

Vliv zpracovatelských přísad a antidegradantů na dielektrické vlastnosti kompozitů PE/HNT

Petr Kadlec

Katedra technologií a měření
Fakulta elektrotechnická
Západočeská univerzita v Plzni
kadlec6@ket.zcu.cz

Influence of processing additives and antidegradants on the dielectric properties of PE/HNT composites

Abstract – This contribution deals with an assessment of the impact of selected additives on properties of composites, which are composed of polyethylene polymer matrix and halloysite nanotubes as a filler. Attention is paid to the impact of the selected mixture of additives on dielectric properties due to the use of tested composites for insulation systems in electrical engineering. The experiment is based on a comparison of the results of measurements of samples, which are divided into two groups. The materials in the first group contain a certain amount of additives and in the second group are materials without additives. Both groups include neat polyethylene and composites with three levels of filling with halloysite nanotubes. Different levels of filling are important for detection of the influence of additives on the interaction of polymer matrix with a different amount of filler. Evaluation is performed based on measurements of breakdown voltage, measurements of charging current and broadband dielectric spectroscopy.

Keywords – Broadband dielectric spectroscopy; dielectric properties; electric strength; halloysite nanotubes; polyethylene; polymer additives; volume resistivity.

I. ÚVOD

Kompozity tvořené polymerní maticí a dispergovanou fází z aluminosilikátů jsou v současné době již poměrně často využívány v mnoha oblastech průmyslové výroby. Uplatnění nachází i v oblasti elektrotechniky při výrobě elektroizolačních systémů. Důležitým zástupcem základních polymerů uplatňovaných v elektrotechnice především při výrobě kabelových rozvodů je polyetylen. Tento polymer nachází takovéto uplatnění především díky dobrým elektroizolačním vlastnostem, nízké ceně, zpracovatelnosti a pro mnoho aplikací také díky svým mechanickým vlastnostem. Jedná se však o polymer, který není příliš odolný klimatickým vlivům a je dobře hořlavý (nízké kyslíkové číslo) [1]. Především kvůli minimalizaci rizika rychlé ztráty elektroizolačních vlastností při hoření a snížení množství toxických produktů hoření uvolněných do okolí se do polyetylenu přidávají retardéry hoření. Zástupcem anorganických retardérů hoření jsou právě i zmíněné aluminosilikáty, mezi které patří i velmi perspektivní halloysit ve formě nanotrubiček.[2, 3] V případě řešených kompozitů je halloysit s hlavní funkcí retardéru hoření označován při jakémkoliv hmotnostním zastoupení jako plnivo. Pro zvýšení klimatické odolnosti a i pro zajištění lepší zpracovatelnosti se při výrobě kompozitů přidávají různé další chemické látky obecně označované jako aditiva. Pro potřeby tohoto příspěvku jsou jako aditiva označeny všechny k základnímu polymeru přidávané látky kromě plniva. Použitá aditiva lze díky svému účelu rozdělit primárně na zpracovatelské přísady a antidegradanty. Zpracovatelské přísady umožňují lepší

zpracovatelnost směsi polymeru a anorganického plniva (např. lubrikanty), přispívají k lepší disperzi částic plniva a k vyšší celkové homogenitě kompozitu (kompatibilizátory) a zabraňují nežádoucím změnám vlastností způsobeným tepelným namáháním při výrobě (tepelné stabilizátory). Antidegradanty představují především ochranu před klimatickými vlivy a zajišťují dlouhodobou stálost vlastností vyrobených kompozitů (UV stabilizátory, antioxidanty).[1] Použitá aditiva jsou do kompozitu přidávána pro zlepšení nebo zajištění stálosti určité vlastnosti. Při zlepšení jedné vlastnosti však může dojít k nepředvídanému zhoršení jiné (např. vlivem chemických reakcí). Je tak vhodné i po přidání jen malého množství několika aditiv do kompozitu zjistit trendy a hodnoty důležitých parametrů oproti kompozitu bez aditiv. V případě kompozitu pro elektroizolační systémy je důležité právě ověření dielektrických vlastností.

II. EXPERIMENT

Pro přípravu všech měřených materiálů byl použit shodný lineární nízkohustotní polyetylen (značen jen PE). Ve všech kompozitech je použito plnivo s obchodním názvem Dragonite HP (Applied Minerals Inc.), které tvoří majoritně halloysit ve formě nanotrubiček (Halloysite nanotubes - HNT). Jednotlivé nanotrubičky halloysitu tvoří spirálovitě stočená aluminosilikátová vrstva představující spojení vnější struktury Si-O tetraedrů a vnitřní struktury Al-O oktaedrů. V mezivrstvách je prostor pro adsorbovanou a slabě vázanou vodu. Základní chemický vzorec HNT je $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. [2] Použitá směs aditiv s obchodním názvem KBX 910 byla dodána ve formě granulátu společností Kabelovna Kabex a. s. Tato směs obsahuje 95 % základního polymeru a 5 % aditiv, mezi které patří např. zástupce stíněných fenolů určený pro dlouhodobou teplotní stabilizaci nebo kompatibilizátory z produktové řady TABOND (Silon s.r.o).

