

## 冷却方式对 MMT/LDPE 介电性能的影响

程羽佳<sup>1</sup>, 张晓虹<sup>1</sup>, 周雪冬<sup>2</sup>, 郭宁<sup>1</sup>, 成如如<sup>1</sup>, 张天旭<sup>1</sup>

(1. 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; 2. 黑龙江交通职业技术学院, 齐齐哈尔 161000)

**摘要:** 采用熔融插层法制备了蒙脱土/低密度聚乙烯(MMT/LDPE)纳米复合材料, 探讨空气自然冷却、空气快速冷却、水冷却和油冷却四种制备工艺对复合材料介电性能的影响。利用 XRD、FTIR、AFM、PLM、DSC 和 TSC 等分别对复合材料和纳米 MMT 粒子的微观形态、复合材料的电导、击穿、介电频谱和空间电荷特性进行表征。结果表明, 经表面修饰的纳米 MMT 粒子在基体聚合物中已经剥离并均匀分散; 不同冷却方式对复合材料的结晶度有一定的影响, 其中油冷却试样结晶速率最高, 结晶尺寸最小; 纳米 MMT 的加入使复合材料内部陷阱密度和深度均有所增加, 且试样的介电性能有不同程度的改善。油冷却试样抑制空间电荷的作用比较明显, 在 20 和 40 kV/mm 的场强下, 试样中正电荷的峰值与空气自然冷却试样相比分别下降了 63.57% 和 51.39%; 且油冷却试样的电导率最小, 击穿场强值最大; 在  $1\sim 10^5$  Hz 的测试频率范围内, 与空气自然冷却试样相比, 其他三种试样的介电常数和介电损耗角正切值都有不同程度的降低。

**关键词:** 低密度聚乙烯; 纳米 MMT; 冷却方式; 介电性能

中图分类号: TB332; TM215 文献标识码: A

## Effects of Cooling Methods on Dielectric Properties of MMT/LDPE

CHENG Yu-Jia<sup>1</sup>, ZHANG Xiao-Hong<sup>1</sup>, ZHOU Xue-Dong<sup>2</sup>, GUO Ning<sup>1</sup>, CHENG Ru-Ru<sup>1</sup>, ZHANG Tian-Xu<sup>1</sup>

(1. Key Laboratory of Engineering Dielectric and Its Application, Ministry of Education, Harbin University of Science and Technology, Harbin 150080, China; 2. Heilongjiang Communication Polytechnic, Qiqihar 161000, China)

**Abstract:** The melting intercalation method was used to prepare montmorillonite/low density polyethylene (MMT/LDPE) nano-composites. Through natural air cooling, rapid air cooling, water cooling, and oil cooling methods, the effects of different preparation processes on the dielectric properties of the composites were studied. The MMT/LDPE composite materials were characterized by XRD, FTIR, AFM, PLM, DSC, and TSC test. All experimental results show that the surface modified nano-MMT particles have been exfoliated and uniformly disperse in polyethylene. Different cooling processes have influence on the crystallinity of the composites. The oil cooling sample has higher crystallization rate and smaller crystal size. The density and depth of trap in the composites with nano-MMT are increased, which effectively improves dielectric properties of the polymer. Space charge in the composites by oil cooling process is evidently inhibited under 20 kV/mm and 40 kV/mm field strength. The peak value of positive charge is decreased by 63.57% and 51.39% as compared with that of natural air cooling. The oil cooling sample shows the smallest conductivity, and the largest breakdown strength. In the frequency range of  $1\sim 10^5$  Hz, the dielectric constant and dielectric loss angle tangent of other threetypes of rapid air cooling, water cooling and oil cooling samples de-

收稿日期: 2015-04-29; 收到修改稿日期: 2015-06-16

基金项目: 国家自然科学基金(51077029, 51577045); 国家重点基础研究发展计划(2012CB723308)

National Natural Science Foundation of China (51077029, 51577045); National key Basic Research Program of China (2012CB723308)

作者简介: 程羽佳(1987-), 女, 博士研究生. E-mail: chengyujia@hrbust.edu.cn

通讯作者: 张晓虹, 教授. E-mail: x\_hzhang2002@hrbust.edu.cn

crease at different degrees in contrast to natural air cooling sample.

**Key words:** low-density polyethylene; nano-MMT; cooling methods; dielectric properties

聚乙烯以其优异的电绝缘性能成为电气设备中应用极广泛的塑料产品<sup>[1]</sup>。为了提高设备运行的可靠性,延长绝缘材料的使用寿命,国内外相关学者尝试用不同方法改进聚合物绝缘性能,其中采用无机纳米材料掺杂改善复合材料的电性能成为了人们关注的热点。已有的研究工作表明,无机纳米材料的引入可以有效抑制聚乙烯绝缘中的电树枝和局部放电<sup>[2-4]</sup>,使复合材料电老化性能得到改善;无机纳米材料还可改变聚合物体内陷阱能级的深度和密度,从而影响复合材料的电导特性,进而提高复合材料的介电强度和抑制空间电荷积聚的能力<sup>[5-8]</sup>。然而,由于纳米复合材料结构及界面的复杂性,影响其结构与性能的很多因素还有待进一步探讨。

聚乙烯电缆在制备过程中必须经过冷却工艺,冷却工艺的不同将对纳米复合材料的结晶行为产生一定影响<sup>[9-10]</sup>,其中结晶尺寸和结晶完整程度将影响复合材料的电导特性<sup>[11]</sup>。另外,空间电荷的产生、运动和衰减不仅与外加电压有关<sup>[12]</sup>,与聚合物的结晶状态也有着密切关系,因此研究制备试样时冷却方式对复合材料介电性能的影响具有一定的科学意义。本工作采用熔融插层法制备了经空气自然冷却、空气快速冷却、水冷却和油冷却的蒙脱土/低密度聚乙烯(MMT/LDPE)纳米复合材料,对比研究了不同冷却方式对复合材料电导特性、击穿性能和空间电荷分布的影响。

