

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日
2017 年 8 月 10 日 (10.08.2017)



(10) 国际公布号
WO 2017/133310 A1

- (51) 国际专利分类号:
C08L 23/06 (2006.01) C08L 63/00 (2006.01)
C08L 23/12 (2006.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2016/108082
- (22) 国际申请日: 2016 年 11 月 30 日 (30.11.2016)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权:
201610081293.X 2016 年 2 月 5 日 (05.02.2016) CN
- (71) 申请人: 清华大学 (TSINGHUA UNIVERSITY)
[CN/CN]; 中国北京市海淀区清华园, Beijing 100084 (CN)。
- (72) 发明人: 何金良 (HE, Jinliang); 中国北京市海淀区清华园, Beijing 100084 (CN)。 杨洋 (YANG, Yang); 中国北京市海淀区清华园, Beijing 100084 (CN)。 胡军 (HU, Jun); 中国北京市海淀区清华园, Beijing 100084 (CN)。
- (74) 代理人: 北京清亦华知识产权代理事务所 (普通合伙) (TSINGYIHUA INTELLECTUAL PROPERTY LLC); 中国北京市海淀区清华园清华大学照澜院商业楼 301 室, Beijing 100084 (CN)。

- (81) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW。
- (84) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

本国际公布:

- 包括国际检索报告(条约第 21 条(3))。

(54) Title: POLYMERIC MESOPOROUS NANO-COMPOSITE MATERIAL FOR INHIBITING GROWTH OF ELECTRICAL TREES, AND PREPARATION METHOD THEREFOR

(54) 发明名称: 具有抑制电树枝生长能力的聚合物纳米介孔复合材料及其制备方法

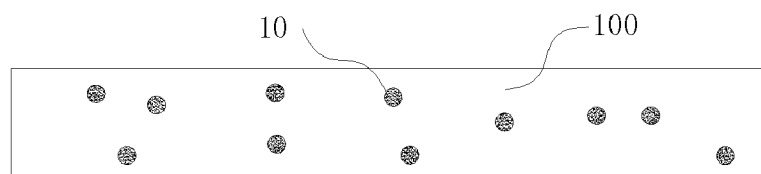


图 1

(57) Abstract: Provided is a polymeric mesoporous nano-composite material for inhibiting the growth of electrical trees. According to embodiments of the present invention, the composite material comprises: a body which is an insulating polymer; and nano-particles dispersed in the body and having mesoporous structures.

(57) 摘要: 提出了具有抑制电树枝生长能力的聚合物纳米介孔复合材料。根据本发明的实施例, 该复合材料包括: 本体, 所述本体为绝缘聚合物; 以及纳米颗粒, 所述纳米颗粒分散于所述本体中, 且所述纳米颗粒具有介孔结构。

WO 2017/133310 A1

具有抑制电树枝生长能力的聚合物纳米介孔复合材料及其制备方法

优先权信息

本申请请求 2016 年 02 月 05 日向中国国家知识产权局提交的、专利申请号为 201610081293.X 的专利申请的优先权和权益，并且通过参照将其全文并入此处。

5

技术领域

本发明涉及材料领域，具体地，本发明涉及具有抑制电树枝生长能力的聚合物纳米介孔复合材料及其制备方法。

10 背景技术

高压绝缘材料因长期工作在强电场下，易绝缘老化甚至被击穿破坏。常见的绝缘材料通常采用高分子材料及其复合物。常用的高分子绝缘材料的绝缘老化或其击穿破坏通常是由于在绝缘材料内部形成了电树枝。电树枝是一种具有树枝状分形结构的微放电缺陷，这种放电通道在强电场和高温下会迅速贯穿绝缘层并最终导致击穿和绝缘失效。因此，抑制电树枝的形成和发展，提高工程绝缘材料的耐久度，延长高压设备的工作寿命，是高压绝缘材料需要解决的重要问题。

