

无机纳米 ZnO 或蒙脱土颗粒掺杂对低密度聚乙烯介电性能的影响

于广¹, 施云波¹, 程羽佳², 张晓虹^{*2}

(1. 哈尔滨理工大学 测控技术与仪器黑龙江省高校重点实验室, 哈尔滨 150080; 2. 哈尔滨理工大学 工程电介质及其应用教育部重点实验室, 哈尔滨 150080)

摘要: 选择在低密度聚乙烯(LDPE)中掺杂无机纳米 ZnO 和蒙脱土(MMT)颗粒, 探讨不同形态无机纳米颗粒对 LDPE 介电性能的影响。利用熔融共混法配合不同冷却方式制备不同结晶形态的纳米 ZnO/LDPE 和 MMT/LDPE 复合材料。通过 FTIR、偏光显微镜(PLM)、SEM、DSC 和热刺激电流(TSC)对试样进行表征, 并研究了纳米 ZnO/LDPE 和 MMT/LDPE 复合材料的交流击穿特性, 结果表明: 掺杂适当质量分数并经表面修饰的无机纳米颗粒可有效的避免其团聚现象, 提高纳米 ZnO/LDPE 和 MMT/LDPE 复合材料的结晶速率, 使结晶结构更完善, 同时无机纳米颗粒掺杂使 LDPE 的陷阱密度和深度均有所增加, 载流子入陷在试样内部形成界面“局域态”。经油冷却方式制备的纳米 ZnO/LDPE 和 MMT/LDPE 复合材料击穿场强比空气自然冷却分别高 13.6% 和 14.4%, 当掺杂纳米粒子质量分数为 3wt% 时, 复合材料击穿场强出现最大值, 其中纳米 ZnO/LDPE 复合材料比 MMT/LDPE 复合材料的击穿场强值高 0.68%; 电导率试验结果表明, 纳米 ZnO/LDPE 复合材料电导率比 MMT/LDPE 复合材料低。介电性能测试表明, 在 $1 \sim 10^5$ Hz 的测试频率范围内, 纳米 ZnO/LDPE 复合材料和 MMT/LDPE 复合材料介电常数降低, 介质损耗角正切值有所提高。

关键词: 纳米 ZnO; 纳米蒙脱土; 低密度聚乙烯(LDPE); 介电性能

中图分类号: TB332; TM215 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-3851(2018)11-3019-15

Effects of inorganic nano ZnO or montmorillonite inorganic nanoparticles on dielectric properties of low density polyethylene

YU Guang¹, SHI Yunbo¹, CHENG Yujia², ZHANG Xiaohong^{*2}

(1. Higher Educational Key Laboratory for Measuring & Control Technology and Instrumentations of Heilongjiang province, Harbin University of Science and Technology, Harbin 150080, China;

2. Key Laboratory of Engineering Dielectric and its Application, Ministry of Education, Harbin University of Science and Technology, Harbin 150080, China)

Abstract: The inorganic nano ZnO and montmorillonite (MMT) particles were doped in low density polyethylene (LDPE). The effects of inorganic nano particles on the dielectric properties LDPE were discussed. The nano ZnO/LDPE and nano MMT/LDPE composites with different crystal habits were prepared using melt blending polymerization with different cooling methods. The samples were characterization using FTIR, polarizing microscopy (PLM), SEM, DSC and thermally stimulated current (TSC), and the alternating current breakdown characteristics of nano ZnO/LDPE and nano MMT/LDPE composites was studied. The results indicate that doping proper mass fraction of the inorganic nanoparticles touched by the surface can avoid the agglomeration effectively. It can raise the crystallization rate and improve the crystalline texture of nano ZnO/LDPE and nano MMT/LDPE composites. The inorganic

收稿日期: 2017-12-10; 录用日期: 2018-02-12; 网络出版时间: 2018-03-23 13:42

网络出版地址: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20180322.003>

基金项目: 国家自然科学基金(51577045)

通讯作者: 张晓虹, 博士, 教授, 博士生导师, 研究方向为工程电介质理论及其应用技术 E-mail: x-hzhang2002@hrbust.edu.cn

引用格式: 于广, 施云波, 程羽佳, 等. 无机纳米 ZnO 或蒙脱土颗粒掺杂对低密度聚乙烯介电性能的影响[J]. 复合材料学报, 2018, 35(11): 3019-3033.

YU Guang, SHI Yunbo, CHENG Yujia, et al. Effects of inorganic nano ZnO or montmorillonite inorganic nanoparticles on dielectric properties of low density polyethylene[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2018, 35(11): 3019-3033 (in Chinese).

nano particles doping would increase the density and depth of LDPE. Inside the sample would form the interface “localization state” owing to the charge carrier is trapping. The breakdown field strength of nano ZnO/LDPE and MMT/LDPE composites prepared by oil cooling are 13.6% and 14.4% higher than that of the composites prepared by natural air cooling. When the content of the nano particles doped is 3wt%, the breakdown strength of the composites appears the highest values; the breakdown strength of ZnO/LDPE composite is 0.68% higher than that of MMT/LDPE composite. The conductivity experimental results show that the nano ZnO/LDPE composite conductivity is relatively lower than that of MMT/LDPE composite. The dielectric properties tests show that the nano ZnO/LDPE and MMT/LDPE composites dielectric constant decreases, and the tangent value of dielectric loss angle is improved in the range of $1-10^5$ Hz test frequency.

Keywords: nano ZnO; nano montmorillonite; low density polyethylene(LDPE); dielectric property

聚乙烯作为电气绝缘设备中应用最广泛的塑料之一,具有优异的电绝缘特性,由于我国能源资源利用中心与需求中心相距甚远,形成了“西电东送”、“北电南送”的电力格局^[1-3]。随着电力设备向大容量、低损耗和高电压方向的发展,对电气设备运行安全性和可靠性的要求提高,因此研发高介电特性的电气绝缘材料是研发的核心问题,近年来国内外相关专家尝试掺杂不同无机颗粒改善复合材料的绝缘特性;其中纳米颗粒的改性、加工工艺的选择和掺杂无机颗粒的比例成为研究的主要方向。已有研究表明,无机纳米颗粒的掺杂改变了试样中电荷的注入及介质内部空间电荷的分布^[4-5],且可有效改变聚合物的电导机制,在高场强下试样出现预电应力效应^[6-7],同时无机粒子的掺杂可有效改善复合材料的热学性能^[8],并有效抑制聚乙烯绝缘材料中的电树枝和局部放电^[9-11],使聚合物基复合材料的电老化性能得到改善。通过掺杂无机纳米颗粒改变聚合物内部陷阱能级的深度和密度,有效抑制空间电荷的积聚^[12-14]。

由于复合材料界面结合的复杂性,影响其结构与性能的因素很多,但针对于不同形态纳米颗粒掺杂、不同制备方式对聚合物基复合材料介电性能的影响报道尚不多见,因此,本文选择掺杂不同形态的无机纳米 ZnO 和 MMT 颗粒,探讨掺杂纳米粒子质量分数、表面修饰方法和冷却方式对聚合物基复合材料的结晶形态、无机纳米颗粒在聚合物中的分散状态、介质内部陷阱深度和密度及聚合物基复合材料介电性能的影响^[15-17]。实验采用熔融插层法配合空气自然冷却、空气快速冷却、水冷却和油冷却方式制备不同质量分数的纳米 ZnO/低密度聚乙烯(LDPE)和蒙脱土(MMT)/LDPE 复合材料,本文利用 FTIR、偏光显微镜(PLM)、SEM、DSC 和热刺激电流(TSC)等试验方法对试样进行表征,

同时对复合材料击穿、电导和介电特性进行测试,分析纳米 ZnO/LDPE 和纳米 MMT/LDPE 复合材料的结晶形态及纳米 ZnO、MMT 粒子在聚合物基体中的分散和剥离程度。

1 实验材料及方法

1.1 原材料

低密度聚乙烯;纳米 ZnO,粒径为 40 nm;纳米蒙脱土,阳离子交换量为 80 mol/100 g;硅烷偶联剂 KH570;十八烷基三甲基氯化铵。

1.2 纳米粒子的表面修饰

将未经表面修饰的纳米 ZnO-1 溶于无水乙醇和水的混合液中,超声振荡 1 h 后,放置于 85℃ 的恒温水浴锅中电力搅拌 2 h,将硅烷偶联剂 KH570 逐滴加入到混合液中,利用砂芯漏斗和抽滤瓶进行过滤和洗涤,经干燥后研磨得到表面修饰的纳米 ZnO-2 粒子^[18]。

将未经表面修饰的 MMT-1 加入到一定量的去离子水中搅拌使其呈悬浮液,把十八烷基氯化铵溶液逐滴加入到 MMT 悬浮液中,在 80℃ 下搅拌 2 h;采用去离子水对混合液进行洗涤、抽滤和搅拌,将浓度为 1% 的 AgNO₃ 溶液逐滴加入到反应物中,直到无白色沉淀为止,将反应物烘干研磨得到表面修饰的纳米 MMT-2 粒子^[19]。

1.3 样品的制备及测试

采用熔融共混法配合空气自然冷却、空气快速冷却、水冷却和油冷却制备纳米 ZnO/LDPE 和纳米 MMT/LDPE 复合材料,首先将 LDPE 和抗氧化剂分别与有机化处理的 ZnO 和 MMT 按照一定的比例和顺序在哈斯特科技开发公司的型号为 RM-200A 的转速流变仪中熔融共混 20 min 制备 LDPE、ZnO/LDPE 和 MMT/LDPE 复合材料试样,其中混炼温度设为 150℃,螺杆转速为 40 r/min。将试样放置于平板硫化机上,设置模压温度为 150℃,

压力为 10 MPa, 将试样压成 100 μm 和 200 μm 左右的薄片。其中空气自然冷却是将试样从平板硫化机中取出放置于室温的平板硫化机中, 保持 10 MPa 压力自然冷却至室温; 空气快速冷却是指试样放置于平板硫化机中, 保持 10 MPa 压力, 同时利用风扇快速冷却; 水冷却和油冷却是分别将试样取出后放入水和油中冷却, 利用丙酮擦拭样品表面, 然后放置于干燥罐中自然干燥。

利用真空镀膜机在厚度为 100 μm 左右的薄片表面蒸镀一薄层铝电极; 在厚度为 200 μm 左右的试样表面蒸镀铝的三电极系统。实验前为消除试样表面残余电荷及在混料和制备试样的过程中产生的应力等因素对实验结果的影响, 将所有试样置于温度为 80 $^{\circ}\text{C}$ 的真空烘箱中短路处理 24 h。

