

Zastosowanie nanodomieszek w materiałach izolacyjnych

Streszczenie. Nieustannie rosnące zapotrzebowanie na energię elektryczną o wysokiej jakości wymaga zwiększenia niezawodności jej przesyłu i dystrybucji, co skutkuje koniecznością poprawy właściwości materiałów izolacyjnych. Obecnie na całym świecie prowadzone są prace badawcze mające na celu uzyskanie nowych, materiałów izolacyjnych o lepszych parametrach, wśród których wymienia się nanokompozyty. Artykuł przedstawia przegląd dotychczasowych osiągnięć w zakresie nanodielektryków oraz aktualnych problemów zastosowania nanodomieszek/nanowypełniaczy w materiałach izolacyjnych. Opisano właściwości materiałów izolacyjnych, w aspekcie m.in.: modyfikacji przenikalności elektrycznej, wpływu na rozkład ładunku przestrzennego, odporności na narażenia długotrwałe, zwiększenia wytrzymałości elektrycznej oraz optymalizacji interfazy polimer-nanowypełniacz.

Abstract. The ever-growing demand for high-quality electricity requires increasing the reliability of its transmission and distribution, which results in the need to improve the properties of insulating materials. Currently, research is carried out all over the world to obtain new, insulation materials with better parameters, including nanocomposites. The article presents an overview of the current achievements in the field of nanodielectrics and the current problems of using nanoparticles / nanofillers in insulation materials. The properties of insulating materials were described in terms of, among others: modification of permittivity, influence on the distribution of space charge, resistance to long-term stresses, increased electrical strength and optimization of the polymer-nanofiller interphase. (**Application of nanoparticles in insulation materials**)

Słowa kluczowe: nanodielektryki, nanokompozyty, nanocząsteczki, nanowypełniacze, materiały izolacyjne

Keywords: nanodielectrics, nanocomposites, nanoparticles, nanofillers, insulating materials

Wstęp

Od początku XXI w. obserwuje się znaczący wzrost zainteresowania technologiami modyfikowania właściwości materiałów dielektrycznych. Uzyskane w efekcie materiały powinny charakteryzować się zdolnością do pracy przy wyższych zespolonych obciążeniach eksploatacyjnych: polowych, cieplnych i mechanicznych. Jednym z najbardziej obiecujących rozwiązań, mogącym istotnie poprawić właściwości dielektryków, jest domieszkowanie struktur polimerowych nanocząsteczkami [1, 2].

W badaniach [3] zaobserwowano, że polimery wypełnione nanocząsteczkami zapewniają większą odporność na degradację, zwiększoną wytrzymałość dielektryczną oraz poprawę właściwości termomechanicznych, w porównaniu z konwencjonalnymi polimerami wypełnionymi mikrocząsteczkami. Wynika to z faktu, że nanocząsteczki charakteryzują się większym stosunkiem powierzchni do objętości, a modyfikacja właściwości dielektryka w dużym stopniu wynika z interakcji między matrycą materiału bazowego a wypełniaczem, czyli obszar tzw. interfazy [4, 5, 6].

Według [7, 8, 9], prowadzone prace powinny służyć zwiększeniu przenikalności elektrycznej nanodielektryków. Wyższa przenikalność umożliwi zwiększone magazynowanie energii oraz przyczynia się do podwyższenia wytrzymałości dielektrycznej. Dodatkowo, dotychczasowe prace w znacznej większości pomijają długoterminowe próby starzeniowe nowych nanokompozytów, powodując tym samym lukę w badaniach. Większość badań pomija również straty dielektryczne, skupiając się jedynie na sprawdzaniu wytrzymałości dielektrycznej i przenikalności. Ma to miejsce zwłaszcza w przypadku nanodomieszkowanego polipropylenu. Co więcej, badania przeprowadzane są głównie przy zastosowaniu stosunkowo niskich wartości pola elektrycznego, podczas gdy w eksploatacji wartości te są znacznie wyższe [7, 10].

Obiecującym materiałem jest nanodomieszkowany polipropylen, charakteryzujący się wysoką wytrzymałością na przebicia oraz łatwą przetwarzalnością. Wymagane są jednak dalsze badania nad tym materiałem [7, 11].

Modyfikacja przenikalności elektrycznej

Na podstawie [12], obiecującą alternatywą jest wykorzystywanie nanodielektryków na bazie polipropylenu.

Ze względu na swoją termoplastyczność, wykazują one duży potencjał jako materiały izolacyjne przyjazne środowisku. W artykule, do matrycy polipropylenowej (PP) wprowadzano nanocząstki MgO, TiO₂, ZnO oraz Al₂O₃. Po rozproszeniu w matrycy nanocząsteczek, przenikalność dielektryczna wszystkich próbek zwiększyła się. Wzrost ten może być przypisywany międzyfazowej polaryzacji i wyższej przenikalności nanowypełniaczy.

