

光子捕获型电压稳定剂对高压电缆交联聚乙烯绝缘电树枝劣化特性的影响研究

杨卓然, 吕立翔, 徐伟伦, 邓敬方, 王悦

(国网南京供电公司, 江苏 南京 210019)

摘要: 针对高压电缆交联聚乙烯(XLPE)绝缘电树枝劣化与放电击穿问题, 本研究选用两种三官能度三嗪类化合物(1,3,5-三聚氰酸三烯丙酯(TAC)和三烯丙基异氰脲酸酯(TAIC))和两种夺氢型苯酮类化合物(4-甲基二苯甲酮(MBP)和4,4'-二氯二苯甲酮(DCBP))作为光子捕获型电压稳定剂, 制备 XLPE 复合绝缘材料。研究了光子捕获型电压稳定剂对 XLPE 复合绝缘材料电树枝劣化的影响规律, 分析了光子捕获型芳香族化合物的光子捕获和激发特性及其化学反应路径, 并采用量子化学计算探索了添加剂种类对电树枝劣化的抑制机理。结果表明: 添加质量分数均为 1% 的 DCBP 和 TAC 可提升 XLPE 绝缘电树枝起始电压和起始时间; 相比于 XLPE 绝缘, DCBP/TAC/XLPE 复合绝缘在相同电压下的电树枝长度降低了 16.3%, 累积损伤面积降低了 72.8%, 局部放电最大幅值降低了 29.7%, 表现出最优的局部放电抑制与耐电树枝特性。量子化学计算表明, MBP 和 DCBP 具有较强的光子吸收特性, 其中 DCBP 可吸收 334 nm 波长的光子, 比 MBP 具有更高的反应活性, 更易捕获局部放电产生的光子, 阻碍光子对 XLPE 分子链的破坏。反应路径分析发现, DCBP 分子捕获光子后进入激发态, 将引发 XLPE 分子链的质子转移过程, 促使 TAC 与 PE 分子链发生自由基交联反应, 提高分子链局部稳定性, 从而抑制 XLPE 绝缘电树枝劣化的过程。

关键词: 高压电缆; 交联聚乙烯; 电压稳定剂; 局部放电; 电树枝

Effect of photon-trapping voltage stabilizer on degradation characteristics of electrical tree in XLPE insulation for high voltage cables

YANG Zhuoran, LÜ Lixiang, XU Weilun, DENG Jingfang, WANG Yue

(State Grid Nanjing Power Supply Company, Nanjing 210019, China)

Abstract: Aiming at the electrical tree degradation and discharge breakdown of cross-linked polyethylene (XLPE) insulation for high-voltage cables, we prepared XLPE composite materials using photon-trapping voltage stabilizers, including two trifunctional triazine compounds (1,3,5-triallyl cyanurate (TAC) and triallyl isocyanurate (TAIC)) and two hydrogen-capturing phenyl ketones (4-methyl diphenyl ketone (MBP) and 4,4'-di-chlorobenzophenone (DCBP)). The influence rule of photon-trapping voltage stabilizers on the electrical tree degradation of XLPE composite materials was studied, and the photon trapping and excitation properties of the aromatic photon-trapping compounds, and their chemical reaction pathways were analyzed. The inhibition mechanism of the additive types on the electrical tree degradation was explored by using quantum chemical calculations. The results show that the addition of DCBP and TAC with the mass fraction of 1% can increase the initial voltage and initiation time of electrical tree in XLPE insulation. Compared with the pure XLPE insulation under the same voltage, the electrical tree length of DCBP/TAC/XLPE composite insulation decreases by 16.3%, the cumulative damage area decreases by 72.8%, and the maximum amplitude of partial discharge decreases by 29.7%, which shows the best partial discharge suppression and resistance to electrical trees. According to the quantum chemical calculations, MBP and DCBP have strong photon absorption properties, and DCBP can absorb photons with a wavelength of 334 nm, demonstrates a higher reactivity than MBP, and is more capable of capturing photons generated by partial discharge to hinder the damage of photons on the XLPE molecular chain. According to the reaction pathway analysis, DCBP molecule enters excited state after capturing photons, which triggers the proton transfer within the XLPE molecular chains, and promotes the free radical cross-linking reaction between TAC and PE molecular chain, thereby enhancing the local stability of the molecular chain and inhibiting the electrical tree deterioration of XLPE insulation.

Key words: high voltage cable; cross-linked polyethylene (XLPE); voltage stabilizer; partial discharge; electrical tree

0 引言

高压电缆输电是实现城市电网供电和跨海输电的关键手段,是保障国计民生的重要基础^[1]。高压电缆交联聚乙烯(crosslinked polyethylene, XLPE)绝缘性能决定了高压电缆输电系统运行的稳定性与安全性^[2]。电树枝劣化是高压电缆绝缘的主要劣化形式之一,也是导致绝缘过早击穿放电的最主要因素^[3]。

研究XLPE绝缘电树枝劣化特性及其抑制方法,是提升我国高压/超高压电缆绝缘自主研发水平的关键所在。研究表明^[4],绝缘低密度区内发生的局部放电是引发绝缘电树枝劣化的根本原因。XLPE绝缘分子链被强电场作用下形成的热电子或光子破坏时,会发生自由基链式反应^[5],通过对强场作用下的聚乙烯绝缘进行红外光谱与拉曼光谱研究发现,绝缘中出现羰基与碳碳双键形成的低密度区^[6]证实了这一观点;在电场作用下,低密度区内发生局部放电,以产生热电子和光子的形式释放能量,进一步破坏绝缘分子链端和缺陷点位,引发电树枝劣化^[7];局部放电释放的能量再次引发上述绝缘劣化过程,导致绝缘电树枝劣化进一步加剧,最终导致绝缘失效^[8]。N HOZUMI等^[9]研究发现,聚乙烯绝缘在交流电压作用下,电树枝引发前可检测到约0.1 pC的局部放电;电树枝引发后迅速生长,且局部放电持续增加,说明了局部放电释放能量会对绝缘造成破坏。

高压电缆XLPE绝缘电树枝劣化的抑制方法研究主要有两方面,一方面是从聚乙烯绝缘基料和挤包式电缆生产工艺角度,采用超净技术路线减少绝缘内杂质含量与缺陷区域,实现对电树枝的抑制^[10];另一方面是添加无机填料或有机电压稳定剂,抑制局部放电破坏XLPE绝缘,从而抑制电树枝的劣化^[11]。研究人员发现,相比于无机纳米填料,有机电压稳定剂与XLPE基体具有更好的相容性,不会出现纳米颗粒团聚问题,更适用于电缆料的批量制备。根据有机电压稳定剂在绝缘中发挥作用机制的差异性,可将其分为三类:热电子捕获型电压稳定剂、自由基清除型电压稳定剂和光子捕获型电压稳定剂。热电子捕获型电压稳定剂通过捕获强电场下的高能电子,抑制聚合物分子链破坏,从而实现抑制电树枝发展的作用^[12]。ZHU L W等^[13]研究表明,添加质量分数为0.1%的2-羟基-2-苯基苯乙酮

