



纳米粒子形貌对聚吡咯/LDPE纳米复合材料直流介电性能的影响

张城城 任兆辉 任强 赵洪

Influence of nanoparticle morphology on the direct current dielectric properties of polypyrrole/LDPE nanocomposites

ZHANG Chengcheng, REN Zhaohui, REN Qiang, ZHAO Hong

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20220809.009>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

深度混炼对纳米SiO₂/低密度聚乙烯复合材料分散性与直流电性能影响

Effect of deep mixing on dispersion and direct current electrical properties of nano SiO₂/low density polyethylene composites

复合材料学报. 2018, 35(11): 3008–3018 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20180122.001>

钛酸铜钙纳米纤维/液体硅橡胶复合介质非线性电导性能

Nonlinear conductivity of copper calcium titanate nanofibers/liquid silicone rubber composite

复合材料学报. 2019, 36(10): 2247–2258 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20181119.004>

微纳米SiO₂/低密度聚乙烯复合材料的空间电荷性能

Space charge properties of micro and nano SiO₂/low density polyethylene composites

复合材料学报. 2019, 36(11): 2541–2551 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20190401.002>

纳米TiO₂/液体硅橡胶直流电缆附件绝缘复合材料的介电性能

Dielectric properties of nano TiO₂/liquid silicone rubber composites for direct current cable accessories insulation

复合材料学报. 2019, 36(1): 104–113 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20180502.002>

纳米MgO/LDPE及SiO₂/LDPE复合介质潮气吸附机制及其对直流电导特性的影响

Moisture adsorption mechanism of nano MgO/LDPE and nano SiO₂/LDPE composite and its effect on direct current conduction properties

复合材料学报. 2018, 35(7): 1832–1840 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20171114.008>

纳米SiO₂对交联聚乙烯交/直流击穿强度和耐电树枝性能影响

Effects of nano SiO₂ on AC/DC breakdown strength and electrical treeing resistance of cross-linked polyethylene

复合材料学报. 2019, 36(9): 2031–2041 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20181226.001>



扫码关注微信公众号，获得更多资讯信息

DOI: 10.13801/j.cnki.fhclxb.20220809.009

纳米粒子形貌对聚吡咯/LDPE 纳米复合材料直流介电性能的影响



分享本文

张城城*, 任兆辉, 任强, 赵洪

(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: 为了研究不同微观形貌的纳米导电粒子对低密度聚乙烯(LDPE)直流介电性能的影响, 本文采用软模板法制备了直径约 100 nm 的聚吡咯(PPy)纳米球和纳米线, 并将其与 LDPE 熔融共混制备得到了 PPy/LDPE 纳米复合材料。利用扫描电子显微镜(SEM)观察了 PPy 纳米粒子的微观形貌及其在 PPy/LDPE 纳米复合材料中的分散结构, 并测试了复合材料的结晶度、空间电荷分布、介电谱、不同温度下的直流电导电流及直流击穿强度等介电性能。结果表明: PPy 纳米粒子的加入可以提高 LDPE 的结晶度, 抑制 LDPE 中空间电荷的累积, 降低其相对介电常数、直流电导电流和直流击穿强度, 其中 PPy 纳米球的加入可在不同温度下使 LDPE 直流电导电流降低 1 个数量级以上, 而对其直流击穿强度的影响较小, 并且在较高温度下可将 LDPE 的直流击穿强度提升 4.4%。PPy 纳米球对 LDPE 绝缘材料直流介电性能的改善效果要优于 PPy 纳米线。

关键词: 聚吡咯; 纳米复合材料; LDPE; 空间电荷; 电导电流; 击穿强度

中图分类号: TB332 文献标志码: A 文章编号: 1000-3851(2023)05-2598-11

Influence of nanoparticle morphology on the direct current dielectric properties of polypyrrole/LDPE nanocomposites

ZHANG Chengcheng*, REN Zhaohui, REN Qiang, ZHAO Hong

(Key Laboratory of Engineering Dielectrics and Its Application, Ministry of Education, Harbin University of Science and Technology, Harbin 150080, China)

Abstract: In order to study the effect of nano conductive particles with different microscopic morphologies on the direct current (DC) dielectric properties of low-density polyethylene (LDPE), polypyrrole (PPy) nanospheres and nanowires with a diameter of about 100 nm were prepared by soft template method, and melt blended with LDPE to obtain PPy/LDPE nanocomposites. The microscopic morphology of PPy nanoparticles and their dispersion structure in PPy/LDPE nanocomposites were observed by scanning electron microscopy (SEM). The crystallinity, space charge distribution, dielectric spectrum, and DC conductive current and DC breakdown strength of the composites at different temperatures were tested. The results show that the addition of PPy nanoparticles can improve the crystallinity of LDPE, inhibit the accumulation of space charges in LDPE and reduce the relative dielectric constant, DC conductive current and DC breakdown strength. The addition of PPy nanospheres can reduce the DC conductive current of LDPE by more than one order of magnitude at different temperatures, but has little effect on its DC breakdown strength, and can increase the DC breakdown strength of LDPE by 4.4% at a higher temperature. The improvement effect of PPy nanospheres on DC dielectric properties of LDPE insulation materials is better than that of PPy nanowires.

Keywords: polypyrrole; nanocomposites; LDPE; space charge; conductive current; breakdown strength

收稿日期: 2022-05-24; 修回日期: 2022-07-07; 录用日期: 2022-07-28; 网络首发时间: 2022-08-09 15:59:40

网络首发地址: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20220809.009>

基金项目: 国家自然科学基金(51707049); 黑龙江省普通本科高等学校青年创新人才培养计划(UNPYSCT-2016027)

National Natural Science Foundation of China (51707049); University Nursing Program for Young Scholars with Creative Talents in Heilongjiang Province (UNPYSCT-2016027)

通信作者: 张城城, 博士, 副教授, 硕士生导师, 研究方向为聚合物绝缘材料改性及其介电性能研究 E-mail: czzh0111@126.com

引用格式: 张城城, 任兆辉, 任强, 等. 纳米粒子形貌对聚吡咯/LDPE 纳米复合材料直流介电性能的影响 [J]. 复合材料学报, 2023, 40(5): 2598-2608.

ZHANG Chengcheng, REN Zhaohui, REN Qiang, et al. Influence of nanoparticle morphology on the direct current dielectric properties of polypyrrole/LDPE nanocomposites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2023, 40(5): 2598-2608(in Chinese).

聚乙烯(PE)绝缘电缆具有介质损耗因数小、绝缘强度高、防酸、防盐雾及良好的抗腐蚀性能，并且在成本上 PE 电缆有着制造工艺简单、安装铺设较容易、不受落差限制等优点而广泛应用于电气绝缘领域^[1-4]。但在直流电场下，通过电极注入和抗氧化剂等添加剂及杂质的解离等作用，导致 PE 绝缘材料中形成空间电荷积聚，进一步引发局部电场扭曲，从而影响 PE 的直流介电性能，限制其在直流电缆中的应用^[5-6]。