目前抑制电树枝生长的方法，通常是通过在聚合物基材中掺杂一定浓度的绝缘颗粒而实现的。最初的掺杂物多为绝缘强度较高的微米级氧化物颗粒，如氧化铝，氧化镁，氧化硅等。所得到的聚合物基复合材料虽然能够在某些性能上得到提升，但微米级掺杂往往带来其他性能的降低，如介电损耗增大和击穿强度降低等。随着纳米技术的发展，纳米颗粒也被掺杂于聚合物中用于抑制电树枝的形成。

然而，目前抑制绝缘聚合物中电树枝生长的技术仍有待改进。

发明内容

25 本发明是基于发明人对以下事实和问题的发现和认识做出的：

目前基于纳米颗粒掺杂的绝缘聚合物，常常存在防电击穿性能不理想的情况。发明人经过深入研究以及大量实验发现，这是由于纳米颗粒尺寸较小，因此具有较大的表面能，掺杂浓度高时容易在基材中形成微米级团块，因此实际获得的是具有微米颗粒掺杂的聚合物，从而造成聚合物击穿强度等性能不理想；而当纳米颗粒掺杂浓度低时，又难以在材料中对电树枝的生长延伸路径进行有效的阻挡。

30 有鉴于此，在本发明的第一方面，本发明提出了一种具有抑制电树枝生长能力的聚合物纳米介孔复合材料。根据本发明的实施例，该复合材料包括：本体，所述本体为绝

缘聚合物；以及纳米颗粒，所述纳米颗粒分散于所述本体中，且所述纳米颗粒具有介孔结构。由此，可利用纳米颗粒中的介孔结构，增加纳米颗粒与本体之间的相界面区域，进而改善两相相容性并解决纳米颗粒的团聚问题。并且可以利用介孔结构及填充的功能材料有效吸附电树老化产物中的气体分子，缓解电树区域的电气应力以及机械应力，减缓电树生长。

根据本发明的实施例，所述纳米颗粒含有二氧化硅、硅酸盐、硅铝酸盐、磷酸盐以及金属氧化物的至少之一。上述物质化学性质稳定且成本低廉，制备介孔纳米颗粒的工艺成熟。

根据本发明的实施例，所述纳米颗粒进一步包括：填充材料，所述填充材料填充在所述介孔结构中，所述填充材料含有聚乙烯亚胺、N-甲基二乙醇胺（MDEA）以及三乙

10 烯硫代磷酸胺（TEPA）的至少之一。利用上述有机胺类物质构成填充材料，可以加强纳米颗粒吸附电树老化产物中的酸性气体分子的能力，从而可以增强该聚合物抗绝缘老化的能力。

根据本发明的实施例，基于所述聚合物的总质量，所述纳米颗粒的含量为

15 0.1~0.5wt%。由于上述纳米颗粒中含有介孔结构，具有更大的相界面区域，因此，可以通过较低的掺杂浓度，实现抑制电树生长。

根据本发明的实施例，所述本体包括低密度聚乙烯、交联聚乙烯、环氧树脂以及聚丙烯。

在本发明的另一方面，本发明提出了一种制备前面所述的复合材料的方法。根据本

20 发明的实施例，该方法包括：（1）将纳米颗粒以及本体混合，以便获得混合物；以及（2）对所述混合物进行熔融共混处理，以便获得所述聚合物。由此，可以简便地获得根据本发明实施例的复合材料，并利用熔融共混制备过程中较高的熔融温度，除去纳米颗粒的介孔中有可能吸附的杂质，提高该复合材料的防电树生长性能。

根据本发明的实施例，在步骤（1）之前，进一步包括：在所述纳米颗粒的所述介

25 孔结构中填充填充材料。由此，可以利用上述有机胺类物质构成的填充材料，加强纳米颗粒吸附电树老化产物中的酸性气体分子的能力，从而可以增强该聚合物抗绝缘老化的能力。