时,可使得电树枝劣化长度降低14.3%、劣化面积降低14.5%。陈向荣等^[14]研究表明间氨基苯甲酸作为电压稳定剂时具有良好的热电子捕获特性,可将XLPE绝缘的电树枝起始电压提升9.3%。自由基清除型电压稳定剂通过清除聚合物绝缘在热氧老化过程中产生的自由基,抑制自由基的链式反应,从而达到提升绝缘性能的效果。K HIROTA等^[15]研究发现,酚类和含硫类抗氧化剂可增强XLPE绝缘的耐电树枝劣化性能,添加剂的质量分数仅为0.2%时即可使电树枝起始电压提升幅度达75%。

绝缘劣化过程中局部放电释放的光子能量同样对绝缘分子链造成破坏,以致绝缘劣化程度加剧,并最终导致绝缘失效^[16]。因此,将光子捕获型电压稳定剂作为绝缘材料添加剂,成为有效抑制绝缘电树枝劣化的手段之一^[17]。吕立翔等^[18]研究发现,添加1,3,5-三聚氰酸三烯丙基酯(TAC)和4,4'-二氯二苯甲酮(DCBP)可以使XLPE绝缘在针-板电极下的电树枝劣化过程最大局放幅值下降30%以上,电树枝劣化面积减小36%以上。LI Z L等^[19]研究发现,添加质量分数为1.0%的光子捕获型芳香族化合物可使XLPE绝缘交流电气强度提升5.2%。因此,进一步研究光子捕获型芳香族化合物种类对于XLPE绝缘电树枝劣化与局放特性的影响规律和作用机理,并优选电压稳定剂种类,对于抑制XLPE电缆绝缘电树枝劣化、提升电缆系统绝缘可靠性具有重要意义。

本文选取两种三嗪类和两种苯酮类芳香族化合物,制备不同种类光子捕获型电压稳定剂/XLPE复合绝缘材料,研究芳香族化合物种类对XLPE绝缘理化特性、电树枝起始电压与生长特性、击穿性能的影响规律。基于密度泛函理论,采用量子化学计算方法,研究芳香族化合物的分子能级与激发特性,建立芳香族化合物与XLPE绝缘之间的反应路径,分析芳香族化合物对提升XLPE绝缘耐电树枝性能的影响机理。

1 实验

1.1 样品制备

本文选用的光子捕获型电压稳定剂具体分为三官能度三嗪类化合物和夺氢型苯酮类化合物。其中,三官能度三嗪类化合物具体为1,3,5-三聚氰酸三烯丙基酯(TAC)和三烯丙基异氰脲酸酯(TAIC);夺氢型苯酮类化合物具体为4-甲基二苯甲酮

(MBP)和4,4'-二氯二苯甲酮(DCBP),化学结构式分别如图1所示。XLPE采用过氧化二异丙苯(DCP)作为交联剂。上述化合物均为分析纯(AR)级,由天津希恩思生化科技有限公司生产。

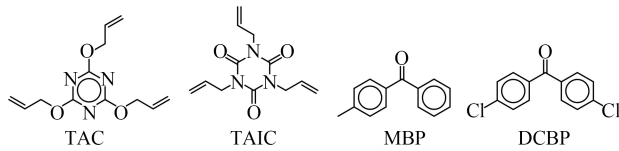


图1 光子捕获型电压稳定剂的化学结构式

Fig.1 Chemical structure of photon-trapping voltage stabilizers

三嗪类芳香族化合物和苯酮类芳香族化合物两两配合使用,质量分数均为1%,具体试样名称与成分如表1所示。采用熔融共混法制备XLPE绝缘材料及改性XLPE绝缘材料,设置密炼机(BP-8172-B 0.2/0.5 L型,东莞市宝品精密仪器有限公司)密炼仓温度为115℃、转速为30 r/min,待温度稳定于设定值后,将40 g LDPE粒料置入密炼仓,保持熔融共混10 min;先后添加芳香族化合物(ACs)和DCP,保持熔融共混20 min。

表1 XLPE绝缘试样名称及组成成分

Table 1 Name and component of XLPE insulation samples

试样	质量分数/%				
	TAC	TAIC	MBP	DCBP	DCP
XLPE	0	0	0	0	2.0
m-XLPE-1	1.0	0	1.0	0	2.0
m-XLPE-2	1.0	0	0	1.0	2.0
m-XLPE-3	0	1.0	1.0	0	2.0
m-XLPE-4	0	1.0	0	1.0	2.0

采用密炼机记录复合绝缘材料在30 min熔融共混过程中的转矩特性,如图2所示。从图2可以看出,在向密炼机加入LDPE绝缘料后,转矩明显增加;随着LDPE充分熔融,转矩逐渐趋于平稳;在共混10 min时向密炼机中添加化学交联剂DCP和不同种类的芳香族化合物后,材料的转矩特性直至熔融共混结束均没有发生明显变化,说明聚乙烯绝缘在115℃的熔融共混过程中,没有发生预交联反应。

采用傅里叶红外光谱(FTIR)仪(Nicolet iS 10型,赛默飞世尔科技公司)对XLPE绝缘及其复合材料进行结构表征,结果如图3所示。从图3可以看出,相比于XLPE绝缘,4种经芳香族化合物改性的

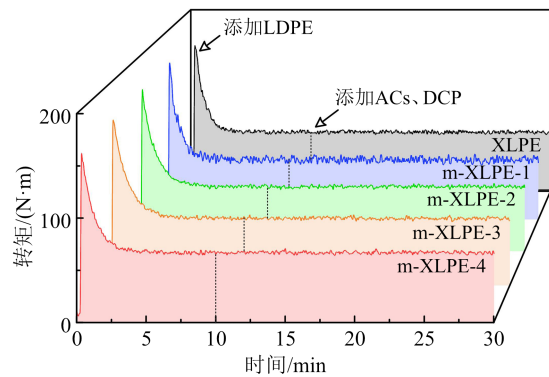


图2 XLPE复合绝缘熔融共混过程的转矩特性

Fig.2 Torque characteristics of XLPE composite insulation during melting blending process

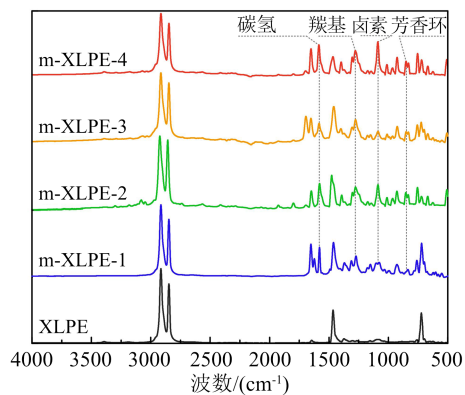


图3 芳香族化合物/XLPE复合绝缘FTIR谱图

Fig.3 FTIR spectra of ACs/XLPE composite insulation

XLPE绝缘试样在波数1652 cm⁻¹处均出现特征吸收峰,对应于三嗪类芳香族化合物中碳氮共轭体系的振动;在波数1279 cm⁻¹处出现的特征峰对应于苯酮类芳香族化合物的羰基碳氧双键振动;在波数852~827 cm⁻¹出现的特征峰为苯酮类芳香族化合物的共轭体系振动。另外,对于m-XLPE-2和m-XLPE-4绝缘试样,在波数1088 cm⁻¹处产生的显著吸收峰为DCBP分子的卤素取代位(-Cl)特征吸收峰。

