

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2023.11.025

不同过氧化物对交联聚乙烯性能的影响

邸麟婷, 杨世元, 魏福庆, 秦晨元, 许惠芳

(中国石油石油化工研究院兰州化工研究中心, 兰州 730060)

摘要: 采用过氧化物交联的方法,在低密度聚乙烯(PE-LD)中引入了4种不同过氧化物,同时保持它们的掺杂含量相同,从而制备了一系列具有不同交联度的交联聚乙烯(XLPE)试样。为了加速XLPE的电树枝生成,采用外加针板电极的方法,并通过光学显微镜观察电树枝的形态。此外,采用差示扫描量热法、扫描电子显微镜和偏光显微镜对试样的非晶区结晶形态和形貌变化进行了详细分析。根据实验结果,发现加入双叔丁基过氧化二异丙基苯的XLPE表现出卓越的抗电树生长性能。此外,还观察到交联度越高,XLPE的抗电树生长性能越强。说明在一定条件下,交联反应并未抑制晶体的生长,而是由于自由基产生的极性分子增加了非晶区中连接分子链的密度,从而呈现出更紧密的层状排列方式。这也解释了随着结晶度的增加,电树枝生长受到限制的原因。研究结果表明,不同过氧化物的引入对XLPE的结构和性能产生了显著影响。特别是,选择双叔丁基过氧化二异丙基苯作为交联剂可以有效提高XLPE的抗电树生长性能。

关键词: 交联;绝缘料;结晶;熔点;聚乙烯

中图分类号: TQ317.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2023)11-0155-06

Effect of Different Peroxides on XLPE Properties

Di Linting, Yang Shiyuan, Wei Fuqing, Qin Chenyuan, Xu Huifang

(Lanzhou Petrochemical Research Center, Petrochemical Research Institute, PetroChina, Lanzhou 730060, China)

Abstract : The peroxide cross-linking method was employed by introducing four different peroxides into low-density polyethylene (PE-LD) while maintaining uniform doping levels, resulting in a series of cross-linked PE (XLPE) samples with varying degrees of cross-linking. To accelerate the formation of electrical tree branches in XLPE, an external needle-plate electrode method was used, and the morphology of electrical trees was observed using an optical microscope. Furthermore, the non-crystalline region's crystalline morphology and appearance changes in the samples were analyzed in detail using differential scanning calorimetry, scanning electron microscopy, and polarizing optical microscopy. The results find that XLPE with the addition of bis (tert-butylperoxy) diisopropylbenzene exhibits excellent resistance to electrical tree growth. Additionally, it is observed that higher cross-linking levels correlates with stronger resistance to electrical tree growth. Under certain conditions, the cross-linking reaction do not inhibit crystal growth but increases the density of connecting molecular chains in the non-crystalline region due to the polar molecules produced by free radicals, resulting in a denser layered arrangement. This explains the reason why increases crystallinity restricts electrical tree growth. The research results indicate that the introduction of different peroxides significantly affects the structure and properties of XLPE. Specifically, selecting bis (tert-butylperoxy) diisopropylbenzene as a cross-linking agent effectively enhances XLPE's resistance to electrical tree growth.

Keywords : cross-linked ; insulating material ; crystallization ; melting point ; polyethylene

在电力电缆行业中,交联聚乙烯(XLPE)作为绝缘材料广泛应用,其良好的加工性能和操作维护便捷性使其备受青睐。然而,XLPE绝缘材料中电树

的形成却一直是电缆中主要的击穿现象之一,导致了机械和介电性能的明显退化^[1-5]。因此,研究综合性能卓越的XLPE绝缘材料对于明确国内电缆绝缘

通信作者: 邸麟婷, 硕士, 研究方向为聚烯烃材料后加工

收稿日期: 2023-10-19

引用格式: 邸麟婷, 杨世元, 魏福庆, 等. 不同过氧化物对交联聚乙烯性能的影响[J]. 工程塑料应用, 2023, 51(11): 155-160.

Di Linting, Yang Shiyuan, Wei Fuqing, et al. Effect of different peroxides on XLPE properties[J]. Engineering Plastics Application, 2023, 51(11): 155-160.

