

专题: 纳米电介质电-热特性

电缆绝缘材料交联聚乙烯的老化及寿命调控*

王江琼¹⁾ 李维康^{2)†} 张文业¹⁾ 万宝全¹⁾ 查俊伟^{1)3)‡}

1) (北京科技大学化学与生物工程学院, 北京材料基因工程高精尖创新中心, 北京 100083)

2) (北京智慧能源研究院, 北京 102211)

3) (北京科技大学顺德创新学院, 佛山 528300)

(2024年1月30日收到; 2024年2月26日收到修改稿)

交联聚乙烯 (cross-linked polyethylene, XLPE) 因其优异的力学性能和绝缘性能广泛应用于电力电缆领域中, 但在高压电缆的运行过程中 XLPE 不可避免会受到电老化、热老化和电-热联合老化的影响, 使得材料的性能和寿命下降, 因此需要对 XLPE 的老化性能和使用寿命进行调控. 本文介绍了 XLPE 的结构特性和交联机理, 系统分析了其老化过程及影响机制, 并概述了接枝、共混和纳米粒子改性等调控策略, 同时基于寿命评估模型探究了 XLPE 因老化而导致的寿命衰减问题. 最后, 展望了调控 XLPE 电缆绝缘材料使用寿命策略的未来方向, 为 XLPE 电缆绝缘材料的进一步改进和长期稳定运行提供理论指导.

关键词: 交联聚乙烯, 交联机理, 耐老化性能, 长寿命**PACS:** 88.80.hj, 84.70.+p, 61.82.Ms**DOI:** 10.7498/aps.73.20240201

1 引言

高压直流 (high voltage direct current, HVDC) 电缆是柔性直流输电的核心元件, 在远距离供电、跨海传输以及新能源并网等方面具有十分重要的意义^[1-3]. 与交流输电相比, 直流输电在容量大、电压高、距离远等方面具有很多优点^[4]. 现如今, HVDC 电缆的发展重点是如何提高输电效率、减少能源损耗以及提高电缆的使用寿命和可靠性. 同时, 随着可再生能源的快速发展, 如风能和太阳能, HVDC 电缆正被广泛应用于这些能源的输电. 未来, HVDC 电缆的发展还将继续推动电力传输技术的进步.

聚乙烯 (polyethylene, PE) 因其高击穿场强、低介电损耗、耐低温以及易于成型加工等优异的电气绝缘特性, 已被广泛应用于电力电缆生产中^[5].

Wang 等^[6-8] 分别采用熔融共混法和层层热压法制备了一系列低密度聚乙烯 (low-density polyethylene, LDPE)/纳米氧化铝 (Al_2O_3) 复合材料, 所制备的 Al_2O_3 /LDPE 纳米复合材料呈现出优异的绝缘性能, 这些工作为电力电缆绝缘材料的发展奠定了基础. 然而, PE 存在两个主要缺点: 一是 PE 无法承受较高的工作温度 (最高使用温度限制为 70 °C); 二是 PE 的生产过程中必须添加抗氧剂, 以避免聚合物绝缘材料劣化.

为解决以上问题, 通过交联 PE 生成具有三维网状结构的交联聚乙烯 (cross-linked polyethylene, XLPE), XLPE 具有耐电压性能好、机械强度高和介电损耗低等优点, 综合性能得到了显著提升^[9-11]. 在满足使用条件的前提下, XLPE 的耐热温度可达到 90 °C 以上, 使用寿命可延长至 10 年以上, Zhang 等^[12] 提出了真实非均匀情况下的修正德拜模型, 并通过非均匀和均匀老化材料的极化/去极

* 广东省基础与应用基础研究基金 (批准号: 2022A1515240005) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: li_weikang@sina.cn

‡ 通信作者. E-mail: zhajw@ustb.edu.cn

化曲线 (PDC) 测试结果对比, 证明了修正德拜模型的有效性, 反映出了电缆非均匀老化的真实情况, 这对于电缆安全可靠运行具有重要的工程应用价值. 其次, PE 在自由基结合的作用下生成了 XLPE, 交联后的 XLPE 为三维网络结构, 其绝缘层中不存在交联过程中的自由基, 不会因高温而分解. 因此, XLPE 是 HVDC 电缆的首选绝缘材料.

然而, XLPE 电缆绝缘材料在复杂的工作环境下, 其绝缘老化性能容易受电、热、力、化学等因素的影响^[13]. 由于 XLPE 绝缘材料的结构特征, 其内部存在大量陷阱来捕获电荷^[14-16], 当电荷积累量足够多时, 可能会产生局部放电, 导致聚合物链断裂甚至降解, 从而引起电缆的绝缘性能在宏观层面上的失效, 造成重大的断电事故^[17]. 根据电缆的运行年限, 电缆的寿命一般为 30 年, 但许多电缆的运行年限已经接近甚至超过了服役年限^[18]. 而产生这种现象的原因是电缆在使用过程中的运行工况和所受到的外界条件不同, 因而其绝缘性能也会存在差异. 针对上述问题, 如何提高 XLPE 电缆绝缘材料的耐老化性能和长寿命已成为当前国内外研究的热点与难点. 本文首先介绍了 XLPE 的结构特性和合成机理, 但由于 XLPE 较差的老化性能不利于电缆的实际应用, 因而有必要分析电缆绝缘材料的三种老化形式及其对应的老化模型, 论述相关老化模型在实际应用中的寿命评估情况, 并从结构设计方面来调控 XLPE 的使用寿命, 最后提出了 XLPE 电缆绝缘材料未来研究面临的挑战和问题.

2 交联聚乙烯

2.1 交联聚乙烯的结构特性

交联是指聚合物链之间的分子内或分子间的化学键合, 其反应机理是利用高能射线/交联剂

的作用, 使 C—H 键断裂, 生成自由基, 从而实现 C—C 交联. PE 经交联后可以得到 XLPE, 如图 1 所示, XLPE 是一种半结晶聚合物, 链段的相对致密和规则部分构成结晶相, 链段的无序部分构成非晶相^[19]. 用 XLPE 替代 LDPE 增强了电力电缆绝缘层的热机械性能、热稳定性, 以及长期使用温度从 70 °C 提高到 90 °C, 同时 XLPE 能够在导体温度超过 200 °C 的情况下承受几秒钟的短路条件^[20].

XLPE 能够承受较高的电压和电场强度, 保证电缆系统的安全可靠运行. 但 XLPE 中含有较多的副产物, 并且 XLPE 的分子链及聚集态结构显著影响其绝缘性能. 目前, XLPE 电缆绝缘材料主要是以改善电缆的电气绝缘性能为目的, 通过抑制电荷注入、调控导电性能等方法来提高其电气绝缘性能. Xing 等^[21]将茂金属聚乙烯 (metallocene polyethylene, MPE) 作为成核剂与 XLPE 共混, 材料共混后的晶体结构更致密, 分子间相互作用更强, 而材料内部自由体积的减小和载流子平均自由程的缩短, 可以减弱高能电子对分子链的损伤, 从而抑制电树枝退化过程. Zhao 等^[22]分析了 XLPE 接枝氯乙酸烯丙酯 (CAAE) 对介电性能的显著提高及其改性机制, XLPE-g-CAAE 材料表现出优异的绝缘性能, 例如抑制空间电荷积累、降低传导电流密度、增强 E - J 曲线临界电场以及提高介电击穿强度.

XLPE 具有良好的热稳定性, 能在高温环境下长时间工作而性能不发生明显的衰减, 使其更好地应用于复杂的工作环境中. Liu 等^[23]探究了 XLPE 在热老化过程中的密度、比热、热扩散率和导热系数, 如图 2 所示, XLPE 的上述参数在达到老化寿命之前没有明显变化, 这对于电缆正常使用寿命期间绝缘层稳定的工作温度至关重要.

