http://pmse.scu.edu.cn

有机化蒙脱土对XLPE/OMMT纳米复合电介质微观形态及水树枝老化特性的影响

高 嫄[1]，董瑞雪[1]，李秀峰[1]，刘正第[1]，李昊泽[1]，马 涛[2]
(1. 山东理工大学 电气与电子工程学院，山东 淄博 255000；2. 国网淄博供电公司，山东 淄博 255000)

摘要：文中采用熔融共混法分别制备了交联聚乙烯/有机化蒙脱土(XLPE/OMMT)纳米复合电介质，研究有机化蒙脱土种类对纳米复合电介质微观形态和水树枝老化特性的影响。对试样进行力学性能测试发现，OMMT质量分数为0.5%时，综合力学性能达到最佳；利用差示扫描量热法和扫描电子显微镜研究了试样的微观形态，经双十八烷基苄基季铵盐有机化改性并细化的有机化蒙脱土(OMMT3)起到明显的异相成核作用，使晶体更加完善，结晶度高达25.3%，晶体平均尺寸仅为16.67 μm；采用水针电极法对各试样进行加速水树枝老化试验，剥离分散的OMMT3片层形成了更加曲折的迷宫路径，其对水分子的阻隔效应与XLPE交联网状结构对分子链运动束缚的共同作用，有效抑制了XLPE/OMMT3试样中水树枝的生长，引发概率下降至23.4%；傅里叶变换红外光谱对水树枝老化前后的化学结构进行了表征，纳米复合电介质水树区的羰基指数增加、羟基振动峰增强，表明水树枝老化是电化学降解的作用；在水树枝生长过程中，XLPE/OMMT3试样老化断链较少，表现出较优的耐热氧老化性能。

关键词：有机化蒙脱土；交联聚乙烯；纳米复合电介质；微观形态；水树枝
中图分类号：TB332 **文献标识码：**A **文章编号：**1000-7555(2024)01-0100-12

清洁低碳、安全高效的能源体系对电气设备的绝缘材料提出了更多、更高的要求，工作在高温、潮湿和强电场的极端环境中的绝缘材料应具有优越的电气性能和力学性能[1,2]。比如，长期运行在潮湿环境中的交联聚乙烯电缆，要求绝缘层具有抑制水树枝生长的特性等。目前，纳米改性技术极大地提高了电缆绝缘材料的热学、电学、力学及化学等综合性能[3]，也为新型电气绝缘材料的发展和研究提供了新的思路。

聚合物纳米复合电介质结构形态复杂，其微观结构会影响水树枝的生长特性，而水树枝生长过程中也会对聚合物的聚集态结构产生破坏。张桥峰等研究了不同交联温度时，交联聚乙烯(XLPE)绝缘中水树枝的生长特性，发现水树枝生长与交联度、结晶度等聚集态结构密切相关，XLPE绝缘聚集态结构随交联温度的升高呈现先密集后疏松的排列现象，同时水树枝生长尺寸随球晶结构的密集而减小[4]。李剑等在低密度聚乙烯中掺杂纳米蒙脱土粒子进行改性，实验表明纳米粒子的加入可以改变低密度聚乙烯的结晶状态，提高其结晶度，使无定形区域减少，从而延缓水树枝生长[5]。李康乐等研究了水树枝生长早期的晶区结构变化，发现水树枝更容易生长在XLPE球晶之间的无定形区或片层的晶界区，并且材料晶区破坏会对水树枝生长速率造成显著影响[6]。

2:1型层状硅酸盐-纳米蒙脱土(MMT)具有片层厚度约1 nm、宽度约100 nm的周期性层叠片层结构。这种填料具有非常大的长厚比，在与聚合物复合后，其内、外表面积可形成稳定且牢固的界面结合

doi:10.16865/j.cnki.1000-7555.2024.0013
收稿日期：2023-03-30
通讯联系人：李秀峰，主要从事电缆料及电缆附件关键问题与技术、纳米复合电介质特性及应用，电力设备绝缘结构优化设计等研究，E-mail: lixiufeng0910@126.com

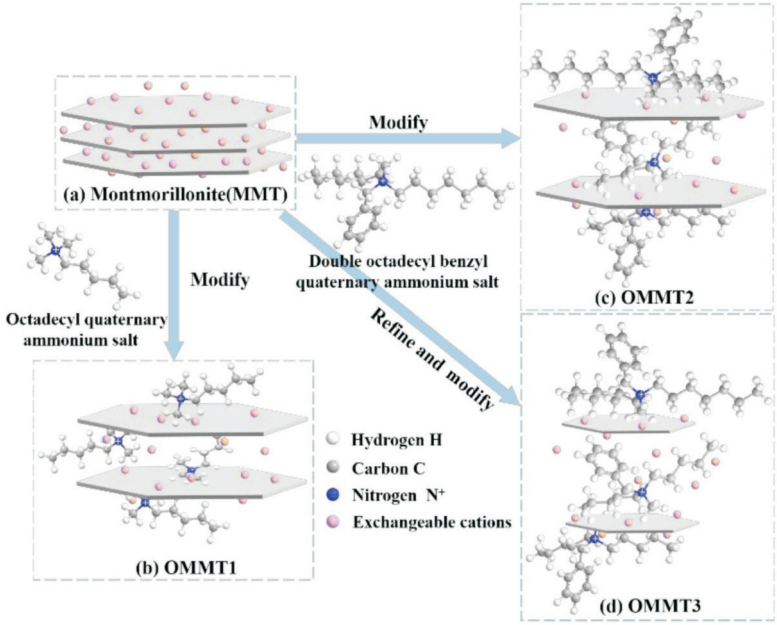


Fig. 1 Structural characterization of different OMMT species

力,协同蒙脱土片层形成的几何迂回效应及对分子链运动的束缚以及对液体的阻隔作用,能有效提高聚合物的阻水性,使复合电介质呈现出有别于其它球形纳米填料优异的抗水树枝特性。本课题组研究了聚乙烯/蒙脱土(PE/OMMT)和XLPE/OMMT纳米复合电介质水树枝老化特性,发现水树枝生长会破坏分子链以及晶体结构,引发局部裂纹,PE/OMMT试样出现大量水树枝生长的孔洞[7]。而XLPE/OMMT中交联网状结构限制了大分子链的运动,增加了OMMT片层阻隔效应的稳定性,二者的共同作用,显著提高了XLPE/OMMT的抗水树枝能力。但不同种类的OMMT在XLPE/OMMT纳米复合电介质中形成的三维杂化结构不同,对水树枝生长的抑制效果也会有一定的差别。因此,本文对不同含量、种类的OMMT进行力学性能测试,选取OMMT质量分数为0.5%时的XLPE/OMMT纳米复合电介质进行下一步研究,重点研究了不同种类XLPE/OMMT纳米复合电介质的熔融行为、结晶行为和晶体结构,揭示了不同种类OMMT对纳米复合电介质水树枝生长特性的影响,并探讨了水树枝生长与聚合物电化学降解的关系。