W przypadku materiałów nanodomieszkowanych MgO z matrycą polipropylenową przenikalność dielektryczna malała wraz ze wzrostem częstotliwości. Przenikalność ϵ_r czystego PP wynosiła ok. 2,5 i była większa niż w przypadku nanodomieszkowanych próbek. Domieszkowanie nanocząsteczkami tworząc ściślejszą strukturę skutecznie ogranicza ruch cząsteczek polimeru. W przypadku nanodomieszkowanych próbek najwyższą wartością ϵ_r charakteryzował się materiał z 1% nano-MgO i wynosił 2,43. Najniższą wartość zanotowano dla 3% nano-MgO [13].

W pracy [14] dążono do uzyskania nanokompozytów polimerowych charakteryzujących się wysoką wartością przenikalności, na potrzeby zastosowania w systemach magazynowania energii oraz zmniejszania naprężeń izolacji elektrycznej wysokiego napięcia. Wykonano próbki z żywicy epoksydowej, domieszkowane tytanianem baru (BaTiO₃) w proporcjach 1%, 2%, 5% oraz 10% obj. zawartości domieszki. Przenikalność mierzono za pomocą szerokopasmowej spektroskopii dielektrycznej w zakresie częstotliwości od 10⁻³ Hz do 10⁶ Hz. Przenikalność zespolona (składowa rzeczywista i urojona) wzrastała wraz z ilością domieszki. Zanotowano znaczący wzrost powyżej 2% zawartości domieszki.

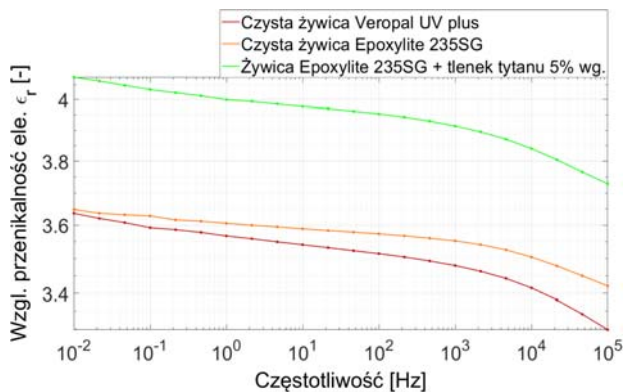
W artykule [15] omówione zostały nanokompozyty na bazie żywicy epoksydowej z dodatkiem nano-dwutlenku krzemu SiO₂. Wartości przenikalności dielektrycznej i współczynnika strat dielektrycznych zostały zmierzone za pomocą miernika LCR dla częstotliwości 100 Hz. Wartość ϵ_r dla próbek z nano-SiO₂ zwiększała swoją wartość dla 1%, 2%, 5% w stosunku do czystej żywicy. Wyższe zawartości domieszki spowodowały natomiast spadek ϵ_r .

Autorzy artykułu [16] w swoich badaniach wzbogacali żywicę epoksydową nanodomieszką Si/SiO₂. Nanowypełniacz składał się z podwójnego rdzenia z krzemu Si, otoczonego nanometryczną warstwą krzemionki.

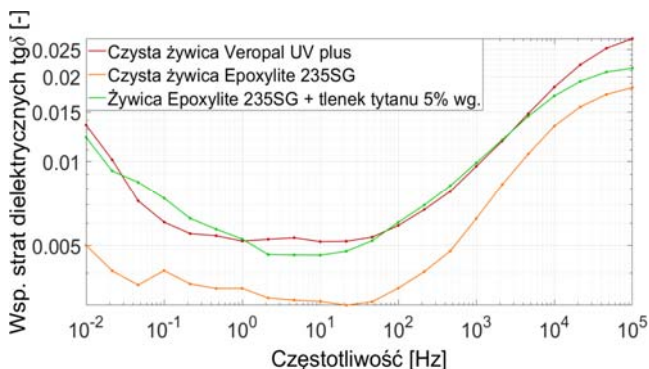
Przygotowano próbki z czystej żywicy epoksydowej oraz z zawartością 3% wag. Si/SiO₂. Nanodomieszki rozpraszano w matrycy mieszałem magnetycznym przez 30 min., a następnie poddawano działaniu ultradźwięków przez 1 godzinę. Dyspersja domieszki w żywicy nie była jednak idealna i na powierzchni próbek zaobserwowano niewielką warstwę osadu o grubości 20 μm. Badano część rzeczywistą i urojoną przenikalności dielektrycznej w zakresie częstotliwości 10⁻² Hz do 10⁶ Hz na próbkach w temperaturze 20, 40 i 80°C. Różnice charakterystyk w temperaturach 20 i 40°C nie były znaczące. Widoczną różnicę zaobserwowano dla 80°C, zwłaszcza przy niższych częstotliwościach. We wszystkich badanych temperaturach, wartości przenikalności dielektrycznej nanokompozytów były wyższe niż te dla czystej żywicy epoksydowej. Rzeczywista wartość przenikalności wzrastała wraz ze wzrostem temperatury.