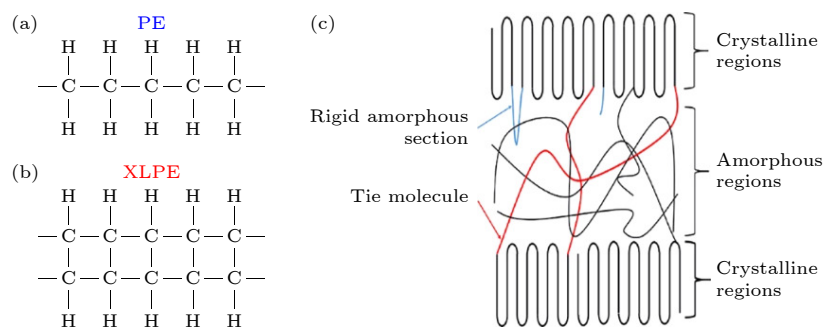


图 1 (a) PE 的分子结构; XLPE 的 (b) 分子结构和 (c) 相结构^[19]

Fig. 1. (a) Molecular structure of PE; (b) molecular structure and (c) phase structure of XLPE^[19].

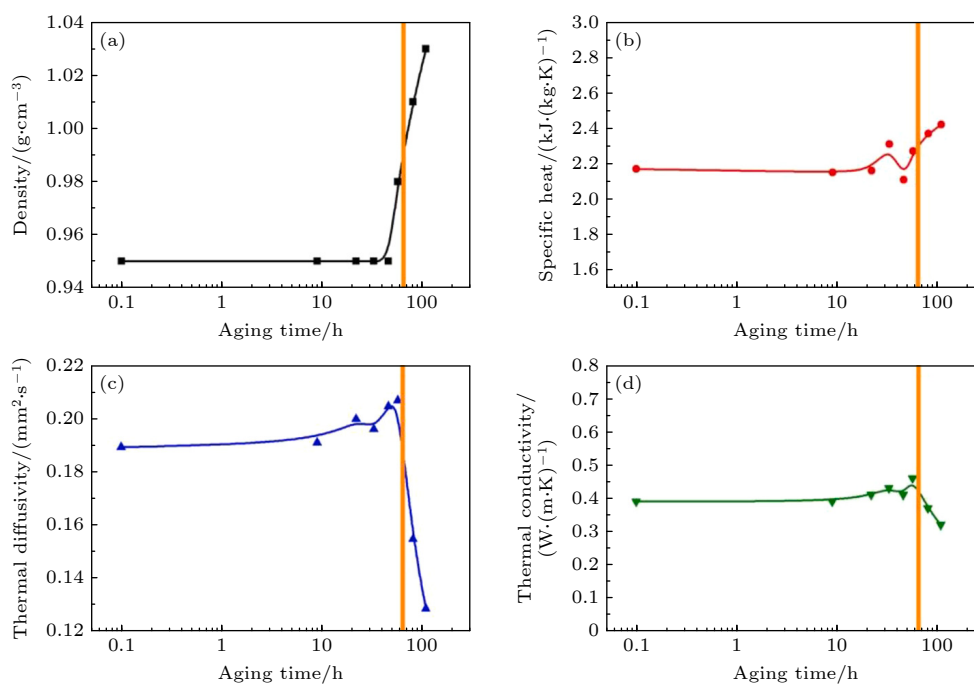


图2 XLPE的密度、比热、热扩散率和导热系数随老化时间的变化^[23]

Fig. 2. Variation of density, specific heat, thermal diffusivity and thermal conductivity of XLPE with aging time^[23].

2.2 交联聚乙烯的合成机理

2.2.1 辐照交联

辐照交联的反应机理是在辐照作用下, PE 生成的活泼氢原子持续进行攻击, 形成自由基, 使其与大分子链的自由基位点上发生反应, 从而实现交联的过程, 如图 3(a) 所示^[24]. 紫外辐射交联工艺是利用光引发剂使紫外线穿透绝缘壁, 并在材料内部诱导交联, 从而可应用于高压电缆绝缘材料的交联过程中, 与传统交联法相比, 具有加工速度快、节约能源、产品不再热敏等优点. Zhang 等^[25] 在二苯甲酮引发剂的作用下, 研究了 PE 紫外辐射交联的反应机理, 副产物、光引发剂、电压稳定剂和抗氧化剂可以提高材料的击穿强度, 其中芳香酮电压稳定剂和受阻酚抗氧化剂与 PE 具有较好的相容性, 能够有效地接枝到 PE 链上.

2.2.2 硅烷交联

硅烷交联首先是由过氧化物在加热条件下分解生成自由基, 而后夺取 PE 链上的氢原子, 生成长链自由基, 再由长链自由基与硅烷上的双键发生反应, 生成接枝 PE, 在含有水分的条件下, 接枝 PE 上的硅烷基团水解, 随后水解官能团发生缩合反应, 并生成稳定的硅氧烷键, 如图 3(b) 所示^[24]. Chen 等^[26] 通过硅烷交联法制备交联超高分子量

聚乙烯 (ultra-high molecular weight polyethylene, UHMWPE), 接枝到链上的烷氧基硅烷通过水解和缩合反应在聚合物链间产生 Si-O-Si 化学交联点, 交联材料表现出比纯 UHMWPE 更好的形状记忆效果.

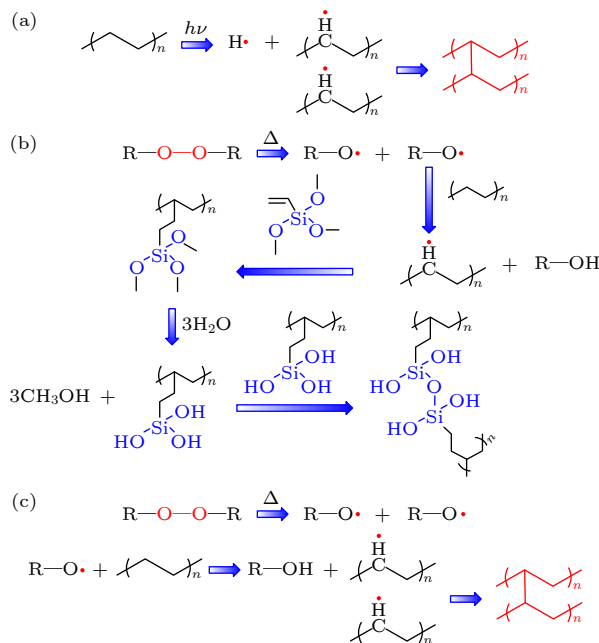


图3 交联聚乙烯的合成机理^[24] (a) 辐照交联; (b) 硅烷交联; (c) 过氧化物交联

Fig. 3. Synthetic mechanism of cross-linked polyethylene^[24]: (a) Irradiation cross-linking; (b) silane cross-linking; (c) peroxide cross-linking.

2.2.3 过氧化物交联

过氧化物交联法是三种交联方法中最为常见的,如图 3(c) 所示,通过将过氧化物在加热条件下分解为两个自由基,过氧化物自由基能够从 PE 链上提取氢原子,从而将自由基位点转移至 PE,这种情况就能使 PE 链交联在一起^[24]. Backens 等^[27]研究了过氧化物交联时间和温度对 XLPE 的机械性能、物理性能和热学性能的影响,较高的反应温度和较长的保温时间有利于 PE 交联,材料的综合性能得到了显著提升. Ahmed 等^[28]采用过氧化二异丙苯 (DCP) 交联得到 XLPE,随着 DCP 的增大, XLPE 的断裂伸长率、击穿强度和电阻率增大. 因此, DCP 含量对提高 XLPE 的直流介电性能、内部材料特性和力学性能至关重要.

3 交联聚乙烯的老化特性

限制高压电缆发展的主要因素是绝缘厚度的优化,除此之外,绝缘材料的老化问题也制约了高压电缆的进一步发展. 在长时间的运行中,长期处于高温状态的绝缘材料会加速老化,从而在绝缘薄弱部位产生局部放电. 因此,研究 HVDC 电缆的绝缘老化特征是保障电网安全、稳定、可靠运行的关键. XLPE 电缆绝缘材料主要有热老化、电老化和电-热联合老化这三种老化形式.

3.1 热老化

由于高压电缆在长期运行过程中会受到外界因素的影响,导致绝缘材料的整体和表面化学成分发生改变. 因此,绝缘材料的电气和机械性能会逐步下降,其使用寿命大大缩短^[29,30],若这种现象以温度为主导因素,则称为热老化. 近年来,研究者通过 XLPE 电缆绝缘材料的结晶度、交联度、官能团等理化性能分析了热老化对 XLPE 微观结构的影响^[31]. 同时,针对电缆介电性能和耐压性能的变化,对其宏观电气特性进行研究^[32].