## 1 实验方法

### 1.1 纳米 MMT 的有机化处理

将未经表面修饰的蒙脱土 1-MMT 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蒙脱土悬浮液中,在 80℃ 下搅拌 2 h;通过去离子水洗涤、抽滤搅拌后得到反应物,滴加 1% 的硝酸银溶液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蒙脱土 2-MMT。

### 1.2 纳米复合材料的制备

采用熔融插层法配合空气自然冷却、空气快速冷却、水冷却和油冷却等四种冷却方式制备 MMT/LDPE 纳米复合材料,纳米 MMT 与 LDPE 的质量分数比为 3:100。首先将 LDPE 和抗氧剂与有机化处理的 MMT 按照一定的比例和顺序在转矩流变仪中进

行熔融共混,20 min 后制得 MMT/LDPE 纳米复合材料,混炼温度设置为 150℃,螺杆转速为 40 r/min。将复合材料放在平板硫化机上,在模压温度 150℃,压力 10 MPa 的条件下压成直径约 100、200 和 300  $\mu\text{m}$  的薄片为实验做好准备,其中空气自然冷却是将试样从平板硫化机中取出,放置在室温的平板硫化机中,保持 10 MPa 压力自然冷却至室温;空气快速冷却是指将试样从平板硫化机中取出随即暴露于空气中,并利用风扇快速冷却至室温;水冷却和油冷却是将试样取出后分别放入水和油中冷却。最后用丙酮擦拭样品表面,放置于干燥罐中自然干燥。

### 1.3 纳米复合材料的结构表征

利用 X 射线衍射仪,采用 Cu 靶,设定扫描速率为 2°/min、扫描范围在 1°~10°之间、波长  $\lambda=0.154\text{ nm}$  的参数情况下进行测试,得到未经表面修饰的纳米粒子 1-MMT 和经表面修饰的纳米粒子 2-MMT 以及试样 MMT/LDPE 的 XRD 谱图。

采用傅立叶变换红外光谱仪(FTIR)测定试样的红外光谱,实验中以 KBr 作为背景,在 4000~500  $\text{cm}^{-1}$  的波数范围内扫描,研究蒙脱土有机化处理及插层复合所引起振动吸收峰的变化。

借助美国 Veeco 公司 Nano Scope IIIA 型号的原子力显微镜(Atomic Force Microscope,简称 AFM)对纳米复合材料的微观形貌进行观测,以确定无机纳米蒙脱土在复合材料中的剥离情况。

利用偏光显微镜(PLM)观察不同冷却方式制备的复合材料结晶形态和结晶尺寸,将试样用 5% 的高锰酸钾浓硫酸溶液进行表面腐蚀,经超声清洗后置于载玻片上,在偏光显微镜下观测 MMT/LDPE 纳米复合材料的结晶形态。

采用差示扫描量热仪(DSC)测试复合材料的升降温曲线,升温及降温速率均为 10℃/min,氮气流量为 150 mL/min。

利用热激电流法对 LDPE 和 MMT/LDPE 试样进行测试,实验前待测试样在 80℃ 下短路处理 24 h,以除去试样表面的水分和杂散电荷。试样厚度为 80  $\mu\text{m}$ ,试样上下表面蒸镀直径 20 mm 的铝电极。试样在 80℃ 和 30 kV/mm 直流电场下极化 1 h,维持电场不变,利用液氮使试样快速冷却至 -10℃ 以下,撤去外施电压,在 -30~-10℃ 之间短路使电流衰减到恒定值 1 pA 以下,再以 2℃/min 的速率从 -10℃ 升温到 90℃ 左右,测量此过程中热刺激释放的陷阱

电荷在外电路中产生的感应电流, 得到热激电流 (TSC) 谱图。

#### 1.4 纳米复合材料介电性能试验

电导实验的试样厚度为 200  $\mu\text{m}$  左右, 在试样表面蒸镀铝的三电极系统, 测量极的直径为 50 mm, 根据电导公式计算得到复合材料的电导率。

采用工频交流系统测试击穿性能, 选取厚度为 100  $\mu\text{m}$  的薄膜试样, 以 1 kV/s 匀速升压, 直至试样击穿, 记录击穿电压值  $U$ , 测试击穿点的厚度  $d$ , 并根据公式  $E=U/d$  计算得到击穿场强值。利用 MINITAB 软件分析得到四种冷却方式制备的纳米复合材料 Weibull 分布下的形状参数( $\beta$ )和尺度参数( $E_0$ )。

介电频谱实验选择宽频介电谱分析仪进行测试, 试样厚度为 100  $\mu\text{m}$ , 直径为 40 mm, 在试样表面蒸镀直径为 20 mm 铝的二电极系统, 实验频率范围为  $1\sim 10^5$  Hz。

采用电声脉冲法对复合材料的空间电荷分布进行测试, 选取厚度为 300  $\mu\text{m}$ , 直径为 70 mm 的试样薄片, 分别在外施场强为 10、20 和 40 kV/mm 情况下测试加压 20 min 以及短路 30 min 时不同试样中的空间电荷分布。

## 2 结果与讨论

### 2.1 XRD 分析结果

图 1 分别示出了蒙脱土原土 1-MMT、有机化蒙脱土 2-MMT 和纳米复合材料 MMT/LDPE 的 XRD 图谱。从图 1 中可知, 有机化蒙脱土 2-MMT 的 XRD 衍射峰出现在  $2\theta=3.7^\circ$  处, 而蒙脱土原土 1-MMT 的衍射峰在  $2\theta=7^\circ$  处。根据 Bragg 方程, 可分别求出蒙脱土有机化处理前后的片层间距。