Dla zobrazowania wpływu rodzaju materiału bazowego (matrycy polimerowej) oraz domieszkowania nanocząsteczkami, na rysunkach 1 i 2 przedstawiono wyniki pomiarów szerokopasmowej względnej przenikalności elektrycznej ϵ_r oraz współczynnika strat dielektrycznych $tg\delta$ dla trzech rodzajów próbek, wykonanych z:

- czystej żywicy epoksydowej Veropal UV plus (żywica wolniej wiążąca),
- czystej żywicy epoksydowej EpoxyLite 235SG (żywica szybciej wiążąca),
- żywicy epoksydowej EpoxyLite 235SG z nanowypełniaczem, dwutlenek tytanu TiO₂ 5% wag.



Rys.1. Względna przenikalność elektryczna ϵ_r w funkcji częstotliwości



Rys.2. Współczynnik strat dielektrycznych $tg\delta$ w funkcji częstotliwości

Zarówno materiał bazowy, a więc rodzaj matrycy polimerowej, jak i dodatek nanodomieszki mają wpływ na zmianę właściwości elektrycznych materiału. Żywica epoksydowa Veropal UV plus charakteryzuje się niższą względną przenikalnością elektryczną oraz wyższym współczynnikiem strat dielektrycznych w porównaniu

z żywicą EpoxyLite 235SG. Dodatek dwutlenku tytanu TiO₂ powoduje istotny wzrost wartości względnej przenikalności elektrycznej oraz współczynnika strat dielektrycznych. Efekty te analizowano również dla wyższych zawartości procentowych nanometrycznego dwutlenku tytanu, badając długoczasową stabilność analizowanych parametrów w teście o czasie trwania 10.000 godzin [33].

Wpływ na rozkład ładunku przestrzennego

Obecnie, jako materiały izolacyjne w kablach HVDC najczęściej wykorzystywane są polietylen o małej gęstości (LDPE) oraz polietylen usieciowany (XLPE). XLPE kompensuje słabe właściwości mechaniczne LDPE w wysokich temperaturach, jednak produkty uboczne sieciowania silnie wpływają na akumulację ładunku przestrzennego. W pracach [17-23] wykazano, że wprowadzenie nanocząsteczek, takich jak MgO, SiO₂, TiO₂, Al₂O₃, ZnO oraz nano-glinokrzemianów (montmorylonit, zeolit), pozytywnie wpływa na tłumienie akumulowania się ładunku przestrzennego oraz polepsza właściwości dielektryczne LDPE oraz XLPE. Mimo uzyskania poprawy właściwości, XLPE wciąż pozostaje materiałem trudnym do przetworzenia. Autorzy wskazują konieczność poszukiwania materiału izolacyjnego dla kabli HVDC, który będzie mógł być poddany recyklingowi [17-23].

W przypadku materiałów nanodomieszkowanych MgO, TiO₂, ZnO oraz Al₂O₃ z matrycą polipropylenową (PP) początkowo zanotowano wzrost wartości wraz z zawartością nanodomieszki, a następnie jej spadek. Spośród przebadanych nanodomieszek, MgO i TiO₂ wykazują bardzo dobrą zdolność tłumienia ładunku przestrzennego. Dla zawartości procentowej 3% MgO oraz 1% TiO₂ ładunek przestrzenny niemal nie występuje. Najmniejszy wpływ na akumulację ładunku przestrzennego ma nanodomieszkowanie ZnO [12].

W artykule [24], autorzy badali czysty polipropyleń (PP) oraz polipropyleń domieszkowany poliolefinem (POE). Dla czystego polipropylenu (PP) niewielka ilość ładunku heteroprzestrzennego gromadzi się w pobliżu katody. Niestety, wraz ze wzrostem zawartości poliolefinu (POE) akumulacja ładunku przestrzennego znacznie wzrasta. Prawdopodobnie wynika to ze zwiększenia miejsc pułapowania ładunku na stykach pomiędzy POE i PP [24].

W pracy [14] pomiary ładunku przestrzennego zostały przeprowadzone na żywicy epoksydowej domieszkowanej tytanianem baru (BaTiO₃). Autorzy oszacowywali progowe wartości pola elektrycznego. Próg ten zmniejszał się wraz ze wzrostem zawartości wypełniacza. Zjawisko to może wynikać z faktu, że podczas syntezy nanokompozytów w słabo związanych obszarach interfazy, wokół każdej nanocząstki mogą tworzyć się pewne defekty fizyczne i chemiczne, sprzyjające pułapowaniu ładunku i zmniejszając tym samym próg pola elektrycznego. Pomiary ładunku przestrzennego były wykonywane w obecności pola elektrycznego 20 kV/mm (wyższym od pola progowego, aby zapewnić akumulację ładunku przestrzennego). Dla zawartości domieszki 2% do 10% objętości, gęstość ładunku przestrzennego była większa niż w przypadku czystej żywicy epoksydowej i wzrastała wraz ze zwiększaniem zawartości domieszki. Nagromadzony ładunek przestrzenny był przeważnie ujemny na obu elektrodach [14].