目前，面向高压直流电缆绝缘应用的聚烯烃改性方法主要包括共混、纳米掺杂和接枝等^[7]。其中纳米粒子由于具有量子尺寸效应和比表面积大^[8]等特点使纳米掺杂改性一直是绝缘材料领域的研究热点，从已有研究中可以发现，在聚合物材料中添加纳米粒子进行纳米掺杂改性可以有效地改善绝缘材料性能。在 PE 中掺杂少量的 MgO、SiO₂ 等纳米粒子可以有效地提高其介电性能。Murakami 等^[9]发现纳米 MgO 的加入可以提高低密度聚乙烯(LDPE)的电阻率，抑制高电场下空间电荷的注入和迁移，提高直流击穿强度。Takada 等^[10]提出了 MgO/LDPE 纳米复合材料的深陷阱模型。Smith 等^[11]测试了 SiO₂/交联聚乙烯(XLPE) 纳米复合材料的空间电荷分布，发现纳米 SiO₂ 的加入可以抑制空间电荷的注入，并且纳米复合材料的空间电荷注入阈值场强显著增大。对于以上结果，目前研究人员认为将纳米粒子均匀掺杂进 PE 绝缘材料基体中，会引入大量填料与基体的界面区，可形成大量的深陷阱并捕获移动的载流子，从而降低载流子密度和迁移率，抑制空间电荷的积累并改善电场均匀程度，从而达到提高绝缘材料介电性能的目的。同时，研究人员研究了不同形貌的纳米粒子对改性 PE 介电性能的影响。层状结构的纳米蒙脱土(MMT) 的加入可以在一定程度上抑制 LDPE 中空间电荷的积聚，并且短路时，复合材料中的电荷释放较快^[12]。添加 0.01% 氧化石墨烯(GO) 微片可明显降低 LDPE 的相对介电常数、直流电导率，抑制空间电荷积聚和电场畸变，从而提高其直流击穿强度^[13]。朱新丰等^[14]采用有限元法研究了填料形貌对无机/有机介电复合材料介电性能的影响。然而，同一物质不同形貌的纳米粒子对改性 PE 介电性能的影响研究较少。因此，本文针对这点展开研究。

近年来，由于聚吡咯(PPy)、聚苯胺(PANI) 等导电聚合物具有密度低、结构可控及良好的导电性能等优点，受到研究人员的广泛关注并尝试

应用于绝缘材料领域^[15-17]。不同形貌的纳米导电聚合物如 PPy 纳米碗、PANI 纳米纤维等，通过掺杂有效地改善了 PE 的直流介电性能^[18-19]。因此，本文采用软模板法，通过改变模板剂制备了 PPy 纳米球、纳米线两种形貌的 PPy 纳米粒子，并将其添加到 LDPE 中制备了 PPy/LDPE 纳米复合材料。应用扫描电子显微镜观察了 PPy 纳米粒子的微观形貌及其在 PPy/LDPE 纳米复合材料中的分散结构，通过系统的测试对比研究了不同微观形貌 PPy 纳米粒子对 LDPE 空间电荷分布、介电谱、直流电导电流及直流击穿强度的影响，并探讨了其机制。

1 实验材料及方法

1.1 原材料

低密度聚乙烯(LDPE)，型号为 LD200 GH，密度 0.922 g/cm³，熔体流动速率 0.2 g/min，中石化北京燕山分公司；吡咯单体(Py)，Aladdin；三氯化铁(FeCl₃·6H₂O)，天津市天力化学试剂有限公司；甲基橙，天津市光复精细化工研究所；十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)，天津大茂化学试剂厂；无水乙醇，天津市富宇精细化工有限公司；去离子水。

1.2 试样制备

称取 0.195 g 甲基橙加入 40 mL 去离子水中，磁力搅拌，待甲基橙完全溶解后加入 0.972 g FeCl₃·6H₂O，继续搅拌至出现砖红色的沉淀，加入 420 μL 吡咯单体，溶液逐渐变为黑色，室温下磁力搅拌 24 h，离心分离，用去离子水和乙醇离心洗涤，直至溶液呈中性，将离心产物放入 50°C 真空烘箱中干燥 24 h 后得到黑色的 PPy 纳米线(PPy(W)) 粉末。

称取 0.324 g FeCl₃·6H₂O 溶解到 40 mL 去离子水中，然后加入 0.058 g CTAB，溶解后加入 140 μL 吡咯单体，室温下磁力搅拌 24 h，离心分离，洗涤，干燥后得到黑色的 PPy 纳米球(PPy(S)) 粉末。

称取一定量的 PPy 纳米粒子粉末加入到乙醇溶液中，超声处理 30 min，使 PPy 纳米粒子均匀地分散在乙醇中。在 110°C 的双辊开炼机(KL-157/345，哈尔滨哈普电气技术有限责任公司)中添加 40 g LDPE，待 LDPE 熔融后，分数次添加分散均匀的含 0.2 g PPy 纳米粒子的乙醇共混溶液，熔融共混约 30 min，待乙醇完全挥发后得到 PPy(S) 和 PPy(W) 与 LDPE 质量比为 0.5/100 的 PPy/LDPE 纳米复合材料，并分别记为 PPy(S)/LDPE 和 PPy(W)/LDPE，其复合材料命名如表 1 所示。

表 1 低密度聚乙烯(LDPE)及聚吡咯(PPy)/LDPE 纳米复合材料的命名

Table 1 Nomenclature of low-density polyethylene (LDPE) and polypyrrole (PPy)/LDPE nanocomposites

Material	LDPE content/wt%	PPy(S) content/wt%	PPy(W) content/wt%
LDPE	100	0	0
PPy(S)/LDPE	100	0.5	0
PPy(W)/LDPE	100	0	0.5

Notes: PPy(S)—Polypyrrole nanospheres; PPy(W)—Polypyrrole nanowires.

1.3 测试与表征

1.3.1 SEM 分析

采用扫描电子显微镜(SEM, SU8020, 日本 Hitachi 公司)对 PPy 纳米粒子形貌及纳米粒子在 PPy/LDPE 纳米复合材料中的分散性进行表征。将厚度约为 1 mm 的纳米复合材料试样在液氮中脆断，并对试样断裂面进行喷金处理，在扫描电子显微镜下观察试样断裂面的微观形貌。

1.3.2 FTIR 光谱分析

采用傅里叶变换红外(FTIR)光谱仪(FTIR-6100, 日本 JASCO 公司)对 PPy 纳米粒子、LDPE 及 PPy/LDPE 纳米复合材料进行结构及官能团分析。PPy 纳米粒子采用 KBr 压片，纳米粒子含量为 0.5wt%~1.0wt%。

1.3.3 DSC 分析

采用差示扫描量热仪(DSC, DSC-1, 瑞士梅特勒-托利多公司)分析 PPy 纳米粒子对 LDPE 熔融及结晶过程的影响。在 (50 ± 5) mL/min 高纯氮气保护下，以 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升温速率将试样从室温升至 150°C ，恒温 2 min，以消除材料热历史，然后以同样的速率降温至室温，得到结晶曲线，最后再次升温至 150°C 得到熔融曲线。

1.3.4 空间电荷分布测试

采用电声脉冲法(PEA)测试 LDPE 和 PPy/LDPE 纳米复合材料加压极化和短路退极化过程的空间电荷分布^[20]。选取厚度约为 300 μm 的试样，在室温下将试样置于 -40 kV/mm 电场中进行 40 min 加压测试，然后进行 30 min 短路测试。分别记录加压时间为 60 s、600 s、1 200 s、1 800 s 及 2 400 s 与短路时间为 3 s、60 s 及 1 800 s 时的空间电荷分布。

1.3.5 介电谱测试

采用宽频介电电阻抗谱仪(Concept 40, 德国 Novocontrol 公司)测试 LDPE 和 PPy/LDPE 纳米复合材料的相对介电常数和介质损耗因数。测试频率范围为 $10^2\text{--}10^6\text{ Hz}$ ，试样厚度约为 200 μm ，测

试前采用真空镀膜机在试样两侧蒸镀直径为 20 mm 的圆形铝电极。

1.3.6 电导率和电导电流测试

采用四探针法测试 PPy 纳米粒子的电导率。将一定量的 PPy 纳米粒子粉末装入样品槽内，在一定压力下，使用高精度电阻率测试仪(FM100GH, 中国 YAOS)测量其电导率。采用三电极系统测试 LDPE 和 PPy/LDPE 纳米复合材料在不同温度、不同场强下的电导电流，测试系统包括高压极、测试极和保护极三部分电极及高压直流电源(HB-Z103-2AC, 天津市恒博高压电源厂)和皮安表(EST122, 北京亿艾迪科技有限公司)。测试前在厚度约为 200 μm 的试样两侧蒸镀铝电极，一侧为直径 74 mm 的高压极，另一侧为直径 50 mm 的测试极和保护间隙为 2 mm、外直径 74 mm 的保护极。采用逐级升压的方式分别测试 30°C 、 50°C 及 70°C 下试样的直流电导电流。