1　实验部分

1.1　主要原料

OMMT1,OMMT2,OMMT3:蒙脱土(MMT)单片层厚度约1 nm,将MMT用十八烷基季铵盐有机化改性制得有机化蒙脱土DK1N、经双十八烷基苄基季铵盐有机化改性制得DK4、对DK4进一步细化处理得到DK7,分别表示为OMMT1,OMMT2和OMMT3,其结构表征如Fig.1,浙江丰虹新材料股份有限公司;聚乙烯(PE):牌号为2220H,熔体流动速率为(2.0±0.2) g/10 min,扬子石化-巴斯夫有限责任公司生产;顺丁烯二酸酐(MAH):西亚化学科技(山东)有限公司,分析纯,纯度为99%,熔点为52.8 ℃;交联聚乙烯(XLPE):YJ-35,南京中超新材料股份有限公司生产,是由牌号2220H聚乙烯(PE)与过氧化二异丙苯(DCP)和抗氧剂,采用Brabenda计量称自动失重计量依次加入STS96-250型双螺杆挤出机中,熔融共混造粒制得。

1.2　试样制备

XLPE/OMMT试样的制备过程以掺杂十八烷基季铵盐改性的OMMT1为例,如Fig.2所示。

1.2.1　接枝料的制备:将PE、MAH与引发剂按98:1.8:0.2的质量比在ZG-120型精密开炼机上熔融共混制备马来酸酐接枝聚乙烯(PE-*g*-MAH),混炼温度为170 ℃,螺杆转速是40 r/min。

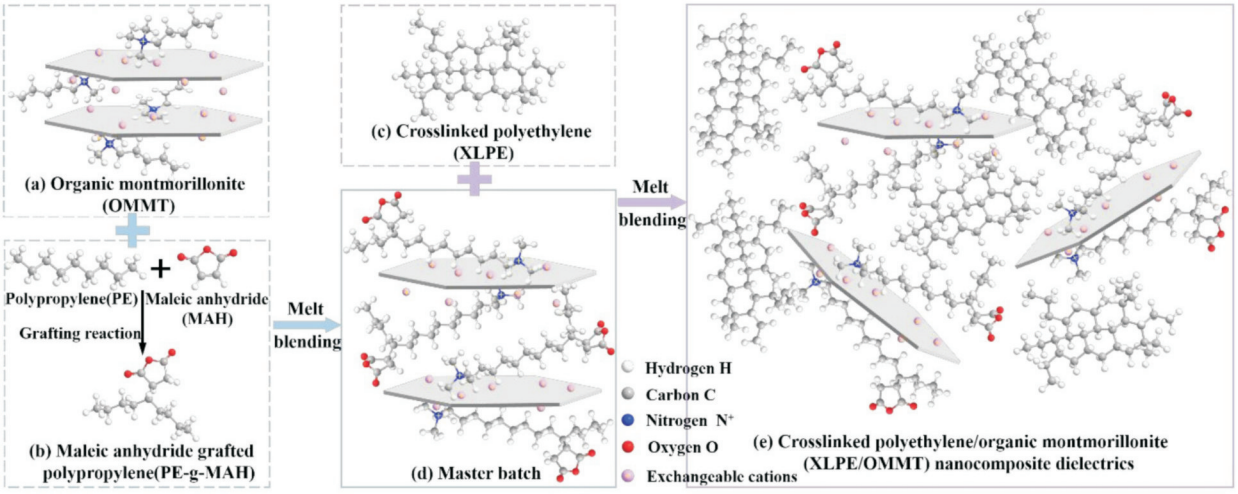


Fig. 2 Schematic diagram of the specimen preparation process

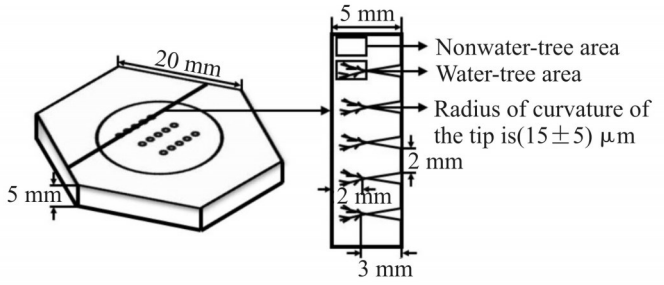


Fig. 3 Schematic diagram of the specimen for water-tree aging experiment

1.2.2 母料制备：分别将OMMT1，OMMT2和OMMT3与接枝料以2∶8的质量比进行熔融共混，制备OMMT质量分数为20%的母料，混炼温度是100 ℃，时间15 min。

1.2.3 XLPE/OMMT纳米复合电介质的制备：将3种接枝母料按2.5%，5%，10%和15%的质量比分别与YJ-35 XLPE粒料熔融共混实现插层。出料后在平板硫化机上不加压预热，以温度175 ℃、压力15 MPa、交联时间15 min的条件压制成型，制得OMMT质量分数分别为0.5%，1%，2%和3%的XLPE/OMMT纳米复合电介质试片若干。

1.2.4 水树枝老化试样的制备：将压制好的5 mm厚的平板试样裁剪成边长为20 mm的正六边形(每种试样2片)，在100 ℃烘箱中加热5 min后，用针尖曲率半径相同的针在正六边形的XLPE试片中心对称地扎上15个孔作为引发水树枝的针尖缺陷(如Fig.3所示)，以便对水树枝的引发概率和长度进行统计分析。之后将试样在90 ℃热处理4 h，以消除针孔周围的残留应力。针尖曲率半径为(15±5) μm，角度为60 ℃，孔深3 mm，保留绝缘厚度2 mm。

1.3 测试与表征

1.3.1 力学性能测试：根据国标GB/T 1040-2006对试样进行拉伸性能测试，实验温度为(23±2) ℃，拉伸速率为(250±50) mm/min，测试设备为深圳三思纵横公司CMT4503型的电子拉力试验机。

1.3.2 小角X射线衍射(XRD)分析：采用德国布鲁克公司制造的D8 ADVANCE型X射线衍射仪对试样进行分析。Cu-K_a辐射，扫描范围2θ=1.5°～10°，扫描速度0.1s/步。通过Bragg方程计算蒙脱土的层间距[8]，公式如式(1)

$$n\lambda = 2d\sin\theta \tag{1}$$

式中：n——衍射等级；λ——X射线波长(λ= 0.15406 nm)；d——晶面间距；θ——入射角(半衍射角)。

1.3.3 差示扫描量热(DSC)分析：对XLPE和XLPE/OMMT试样的熔融行为和结晶行为进行分析。实验条件为氮气氛围，将试样以10 °C/min的升温速率从

40 °C升温至140 °C,恒温3 min,再以−10 °C/min的速率降温到40 °C。设备为美国TA公司制造的Q2000-DSC型差示扫描量热仪。聚合物结晶度的计算公式如式(2)[9]

$$X_c = \frac{\Delta H_m}{(1-\omega)\Delta H_0} \tag{2}$$

式中:ω——MMT在复合材料中的质量分数;ΔH_0——100%结晶度的聚合物的熔融焓,XLPE的熔融焓为287.3 J/g。

1.3.4 扫描电子显微镜**(SEM)**表征

(1) XLPE及XLPE/OMMT试样结晶形态表征:采用5% $KMnO_4$浓H_2SO_4溶液对试样表面进行腐蚀,腐蚀结束后,清洗表面并烘干。通过日本日立(Hitachi)公司制造的SU8010型扫描电子显微镜对表面喷金后的试样进行观察,加速电压为5 kV,放大倍数为1000倍。