1.2 实验方法

使用平板硫化机制备电树枝劣化实验用绝缘试样,绝缘试样示意图如图4所示。将绝缘试样放置在60℃真空恒温箱内脱气12 h后取出备用。采用高压交流电压进行电树枝引发与劣化实验,并采用高频电流互感器(HFCT)获得电树枝劣化过程中产生的局部放电信号,通过采集卡记录放电信号的幅值与相位信息。将电树枝长度、电树枝宽度、电树枝累积损伤面积和分形维数作为电树枝劣化特征参量。

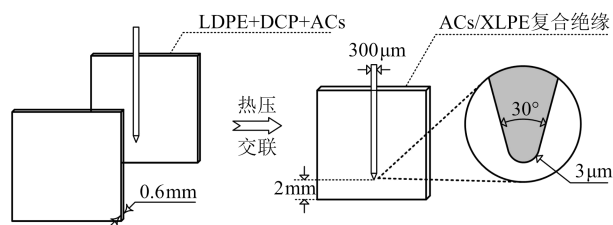


图4 电树枝劣化绝缘试样结构示意图

Fig.4 Schematic diagram of insulation sample structure for electrical treeing degradation

1.3 反应路径与过渡态仿真分析

本文针对光子捕获型电压稳定剂开展反应路径与过渡态仿真分析。建立了三嗪类芳香族化合物和苯酮类芳香族化合物共计4种分子模型；以聚合度 $n=10$ 建立了聚乙烯分子链模型；以两条聚乙烯分子链为基础，添加单个碳碳键作为交联点位，建立了XLPE分子模型。采用Materials Studio DMol³模块基于密度泛函理论进行了量子化学计算^[20]。针对反应路径与过渡态计算的参数设置如下：采用杂化泛函PBE描述电子交换-关联能，使用双数值极化4.4(DNP 4.4)基组进行电子本征态波函数展开，轨道阶段半径为3.8 Å，对全电子(包括核电子与价电子)采用相同的波函数展开^[21]，并使用Tkatchenko-Scheffler(TS)方法进行色散校正(DFT-D)^[22]。然后，在利用自洽场(SCF)方法计算单点能过程中，以 1×10^{-6} Ha/atom (1 Hartree \approx 27.211 eV)作为收敛判据，设置最大迭代次数为200次，电荷混合系数为0.2，并采用迭代子空间直接反演(DIIS)方法加速SCF收敛。在几何结构优化过程中，基于共轭梯度法对分子进行迭代计算以获得最低能量构象，能量收敛判据为 1×10^{-5} Ha，作用力收敛判据为 2×10^{-3} Ha，位移收敛判据为 5×10^{-3} Ha，最大循环迭代次数为100。在建立反应路径、搜索过渡态与计算反应势垒过程中，采用线性同步转变/二次同步转变(LST/QST)方法进行搜索，先对反应路径执行LST搜索，随后进行共轭梯度最小化和QST最大化，直至确认过渡态。过渡态搜索收敛条件为 2.0×10^{-3} Ha/Å。最后通过振动分析分子反应过渡态，确保仅存在单一虚频振动即可认为搜索到理想过渡态。

2 结果与讨论

2.1 电树枝引发特性

采用连续升压法研究了5种XLPE绝缘试样的电树枝起始电压。针电极电压以500 V/s的升压速

率不断增大，当电树枝长度(或宽度)达到10 µm时认为电树枝被引发，重复进行10次，并采用Weibull分布分析5种试样的电树枝起始电压特性，如图5所示。从图5可以看出，XLPE绝缘电树枝起始电压为7.53 kV，4种改性XLPE绝缘的电树枝起始电压分别为7.68、7.96、7.52、7.81 kV。含有TAC和DCBP分子的m-XLPE-2试样具有最高的电树枝起始电压，相较于XLPE绝缘提高了0.43 kV。

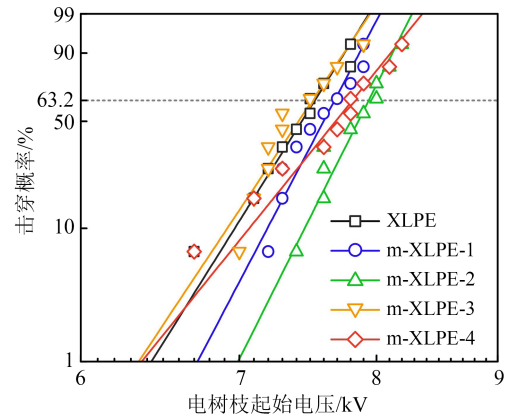


图5 XLPE绝缘电树枝起始电压特性

Fig.5 Initiation voltage characteristic of electrical tree in XLPE insulation

进一步研究芳香族化合物种类对改性XLPE绝缘电树枝起始时间的影响，分别在交流电压有效值5、6、7 kV下进行电树枝长时起始实验。以施加交流电压为实验起始时间，当绝缘试样内出现可经显微镜观测到的电树枝时(即电树枝长度或宽度 ≥ 10 µm)，认为电树枝被引发，记录此时时间为电树枝起始时间，每种绝缘试样进行5次实验，统计其平均值作为最终电树枝起始时间。如电压持续施加60 min，仍未观测到电树枝引发则停止实验。5种XLPE绝缘的在不同交流电压下的电树枝起始时间如图6所示。从图6可以看出，在5 kV电压下，XLPE绝缘在7.2 min时可观察到电树枝引发，而m-XLPE-1和m-XLPE-3绝缘试样电树枝起始时间分别增大到8.3 min和13.7 min，m-XLPE-2与m-XLPE-4绝缘试样在60 min时依然未观察到电树枝引发。

在6 kV电压下，所有绝缘试样均可引发电树枝，其中XLPE绝缘在3.8 min时引发电树枝，而另外4种改性绝缘分别在8.3、16.9、3.1、12.2 min时引发电树枝。相比未改性试样，m-XLPE-2绝缘试样的电树枝引发时间延长了4.45倍。进一步提高电

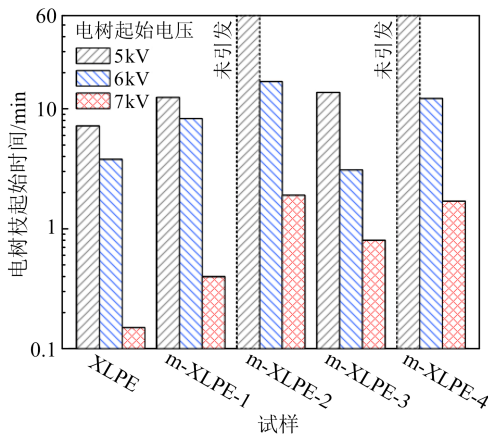


图6 不同电压下XLPE绝缘电树枝起始时间

Fig.6 Initiation time of electrical tree in XLPE insulation under different voltages