V rámci experimentu byly měřené materiály rozděleny do dvou skupin, kdy v obou skupinách je přítomen čistý polyetylen (případně s aditivou) a kompozity se třemi rozdílnými hmotnostními podíly HNT v kompozitu (úrovně plnění - 1 hm%, 3 hm% a 7 hm%). V jedné skupině jsou materiály obsahující 5 hm% směsi aditiv a v druhé skupině jsou materiály bez přidaných aditiv. Složení všech materiálů shrnuje Tab. I. Vzorky byly připraveny pomocí dvoufázové extruze (kromě čistého PE). V první fázi proběhla příprava granulátu pro výrobu kompozitů a PE se směsí aditiv, kdy vstupní suroviny tvoří granulát čistého PE, práškové HNT a granulát směsi aditiv. Extruze v první fázi probíhala pomocí dvoušnekového protiběžného extrudéru s dvěma topnými zónami (max. teplota 180 °C), na jehož výstupu byly granuláty jednotlivých materiálů. Získané granuláty byly následně zpracovány na jednošnekovém extrudéru s třemi topnými zónami (max. teplota 190 °C) a štěrbínovou hlavou. Tloušťka výsledných vzorků (fólií) vytlačených extrudérem je $0,34 \pm 0,04$ mm.

TABULKA I. PŘEHLED SLOŽENÍ A ZNAČENÍ MĚŘENÝCH MATERIÁLŮ

	vz. 1	vz. 2	vz. 3	vz. 4	vz. 5	vz. 6	vz. 7	vz. 8
HNT (hm%)	0	1	3	7	0	1	3	7
aditiva (hm%)	5	5	5	5	0	0	0	0

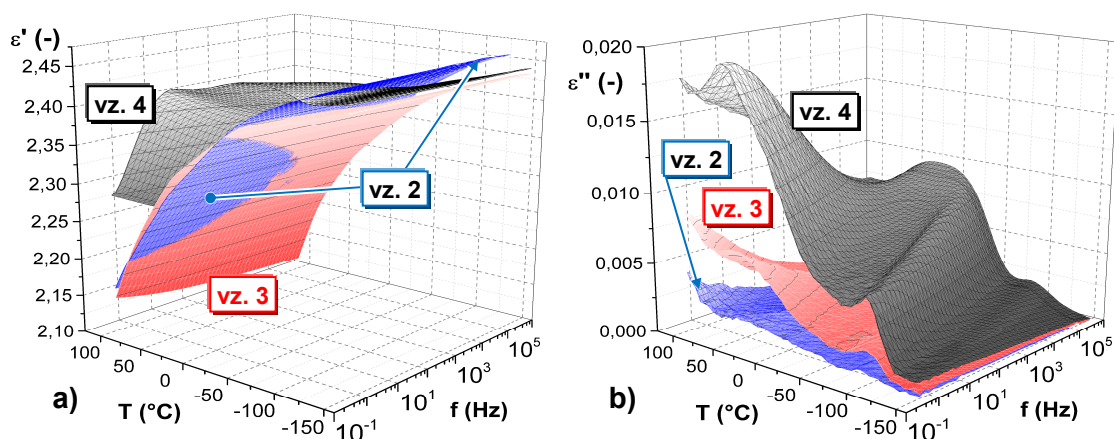
Elektrická pevnost (E_p) byla zjišťována pro frekvenci 50 Hz při lineárním nárůstu napětí cca $1 \text{ kV} \cdot \text{s}^{-1}$. Fólie z testovaných materiálů byly vkládány mezi válcové elektrody stejného průměru umístěné v nádobě s olejem. Pro každý materiál bylo provedeno 15 elektrických průrazů a vypočítané průměrné hodnoty E_p včetně směrodatných odchylek jsou uvedeny v Tab. II. Pro měření vnitřní rezistivity (ρ_v) a polarizačních indexů (PI) byla použita měřicí aparatura tvořená elektrodovým systémem Keithley 8009 a elektrometrem Keithley 6517A. Měřicí stejnosměrné napětí činilo 1000 V a k záznamu proudu procházejícího vzorkem docházelo každou sekundu po dobu 100 minut.

