDPE)/二氧化钛(TiO₂)纳米复合材料的介电特性。首先对掺杂不同浓度二氧化钛的 LDPE 样品进行 80 °C, 90 °C, 100 °C 条件下的热老化实验, 分别在 14 d, 35 d, 56 d 和 77 d 时进行取样。再利用 Novo control 宽频介电阻抗谱仪测量样品的宽频介电曲线, 分析热老化作用下 LDPE/TiO₂ 纳米复合材料的介电特性, 研究影响材料介电特性的影响因素。

1 纳米复合材料的制备与热老化处理

1.1 实验材料

TiO₂ 纳米粒子晶型为金红石型, 折射率为 2.55, 熔点为 1 560~1 580 °C, 密度为 3.84 g/cm³, 粒径为 50 nm。基料 LDPE 颗粒, 型号为 2426H, 熔点为 112 °C, 密度为 0.915 g/cm³, 融化指数为 2.1~2.2。

收稿日期: 2018-11-08; 修回日期: 2018-12-06

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51777018)

1.2 LDPE/TiO₂ 纳米复合材料的制备

文中采用熔融共混的方法制备纯 LDPE 以及 LDPE/TiO₂ 复合材料薄膜试样^[17-18], 纳米粒子的掺杂质量分数分别为 0.5%, 1%, 3% 和 5%。

首先将 LDPE 颗粒与 TiO₂ 纳米粒子初步混合, 然后利用双螺旋杆挤出机使纳米粒子与 LDPE 充分混合并利用切粒机将混合物剪成粒料, 最后利用平板硫化机将粒料压成薄膜试样。制备的薄膜试样厚度大约为 170 μm。将制备的试样放在 80 °C 的真空干燥箱中干燥 48 h 以消除试样表面的残余应力和水分。

1.3 LDPE/TiO₂ 纳米复合材料的热老化处理

文中选择热老化温度为 80 °C, 90 °C 和 100 °C。纯 LDPE 试样和 LDPE/TiO₂ 复合材料试样放置于恒温老化箱进行热氧化, 根据 IEC60811-1-4 采用等比级数确定老化实验取样周期为 14 d, 35 d, 56 d 和 77 d。

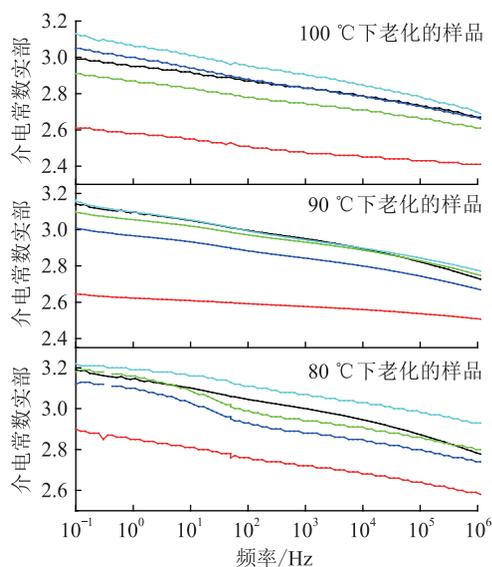
2 影响材料热老化程度的主要因素分析

2.1 TiO₂ 纳米粒子掺杂质量分数的影响

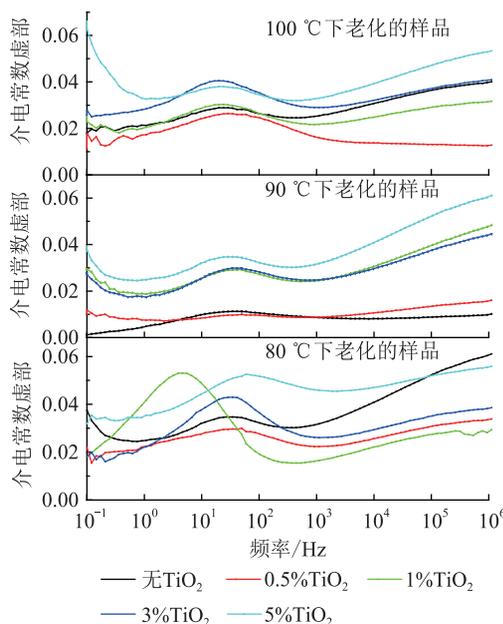
为了选择热氧化条件下使纳米复合材料具有最优介电特性的纳米粒子质量分数, 本节对相同老化时间和老化温度作用下纳米粒子质量分数对材料介电特性的影响进行了研究。