Autorzy artykułu [25] wykorzystali żywicę epoksydową jako matrycę, ze względu na jej szerokie zastosowanie w aparaturze wysokonapięciowej i odpowiednie właściwości elektryczne, mechaniczne i chemiczne. Jako nanodomieszki wykorzystano dwutlenek krzemu SiO₂ o średnicy 25 nm oraz tlenek glinu Al₂O₃ o średnicy 30-40 nm. Dla porównania przygotowano również próbki domieszkowane

mikro-SiO₂. Do próbek przyłożono napięcie 6 kV przez czas 90 minut. Wraz ze wzrostem czasu trwania przyłożonego napięcia, wrastała również ilość ładunku w próbkach. Próbka z 1% nano-SiO₂ wykazuje podobny rozkład ładunku co próbka z czystej żywicy, jednak można zauważyć, że nanokompozyt wykazuje wolniejszą prędkość narastania ładunku początkowego. Wielkość ładunku w próbce 1% nano-SiO₂ jest nieco mniejsza niż w czystej żywicy. Rozkład ładunku znacznie zmienia się w przypadku próbek 5% nano-SiO₂. W pobliżu katody występuje dodatni pik w wyniku gromadzenia się heteropochodnych ładunków. Rosnące stężenie nanowypełniacza powoduje powstawanie większej liczby heteroładowań. Im więcej wypełniacza zostanie dodane do próbki, tym więcej heteroładowań nagromadzi się w sąsiedztwie katody. W próbkach z Al₂O₃ występują głównie homoładunki, natomiast próbki z SiO₂ zawierają głównie heteroładunki. W środku obu rodzajów próbek występuje niewielka ilość ładunku dodatniego. Różnica w tworzeniu się ładunku między dwoma nanokompozytami jest spowodowana ilością heteroładowań zgromadzonych w sąsiedztwie elektrod. Ta sama ilość cząstek nano-SiO₂, w porównaniu z cząstkami nano-Al₂O₃, wydaje się poprawiać proces separacji ładunków w nanokompozytach. Na podstawie przeprowadzonych badań można zauważyć, że dodatek nanodomieszki do matrycy powoduje niewielkie zmniejszenie wartości ładunku przestrzennego, jednak wyższe zawartości domieszki prowadzą do jego bardziej skomplikowanej akumulacji [25].

Próby starzeniowe

W artykule [26], autorzy badali mieszaninę polipropyleu (PP) z poliwinylbutyralem (PVB), domieszkowaną mikrobalonami (GB) oraz mączką szklaną (GP). Próby starzeniowe zostały wykonane w komorze klimatycznej HHC (temperatura 45°C, wilgotność 97%). Kompozyt badany był w komorze przez 40 dni. Z przeprowadzonych badań wynika, że dla materiału PVB/PP wraz ze wzrostem zawartości PVB wytrzymałość elektryczna oraz rezystywność materiału spadały. W wyniku starzenia wytrzymałość elektryczna utrzymywała się na podobnym poziomie, natomiast rezystywność spadała. W przypadku domieszkowania GB i GP wytrzymałość elektryczna znacznie zmalała.

Autorzy artykułu [27] w swoich badaniach wzbogacali żywicę epoksydową nanodomieszką 1% wag. SiO₂. Próby starzeniowe zostały przeprowadzone z wykorzystaniem komory grzewczej oraz napięcia przemiennego przyłożonego do próbek (4kV AC, 50Hz). Starzenie odbyło się w temperaturze 155°C. Czas starzenia wynosił 1000 godzin. W wyniku przeprowadzonego eksperymentu wytrzymałość elektryczna nie uległa znaczącym zmianom, natomiast współczynnik strat dielektrycznych oraz przenikalność elektryczna rosły wprost proporcjonalnie do czasu starzenia.

W artykule [28] omówione zostały nanokompozyty na bazie polipropyleu z dodatkiem nano-węgla wapnia CaCO₃. W celu zbadania wpływu nanodomieszki oraz starzenia na właściwości dielektryczne przeprowadzono pomiary wytrzymałości elektrycznej. Probki z czystego polipropyleu wykazywały większą wytrzymałość elektryczną, niż domieszkowany nanokompozyt z dodatkiem 5% wag. CaCO₃. Wszystkie próbki w miarę starzenia charakteryzowały się mniejszą wytrzymałością elektryczną. Starzenie zmieniło właściwości termiczne badanych próbek, w wyniku czego wzrosła ich temperatura topnienia oraz stopień krystaliczności.

Wpływ na wartość wytrzymałości elektrycznej

Autorzy pracy [13] dokonali analizy właściwości materiałów nanodomieszkowanych MgO z matrycą polipropylenową. Probki o zawartości masowej nanodomieszki 1%, 3% oraz 5%, przygotowano stosując mieszanie metodą podwójnego stopienia. Wartości natężenia pola przebicia wszystkich domieszkowanych próbek były wyższe niż w przypadku czystego PP, kolejno o 2,76% (dla 1% nano-MgO), 4,7% (3% nano-MgO) i 4,6% (5% nano-MgO). W porównaniu ze standardowym mieszanym w stanie stopionym (ang. melt blending), próbki przygotowane poprzez double melt blending uzyskały wyższe wartości natężenia pola przebicia. Wynika to z lepszej dyspersji nanocząstek w matrycy.

Dla polipropylenu domieszkowanego poliolefinem (POE) wytrzymałość dielektryczna wykazuje niewielki spadek wraz ze wzrostem zawartości POE i spada tylko o 10%, gdy zawartość POE wynosi 30% wagi [24].