料的优化方向,以及对国产电缆绝缘料的改进和工业化应用具有重要的指导意义、经济效益和社会实际意义。

XLPE作为一种高分子聚合物,其结晶相和无定形相使其易受温度和电场变化的影响。此外,之前的研究已经证明了XLPE内部热耗散过程对电缆的安全负荷能力有着重要影响^[6]。研究也表明,与结晶区域相比,PE的非晶区域更容易形成电树^[7-8]。同时,研究还发现,改善XLPE的晶体结构有助于减少空间电荷的积累并加速热耗散过程^[9-10]。随着电缆绝缘材料的恶化,XLPE的分子链结构和晶体结构也相应发生变化。

一般来说,低密度聚乙烯(PE-LD)的交联能力受到多个因素的影响,包括过氧化物的结构、反应性、产生的自由基的稳定性和半衰期等。在已有的交联改性体系中,过氧化二异丙苯(DCP)作为商业上最常用的自由基引发剂被大量使用^[11-14],但是其受热会产生刺激性气味,对环境和人体健康都有较大影响。之前已有研究探讨了不同类型的自由基对聚丙烯的可控降解的影响^[15-17]。为了进一步深入了解不同过氧化物对XLPE的交联特性的影响,将测试和比较4种不同过氧化物的交联特性。

1 实验部分

1.1 主要原料

PE-LD:2240H,中国石油兰州石化公司;

4,4'-硫代双(2-叔丁基-5-甲基苯酚):抗氧剂300,德国巴斯夫公司;

三(2,4-二叔丁基)亚磷酸苯酯:抗氧剂168,德国巴斯夫公司;

过氧化二异丙苯、双叔丁基过氧化二异丙基苯:上海阿拉丁有限公司;

过氧化二(十六烷基)二碳酸酯:淮南市科迪化工科技有限公司;

2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧基)己烷:上海安耐吉有限公司。

1.2 主要仪器及设备

双螺杆挤出机:ZSE34型,德国莱斯特瑞兹公司;

高速混合机:GH-10DY型,北京英特塑料机械总厂;

差示扫描量热(DSC)仪:DSC214型,德国耐驰公司;

哈克密炼仪:90型,哈尔滨哈普公司;

平板硫化仪:TP-400型,荷兰FONTUNE公司;

偏光显微镜(POM):DM2500P型,德国Leica公司;

扫描电子显微镜(SEM):G6 Phenom Pro型,荷兰赛默飞公司。

1.3 试样制备

利用高速混合机将抗氧剂与PE-LD混匀,再利用双螺杆挤出机进行挤出造粒,设定1~9段温度分别为170,180,190,190,190,190,180,190,180℃,主机螺杆转速为120 r/min,喂料螺杆转速为15 r/min。抗氧剂300、抗氧剂168的质量分数分别为0.4%和0.1%。

随后将制备好的样品放入哈克密炼仪中,设定1~4段温度分别为115,115,115,120℃,双头转子转速为20 r/min,密炼时间20 min。分别加入过氧化二异丙苯(过氧化物A)、过氧化二(十六烷基)二碳酸酯(过氧化物B)、双叔丁基过氧化二异丙基苯(过氧化物C)、2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧基)己烷(过氧化物D),质量分数分别为0.2%,0.2%,0.2%和0.2%对应的表示为PE-LD-A,PE-LD-B,PE-LD-C,PE-LD-D。

最后利用平板硫化仪对4种样品进行升温交联,先在130℃的压片机上进行成型压片,随后在180℃下交联10 min,分别表示为XLPE-A,XLPE-B,XLPE-C,XLPE-D。

1.4 性能测试与表征

DSC分析:试样的质量为5~8 mg,测试的温度范围为25~200℃,试样在温度为30℃条件下恒温5 min,以消除试样的热历史峰,然后以10℃/min的速率升温至200℃,保温5 min,最后再以10℃/min的速率降温至30℃,以上步骤完成升温-降温-升温的环节,得到DSC曲线,可以获得试样的熔融峰温度、熔融焓和结晶度等参数。