采用德国布鲁克 EQUINOX55 型 FTIR 对 ZnO-1、ZnO-2、ZnO/LDPE、MMT-1、MMT-2、MMT/LDPE 及 LDPE 试样进行红外光谱测定, 研究分子中各原子间的振动情况, 分析表面修饰前后无机纳米颗粒结构特征, 探讨经表面修饰的纳米颗粒与 LDPE 通过界面相相互作用结合的情况, 其中 ZnO/LDPE 表示经硅烷偶联剂 KH570 对纳米 ZnO 进行表面修饰的纳米复合材料, MMT/LDPE 表示经过十八烷基季铵盐对纳米 MMT 进行表面修饰的纳米复合材料, 实验中以 KBr 作为背景, 在 4 000~500 cm^{-1} 波数范围内进行扫描, 根据不同吸收峰的位置和强度判断聚合物的结构和官能基的数量, 探讨无机颗粒与 LDPE 之间界面相互作用情况。

利用北京卓川电子科技有限公司 (SG. 01-57XC) 的 PLM 观察掺杂无机颗粒质量分数和经不同冷却介质制备的试样的结晶形态和结晶尺寸变化。将试样放入浓度为 5% 的 KMnO_4 和浓 H_2SO_4 溶液中进行表面腐蚀, 将腐蚀后的试样置于超声机中清洗, 置于载玻片上在 PLM 下观测纯 LDPE、掺杂不同质量分数及不同冷却方式的纳米 ZnO/LDPE、MMT/LDPE 复合材料的结晶形态和结晶尺寸, 其中不同冷却方式试样中纳米粒子的质量分数均为 3wt% 时, 观测其结晶形态。

采用梅特勒托利多公司的 DSC (METTLER-TOLEDO DSC-1 型) 测试 LDPE、ZnO/LDPE 和 MMT/LDPE 试样的等温结晶和熔融过程物理参数, 实验在 N_2 保护下进行, N_2 流量为 150 mL/min, 升降温速率为 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 。

采用日本日立公司 SEM (S-4800) 对试样进行

测试, 实验前将试样在液氮中进行脆段, 然后在断面喷碳进行测试。

利用 TSC 法对 LDPE、ZnO/LDPE 和 MMT/LDPE 试样进行测试, 实验温度设置为 80 $^{\circ}\text{C}$, 将试样置于 30 kV/mm 的直流电场中极化 1 h, 维持电场强度不变, 利用液氮使试样快速冷却至 -10 $^{\circ}\text{C}$ 以下, 然后撤去外施电场, 设置实验温度为 -30~-10 $^{\circ}\text{C}$, 将试样短路直至电流衰减到恒定值 1 pA 以下, 再以 2 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速率从 -10 $^{\circ}\text{C}$ 升温到 90 $^{\circ}\text{C}$ 左右, 测量此过程中试样通过热刺激释放的陷阱电荷在外电路中产生的感应电流, 绘制试样 TSC 图谱。

击穿性能测试: 采用工频交流实验系统进行测试, 试样厚度为 100 μm 左右, 为了防止试样发生沿面放电, 实验过程中把整个电极系统和试样一起浸泡在电缆油中进行, 以 1 kV/s 匀速升压, 直至试样击穿, 记录击穿电压值 U , 同时测出试样击穿点的厚度 d , 根据公式 $E=U/d$, 计算出复合材料的击穿强度 E , 利用 MINITAB 软件分析得到不同纳米复合材料 Weibull 分布下的形状参数 (β) 和尺度参数 (E)。

电导性能测试: 采用皮安表法进行测试, 测量电极直径为 50 mm, 根据电导的计算公式得到试样的电导率:

$$\sigma = \frac{I}{U} \frac{4d}{\pi(D_1 + g)^2} \quad (1)$$

式中: σ 为电导率; I 为电导电流; U 为测试电压; d 为被测试样的厚度; D_1 是试样上表面内电极的直径; g 为间隙的距离, 为 1 mm。实验选择添加无机纳米 ZnO 和 MMT 颗粒的质量分数均为 3wt%。

介电性能测试: 利用宽频介电谱分析仪进行测试, 选择测试频率范围为 1~10 5 Hz, 试样厚度为 100 μm , 直径为 40 mm, 在试样的表面蒸镀直径为 20 mm 的铝质二电极系统。

2 结果与讨论

2.1 ZnO/LDPE 和 MMT/LDPE 复合材料化学结构

图 1 为试样 ZnO-1、ZnO-2、ZnO/LDPE 复合材料和 LDPE 的红外光图谱, 图 2 为 MMT-1、MMT-2、MMT/LDPE 复合材料及 LDPE 的红外光图谱。从图 1(a) 可知, 在 1 200 cm^{-1} 附近出现 Zn—O—Si 的振动吸收峰, 在 1 390 cm^{-1} 处出现 KH-570 中 —CH₃— 的伸缩振动峰, 说明硅烷偶联剂与纳米 ZnO 的羟基发生化学反应, 硅烷分子能

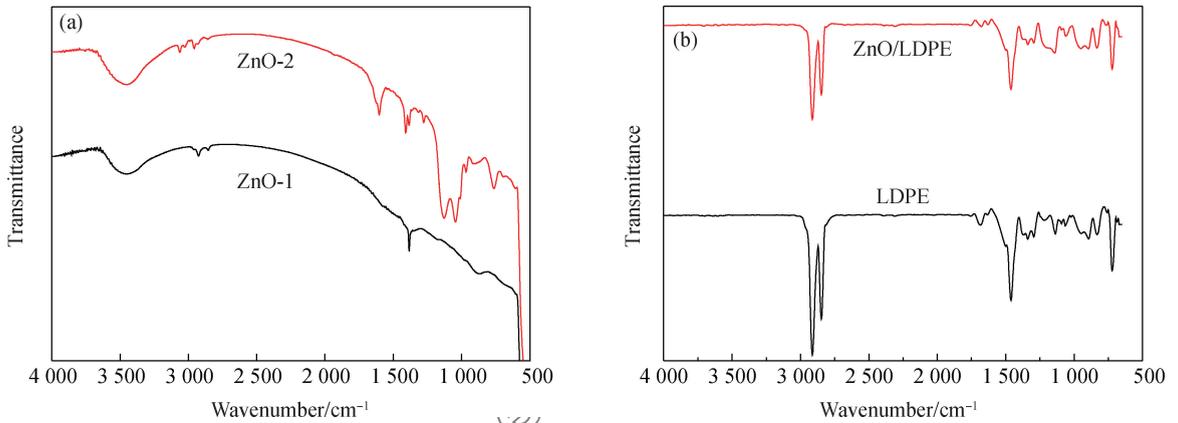


图1 ZnO、ZnO/低密度聚乙烯(LDPE)和LDPE试样的红外光图谱

Fig. 1 FTIR spectra of ZnO, ZnO/low density polyethylene(LDPE) and LDPE samples

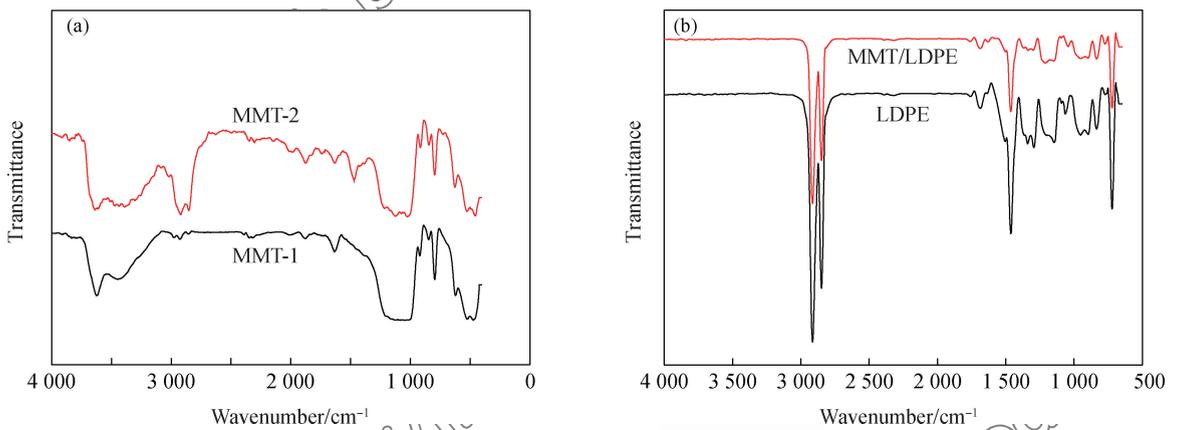


图2 蒙脱土(MMT)、MMT/LDPE和LDPE试样的红外光谱

Fig. 2 FTIR spectra of montmorillonite(MMT), MMT/LDPE and LDPE samples

够移接到纳米 ZnO 粒子表面, 形成表面包覆从而达到改性纳米 ZnO 的目的, 使纳米 ZnO 表面具有亲油基团, 改善与聚合物基体的相融性。由图 1(a) 和 1(b) 可知, 纳米 ZnO/LDPE 复合材料在 $3\ 500\text{ cm}^{-1}$ 附近, 纳米 ZnO 粒子的羟基(—OH)伸缩振动峰基本消失, 其原因是由于在复合材料的制备过程中, 纳米 ZnO 粒子被 LDPE 大分子所包覆, 而未被检测到^[20], 或是由于在纳米 ZnO/LDPE 复合材料的制备过程中羟基(—OH)和氢原子(—H)作用形成水分子而挥发出去。

从图 2(a)可知, MMT-1 和 MMT-2 的特征峰位置基本相同, 在 $1\ 100\sim 600\text{ cm}^{-1}$ 附近存在 Si—O 键、Al—O 键弯曲振动峰, 在 $1\ 640\text{ cm}^{-1}$ 处存在 MMT 中 Na^+ 的特征峰, 说明改性后纳米 MMT 的片层结构没有改变; $2\ 855\sim 2\ 978\text{ cm}^{-1}$ 附近出现较尖锐的 $\text{—CH}_3\text{—}$ 及 $\text{—CH}_2\text{—}$ 不对称伸缩振动吸收峰, 说明十八烷基氯化铵和纳米 MMT 之间发生了

阳离子交换反应并形成稳定的键合作用; 在 $1\ 310\text{ cm}^{-1}$ 处有较宽的低强度的亚甲基对称弯曲振动和不对称弯曲振动吸收峰。

结合图 1(b)和图 2(b)可知, 纯 LDPE 存在三个较高强度的特征吸收峰, 其分别位于 723 cm^{-1} 、 $1\ 450\text{ cm}^{-1}$ 和 $2\ 850\text{ cm}^{-1}$ 附近, 分别对应着 C—H 键的摇摆振动峰、C—H 的弯曲振动峰和 C—H 的对称和不对称的伸缩振动峰, 因此, 在 $2\ 850\text{ cm}^{-1}$ 处存在两个分裂峰。同时在 719 cm^{-1} 处存在一个 C—H 键的弯曲振动峰, 在 860 cm^{-1} 附近可能存在着亚甲基的对称及不对称的低强度弯曲振动吸收峰。且加入纳米 ZnO 和 MMT 粒子后 LDPE 复合材料红外光谱的振动吸收峰峰值均有所降低, 这可能是由于纳米粒子与聚合物基体间形成氢键的作用而影响了分子间的结合力, 改变了原有的键力常数, 使伸缩振动峰和弯曲振动峰峰值均有所降低, 吸收峰强度降低。