热老化寿命模型^[33]是根据 Arrhenius 方程建立的,通过将绝缘材料的活化能、反应温度和反应速率等物理量之间的关系进行分析,从而评估绝缘材料的老化程度. Arrhenius 公式为

$$\frac{\partial M}{\partial t} = k = A_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right). \quad (1a)$$

由上式可以推出:

$$M = A_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)t = \exp\left(\ln A_0 + b\frac{1}{T}\right)t, \quad (1b)$$

其中, k 为化学反应速率 (mol/s); E_a 为化学反应的活化能 (kJ/mol); R 为气体常数; T 为绝对温度 (K); A_0 为指前因子; $b = E_a/R$; M 为电缆绝缘的某特性老化量. 上式表明老化寿命的对数和老化温度的倒数呈线性相关,从而可以实现不同老化温度下材料热老化寿命的预测.

王兆琛等^[34]研究了不同老化程度下样品的电阻特性、介电性能和击穿性能,老化后样品的介电常数增大,击穿场强下降,主要是由于热老化破坏了分子结构,加速了材料老化性能的下降. Kim 等^[35]探究了 XLPE 电缆在不同温度下的威布尔统计参数的变化规律, XLPE 在耐高温老化时的耐压破坏特征符合威布尔统计分布,且威布尔统计参数的变化与热老化程度密切相关,可用于分析 XLPE 的绝缘性能及其老化机制.

3.2 电老化

电老化模型^[36]是由高压电场的作用,电缆发生电老化的原理建立的,电老化定律为

$$E^n t = C, \quad (2a)$$

其中, E 为电场强度; t 为击穿时间,即寿命; C 为常数.

由此可以将某一电场强度 E 下电缆绝缘的电老化模型描述成:

$$t = CE^{-n}. \quad (2b)$$

对其两边取对数:

$$\ln t = -n \ln E + \ln C, \quad (2c)$$

其中, n 为电缆寿命指数, n 越大,电缆承受电应力的能力越强.

随着电力电缆传输电压水平的提高,电应力对 XLPE 绝缘性能的影响日益突出^[37]. 在长时间的电应力作用下, XLPE 的分子结构被破坏,绝缘性能逐步降低. 当线缆内部存在诸如空气间隙、微孔洞等缺陷时,线缆缺损部位的电场将发生畸变,从而引起缺陷部位的局部放电. 在强电场或湿度的影响下,绝缘内部可能会产生“电树枝”或“水树枝”,从而导致绝缘材料的损伤^[38]. Hedir 等^[39]探究了 XLPE 绝缘材料在电老化过程中物理化学性能的演变, XLPE 的性能损失与老化时间成正比. 沈智飞等^[40]通过对 10 kV XLPE 电缆进行加

速电老化实验,证实了电老化后 XLPE 的结晶区受到破坏,理化性能和介电性能均有所下降.

3.3 电-热联合老化

绝缘材料在多种应力共同作用下的老化机理与单一作用下存在明显差异,因此有必要研究电缆绝缘材料在实际运行过程中的多应力联合老化,其中电-热联合老化一直是国内外研究学者的关注重点^[41].通过引入附加量构建新的老化模型,能够充分反应电、热两种应力的协同老化作用,从而可以有效避免因参数不同而导致的误差,同时能够准确描述两种应力间的相互关系^[42],具体如下.

1) Simoni 模型.根据逆幂定律和 Arrhenius 方程建立的模型,如下所示:

$$L = L_0 \left(\frac{E}{E_0} \right)^{-N} e^{-b\Delta T}, \quad (3a)$$

$$N = n - B\Delta T, \quad (3b)$$

$$\Delta T = \frac{1}{T_0} - \frac{1}{T}, \quad (3c)$$

式中, L 为老化寿命; L_0 为在室温 T_0 和 $E < E_0$ 条件下的寿命; T 为绝对温度 (K); E 为外加电场场强; E_0 为阈值场强; b 为 Arrhenius 热老化寿命方程中的常数; B 为材料系数; n 为逆幂定律的寿命指数.

2) Ramu 模型. Ramu 模型主要是将逆幂定律的常数项换为温度相关的函数:

$$L = c(T) E^{-n(T)} e^{-b\Delta T}, \quad (4)$$

式中, $c(T) = \exp(c_1 - c_2\Delta T)$; $n(T) = n_1 - n_2\Delta T$; 其中, c_1 , c_2 , n_1 , n_2 是常数.将 (4) 式两侧都取自然对数,可以发现,当温度或电场强度中有一个为常数时,其寿命与温度的双对数存在线性关系,并且生命周期和生命周期的半对数也都是线性的,如果引进 L_0 ,那么 Simoni 模型与 Ramu 模型就是一致的.

Simoni 模型概述了电和热因素与绝缘寿命的关系,还描述了场强随时间变化的规律,其特征是与单因素老化模型之间存在着兼容性.朱健^[43]通过电-热联合老化模型预测了聚酰亚胺材料的寿命.其次, Ramu 模型是建立在逆幂定律的基础上,将逆幂定律的常数与温度相关联,以此来说明电-热联合老化效应.廖瑞金等^[44]对电-热联合老化模型进行了多元回归分析,计算出了绝缘材料的理论预

测寿命.

Xu 等^[19]研究了 XLPE 样品在 1500 h 老化后的太赫兹域介电性能. XLPE 在电-热老化过程中,其介电性能的退化和微观组分的变化引起了自由基与氧之间的链式反应.在老化初期,分子链中的弱 C—C 键断裂,这部分带有自由基的小分子成为链式反应的起点.由于过氧自由基极易分解,从而引起了自由基与 XLPE 之间发生持续的氧化还原反应,如图 4(a), (b) 所示. He 等^[45]研究了在电和热两种因素的共同作用下, 10 kV XLPE 电缆 (图 4(c)) 在 34.8 kV 工频交流电压和 90 °C, 103 °C, 114 °C 和 135 °C 四种温度下加速电-热老化的机械和介电性能.在这四种温度下,样品总体上的击穿电压与老化程度的曲线呈轻微下降趋势.

4 交联聚乙烯的寿命评估及调控

在电力系统中, XLPE 材料要求能够承受高电压和高温的应力,其老化主要表现为分子结构的破坏、物理性能的降低和化学性质的变化.特别是在高温条件下,热老化会导致材料的劣化,如机械强度下降、介电性能降低等.因此,如何提高 XLPE 材料的热老化稳定性和长期耐久性成为研究的重点.

4.1 交联聚乙烯寿命评估

XLPE 绝缘材料在运行过程中一旦超过其使用寿命,就会带来一定的安全隐患,因此对于其寿命的评估是电缆绝缘材料中不可缺少的部分.一般来说,对于电力电缆的长期寿命评估,采用电压逆幂定律和温度 Arrhenius 方程的方法.典型的加速寿命 $L(t)$ 如下:

$$L(t) = L_0 \cdot \exp \left[\left(-\frac{\Delta E}{k} \right) \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right) \right] \cdot \left(\frac{V}{V_0} \right)^{-n}, \quad (5)$$

其中, L_0 为预期寿命; ΔE 为材料的活化能 (kJ/mol); k 为玻尔兹曼系数; T_0 为最高工作温度; T 为加速实验温度 (K); $V_0(E_0)$ 为工作电压 (V); $V(E)$ 为加速实验电压 (V); n 为寿命指数.作为一种电气劣化条件,如果电场太高,绝缘击穿就会很快发生,但实际现场情况并非如此.如果太低,则不会发生绝缘击穿. Kim 等^[46]探究了不同电场和温度下材料的极性反转寿命,在不同的低电场条件下,外加