1.3.7 直流击穿特性测试

采用柱状二电极系统测试 LDPE 和 PPy/LDPE 纳米复合材料的直流击穿强度。为避免测试过程中发生沿面闪络，将试样和电极浸入硅油中。选取厚度约为 100 μm 的圆形试样，测试过程中以 600 V/s 的速度匀速升压直至试样击穿失效。分别在 30°C 、 50°C 及 70°C 下对每种材料测试 25 个试样，并采用双参数 Weibull 分布对击穿数据进行统计。

2 结果与讨论

2.1 PPy、LDPE 和 PPy/LDPE 纳米复合材料的微观结构

图 1 是两种 PPy 纳米粒子的扫描电镜图像。可以看出明显的球形和线形 PPy 纳米结构，且结构均一，PPy(S) 的直径约 100 nm，PPy(W) 直径约 100 nm，长度大于 1 μm ，长径比大于 10。

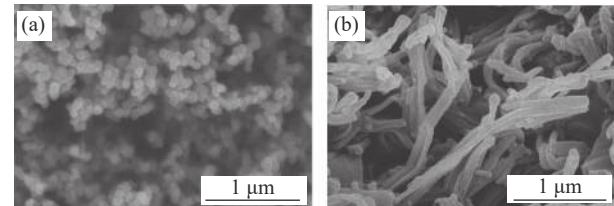


图 1 聚吡咯纳米球(PPy(S))(a)和聚吡咯纳米线(PPy(W))(b)的 SEM 图像

Fig. 1 SEM images of polypyrrole nanospheres (PPy(S)) (a) and polypyrrole nanowires (PPy(W)) (b)

图 2 为 LDPE 和 PPy/LDPE 纳米复合材料的冷冻断裂面扫描电镜图像。可以看到 PPy 纳米粒子

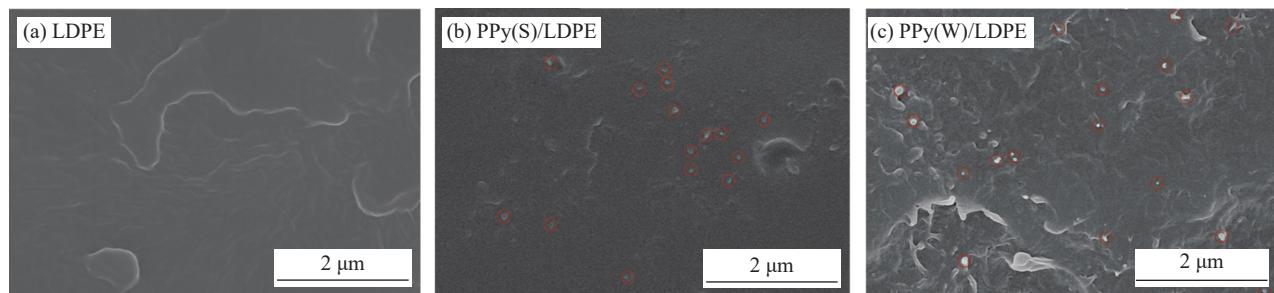


图 2 LDPE 和 PPy/LDPE 纳米复合材料的 SEM 图像

Fig. 2 SEM images of LDPE and PPy/LDPE nanocomposites

在 LDPE 中表现出良好的分散性。

图 3 为 PPy 纳米粒子、LDPE 及 PPy/LDPE 纳米复合材料的红外光谱图，从 LDPE 和 PPy/LDPE 红外光谱中可以看到 LDPE 的 3 个强特征吸收峰，在大约 2900 cm^{-1} 处的吸收峰较宽，这是由 $-\text{CH}_2-$ 的对称和反对称伸缩振动产生的， 1458 cm^{-1} 处的吸收峰是由 $-\text{CH}_2-$ 的弯曲振动产生的， 719 cm^{-1} 处的吸收峰是由 $-\text{CH}_2-$ 的摇摆振动产生的^[21]。将 PPy 纳米粒子掺杂到 LDPE 后，在约 1554 cm^{-1} 、 1178 cm^{-1} 、 1045 cm^{-1} 及 910 cm^{-1} 处出现了新的吸收峰， 1554 cm^{-1} 、 1045 cm^{-1} 处的吸收峰分别对应于 PPy 的吡咯环的反对称伸缩振动及 C—H 键的变形振动，在 1178 cm^{-1} 和 910 cm^{-1} 处的吸收峰表明 PPy 处于掺杂质^[22-24]。

2.2 LDPE 和 PPy/LDPE 纳米复合材料的结晶特性

图 4 为 LDPE 和 PPy/LDPE 纳米复合材料 DSC 曲线。通过 DSC 曲线和下式计算出试样的结晶度 W_c ^[25]。

$$\Delta H_m = 60 \int_{T_i}^{T_f} \frac{Q_H(T)}{B} dT \quad (1)$$

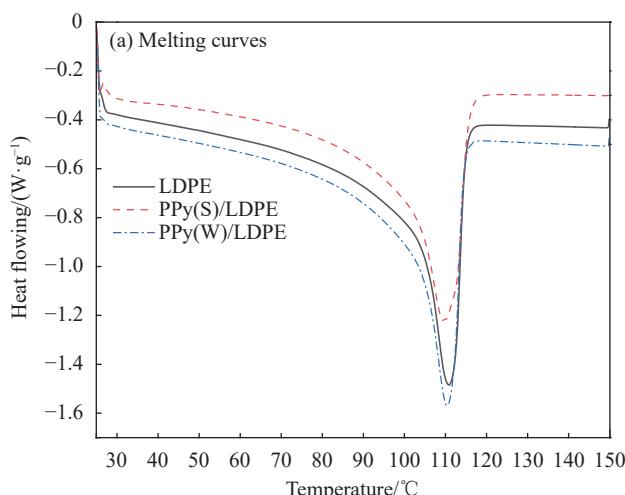


图 4 LDPE 和 PPy/LDPE 纳米复合材料的 DSC 曲线

Fig. 4 DSC curves of LDPE and PPy/LDPE nanocomposites

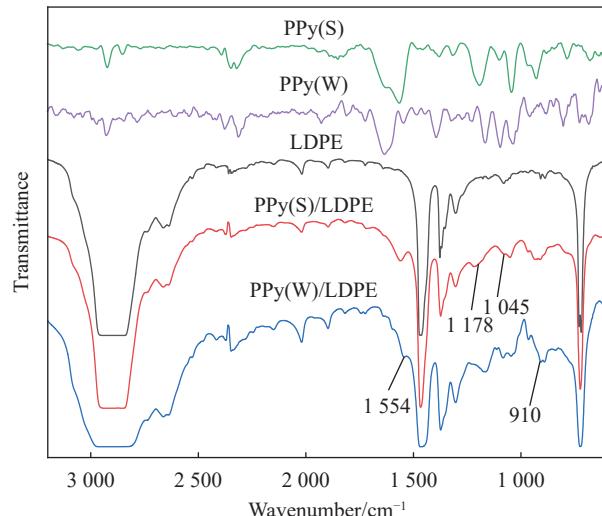
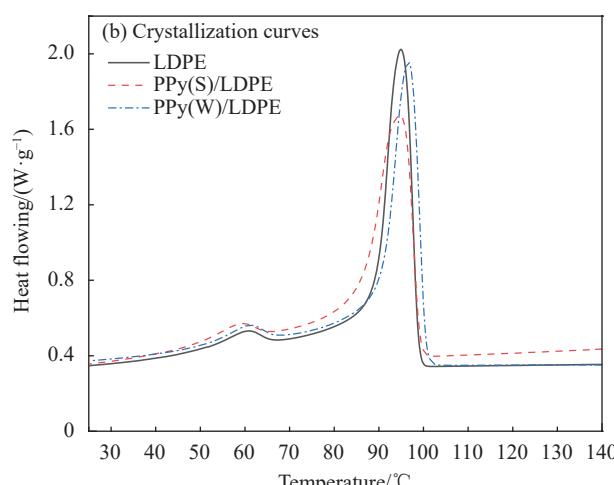