2.2 ZnO/LDPE 和 MMT/LDPE 复合材料结晶结构

图 3 为 LDPE 和不同质量分数纳米 ZnO 的 ZnO/LDPE 复合材料的 PLM 图像。可知, 纳米粒子的添加使聚合物的结晶尺寸变小, 球晶间的界面变得模糊, 其中当掺杂纳米 ZnO 粒子的质量分数为 3wt% 时, ZnO/LDPE 复合材料试样中结晶尺寸明显减小, 且晶粒排列较为紧密, 非结晶区结构面积增加, 界面结构增多, 使纳米 ZnO/LDPE 复合材料的内部结晶形态变得复杂, 随着掺杂纳米粒子质量分数的增加, 复合材料晶体尺寸变大, 不同的结晶形态和界面结构对 ZnO/LDPE 复合材料的介电性能有一定的影响。

图 4 为 LDPE 和不同质量分数纳米 MMT 的 MMT/LDPE 复合材料的 PLM 图片。可知, 添加不同质量分数的纳米 MMT, MMT/LDPE 复合材料的结晶状态不同, 当掺杂质量分数较少时, MMT/LDPE 复合材料试样内部结晶较小, 结构紧

密。当纳米 MMT 的质量分数为 3wt% 时, MMT/LDPE 复合材料试样内部的结晶结构排列紧密晶粒大小较均匀。随着纳米 MMT 质量分数的增加, MMT/LDPE 复合材料试样的结晶结构逐渐变大, 晶核排列松散, 纳米 MMT 的异相成核剂作用减弱。

图 5 为不同冷却方式制备的纳米 ZnO/LDPE 复合材料 PLM 图像, 可知, 不同冷却方式制备的 ZnO/LDPE 复合材料试样的结晶部分形态相似, 但结晶尺寸和结晶程度不同, 其中通过空气自然冷却的纳米 ZnO/LDPE 复合材料的结晶尺寸大, 结晶分布不均匀, 排列不紧密, 试样内部的晶粒间具有较大的非晶区; 经空气快速冷却方式制备的 ZnO/LDPE 复合材料结晶尺寸也有一定程度的减小; 经油冷却和水冷却的纳米 ZnO/LDPE 复合材料体内结晶尺寸进一步减小, 且经油冷却方式制备的试样晶粒间排列紧密, 说明不同冷却方式对纳米 ZnO/LDPE 复合材料的结晶形态具有一定的影响, 也

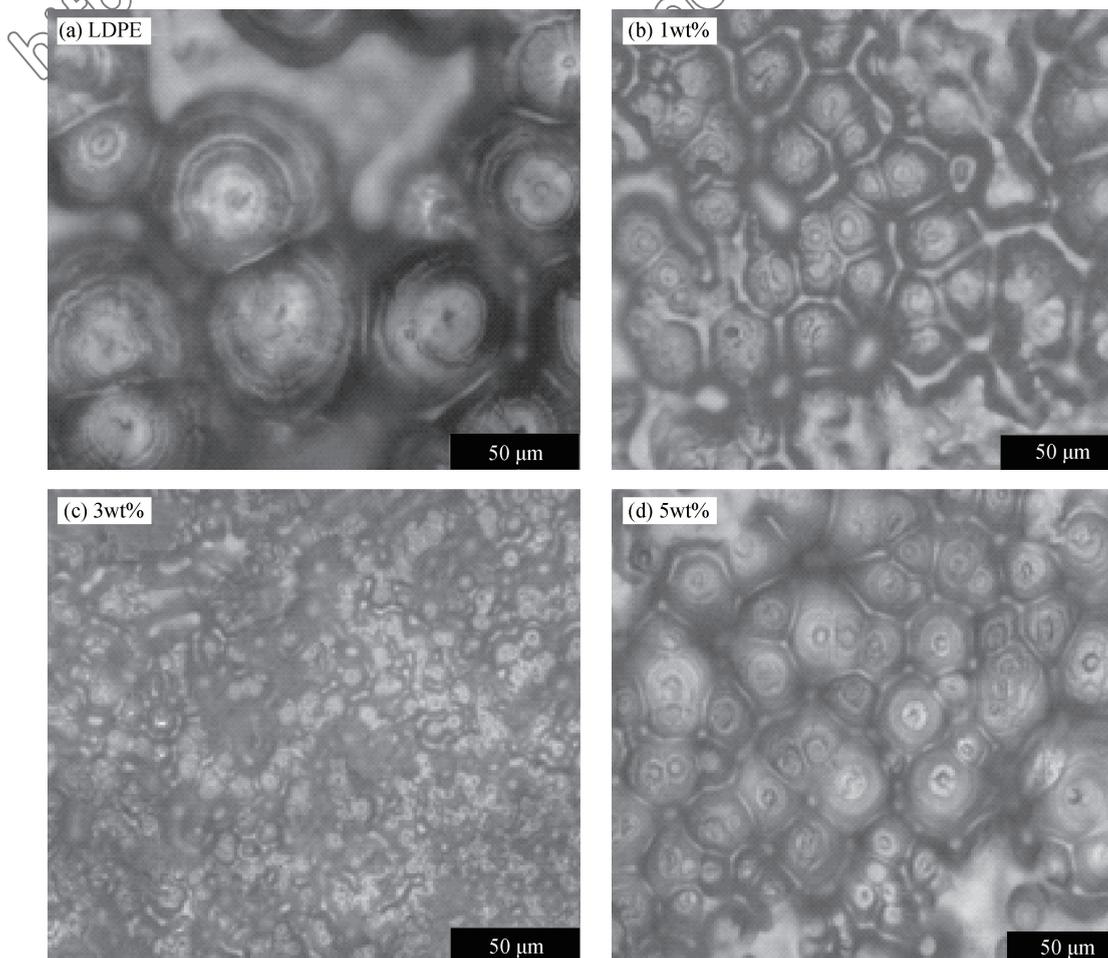


图 3 纳米 ZnO/LDPE 复合材料的偏光显微镜(PLM)图像

Fig. 3 Polarizing microscopy(PLM) images of nano ZnO/LDPE composites

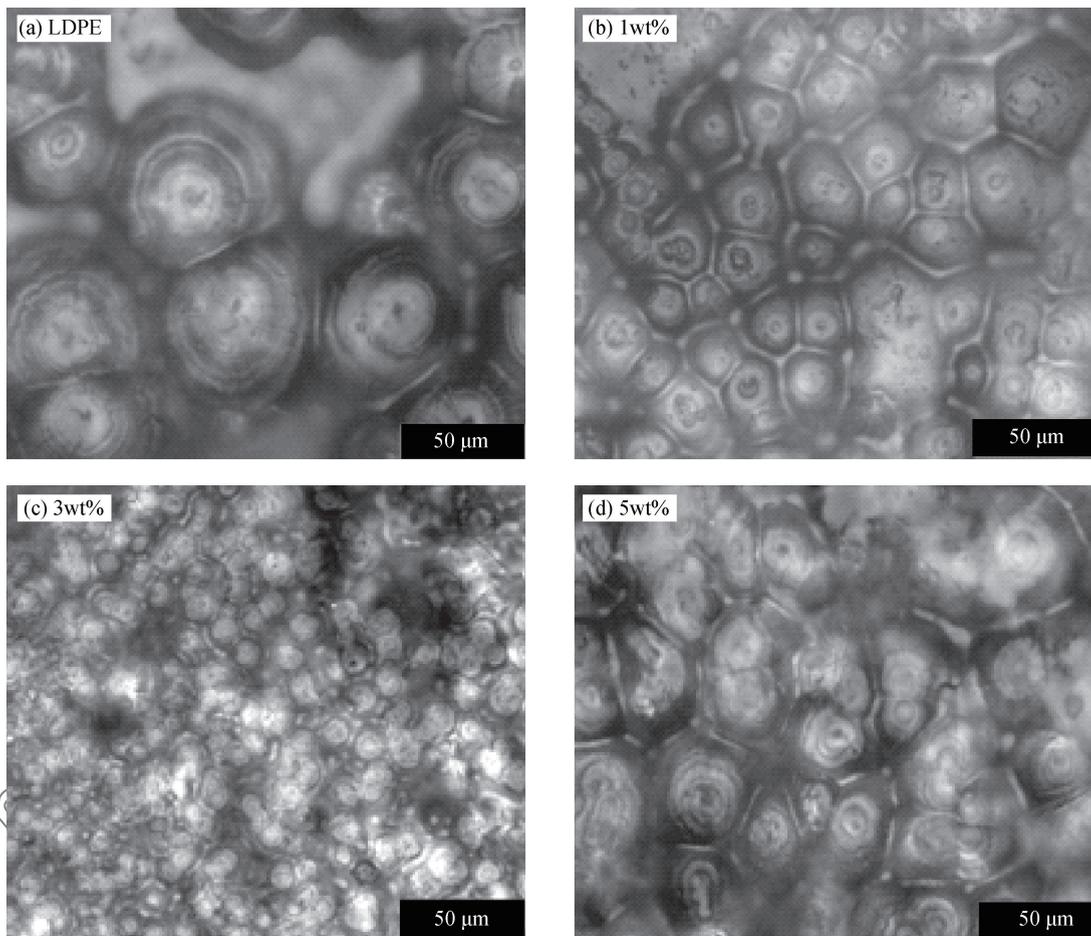


图4 纳米 MMT/LDPE 复合材料的 PLM 图像
Fig.4 PLM images of nano MMT/LDPE composites

有相关文献曾报道自然冷却的聚乙烯结晶晶粒较大，而骤冷的试样晶粒细小且分散相对均匀^[21-22]，其原因可能是由于空气自然冷却试样的冷却速率低，结晶生长时间长，晶粒较大，而空气快速冷却的结晶速率高，生成的晶核较多，晶粒的尺寸减小。

图 6 为不同冷却方式制备的纳米 MMT/LDPE 复合材料的 PLM 图像。可知，四种纳米 MMT/LDPE 复合材料的结晶尺寸不同，结晶形态相似。经油冷却方式制备的纳米 MMT/LDPE 复合材料结晶尺寸最小，晶粒排列致密；经空气缓慢冷却的 MMT/LDPE 复合材料试样较其他三种试样的结晶尺寸大。实验结果与纳米 ZnO/LDPE 复合材料相似。说明经油冷却工艺制备的纳米 ZnO/LDPE 和 MMT/LDPE 复合材料具有较完善的结晶结构。