压至 7 kV 时, XLPE 绝缘在施加电压 9.0 s 后即可观测到电树枝引发, 而 4 种改性绝缘的电树枝平均起始时间分别为 24.2、114.0、49.2、102.8 s。结合图 5 和图 6 可以看出, 相比于 XLPE 绝缘, 含有 TAC 和 DCBP 分子的 m-XLPE-2 试样和含有 TAIC 和 DCBP 分子的 m-XLPE-4 试样具有优异的耐电树枝引发特性。

2.2 电树枝生长与局部放电特性

选取 6 kV 交流电压作为电树枝实验电压, 并采用 HFCT 记录电树枝引发与生长过程中的局部放电特性。不同种类芳香族化合物改性的 XLPE 绝缘在 6 kV 下持续加压 30 min 的电树枝生长特性如图 7 所示, 统计电树枝长度、宽度、累积损伤面积、分形维数和局部放电相位分布 (PRPD) 谱图, 结果如图 8 和图 9 所示。

从图 7(a) 可以看出, XLPE 绝缘电树枝在 10 min 时呈现树枝状, 随后在树枝通道向前传播的同时也在增粗且密集生长, 向混合状电树枝转变。从图 8 可以看出, 施加电压 30 min 后, XLPE 绝缘电树枝长度、宽度、累计损伤面积分别为 384 μm 、548.4 μm 和 $4.366 \times 10^4 \mu\text{m}^2$ 。从图 9(a) 的 PRPD 谱图可见, XLPE 绝缘电树枝生长过程中的局部放电明显集中于第一、三象限, 其在正半周与负半周的谱图分布较为对称, 呈现峰状分布, 存在较多的高幅值局部放电信号, 最大放电幅值保持在 1 500 mV 水平, 说明电树枝劣化仍在发展阶段, 在 30 min 内未进入滞长期, 较强的局部放电导致绝缘电树枝持续生长。

从图 8 可以看出, m-XLPE-1 绝缘试样在施加电压 30 min 时刻, 电树枝长度、宽度和累积损伤面积

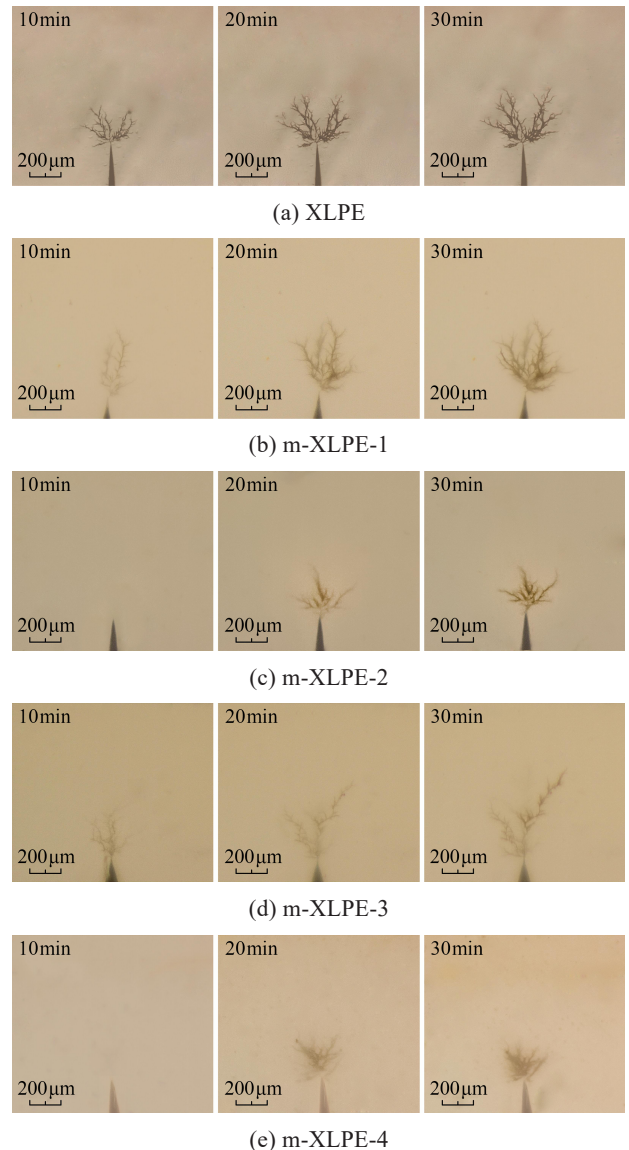


图7 XLPE绝缘电树枝形貌与生长特性

Fig.7 Morphologies and growth characteristics of electrical tree in XLPE insulation

分别为 466.8 μm 、465.6 μm 和 $3.734 \times 10^4 \mu\text{m}^2$ 。m-XLPE-1 绝缘试样的分形维数为 1.70, 明显高于 XLPE 绝缘, 表明其电树枝具有更多的分支且更加密集。结合图 9(b) 所示的 PRPD 谱图, m-XLPE-1 绝缘试样局部放电更集中在低于 1 000 mV 的区域, 其相较于 XLPE 绝缘具有更低的放电强度, 局部放电最大幅值仅达到 1 408 mV, 可见整体局放强度低于 XLPE 绝缘, 使其电树枝累积损伤面积小于 XLPE 绝缘, 劣化程度更低。

从图 8 可以看出, m-XLPE-2 绝缘试样的电树枝起始时间要明显长于 XLPE 绝缘试样。在施加电压 30 min 时, 电树枝劣化长度为 321.6 μm 、宽度为 402.0 μm 、累积损伤面积为 $1.187 \times 10^4 \mu\text{m}^2$, 其中电树