图 3 PPy 纳米粒子、LDPE 和 PPy/LDPE 纳米复合材料红外光谱

Fig. 3 FTIR spectra of PPy nanoparticles, LDPE and PPy/LDPE nanocomposites

式中： ΔH_m 为材料的熔融热焓 (J/g)； T_i 是熔融峰的起始温度； T_f 是熔融峰的终止温度； $Q_H(T)$ 是差示加热速率 (W/g)； B 是升降温速率 (°C/min)，



本文中 B 设定为 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 。

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

式中: W_c 为结晶度; ω 为 PPy 在 LDPE 中的质量分数; ΔH_0 为 LDPE 完全结晶时的熔融热焓, 本文取 $\Delta H_0=293.6 \text{ J/g}$ 。

表 2 为 LDPE 和 PPy/LDPE 纳米复合材料 DSC 测试结果, 与 LDPE 相比, PPy 纳米粒子的加入会增大 LDPE 的结晶度, 其中 PPy(S)/LDPE 的结晶度增加的幅度较大, 较 LDPE 提高了约 13.66%。其原因可能是 PPy 纳米粒子作为填料起到成核剂的作用, 促进材料的异相成核, 使 PPy/LDPE 纳米复合材料结晶度增加, 并且相同直径及质量分数的 PPy 纳米粒子, PPy(S) 的数量较多, 异相成核作用更强, 致使 PPy(S)/LDPE 复合材料的结晶度相对增加更明显。PPy 纳米粒子的添加并未显著改变 LDPE 的结晶峰及熔融峰温度, 说明 PPy 纳米粒子的添加并未影响 LDPE 的片晶厚度。

表 2 LDPE 和 PPy/LDPE 纳米复合材料 DSC 测试结果

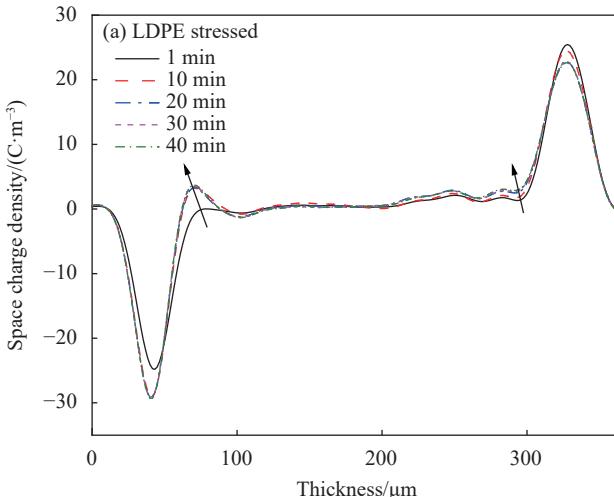
**Table 2 DSC test results of LDPE and
PPy/LDPE nanocomposites**

Sample	$W_c/\%$	$T_m/^{\circ}\text{C}$	$T_c/^{\circ}\text{C}$
LDPE	39.60	110.83	95.17
PPy(S)/LDPE	45.01	109.67	94.67
PPy(W)/LDPE	40.95	110.33	96.50

Notes: W_c —Crystallinity of the sample; T_m and T_c —Melting and crystallization peak temperature, respectively.

2.3 LDPE 和 PPy/LDPE 纳米复合材料的空间电荷分布特性

图 5 为 LDPE 在 -40 kV/mm 直流电场下加压和



短路的空间电荷分布图。可以看出, LDPE 中空间电荷积聚较严重, 在阳极附近有少量的同极性空间电荷注入; 随着极化时间的增加, 阴极附近迅速积聚了大量的异极性空间电荷并趋于稳定, 最大值约为 6.7 C/m^3 , 异极性空间电荷一般由 LDPE 试样中的杂质在直流电场作用下解离而产生^[26], 在靠近阳极侧有少量正极性空间电荷包出现。在短路过程中, 随着短路时间的增加, 试样内空间电荷量逐渐衰减。

图 6 为 PPy/LDPE 纳米复合材料在加压和短路过程中的空间电荷分布图。在 LDPE 中加入 PPy 纳米粒子后, 复合材料试样中阴极和阳极附近空间电荷积聚程度相较于 LDPE 明显降低。由图 6(a)、图 6(b) 可以看出, PPy(S)/LDPE 复合材料阴极附近积聚少量异极性电荷, 最大值仅为 2.1 C/m^3 , 在阳极附近有少量同极性空间电荷存在, 且短路时试样内部空间电荷量基本不随退极化时间的延长而减少。图 6(c)、图 6(d) 中, 在 PPy(W)/LDPE 复合材料阴极附近积聚了少量的同极性空间电荷并在退极化过程中缓慢释放, 最大电荷量值为 2.0 C/m^3 , 阳极附近几乎没有空间电荷积聚。根据以上分析可以得出, 在 LDPE 中添加 PPy 纳米粒子可以明显抑制复合材料内的空间电荷积聚, 其原因可能是在 LDPE 中加入 PPy 纳米粒子会引入大量纳米粒子与 LDPE 的界面区, 形成深陷阱, 可捕获电极注入的同极性电荷, 在电极附近形成固定的电荷层, 提高电荷注入势垒, 从而限制电荷的连续注入^[27]; 同时, 在介质内部的深陷阱可以捕获杂质电离出的异极性空间电荷,