实验选择熔融结束温度为试样的熔融温度 T_m ，由高温侧基线向低温侧延长的直线与通过熔融峰高温侧曲线斜率最大点所引切线的交点得到，熔融温

度越高，试样的球晶尺寸越大。选取结晶形成速率最大的温度为结晶峰温度 T_c ，放热结晶峰宽度 ΔT_c 。以放热峰半峰高时的宽度为准。利用样品的熔融热 ΔH_m 由下式计算结晶度 X_c ：

$$X_c = \frac{\Delta H_m}{(1 - \omega) H_0} \times 100\% \quad (2)$$

式中： ΔH_m 为材料的熔融热； H_0 为材料完全结晶时熔融热； ω 为纳米粒子在复合材料中的质量分数。

纳米 ZnO/LDPE 复合材料、MMT/LDPE 复合材料和 LDPE 试样的升温及降温过程的 DSC 曲线如图 7 所示，纳米 ZnO/LDPE 复合材料、MMT/LDPE 复合材料和 LDPE 试样的等温结晶及熔融过程参数如表 1 所示。由图 7 和表 1 可知，纳米 ZnO/LDPE 和 MMT/LDPE 复合材料的结晶峰温度 T_c 均大于纯 LDPE，说明纳米粒子的掺杂使试样在较高温度下结晶，纳米 ZnO 或 MMT 粒子的掺杂对 LDPE 起到异相成核的作用，增加了聚合物

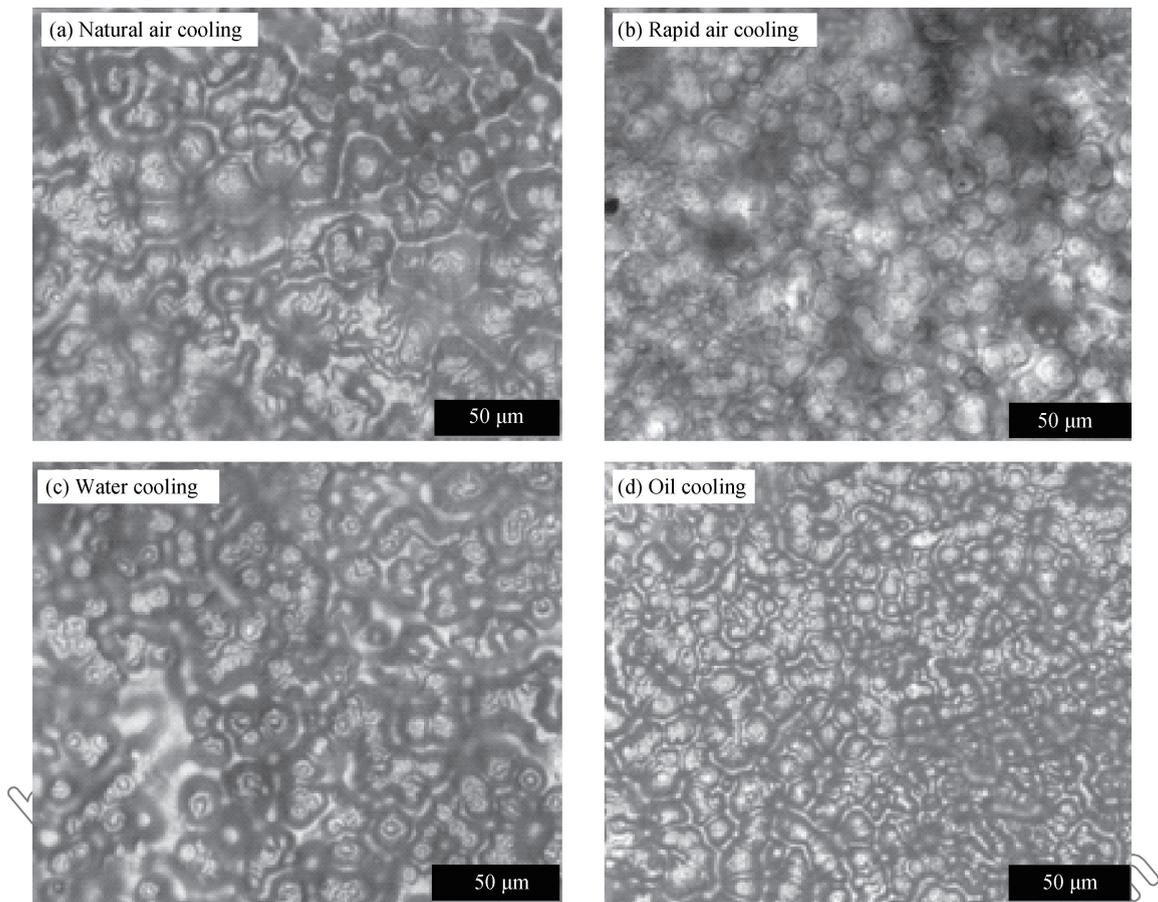


图5 ZnO/LDPE 复合材料的 PLM 图像
Fig. 5 PLM images of ZnO/LDPE composites

基体的成核中心,且两种复合材料的放热结晶峰宽度 ΔT_c 均小于纯 LDPE,由于结晶生长速率可以由结晶峰宽度表征,试样的 ΔT_c 越窄,说明其结晶形成速率越高。ZnO/LDPE 和 MMT/LDPE 复合材料的熔融温度 T_m 均小于纯 LDPE,由于纳米粒子的掺杂使复合材料的结晶尺寸减小,而聚合物的熔点与球晶的尺寸相关,随着球晶尺寸的减小其熔点也会随之减小。

从表 1 可知,当纳米 ZnO 和 MMT 质量分数为 3wt% 时,相对于其他质量分数的 ZnO/LDPE 和 MMT/LDPE 复合材料而言, T_c 较高,此时复合材料的 ΔT_c 较小,说明结晶形成较容易,结晶速率快,晶粒尺度小,结晶度高,其中纳米 ZnO/LDPE 复合材料的结晶度最高。

2.3 ZnO/LDPE 和 MMT/LDPE 复合材料微观结构

纳米粒子的掺杂对聚合物陷阱特性存在一定的影响,首先纳米粒子的添加起到异相成核剂的作用,增加聚合物中晶区和非晶区之间界面区域的比

例,该界面区域内存在大量的空腔陷阱;其次纳米粒子的添加与聚合物基体之间形成界面区域,由于纳米粒子的小尺寸和高表面能特性,导致纳米粒子与基体树脂的作用力较强,该区域间的高分子链段排列的有序性和可运动性及自由体积等均不同于其它的高分子链,对载流子具有入陷作用和散射作用,纳米粒子的掺杂可显著提高聚合物的陷阱能级密度,且由于纳米粒子的添加引入深陷阱,载流子入陷后很难脱陷,在试样内部形成界面“局域态”。复合材料内部载流子运输模型如图 8 所示。

电荷的入陷过程一方面减小载流子的迁移速率,另一方面这些同极性电荷产生的库仑电场抵消了部分的外施电场,从而减小试样内部的局部电场强度,由电极注入的电荷量减小,电荷迁移率也相应减小,在上述两方面因素的共同作用下,纳米复合材料中载流子的数量和迁移率均大幅度下降,可有效抑制复合材料空间电荷的积累。

图 9 为掺杂无机粒子质量分数为 3wt% 时的纳米 ZnO/LDPE 复合材料、MMT/LDPE 复合材料

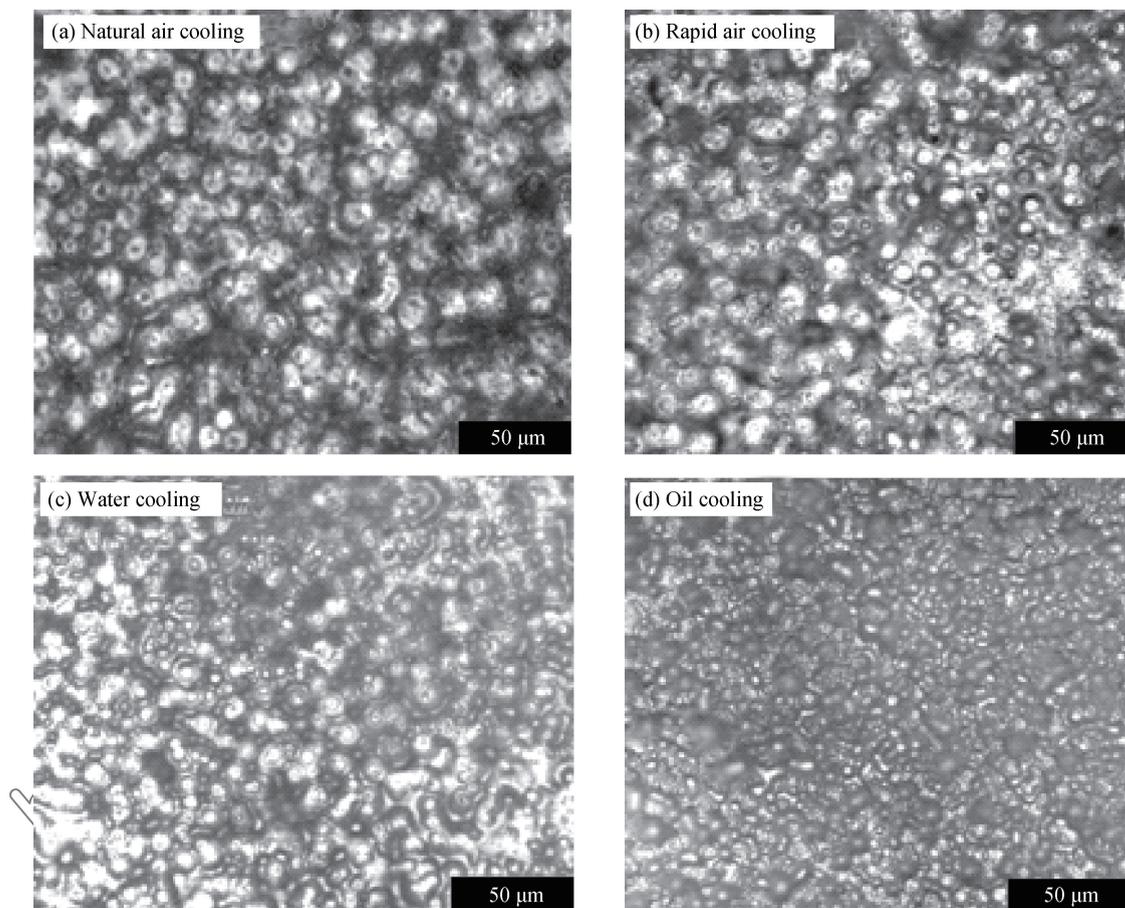


图 6 MMT/LDPE 复合材料的 PLM 图像
Fig. 6 PLM images of MMT/LDPE composites

表 1 试样 ZnO/LDPE、MMT/LDPE 和 LDPE 等温结晶及熔融过程参数

Table 1 Isothermal crystallization and melting process parameters of ZnO/LDPE, MMT/LDPE and LDPE specimens

Sample	$T_m/^\circ\text{C}$	$T_c/^\circ\text{C}$	$\Delta T_c/^\circ\text{C}$	$X_c/\%$
1wt% ZnO/LDPE	117.3	94.6	14.6	38.6
3wt% ZnO/LDPE	114.5	96.8	13.2	39.2
5wt% ZnO/LDPE	116.5	93.8	16.4	38.1
1wt% MMT/LDPE	114.2	95.2	13.6	38.2
3wt% MMT/LDPE	115.2	95.0	13.1	38.7
5wt% MMT/LDPE	112.4	92.6	15.4	37.3
LDPE	117.7	92.3	17.5	36.7

Note: T_m —Melting temperature; T_c —Crystallization temperature; ΔT_c —Width of exothermic crystallization peak; X_c —Crystallization degree.