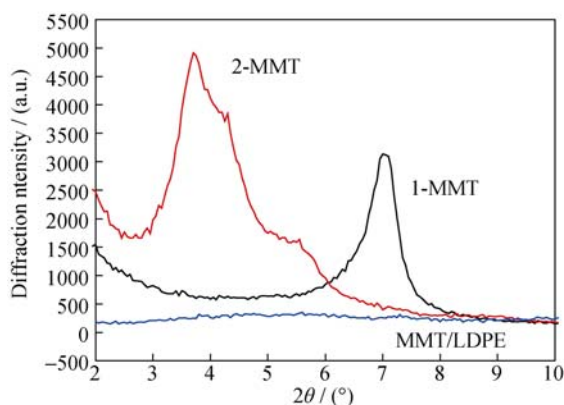


图 1 MMT 和 MMT/LDPE 试样 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of MMT and MMT/LDPE specimens

$$2d\sin\theta=n\lambda \quad (1)$$

式中,  $d$  代表蒙脱土片层之间的平均距离;  $\theta$  为半衍射角;  $\lambda$  为入射 X 射线的波长,  $\lambda$  取值 0.154 nm;  $n$  为衍射级数<sup>[13]</sup>。根据公式(1)的计算结果可知, 经表面修饰的纳米蒙脱土层间距从原来的 1.25 nm 增大到 2.39 nm 左右, 这表明 MMT 经表面修饰后片层间距  $d$  明显变大, 与 LDPE 基体的插层复合更为容易。从纳米复合材料 MMT/LDPE 的 XRD 图谱中可知, 在  $3^\circ\sim 10^\circ$  范围内基本看不到明显的峰值, 这说明纳米蒙脱土在低密度聚乙烯基体中已经剥离<sup>[14]</sup>。

### 2.2 红外光谱测试(FTIR)结果

利用傅里叶红外光谱仪对 1-MMT、2-MMT、LDPE 和 MMT/LDPE 试样进行测试, 分析插层剂与纳米 MMT 之间的作用情况, 以及表面修饰纳米 MMT 与 LDPE 通过界面相相互作用结合的情况, 实验结果如图 2 所示。

从图 2 中可知, 1-MMT 和 2-MMT 的特征峰位置基本相同, 在  $1100\sim 600\text{ cm}^{-1}$  附近存在 Si-O 键、Al-O 键弯曲振动峰, 在  $1640\text{ cm}^{-1}$  处存在 MMT 中  $\text{Na}^+$  特征峰, 说明改性后纳米 MMT 的原有片层结构没有改变, 但其峰值强度有所下降。从 2-MMT 谱图可知, 在  $2855\sim 2978\text{ cm}^{-1}$  附近出现较尖锐的  $-\text{CH}_3-$  及  $-\text{CH}_2-$  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。纯 LDPE 在  $720$ 、 $1460$  和  $2870\text{ cm}^{-1}$  处分别有三个强吸收峰, 依次为 C-H 键的摇摆振动峰、C-H 键的弯曲振动峰和亚甲基的伸缩振动峰, 其中  $2870\text{ cm}^{-1}$  处的吸收峰为分裂峰<sup>[15]</sup>, 代表对称的伸缩振动和不对称的伸缩振动; 在  $1310\text{ cm}^{-1}$  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。从 MMT/LDPE 的红外光谱图中可以看出, 比纯 LDPE 的吸收峰峰值明显减小, 振动强度降低。这可能是由于 MMT 与 LDPE

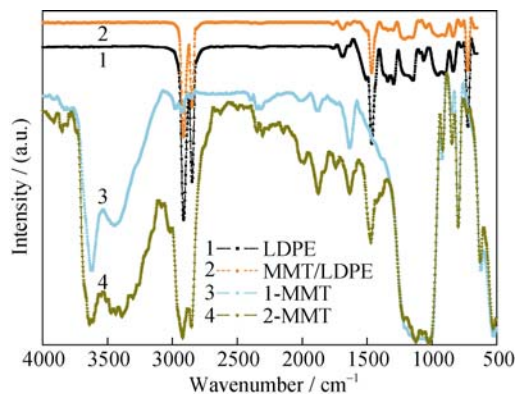


图 2 MMT 和 MMT/LDPE 试样的红外光谱图

Fig. 2 FTIR patterns of MMT and MMT/LDPE specimens

之间形成了氢键, 氢键作用改变了基体材料的键力常数, 使其振动幅度有所变化, 吸收峰峰值降低<sup>[16]</sup>。

### 2.3 AFM 的测试结果

为了进一步证明复合材料中存在纳米级的剥离和层状结构, 采用高分辨率的 AFM 对纳米复合材料进行了显微结构分析, 结果如图 3 所示。从图 3 可以看出, 纳米 MMT 中大部分硅酸盐片层已被剥离, 其中纳米级片层间距约为 20~100 nm。结合 XRD 和 FTIR 结果可知, 由于 MMT 中阳离子被烷基所置换, 烷基与聚合物之间较强的分子结合力有助于制备熔融插层型 MMT/LDPE 纳米复合材料。在聚合物插层过程中纳米蒙脱土的层状有序结构被破坏, 所以部分被剥离的纳米 MMT 片层无规则的分散于 LDPE 基体中, 形成混合剥离型纳米复合材料<sup>[17]</sup>。

### 2.4 偏光显微镜(PLM)测试结果

图 4 为经不同冷却方式制备复合材料的 PLM 照片, 由图可知, 不同复合材料的结晶形态相似, 但结晶尺寸不同。从图 4(a)可知, 经空气自然冷却制备的复合材料晶体尺寸较大, 且晶粒间存在较大的非晶区域; 而其他三种试样的结晶尺度都有不同程度的减小。文献[18-19]也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。从图 4(c)和(d)中可知, 水冷和油冷试样的晶粒尺寸进一步减小且排列紧密, 说明不同冷却方式对试样的结晶有较大影响, 而结晶形态的改变将影响聚合物体内的陷阱深度与密度, 从而影响空间电荷的分布情况。