图 1 是 80 °C, 90 °C 和 100 °C 下 35 d 时不同掺杂浓度的 LDPE/TiO₂ 纳米复合材料的宽频介电特性。在老化温度和老化时间固定时, 研究 TiO₂ 纳米粒子质量分数对聚合物老化过程介电常数的影响。本节以老化天数为 35 d 的样品作为研究对象, 当老化天数超过 35 d 时热氧化反应比较强烈, 可能会削弱纳米粒子掺杂质量分数对复合材料介电特性的影响程度, 不太适用于比较纳米粒子质量分数对复合材料介电常数的影响。而老化时间太短, 热老化效果尚未呈现出来, 亦不适合研究热老化下 LDPE/TiO₂ 纳米复合材料的介电特性。

图 1(a) 是老化天数为 35 d 时, 80 °C, 90 °C 和 100 °C 条件下不同二氧化钛浓度的介电常数。从图中可以看出, 当 TiO₂ 纳米粒子的质量分数为 0.5% 时, 介电常数的数值最小, 这是因为当纳米粒子的质量分数为 0.5% 时, 纳米粒子在 LDPE 中的分散性能最好, 几乎不存在团聚现象, 可以充分发挥 TiO₂ 纳米粒子的小尺寸效应, 纳米粒子对 LDPE 的分子起到了束缚作用, 因此可以提高复合材料的结晶度, 使分子链的运动和极性基团的转向都受到有效的控制。后面随着掺杂的 TiO₂ 质量分数的增大, 会



(a) 复介电常数实部



(b) 复介电常数虚部

图 1 老化 35 d 时掺杂浓度对 LDPE/TiO₂ 复合材料的宽频介电特性影响

Fig.1 Effect of doping concentration on broadband dielectric properties of LDPE/TiO₂ composites for aging 35 d

因为浓度高而出现纳米粒子的团聚现象, 使纳米粒子和 LDPE 之间的界面增多, 界面极化占据了主导地位, 同时材料内部还会出现 TiO₂ 粒子的极化效应, 所以介电常数会随着纳米粒子质量分数的增加而增大, 此时复合材料的绝缘性能随之下降, 导电性逐渐变好。

图 1(b) 是老化天数为 35 d 时, 80 °C, 90 °C 和 100 °C 老化温度下不同质量分数 TiO₂ 纳米粒子加入时复合材料介电常数虚部的变化规律。从图中可

以看出,当纳米粒子质量分数为 0.5% 时,介电常数虚部的值最小;当纳米粒子质量分数为 1% 和 3% 时,介电常数虚部比不添加 TiO_2 纳米粒子时略大或者与之相等;当纳米 TiO_2 的质量分数为 5% 时,复合材料的介电常数虚部值都是最大的,介电常数虚部代表的是材料内部能量的损耗大小。因此当添加的纳米粒子质量分数为 0.5% 时,复合材料内部的能量损失为最少,在热老化条件下表现出来的介电性能最好。

2.2 老化时间的影析

以 TiO_2 纳米粒子掺杂质量分数为 0.5% 的样品为实验对象,进行老化时间对纳米复合材料介电特性影响研究。加入 TiO_2 的质量分数为 0.5% 时 LDPE/ TiO_2 复合材料分别在 80 °C, 90 °C 和 100 °C 下不同老化时间的宽频介电特性曲线如图 2 所示。

图 2(a) 为不同老化温度下样品宽频介电特性曲线的实数部分,通过对比发现,80 °C 下老化所得的介电常数的实部要小于 90 °C 时介电常数的实部,90 °C 下老化所得的介电常数的实部要小于 100 °C 时介电常数的实部。可以发现 100 °C 时材料介电常数实部最大,导电性最好,这也可以证明在 80 °C 到 100 °C 的温度范围内,温度越高,复合材料的导电性能越好,其绝缘性能越低。

从图 2(a) 中 80 °C 下样品老化数据中可以看出,未老化时样品介电常数实部约为 2.2,且随频率的变化不是很明显,随着老化时间的推移,样品介电常数实部数值逐渐增大,当老化 77 d 时介电常数实部增大到 2.9 左右。从图 2(a) 中 90 °C 下样品老化数据中可以看出,老化天数为 14 d 时的介电常数实部较未老化样品有所增大,平均值约为 2.55,随着老化时间增加,在 77 d 时介电常数平均值约为 3.0,介电常数曲线都随着频率的增大略呈下降趋势。100 °C 条件下样品的变化规律与 80 °C 和 90 °C 下相同。