根据本发明的实施例，在所述纳米颗粒的所述介孔结构中填充所述填充材料是通过下列步骤完成的：（a）将所述纳米颗粒加入到填充材料溶液中进行浸渍处理；（b）经

30 过所述浸渍处理的纳米颗粒进行低温蒸发处理，以便在所述纳米颗粒的所述介孔结构中填充所述填充材料。由此，可以简便地将填充材料填充到纳米颗粒的介孔结构中。

根据本发明的实施例，所述填充材料溶液包含所述填充材料以及溶剂，所述溶剂含

有甲醇、乙醇、氯仿、二甲基甲酰胺以及丙酮的至少之一。上述溶剂分子量小、易挥发，可以简便地在低温蒸发处理过程中被除去。

根据本发明的实施例，所述浸渍的时间为 30~60 分钟。

根据本发明的实施例，低温蒸发处理的温度为 50~75 摄氏度。

5

附图说明

图 1 显示了根据本发明一个实施例的聚合物的结构示意图；

图 2 显示了根据本发明一个实施例的纳米颗粒的结构示意图；

图 3 显示了根据本发明另一个实施例的纳米颗粒的结构示意图；

10 图 4 显示了根据本发明一个实施例的制备聚合物的方法的流程图；

图 5 显示了根据本发明另一个实施例的制备聚合物的方法的流程图；以及

图 6 显示了根据本发明一个实施例的电树老化性能测试的样品结构图。

附图标记：

100：本体

15 10：纳米颗粒

20：介孔结构

30：填充材料。

具体实施方式

20 下面详细描述本发明的实施例，所述实施例的示例在附图中示出，其中自始至终相同或类似的标号表示相同或类似的元件或具有相同或类似功能的元件。下面通过参考附图描述的实施例是示例性的，仅用于解释本发明，而不能理解为对本发明的限制。

在本发明的第一方面，本发明提出了一种具有抑制电树枝生长能力的聚合物纳米介孔复合材料。根据本发明的实施例，参考图 1 以及图 2，该复合材料包括：本体 100 以及纳米颗粒 10。具体地，根据本发明的实施例，本体 100 为绝缘聚合物，纳米颗粒 10 分散在本体 100 中，且纳米颗粒 10 具有介孔结构 20。由此，可利用纳米颗粒中的介孔增加纳米颗粒与本体之间的相界面区域，改善纳米颗粒的团聚问题。介孔结构（介孔通道）可以有效吸附电树老化产物中的气体分子，缓解电树区域的电气应力以及机械应力。该复合材料可以减缓电树生长，延长使用寿命。

30 发明人经过深入研究以及大量实验发现，在上述形成电树枝的微放电缺陷区域，由于电树老化产物的存在，使得该区域的电气应力以及机械应力均大于聚合物中的完好区域。因此上述微放电缺陷区域极易生长，并最终导致绝缘聚合物的击穿。而上述电树老

化产物,多为酸性气体分子。由于复合材料中的上述气体分子无法排出复合材料的本体,从而造成该区域的电气应力以及机械应力较大。传统的具有抑制电树生长功能的聚合物,通过在聚合物中掺杂具有高绝缘强度的无机物颗粒,在形成电树的微放电缺陷生长的路径上形成“障碍”,实现阻挡或者延缓电树的生长。发明人经过深入研究以及大量实验发现,采用微米颗粒进行掺杂的传统的具有抑制电树生长功能的聚合物中,常常出现掺杂后复合材料整体的介电损耗以及击穿强度等性能下降的问题,而这一问题主要是由于引入了尺寸较大的微米颗粒,从而影响了材料整体的性能。而如果降低掺杂颗粒的尺寸,采用纳米颗粒进行掺杂来实现抗电树生长,则会出现纳米颗粒掺杂浓度难以调控的问题。如前所述,由于纳米颗粒尺寸较小,表面能较大,掺杂浓度高时会导致纳米颗粒团聚形成微米级团块,从而对复合材料整体的性能造成影响;而当掺杂浓度较低时,则无法在微缺陷周围形成足够多的“障碍”阻挡电树的生长。并且,上述利用微米颗粒或者纳米颗粒进行掺杂的聚合物,并不能解决电树老化产物中的气体分子不能排出聚合物本体所带来的问题。