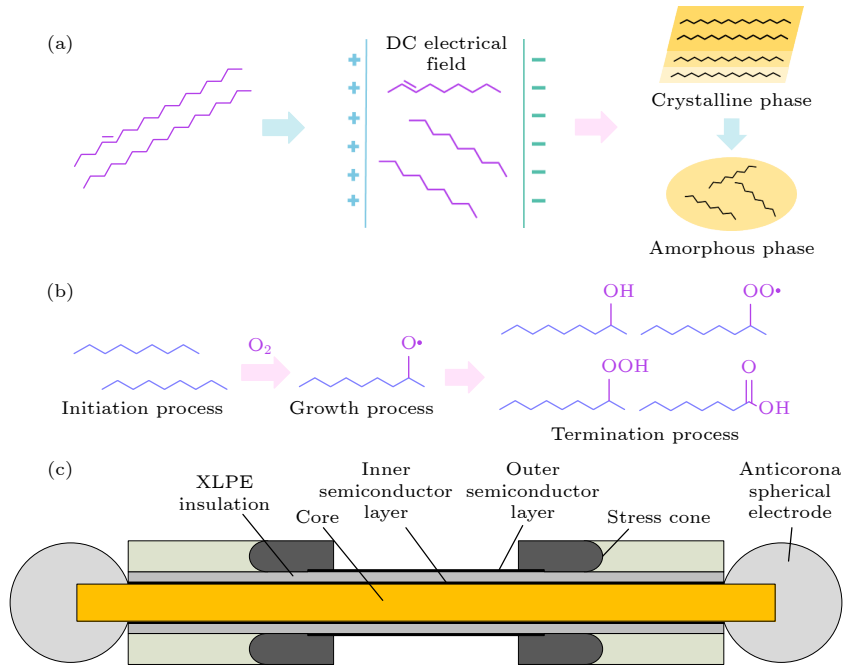


图 4 电-热老化过程中的物理反应 (a), 化学反应 (b) 和电缆结构 (c)^[19,45]

Fig. 4. Physical reactions (a), chemical reactions (b) and structure of the cable (c) for electro-thermal aging process^[19,45].

电场与极性反转周期特性的寿命指数非常大, 表明电场温度和大小对极性反转寿命的影响不大. Roy 等^[47]采用一种深度学习框架来自动检测 HVDC 电缆绝缘材料中的空间电荷, 均匀电场分布可以有效提高材料的使用寿命.

Li 等^[48]基于 WOA-SVR 模型, 对不同温度、湿度和电场条件下的绝缘性能进行了准确评估, 其评估精度分别为 92%, 97% 和 98%. 其中, WOA 能够模拟鲸鱼的捕猎行为, 智能识别各种数据之间的关系. WOA 的相关计算如下:

$$D = |CX_{\text{rand}} - X(t)|, \quad (6a)$$

$$X(t+1) = X_{\text{rand}} - AD, \quad (6b)$$

其中, $X(t)$ 为当前鲸鱼的实际位置; t 为当前迭代次数; X_{rand} 表示随机选择的鲸鱼位置; A, C 为系数.

SVR 是一种具有特殊计算损失的线性回归模型, 可表示为

$$f(x) = \sum_{i=1}^m (\alpha_i^* - \alpha_i) k(x, x_i) + b, \quad (7)$$

其中, α_i 和 α_i^* 为拉格朗日系数.

Alghamdi 等^[49]采用 Arrhenius 模型和加速热老化相结合的方法估算了 XLPE 电缆绝缘材料的使用寿命, 其额定寿命为 7—30 年. 孙建宇等^[50]预测了 XLPE 电缆绝缘材料在不同温度下的使用寿命, 寿命评估准确率达到了 100%. Li 等^[51]在加速

热老化条件下建立了正态线性回归, 基于 Arrhenius 公式推导出热老化寿命预测方程, 并验证了该方程的合理性. 通过该方程计算可知, HVDC 电缆 XLPE 绝缘材料在 70 °C 下的热老化寿命终点约为 65 年. 而当温度较高时在热和氧的双重作用下, XLPE 电缆的老化程度增大, 氧的存在导致 C—H 键断裂, XLPE 分子链与氧结合生成羰基等官能团, 提高了 XLPE 分子的极性 (图 5(a)). 随着热老化的持续进行, XLPE 的晶区结构遭到严重的破坏, 导致其介电常数和介电损耗增加 (图 5(b), (c)), 进而降低其击穿性能, 缩短其使用寿命.

4.2 交联聚乙烯寿命调控策略

XLPE 电缆绝缘材料在实际使用过程中, 由于受到各种因素影响产生绝缘老化现象, 从而影响其使用寿命以及可靠性, 因此提高 XLPE 的耐老化性能对于电力绝缘材料来说显得尤为重要. XLPE 寿命提高的目标包括提高材料的热稳定性、抗氧化性能和抗热老化性能等, 常见的研究方法包括加入添加剂、改变交联方式、调整材料结构和化学组成等.

在 PE 基体中掺入少量纳米填料可以提高聚合物的机械性能和热学性能^[52]. Li 等^[53]采用天然胶乳辅助分散自制纳米氧化锌材料, 制备得到的 PE 基纳米复合材料具有优异的耐热氧化老化性能、力学性能和电绝缘性能. Wang 等^[54]发展了一

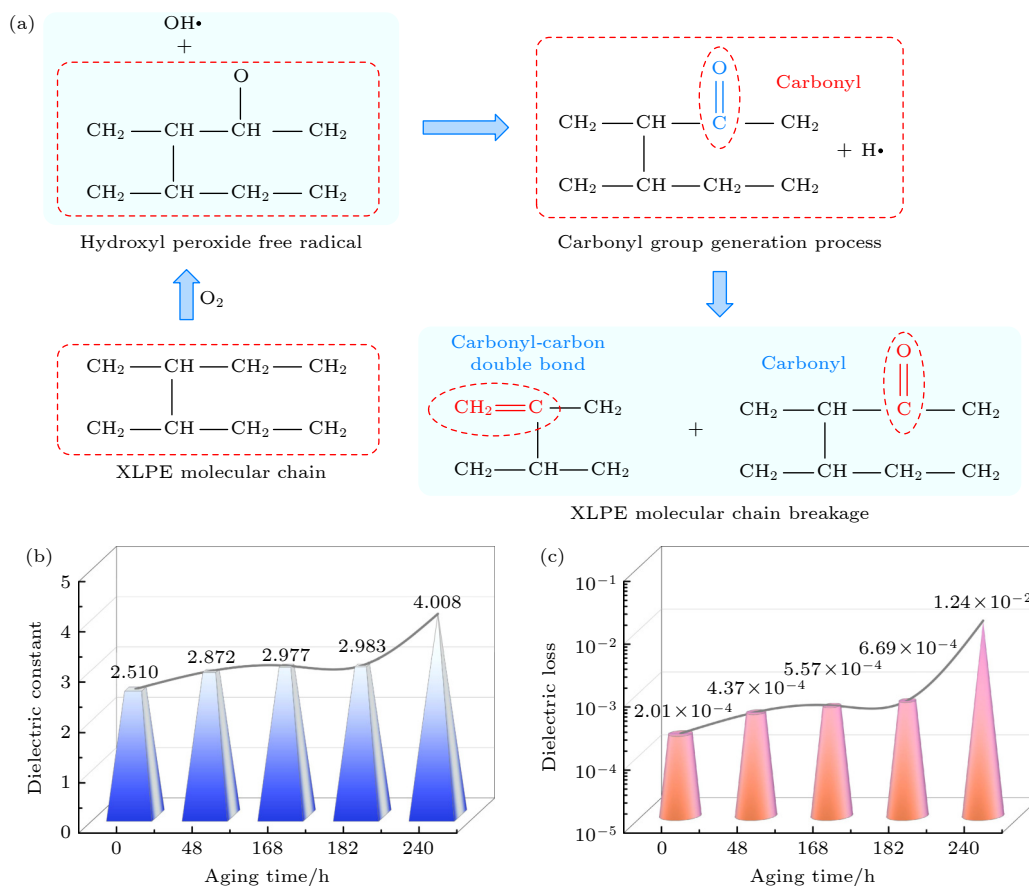


图 5 (a) 热-氧化老化过程; (b), (c) XLPE 在不同老化时间下介电常数和介电损耗的变化^[51]

Fig. 5. (a) Thermal-oxidative aging process; (b), (c) changes in dielectric constant and dielectric loss of XLPE at different aging times^[51].

种具有出色抗热老化能力的 LDPE/氧化镁纳米复合材料, 与纯 LDPE 相比, 该复合材料的起始降解温度更低, 并且热稳定性更为优异. 其次, 纳米颗粒的引入有效保护了材料在热老化后的基本结构和电学性能 (图 6), 使其老化后的介电常数及直流电导率基本无变化, 表现出远优于纯 LDPE 的电绝缘特性和使用寿命.