(2) OMMT在XLPE基体中的分散状态表征:将试样在液氮中冷冻脆断,对断面进行喷金处理,并采用日本日立(Hitachi)公司制造的SU8010型扫描电子显微镜进行观察,加速电压为3 kV,放大倍数为1×10^4倍。

1.3.5 加速水树枝老化试验:参考IEC/TS 61956[10]标准,采用并联的"U"形试验杯进行加速水树枝老化试验,其中,NaCl溶液浓度为1.8 mol/L,电压为5 kV,频率为6 kHz,老化时间为21 d。水树枝老化后,按针孔排列方向将试样切成0.1 mm的薄片,将薄片放入5%高锰酸钾溶液进行染色。采用PH100型偏光显微镜观察清洗后试样的水树枝形貌,放大倍数为40倍,并统计水树枝长度和水树枝引发概率。

1.3.6 红外光谱(FT-IR)分析:采用美国Thermo Nicolet仪器公司Nicolet 5700型的傅里叶变换红外光谱仪分析试样的化学结构变化。测试波数范围为500~4000 cm^{-1},仪器分辨率优于0.09 cm^{-1}。羰基指数(R)可表征试样的老化程度[11],计算公式为

$$R = \frac{A_{1730}}{A_{721}} \tag{3}$$

式中:A_{1730}——热氧老化有关的1730 cm^{-1}附近吸收峰的面积;A_{721}——对热氧化不敏感的721 cm^{-1}处吸收峰的面积。

亚甲基指数(M)可表征试样分子链的断裂程

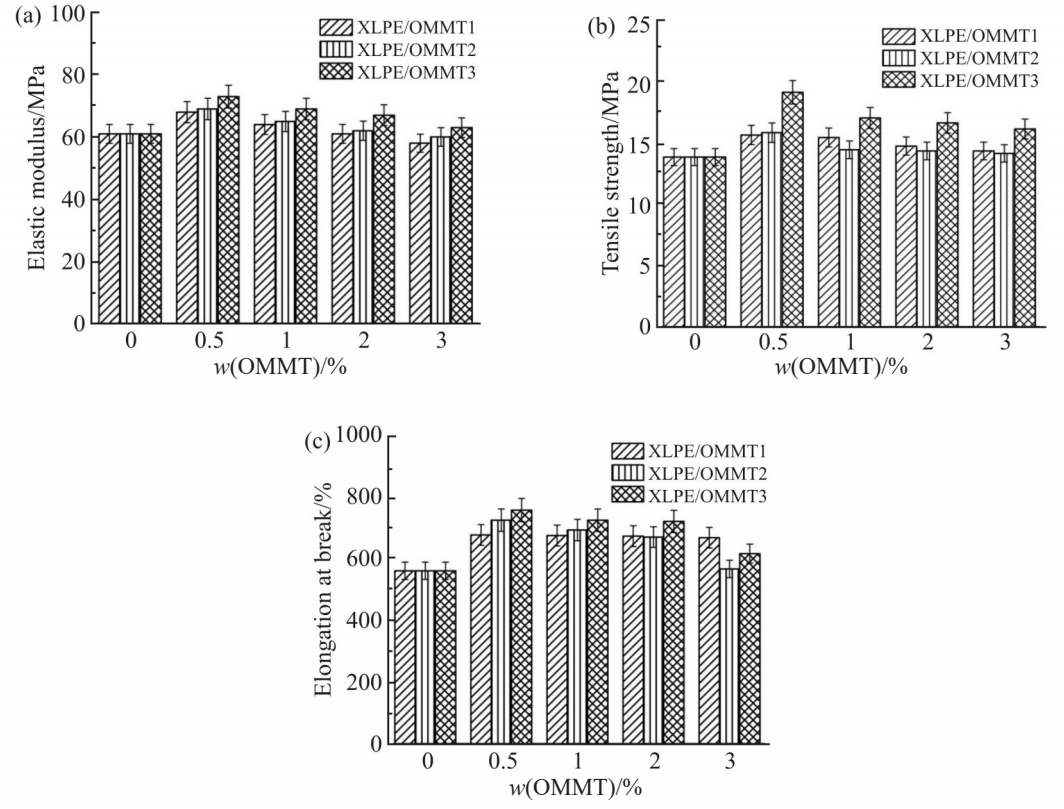


Fig. 4 Mechanical properties of different XLPE/OMMT nanocomposites
(a): elastic modulus; (b): tensile strength; (c): elongation at break

度[11]，其中主链的亚甲基指数为M_1，链末端的亚甲基指数为M_2，计算公式为

$$M_1=\frac{A_{2917}+A_{2850}}{A_{721}} \tag{4}$$

$$M_2=\frac{A_{1469}}{A_{721}} \tag{5}$$

式中：A_{2917}和A_{2850}——分别为2917 cm^{-1}和2850 cm^{-1}附近吸收峰的面积；A_{1469}——1469 cm^{-1}附近吸收峰的面积。

2 结果与讨论

2.1 OMMT对力学性能的影响

MMT的有机化处理会影响MMT在基体中的分散程度和与基体的结合强度，从而影响纳米复合电介质的力学性能。添加不同种类和含量有机插层剂的XLPE/OMMT纳米复合电介质的弹性模量、拉伸强度和断裂伸长率如Fig.4所示。

由Fig.4可知，相较于纯XLPE，加入OMMT后的XLPE/OMMT纳米复合电介质的力学参数均有所改善，其中经双十八烷基苄基季铵盐有机化处理并细化的XLPE/OMMT3纳米复合电介质各参数增量最大。随着OMMT含量的增加，纳米复合电介质的弹性模量、拉伸强度和断裂伸长率均呈现先增大后减小的趋势。当OMMT质量分数为0.5%时，纳米复合电介质的力学性能最佳。

在XLPE中加入OMMT后，由于OMMT在基体中充当了物理交联点的作用，交联网状结构更加紧密，分子链运动受限，材料的抗变形能力与韧性增加。当OMMT质量分数为0.5%时，少量OMMT在XLPE中达到最佳分散状态(见Fig.6)，OMMT片层起到了应力分散的作用，实现了应力的有效传递，提高了纳米复合电介质抗形变能力。OMMT片层利用其大长厚比的独特结构，与XLPE基体形成较强的界面作用力，对分子链运动的束缚能力显著增强，弹性模量、拉伸强度和断裂伸长率达到最大。当OMMT掺杂量大于0.5%时，OMMT片层分散均匀性降低，甚至出现团聚现象[12]，OMMT与基体间界面结合力下降，界面处出现微裂纹，在外力作用下，裂纹处应力集中，力学性能下降。