Badania przedstawione w [15] opierają się na analizie nanokompozytów na bazie żywicy epoksydowej z dodatkiem nano-dwutlenku krzemu SiO₂ i nano-tlenku grafenu GO. Jednorodny rozkład nanodomieszki w matrycy został uzyskany dzięki sonikacji (wykorzystaniu ultradźwięków). Przygotowano próbki o zawartości nano-SiO₂: 1%, 2%, 5%, 7%, 10% wag. oraz o zawartości nano-GO: 1%, 2%, 5% wag. Dodatek nanokrzemionki powoduje wzrost wytrzymałości dielektrycznej. Wytrzymałość dielektryczna jest większa, gdy dodatek nano-SiO₂ jest mniejszy (1%-5%). Gdy zawartość domieszki jest większa, wytrzymałość zmniejsza się w porównaniu z próbkami wykonanymi z czystej żywicy epoksydowej. Dodatek większej liczby nanowypełniaczy zwiększa prawdopodobieństwo jonizacji kompozytu, ponieważ polaryzacja interfazy jest wyższa w porównaniu z czystymi próbkami epoksydowymi. Dodatek nano-GO, znacznie obniża wytrzymałość materiału. Wytrzymałość jest tym gorsza, im wyższa zawartość procentowa domieszki.

Praca [29] wskazuje nanokompozyty na bazie żywicy epoksydowej domieszkowane nanotlenkiem tytanu TiO₂, jako alternatywny materiał izolacyjny w zastosowaniach wysokonapięciowych. Żywica epoksydowa jest wykorzystywana m.in. w izolacji uzwojeń niskiego napięcia w transformatorach suchych. Charakteryzuje się wysoką wytrzymałością, dobrymi właściwościami elektrycznymi i można odlewać ją w sztywną, mocną i trójwymiarową strukturę o dowolnym kształcie. Żywicę epoksydową domieszkowano nano-TiO₂ o rozmiarach mniejszych niż 50 nm. Dla uzyskania jednolitej dyspersji, składniki mieszano ultradźwiękami przez ponad godzinę. Stwierdzono, że dodatek bardzo małej ilości nanocząstek do żywicy epoksydowej znacznie poprawia jej wytrzymałość dielektryczną. W szczególności dodatek 0,03% nano-TiO₂ wykazuje najwyższe napięcie przebicia ze wzmocnieniem 38,39% w porównaniu z czystą żywicą epoksydową. Zaobserwowano, że dodatek 0,02% nano-TiO₂ na bazie epoksydu wykazuje najstabilniejsze wartości rozkładu [29].

W przypadku materiałów nanodomieszkowanych Si/SiO₂ z matrycą z żywicy epoksydowej do pomiarów przebicia AC, próbki umieszczano między dwiema kulistymi elektrodami o średnicy 4 mm i zanurzano w oleju transformatorowym. Napięcie było stopniowo podnoszone w tempie 2 kV/s. Dodatek nanowypełniacza spowodował zmniejszenie wytrzymałości dielektrycznej, co autorzy tłumaczą niejednorodną aglomeracją cząsteczek wypełniacza w matrycy. Dokonano również oceny stopnia degradacji pod wpływem wyładowań. Wykazano, że badany nanokompozyt z Si/SiO₂ zwiększa odporność na erozję wyładowaniami elektrycznymi. Zdegradowana objętość

próbki nanokompozytu była o 10% mniejsza niż w przypadku czystej żywicy epoksydowej [16].

Dla żywicy epoksydowej domieszkowanej dwutlenkiem krzemu SiO_2 nieoczekiwanie wytrzymałość elektryczna uległa pogorszeniu w porównaniu do czystej żywicy epoksydowej. Próbki z wypełnieniem 5% nano- SiO_2 wykazują najgorszą charakterystykę i wykazują o 16,2 kV/mm niższą wytrzymałość niż próbki czystej żywicy epoksydowej [25, 30, 31].

Zmiany wielkości interfazy polimer-nanowypełniacz

Jednorodna aglomeracja cząsteczek wypełniacza w matrycy jest kluczowym elementem wykonywania materiałów nanodielektrycznych. Autorzy artykułu [13] dokonali analizy właściwości materiałów nanodomieszkowanych MgO z matrycą polipropylenową. Z badań wynika, że wraz ze wzrostem ilości cząstek nano- MgO , odległości między cząsteczkami zmniejszają się, tworząc ścisłą strukturę interfazy. Zjawisko to powstrzymuje migrację elektronów, tworząc dla nich większą barierę do przejścia. Mniejsza ilość wolnych elektronów w obszarze interfazy spowodowała wzrost wytrzymałości na przebicie [13].

Autorzy artykułu [24] przebadali polimer na bazie żywicy epoksydowej domieszkowanej SiO_2 . W artykule poruszono istotny temat związany z nakładaniem się sąsiednich interfaz na siebie. Badania interfazy wykazały, że zastosowanie dużego stężenia wypełniacza skutkuje większym nakładaniem się interfaz między nanocząsteczkami. Przypuszcza się, że dokładniejsze badania nad nakładaniem się sąsiednich interfaz pomogą lepiej wyjaśnić mechanizmy fizykochemiczne zachodzące w nanokompozytach oraz, że będzie możliwe modelowanie właściwości nanokompozytów.