和纯 LDPE 试样的 TSC 图谱。可知，纳米 ZnO/LDPE 和 MMT/LDPE 复合材料的谱峰形状与 LDPE 基体相似，说明不同试样的 TSC 图谱形成的机制相同^[23]，但纳米 ZnO/LDPE 和 MMT/LDPE 复合材料的热刺激电流图谱的峰值温度比 LDPE 高，分别为 60℃ 和 72℃ 左右，且 TSC 图谱

的面积比纯 LDPE 大。由于非极性的 LDPE 材料几乎不存在偶极松弛，故该 TSC 图谱峰值推测是由于陷阱电荷脱陷产生^[24-25]。根据 TSC 峰的峰温与试样内部陷阱的深度近似成正比关系，其中 ZnO/LDPE 和 MMT/LDPE 复合材料试样的 TSC 峰面积随陷阱密度增加而增大，因此纳米 ZnO 和 MMT 的加入使 ZnO/LDPE 和 MMT/LDPE 复合材料试样陷阱深度和密度都有所增加，经 PLM 实验结果可知，不同形态纳米粒子的掺杂聚合物的结晶形态不同，结合 TSC 的测试结果可知，结晶形态的改变同时影响聚合物内部的陷阱深度和陷阱密度，进而影响纳米复合材料的空间电荷分布情况。分析原因可能是由于纳米粒子经表面修饰后，降低了纳米颗粒的团聚几率，提高了纳米粒子在基体中的分散性，从而增加了纳米掺杂引起的界面陷阱效应，纳米粒子和聚合物基体之间的作用强度增加，聚合物大分子链的运动受到抑制，使其活化能增加，陷阱深度增大。在外施电场作用下，介质内部

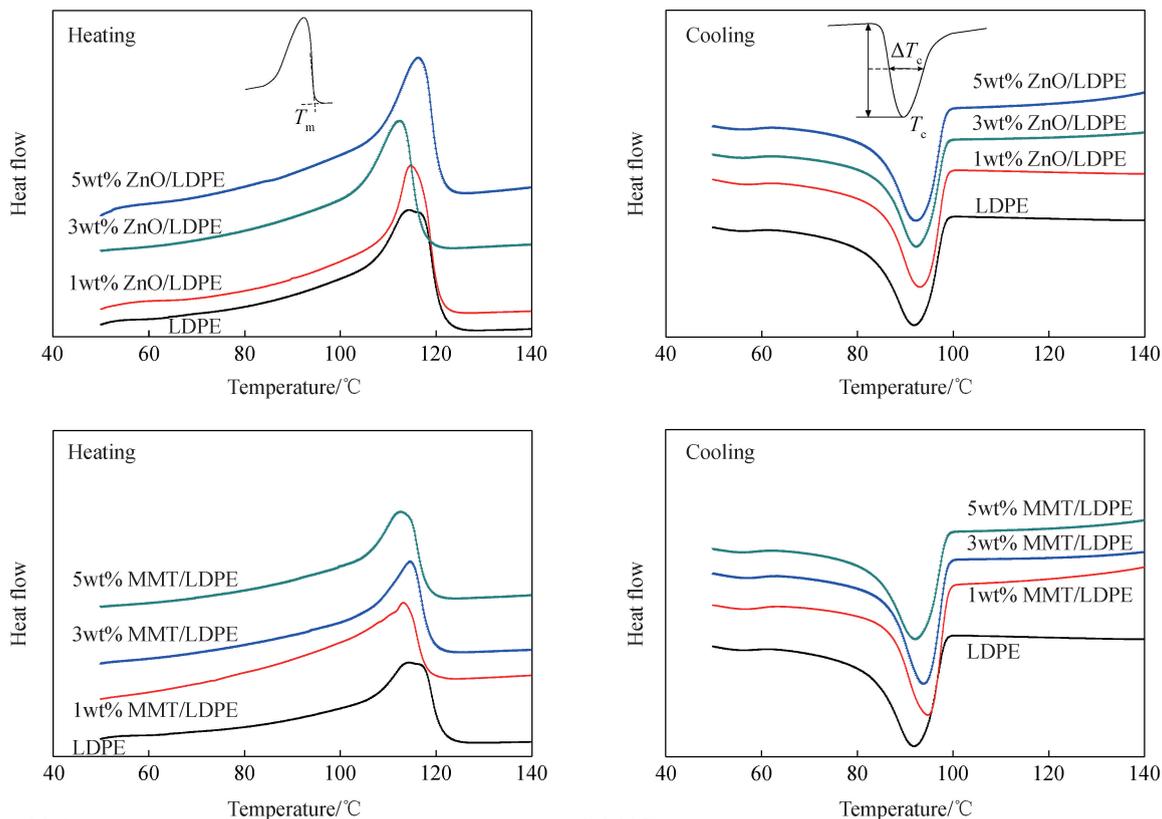


图 7 LDPE、ZnO/LDPE 和 MMT/LDPE 试样升温降温曲线

Fig. 7 Heating and cooling curves of LDPE, ZnO/LDPE and MMT/LDPE samples

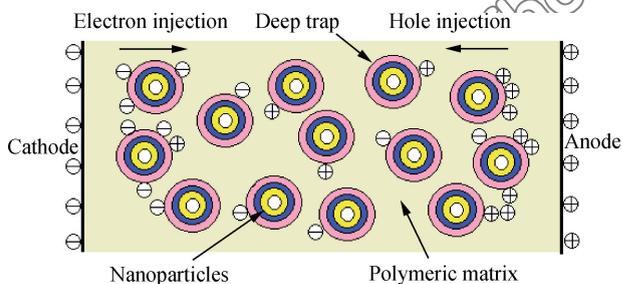


图 8 纳米复合介质内部载流子运输模型

Fig. 8 Transport model of carrier in nanocomposites

电荷在很短时间内达到平衡状态, 短路时电荷的释放速度变快。

图 10 为掺杂不同质量分数 ZnO 的纳米 ZnO/LDPE 复合材料 SEM 图像。图 11 为掺杂不同质量分数 MMT 的纳米 MMT/LDPE 复合材料 SEM 图像。从图 10 可知, 当掺杂纳米 ZnO 粒子为 1wt% 时, 纳米粒子在基体树脂中团聚现象均不明显, 但随着纳米粒子掺杂质量分数的增加, 纳米 ZnO 颗粒在基体中的分散性变差; 当掺杂 ZnO 质量分数为 3wt% 时, 纳米 ZnO/LDPE 复合材料中无机相尺寸较小, 粒子在基体中分散较均匀, 改善了聚合物

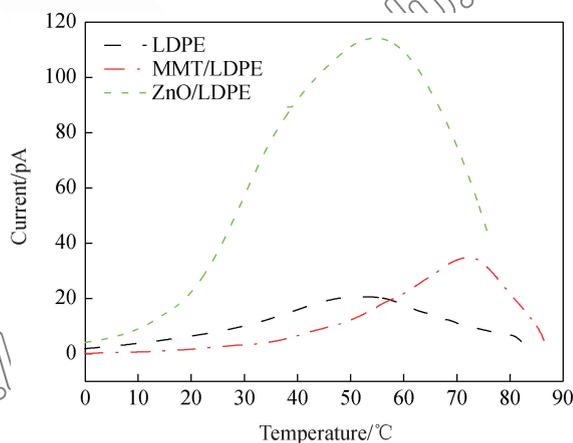


图 9 纳米 ZnO/LDPE、MMT/LDPE 复合材料和 LDPE 试样的热刺激电流(TSC)图谱

Fig. 9 Thermally stimulated current(TSC) spectra of nano ZnO/LDPE, MMT/LDPE composites and LDPE samples