Z hodnoty ustáleného vodivostního proudu ve 100. minutě, měřicího napětí, tloušťky vzorku (v cm) a konstanty elektrodového systému (22,9) se stanovuje ρ_V . Dále byly vypočteny hodnoty PI , které představují poměr dobíjecích proudů (i_d) v daných časových intervalech. PI_I představuje poměr i_d v patnácté a šedesáté sekundě. PI_{10} je poměrem i_d odečteného po jedné minutě a i_d v desáté minutě od přiložení napětí. Měření i_d bylo provedeno pro každý materiál čtyřikrát a vypočítané průměrné hodnoty ρ_V , PI_I a PI_{10} se směrodatnými odchylkami jsou uvedeny v Tab. II. Detailní pohled na probíhající polarizace a projevy vodivosti umožňuje širokopásmová dielektrická spektroskopie (BDS) realizovaná pomocí analyzátoru Novocontrol Alpha-A s elektrodovým systémem ZGS. Frekvence měřicího napětí s amplitudou 1 Vrms se měnila v rozsahu od $5 \cdot 10^{-1}$ Hz do $1 \cdot 10^6$ Hz. Při měření byl vzorek zahříván z teploty -150 °C na teplotu 110 °C. Výstupem z měření jsou hodnoty reálné složky (ϵ') a imaginární složky (ϵ'') komplexní relativní permitivity. Hodnoty ϵ' a ϵ'' jsou závislé na frekvenci (f) přiloženého napětí a teplotě (T) a výsledky měření jsou prezentovány jako frekvenčně-teplotní závislosti permitivit (Obr. 1 a 2). Průběh ϵ' lze považovat za charakteristiku kapacity měřeného materiálu a průběh ϵ'' charakterizuje vývoj velikosti dielektrických ztrát.

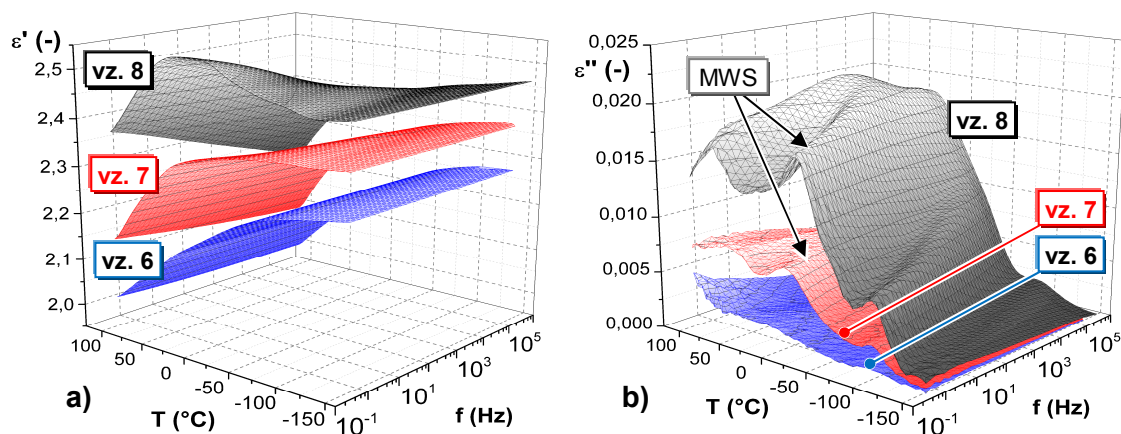
TABULKA II. MĚŘENÍ ELEKTRICKÉ PEVNOSTI A DOBÍJECÍCH PROUDŮ

	vz. 1	vz. 2	vz. 3	vz. 4	vz. 5	vz. 6	vz. 7	vz. 8
E_p (kV·mm ⁻¹)	88,79 ± 4,16	76,99 ± 2,85	78,01 ± 6,43	69,11 ± 5,41	84,49 ± 3,28	84,49 ± 7,54	80,28 ± 6,52	59,34 ± 3,10
ρ_V ($\cdot 10^{18}$ Ω·cm)	5,42 ± 0,95	6,61 ± 1,28	5,39 ± 0,80	5,49 ± 1,62	4,20 ± 1,09	4,77 ± 1,19	4,69 ± 1,11	4,81 ± 1,59
PI_I (-)	1,78 ± 0,09	2,66 ± 0,04	3,60 ± 0,04	3,63 ± 0,07	1,32 ± 0,06	1,89 ± 0,06	2,51 ± 0,27	4,84 ± 0,05
PI_{10} (-)	2,00 ± 0,15	3,06 ± 0,32	5,75 ± 0,73	8,40 ± 0,60	3,49 ± 0,58	5,40 ± 0,95	6,02 ± 1,09	7,70 ± 1,27