W pracy [32] przebadano kompozyt stworzony z żywicy epoksydowej z dodatkiem MgO oraz SiO_2 o różnych rozmiarach. Wyniki wskazują na zwiększenie siły oddziaływania między żywicą epoksydową a wypełniaczami wraz ze zmniejszaniem wielkości wypełniacza.

Wpływ na wielkość strat dielektrycznych

Współczynnik strat dielektrycznych jest jednym z ważniejszych parametrem materiałów izolacyjnych, który jednak w wielu pracach analizujących właściwości nanokompozytów jest pomijany. W artykule [15] autorzy badali żywicę epoksydową z domieszką nano-dwutlenku krzemu SiO_2 oraz nano-tlenku grafenu GO. Współczynnik strat dielektrycznych został zmierzony za pomocą miernika LCR dla częstotliwości 100 Hz. Straty dielektryczne każdej domieszkowanej próbki były wyższe niż w przypadku próbek niedomieszkowanych. Dodatek nano-GO również spowodował wzrost strat dielektrycznych [15].

Na podstawie pracy [12] ustalono, że kompozyty na bazie polipropylenu (PP) nanodomieszkowanego MgO , ZnO , Al_2O_3 wykazują nieco mniejsze straty dielektryczne niż czysty PP [12]. Przeciwna sytuacja występuje natomiast w przypadku TiO_2 - nanokompozyty domieszkowane TiO_2 na bazie polipropylenu zwiększają straty dielektryczne [12].

W artykule [13] dla materiałów nanodomieszkowanych MgO z matrycą polipropylenową zaobserwowano wzrost strat dielektrycznych w porównaniu do czystego polipropylenu.

Na podstawie przedstawionego przeglądu informacji, wyniki dotychczasowych badań pozostają niejednoznaczne. Przyczyny takiego stanu rzeczy mogą być różnorakie i być związane zarówno z różnorodnością stosowanych materiałów bazowych oraz nanowypełniaczy, jak i z różnicami w stosowanych procedurach przygotowania

próbek (skutkujących np. niejednorodnością aglomeracji cząsteczek nanowypełniacza w matrycy polimerowej).

Wpływ na rezystywność skrośną materiału

Autorzy pracy [12] dokonali analizy właściwości materiałów nanodomieszkowanych MgO , TiO_2 , ZnO oraz Al_2O_3 z matrycą polipropylenową (PP). Badania rezystywności wykazały, że rezystywność objętościowa DC nanokompozytów z MgO , TiO_2 , ZnO początkowo wzrasta wraz ze wzrostem zawartości domieszki, a następnie maleje. Rezystywność objętościowa z wykorzystaniem nano- Al_2O_3 wzrasta stale. Zwiększoną rezystywność można przypisać pułapkowaniu na stykach nanocząstki i matrycy, co zmniejsza mobilność nośników ładunku. Nanokompozyty z MgO , ZnO i Al_2O_3 zwiększają swoją rezystywność ponad trzykrotnie w porównaniu z czystym PP, natomiast nanokompozyty z TiO_2 zwiększają ją nieznacznie [12].

W pracy [24] autorzy badali czysty polipropylene (PP) oraz polipropylene domieszkowany poliolefinem (POE). Badania rezystywności stworzonych materiałów wykazały, że wraz ze wzrostem zawartości POE, rezystywność objętościowa mieszaniny najpierw maleje, a następnie rośnie, jednak nadal pozostaje porównywalna z właściwościami powszechnie stosowanego XLPE [24].

W artykule [14] przygotowano próbki wykonane jako nanokompozyt tytanianu baru (BaTiO_3) z matrycą z żywicy epoksydowej. Badania wykazują spadek rezystywności w porównaniu z czystą żywicą epoksydową dla materiałów przygotowanych z zawartością nanodomieszki 5% i więcej. Wzrost rezystywności został zaobserwowany natomiast dla próbek z zawartością nanodomieszki do 2% [14].

Podsumowanie

Procedura i przebieg procesu technologicznego, służące wytworzeniu materiału nanodielektrycznego, mają istotny wpływ na jego właściwości. W przypadku nierównomiernego zmieszania wypełniacza z bazą i/lub przedostania się zanieczyszczeń, uzyskiwane wyniki badań takich próbek prowadzą zwykle do błędnych ocen i konkluzji. Analiza dyspersji nanodomieszek w matrycy polimerowej przeprowadzana jest najczęściej z wykorzystaniem SEM, skaningowej mikroskopii elektronowej.