图 2(b) 是介电常数虚部随频率变化的曲线,可以观察到随着时间的推移曲线呈现 W 形,这是因为老化是材料内部产生极性分子,极性分子转向极化与空间电荷极化引起的损耗导致出现损耗峰。从图中可以看出,随着老化天数增加,介电常数虚部逐渐增大,这表示老化时间越长,复合材料损耗也越大,材料的绝缘性能也越差。

2.3 老化温度的影响

为分析老化温度对材料介电特性影响,图 3 分别绘制了相同老化时间下不同老化温度时样品的宽频介电特性曲线。图中绘制了热老化时间分别

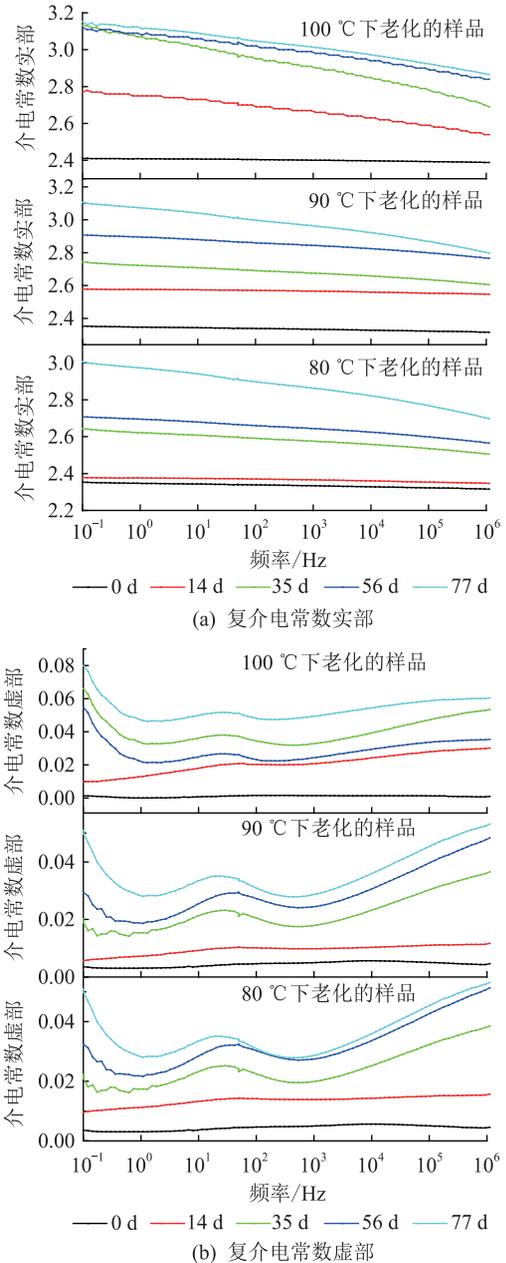


图 2 老化天数对 LDPE/ TiO_2 复合材料宽频介电特性影响

Fig.2 Effect of aging days on broadband dielectric properties of LDPE/ TiO_2 composites

为 14 d, 35 d, 56 d, 77 d 时,不同热老化温度下样品介电常数实部的变化规律。

样品老化 14 d 的情况下,80 °C 时介电常数实部平均值约为 2.4,90 °C 时该值平均约为 2.5,100 °C 时平均约为 2.9,且这 3 种温度下介电常数随频率的变化都不大。样品老化 35 d 的情况下,3 种温度下的介电常数实部都随频率有下降的趋势而且平均值都大于老化 14 d 对应的值,相同的规律可以推演到 56 d 和 77 d 时。综合上述图中结果,当老化温度为 100 °C 时,介电常数最大,其次是老化温度为 90 °C 的情况,最小的是老化温度为 80 °C 的值。可以发现,随着老化温度的升高,介电常数实部在增大,绝

缘材料的介电性能下降,导电性增强。由此分析得出,温度较高时,绝缘材料的分子内部运动加剧,加速了绝缘材料的老化进程。同时对比4个图也可以发现,老化天数越大,介电常数值也越大,这也验证了前文研究的正确性。