Zhang 等^[55] 将抗氧剂 N-(4-苯胺基苯基) 马来酰亚胺 (MC) 接枝到 XLPE 大分子链上 (图 7), 系统研究了不同温度下接枝 XLPE 的空间电荷特性和直流击穿强度. 抗氧剂 MC 的接枝通过引入均匀而致密的陷阱可以捕获杂质电离产生的电荷, 有效抑制了空间电荷的累积和电场畸变, 进而提高了接枝改性 XLPE 的直流击穿强度, 特别是其高温击穿强度. 因此, 通过在 XLPE 上接枝抗氧剂可有效改善 XLPE 在高温下的电绝缘性能和耐热氧化老化性能, 延长其使用寿命, 适用于较高电压等级的直流电缆绝缘.

Zych 等^[56] 将脲基嘧啶酮 (UPy) 引入各种侧

链含羟基的 PE 中, 通过多重氢键使 PE 产生交联, 交联后的材料可以在 150 °C 以下反应挤出加工, 显著改善了 PE 的热学、流变和力学性能. 然而, UPy 具有较差的热稳定性, 不利于大规模工业应用. Caffy 和 Nicolay^[57] 将用于自由基接枝的硝基氧化化学和作为缔合交换反应的硼酸酯复分解相结合, 采用反应挤出法制备了具有不同交联度的类玻璃化 PE, 证实了该聚合物具有良好的热稳定性, 并且力学性能不会产生明显变化. 此外, Mao 等^[58] 通过聚乙烯接枝马来酸酐 (PE-g-MAH) 与 3-氨基-1, 2, 4-三唑 (ATA) 反应熔融共混, 成功制备了具有酰胺三唑环-羧酸单元的聚合物, 如图 8 所示. 氢键交联的引入使复合材料的力学性能和抗蠕变性能明显提高, 同时保持了良好的热性能. 更重要的是, 由于酰胺替唑-羧酸单元中不含脲基, 相比 UPy 接枝的 PE 具有更好的热稳定性.

Zhao 等^[59] 通过聚乙烯-甲基丙烯酸缩水甘油酯 (PE-GMA) 与癸二酸的反应工艺制备了基于 β -羟基酯键的类玻璃化 LDPE, 如图 9(a) 所示.

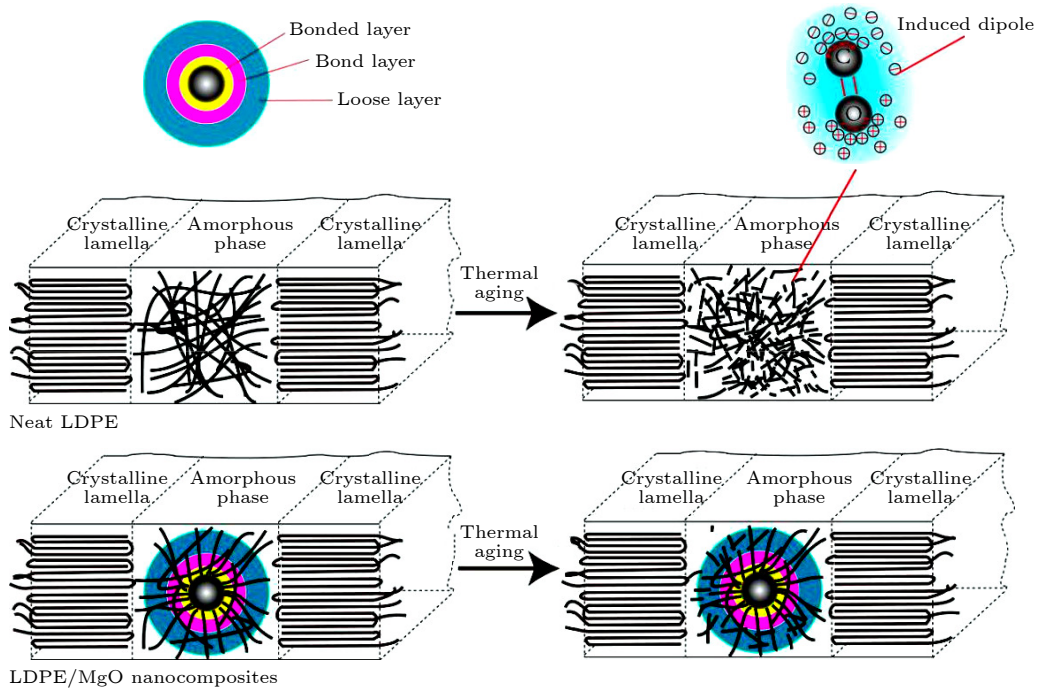


图 6 纯 LDPE 和纳米复合材料热老化前后的图示^[54]

Fig. 6. Illustration of neat LDPE and nanocomposites before and after thermal aging^[54].

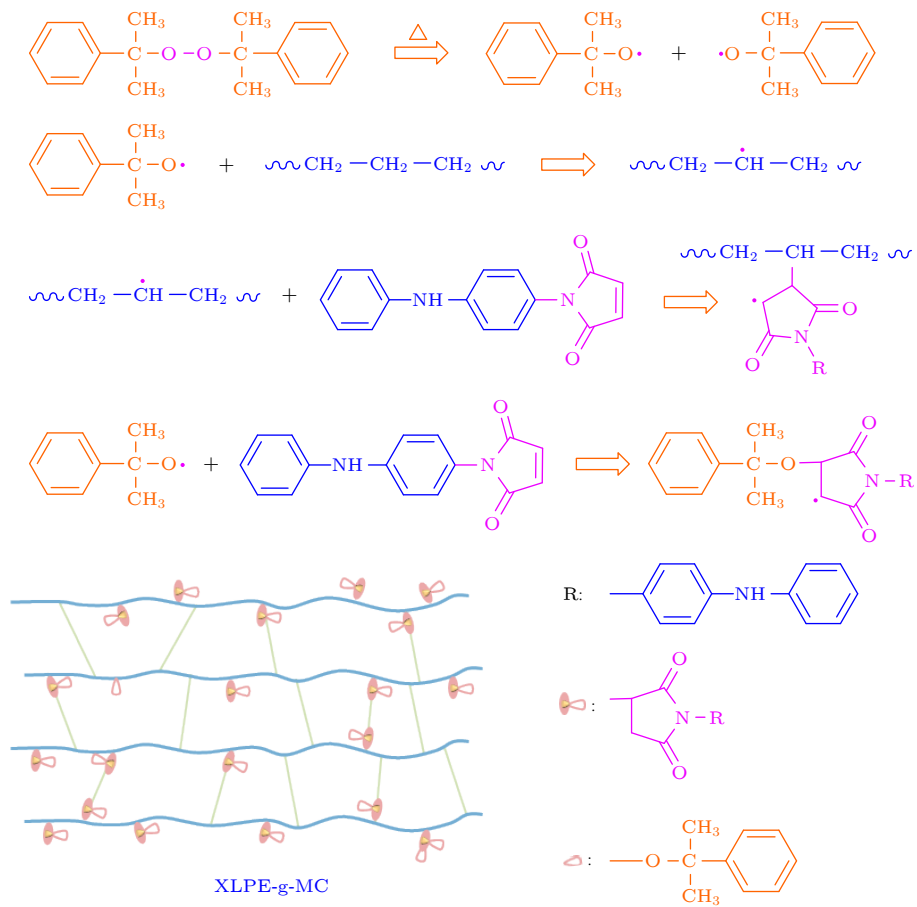


图 7 XLPE-g-MC 的接枝交联反应方案^[55]

Fig. 7. Grafting and cross-linking reaction scheme of XLPE-g-MC^[55].