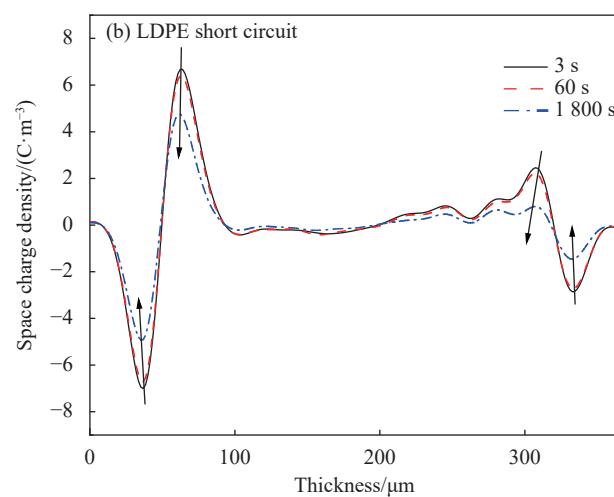


图 5 LDPE 空间电荷分布

Fig. 5 Space charge distribution of LDPE

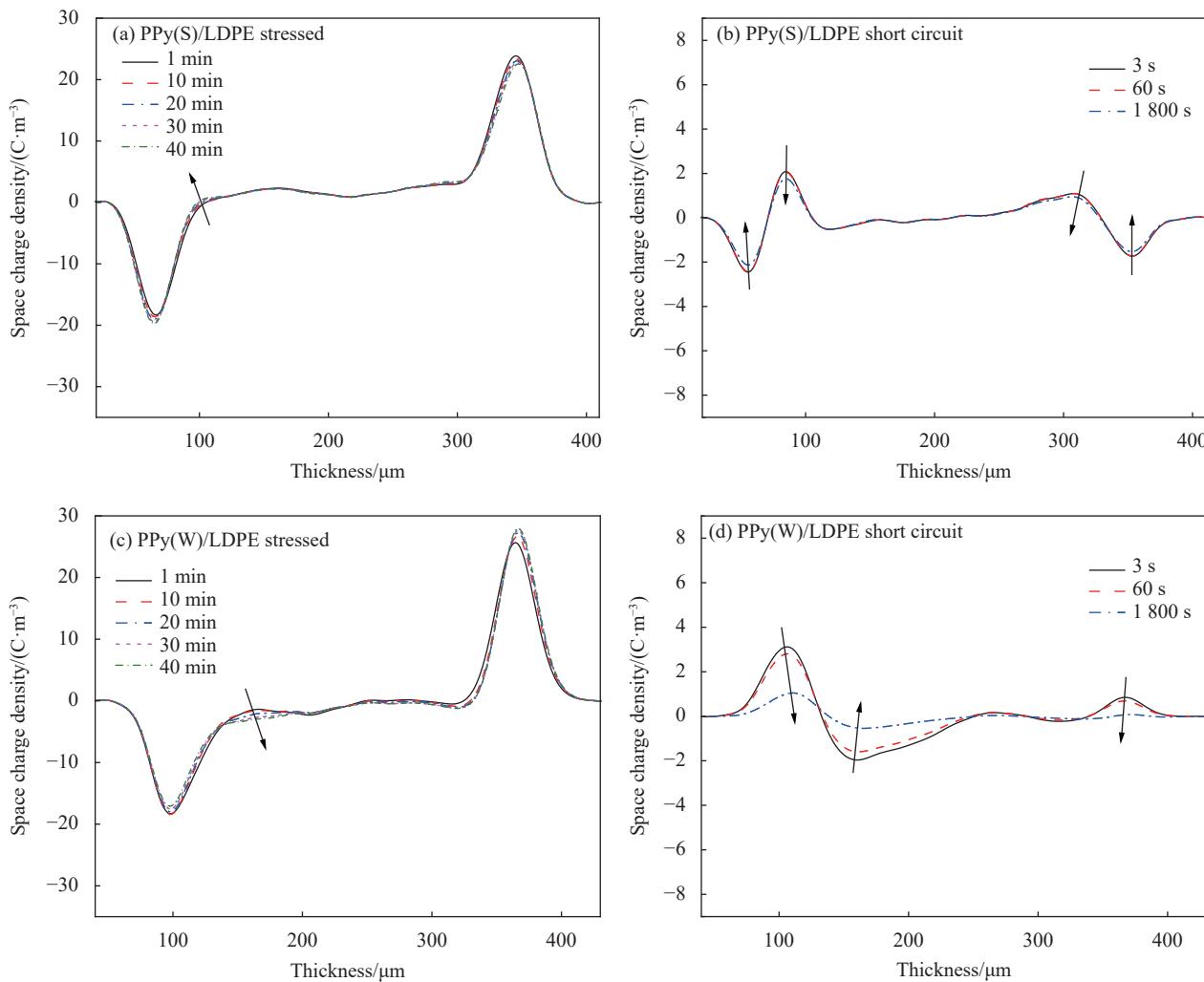


图 6 PPy/LDPE 纳米复合材料空间电荷分布

Fig. 6 Space charge distribution of PPy/LDPE nanocomposites

从而减少复合材料中空间电荷的形成^[28]。

为了进一步比较 PPy 纳米粒子形貌对 LDPE 空间电荷积累的影响，通过下式计算了短路 3 s 时刻试样内部的平均体电荷密度^[29]。

$$q(t) = \frac{1}{d_2 - d_1} \int_{d_1}^{d_2} |\rho(x, t)| dx \quad (3)$$

式中： d_1 与 d_2 分别是阴极和阳极的位置； $\rho(x, t)$ 为试样内部位置 x 和短路时间 t 处的空间电荷密度(忽略电极界面处的感应电荷)。

图 7 比较了 LDPE 和不同形貌 PPy 纳米粒子/LDPE 复合材料短路 3 s 时试样内部的平均体电荷密度。可以看出，PPy 纳米粒子的加入可明显降低复合材料中积聚的空间电荷量，并且 PPy(S) 抑制空间电荷积聚的效果略优于 PPy(W)。

2.4 LDPE 和 PPy/LDPE 纳米复合材料的电导特性

图 8 是 PPy(S) 和 PPy(W) 电导率数据图，可以

看出在不同压力下 PPy(W) 的电导率皆大于 PPy(S) 的，约为 PPy(S) 的 2.5~4 倍，但都在同一数量级之内。

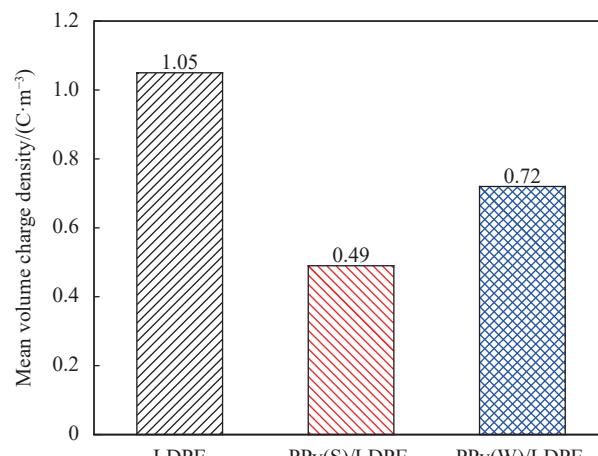


图 7 LDPE 和 PPy/LDPE 纳米复合材料短路 3 s 时平均体电荷密度

Fig. 7 Mean volume charge density of LDPE and PPy/LDPE nanocomposites during short circuit at 3 s

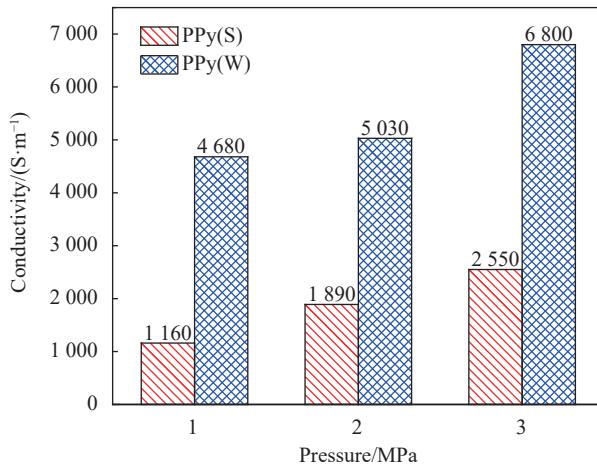


图 8 PPy(S) 和 PPy(W) 的电导率

Fig. 8 Conductivity of PPy(S) and PPy(W)

图 9 是 LDPE 和 PPy/LDPE 纳米复合材料在不同测试温度下电导电流密度随电场强度变化的曲线。在测试温度范围内, PPy/LDPE 纳米复合材料的电导电流相对于 LDPE 均有一定程度地降低。其原因可能是在 PPy/LDPE 纳米复合材料中形成的深陷阱可捕获和散射参与导电的电荷载流子, 从而降低电荷载流子浓度和电荷迁移率, 降低 LDPE 的电导电流。随着测试温度的升高, LDPE 和 PPy/LDPE 纳米复合材料的电导电流皆增大。测试温度升高, 电极场助热电子发射能力增强, 电极注入的电荷载流子数增加, 导致能够参与导电的载流子数量增多, 同时电荷载流子的迁移率增加, 电导电流也会随之上升。其中, 在整个测试温度和电场强度范围内, PPy(S)/LDPE 复合材料的电导电流均低于 LDPE 1 个数量级以上, 较 PPy(W)/LDPE 下降明显。随着测试温度的升高, PPy/LDPE 纳米复合材料的电导电流较 LDPE 降低的幅度减小, 并且在 70°C 时, PPy(W)/LDPE 复合材料的电导电流有大于 LDPE 的趋势。原因可能是 PPy 纳米粒子本身是导电粒子, 可在 LDPE 中形成局部低电阻通道, 增加电荷载流子的迁移, 而 PPy(W) 由于具有较大的长径比, 相邻的纳米线间的平均距离降低, 填料-聚合物相互作用区可能相互重叠、搭接, 从而能够形成相对更多的局部低电阻通道, 加速电荷载流子的输运^[30-31], 削弱深陷阱的作用效果, 致使 PPy(W)/LDPE 复合材料的电导电流较 LDPE 只是稍有降低, 同时, 随着测试温度的升高, 电荷载流子的迁移能力更强, PPy(W)/LDPE 复合材料的电导电流进一步增加。