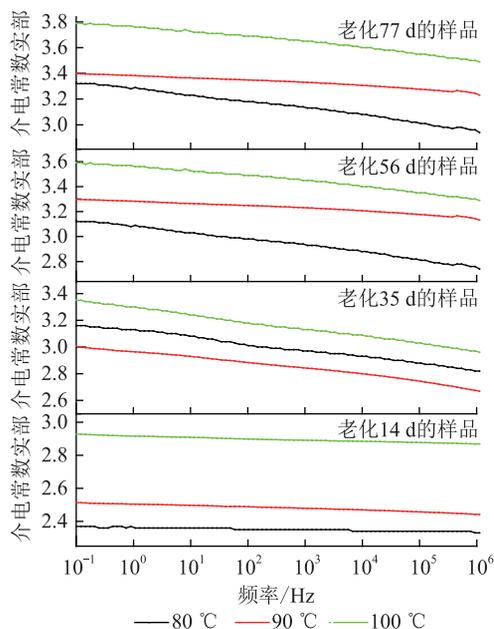


图3 老化温度对 LDPE/TiO₂ 复合材料介电特性的影响

Fig.3 Effect of aging temperature on dielectric properties of LDPE/TiO₂ composites

3 结论

以 LDPE/TiO₂ 纳米复合材料为研究对象,对热老化作用下聚乙烯纳米复合材料的介电特性分析,得到以下结论。

(1) 在相同热老化时间和热老化温度下,填充纳米粒子能够改善 LDPE 材料的介电特性,当 TiO₂ 纳米粒子填充质量分数为 0.5% 时,纳米复合材料介电特性最佳;

(2) 老化时间和老化温度是影响材料介电特性下降速度的两个重要因素,老化时间越长,老化温度越高,纳米复合材料的介电性能下降越显著。

因此,添加纳米粒子对电缆绝缘材料进行改性,降低电缆运行温度,能够有效地提高电缆绝缘寿命,提高电力系统运行安全。

参考文献:

[1] TANAKA T, OKAMOTO T, HOZUMI N, et al. Interfacial improvement of XLPE cable insulation at reduced thickness[J]. IEEE Transactions on Dielectrics & Electrical Insulation, 1996, 3(3):345-350.

[2] 吴建东,尹毅,兰莉,等. 纳米填充浓度对 LDPE/Silica 纳米复合介质中空间电荷行为的影响[J]. 中国电机工程学报,

2012, 32(28):177-183.

WU Jiandong, YIN Yi, LAN Li, et al. The influence of nano-filler concentration on space charge behavior in LDPE / Silicanano composites [J]. Proceedings of the CSEE, 2012, 32(28):177-183.

[3] 鲁宁. 高压 XLPE 电缆击穿的制造因素分析及有效控制[J]. 电力工程技术, 2017, 36(4):43-47.

LU Ning. Manufacture factor analysis and effective control of high voltage XLPE cable breakdown[J]. Electric Power Engineering Technology, 2017, 36(4):43-47.

[4] PARK Y J, KWON J H, SIM J Y, et al. DC conduction and breakdown characteristics of Al₂O₃/cross-linked polyethylene nanocomposites for high voltage direct current transmission cable insulation [J]. Japanese Journal of Applied Physics, 2014, 53(8S3):08NL05.

[5] IMAI T, SAWA F, NAKANO T, et al. Effects of nano- and micro-filler mixture on electrical insulation properties of epoxy based composites[J]. Dielectrics & Electrical Insulation IEEE Transactions on, 2006, 13(2):319-326.

[6] HONG J I, SCHADLER L S, SIEGEL R W, et al. Rescaled electrical properties of ZnO/low density polyethylene nanocomposites[J]. Applied Physics Letters, 2003, 82(12):1956-1958.

[7] 王灿,王有元,凡朋,等. 拉伸状态下 LDPE/SiO₂ 改性材料的空间电荷特性研究[J]. 中国电机工程学报, 2016, 36(4):1163-1170.

WANG Can, WANG Youyuan, FAN Peng, et al. Study on space charge behavior in LDPE/SiO₂ nanocomposites under tensile condition [J]. Proceedings of the CSEE, 2016, 36(4):1163-1170.

[8] DANG B, HE J, HU J, et al. Tailored sPP/silica nanocomposite for ecofriendly insulation of extruded HVDC cable [J]. Journal of Nanomaterials, 2015,16(1):439.

[9] 杜伯学,侯兆豪,徐航,等. 高压直流电缆绝缘用聚丙烯及其纳米复合材料的研究进展[J]. 高电压技术, 2017, 43(9):2769-2780.

DU Boxue, HOU Zhaohao, XU Hang, et al. Research achievements in polypropylene and polypropylene/inorganic nanocomposites for HVDC cable insulation[J]. High Voltage Engineering, 2017.

[10] 黄涛,文珊,王庭华,等. 不同材质电缆支架对电缆运行适用性研究[J]. 电力工程技术, 2017, 36(2):104-109.