β -羟基酯键的引入能显著提高 PE-GMA 的机械性能 (图 9(b)), 改善了 PE-GMA 的绝缘性能 (图 9(c)), 综合性能的提升主要源于环氧基和羧基之间的

交联反应以及 β -羟基酯键的形成可能会降低 PE-GMA 的极性, 基于 β -羟基酯键的 LDPE 聚合物在电缆绝缘领域具有很大的应用潜力。

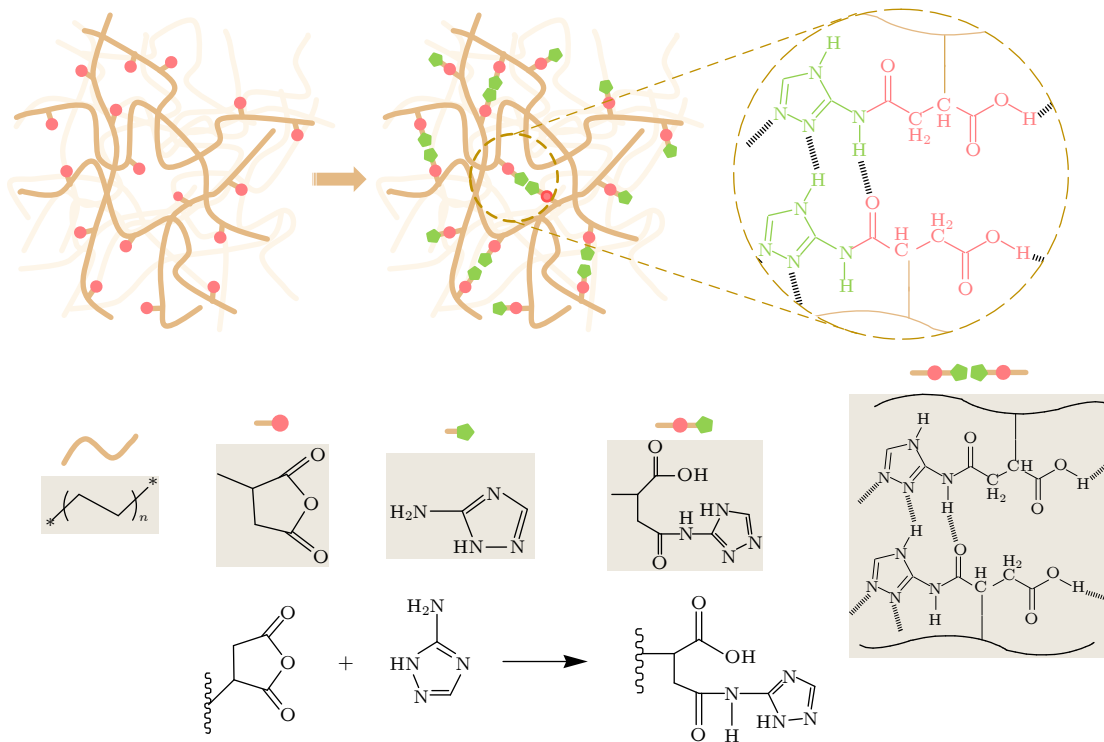


图 8 PE 中通过酰胺三唑环-羧酸单元形成氢键交联的示意图 [58]

Fig. 8. Schematic illustration of formation of H-bonds cross-linking via amide triazole ring-carboxylic acid units in PE [58].

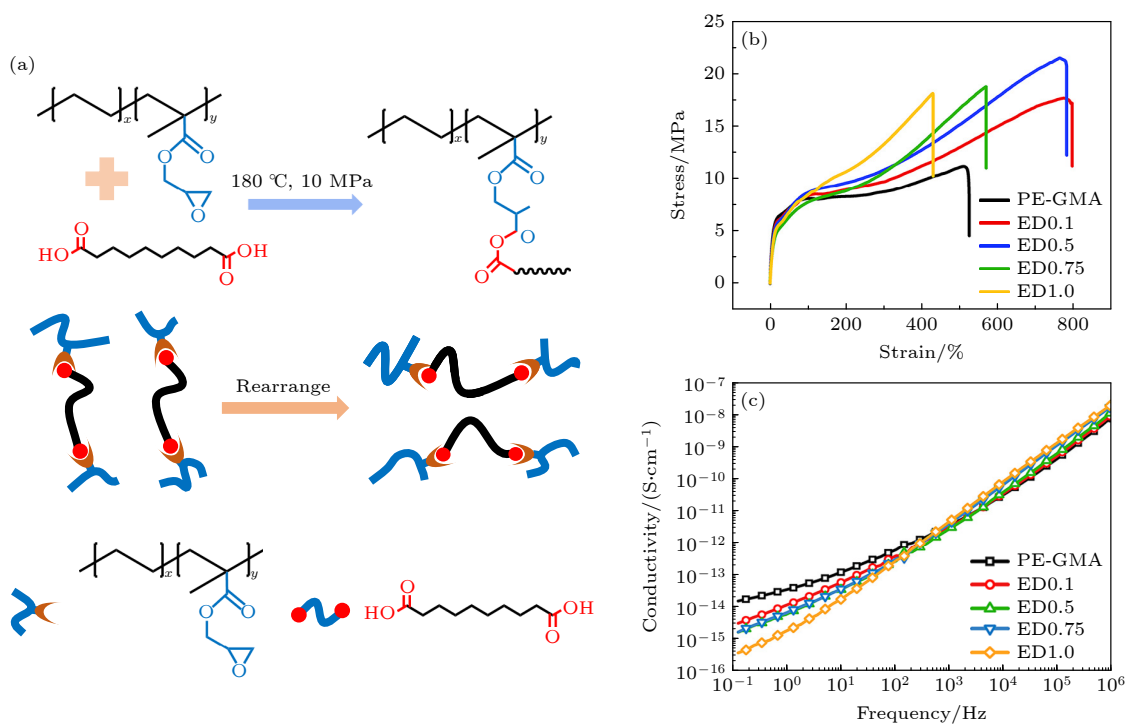


图 9 (a) 类玻璃化 LDPE 的制备示意图; PE-GMA 和 EDx 的 (b) 机械性能和 (c) 电导率 [59]

Fig. 9. (a) Schematic diagram of preparation of LDPE vitrimers; (b) mechanical properties and (c) conductivity of PE-GMA and EDx [59].

5 总结与展望

HVDC 电缆在城市电网、输电塔和变电站等领域中起着关键性的作用, PE 因其优良的绝缘性能和较强的机械性能而广泛应用于电线电缆的绝缘层和护套料中, 然而 PE 存在着耐高温性能差、耐老化性能差等缺点, 不利于电缆绝缘材料的发展. 相比较而言, XLPE 具有更高的工作温度且绝缘性能优异, 更适用于极端环境, 但 XLPE 在实际应用过程中仍存在一些关键性问题.

1) 在生产制造过程中, 为了提高 XLPE 电缆绝缘材料的高温力学性能、耐化学腐蚀性能和耐变形性能, 需要添加抗氧剂、交联剂以及交联助剂等成分, 但在这个过程中不可避免地会出现副产物, 造成空间场强畸变、局部绝缘劣化等问题. 尽管脱气过程可以减少交联过程中产生的副产物, 但由于高压直流电缆绝缘材料的厚度大, 这样不仅耗时长、成本高, 而且不能完全除去副产物.

2) XLPE 绝缘材料在暴露于各种环境中, 如温度、污染、湿度、阳光或电离辐射等因素的作用下, 会引起 XLPE 电缆绝缘材料的化学组成和结构产生变化, 这种电缆的老化现象会严重导致 XLPE 电缆失效.

3) 由于 XLPE 是一种热固性材料, 在其老化后难以回收利用, 并且在达到 XLPE 的使用寿命后, XLPE 电缆绝缘材料的处理方式是填埋或焚烧, 造成了严重的环境污染和资源浪费.

针对上述问题, 我们对 XLPE 后续的发展给出以下几点建议.

1) 在当前电力需求增长及新能源不断发展的形势下, XLPE 具更好的绝缘性能和更高的耐温等级, 未来的目标是提高 XLPE 绝缘材料的生产技术, 通过共混、添加纳米粒子等技术, 研究出纯度更高的 XLPE 电缆绝缘材料, 向着高绝缘、高可靠、长寿命等关键问题而发展, 为我国电力设备与电力行业的高质量发展提供新的思路.

2) 目前的研究主要集中在 XLPE 的寿命评估方面, 此外, 还可以通过改变 XLPE 的交联方式、调整材料结构和化学组成, 能够有效提升其老化性能, 但该方法存在着成本较高等问题, 因此 XLPE 在保持高绝缘、高可靠以及长寿命的同时, 降低成本对于其发展来说也有着重要意义.