不同有机化处理后，在OMMT质量分数为0.5%时，不同纳米复合电介质的力学性能也存在差异。经双十八烷基苄基季铵盐有机化改性的XLPE/OMMT2力学性能优于经十八烷基季铵盐有机化改性的XLPE/OMMT1，这是由于OMMT的层间距随着烷基链长的增长而增大(见Fig.5)[13]，双十八烷基苄基季铵盐烷基链长较十八烷基季铵盐长，且双十八烷基苄基季铵盐与相容剂MAH-*g*-PE的极性匹配效果较好，聚乙烯分子链更容易插入到OMMT片层间，使OMMT2的层间距更大，从而OMMT2在XLPE中的分散状态较好，界面作用力增强[14]，力学性能提高。随着粒径的进一步细化(见Fig.6)，OMMT3具有更大的比表面积，与基体接触面积进一步增加，表面效应得到加强，对大分子链运动的束缚加大，力学性能得到明显改善，相较于XLPE/OMMT2，XLPE/OMMT3的弹性模量增加至73 MPa，拉伸强度从15.9 MPa提高为19.2 MPa，断裂伸长率增大了4.5%。

可见，添加0.5%OMMT时，纳米复合电介质的力学性能最佳，因此，选择OMMT质量分数为0.5%的XLPE/OMMT纳米复合电介质做进一步研究。

2.2 OMMT在XLPE中的分散状态

为了表征OMMT在XLPE中的插层分散状态，对MMT、OMMT1、母料、XLPE/OMMT1和XLPE/OMMT3纳米复合电介质的层间距进行分析。Fig.5为各试样的XRD图谱，根据衍射峰所对应的衍射角(2θ)计算得到各试样的层间距，如Tab.1所示。

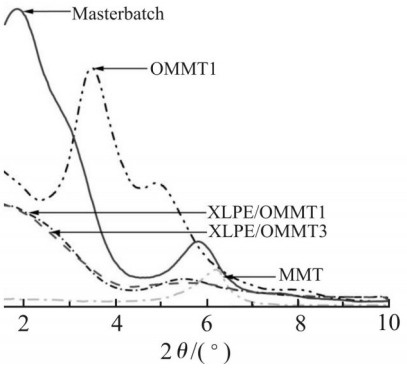


Fig. 5 XRD patterns of different specimens

由Fig.5和Tab.1可知，MMT的2θ为6.20°、层间距为1.42 nm。经有机插层剂表面修饰后，长链烷基铵盐阳离子通过离子交换插入到的MMT片层间，OMMT的层间距拓宽到2.56 nm，说明有机改性实现

Tab. 1 Interlayer spacing and rate of change for different specimens

Specimen	2θ/(°)	d/nm	Rate of change/%
MMT	6.20	1.42	
OMMT1	3.45	2.56	80.3
Masterbatch	1.90	4.65	227.5
XLPE/OMMT1	1.54	5.73	303.5
XLPE/OMMT3	1.48	5.96	319.7

2θ: angle of deviation; d: interlayer spacing

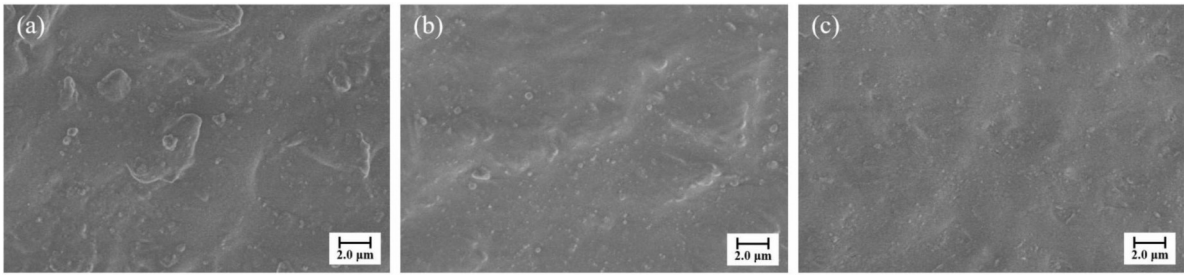


Fig. 6 Cross-sectional view of different nanocomposite dielectrics
(a): XLPE/OMMT1; (b): XLPE/OMMT2; (c): XLPE/OMMT3

了良好预插层。

相较于OMMT，接枝母料的衍射峰明显向左移动，层间距增加至4.65 nm，这是由于PE-*g*-MAH作为相容剂，马来酸酐极性基团与OMMT片层上的氧原子作用[15]，改善了聚合物与OMMT之间的相容性，扩大了层间距。

对于XLPE/OMMT1和XLPE/OMMT3纳米复合电介质，衍射峰部分消失，其中OMMT1的层间距扩大到5.73 nm，较MMT扩大了303.5%，XLPE/OMMT3层间距高达5.96 nm。可见熔融插层时，聚合物分子链由自由态转变为受限空间内的约束状态，导致熵值减小。而具有支链的聚乙烯分子与OMMT表面的有机化插层剂的烷基链作用产生焓变，以及相容剂中马来酸酐接枝的聚合物分子链与OMMT片层间相互作用，这两部分提供的混合焓补偿了插层过程中熵的损失。因此，在熔融共混过程中，在剪切力的作用下，XLPE分子链可以顺利进入OMMT片层间，二者达到剥离分散状态。此外，由于OMMT1和OMMT3所使用的2种有机化插层剂的基团种类、基团数目和相对分子质量不同，改性效果存在差异。OMMT3的有机化插层剂与PE-*g*-MAH相容剂极性匹配，有利于聚乙烯分子链插入OMMT片层间，其插层效果优于OMMT1。

为更直观地观察不同OMMT在交联聚乙烯中的分散状态，采用SEM对OMMT质量分数0.5%的XLPE/OMMT纳米复合电介质的断面形貌进行观察，如Fig.6所示。

从图中可以看出，纳米蒙脱土有机化改性后，通过熔融共混法，在交联聚乙烯基体中达到了纳米分散。在每张图中随机选取30个蒙脱土纳米颗粒进行尺寸测量并取平均值。经测量，XLPE/OMMT1纳米复合材料中，OMMT1纳米颗粒的平均尺寸达到(776±161) nm，其尺寸较大，分散性差，存在少量团聚现象，且OMMT1与基体树脂界面结合较差，有明显的突起；而经双十八烷基苄基季铵盐改性后的OMMT2平均尺寸为(546±85) nm，细化后的OMMT3纳米颗粒尺寸仅为(298±62) nm，相较于OMMT1，二者的尺寸均明显减小，分布较为均匀，尤其在XLPE/OMMT3中，无颗粒堆积现象，说明OMMT3在聚合物中的分散状态较好。

2.3 OMMT对晶体结构的影响

Fig.7为不同XLPE/OMMT材料的DSC谱图，Tab.2数据为DSC曲线相应的熔融过程和结晶过程参数。其中ΔH_m为熔融热焓；T_m为熔融峰峰值温度；

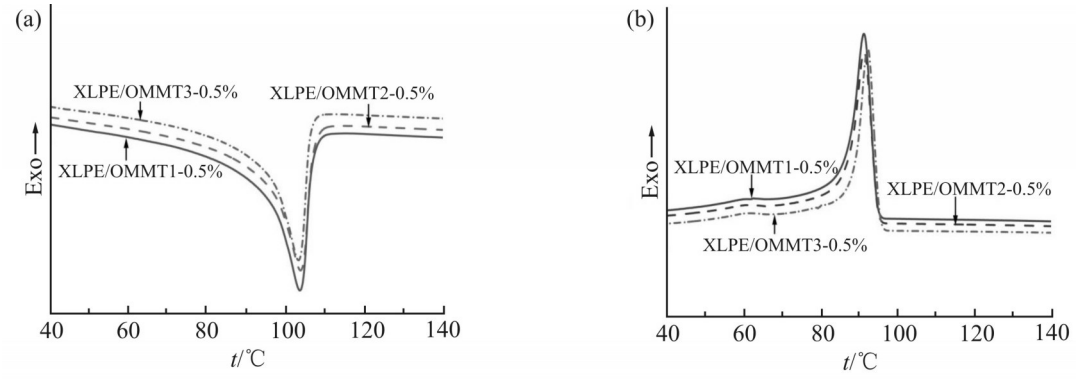


Fig. 7 DSC curves of different OMMT nanocomposites
(a): melting process; (b): crystallization process