2.5 LDPE 和 PPy/LDPE 纳米复合材料的直流击穿特性

图 10 是 LDPE 和 PPy/LDPE 纳米复合材料在

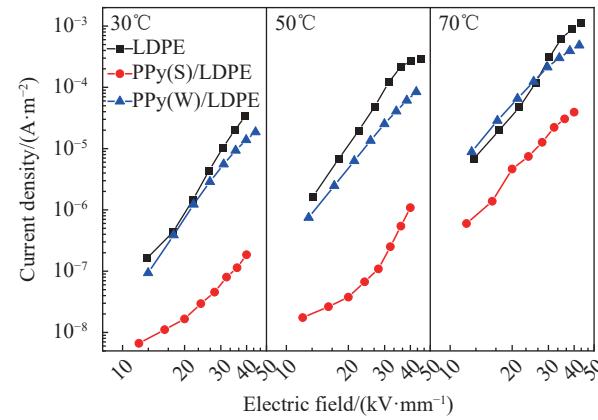
图 9 LDPE 和 PPy/LDPE 纳米复合材料
在不同温度下的电导电流密度曲线

Fig. 9 Conductive current density curves of LDPE and PPy/LDPE nanocomposites at different temperatures

30°C、50°C 及 70°C 下直流击穿强度的 Weibull 分布图。从图中可以发现在测试温度范围内, 添加 PPy 纳米粒子后, PPy/LDPE 纳米复合材料击穿场强整体呈现下降趋势, 其中 PPy(W)/LDPE 复合材料击穿场强下降较明显, 在 30°C、50°C 及 70°C 下, 较 LDPE 分别降低了 28.34%、39.11% 及 28.15%, 而 PPy(S)/LDPE 复合材料击穿场强较 LDPE 只是稍有下降, 在较高的温度下, 甚至稍高于 LDPE。原因可能是导电 PPy 纳米粒子形成的局部低电阻通道可加速电荷的传输, 从而降低复合材料的直流击穿场强, 而 PPy(W) 可形成相对更多的局部低电阻通道, 直流击穿场强降低地更加明显^[30-31]。另外, PPy 纳米粒子引入的深陷阱可捕获电荷载流子, 降低复合材料中的空间电荷积聚, 而 PPy(S) 具有更好地抑制空间电荷积聚的作用, 降低材料内的电场畸变, 同时, PPy(S)/LDPE 具有更高的结晶度, 因此 PPy(S)/LDPE 具有相对更高的直流击穿场强^[31]。随着测试温度升高, LDPE 和 PPy/LDPE 纳米复合材料的直流击穿场强均呈下降趋势。其中 LDPE、PPy(W)/LDPE 复合材料击穿场强在较高温度(70°C)时下降明显, 较 30°C 分别下降了 31.77% 和 31.59%, 而 PPy(S)/LDPE 复合材料击穿场强下降幅度较小, 为 15.90%, PPy(S)/LDPE 复合材料的击穿场强稍高于 LDPE 的。在较高的温度下, 电极注入的电荷载流子数增加, LDPE 中载流子数量急剧增加, 而 PPy(S)/LDPE 中的深陷阱可捕获电荷载流子, 削弱载流子增加的数量, 使其击穿场强不至于下降过快, 同时, 温度升高, LDPE 基体体积膨胀, PPy(S) 间的距离增大, 使低

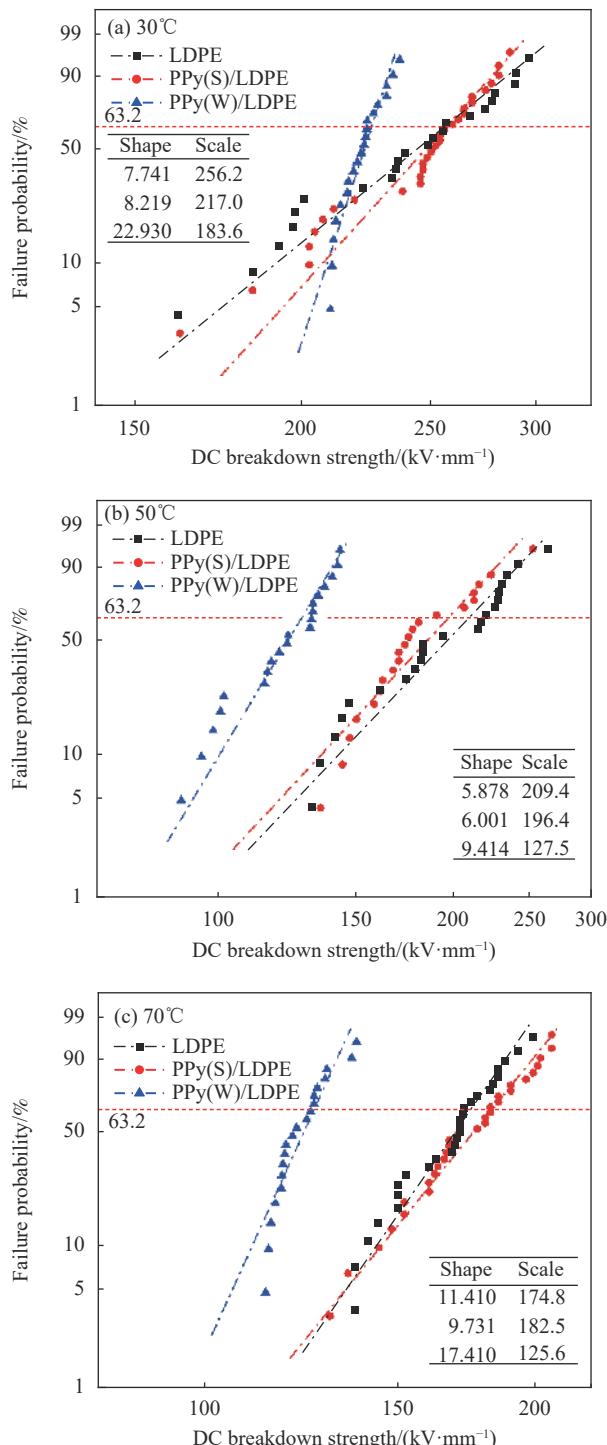


图 10 LDPE 和 PPy/LDPE 纳米复合材料在不同温度下的直流 (DC) 击穿强度 Weibull 分布图

Fig. 10 Weibull distribution of direct current (DC) breakdown strength of LDPE and PPy/LDPE nanocomposites at different temperatures

电阻通道形成困难，致使 PPy(S)/LDPE 复合材料的击穿场强值稍高于 LDPE 的。综合来看，在 LDPE 中添加 PPy(S) 可以小幅度提升 LDPE 绝缘材料在较高温度下的直流击穿性能。

2.6 LDPE 和 PPy/LDPE 纳米复合材料的介电谱

图 11 为 LDPE 和 PPy/LDPE 纳米复合材料的介电谱。从图 11(a) 中可以看出，PPy 纳米粒子的加入可降低 LDPE 的相对介电常数，其中 PPy(S)/LDPE 复合材料相对介电常数略高于 PPy(W)/LDPE 的。其原因可能是纳米材料具有大的比表面积，PPy 纳米粒子和聚合物 LDPE 在粒子表面形成一层相互作用区，限制了聚合物分子链的运动，从而限制了复合材料中的极化过程^[13, 32-33]，致使复合材料的相对介电常数较 LDPE 降低。从图 11(b) 中 LDPE 和 PPy/LDPE 纳米复合材料的介质损耗因数随频率变化的曲线中可以看出，添加了 PPy 纳米粒子的复合材料的介质损耗因数稍高于 LDPE 的，但是在频率大于 10^4 Hz 范围内，三者介质损耗因数相差不大且稳定，数值控制在 0.0005 以内。在频率低于 10^3 Hz 时，PPy(W)/LDPE 复合材料介质损耗因数较高，并且随着频率的降低，介质损耗