结晶度^[18](X_c)由式(1)计算:

$$X_c = (\Delta H_m \div \Delta H_0) \times 100\% \quad (1)$$

式中: ΔH_m 为熔融焓,单位J/g; ΔH_0 为100%结晶度聚乙烯的表征熔融焓,取287.3 J/g。

氧化诱导期(OIT)测试:在铝坩埚中称量大约10 g试样,然后将铝坩埚放入DSC仪内,首先通氮气5 min,再以20℃/min的速率从室温升温至200℃,恒温5 min后,将气体切换成氧气,开始计

时,待出现明显的氧化放热 5 min 后根据氧化放热曲线得出 200 °C 下试样的 OIT。

凝胶含量测试:称取 0.3 g 左右的 XLPE 试样,其质量记为 m_1 ,用 120 目(0.125 mm)铜网包缠,浸没于二甲苯溶液中,在 160 °C 下用回流抽提器抽提 4 h,取出试样用无水乙醇冲洗 3 次,然后置于 100 °C 的真空干燥箱中干燥 2 h,称量干燥以后 XLPE 试样的质量,记为 m_2 。运用式(2)计算 XLPE 的凝胶含量(C_{gel})。

$$C_{\text{gel}} = \frac{m_2}{m_1} \times 100\% \quad (2)$$

SEM 和 POM 分析:采用 SEM 表征 XLPE 的表面结构特征。首先,配置高锰酸钾和浓硫酸的混合溶液,随后对预制好的 XLPE 薄片进行包埋刻蚀,时间为 5~10 min,将未刻蚀的 XLPE 薄片进行表面擦拭处理。待对试样进行清洗并干燥后,将其放于玻碳电极上,并在表面上喷金后进行测试;用 POM 对刻蚀后的样品进行观察。

电树枝分析:先将钢针电极预埋在两个样品薄片,确保尖端距离绝缘试样底边 2 mm,置于恒温压机内,以 120 °C,10 MPa 保持 5 min 进行预热,随后将温度、压力分别升高至 180 °C,15 MPa,对绝缘进行化学交联反应,交联反应持续 15 min。在 7 kV/mm 的电场强度下进行,测试温度 25 °C,测试时间 30 min,电流采样间隔为 1 s,利用光学显微镜观察样片中电树枝生长情况。

2 结果与讨论

2.1 OIT 分析

测试了 180 °C 压片前跟压片后的样品,从 OIT 的结果可以看出,发生交联以后抗氧化性整体下降,不同样品的 OIT 如图 1 所示。

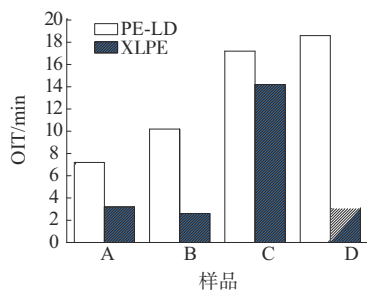
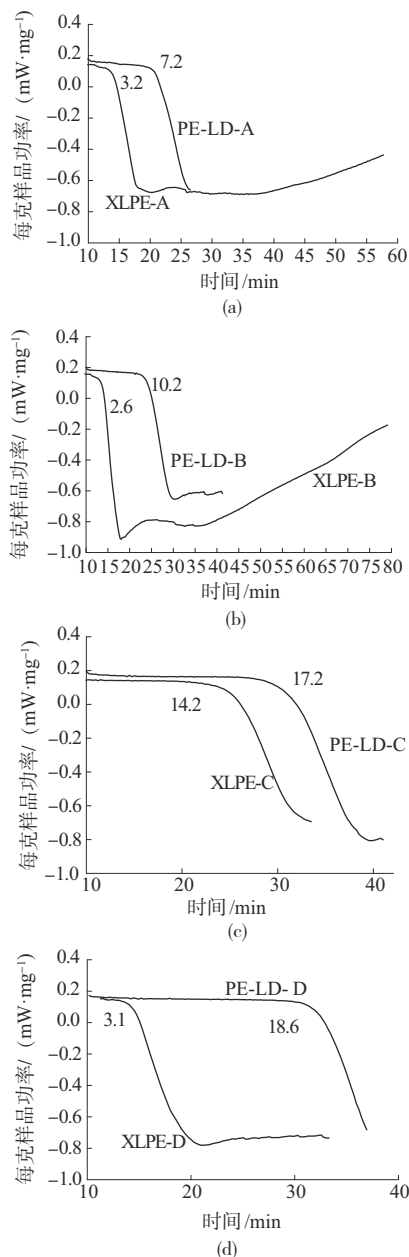