的结晶形态, 界面效应明显, 随着添加纳米粒子质量分数的增大, SEM 图像中的亮区(无机相)体积增大, 纳米粒子在基体中的分散性较差, 界面效应减弱。

从图 11 可知, 当纳米 MMT 质量分数为 1wt% 和 3wt% 时, MMT 粒子在基体中分散均匀,

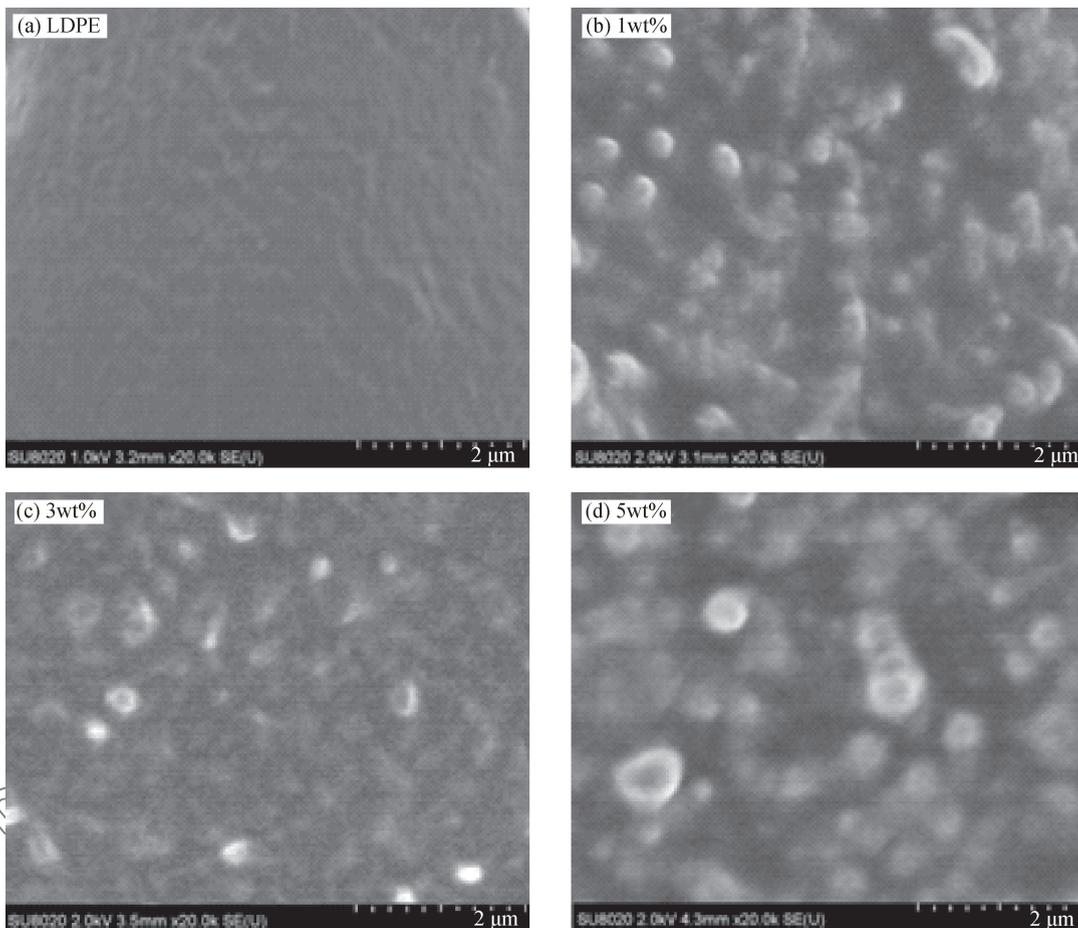


图 10 不同 ZnO 含量的 ZnO/LDPE 复合材料试样的 SEM 图像

Fig. 10 SEM images of ZnO/LDPE composite samples with different ZnO contents

且 MMT 颗粒的尺度在 100 nm 以下, 当掺杂 MMT 质量分数为 5wt% 时, MMT 在基体中部分分散较均匀, 但 MMT 尺寸明显增大, 部分超过 200 nm, 且纳米 MMT 粒子在小范围内出现团聚现象。

2.4 ZnO/LDPE 和 MMT/LDPE 复合材料击穿特性

图 12 为掺杂不同质量分数的纳米 ZnO 和 MMT 粒子的纳米 ZnO/LDPE 和 MMT/LDPE 复合材料 Weibull 分布下的形状参数 (β) 和尺度参数 (E)。可知, 纳米 ZnO/LDPE 和 MMT/LDPE 复合材料的击穿场强最大值均出现在纳米粒子的质量分数为 3wt% 时, 其击穿场强值分别比 LDPE 高 11% 和 10.3%。分析原因可能是由于当纳米粒子质量分数过小时, 纳米 ZnO 和 MMT 粒子的界面阻挡效应不明显^[26], 电子迁移较容易; 当纳米粒子的质量分数增加到 3wt% 时, 纳米粒子的晶核剂作用有助于在聚合物中形成更为紧密的微晶结构。由

SEM 的实验结果可知, 纳米粒子在基体中分散较为均匀, 电子跃迁需要克服更高的势垒, 无机相在聚集体内分散较为均匀, 改善了聚合物的结晶形态; 由 DSC 实验结果可知, 当纳米粒子掺杂质量分数为 3wt% 时, 试样的结晶速率快且结晶较为完善, 结晶度高, 使介质内部非晶区密度提高, 载流子的定向迁移较为困难, 阻碍导电通路的形成, 因此, 击穿场强得到提高。而随着掺杂质量分数继续增大, 基体中纳米 ZnO 之间的距离变短, 使过渡区相重合, 势垒能级降低, 载流子迁移相对容易, 击穿场强降低。

图 13 为不同冷却方式制备的纳米 ZnO/LDPE 和 MMT/LDPE 复合材料无机粒子质量分数为 3wt% 时, 纳米复合材料 Weibull 分布下的形状参数 (β) 和尺度参数 (E)。从图 13(a) 可知, 利用油冷却制备的纳米 ZnO/LDPE 复合材料击穿场强最高, 空气快速冷却制备的复合材料次之, 而经空气自然冷却的复合材料击穿场强最低, 其中经油冷却方式

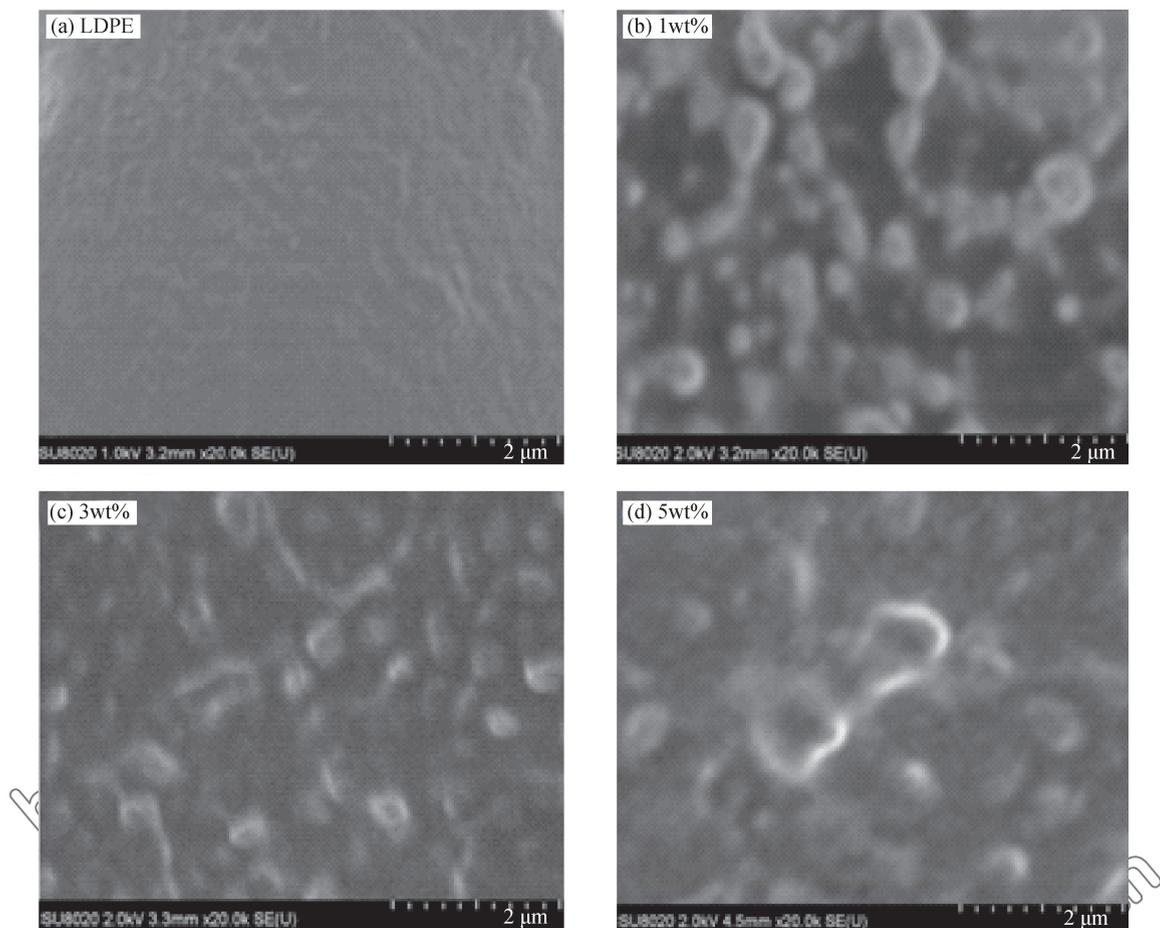


图 11 不同 MMT 含量的 MMT/LDPE 复合材料试样的 SEM 图像

Fig. 11 SEM images of MMT/LDPE composite samples with different MMT contents

制备的纳米 ZnO/LDPE 复合材料击穿场强比空气自然冷却的试样提高了 13.6%；从图 13(b)可知，经空气自然冷却的纳米 MMT/LDPE 试样击穿场强值最低，经油冷却方式制备的纳米 MMT/LDPE 复合材料击穿性能最好，与空气自然冷却方式制备的试样相比提高了约 14.4%。出现上述结果是由于不同介质的比热容不同、热传导速率不同、冷却速率不同导致纳米 ZnO/LDPE 和 MMT/LDPE 复合材料的结晶度不同。经油冷却的试样结晶速率高，球晶尺寸小，分散均匀，试样内部的界面结构相对较多，界面中存在较多陷阱能级，捕获载流子概率增加，使试样内部的载流子平均自由程减小，有效阻碍了导电通道的形成^[27]，因此经油冷却方式制备的纳米 ZnO/LDPE 和 MMT/LDPE 复合材料击穿场强值最高。经水冷却的纳米 ZnO/LDPE 和 MMT/LDPE 复合材料试样，由于体内晶粒的排列不均匀，同时晶粒间存在较大的非晶区，虽然经水冷却的试样内部结晶尺寸减小，但是非晶区间的

自由体积空间变大，载流子平均自由行程变大，在外加电场的作用下自由能更易积聚，因此导致击穿场强值降低。经油冷却的纳米 ZnO/LDPE 复合材料较 MMT/LDPE 试样的击穿场强高约 0.68%，说明纳米 ZnO 粒子的掺杂可更有效的提高聚乙烯的击穿场强，结合 PLM、SEM 和 DSC 的实验结果可知，当掺杂纳米 ZnO 和 MMT 的质量分数均为 3wt% 时，纳米粒子在基体中分散较均匀，界面效应明显；且相对而言，纳米 ZnO/LDPE 复合材料的结晶尺寸较小，晶粒排列较规则紧密，结晶结构更完善，因此纳米 ZnO/LDPE 复合材料的击穿场强较高，与击穿特性测试结果一致。

2.5 ZnO/LDPE 和 MMT/LDPE 复合材料电导特性

图 14 为不同的外施电压作用下，LDPE、纳米 ZnO/LDPE 复合材料和 MMT/LDPE 复合材料电导率的变化情况。可知，纳米 ZnO/LDPE 和 MMT/LDPE 复合材料电导率随外施电压的升高而