Z analizy doniesień literaturowych wynika, że prowadzone badania dotyczą różnych poziomów zawartości procentowej nanowypełniaczy, a większość z nich skupiała się na stosunkowo niskich ich zawartościach, do ok. 3%. Spośród omawianych nanodomieszek, najlepszą poprawę właściwości dielektrycznych wykazały MgO , TiO_2 , SiO_2 , BaTiO_3 . Najbardziej obiecującą bazą, jako materiał, który może być poddawany recyklingowi, jest natomiast polipropylene. Ten kierunek badań nie jest jednak jeszcze wystarczająco rozwinięty, dlatego analiza właściwości nanodomieszkowania na bazie polipropylenu jest sugerowanym kierunkiem przyszłych prac.

W badaniach eksperymentalnych szczególną uwagę należy poświęcić pomiarom ładunku przestrzennego. Zwykle dąży się do jak najmniejszej akumulacji tego ładunku w materiale izolacyjnym, bowiem efekt ten jest jednym z najbardziej znaczących czynników prowadzących do degradacji izolacji, w szczególności w aplikacjach stałoprądowych. Akumulowany ładunek przestrzenny powoduje lokalne zniekształcenie pola elektrycznego, prowadząc w pewnych warunkach do niekorzystnego wzrostu natężenia pola, co w konsekwencji może prowadzić do powstawania wyładowań niezupełnych. Na podstawie przeglądu literatury, najczęściej wykorzystywaną metodą pomiaru ładunku przestrzennego jest metoda elektroakustyczna (PEA).

W porównaniu z materiałami niedomieszkowanymi i domieszkowanymi mikrocząsteczkami, nanokompozyty wykazują większą wytrzymałość elektryczną DC. Nano-cząsteczki włączone do matrycy polimerowej znacząco wpływają na procesy transportu ładunku elektrycznego, przebiegi elektryczne i właściwości wytrzymałościowe. Interpretacja zjawisk zachodzących w polimerach domieszkowanych nanocząsteczkami wymaga poszerzonej analizy procesów fizykochemicznych zachodzących w ich strukturach. Istotne są również badania dotyczące wpływu sił elektrostatycznych wokół powierzchni cząsteczek w strefie interakcji [9]. Badania takie są prowadzone w wielu ośrodkach naukowych na całym świecie, co wskazuje na dużą aktualność tej tematyki.

Autorzy: mgr inż. Anna Dąda, Akademia Górniczo-Hutnicza im. Stanisława Staszica w Krakowie, al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków, Polska, E-mail: annadada@agh.edu.pl; mgr inż. Paweł Błaut, Akademia Górniczo-Hutnicza im. Stanisława Staszica w Krakowie, al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków, Polska, E-mail: pblaut@agh.edu.pl