图1 200 °C下样品 OIT 数值对比

从图 1 可以看出,加入过氧化物 B、过氧化物 D 的 XLPE 中的抗氧化剂在发生交联后,抗氧化性迅速下降,这可能是由于在相同温度的受热条件下过氧化物 B、过氧化物 D 产生自由基的速度快,一部分过氧

根直接被抗氧化剂捕捉,同时致使 PE-LD 内部结构得不到完善。图 2 为 200 °C 下不同样品的 OIT 图。结合图 2 的测试结果也可以看到,相比于加入过氧化物 C 的样品,PE-LD-A 和 XLPE-A, PE-LD-B 和 XLPE-B, XLPE-D 在测试中都出现了明显的分解,这也是由于抗氧化剂被快速消耗掉,在高温通氧的情况下,物质的结构严重破坏,PE-LD-C 起始抗氧化性强,同时在交联以后抗氧化性的变化率不大,样品也不会出现热分解现象。考虑到加工的条件一致,不存在过氧化物分布不均匀的问题,说明过氧化物 C



a—PE-LD-A, XLPE-A; b—PE-LD-B, XLPE-B;
c—PE-LD-C, XLPE-C; d—PE-LD-D, XLPE-D

图2 200 °C下样品的 OIT 图

受热分解产生自由基的速度较为平缓,同时也说明此时的样品内部结构在自由基的作用下形成了更加均一的结晶结构。

2.2 熔融、结晶分析

表1为熔融、结晶数据。结合表1熔融、结晶结果可以看出,PE-LD-A,PE-LD-C的熔融焓在交联后有所增加,结晶度有所提高,这也进一步验证了相比于过氧化物B和过氧化物D,过氧化物C的自由基速率更为平缓,在与抗氧剂相互消耗之后,仍旧有自由基产生,进一步完善了XLPE的内部结晶结构,提高结晶度。

表1 熔融、结晶数据

样品	$\Delta H_m / (J \cdot g^{-1})$	$T_m / ^\circ C$	$T_c / ^\circ C$	$X_c / \%$
PE-LD-A	83.88	109.7	92.8	29.20
PE-LD-B	88.84	109.6	91.2	30.92
PE-LD-C	88.98	109.9	94.4	30.97
PE-LD-D	87.1	110.5	90.7	30.32
XLPE-A	91.18	110.1	91.9	31.74
XLPE-B	85.58	111.1	89.1	29.79
XLPE-C	91.1	109.7	92.6	31.71
XLPE-D	85.63	113.1	87.4	29.81

注: ΔH_m 为熔融焓; T_m 为熔融峰温度; T_c 为结晶峰温度, X_c 结晶度。

图3、图4分别为不同样品的熔融、结晶曲线。从样品的熔融峰形可以看到PE-LD-D出现了明显的分解峰,除此之外PE-LD-B,PE-LD-D的熔融峰、结晶峰型较宽,说明它们结构中结晶形貌不规律,而PE-LD-C是明显的尖峰,半峰宽更小,则表明晶粒更为规整,结晶更好。