### 2.5 DSC 测试结果与讨论

不同冷却方式制备 MMT/LDPE 纳米复合材料的 DSC 升温降温曲线如图 5 所示, 从图中可知, 经

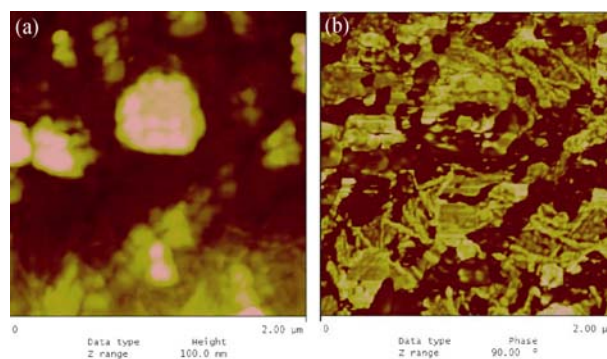


图 3 MMT/LDPE 的 AFM 照片  
Fig. 3 AFM images of MMT/LDPE  
(a) Height map; (b) Phase diagram

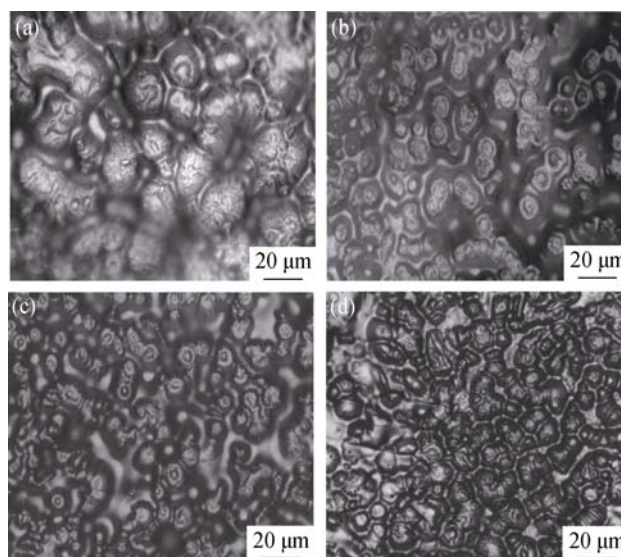


图 4 MMT/LDPE 的偏光显微镜照片  
Fig. 4 PLM images of MMT/LDPE  
(a) Natural air cooling; (b) Rapid air cooling; (c) Water cooling; (d) Oil cooling

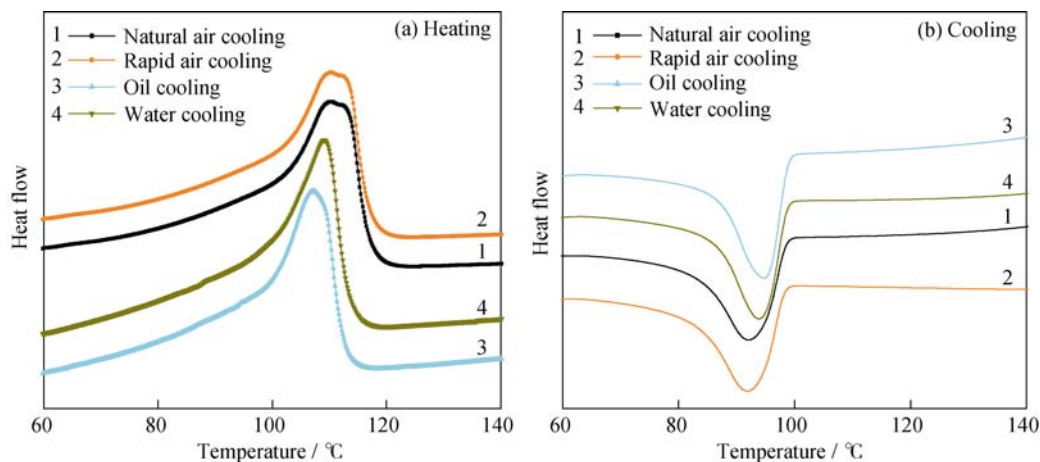


图 5 MMT/LDPE 纳米复合材料升温及降温过程的 DSC 曲线  
Fig. 5 DSC curves of LDPE and MMT/LDPE samples during heating and cooling

油冷却和水冷却复合材料的熔融温度  $T_m$  均比经空气自然冷却的低, 而空气快速冷却复合材料的熔融温度变化不大; 油冷却试样的结晶峰温度  $T_c$  最高, 同时放热结晶峰宽度  $\Delta T_c$  最小(其中  $\Delta T_c$  代表聚合物结晶速率), 说明油冷却复合材料结晶速度快, 结晶温度高, 结晶较为完善; 而经水冷却和空气快速冷却的复合材料次之。

## 2.6 TSC 的测试结果

试样的 TSC 图谱如图 6 所示, 从图中可知 LDPE 的热激电流峰在  $52^\circ\text{C}$  左右, 而 MMT/LDPE 纳米复合材料的热激电流峰在  $72^\circ\text{C}$  左右, 峰位移向高温处且 TSC 峰宽比纯 LDPE 的要宽, 但是谱峰形状与 LDPE 相似, 这说明 LDPE 及 MMT/LDPE 试样的 TSC 谱峰的形成机理相同。由于非极性的 LDPE 材料几乎不存在偶极松弛, 故该 TSC 谱峰应该是由陷阱电荷脱陷产生的<sup>[20-21]</sup>。由于热激电流峰的峰温与试样内部陷阱的深度近似成正比, 且 TSC 峰的面积随陷阱密度增大而增加。因此, 纳米 MMT 的加入使试样的陷阱深度和密度都有所增加。