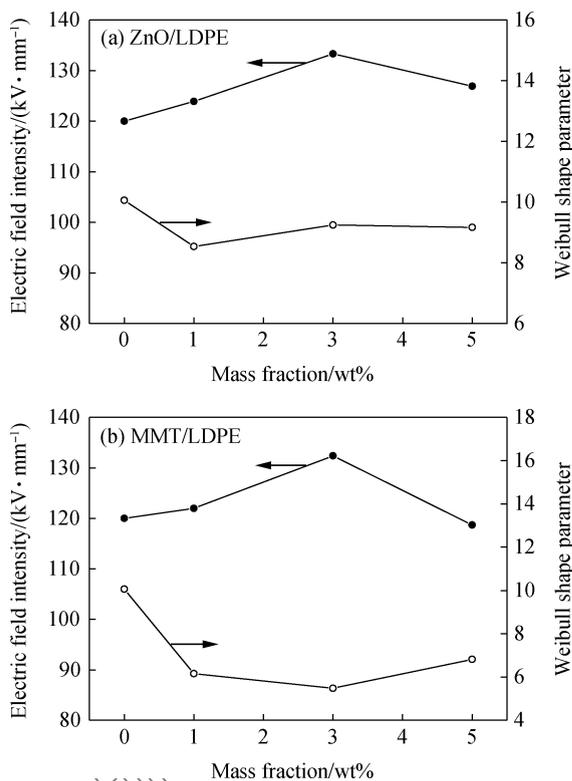


图 12 LDPE、ZnO/LDPE 和 MMT/LDPE 的试样复合材料 Weibull 分布曲线

Fig. 12 Weibull distribution curves of LDPE, ZnO/LDPE and MMT/LDPE composite samples

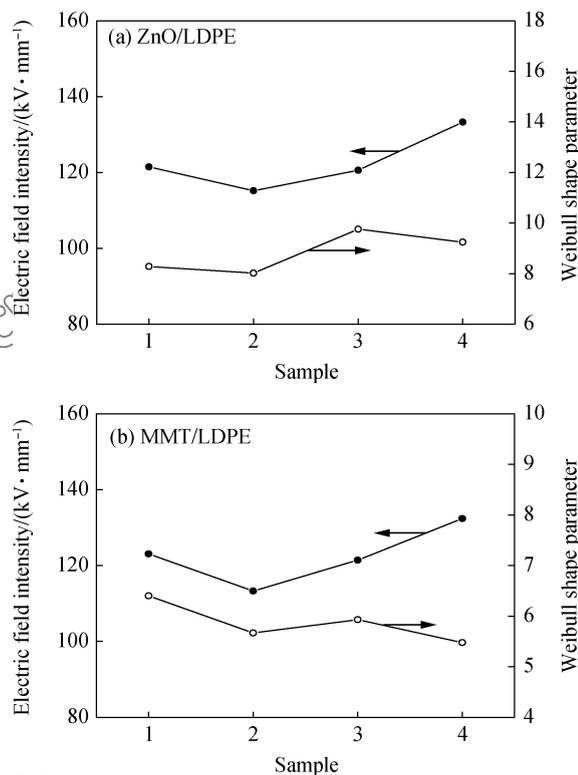


图 13 不同冷却方式制备的 ZnO/LDPE 和 MMT/LDPE 复合材料试样 Weibull 分布曲线

Fig. 13 Weibull distribution curves of ZnO/LDPE and MMT/LDPE composite samples prepared by different cooling methods

(1—Natural air cooling; 2—Rapid air cooling; 3—Water cooling; 4—Oil cooling)

增加, 其中纯 LDPE 的电导率随温度升高而上升的幅度最小, LDPE 试样的电导率最低, 当外施电场较低时, 纳米 ZnO/LDPE 和 MMT/LDPE 复合材料的电导率随外施电压的增加没有明显变化; 当外施电压持续升高时, 纳米 ZnO/LDPE 和 MMT/LDPE 复合材料的电导率开始变大。出现上述原因是由于纳米 ZnO 和 MMT 粒子的掺杂使复合材料试样内部杂质离子的质量分数增多, 由于杂质离子的势垒能级较低, 随着外加电场的增加, 复合材料试样介质内部载流子浓度增加, 导致复合材料试样的电导率增加幅度较纯 LDPE 大。

2.6 ZnO/LDPE 和 MMT/LDPE 复合材料介电特性

图 15 为 LDPE、纳米 ZnO/LDPE 复合材料和 MMT/LDPE 复合材料相对介电常数随频率的变化。可知, 纯 LDPE、纳米 ZnO/LDPE 复合材料和 MMT/LDPE 复合材料试样的相对介电常数 ϵ_r 均随着实验频率的增加而下降, 其变化规律符合介质相对介电常数的一般规律, 纳米 ZnO/LDPE 和 MMT/LDPE 复合材料与纯 LDPE 的变化规律一

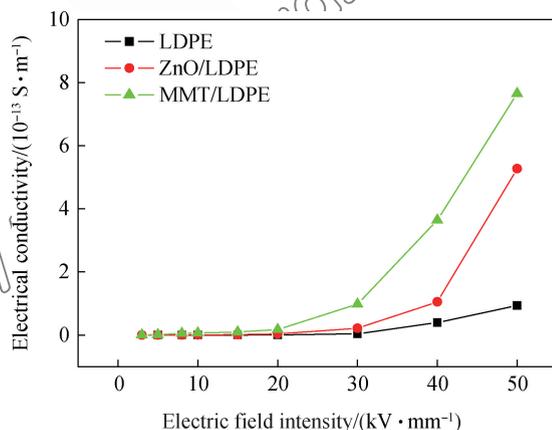


图 14 LDPE、ZnO/LDPE 和 MMT/LDPE 复合材料试样电场强度与电导率的关系

Fig. 14 Relationship between conductivity and field intensity for LDPE, ZnO/LDPE and MMT/LDPE composite samples

致, 说明极化建立过程一致, 其中纳米 ZnO/LDPE 和 MMT/LDPE 复合材料的介电常数较低, 在外施频率相对较低时, 介电常数基本维持不变, 当实验频率增加时, 介电常数逐渐降低, 因为纳米粒子

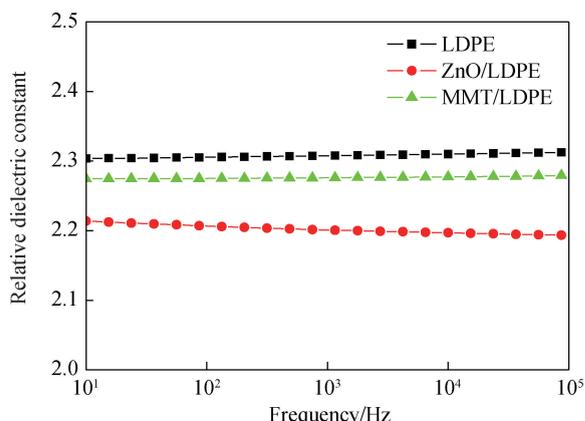


图 15 LDPE、ZnO/LDPE 和 MMT/LDPE 复合材料试样相对介电常数随频率的变化

Fig. 15 Frequency dependences of relative permittivity of LDPE, ZnO/LDPE and MMT/LDPE composite samples

的添加在聚合物基体中形成界面结构, 有效抑制聚乙烯大分子链的运动, 其极化建立过程受到较大的阻碍, 所以介电常数较低。相对常数方程如下:

$$\epsilon_r = \epsilon_\infty \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (3)$$

式中: ω 为角频率; τ 为松弛极化的松弛时间; ϵ_s 为介质的静态相对介电常数; ϵ_∞ 为介质的光频相对介电常数; 在低频区时 $\omega\tau \ll 1$, 无论是瞬时极化还是松弛极化均能及时建立 $\epsilon_r \rightarrow \epsilon_s$ 。随着频率的增加, 外施电场的周期可以和松弛时间相比拟, 当 $\omega\tau \rightarrow 1$ 时, 聚乙烯大分子链取向逐渐跟不上电场的变化, 需要较长时间建立松弛极化, 对介电常数的贡献较小, 致使 ϵ_r 有所下降。当随着频率的继续增加, 偶极极化会跟不上频率的变化, 介质的极化主要由位移极化所贡献, 此时相对介电常数将会下降至一个较稳定值。

通过无机纳米 ZnO 和 MMT 粒子与聚合物大分子链段分布状态图, 进一步阐述经表面修饰的纳米粒子掺杂对聚合物介电常数的影响, 如图 16 所示。由于纳米 ZnO 和 MMT 粒子的添加, 在 LDPE 大分子链段的运动中起到物理交联点的作用, 发挥

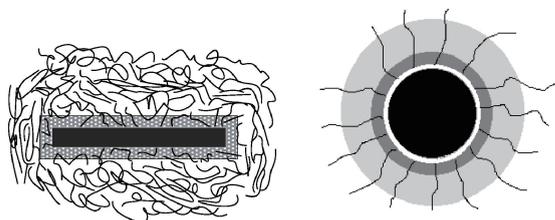


图 16 纳米 ZnO 和 MMT 粒子与聚合物大分子链段分布状态
Fig. 16 Illustration of the polymer chains around nano ZnO and MMT particles

纳米粒子小尺寸效应和表面效应, 同时由于有机化处理的纳米粒子掺杂引入更多的界面作用区, 其与聚合物之间形成较为牢固的化学键结构, 使聚合物复合材料的结构更加紧密, 纳米粒子掺杂可有效限制聚合物大分子链段的运动, 因此纳米 ZnO/LDPE 和 MMT/LDPE 复合材料的介电常数 ϵ_r 低于纯 LDPE。

图 17 为掺杂无机粒子质量分数为 3wt% 时的纳米 ZnO/LDPE 复合材料、MMT/LDPE 复合材料和纯 LDPE 试样的介质损耗角正切值随频率的变化情况。可知, 纯 LDPE、纳米 ZnO/LDPE 复合材料和 MMT/LDPE 复合材料的损耗角正切值总体趋势相同, 随着频率的增大, 损耗因数均缓慢下降, 纯 LDPE 的介质损耗角正切值最小, 出现这种变化的原因是在低频区 $\omega\tau \leq 1$ 时, 纳米 ZnO/LDPE 和 MMT/LDPE 复合材料单位体积的介质损耗与恒定电场下相近, 全由电导损耗所贡献。此时损耗与频率成反比例关系。当 ω 值趋近于零时, 损耗角正切值趋于无穷大; 纳米 ZnO/LDPE 和 MMT/LDPE 复合材料损耗角正切值均大于纯 LDPE, 原因可能是由于纳米粒子的添加引入较多的界面结构, 介质内部存在较多深陷阱, 在外加电场的作用下, 纳米 ZnO/LDPE 和 MMT/LDPE 复合材料发生界面极化而形成宏观偶极矩, 导致纳米复合材料的损耗角正切值较纯 LDPE 有所提高。

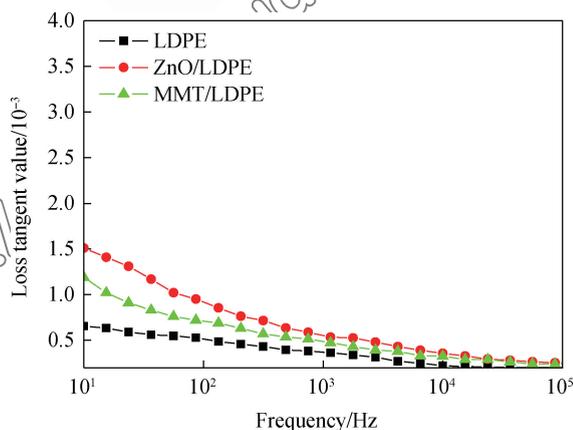


图 17 LDPE、ZnO/LDPE 和 MMT/LDPE 复合材料试样介质损耗角正切随频率的变化

Fig. 17 Frequency dependences of dissipation factor of LDPE, ZnO/LDPE and MMT/LDPE composite samples