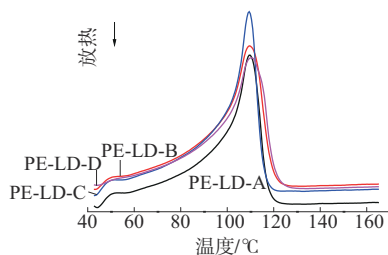


图3 不同样品的熔融曲线

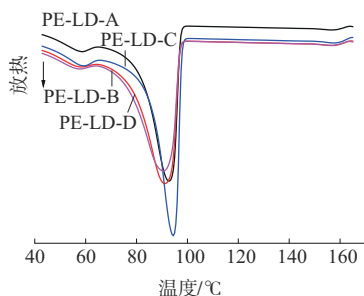


图4 不同样品的结晶曲线

2.3 凝胶含量分析

PE-LD交联后形成不溶不熔的物质,称其为凝胶。凝胶含量代表XLPE的交联程度。图5为不同样品的凝胶含量。从图5可看到,XLPE-C的交联度最佳,这说明当加入相同含量的过氧化物,XLPE-C的交联能力及结晶能力都是最好的,说明自由基不仅可以促使PE-LD发生交联反应,产生的极性小分子对于PE-LD的结晶结构也有一定的调节作用。

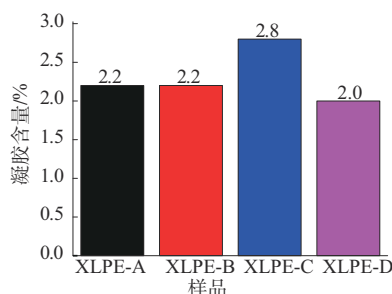
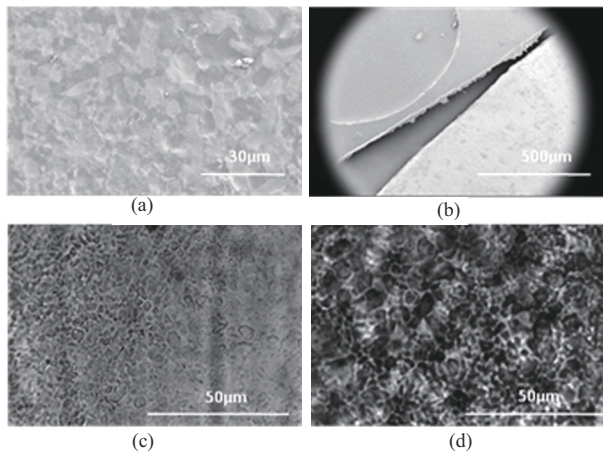


图5 不同样品的凝胶含量

2.4 微观结构表征

图6为含有XLPE-C样品的SEM照片和POM呈现图。图6a是刻蚀后的表面放大图,可以看到很多不规整的印记,说明在过氧化物的作用下,样品发生了部分交联。图6b上半部分是没有经过刻蚀处理的,下半部分是经过刻蚀处理的。由图6b可以看出,相比于未刻蚀处理的样品,刻蚀后的样品表面更为粗糙。为了进一步分析XLPE的结晶,利用了POM对刻蚀后的样品进行了观察,从图6d可以看到,晶粒密度较大,相互连接在一起,形成不规则的球晶碎片。



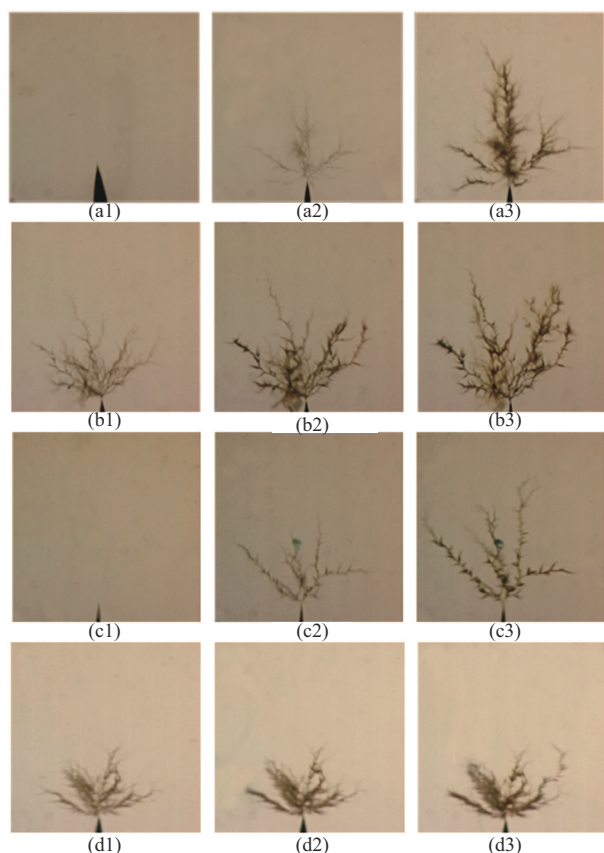
SEM:a—放大900倍;b—放大25 000倍;