## 2.7 电导特性测试结果与分析

图 7 为四种 MMT/LDPE 纳米复合材料的电导率随场强变化曲线。当电场强度大于  $10\text{ kV/mm}$  时, 电导率随着场强增加而大幅度增加, 这是由于空间电荷的调制作用。在低场时, 介质内部迁移的载流子被陷阱捕获, 载流子浓度降低, 复合材料电导率较小, 随着外加场强的提高, 电荷注入量增多, 介质内部的陷阱被填满, 载流子浓度在外加场强的作用下而显著升高<sup>[22-24]</sup>。在不同冷却方式的四种试样中油冷却试样的电导率最小, 对比图 4 和图 5 可以看出, 油冷却试样的晶粒排列规则而细密, 试样体内的弱束缚离子浓度会相对较低; 而空气自然冷却试样中存在较大的非晶区, 其体内弱束缚离子会相对较多, 因此在  $50\text{ kV/mm}$  的场强下油冷却试样的电导率较空气自然冷却试样减小约 27%。

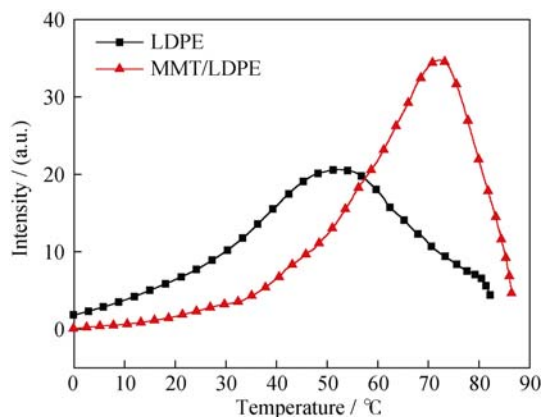


图 6 试样的 TSC 图谱  
Fig. 6 TSC spectra of samples

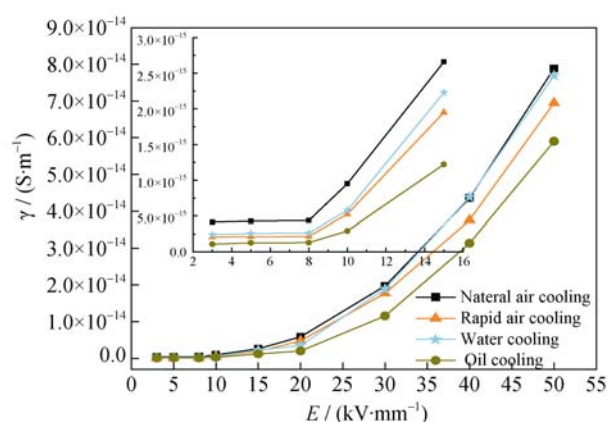


图 7 四种试样电导率与电场强度的关系  
Fig. 7 Relationship between conductivity and field strength for four types of samples

## 2.8 击穿性能测试结果与分析

根据击穿性能试验的测试数据得到四种试样的击穿性能 Weibull 分布, 如图 8 所示。从 Weibull 分布图可知, 水冷却试样的击穿场强值最低, 油冷却试样的最高, 相对空气自然冷却试样提高约 9.4%。出现这种现象的原因可能是由于油冷却试样的结晶速率高且球晶尺寸小, 其晶界结构相对较多, 因而界面陷阱能级也较多, 使捕获载流子的概率增加, 载流子平均自由行程减小, 即有效地阻碍了导电通道的形成<sup>[25]</sup>, 使得经油冷却的试样击穿场强值提高; 而水冷却试样虽然晶粒尺度较小, 但晶粒排列不均匀且晶粒间存在较大的非晶区, 这些自由体积空间使载流子的平均自由行程较大, 在电场作用下更易积聚能量, 从而使试样的击穿场强降低。

## 2.9 介电频谱测试结果与分析

图 9(a)和(b)分别为四种试样的相对介电常数和介质损耗角正切与频率的关系曲线。从图 9(a)可知,

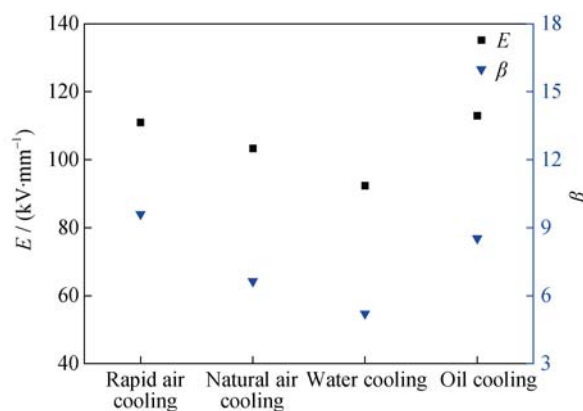


图 8 四种试样的 Weibull 分布  
Fig. 8 Weibull distribution parameters of four types of samples

四种试样的相对介电常数基本不随频率而变, 介质损耗也观察不到明显的吸收峰, 说明 MMT/LDPE 仍基本保持非极性介质的特征。与空气自然冷却试样相比, 其他三种冷却试样的介电常数和介质损耗都有不同程度地减小, 其中油冷却试样的介电常数最小, 但介质损耗则略大于空气快速冷却试样和水冷却试样。由图 4 可以认为随着结晶尺度分散性及晶粒排列不均匀性的增加, 试样的感应偶极距会增大, 因此晶粒尺度均匀, 排列规则致密的油冷却试样感应偶极距最小, 相应地介电常数也最小; 而晶

粒尺度不均匀、排列不规则的空气自然冷却试样的介电常数最大。油冷却试样由于晶粒排列致密, 相对界面相更多, 因此界面极化引起的损耗使  $\tan\delta$  值略高于其他两种试样。

## 2.10 空间电荷测试结果与分析

四种冷却试样施加不同场强 20 min 后, 试样体内空间电荷的分布曲线及试样短路后不同时刻试样体内空间电荷的分布曲线如图 10、11 所示。表 1 和表 2 分别列出不同试样加压和短路过程中体内的平均电荷密度。