Tab. 2 DSC parameters of different OMMT nanocomposites

Specimen	Melting process					Crystallization process			X_c/%
	ΔH_m/(J·g^{-1})	T_m/℃	T_{lm}/℃	T_{rm}/℃	ΔT_m/℃	ΔH_c/(J·g^{-1})	T_c/℃	ΔT_c/℃	
XLPE	-65.57	102.98	95.11	107.07	11.96	74.87	88.58	10.13	22.9
XLPE/OMMT1	-71.18	103.37	95.17	108.10	12.93	67.15	91.10	9.34	24.9
XLPE/OMMT2	-71.52	103.52	95.88	107.72	11.84	66.96	91.16	8.05	25.0
XLPE/OMMT3	-72.45	103.54	97.42	106.28	8.86	66.42	92.17	6.47	25.3

T_{lm}为熔化开始温度，T_{rm}为熔化结束温度；ΔT_m是材料的熔程，反映晶体尺寸的分布。ΔH_c为结晶热焓；T_c为结晶峰的峰值温度；ΔT_c为结晶温度范围，反映结晶速率的快慢，其值越低，结晶速率越快；X_c为结晶度。

从Tab.2可以看出，与XLPE相比，XLPE/OMMT试样的ΔH_m增加，T_m升高，T_{lm}向高温方向移动，ΔT_m变窄（除XLPE/OMMT1试样外），表明OMMT的加入提高了XLPE/OMMT纳米复合电介质的耐热性能，晶体尺寸分布更加均匀。结晶过程中，ΔH_c降低，T_c趋于高温方向，ΔT_c减小，说明OMMT充当晶核，加快了成核速率，但OMMT片层的阻隔作用限制了交联聚乙烯分子链的规整性排列，阻碍了晶体生长[12]。晶体的成核速率和生长速率互相竞争决定了结晶速率。而基体中剥离分散的OMMT异相成核作用占主导地位，使得XLPE/OMMT纳米复合电介质的结晶速率提高。

与XLPE/OMMT1相比，XLPE/OMMT2的熔融热焓增加，T_m和T_c升高，ΔT_m和ΔT_c变窄；结晶度增加。双十八烷基苄基季铵盐较长的烷基链长，有利于在MMT中实现预插层。有机插层剂在基体树脂中分散程度取决于有机插层剂与相容剂极性匹配效果[16]。双十八烷基苄基季铵盐与相容剂极性匹配效果良好，OMMT2片层在XLPE基体中具有更好的分散性，晶体尺寸分布均匀，其片层阻隔作用提高了试样的耐热性，熔点升高。XLPE分子链与OMMT2片层表面的有机化插层剂基团相互作用，界面作用力较强，OMMT片层充当的晶核较稳定，结晶较充分、晶体较完善。经细化的OMMT3粒径减小、比表面积增大，ΔH_m，T_m和T_c达到最高；ΔT_m最窄，晶体尺寸分布更加均匀；ΔT_c最小，结晶速率明显提高。OMMT3片层较大的比表面积与XLPE基体形成稳定的界面作用力[17]，细化的OMMT3形成更多的晶核点，结晶速率和结晶度达到最大。

XLPE属于半结晶型聚合物，采用SEM进一步观察不同有机化蒙脱土改性后XLPE/OMMT纳米复合电介质的结晶形态，如Fig.8所示。Tab.3为不同XLPE/OMMT纳米复合电介质的晶体尺寸。

由Fig.8和Tab.3可知，XLPE和XLPE/OMMT纳米复合电介质均呈现球晶型结晶形态。加入

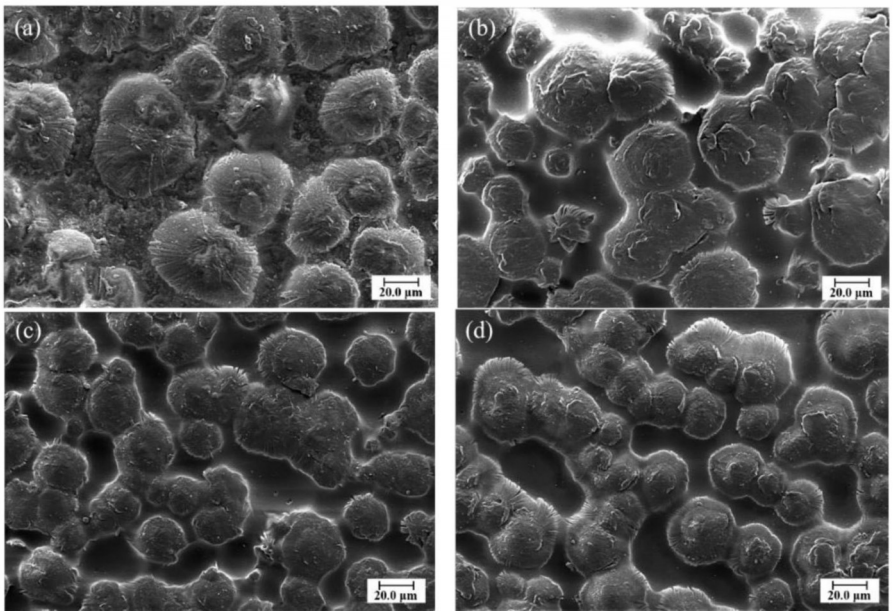


Fig. 8 SEM images of different OMMT nanocomposites
(a): pure XLPE; (b): XLPE/OMMT1; (c): XLPE/OMMT2; (d): XLPE/OMMT3

Tab. 3 Crystal size of different OMMT nanocomposites

Specimen	D_{max}/μm	D_{min}/μm	D_{mean}/μm
XLPE	34.74	15.62	24.82
XLPE/OMMT1	30.44	8.09	20.16
XLPE/OMMT2	22.14	12.26	18.17
XLPE/OMMT3	20.15	13.78	16.67

OMMT后,OMMT的异相成核作用提高了成核速率,使得晶体数量增加,由于聚合物基体与OMMT1片层间形成的界面作用力较弱,分子链段运动加剧,晶体生长过程受到影响,晶体尺寸减小。而经细化的OMMT3片层具有较大的比表面积,良好分散的MMT提供了大量晶核生长点,使成核速率加快,促进了更多晶体的形成。因此,XLPE/OMMT3晶体尺寸更小且均匀。