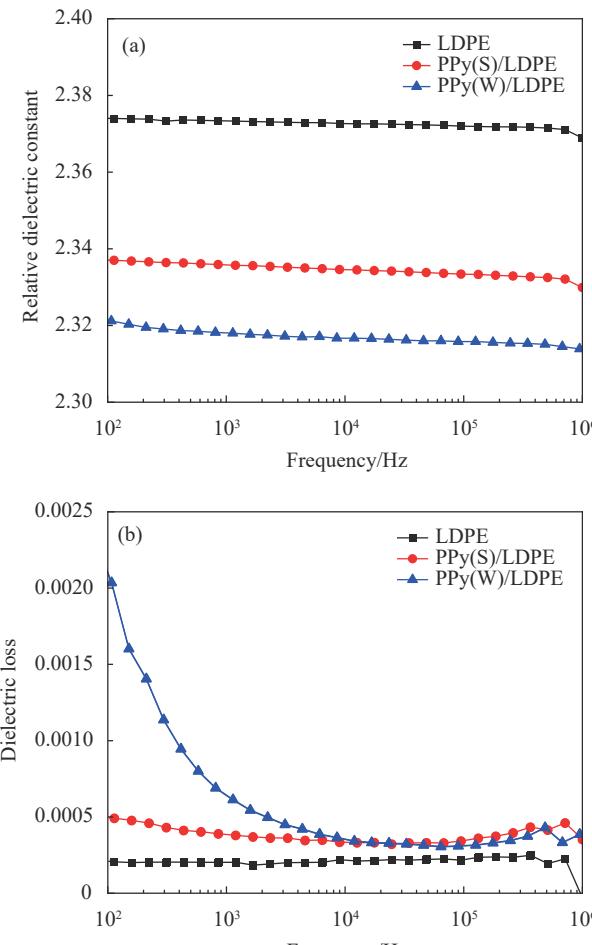


图 11 LDPE 和 PPy/LDPE 纳米复合材料介电性能

Fig. 11 Dielectric properties of LDPE and PPy/LDPE nanocomposites

因数明显增加，在低频范围内，介质损耗主要是电导损耗，PPy(W)/LDPE 中形成了大量的局部低电阻通道，电导损耗增加，因此其介质损耗因数明显增加。

3 结论

(1) 聚吡咯(PPy)纳米粒子可以作为成核剂促进材料的异相成核，使 PPy/低密度聚乙烯(LDPE)纳米复合材料结晶度增加，但不影响 LDPE 的片晶厚度。

(2) 导电 PPy 纳米粒子的加入可在 LDPE 中引入深陷阱，从而明显抑制 LDPE 绝缘材料中的空间电荷积聚，且 PPy 纳米球(PPy(S))对 LDPE 空间电荷积聚的抑制效果更好。

(3) PPy 纳米粒子的加入可降低 LDPE 的相对介电常数、直流电导电流及直流击穿强度，其中 PPy 纳米线(PPy(W))/LDPE 复合材料的电导电流降低不明显，击穿场强急剧下降，而 PPy(S) 的加入可以在较高温度下小幅度提升 LDPE 绝缘材料的直流击穿性能。

(4) 由于 PPy(W) 具有较大的长径比，相邻的纳米线-LDPE 相互作用区可能相互重叠形成较多局部低电阻通道，削弱了深陷阱对 LDPE 直流介电性能的影响，使 PPy(S) 的加入对 LDPE 绝缘材料直流介电性能的改善效果要优于 PPy(W)。

参考文献：

- [1] 李春阳, 韩宝忠, 张城城, 等. 电压稳定剂提高PE/XLPE绝缘耐电性能研究综述[J]. 中国电机工程学报, 2017, 37(16): 4850-4864.
LI Chunyang, HAN Baozhong, ZHANG Chengcheng, et al. Review of voltage stabilizer improving the electrical strength of PE/XLPE[J]. Proceedings of the CSEE, 2017, 37(16): 4850-4864(in Chinese).
- [2] 巫运辉, 查俊伟, 王思蛟, 等. 多层介孔纳米MgO/低密度聚乙烯复合材料的制备及其绝缘性能[J]. 复合材料学报, 2016, 33(3): 503-509.
WU Yunhui, ZHA Junwei, WANG Sijiao, et al. Preparation and insulating electrical properties of multilayer mesoporous nano MgO/low density polyethylene composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2016, 33(3): 503-509(in Chinese).
- [3] 何金良, 彭琳, 周垚. 环保型高压直流电缆绝缘材料研究进展[J]. 高电压技术, 2017, 43(2): 337-343.
HE Jinliang, PENG Lin, ZHOU Yao. Research progress of environment-friendly HVDC power cable insulation materials[J]. High Voltage Engineering, 2017, 43(2): 337-343(in Chinese).
- [4] 杜伯学, 韩晨磊, 李进, 等. 高压直流电缆聚乙烯绝缘材料研究现状[J]. 电工技术学报, 2019, 34(1): 179-191.
DU Boxue, HAN Chenlei, LI Jin, et al. Research status of polyethylene insulation for high voltage direct current cables[J]. Transactions of China Electrotechnical Society, 2019, 34(1): 179-191(in Chinese).
- [5] ZHOU Y, PENG S M, HU J L, et al. Polymeric insulation materials for HVDC cables: Development, challenges and future perspective[J]. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 2017, 24(3): 1308-1318.
- [6] 姜洪涛, 张晓虹, 高俊国, 等. SiO₂粒子的尺度因素对聚乙烯基复合材料的结晶行为及电学性能的影响[J]. 复合材料学报, 2022, 39(2): 645-655.
JIANG Hongtao, ZHANG Xiaohong, GAO Junguo, et al. Influence of SiO₂ particle size factors on the crystallization behavior and electrical properties of polyethylene matrix composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2022, 39(2): 645-655(in Chinese).
- [7] 胡世勋, 张雅茹, 邵清, 等. 不同改性技术路线的聚丙烯基高压直流电缆绝缘材料综合性能比较[J]. 中国电机工程学报, 2022, 42(4): 1243-1252.
HU Shixun, ZHANG Yaru, SHAO Qing, et al. Comprehensive performance comparisons of polypropylene-based HVDC cable insulating materials adopting different modification technical routes[J]. Proceedings of the CSEE, 2022, 42(4): 1243-1252(in Chinese).
- [8] 杜伯学, 侯兆豪, 徐航, 等. 高压直流电缆绝缘用聚丙烯及其纳米复合材料的研究进展[J]. 高电压技术, 2017, 43(9): 2769-2780.
DU Boxue, HOU Zhaohao, XU Hang, et al. Research achievements in polypropylene and polypropylene/inorganic nanocomposites for HVDC cable insulation[J]. High Voltage Engineering, 2017, 43(9): 2769-2780(in Chinese).
- [9] MURAKAMI Y, NEMOTO M, OKUZUMI S, et al. DC conduction and electrical breakdown of MgO/LDPE nanocomposite[J]. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 2008, 15(1): 33-39.
- [10] TAKADA T, HAYASE Y, TANAKA Y, et al. Space charge trapping in electrical potential well caused by permanent and induced dipoles for LDPE/MgO nanocomposite[J]. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 2008, 15(1): 152-160.
- [11] SMITH R C, LIANG C, LANDRY M, et al. The mechanisms leading to the useful electrical properties of polymer nanodielectrics[J]. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 2008, 15(1): 187-196.