3) XLPE 是一种高性能的电缆绝缘材料, 通过对材料自身的分子结构进行设计, 在聚合物结构中引入动态可逆键, 从而实现 XLPE 的可回收和再加工特性, 有利于促进其在环保型 HVDC 电缆绝缘材料中的发展.

参考文献

- [1] Pourrahimi A M, Kumara S, Palmieri F, Yu L Y, Lund A, Hammarström T, Hagstrand P O, Scheblykin I, Fabiani D, Xu X D, Müller C 2021 *Adv. Mater.* **33** e2100714
- [2] Chen G, Hao M, Xu Z Q, Alum V, Cao J Z, Wang H T 2015 *CSEE J. Power Energy Syst.* **1** 9
- [3] Zhang C, Zha J W, Wang S J, Wu Y H, Yan H D, Li W K, Chen X, Dang Z M 2016 *Insul. Mater.* **49** 1 (in Chinese) [张翀, 查俊伟, 王思蛟, 巫运辉, 闫轰达, 李维康, 陈新, 党智敏 2016 *绝缘材料* **49** 1]
- [4] Zheng Y H 2022 *M. S. Thesis* (Qingdao: Qingdao University Science & Technology) (in Chinese) [郑元浩 2022 硕士学位论文 (青岛: 青岛科技大学)]
- [5] D'Auria S, Pourrahimi A M, Favero A, Neuteboom P, Xu X D, Haraguchi S, Bek M, Kádár R, Dalcanale E, Pinalli R, Müller C, Vachon J 2023 *Adv. Funct. Mater.* **33** 2301878
- [6] Wang S J, Zha J W, Wu Y H, Ren L, Dang Z M, Wu J 2015 *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.* **22** 3350
- [7] Wang S J, Zha J W, Li W K, Dang Z M 2016 *Appl. Phys. Lett.* **108** 092902
- [8] Wang S J, Zha J W, Li W K, Zhang D L, Dang Z M 2017 *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.* **24** 1365
- [9] Zhang Y R, Shao Q, Li J, Yuan H, Li Q, He J L 2022 *Petrochem. Technol.* **51** 587 (in Chinese) [张雅茹, 邵清, 李娟, 袁浩, 李琦, 何金良 2022 *石油化工* **51** 587]
- [10] Yu B Q, Xia B, Yang X Y, Wan B Q, Zha J W 2023 *Acta Phys. Sin.* **72** 068402 (in Chinese) [俞葆青, 夏兵, 杨晓砚, 万宝全, 查俊伟 2023 *物理学报* **72** 068402]
- [11] Zha J W, Yan H D, Li W K, Dang Z M 2018 *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.* **25** 1088
- [12] Zhang Y Y, Gu G F, Liu J F, Jiang F Y, Fan Y F, Zha J W 2022 *Front. Mater.* **9** 838792
- [13] Li H, Li J Y, Li W W, Zhao X T, Wang G L, Alim M A 2013 *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* **24** 1640
- [14] Zha J W, Wu Y H, Wang S J, Wu D H, Yan H D, Dang Z M 2016 *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.* **23** 2337
- [15] Liang C B, Song P, Gu H B, Ma C, Guo Y Q, Zhang H Y, Xu X J, Zhang Q Y, Gu J W 2017 *Compos. A: Appl. Sci. Manufact.* **102** 126
- [16] Nie Y J, Zhao X P, Li S T 2019 *Acta Phys. Sin.* **68** 227201 (in Chinese) [聂永杰, 赵现平, 李盛涛 2019 *物理学报* **68** 227201]
- [17] Zha J W, Qin Q Q, Dang Z M 2019 *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.* **26** 868
- [18] Zhang C, Li H F, Yang Y B, Wang W D, Ren C Y, Huang X Y, Jiang P K 2020 *Insul. Mater.* **53** 19 (in Chinese) [张成, 李洪飞, 杨延滨, 王卫东, 任成燕, 黄兴溢, 江平开 2020 *绝缘材料* **53** 19]
- [19] Xu N, Zhong L S, Sui R, Ahmed M, Li F, Liu Y B, Gao J H 2022 *Macromolecules* **55** 8186
- [20] Green C D, Vaughan A S, Stevens G C, Pye A, Sutton S J, Geussens T, Fairhurst M J 2015 *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.* **22** 639

- [21] Xing Y Q, Liu J H, Su J G, Zha J W, Li G C, Guo Z, Zhao X Z, Feng M J 2023 *High Volt.* 1–11
- [22] Zhao X D, Sun W F, Zhao H 2019 *Polymers* **11** 592
- [23] Liu Y X, Sun J Y, Chen S P, Sha J J, Yang J K 2022 *Thermochim. Acta* **713** 179231
- [24] Pleşa I, Nořingher P V, Stancu C, Wiesbrock F, Schlögl S 2018 *Polymers* **11** 24
- [25] Zhang H, Shang Y, Li M X, Zhao H, Wang X, Han B Z 2016 *RSC Adv.* **6** 110831
- [26] Chen T H, Li Q Y, Fu Z W, Sun L W, Guo W H, Wu C F 2018 *Polym. Bull.* **75** 2181
- [27] Backens S, Ofę S, Schmidt S, Glück N, Flügge W 2022 *Mater. Test.* **64** 186
- [28] Ahmed M, Zhong L S, Li F, Xu N, Gao J H 2022 *Materials* **15** 5857
- [29] Kim C, Jin Z J, Jiang P K, Zhu Z S, Wang G L 2006 *Polym. Test.* **25** 553
- [30] Li G C, Guo K Y, Zhang J H, Sun W X, Zhu Y W, Li S T, Wei Y H 2024 *Acta Phys. Sin.* **7** 070701 (in Chinese) [李国倡, 郭孔英, 张家豪, 孙维鑫, 朱远惟, 李盛涛, 魏艳慧 2024 物理学报 **7** 070701]
- [31] Ding M, He W F, Wang J H, Wang J P 2022 *Polymers* **14** 2282
- [32] Wan D, Qi F, Zhou Q, Zhou H Y, Zhao M, Duan X J 2021 *J. Electr. Eng. Technol.* **16** 2885
- [33] He Y, Lin K, Liang H Y, Li Z Z 2023 *Guangdong Chem. Ind.* **50** 79 (in Chinese) [何勇, 林凯, 梁汉远, 李振展 2023 广东化工 **50** 79]
- [34] Wang Z C, Duan Y B, Wei Y H, Li G C, Lan R, He C C, Lei Q Q 2023 *High Volt. Appar.* **59** 56 (in Chinese) [王兆琛, 段玉兵, 魏艳慧, 李国倡, 兰锐, 郝春成, 雷清泉 2023 高压电器 **59** 56]
- [35] Kim C, Jiang P K, Liu F, Hyon S, Ri M G, Yu Y, Ho M 2019 *Polym. Test.* **80** 106045
- [36] Liao Y Q, Feng B, Luo P, Zhang L J, Lu Z H, Xu Y 2016 *Insul. Mater.* **49** 1 (in Chinese) [廖雁群, 冯冰, 罗潘, 张连杰, 卢志华, 徐阳 2016 绝缘材料 **49** 1]
- [37] Hu Y Z, Dong M, Xie J C, He W L, Wang K, Li J Z 2020 *Power Syst. Tech.* **44** 1276 (in Chinese) [胡一卓, 董明, 谢佳成, 何文林, 汪可, 李金忠 2020 电网技术 **44** 1276]
- [38] Zheng S S, Zhang Z H, Kong J, Zhao Y, Yan X H, Wu S Y 2023 *Insul. Mater.* **56** 70 (in Chinese) [郑书生, 张宗衡, 孔举, 赵岩, 闫泉虎, 吴诗优 2023 绝缘材料 **56** 70]
- [39] Hedir A, Slimani F, Moudoud M, Lamrous O, Durmus A, Fofana I 2022 *Eng. Res. Express* **4** 015038
- [40] Shen Z F, Liu B K, Wang G D, Li S Y, Wang J, Huang J, Zhang H W, Zhou K 2021 *Insul. Mater.* **54** 60 (in Chinese) [沈智飞, 柳宝坤, 王国栋, 李诗雨, 王娟, 黄静, 张恒玮, 周凯 2021 绝缘材料 **54** 60]
- [41] Wang C F 2021 *M. S. Thesis* (Dalian: Dalian University of Technology) (in Chinese) [王春逢 2021 硕士学位论文 (大连: 大连理工大学)]
- [42] Zhang Y H 2019 *M. S. Thesis* (Shanghai: Donghua University) (in Chinese) [张宇涵 2019 硕士学位论文 (上海: 东华大学)]
- [43] Zhu J 2017 *M. S. Thesis* (Chengdu: Southwest Jiaotong University) (in Chinese) [朱健 2017 硕士学位论文 (成都: 西南交通大学)]
- [44] Liao R J, Xie B, Yang L J, Liang S W, Cheng H C, Sun C X, Xiang B 2006 *Trans. China Electr. Soc.* **21** 17 (in Chinese) [廖瑞金, 解兵, 杨丽君, 梁帅伟, 程涣超, 孙才新, 向彬 2006 电工技术学报 **21** 17]
- [45] He D X, Gu J F, Wang W, Liu S Y, Song S, Yi D H 2017 *Polym. Adv. Technol.* **28** 1020
- [46] Kim J, Yoon S, Kim D 2021 *J. Electr. Eng. Technol.* **16** 1
- [47] Roy S S, Paramane A, Singh J, Meng F, Dai C, Das A K, Chatterjee S, Chen X R, Tanaka Y 2022 *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.* **30** 377
- [48] Li L, Ma X M, Guo W 2022 *Secur. Commun. Netw.* **2022** 1
- [49] Alghamdi A S, Desuqi R K 2020 *Heliyon* **6** e03120
- [50] Sun J Y, Chen S P, Sha J J, Gao J G, Liu Y X, Yang J K, Ni Z H 2022 *Electric Machines and Control.* **26** 31 (in Chinese) [孙建宇, 陈绍平, 沙菁葵, 高俊国, 刘焱鑫, 杨决宽, 倪中华 2022 电机与控制学报 **26** 31]
- [51] Li G C, Wang Z C, Lan R, Wei Y H, Nie Y J, Li S T, Li Q Q 2023 *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.* **30** 761
- [52] Ma C, Min D M, Li S T, Zheng X, Li X Y, Min C, Zhan H X 2017 *Acta Phys. Sin.* **66** 067701 (in Chinese) [马超, 闵道敏, 李盛涛, 郑旭, 李西育, 闵超, 湛海涯 2017 物理学报 **66** 067701]
- [53] Li J L, Mou W J, Zhu J X, Hu C Q 2023 *J Appl. Polym. Sci.* **140** e54420
- [54] Wang Y Y, Wang C, Zhang Z X, Xiao K 2017 *Nanomaterials* **7** 320
- [55] Zhang C C, Wang T T, Li C Y, Zhao H, Wang X 2023 *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.* **30** 56
- [56] Zych A, Verdelli A, Soliman M, Pinalli R, Vachon J, Dalcanale E 2019 *Polym. Chem.* **10** 1741
- [57] Caffy F, Nicolař R 2019 *Polym. Chem.* **10** 3107
- [58] Mao H D, Zhang T T, Guo Z Y, Bai D Y, Wang J, Xiu H, Fu Q 2023 *Chin. J. Polym. Sci.* **41** 1104
- [59] Zhao Y B, Mao H D, Zhang T T, Guo Z Y, Bai D Y, Bai H W, Zhang Q, Xiu H, Fu Q 2022 *Ind. Eng. Chem. Res.* **61** 13126