LITERATURA

- [1] Kuruvilla S.P., Renukappa N.M., Rajan J.S., Development of Epoxy with Nano and Micro Fillers for Core Insulation of Composite Insulators, *2019 International Conference on High Voltage Engineering and Technology (ICHVET)*, (2019), 1-5
- [2] Shao-Long Zhong, Zhi-Min Dang, Wen-Ying Zhou, Hui-Wu Cai, Past and future on nanodielectrics, *IET Nanodielectrics*, 1 (2018), nr 1, 41-47
- [3] Roy M., Nelson J.K., MacCrone R.K., Schadler L.S., et al., Polymer nanocomposite dielectrics-the role of the interface, *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, 12 (2005), nr 4, 629-643
- [4] Nelson J.K., Overview of Nanodielectrics: Insulating Materials of the Future, *2007 Electrical Insulation Conference and Electrical Manufacturing Expo*, (2007), 229-235
- [5] Lewis T.J., Interfaces are the Dominant Feature of Dielectrics at the Nanometric Level, *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, 11 (2004), nr 5, 739-753
- [6] Tanaka T., Kozako M., Fuse N., Ohki Y., Proposal of a Multi-core Model for Polymer Nanocomposite Dielectrics, *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, 12 (2005), nr 4, 669-681
- [7] Li S., Cheng L., Chi, X., et al., Polypropylene nanocomposite for power equipment: a review, *IET Nanodielectrics*, 1 (2018), nr 2, 92-103
- [8] Hornak J., Michal O., Trnka P., Kadlec P., Mentlík V., Totzauer P., Verification of Relative Permittivity Models for Composite Nanodielectrics at Elevated Temperatures, *2018 IEEE International Conference on High Voltage Engineering and Application (ICHVE)*, (2018), 1-4
- [9] Nelson J.K., Dielectric Polymer Nanocomposites, *Springer*, (2010), 226
- [10] Lau K.Y., Vaughan A.S., Chen G., Nanodielectrics: Opportunities and Challenges, *IEEE Electrical Insulation Magazine*, 31 (2015), nr 4, 45-54
- [11] Lin X., Siew W.H., Given M., Liggat J., He J., Nanocomposites Based on Magnesium-oxide/Aluminum-Nitride/Polypropylene for HVDC Cable insulation, *2020 IEEE International Conference on High Voltage Engineering and Application (ICHVE)*, (2020), 1-4
- [12] Zhou Y., Hu J., Dang B., He J., Effect of different nanoparticles on tuning electrical properties of polypropylene nanocomposites, *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, 24 (2017), nr 3, 1380-1389
- [13] Yu G., Cheng Y., Wu Z., Effect of Nano-MgO Particles Doping on Breakdown Characteristics of Polypropylene, *Coatings*, 10 (2020), nr 4: 312
- [14] Zafar R., Gupta N., Dielectric characterisation of epoxy nanocomposite with barium titanate fillers, *IET Nanodielectrics*, 3 (2020), nr 2, 53-61
- [15] Karunarathna P., Chithradewa K., Kumara S., et al., Study on Dielectric Properties of Epoxy Resin Nanocomposites, *2019 International Symposium on Advanced Electrical and Communication Technologies (ISAECT)*, (2019), 1-5
- [16] Frechette M.F., Ghafarizadeh S.B., David E., Zribi E., Dielectric Properties of Epoxy Composites containing Si/SiO₂ core/shell nanoparticles, *2017 IEEE Electrical Insulation Conference (EIC)*, (2017), 479-482
- [17] Murakami Y., Nemoto M., Okuzumi S., Masuda S., Nagao M., Hozumi N., Sekiguchi Y., Murata Y., DC conduction and electrical breakdown of MgO/LDPE nanocomposite, *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, 15 (2008), nr 1, 33-39
- [18] Zhang L., Zhou Y.X., Huang M., Sha Y.C., Tian J.H. Ye Q., Effect of nanoparticle surface modification on charge transport characteristics in XLPE/SiO₂ nanocomposites, *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, 21 (2014), nr 2, 424-433
- [19] Li S.T., Zhao N., Nie Y.J., Wang X., Chen G., Teyssedre G., Space charge characteristics of LDPE nanocomposite/LDPE insulation system, *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.*, 22 (2015), nr 1, 92-100
- [20] Wang S.J., Zha J.W., Wu Y.H., Ren L., Dang Z.M., Wu J., Preparation, microstructure and properties of polyethylene/alumina nanocomposites for HVDC insulation, *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.*, 22 (2015), nr 6, 3350-3356
- [21] Tian F.Q., Lei Q.Q., Wang X., Wang Y., Investigation of electrical properties of LDPE/ZnO nanocomposite dielectrics, *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.*, 19 (2012), nr 3, 763-769
- [22] Gao J.G., Guo N., Liu Y.L., Li J., Hu H.T., Sun L., Zhang X.H., Effect of compound technology on polyethylene/montmorillonite composites, *2009 IEEE 9th International Conference on the Properties and Applications of Dielectric Materials*, (2009), 781-784
- [23] Han B., Wang X., Sun Z., Yang J.M., Lei Q., Space charge suppression induced by deep traps in polyethylene/zeolite nanocomposite, *Applied Physics Letters*, 102 (2013), nr 1, 1-6
- [24] Zhou Y., He J., Hu J., Huang X., Jiang P., et al., Evaluation of polypropylene/polyolefin elastomer blends for potential recyclable HVDC cable insulation applications, *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, 22 (2015), nr 2, 673-681
- [25] Wang Q., Curtis P., Chen G., Effect of nano-fillers on electrical breakdown behavior of epoxy resin, *2010 Annual Report Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena*, (2010), 1-4
- [26] Tartakowski Z., Cimander K., Bursa J., New Polymer Construction Materials for Applications in Electrical Engineering, *2018 Innovative Materials and Technologies in Electrical Engineering (i-MITEL)*, (2018), 1-5
- [27] Harvanek L., Mentlík V., Trnka P., Hornak J., Effect of Electrical/Thermal Aging on Dielectric Properties of Polymer/SiO₂ Nanocomposites, *2016 IEEE International Conference on Dielectrics (ICD)*, (2016), 92-95
- [28] Azmi A., Lau K.Y., Ahmad N.A., Abdul-Malek Z., Tan C.W., Ayop R., Thermal and Dielectric Properties of Thermally Aged Polypropylene/Calcium Carbonate Nanocomposites, *2020 IEEE International Conference on Power and Energy (PECon)*, (2020), 255-258
- [29] Rajkonwar L., Arun Ram Prasath R.T., Jasper D., Kumar Roy N., Studies on Epoxy Based TiO₂ Nano-filler for High Voltage Application, *2018 International Conference on Power, Energy, Control and Transmission Systems (ICPECTS)*, (2018), 128-132
- [30] Imai T., Sawa F., Ozaki T., Inoue Y., Shimizu T., Tanaka T., Comparison of Insulation Breakdown Properties of Epoxy Nanocomposites under Homogeneous and Divergent Electric Fields, *2006 IEEE Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena*, (2006), 306-309
- [31] Singha S., Thomas M.J., Dielectric Properties of Epoxy Nanocomposites, *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, 15 (2008), nr 1, 12-23
- [32] Yanashima R., Hirai N., Ohki Y., Effects of Addition of MgO Fillers with Various Sizes and Co-addition of Nano-sized SiO₂ Fillers on the Dielectric Properties of Epoxy Resin, *2017 International Symposium on Electrical Insulating Materials (ISEIM)*, 2 (2017), 650-653
- [33] Dąda A., Błaut P., Research on electrical parameters of epoxy resin nanocomposites using the impedance spectroscopy method, *Progress in Applied Electrical Engineering PAEE 2021 (PAEE 2021)*, (2021)