Z výsledků měření E_p ve střídavém elektrickém poli i z parametrů zjišťovaných na základě měření i_d ve stejnosměrném poli lze potvrdit vliv hmotnostního podílu HNT. Především střední hodnota E_p je nejvyšší pro materiály bez plniva a s rostoucí úrovní plnění klesá, protože přítomnost vyššího množství částic plniva se sklonem k tvorbě agregátů a aglomerátů porušuje homogenní strukturu polymeru a zvyšuje se pravděpodobnost vytvoření vodivého kanálu při nižším napětí. Nárůst PI s rostoucím podílem HNT souvisí s nárůstem absorpčního proudu způsobeného polarizací. Výrazný je nárůst PI_{10} , který souvisí s projevy mezifázových polarizací a hromadění prostorového náboje. Z výsledků BDS jsou pro technickou praxi důležité hodnoty ϵ' a ϵ'' naměřené při průmyslové frekvenci 50 Hz a standardní teplotě okolí (viz Tab. III).



Obrázek I. Porovnání frekvenčně-teplotních závislostí a) ϵ' a b) ϵ'' pro vzorky s přidavkem aditiv a s nenulovým přidavkem plniva.



Obrázek II. Porovnání frekvenčně-teplotních závislostí a) ϵ' a b) ϵ'' pro vzorky bez přídavku aditiv a s nenulovým přídavkem plniva.

TABULKA III. VYBRANÉ VÝSLEDKY MĚŘENÍ POMOCÍ BDS ($f = 50 \text{ Hz}$, $T = 25 \text{ °C}$)

	vz. 1	vz. 2	vz. 3	vz. 4	vz. 5	vz. 6	vz. 7	vz. 8
$\epsilon' (-)$	2,196	2,316	2,320	2,394	2,169	2,146	2,310	2,497
$\epsilon'' (-)$	$4,49 \cdot 10^{-5}$	$1,18 \cdot 10^{-3}$	$3,45 \cdot 10^{-3}$	$1,05 \cdot 10^{-2}$	$2,38 \cdot 10^{-5}$	$1,06 \cdot 10^{-3}$	$7,59 \cdot 10^{-3}$	$1,74 \cdot 10^{-2}$

III. ZHODNOCENÍ EXPERIMENTU

Výsledky měření ukazují, že vliv aditiv na chování testovaných materiálů v dodaném stavu (primárně kompozitů PE/HNT) v elektrickém poli je minimální. Lze tak směs aditiv použít, aniž by došlo ke snížení E_p a ρ_v . Hodnoty E_p materiálů se stejnou úrovní plnění HNT ve skupině s aditivou a bez aditiv se liší přibližně jen v rozsahu směrodatných odchylek a největší rozdíl středních hodnot v závislosti na přítomnosti aditiv je pro kompozity se 7 hm% HNT. Hodnoty ρ_v se liší také pouze v rozsahu směrodatných odchylek. Největší rozdíly lze zaznamenat u PI . Po přidání aditiv tedy sice nedochází k výrazné změně vodivostního proudu, ale mírně se mění charakter poklesu absorpčního proudu v souvislosti s probíhajícími polarizacemi. Rozdílný průběh polarizací související se změnou struktury materiálů po přidání aditiv ukazuje výsledek měření BDS. Např. lze dokázat na základě minimalizace projevů mezifázové polarizace MWS zvýšení homogenity materiálů s přídavkem aditiv (viz Obr. 1b a 2b).

PODĚKOVÁNÍ

Tento příspěvek vznikl s podporou Ministerstva školství, mládeže a tělovýchovy ČR v rámci projektu RICE – Nové technologie a koncepce pro inteligentní systémy, číslo projektu LO1607. Dále byl podpořen grantem Studentské grantové soutěže ZČU č. SGS-2015-020 „Technologické a materiálové systémy v elektrotechnice“ a grantem na podporu studentských vědeckých konferencí SVK-2016-006.

LITERATURA

- [1] J. Mleziva a J. Šňupárek. "Polymery: výroba, struktura, vlastnosti a použití." 2. přeprac. vyd. Praha: Sobotáles, 2000. ISBN 80-859-2072-7.
- [2] Z. Jia, Y. Luo, B. Guo, B. Yang, M. Du a D. Jia. "Reinforcing and Flame-Retardant Effect of Halloysite Nanotubes on LLDPE". Polym Plast Technol Eng, roč. 2009, č. 48.
- [3] P. Yuan, D. Tan and F. Annabi-Bergaya. "Properties and applications of halloysite nanotubes: recent research advances and future prospects." Applied Clay Science, roč. 2015.