2.4 OMMT对水树枝生长特性的影响

添加不同种类有机化蒙脱土的XLPE/OMMT纳米复合电介质具有不同的晶态微观结构,会对水树枝生长产生不同程度的影响。XLPE/OMMT试样水树枝的生长形态,如Fig.9所示。Tab.4为水树枝顺电场方向(沿针尖)和垂直电场方向(垂直于针尖)的生长长度及引发概率[18]。水树枝引发概率计算公式为

$$I=\frac{n_i}{n} \tag{6}$$

式中:n_i——引发水树枝的针孔数;n——总针孔数30。

从Fig.9和Tab.4可以看出,纯XLPE试样的水树呈发散状,水树枝向各个方向生长较为规则,而添加OMMT后,试样中水树枝生长在顺电场方向和垂直电场方向均受到不同程度的抑制,同时水树枝引发概率大幅度下降。这主要是由于OMMT片层在XLPE基体中分散状态良好,其大长厚比的结构阻碍了水分子的扩散,提高了XLPE/OMMT纳米复合电介质对水分穿透的阻隔;其次,剥离分散的OMMT片层与XLPE基体间形成强大的界面作用力,可以限制XLPE分子链的运动,使水分子扩散速率减慢,从而抑制了水树枝的生长。

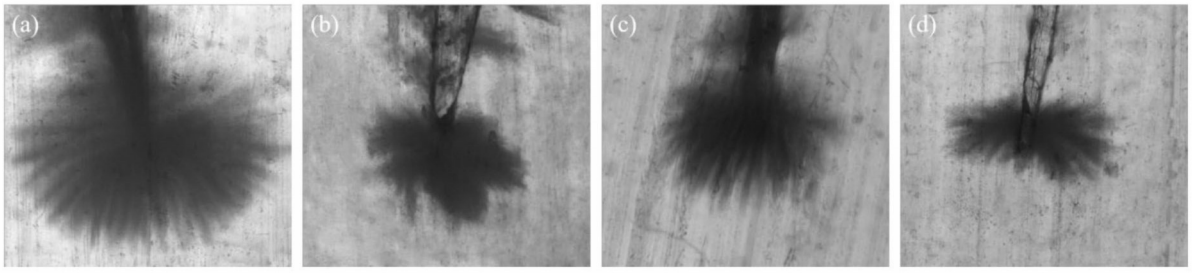


Fig. 9 Water-tree growth morphologies of different XLPE/OMMT nanocomposite dielectrics
(a): pure XLPE; (b): XLPE/OMMT1; (c): XLPE/OMMT2; (d): XLPE/OMMT3

Tab. 4 Water-tree average length of different XLPE/OMMT nanocomposite dielectrics

Specimen	Length of water trees/μm		Initiation probability/%
	Parallel to the field	Perpendicular to the field	
XLPE	405	1018	65.7
XLPE/OMMT1	237	597	34.5
XLPE/OMMT2	210	576	28.3
XLPE/OMMT3	108	565	23.4

不同纳米复合材料的微观结构具有一定的差异，其抗水树枝能力也不同。由Fig.9可知，XLPE/OMMT3的水树枝长度最短，水树枝长度顺电场方向为108 μm、垂直电场方向为565 μm，且水树枝引发概率为23.4%，仅为纯XLPE的0.35倍，说明XLPE/OMMT3具有良好的抗水树枝性能。OMMT3片层与XLPE基体强界面结合力和XLPE交联网络共同形成了复杂的三维杂化结构，可以约束链段的协同跃迁而发生的黏性流动，其高弹形变维持了相界面的结合力和OMMT插层分散状态的稳定性，保证了阻隔效应[7]。同时，XLPE/OMMT3中晶体数量更多，晶体尺寸分布更加均匀，非晶区面积较小，延长了水分在纳米复合电介质中的渗透路径，阻碍了水分子的迁移，在一定程度上延缓了水树枝的生长。

2.5 水树枝老化对分子链结构的影响

为了探讨水树枝老化机理，采用FT-IR从分子水平上揭示水树枝老化后纯XLPE和XLPE/OMMT纳米复合电介质化学结构的变化。Fig.10为水树枝老化前后纯XLPE及XLPE/OMMT纳米复合电介质的FT-IR谱图，老化前后各试样的亚甲基指数和羰基指数如Tab.5所示。

XLPE由聚乙烯交联而成，分子式为[—CH_2—CH_2—]$_n$，其支链端基为甲基(CH_3)。因此存在典型的亚甲基(—CH_2—)振动峰和甲基(—CH_3)振动峰，其中，波数2917 cm^{-1}和2850 cm^{-1}处分别为主链上CH_2基团的对称伸缩振动峰($\nu_{asC\text{-}H}$)和不对称伸缩振动峰($\nu_{sC\text{-}H}$)，1469 cm^{-1}和721 cm^{-1}处为链末端的CH_2基团振动峰，1374 cm^{-1}附近为CH_3变形振动峰。结合Fig.10和Tab.5可以看出，水树枝老化后，在XLPE非水树区与水树区中，表征分子链断裂程度的主链亚甲基指数M_1均减小，链末端亚甲基指数M_2均增大，且水树区亚甲基指数变化程度更大，即位于2917 cm^{-1}和2850 cm^{-1}处与长主链相关的CH_2基团数量减少，1469 cm^{-1}处链末端的CH_2序列增加，表明XLPE中非水树区与水树区XLPE分子链均出现不同程度的断裂，水树区破坏程度更加严重[7]。这是因为水树区的水分子沿着球晶与球晶之间和球晶内部片晶之间的无定形区不断运动，XLPE分子链受到应力挤压发生疲劳断裂[19]，生成大量—CH_2—基团。断裂的—CH_2—与H^+结合，形成CH_3，致使水树枝老化后XLPE中非水树区和水树区CH_3峰强度略有提高。

与纯XLPE相比，Fig.10(a)中XLPE/OMMT纳米复合电介质CH_2峰强度增加，亚甲基指数M_1增大，主要是插层剂烷基链中CH_2基团的叠加，说明通过添