- [12] 程羽佳, 郭宁, 王若石, 等. 纳米ZnO和纳米MMT对低密度聚乙
烯介电性能的影响[J]. 复合材料学报, 2015, 32(1): 94-100.
CHENG Yujia, GUO Ning, WANG Ruoshi, et al. Effects of
nano-ZnO and nano-montmorillonite on dielectric proper-
ties of low density polyethylene[J]. *Acta Materiae Compo-
sitae Sinica*, 2015, 32(1): 94-100(in Chinese).
- [13] DU B X, HAN C L, LI Z L, et al. Effect of graphene oxide
particles on space charge accumulation in LDPE/GO nano-
composites[J]. *IEEE Transactions on Dielectrics and Elec-
trical Insulation*, 2018, 25(4): 1479-1486.
- [14] 朱新丰, 曲鹏, 彭晓晗, 等. 有限元法研究填料形貌与介电常数
对无机/有机介电复合材料介电性能的影响[J]. 复合材料
学报, 2019, 36(12): 2887-2893.
ZHU Xinfeng, QU Peng, PENG Xiaohan, et al. Com-
putational study of both morphologies and dielectric con-
stant of fillers on dielectric properties of inorganic/organic
dielectric composites by finite element method[J]. *Acta
Materiae Compositae Sinica*, 2019, 36(12): 2887-2893(in
Chinese).
- [15] 徐晓英, 王世安, 王辉. 复合导电高分子材料微观网络结构及导
电行为仿真分析[J]. 高电压技术, 2012, 38(9): 2221-2229.
XU Xiaoying, WANG Shi'an, WANG Hui. Simulation
analysis on the micro-network structure and conducting
behavior of conductive polymer composites[J]. *High
Voltage Engineering*, 2012, 38(9): 2221-2229(in
Chinese).
- [16] 彭涛, 姚梓峰, 李海珊, 等. 聚吡咯纳米导电聚合物制备及
表征[J]. 广州化工, 2022, 50(1): 40-42, 47.
PENG Tao, YAO Zifeng, LI Haishan, et al. Preparation and
characterization of polypyrrole nano conductive
polymer[J]. *Guangzhou Chemical Industry*, 2022, 50(1):
40-42, 47(in Chinese).
- [17] 于万永, 赵磊, 王宁, 等. 聚乙烯醇-聚吡咯复合纳米纤维的制备
及其导电性能[J]. 复合材料学报, 2018, 35(5): 1059-1065.
YU Wan Yong, ZHAO Lei, WANG Ning, et al. Fabrication and
conductive properties of polyvinyl alcohol-polypyrrole
composite nano fibers[J]. *Acta Materiae Compositae
Sinica*, 2018, 35(5): 1059-1065(in Chinese).
- [18] ZHANG C C, ZHANG H Y, LI C Y, et al. Crosslinked poly-
ethylene/polypyrrole nanocomposites with improved
direct current electrical characteristics[J]. *Polymer Test-
ing*, 2018, 71: 223-230.
- [19] LI C M, DUAN S X, ZHANG C C, et al. Research on DC
dielectric properties of polyaniline nanofibers/LDPE com-
posites[J]. *High Performance Polymers*, 2018, 30(1): 76-
81.
- [20] 王亚林, 吴建东, 万佳东, 等. 低密度聚乙烯空间电荷与电导电
流的联合测量[J]. 南方电网技术, 2015, 9(10): 92-96.
WANG Yalin, WU Jiandong, WAN Jiadong, et al. Combined
measurement of space charge and conduction current in
low density polyethylene[J]. *Southern Power System Tech-
nology*, 2015, 9(10): 92-96(in Chinese).
- [21] 谢侃, 陈冬梅, 蔡霞, 等. PE微观结构的红外光谱实用表征[J].
合成树脂及塑料, 2005, 22(1): 48-52.
XIE Kan, CHEN Dongmei, CAI Xia, et al. Study on the
practical characterization of the microstructure of poly-
ethylene by infrared spectroscopy[J]. *China Synthetic
Resin and Plastics*, 2005, 22(1): 48-52(in Chinese).
- [22] TRAN H D, SHIN K, HONG W G, et al. A template-free
route to polypyrrole nanofibers[J]. *Macromolecular Rapid
Communications*, 2007, 28(24): 2289-2293.
- [23] ZHONG W B, LIU S M, CHEN X H, et al. High-yield synthe-
sis of superhydrophilic polypyrrole nanowire networks[J].
Macromolecules, 2006, 39(9): 3224-3230.
- [24] DAI T Y, YANG X M, LU Y. Controlled growth of polypyrrole
nanotubule/wire in the presence of a cationic
surfactant[J]. *Nanotechnology*, 2006, 17(12): 3028-
3034.
- [25] 迟晓红, 俞利, 郑杰, 等. 蒙脱土/聚丙烯复合材料结晶形态及耐
电树枝化特性[J]. 复合材料学报, 2015, 32(1): 76-84.
CHI Xiaohong, YU Li, ZHENG Jie, et al. Crystal morpho-
logy and electrical dendronization characteristics of mont-
morillonite/polypropylene composites[J]. *Acta Materiae
Compositae Sinica*, 2015, 32(1): 76-84(in Chinese).
- [26] 钟琼霞, 兰莉, 吴建东, 等. 交联副产物对交联聚乙烯中空间电
荷行为的影响[J]. 中国电机工程学报, 2015, 35(11): 2903-
2910.
ZHONG Qiongxia, LAN Li, WU Jiandong, et al. The influ-
ence of cross-linked by-products on space charge behav-
iour in XLPE[J]. *Proceedings of the CSEE*, 2015, 35(11):
2903-2910(in Chinese).
- [27] ZHANG L, ZHOU Y X, CUI X Y, et al. Effect of nanoparticle
surface modification on breakdown and space charge
behavior of XLPE/SiO₂ nanocomposites[J]. *IEEE Transac-
tions on Dielectrics and Electrical Insulation*, 2014, 21(4):
1554-1564.
- [28] ZHANG C C, WANG T T, SUN W F, et al. Grafting of anti-
oxidant onto polyethylene to improve DC dielectric and
thermal aging properties[J]. *IEEE Transactions on Dielec-
trics and Electrical Insulation*, 2021, 28(2): 541-549.
- [29] 易姝慧, 王亚林, 彭庆军, 等. 温度对交联聚乙烯中的空间电荷
积累以及迁移的影响[J]. 中国电机工程学报, 2017, 37(19):
5796-5803, 5857.
YI Shuhui, WANG Yalin, PENG Qingjun, et al. Effect of tem-
perature on charge accumulation and migration in cross-
linked polyethylene[J]. *Proceedings of the CSEE*, 2017,
37(19): 5796-5803, 5857(in Chinese).
- [30] DU B X, HAN C L, LI J, et al. Temperature-dependent DC

- conductivity and space charge distribution of XLPE/GO nanocomposites for HVDC cable insulation[J]. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, 2020, 27(2): 418-426.
- [31] DU B X, HOU Z H, LI J, et al. Effect of graphene nanoplatelets on space charge and breakdown strength of PP/ULDPE blends for HVDC cable insulation[J]. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, 2018, 25(6): 2405-2412.
- [32] 田付强, 杨春, 何丽娟, 等. 聚合物/无机纳米复合电介质介电性能及其机理最新研究进展[J]. *电工技术学报*, 2011, 26(3): 1-12.
- TIAN Fuqiang, YANG Chun, HE Lijuan, et al. Recent research advancement in dielectric properties and the corresponding mechanism of polymer/inorganic nanocomposite[J]. *Transactions of China Electrotechnical Society*, 2011, 26(3): 1-12(in Chinese).
- [33] TANAKA T. Dielectric nanocomposites with insulating properties[J]. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, 2005, 12: 914-928.