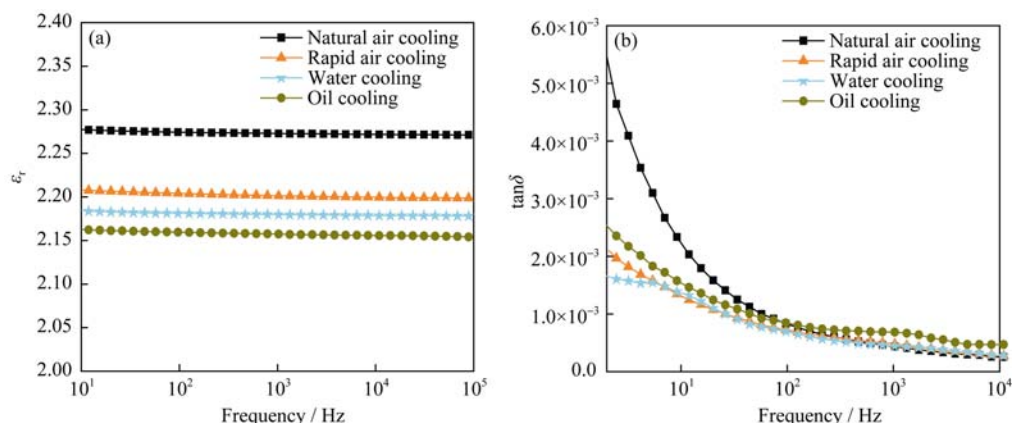


图 9 不同试样介电性能随频率的变化

Fig. 9 Frequency dependences of dielectric properties of various samples

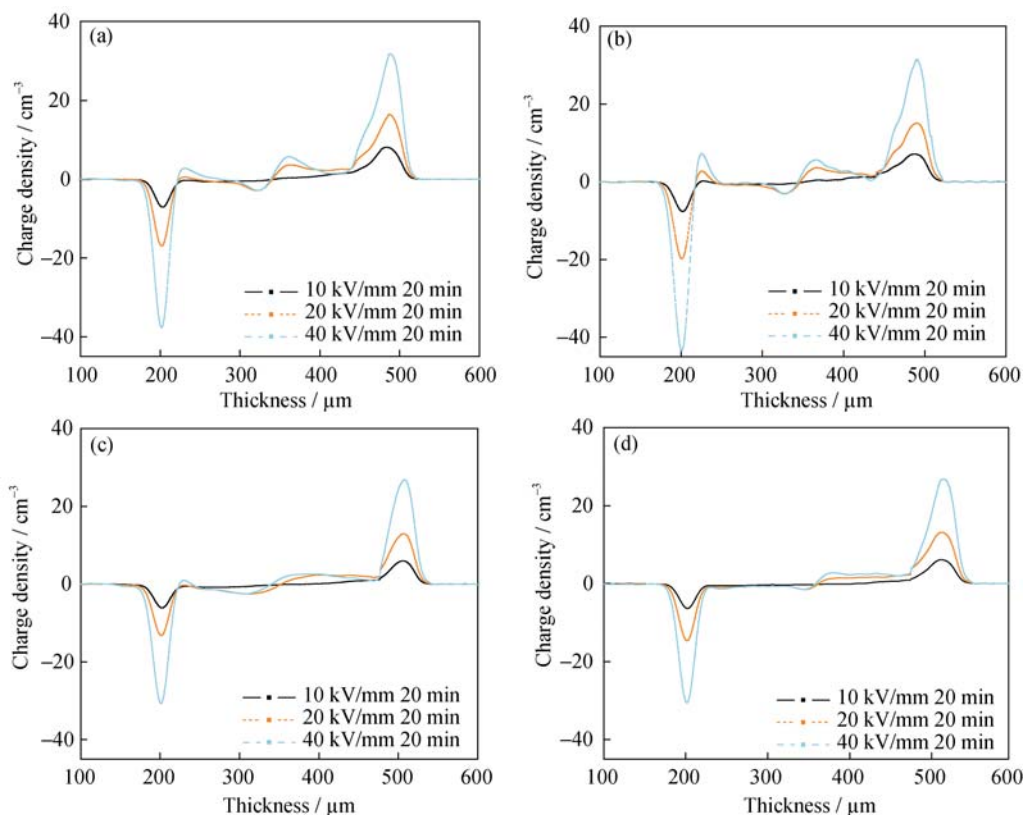


图 10 不同试样加压时 MMT/LDPE 空间电荷的分布

Fig. 10 Space charge distribution in MMT/LDPE samples under various electrical field  
(a) Natural air cooling; (b) Rapid air cooling; (c) Water cooling; (d) Oil cooling