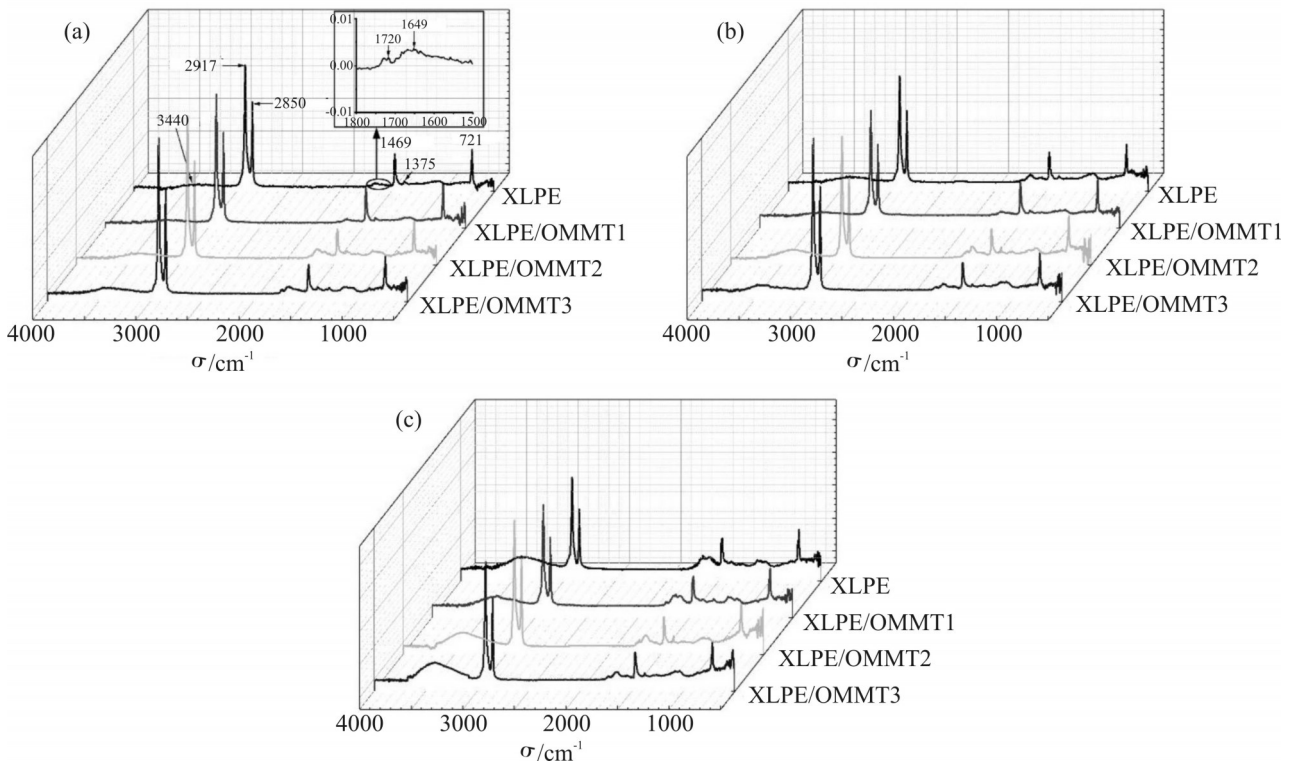


Fig. 10 FT-IR spectra of different XLPE/OMMT nanocomposite dielectrics before and after water-tree aging
(a): before aging; (b): nonwater-tree area after aging; (c): water-tree area after aging

Tab. 5 Methylene index and carbonyl index of different XLPE/OMMT nanocomposite dielectrics before and after water-tree aging

Specimen		XLPE			XLPE/OMMT1			XLPE/OMMT2			XLPE/OMMT3		
		M_1	M_2	R	M_1	M_2	R	M_1	M_2	R	M_1	M_2	R
Before aging		6.422	1.149	0.027	7.393	1.121	0.026	9.394	1.091	0.015	10.192	1.011	0.013
After aging	Nonwater-tree area	6.209	1.175	0.071	6.573	1.171	0.070	7.950	1.127	0.029	10.012	1.113	0.028
	Water-tree area	5.373	1.218	0.074	5.410	1.192	0.064	7.251	1.173	0.033	7.763	1.134	0.029

加OMMT颗粒，引入了烷基铵盐阳离子，导致CH_2亚甲基含量增多。

不同纳米复合电介质相比，经双十八烷基苄基季铵盐有机化改性的纳米复合电介质亚甲基指数M_1更大，即主链上CH_2亚甲基含量较多，这源于双十八烷基苄基季铵盐长碳链烷基中具有较多的亚甲基基团。水树枝老化后，XLPE/OMMT3的亚甲基指数变化程度较小，表明其抵御水树枝老化的能力较强。

羰基指数可以有效反映聚合物热氧老化程度，羰基指数越大，表明材料劣化程度越严重；水树枝老化后1720 cm^{-1}处，XLPE和XLPE/OMMT纳米复合电介质均出现了明显的羰基(C=O)伸缩振动峰，羰基指数较老化前明显升高，且水树区高于非水树区。在水树枝老化过程中，水分子运动加剧，使得大分子链发生断裂，XLPE断链与氧气发生氧化反应，产生了一定数量的羰基化合物，导致C=O含量提高[20]，并伴随着水树枝的产生。

与XLPE/OMMT1和XLPE/OMMT2两种纳米复合电介质相比，XLPE/OMMT3中非水树区与水树区的羰基指数(R)较老化前变化最小，说明XLPE/OMMT3纳米复合电介质具有更稳定的耐热氧老化特性[18]。OMMT3片层与XLPE基体相界面的较强

结合力使XLPE/OMMT3在高温也能保持高弹态的力学特性，可以抵御高频高压下水分子对分子链的电机械应力破坏，从而延缓了水树枝的生长。因此，XLPE/OMMT3纳米复合电介质对水树枝生长的抑制效果最好。

Fig.10(a)中存在3440 cm^{-1}附近的羟基(—OH)伸缩振动峰(ν_{OH})和1649 cm^{-1}附近的弯曲振动峰(δ_{OH})，XLPE和XLPE/OMMT纳米复合电介质在水树枝老化后，两处振动峰强度明显增强，说明水树枝老化后有紧密结合水。在水树区，2种—OH振动峰继续增强，说明由水电离产生的羟基含量明显增多[7]，老化程度加重。可见，水树枝老化是电化学降解的过程。

3 结论

（1）质量分数0.5%的OMMT可在XLPE中均匀分散，使XLPE/OMMT纳米复合电介质的力学性能达到最佳；经双十八烷基苄基季铵盐有机化处理的OMMT3在基体中达到了剥离分散状态，形成了较强的界面结合力，力学性能得到明显提升。

（2）OMMT3进一步细化的粒径为纳米复合电介质晶体生长提供了大量晶核生长点，使其结晶更加完善。OMMT3片层与XLPE的交联网络共同形成了复杂的三维杂化结构，使水树枝扩散路径更加曲折。其强大界面作用力对分子链运动的束缚和OMMT插层所形成的片层阻隔效应的稳定性，共同提高了XLPE/OMMT3纳米复合材料抗水树枝性能。

（3）良好分散的OMMT3与XLPE形成了稳定的“屏障层”，使XLPE/OMMT3耐热氧老化特性增强，水树枝老化后，XLPE/OMMT3亚甲基指数变化较小，分子链断裂程度较弱，表现出优异的抵御水树枝老化的能力。

参考文献：

[1] Li S T, Yu S H, Feng Y. Progress in and prospects for electrical insulating materials[J]. High Voltage, 2016, 1: 122-129.

[2] Baferani M A, Li C Y, Shahsavarian T, *et al*. High temperature insulation materials for DC cable insulation—part I: space charge and conduction[J]. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 2021, 28: 223-230.

[3] Li C Y, Yang Y, Xu G Q, *et al*. Insulating materials for realising carbon neutrality: opportunities, remaining issues and challenges [J]. High Voltage, 2022, 7: 610-632.

[4] 张桥峰,周凯,李康乐,等. 不同交联温度下交联聚乙烯绝缘中的水树生长特性研究[J]. 中国电机工程学报, 2021, 41(16): 5758-5767.
Zhang Q F, Zhou K, Li K L, *et al*. Study the growth characteristic of water trees in XLPE insulation at different crosslinking temperatures[J]. Proceedings of the CSEE, 2021, 41(16): 5758-5767.