SPECIAL TOPIC—Heat conduction and its related interdisciplinary areas

Aging and life control of cross-linked polyethylene as cable insulation material*

Wang Jiang-Qiong¹⁾ Li Wei-Kang^{2)†} Zhang Wen-Ye¹⁾Wan Bao-Quan¹⁾ Zha Jun-Wei^{1)3)‡}

1) (*Beijing Advanced Innovation Center for Materials Genome Engineering, School of Chemistry and Biological Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China*)

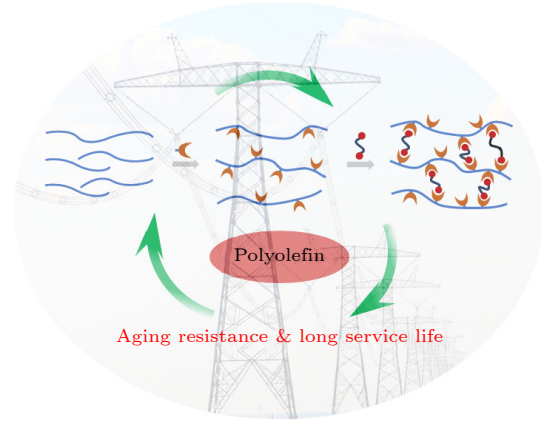
2) (*Beijing Institute of Smart Energy, Beijing 102211, China*)

3) (*Shunde Innovation School, University of Science and Technology Beijing, Foshan 528300, China*)

(Received 30 January 2024; revised manuscript received 26 February 2024)

Abstract

Cross-linked polyethylene (XLPE) has been widely used in the field of power cables due to its excellent mechanical properties and insulating properties. However, during the manufacturing of high voltage cables, XLPE will inevitably be affected by electrical aging, thermal aging and electro-thermal combined aging, which makes the resistance and life of the material decline. Therefore, it is necessary to enhance the aging resistance of XLPE without affecting its mechanical properties and insulating properties, so as to extend its service life. In this work, the structural characteristics and cross-linking mechanism of XLPE are introduced, the aging process and influencing mechanism are systematically analyzed, and the life decay problems of XLPE due to aging are explored by using methods such as the temperature Arrhenius equation and the inverse power law of voltage. The improvement strategies such as grafting, blending, and nanoparticle modification can be used to enhance the thermal stability, antioxidant properties, and thermal aging resistance of XLPE, thereby extending its service life. Finally, the strategies of adjusting and controlling the service life of XLPE cable insulation materials in the future are discussed, which provide theoretical guidance for further improving long-term stable operation of XLPE cable insulation materials.



Keywords: cross-linked polyethylene, cross-linking mechanism, aging resistance, long service life

PACS: 88.80.hj, 84.70.+p, 61.82.Ms

DOI: 10.7498/aps.73.20240201

* Project supported by the Guangdong Basic and Applied Basic Research Foundation, China (Grant No. 2022A1515240005).

† Corresponding author. E-mail: li_weikang@sina.cn

‡ Corresponding author. E-mail: zhajw@ustb.edu.cn



电缆绝缘材料交联聚乙烯的老化及寿命调控

王江琼 李维康 张文业 万宝全 查俊伟

Aging and life control of cross-linked polyethylene as cable insulation material

Wang Jiang-Qiong Li Wei-Kang Zhang Wen-Ye Wan Bao-Quan Zha Jun-Wei

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 73, 078801 (2024) DOI: 10.7498/aps.73.20240201

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.73.20240201>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

基于密度泛函理论的外电场下盐交联聚乙烯分子的结构及其特性

Molecular structure and properties of salt cross-linked polyethylene under external electric field based on density functional theory
物理学报. 2018, 67(18): 183101 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20180808>

交联对硅橡胶热导率影响的分子动力学模拟

Molecular dynamics simulation of effect of crosslinking on thermal conductivity of silicone rubber
物理学报. 2020, 69(19): 196601 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200737>

冷原子系综中两正交光场偏振模高效率存储的实验研究

Highly-efficient optical storage of two orthogonal polarization modes in a cold atom ensemble
物理学报. 2018, 67(1): 014204 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20171217>

聚乙烯陷阱特性对真空直流沿面闪络性能的影响

Influence of trap characteristics on DC surface flashover performance of low density polyethylene in vacuum
物理学报. 2019, 68(22): 227201 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190741>

基于电化学老化衰退模型的锂离子动力电池外特性

External characteristics of lithium-ion power battery based on electrochemical aging decay model
物理学报. 2022, 71(3): 038803 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20211401>

聚氧乙烯基聚合物固态电池的界面研究进展

Recent research progress of interface for polyethylene oxide based solid state battery
物理学报. 2020, 69(22): 228202 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20201588>