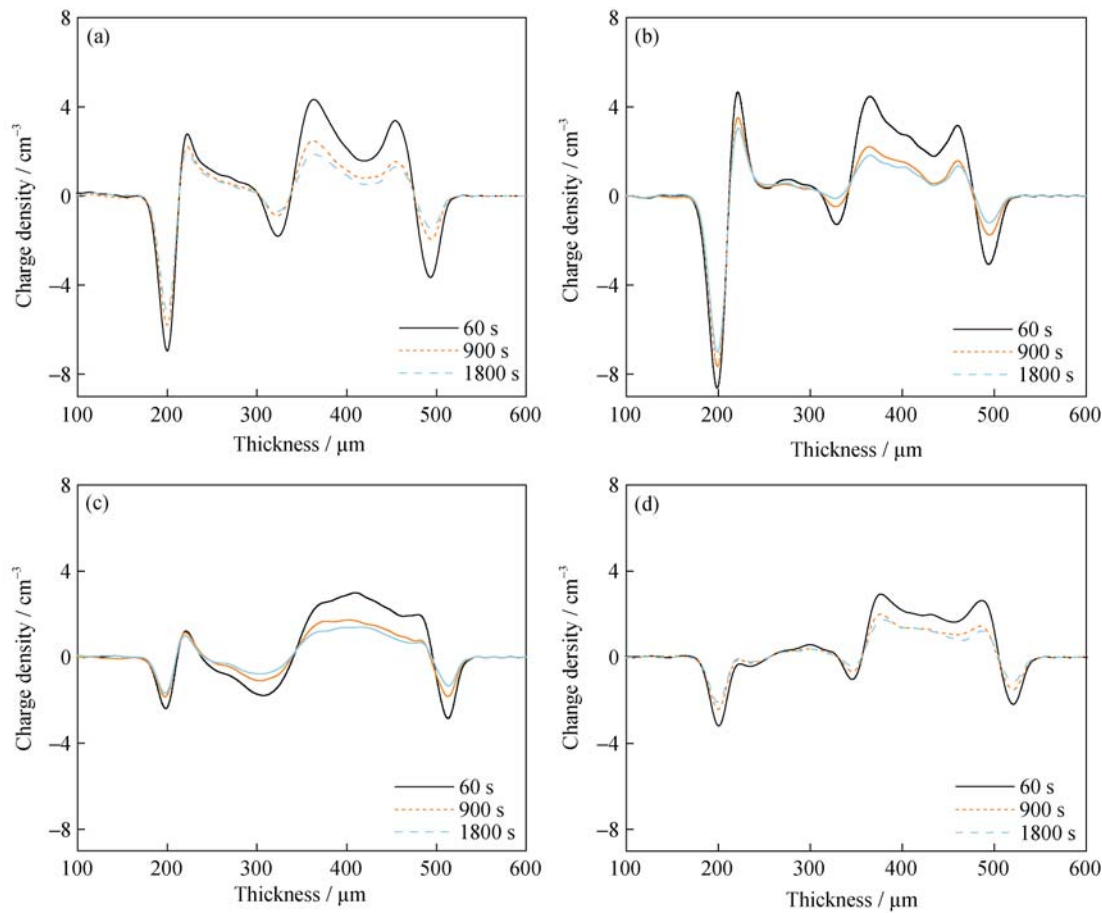


图 11 不同试样中空间电荷分布随短路时间的变化  
Fig. 11 Changes of space charge distribution in various samples with short-circuited time  
(a) Natural air cooling; (b) Rapid air cooling; (c) Water cooling; (d) Oil cooling

表 1 MMT/LDPE 试样加压平均电荷密度			
Table 1 Average charge density of MMT/LDPE samples under different electric field			
Electrical field	10 kV/mm	20 kV/mm	40 kV/mm
Natural air cooling	0.58522	1.74640	2.03929
Rapid air cooling	0.59581	1.79236	2.08940
Water cooling	0.50265	1.74408	1.67510
Oil cooling	0.34720	1.19120	1.57720

表 2 MMT/LDPE 体系短路时平均电荷密度分布			
Table 2 Charge density distribution of MMT/LDPE system with short-circuit time/(C·m <sup>-3</sup> )			
Short circuit time	60 s	900 s	1800 s
Natural air cooling	1.95505	1.16921	1.01754
Rapid air cooling	1.99370	1.16921	1.01754
Water cooling	1.60711	0.95444	0.75726
Oil cooling	1.04666	0.65901	0.59119

从图 10 和表 1 可以看出, 随着场强的不断升高, 四种试样体内的异极性空间电荷积聚都有不同程度地增大。在 10、20 和 40 kV/mm 场强下, 油冷却试样

的空间电荷密度最小, 而空气快速冷却试样内部的空间电荷密度最大, 与空气自然冷却试样相比, 空气快速冷却试样的电荷密度在 10、20 和 40 kV/mm 的场强下, 分别增大了 7.9%、2.6%和 2.5%; 水冷却试样分别减小了 14.1%、0.13%和 17.9%; 而油冷却试样分别减小了 40.7%、31.8%和 22.7%。实验结果表明, 复合材料经过油冷却处理后具有较好的抑制空间电荷积聚的效果。这是由于油冷却试样的结晶速率较快, 晶粒尺度较小, 排列规则致密<sup>[26]</sup>, 复合材料的活化能较高, 试样体内弱束缚离子较少, 导致在较低电场下电荷密度远远小于其他试样, 尽管在高场下电极注入作用增强, 但其电荷密度仍小于其他试样。

从图 11 和表 2 可知, 各试样体内积聚的空间电荷随短路时间延长而减少, 空气自然冷却试样和空气快速冷却试样的电荷衰减速度相近, 经 1800 s 的短路处理后, 电荷密度分别下降 48%和 49%; 而油冷却试样由于积累电荷密度较小, 电荷衰减速率略低, 约下降了 44%。四种试样中水冷却试样的电荷衰减速度最快, 约为 53%; 油冷却试样内部残余的空间电荷最少, 水冷却试样次之, 而空气冷却的两

种试样内部残余电荷量都比较多。

空间电荷的来源主要有两个途径:一是电极注入形成的同极性电荷,另一个是纳米复合材料非晶区和晶界区缺陷中杂质电离产生的异极性电荷。由于试样结晶度的提高有效地减少了非晶区结构,且完善结晶形成的晶粒规则排列,减少了晶界区缺陷的数量和陷阱深度,使空间电荷容易脱陷<sup>[27-28]</sup>,因此油冷却试样内残余的空间电荷明显减少。

### 3 结论

通过对不同冷却方式制备的 MMT/LDPE 复合材料介电性能的研究,得出以下结论:

1) 实验制备的 MMT/LDPE 为插层与剥离混合型纳米复合材料;不同冷却方式对材料的结晶尺度和结晶速率有较大影响,经油冷却的试样结晶速度快,晶粒尺度小,晶粒排列较规则致密。

2) LDPE 的 TSC 吸收峰出现在 52℃ 左右,而 MMT/LDPE 试样的 TSC 吸收峰则移向较高温的 72℃ 左右,且峰的面积增大,说明复合材料的陷阱密度和陷阱深度均有所增加。

3) 电导率实验结果表明,在不同场强下空气自然冷却试样的电导率均大于其他三种试样,而油冷却试样的电导率最小;当外施场强为 50 kV/mm 时,油冷却试样的电导率比空气自然冷却试样减小约 27%;在四种试样中,油冷却试样的击穿场强值最大,与空气自然冷却试样相比提高约 9.4%。