3 结论

(1) 经表面修饰的纳米 ZnO 和蒙脱土 (MMT) 粒子在低密度聚乙烯 (LDPE) 中具有更好的分散

性,且无机纳米复合材料具有更快的结晶速率和更高的结晶度。当添加纳米 ZnO 和 MMT 的质量分数均为 3wt% 时,复合材料试样中结晶尺寸明显减小且排列紧密,非结晶区结构增加,界面结构较完善,其中纳米 ZnO/LDPE 复合材料较为明显。

(2) LDPE 的吸收峰出现在 52℃ 左右,而 ZnO/LDPE 和 MMT/LDPE 试样的吸收峰则分别移向较高温 60℃ 和 72℃ 左右,且峰的面积增大,说明无机粒子的掺杂使纳米 ZnO/LDPE 和 MMT/LDPE 复合材料的陷阱密度和陷阱深度均有所增加。

(3) 经油冷却试样的纳米 ZnO/LDPE 和 MMT/LDPE 试样击穿场强值最大,较空气自然冷却的分别高 13.6% 和 14.4%,其中经油冷却的纳米 ZnO/LDPE 复合材料较 MMT/LDPE 试样的击穿场强高约 0.68%。当掺杂纳米粒子质量分数为 3wt% 时,纳米 ZnO/LDPE 和 MMT/LDPE 复合材料击穿场强出现最大值,分别比纯 LDPE 的高 11% 和 10.3%,其中掺杂纳米 ZnO 粒子可更有效地提高聚乙烯的击穿场强。

(4) 在外施电场的作用下,纳米 ZnO/LDPE 和 MMT/LDPE 复合材料电导率均高于纯 LDPE;通过纳米 ZnO 和 MMT 粒子与聚合物大分子链段分布状态图进行分析可知,由于纳米粒子掺杂与聚合物形成更牢固的界面结构,有效限制聚合物大分子链段的运动,因此纳米 ZnO/LDPE 和 MMT/LDPE 复合材料的介电常数低于纯 LDPE,同时由于复合材料在外电场作用下发生界面极化而形成宏观偶极矩,因此纳米 ZnO/LDPE 和 MMT/LDPE 复合材料的损耗角正切值较纯 LDPE 有所提高。

参考文献:

[1] 姚良忠,吴婧,王志冰,等. 未来高压直流电网发展形态分析[J]. 中国电机工程学报, 2014, 34(34): 6007-6020.
YAO L Z, WU J, WANG Z B, et al. Pattern analysis of future HVDC grid development[J]. Proceedings of the CSEE, 2014, 34(34): 6007-6020 (in Chinese).

[2] 汤广福,庞辉,贺之渊. 先进交直流输电技术在中国的发展与应用[J]. 中国电机工程学报, 2016, 36(7): 1760-1771.
TANG G F, PANG H, HE Z Y. R&D and application of advanced power transmission technology in China[J]. Proceedings of the CSEE, 2016, 36(7): 1760-1771 (in Chinese).

[3] 程羽佳,周雪冬,成如如,等. 冷却方式对 MMT/LDPE 介电性能的影响[J]. 无机材料学报, 2015, 30(12): 1295-1302.

CHENG Y J, ZHOU X D, CHENG R R, et al. Effects of cooling methods on dielectric properties of MMT/LDPE[J]. Journal of Inorganic Materials, 2015, 30(12): 1295-1302 (in Chinese).

[4] 刘文辉,吴建东,王俏华,等. 纳米添加物的粒径对聚合物纳米复合电介质中空间电荷行为的影响[J]. 中国电机工程学报, 2009, 29(s1): 61-66.
LIU W H, WU J D, WANG Q H, et al. Effect of nano additive size on the space charge behaviour in nanocomposite polymer material[J]. Proceedings of the CSEE, 2009, 29(s1): 61-66 (in Chinese).

[5] KANEKO K, SEMI H, MIZUTANI T, et al. Charge transport and space charge formation in low density polyethylene [C]//Proceedings of the 6th International Conference on Properties and Applications of Dielectric Materials. Xi'an: IEEE, 2000: 71-74.

[6] 吴振升,叶青,周远翔,等. 表面修饰纳米 SiO₂/XLPE 的电导电流和空间电荷特性[J]. 高电压技术, 2014, 40(10): 3268-3275.
WU Z S, YE Q, ZHOU Y X, et al. Conduction current and space charge characteristics of SiO₂/XLPE nanocomposites with nanoparticle surface modification[J]. High Voltage Engineering, 2014, 40(10): 3268-3275 (in Chinese).

[7] KLEIN R J, BARBER P, CHANCE W M, et al. Covalently modified organic nanoplatelets and their use in polymer film capacitors with high dielectric breakdown and wide temperature operation [J]. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 2012, 19(4): 1234-1238.

[8] LEE T H, PARK J H, KIM D U, et al. Thermal properties and temperature distribution of epoxy composite with micro and nano AlN for molded transformer[C]//2013 IEEE International Conference on Solid Dielectrics. Bologna: IEEE, 2013: 927-930.

[9] 迟晓红,高俊国,郑杰,等. 聚丙烯中电树枝生长机理研究[J]. 物理学报, 2014, 63(17): 177701.
CHI X H, GAO J G, ZHENG J, et al. The mechanism of electrical treeing propagation in polypropylene[J]. Acta Physica Sinica, 2014, 63(17): 177701 (in Chinese).

[10] SETHI G, FURMAN E, KOCH B, et al. Influence of impedance contrast on field distribution and tree growth in laminate dielectrics [J]. Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering, 2014, 22(2): 025024.

[11] CHI X H, GAO J G, GUO J H, et al. Research on interface modification and electrical tree of PE/MMT composites[C]//2013 Annual Report Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena. Shenzhen: IEEE, 2013: 527-530.

[12] 田付强. 聚乙烯基无机纳米复合电介质的陷阱特性与电性能研究[D]. 北京: 北京交通大学, 2012.
TIAN F Q. Investigation on the trap characteristics and electrical properties of polyethylene based nanocomposite[D].

- Beijing: Beijing Jiaotong University, 2012 (in Chinese).
- [13] 程羽佳, 张晓虹, 郭宁, 等. 纳米 ZnO/LDPE 复合材料介电特性[J]. 复合材料学报, 2015, 32(10): 1351-1360.
CHENG Y J, ZHANG X H, GUO N, et al. Dielectric properties of nano ZnO/low density polyethylene composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2015, 32(10): 1351-1360 (in Chinese).
- [14] 屠德民, 王新生, 刘付德, 等. 聚合物击穿的陷阱理论及其在聚丙烯上的验证[J]. 电工技术学报, 1993(3): 47-51.
TU D M, WANG X S, LIU F D, et al. The trap theory of breakdown in polymer and its verification in polypropylene [J]. Transactions of China Electrotechnical Society, 1993 (3): 47-51 (in Chinese).
- [15] 李剑, 沈健, 杨丽君, 等. 冷却介质对低密度聚乙烯空间电荷输运特性的影响[J]. 高电压技术, 2010, 36(11): 2629-2633.
LI J, SHEN J, YANG L J, et al. Influence of cooling medium on space charge transport property of LDPE[J]. High Voltage Engineering, 2010, 36(11): 2629-2633 (in Chinese).
- [16] FABIANI D, MONTANARI G C, PALMIERI F, et al. The effect of temperature on space charge behavior of epoxy resins containing both micro and nano sized filler[C]//2011 Annual Report Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena. Cancun: IEEE, 2011: 648-651.
- [17] VENKATESULU B, THOMAS M J. Corona aging studies on silicone rubber nanocomposites[J]. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 2010, 17(2): 625-634.
- [18] 崔小明, 陈天舒. 纳米氧化锌的制备及表面改性技术进展[J]. 橡胶科技市场, 2010(13): 9-14.
CUI X M, CHEN T S. Preparation and surface modification of nanometer zinc oxide are reviewed[J]. China Rubber Science and Technology Market, 2010(13): 9-14 (in Chinese).
- [19] 陈际帆, 周少奇. 表面活性剂和硅烷偶联剂有机复合改性蒙脱土的制备及性能表征[J]. 应用化工, 2009, 38(6): 827-831.
CHEN J F, ZHOU S Q. Preparation and characterization of organically compounding modified montmorillonite with surfactant and silane coupling agent[J]. Applied Chemical Industry, 2009, 38(6): 827-831 (in Chinese).
- [20] 朱诚身. 聚合物结构分析[M]. 北京: 科学出版社, 2004.
ZHU C S. Structural analysis of polymer[M]. Beijing: China Science Publishing & Media Ltd., 2004 (in Chinese).
- [21] TAKEDA T, SUZUKI H, OKAMOTO T. Correlation between space charge distribution under DC voltage and dielectric breakdown properties in XLPE under impulse voltage superposed onto DC voltage[C]//2001 International Symposium on Electrical Insulating Materials. Himeji: IEEE, 2001: 493-496.
- [22] 王金锋, 郑晓泉, 柳立为, 等. LDPE 结晶形态对水树枝老化特性的影响[J]. 高电压技术, 2010, 36(3): 678-684.
WANG J F, ZHENG X Q, LIU L W, et al. Influence of crystalline morphology on water treeing in LDPE[J]. High Voltage Engineering, 2010, 36(3): 678-684 (in Chinese).
- [23] IEDA M, MIZUTANI T, SUZUOKI Y. TSC and TL studies of carrier trapping in insulating polymers[J]. Memoirs of the Faculty of Engineering in Nagoya University in Japan, 1980, 32(2): 173-219.
- [24] LEI Q Q, WANG X, FAN Y. A new method of auto-separating thermally stimulated current [J]. Journal of Applied Physics, 1992, 72(9): 4254-4257.
- [25] LEI Q Q, TIAN F Q, YANG C, et al. Modified isothermal discharge current theory and its application in the determination of trap level distribution in polyimide films[J]. Journal of Electrostatics, 2010, 68(3): 243-248.
- [26] DANIKAS M G, TANAKA T. Nanocomposite: A review of electrical treeing and breakdown[J]. IEEE Electrical Insulation Magazine, 2009, 25(4): 19-25.
- [27] GREEN G D, VAUGHAN A S. Morphology and crystallisation kinetics of polyethylene/montmorillonite nanocomposites [C]//2007 Annual Report-Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena. Vancouver: IEEE, 2007: 368-371.