POM:c—成像图;d—正交图

图6 含有XLPE-C样品的SEM照片和POM呈现图

2.5 电性能分析

含4种不同过氧化物的交联样片在7 kV电压下的不同时刻电树枝生长情况如图7所示。XLPE-B, XLPE-D的电树枝生长具有快速前向和侧向传播的特点,随着时间的延长,树枝通道不断增粗且损伤的面积增大。在30 min时, XLPE-B电树枝累积损伤面积达到了 $1.589 \times 10^5 \mu\text{m}^2$ 。说明了XLPE-B在7 kV电压下电树枝劣化严重。XLPE-C样品呈现出细长状形貌,其电树枝损伤面积明显小于XLPE-B, XLPE-D,同时其电树枝劣化长度与宽度均为各试样中最低值,表明过氧化物C作为交联剂提高了XLPE的绝缘耐电树枝性能。



XLPE-A: a1—10 min; a2—20 min; a3—30 min

XLPE-B: b1—10 min; b2—20 min; b3—30 min

XLPE-C: c1—10 min; c2—20 min; c3—30 min

XLPE-D: d1—10 min; d2—20 min; d3—30 min

图7 4种不同过氧化物不同时刻样品的电树枝图

3 结论

(1)交联降低了PE-LD分子的柔顺性,增加了结晶难度,交联形成的三维网络结构也会阻碍晶体的生长;但是不同的过氧化物产生自由基及极性分子的能力有所差异,通过研究发现过氧化物分解的

快慢与多少会使交联形成的三维网络结构发生变化,与过氧化物A相比,过氧化物C促进了PE-LD的交联,同时对结晶时体系内区域成核也起到了促进作用,因此,结晶度有了一定幅度的提升。

(2)研究了过氧化物A、过氧化物B、过氧化物C、过氧化物D 4种交联剂与抗氧剂300的拮抗作用,与添加含量相同的过氧化物A相比,以过氧化物C作为交联剂的XLPE抗电性能更好,且电树枝的生长速度显著减缓,具有更优异的耐电树枝破坏特性。而添加有过氧化物B、过氧化物D的XLPE,虽然自身的自由基释放能力不低于过氧化物A,但是与抗氧剂共同存在时,样品出现了降解,这是由于PE-LD内部的结晶完善程度不足造成的。通过研究,提出相比于目前传统过氧化物A交联体系,过氧化物C可作为电缆交联剂的新型绝缘料交联配方体系,具有更为优异的耐电树枝性能。