4) 空间电荷分布实验显示,在施加不同场强 20 min 后,空气快速冷却试样中的空间电荷密度最大,而油冷却试样中空间电荷密度最小;试样短路 30 min 后,油冷却试样内部残余的空间电荷最少,水冷却的次之,而两种空气冷却试样内部残余电荷量都较多,说明油冷却试样具有更好地抑制空间电荷的能力。

### 参考文献:

- [1] 杨挺,程丽鸿,钱丹.我国聚乙烯发展现状及市场分析.绝缘材料,2013,46(3):33-36.
- [2] ALAPATI S, THOMAS M J. Electrical treeing and the associated PD characteristics in LDPE nanocomposites. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, 2012, 19(2): 697-704.
- [3] 张金梅. PE/MMT 纳米复合材料结晶形态与树枝放电特性研究. 哈尔滨: 哈尔滨理工大学硕士学位论文, 2009.
- [4] 迟晓红,高俊国,郑杰,等.聚丙烯中电树枝生长机理研究.物理学报,2014,63(17):177701.
- [5] TOSHIKATSU TANAKA, MASAHIRO KOZAKO, NORIKAZU FUSE, et al. Proposal of a multi-core model for polymer nanocomposite dielectrics. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, 2005, 12(4): 669-681.
- [6] 周远翔,孙清华,王宁花,等.空间电荷对低密度聚乙烯电气击穿特性的影响.高电压技术,2008,34(3):447-450.
- [7] 高俊国. PE/MMT 纳米复合材料结构形态与电击穿性能机理研

- 究. 哈尔滨: 哈尔滨理工大学硕士学位论文, 2009.
- [8] 张晓虹,高俊国,郭宁,等. 纳米蒙脱土对聚乙烯击穿和电导特性的影响. 高电压技术, 2009, 35(1): 129-134.
- [9] CECILIE THOMAS, GILBERT TEYSSEDRE, CHRISTIAN LAURENT. A new method for space charge measurements under periodic stress of arbitrary waveform by the pulsed electro-acoustic method. *IEEE Trans. DEI*, 2008, 15(2): 554-559.
- [10] TTANAKA Y, CHEN G, ZHAO Y, et al. Effect of additives on morphology and space charge accumulation in low density polyethylene. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, 2003, 10(1): 148-154.
- [11] 王霞,吴超一,何华琴,等. 茂金属聚乙烯改性低密度聚乙烯中空间电荷机理的研究. 中国电机工程学报, 2006, 26(7): 158-162.
- [12] ZHANG XIAO-HONG, ZHANG MING-YAN, GAO JUN-GUO, et al. Investigation on Microstructure and Dielectric Properties of Polyethylene/Montmorillonite Nano-composites//2005 International Symposium on Electrical Insulating Materials (ISEIM' 2005): Vol 1. Kitakyus hu, Japan: IEEE Press, 2005: 235-238.
- [13] 莫志深,张宏放,张吉东. 晶态聚合物结构和 X 射线衍射. 北京: 科学出版社, 2010: 207-263.
- [14] CHOO W, CHEN G, SWINGLER S G. Temperature Gradient Effect on the Conductivity of an XLPE Insulated Polymeric power cable. *Solid Dielectrics(ICSD)*, 2010 10th IEEE International Conference on, 2010.
- [15] 朱诚身. 聚合物结构分析. 北京: 科学出版社, 2010: 22-45.
- [16] TIAN FU-QIANG, LEI QING-QUAN, WANG XUAN, et al. Effect of deep trapping states on space charge suppression in polyethylene/ZnO nanocomposite. *Applied Physics Letters*, 2011, 99(14): 142903.
- [17] 张晓虹,高俊国,张金梅,等. PE/MMT 纳米复合材料的电击穿与耐局放性能. 高电压技术, 2008, 34(10): 2124-2128.
- [18] 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//Proceedings of 2001 International Symposium on Electrical Insulating Materials.Himeji, Japan: IEEE, 2001: 493-496.
- [19] 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. 高电压技术, 2010, 3: 678-684.
- [20] LEI Q, WANG X, FAN Y. A new method of auto-separating thermally stimulated current. *Journal of Applied Physics*, 1992, 72(9): 4254-4257.
- [21] QING QUAN L, FU QIANG T, CHUN Y, et al. Modified isothermal discharge current theory and its application in the determination of trap level distribution in polyimide films. *Journal of Electrostatics*, 2010, 68(3): 243-248.
- [22] MA D I, HUGENER T A, SIEGEL R W, et al. Influence of nanoparticle surface modification on the electrical behaviour of polyethylene nanocomposites. *Nanotechnology*, 2005, 16(6): 724-731.
- [23] 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. 北京: 北京交通大学博士学位论文, 2012.
- [24] CHEN G, TANAKA Y, TTAKADA T, et al. Effect of polyethylene interface on space charge formation. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, 2004, 11(1): 113-121.
- [25] GREEN C D, VAUGHAN A S. Morphology and Crystallisation Kinetics of Polyethylene/Montmorillonite Nanocomposites. *IEEE International Conference on Solid Dielectrics*, 2007: 368-371.
- [26] TATSUO TAKADA, YUJI HAYASE, YASUHIRO TANAKA. Space charge trapping in electrical potential well caused by permanent and induced dipoles for LDPE/MgO nanocomposite. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, 2008, 15(1): 152-160.
- [27] 莫志深,张宏放,张吉东. 晶态聚合物结构和 X 射线衍射. 北京: 科学出版社, 2010: 207-263.
- [28] TIAN FU-QIANG, LEI QING-QUAN, WANG XUAN, et al. Effect of deep trapping states on space charge suppression in polyethylene/ZnO nanocomposite. *Applied Physics Letters*, 2011, 99(14): 142-144.