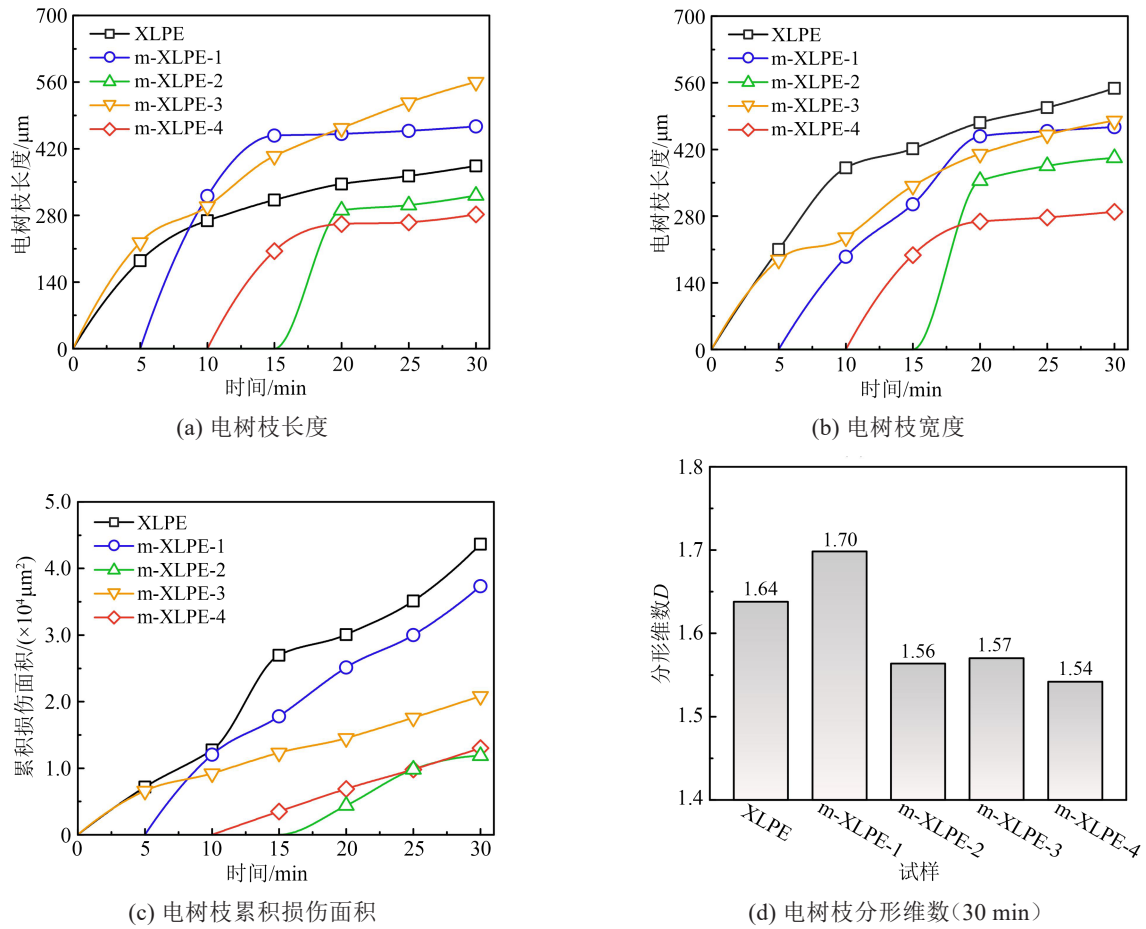


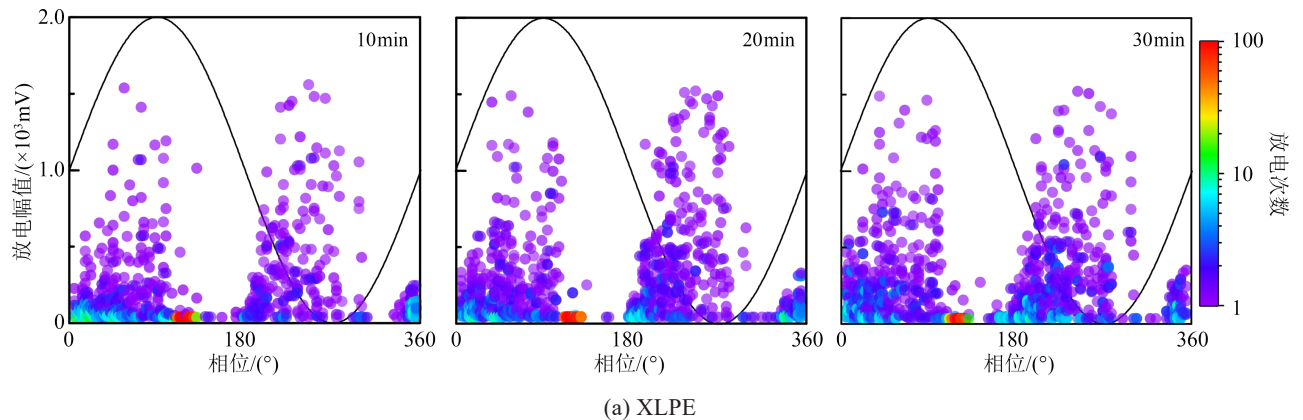
图8 XLPE绝缘电树枝劣化特征参量

Fig.8 Characteristic parameters of electrical treeing degradation in XLPE insulation

枝累积损伤面积为5种绝缘试样中最低,相比XLPE绝缘降低了72.8%。根据图9(c)所示的局部放电特性,m-XLPE-2绝缘试样在30 min时的最大放电幅值为1 055 mV,明显低于XLPE绝缘试样,最大局部放电幅值降低了29.7%。此外,m-XLPE-2绝缘试样的局部放电相位分布更加集中,较低幅值的局部放电对绝缘造成的破坏作用较弱,表明含有TAC和DCBP分子的m-XLPE-2绝缘试样具有优异的耐电

树劣化性能。

从图7可以看出,m-XLPE-3绝缘试样含有明显的树枝状电树枝,电树枝发展过程中放电次数虽低于XLPE绝缘试样,但大于m-XLPE-1试样;在施加电压30 min后,最大放电幅值达到1 973 mV,较强的局部放电使得电树枝劣化持续发展,在施加电压30 min时电树枝仍未进入滞长阶段,如图8(a)所示。