[5] 李剑,俸波,章华中,等. 低密度聚乙烯/纳米蒙脱土复合材料的水树枝生长特性[J]. 高电压技术, 2012, 38(9): 2410-2416.
Li J, Feng B, Zhang H Z, *et al*. Properties of water tree growing in low density polyethylene/ montmorillonite nanocomposite[J]. High Voltage Engineering, 2012, 38(9): 2410-2416.

[6] 李康乐,周凯,张桥峰,等. 水树生长中XLPE晶区破坏现象及其对水树生长速率的影响[J]. 高电压技术, 2021, 47(11): 4095-4103.
Li K L, Zhou K, Zhang Q F, *et al*. Phenomenon of XLPE crystalline region damage in water tree propagation and its influence on propagation rate of water trees[J]. High Voltage Engineering, 2021, 47(11): 4095-4103.

[7] Li X F, Yang Y M, Wang Q, *et al*. Study on the water-tree ageing characteristics of polyethylene/ organic montmorillonite and crosslinked polyethylene/organic montmorillonite nanocomposites [J]. High Voltage, 2023, 8: 262-273.

[8] 袁玉珍,邓尚民. 布拉格方程在高聚物结构研究中的应用[J]. 工科物理, 1998(3): 34-36.
Yuan Y Z, Deng S M. The application of Bragg’s equation in the study of polymer structure [J]. Physics and Engineering, 1998(3): 34-36.

[9] Zhang X H, Shi Z X, Ma L S, *et al*. Enhanced breakdown strength and electrical tree resistance properties of MMT/SiO_2/LDPE multielement composites[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2019, 136: 47364.

[10] International Electrotechnical Commission. IEC/TS 61956- 1999, Methods of test for the evaluation of water treeing in insulating materials[S]. Geneva, Switzerland: IEC, 1999.

[11] Bouguedad D, Mekhaldi A, Jbara O, *et al*. Physico- chemical study of thermally aged EPDM used in power cables insulation [J]. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 2015, 22: 3207-3215.

[12] 许庆重,李秀峰,孙光华,等. 热老化对XLPE/OMMT纳米复合材料微观结构和力学性能的影响[J]. 绝缘材料, 2022, 55(10): 25-32.
Xu Q Z, Li X F, Sun G H, *et al*. Effect of thermal ageing on the microstructure and mechanical properties of XLPE/OMMT nanocomposites[J]. Insulating Materials, 2022, 55(10): 25-32.

[13] 易著武,刘跃军,刘小超,等. 表面改性对纳米蒙脱土/聚酰胺6-66复合材料性能的影响[J]. 复合材料学报, 2020, 37(1): 57-66.
Yi Z W, Liu Y J, Liu X C, *et al*. Effects of surface modification on properties of nano montmorillonite /polyamide 6-66 composites [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2020, 37(1): 57-66.

[14] 王红莲,郭英健,张阳,等. 干法球磨原位剥离石墨对聚苯乙烯复合材料导热和力学性能的影响[J]. 高分子材料科学与工程, 2022, 38(9): 80-87.

Wang H L, Guo Y J, Zhang Y, *et al.* Effects of in situ exfoliation of graphite via dry ball milling on thermal conductivity and mechanical properties of polystyrene composites[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2022, 38(9): 80-87.

[15] 来金雅,温变英. 不同主链马来酸酐接枝物对PP/OMMT纳米复合材料增容效果的对比[J]. 高分子材料科学与工程, 2012, 28(10): 94-98.
Lai J Y, Wen B Y. Comparison of effectiveness of two maleic anhydride grafted polymer for the compatibilization of PP / OMMT composites[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2012, 28(10): 94-98.

[16] Li X F, Xu M, Zhang K, *et al*. Influence of organic intercalants on the morphology and dielectric properties of XLPE/ montmorillonite nanocomposite dielectrics[J]. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 2014, 21: 1705-1717.

[17] Yu Q Y, Li X F, Zhang P, *et al*. Properties of water tree growing in XLPE and composites[C]//2019 2nd International Conference on Electrical Materials and Power Equipment (ICEMPE). IEEE, 2019: 409-412.

[18] 杨云梦,许庆重,邓繁盛,等. XLPE/OMMT纳米复合电介质力学性能和水树枝特性研究[J]. 绝缘材料, 2021, 54(8): 45-51.
Yang Y M, Xu Q Z, Deng F S, *et al*. Mechanical properties and water tree characteristics of XLPE/OMMT nanocomposite dielectrics[J]. Insulating Materials, 2021, 54(8): 45-51.

[19] Zhou K, Li K L, He Y S, *et al*. A new insight into the influence of mechanical orientation on water tree propagation in abnormal water tree shapes[J]. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 2017, 24: 3878-3886.

[20] 李诗雨,周凯,尹游,等. 抗氧化剂对水树老化XLPE电缆绝缘修复效果的影响研究[J]. 绝缘材料, 2020, 53(7): 68-73.
Li S Y, Zhou K, Yin Y, *et al.* Influence of antioxidant on rejuvenation effect of water-tree aged XLPE cable insulation[J]. Insulating Materials, 2020, 53(7): 68-73.

Effect of Organic Montmorillonite on the Micromorphology and Water-Tree Aging Properties of XLPE/OMMT Nanocomposite Dielectrics

Yuan Gao[1], Ruixue Dong[1], Xiufeng Li[1], Zhengdi Liu[1], Haoze Li[1], Tao Ma[2]

(*1. College of Electric and Electronic Engineering, Shandong University of Technology, Zibo 255000, China; 2. State Grid Zibo Power Supply Company, Zibo 255000, China*)

ABSTRACT: Crosslinked polyethylene/organic montmorillonite (XLPE/OMMT) nanocomposite dielectrics were prepared by melt blending method to investigate the effects of organic montmorillonite types on the micromorphology and water-trees aging properties of the nanocomposite dielectrics. The specimens were tested by mechanical properties. It is found that the comprehensive mechanical properties reach the best when the mass fraction of OMMT is 0.5%. The micromorphology of the specimens was investigated by differential scanning calorimetry and scanning electron microscope. The organic montmorillonite (OMMT3) organically modified with dioctadecyl benzyl quaternary ammonium salt and refined, plays an obvious role of heterogeneous nucleation, leading to a more perfect crystal with a crystallinity up to 25.3%, and the average size of the crystals is only 16.67 μm. Accelerated water-tree aging tests were performed on each specimen by water needle electrode method. The stripping of the dispersed OMMT3 layer forms a more tortuous labyrinth path, and its barrier effect on water molecules and the restraint of XLPE crosslinked network structure on the movement of molecular chains, the combined effect of the two effectively inhibits the growth of water trees in XLPE/OMMT3 specimen, and the initiation probability is reduced to 23.4%. The chemical structure of the water trees before and after aging was characterized by Fourier transform infrared spectroscopy. The test results indicate that the increase of carbonyl index and vibration peak of hydroxyl in the water-tree region of nanocomposite dielectrics indicate that water-tree aging is due to electrochemical degradation, while the chain breakage of XLPE/OMMT3 is less in the process of water-trees growth, showing excellent thermal and oxygen aging resistance.

Keywords: organic montmorillonite; crosslinked polyethylene; nanocomposite dielectric; micromorphology; water tree