HUANG Tao, WEN Shan, WANG Tinghua, et al. Research on applicability of different material cable brackets to cable operation [J]. Electric Power Engineering Technology, 2017, 36(2):104-109.

[11] CAO L, GRZBOWSKI S. Accelerated aging study on 15 kV XLPE and EPR cables insulation caused by switching impulses [J]. IEEE Transactions on Dielectrics & Electrical Insulation, 2015, 22(5):2809-2817.

[12] 申作家,罗智奕,詹威鹏,等. 基于介质体内陷阱参数与松弛过程的 XLPE 电缆绝缘热老化行为分析[J]. 中国电机

- 工程学报, 2016, 36(19):5382-5388.
- SHEN Zuoja, LUO Zhiyi, ZHAN Weipeng, et al. Analysis on thermal aging behaviors of XLPE cable insulation based on trap parameters and relaxation process[J]. Proceedings of the CSEE, 2016, 36(19):5382-5388.
- [13] 刘露萍, 吕程. 交联聚乙烯热老化过程中的电性能[J]. 塑料, 2016(3):4-6.
- LIU Luping, LYU Cheng. Electrical properties of XLPE in thermal aging process[J]. Plastics, 2016(3):4-6.
- [14] 李欢, 李建英, 马永翔, 等. 不同温度热老化条件下交联聚乙烯电缆绝缘热性能和力学性能的劣化趋势研究[J]. 绝缘材料, 2018(1):57-63.
- LI Huan, LI Jianying, MA Yongxiang, et al. Degradation trend of thermal and mechanical properties of XLPE cable insulation thermal ageing at different temperatures[J]. Insulating Materials, 2018(1):57-63.
- [15] 肖坤. 低密度聚乙烯/二氧化钛热老化下的介电和空间电荷特性研究[D]. 重庆:重庆大学, 2017.
- XIAO Kun. Research on dielectric and space charge characteristics of low density polyethylene/titanium dioxide nanocomposites under thermal aging [D]. Chongqing:Chongqing University, 2017.
- [16] KOMATSU L G H, OLIANI W L, LUGAO A B, et al. Environmental ageing of irradiated polypropylene/montmorillonite nanocomposites obtained in molten state[J]. Radiation Physics & Chemistry, 2014, 97(6):233-238.
- [17] PEDROSO A G, ROSA D S. Mechanical, thermal and morphological characterization of recycled LDPE/corn starch blends.[J]. Carbohydrate Polymers, 2005, 59(1):1-9.
- [18] SU S, JIANG D D, WILKIE C A. Poly(methyl methacrylate), polypropylene and polyethylene nanocomposite formation by melt blending using novel polymerically-modified clays[J]. Polymer Degradation & Stability, 2004, 83(2):321-331.

作者简介:



李玉栋

李玉栋(1995),男,硕士在读,研究方向为高电压与绝缘技术(E-mail:yudong_li1995@163.com);

张建华(1974),男,学士,高级经济师,从事电力运行技术等方面工作;

徐海霞(1973),女,学士,高级工程师,从事电气设备质量评价、物资管理等工作。

Dielectric properties of LDPE/TiO₂ nanocomposites under heat aging

LI Yudong¹, ZHANG Jianhua², XU Haixia², ZHANG Zhanxi¹

(1. State Key Laboratory of Power Transmission Equipment & System Security and New Technology (Chongqing University), Chongqing 400030, China; 2. State Grid Chongqing Electric Power Company Material Branch, Chongqing 401121, China)

Abstract: The thermal aging phenomenon that is common in power cables during operation is likely to accelerate insulation failure, limit the service life of equipment, and even cause power system failure. Nanoparticle doping modification can improve the thermal stability of polyethylene matrix materials, and related research can provide solutions for improving cable insulation life. LDPE/TiO₂ nanocomposites are studied, and the effects of nanoparticle concentration, aging time and aging temperature on the dielectric properties of the materials are studied under heat aging conditions. The experimental results show that the doping of TiO₂ nanoparticles can improve the dielectric properties of LDPE matrix materials. When the filling fraction of TiO₂ nanoparticles is 0.5%, the dielectric properties of nanocomposites are the best. The aging time and aging temperature affect the dielectric properties of materials. Two important factors of characteristic deterioration, as the aging time increases and the aging temperature increases, the dielectric properties of nanocomposites deteriorate more. Nano-modification of polyethylene materials while reducing the operating temperature of the cable is of great significance for improving cable insulation life.

Keywords: LDPE/TiO₂ nanocomposites; heat aging; aging time; aging temperature; dielectric properties

(编辑 钱悦)