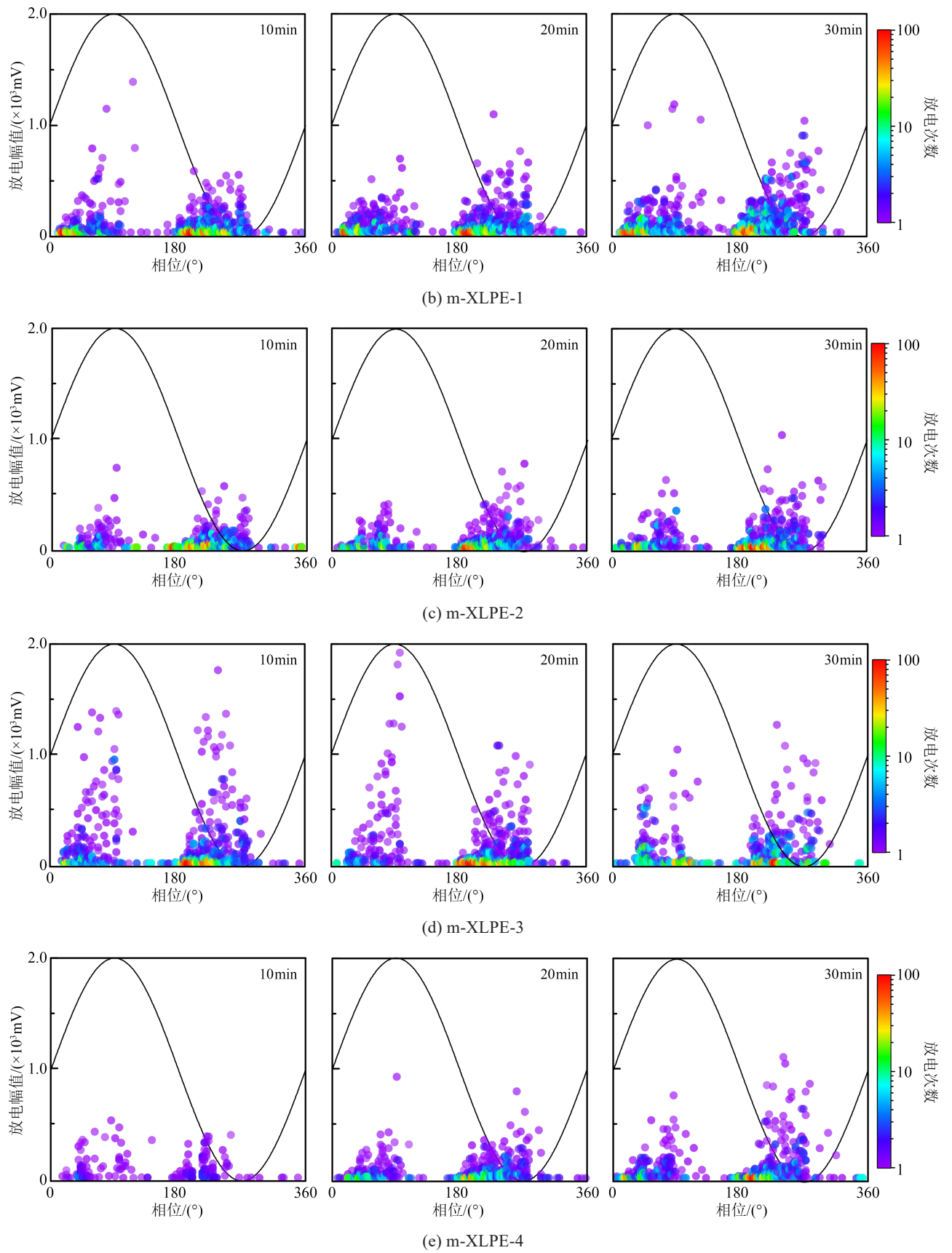


图9 XLPE绝缘局部放电PRPD谱图

Fig.9 Partial discharge PRPD spectra of XLPE insulation

从图 8(a)~(c)可以看出,相比于 XLPE、m-XLPE-1 和 m-XLPE-3 绝缘试样, m-XLPE-2 和 m-XLPE-4 绝缘试样电树枝起始时间明显增加,分别在 15 min 和 10 min 时刻才观测到电树枝引发,并且在 25 min 后电树枝进入了明显的滞长阶段。在 30 min 时,两者的电树枝累积损伤面积均小于其他 3 种绝缘试样。同时,两者的电树枝分形维数分别为 1.56 和 1.54,也显著低于其他绝缘试样,说明 m-XLPE-2 和 m-XLPE-4 绝缘试样电树枝形貌具有更少的分支。

2.3 交流击穿特性

实验测试了 5 种 XLPE 绝缘试样在室温下的交流击穿特性,其 Weibull 概率分布如图 10 所示。从图 10 可以看出, XLPE、m-XLPE-1、m-XLPE-2、m-XLPE-3、m-XLPE-4 绝缘试样的特征电气强度分别为 120.04、135.41、139.98、124.10、132.28 kV/mm。4 种改性绝缘的特征电气强度相较于 XLPE 绝缘均有一定程度的提高。其中, m-XLPE-2 绝缘试样的特征电气强度最高,相较于 XLPE 绝缘试样提升了 16.6%。

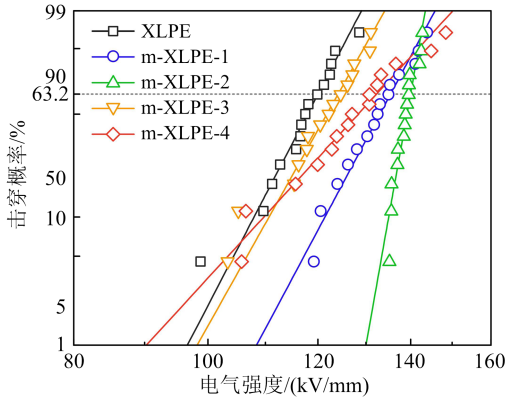
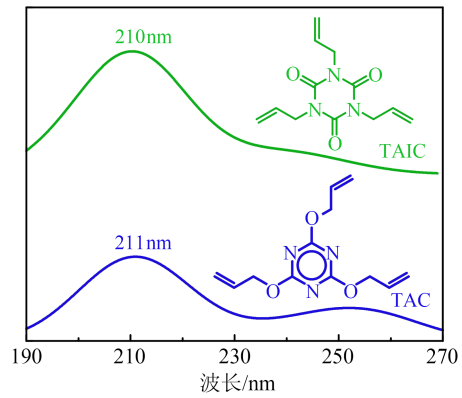


图 10 XLPE 绝缘交流击穿 Weibull 分布特性
Fig.10 Weibull distribution characteristics of AC breakdown of XLPE insulation

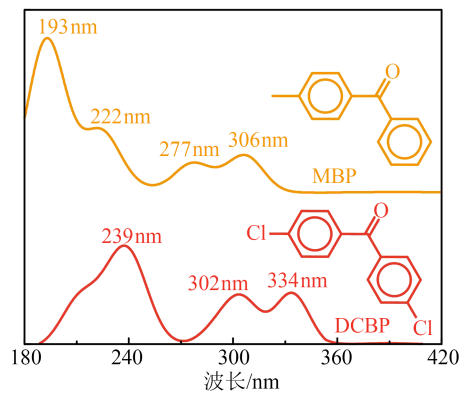
综合分析电压稳定剂对 XLPE 绝缘电树枝劣化与击穿特性的影响规律可知,相比于其他光子捕获型电压稳定剂,添加 TAC 和 DCBP 更能显著抑制 XLPE 绝缘试样局部放电和电树枝劣化,提高电树枝引发电压和击穿电压。为了揭示光子捕获型电压稳定剂种类对 XLPE 绝缘电树枝劣化特性的影响机理,进一步采用量子化学计算方法分析 4 种芳香族化合物的光子捕获与激发特性及光子引发反应路径。

2.4 光子捕获与激发特性

为了研究芳香族化合物的光子吸收特性,在 PBE/DNP4.4 水平下分别计算三嗪类芳香族化合物和苯酮类芳香族化合物的吸收光谱特性,结果如图 11 所示。



(a) 三嗪类芳香族化合物



(b) 苯酮类芳香族化合物

图 11 电压稳定剂的光子吸收光谱

Fig. 11 Photon absorption spectra of voltage stabilizers

从图 11 可以看出,两种三嗪类芳香族化合物 TAC 和 TAIC 呈现相似的吸收光谱特性,分别在 211 nm 和 210 nm 处出现显著的吸收峰,另外 TAC 分子在 252 nm 处出现不明显的吸收峰,吸收峰均出现在紫外光波段。苯酮类芳香族化合物 MBP 和 DCBP 分子的吸收峰也同样出现在紫外光波段,但是特征吸收峰出现在波长更长的波段。DCBP 分子在 334、302、239 nm 处出现特征吸收峰,而 MBP 分子的特征吸收峰出现在 306、277、222、193 nm 处。说明苯酮类芳香族分子具有更容易吸收光子进入激发态的特征,并且 DCBP 分子的特征吸收峰出现在相较于 MBP 分子更长波长的位置。