参考文献

- [1] Mohan P M, Saravana K J, Ahmad Z M K, et al. Development of advanced nanostructured polyurethane composites comprising hybrid fillers with enhanced properties for regenerative medicine [J]. Polymer Testing, 2019, 73:12–20.
- [2] Naskar A K, Bhattacharya N K, Sarkar D. Transient thermal analysis of underground power cables using two dimensional finite element method[J]. Microsyst Technol, 2018, 24:1 279–1 293.
- [3] 秦晨元,魏福庆,杨世元,等. 交联聚乙烯电缆电树老化的研究进展[J]. 工程塑料应用, 2023, 51(7):175–181.
Qin Chenyuan, Wei Fuqing, Yang Shiyuan, et al. Research progress on electrical tree aging of crosslinked polyethylene cables[J]. Engineering Plastics Application, 2023, 51(7):175–181.
- [4] Chen Yidong, Zhou Kai, Kong Jiamin, et al. A review of failure analysis and detection methods for buffer layers in high-voltage cables[J]. IEEE Electrical Insulation Magazine, 2023, 39(6):7–15.
- [5] Tang Zhirong, Xu Yefei, Zhou Kai, et al. A frequency sweep location method for soft faults of power cables based on music-pseudospectrum[J]. IEEE Transactions on Instrumentation and Measurement, 2023, 72:1–10.
- [6] 杜伯学,李忠磊,杨卓然,等. 高压直流交联聚乙烯电缆应用与研究进展[J]. 高电压技术, 2017, 43(2):344–354.
Du Boxue, Li Zhonglei, Yang Zhuoran, et al. Application and research progress of HVDC crosslinked polyethylene cable[J]. High Voltage Technology, 2017, 43(2):344–354.
- [7] Zhao Y, Han Z, Xie Y, et al. Correlation between thermal parameters and morphology of cross-linked polyethylene[J]. IEEE Access, 2020, 8:19 726–19 736.
- [8] Atiqullah M, Adamub S, Abdul-Hamid M, et al. UHMW ziegler-natta polyethylene: Synthesis, crystallization, and melt behavior[J]. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2017, 2:

- 1–15.
- [9] Zhao Xintong, Han Shuliang, Song Wenbo, et al. Self-nucleation and heterogeneous nucleation in ethylene/1-octene random copolymer and its linear polyethylene blends[J]. *Thermochimica Acta*, 2022, 718. DOI:10.1016/j.tca.2022.179392.
- [10] Li Chunfa, Huang Ting, Bao Yubin, et al. NMR used to study the side-reactions between peroxides and antioxidants during the reactive extrusion process of the impact polypropylene[J]. *Magnetic Resonance Letters*, 2022, 2(2):91–106.
- [11] Pablo A R M, Sebastião V C, Sílvia H P B. Free radical mechanism for reactive processing of polymers in the presence of organoclay/peroxide nanoreactors: Grafting maleic anhydride onto polypropylene[J]. *Chemical Engineering Science*, 2021, 230. DOI:10.1016/j.ces.2020.116229.
- [12] Kristina O A, Dipti K, Zhao Xianhui, et al. Life cycle cost, energy, and carbon emissions of molds for precast concrete: Exploring the impacts of material choices and additive manufacturing, Resources[J]. *Conservation and Recycling*, 2023, 197. DOI:10.1016/j.resconrec.2023.107117.
- [13] 董芸滋,高媛,李秀峰,等. 交联度对交联聚乙烯/有机化蒙脱土纳米复合材料拉伸性能和介电性能的影响[J]. *电工技术学报*, 2023, 38(5):1 154–1 165.
- Dong Yunzi, Gao Yuan, Li Xiufeng, et al. Effect of crosslinking degree on tensile and dielectric properties of cross-linked polyethylene/organic montmorillonite nanocomposite material[J]. *Transactions of China Electrotechnical Society*, 2023, 38(5): 1 154 – 1 165.
- [14] Cichosz S, Masek A, Piotrowska M. Characterization of the UV-aging and antimicrobial resistance of cellulose/ethylene-norbornene composites[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2022, 289. DOI:10.1016/j.carbpol.2022.119459.
- [15] Apoorva K, Ramani N. Morphology, mechanical properties, and biodegradability of modified thermoplastic starch/PETG blends with in situ generated graft copolymers[J]. *Sustainability*, 2023, 15 (3). DOI:10.3390/su15032227.
- [16] Mayekar P C, Limsukon W, Bher A, et al. Breaking it down: How thermoplastic starch enhances poly(lactic acid) biodegradation in compost—A comparative analysis of reactive blends[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2023, 11(26):9 729–9 737.
- [17] Murillo E A. In situ compatibilization of thermoplastic starch/ polylactic acid blends using citric acid[J]. *Macromolecular Research*, 2023, 31(2):157–169.
- [18] Sayanjit S R, Ashish P, Jiwanjot S, et al. Automated space charge classification inside ± 500 -kV HVDC cable insulation using fusion of superpixel and deep features for remote condition assessment [J]. *IEEE Transactions on Instrumentation and Measurement*, 2023, 72:1–8.