为了进一步研究 MBP 和 DCBP 分子吸收光子的激发态特征,对比了这两种苯酮类芳香族化合物

的激发能级图,如图12所示。从图12可以看出,MBP分子由基态S₀至单重激发态S₁之间具有3.21 eV的光学带隙,对应于吸收386.3 nm波长的光子,但图11(b)中MBP分子特征吸收谱中没有对应于该波长的吸收峰,说明MBP分子吸收光子由基态S₀跃迁至第一单重激发态S₁并不显著。MBP的第二单重激发态S₂与基态S₀之间具有4.01 eV的光学带隙,对应于吸收309.2 nm波长的光子,此处对应于图11(b)中MBP分子的306 nm处典型吸收峰。处于第二单重激发态S₂的MBP分子可经过系间窜跃(ISC)转化为第二个三重激发态T₂^[23],T₂处于3.53 eV的能级水平。

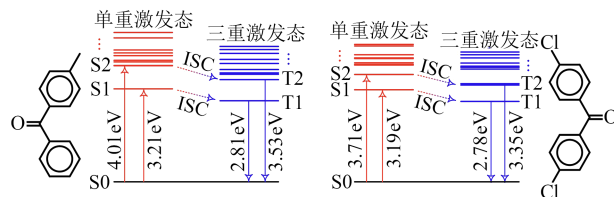


图12 MBP和DCBP分子的光子激发态特征

Fig.12 Photon excited state characteristics of MBP and DCBP molecule

DCBP分子吸收能量为3.19 eV的光子后可跃迁至第一单重激发态S₁,对应于388.7 nm的波长,同样在图11(b)中无该波长的特征吸收峰,说明DCBP分子吸收光子由基态S₀跃迁至第一单重激发态S₁并不显著。而从基态跃迁至第二单重激发态S₂需吸收3.71 eV能量的光子,即对应于334 nm波长,这在DCBP的特征吸收谱图上具有显著的特征吸收峰。处于第二单重激发态的DCBP分子经过ISC转化至第二个三重激发态T₂,此时具有3.35 eV的能级水平。处于单重激发态的苯酮类化合物一部分以荧光发射的形式释放捕获的光子能量,或经ISC转化为三重激发态^[24]。荧光与磷光之间存在一定的竞争关系,荧光的强度可能会受到磷光路径的影响。如果系间穿越效率高,更多的激发态分子会进入三重态,从而减少荧光发射。已有研究指出含有卤素取代的芳香族分子即DCBP更容易发生ISC现象而转化为三重激发态^[25]。

2.5 光子引发反应路径与过渡态分析

MBP和DCBP作为光交联引发剂,其分子在三重激发态T₁状态下具有最高的引发夺氢反应的活性。为了了解三嗪类化合物和苯酮类化合物对XLPE绝缘电树枝劣化的抑制作用机理,建立了芳

香族化合物与XLPE绝缘之间的反应路径模型。图13以添加TAC和DCBP小分子的XLPE绝缘为例,分析光子引发反应路径。具体反应路径如下:

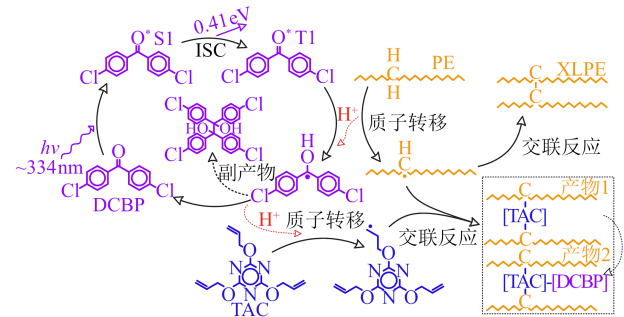


图13 光子引发反应路径分析

Fig.13 Analysis of photon induced reaction path

(1)DCBP分子在吸收334.2 nm的紫外波段光子后,受激发跃迁至单重激发态S₂,并经过ISC转化为三重激发态T₂,此时处于三重激发态的DCBP分子中的羰基具有0.959 e的电荷差值和-1.79 eV的静电势极小值,说明羰基对质子具有极强的吸引趋势,容易引发质子转移反应,夺取聚乙烯分子链上的氢原子。

(2)DCBP分子发生质子转移反应后的产物为DCBP(-OH)·,其中心仲碳原子处同样存在自由基位点,同时TAC分子的碳碳双键(C=C)结构呈现吸电子基团性质。因此,包含自由基的DCBP(-OH)·对TAC分子发生质子转移反应,得到产物DCBP分子和TAC·。

(3)对于发生质子转移反应后的产物TAC·和提供质子后的PE·可发生交联反应,说明三嗪类化合物TAC起到了交联助剂的作用,为聚乙烯分子链的交联反应提供了正向反应趋势更强的一条反应路径。另外,TAC分子具有三特征官能团,完成交联反应后TAC分子存在的碳碳双键可为DCBP(-OH)·分子提供接枝位点,从而形成产物PE-[TAC](-DCBP)-PE。

上述过程与光引发交联反应路径一致,但在本研究中并非利用紫外光辐照交联,而是依靠MBP和DCBP吸收局部放电过程中释放的光子。综上所述,一方面,MBP和DCBP苯酮类芳香族化合物可吸收XLPE绝缘电树枝劣化过程中局部放电释放的光子,避免光子对聚合物分子链的破坏;另一方面,MBP和DCBP作为光引发交联剂,在进入激发状态后具有极高的引发夺氢反应的活性,在TAC和TA-

IC的联合作用下引发光交联反应,提高分子链稳定性,抑制绝缘劣化。与MBP分子相比,DCBP在三重激发态T₂下具有最强吸引质子性质;而TAC分子的静电势极大值大于TAIC分子,更易引发交联反应,从而提高XLPE分子链的局部稳定性。因此,m-XLPE-2绝缘试样具有比其他绝缘样品更优异的耐电树枝劣化特性。此外,电树枝劣化是绝缘失效、发生击穿之前的预破坏现象,绝缘发生击穿现象前同样伴随着剧烈的局部放电。因此,这也说明了芳香族化合物添加剂受到局部放电释放光子的激发,使得原位处分子链形成交联网状结构,抑制绝缘破坏过程,最终提升XLPE绝缘的电气强度。

3 结论

(1)含有TAC和DCBP的m-XLPE-2绝缘试样具有最高的电树枝特征起始电压7.96 kV;相比于未改性XLPE绝缘,其在6 kV交流电压下的电树枝起始时间延长了4.45倍,累积损伤面积降低了72.8%,最大局部放电幅值降低了29.7%,表现出更为优异的电树枝抑制特性。

(2)通过量子化学计算发现,TAC分子具有正值静电势极大值,DCBP在三重态T₁下具有最强吸引质子性质;以TAC、DCBP为优选的芳香族化合物,建立了TAC、DCBP与XLPE之间发生光致交联反应路径模型,发现DCBP分子受到局部放电释放光子的激发,会对聚乙烯分子链发生质子转移反应,并令TAC分子碳碳双键产生自由基,引发自由基交联反应,最终实现局部放电原位聚乙烯分子链的交联,使得绝缘电树枝生长得到抑制。

参考文献 References

- [1] 李忠磊,杜伯学. 高压直流交联聚乙烯电缆运行与研究现状[J]. 绝缘材料,2016,49(11):9-14.
LI Zhonglei, DU Boxue. Application and research status of high voltage direct current cross-linked polyethylene cable[J]. Insulating Materials,2016,49(11):9-14.
- [2] 章彬,徐曙,巩俊强,等. 国产与进口高压电缆交联聚乙烯绝缘耐热老化性能对比分析[J]. 绝缘材料,2023,56(7):32-39.
ZHANG Bin, XU Shu, GONG Junqiang, et al. Comparative analysis on heat ageing resistance of domestic and imported XLPE insulation for high voltage cables[J]. Insulating Materials,2023,56(7):32-39.
- [3] 王天,寇晓适,胡丽斌,等. 工频电压下220 kV级XLPE电缆绝缘中电树枝生长特性研究[J]. 绝缘材料,2016,49(10):65-71.
WANG Tian, KOU Xiaoshi, HU Libin, et al. Propagation characteristics of electrical tree in 220 kV XLPE cable insulation under power frequency voltage[J]. Insulating Materials, 2016, 49(10): 65-71.
- [4] 祝曦,林国海,张洪亮,等. 直流电压下XLPE电树枝化过程中的局部放电特性[J]. 中国电机工程学报,2022,42(6):2416-2427.
ZHU Xi, LIN Guohai, ZHANG Hongliang, et al. Characteristics of partial discharge during electrical treeing in XLPE under DC voltage[J]. Proceedings of the CSEE,2022,42(6):2416-2427.
- [5] SHIMIZU N, UCHIDA K, RASIKAWAN S. Electrical tree and deteriorated region in polyethylene[J]. IEEE Transactions on Electrical Insulation,1992,27(3):513-518.
- [6] SHIMIZU N, HORII K. The effect of absorbed oxygen on electrical treeing in polymers[J]. IEEE Transactions on Electrical Insulation,1985,20(3):561-566.
- [7] 杜伯学,张莹,孔晓晓,等. 环氧树脂绝缘电树枝劣化研究进展[J]. 电工技术学报,2022,37(5):1128-1135,1157.
DU Boxue, ZHANG Ying, KONG Xiaoxiao, et al. Research progress on electrical tree in epoxy resin insulation[J]. Transactions of China Electrotechnical Society,2022,37(5):1128-1135,1157.
- [8] LIU F, ROWLAND S, ZHENG H, et al. Electrical tree initiation and growth in LDPE under negative HVDC superimposed with AC ripples[J]. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 2022,29(6):2147-2154.
- [9] HOZUMI N, OKAMOTO T, FUKAGAWA H. Simultaneous measurement of microscopic image and discharge pulses at the moment of electrical tree initiation[J]. Japanese Journal of Applied Physics,1988,27(4):572-576.
- [10] WANG S, CHEN P, LI H, et al. Improved DC performance of crosslinked polyethylene insulation depending on a higher purity [J]. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 2017,24(3):1809-1817.
- [11] 袁志文,许侃,张金丽,等. 改性聚丙烯电缆绝缘材料的制备及介电性能研究[J]. 绝缘材料,2024,57(6):1-6.
YUAN Zhiwen, XU Kan, ZHANG Jinli, et al. Preparation and dielectric properties of polypropylene based cable insulation materials[J]. Insulating Materials,2024,57(6):1-6.
- [12] 邵满智,万玉鑫,牛越,等. 电压稳定剂接枝改善聚丙烯基绝缘材料性能研究[J]. 绝缘材料,2022,55(5):35-41.
SHAO Manzhi, WAN Yuxin, NIU Yue, et al. Properties of polypropylene based insulating materials improved by grafting voltage stabilizer[J]. Insulating Materials,2022,55(5):35-41.
- [13] ZHU L W, DU B X, LI Z L, et al. Polycyclic compounds affecting electrical tree growth in polypropylene under ambient temperature[J]. IEEE Access,2020,8:8886-8898.
- [14] 陈向荣,洪泽林,朱光宇,等. 高温下电压稳定剂对交联聚乙烯电树枝化及局部放电特性的影响[J]. 电工技术学报,2023,38(3):577-586.
CHEN Xiangrong, HONG Zelin, ZHU Guangyu, et al. Effect of voltage stabilizer on electrical treeing and partial discharge characteristics of crosslinked polyethylene at high temperature[J]. Transactions of China Electrotechnical Society, 2023, 38(3): 577-586.
- [15] HIROTA K, KANEMITU Y, KAMADA N, et al. The influence

- of antioxidants on the electrical tree generation in XLPE[J]. IEEJ Transactions on Fundamentals and Materials,2000,120(2):154-159.
- [16] ZHENG H L, CHEN G, ROWLAND S M. The influence of AC and DC voltages on electrical treeing in low density polyethylene[J]. International Journal of Electrical Power & Energy Systems,2020,114:105386.
- [17] LI C Y, ZHANG C C, ZHAO H, et al. Grafted UV absorber as voltage stabilizer against electrical degradation and breakdown in cross-linked polyethylene for high voltage cable insulation[J]. Polymer Degradation and Stability,2021,185:109498.
- [18] 吕立翔,杨卓然,姚天翼,等. 芳香族化合物含量对交联聚乙烯绝缘电树枝及局部放电特性的影响[J]. 高电压技术,2023,49(5):1949-1957.
LÜ Lixiang, YANG Zhuoran, YAO Tianyi, et al. Effect of aromatic compounds content on electrical treeing and partial discharge characteristics of XLPE insulation[J]. High Voltage Engineering,2023,49(5):1949-1957.
- [19] LI Z L, WANG H Y, DU B X. Effect of polycyclic aromatic compounds on electrical treeing growth in XLPE insulation[J]. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation,2022,30(1):193-201.
- [20] DELLEY B. An all-electron numerical method for solving the local density functional for polyatomic molecules[J]. The Journal of Chemical Physics,1990,92(1):508-517.
- [21] CHO Y, CHO W J, YOUN I S, et al. Density functional theory-based study of molecular interactions, recognition, engineering, and quantum transport in π molecular systems[J]. Accounts of Chemical Research,2014,47(11):3321-3330.
- [22] TKATCHENKO A, SCHEFFLER M. Accurate molecular van der Waals interactions from ground-state electron density and free-atom reference data[J]. Physical Review Letters,2009,102(7):073005.
- [23] HUANG G H, ZHOU C, LIANG R H, et al. Ultrafast time-resolved spectroscopic study on the photophysical and photochemical reaction mechanisms of ortho-methyl benzophenone in selected solutions[J]. The Journal of Physical Chemistry B,2022,126(45):9388-9398.
- [24] LIU Y, ZHAN G, LIU Z W, et al. Room-temperature phosphorescence from purely organic materials[J]. Chinese Chemical Letters,2016,27(8):1231-1240.
- [25] YANG Z, XU C, LI W L, et al. Boosting the quantum efficiency of ultralong organic phosphorescence up to 52% via intramolecular halogen bonding[J]. Angewandte Chemie International Edition,2020,59(40):17451-17455.

收稿日期:2024-03-20;修回日期:2024-05-21。

作者简介:

杨卓然(1991-),男(汉族),江苏徐州人,高级工程师,主要从事高压电缆绝缘状态评价与性能提升的研究。