基于发明人的上述发现,本发明采用具有介孔尺度(50-2nm)孔道结构的纳米级无机物颗粒代替传统的纳米颗粒。由于具有介孔结构的纳米颗粒具有极大的比表面积,因此根据本发明的复合材料能够引入比传统纳米复合材料更多的相界面区域,通过增强纳米颗粒吸附电树老化产物的能力,实现抑制电树的生长。因而,根据本发明实施例的复合材料可以通过更低的掺杂浓度实现抑制电树生长,并解决了纳米颗粒在掺杂过程中团聚的问题。并且,具有较小尺寸以及较低浓度的纳米颗粒也不会对本体的性能造成负面影响。具体地,根据本发明的实施例,纳米颗粒依靠具有介孔结构的疏松框架结构与本体相互贯穿,利用纳米颗粒较强的绝缘强度,能够有效地阻挡电树枝缺陷的形成和发展。

具体地,根据本发明的实施例,纳米颗粒可以含有二氧化硅、硅酸盐、硅铝酸盐、磷酸盐以及金属氧化物的至少之一。参考图2,在上述纳米级(粒径为100nm~200nm或更小)的无机物形成的纳米颗粒中,存在介孔结构。例如,根据本发明的具体实施例,可以采用介孔硅、沸石等作为纳米颗粒,此类材料的制备工艺较为成熟且成本较低,目前主要有水热合成法,水热转化法和离子交换法等。由此,可以利用上述制备工艺成熟、化学性质稳定且成本低廉的物质形成纳米颗粒。并且,上述无机材料形成的纳米颗粒具有较强的绝缘强度,因此可以起到良好的防止电击穿以及抑制电树生长的作用。在制备根据本发明的复合材料的过程中,具有介孔结构的纳米颗粒由于具有多孔结构,可以使得本体的聚合物分子链伸入介孔结构中,并形成互穿网络,从而能够实现较好的无机-有机两相相容性,并进一步提高该复合材料的各方面性

能。因此，对于根据本发明实施例的复合材料，不需要对纳米颗粒 10 进行特别的化学修饰就可以得到较好的分散性。

根据本发明的实施例，基于聚合物的总质量，纳米颗粒 10 的含量为 0.1~0.5 wt%。如前所述，由于根据本发明实施例的纳米颗粒 10 中含有介孔结构 20，因此可以引入比传统纳米复合材料更多的相界面区域，通过增强纳米颗粒吸附电树老化产物的能力，实现抑制电树的生长。由此，可以通过较低的掺杂浓度，实现抑制电树生长。

需要说明的是，在本发明中，构成聚合物本体 100 的具体材料不受特别限制，本体 100 可以为本领域常用的绝缘材料。例如，可以为绝缘的高分子材料，具体地，根据本发明的实施例，本体 100 可以为低密度聚乙烯（LDPE）、交联聚乙烯（XLPE）、环氧树脂以及聚丙烯（PP）等。本领域技术人员可以根据实际需求，选择适当的绝缘聚合物形成根据本发明实施例的本体 100。

为了进一步提高该复合材料的绝缘性能，特别是高温运行条件下的绝缘性能，根据本发明的实施例，参考图 3，纳米颗粒 10 还可以进一步包括填充材料 30。发明人经过深入研究以及大量实验发现，具有介孔结构的纳米材料，例如介孔分子筛等，在高温条件下吸附能力有限，常温下吸附的气体分子在温度升高后也会脱附，因此针对高温运行条件，如大容量输电电缆等，纳米颗粒 10 吸附的电树老化产物气体分子容易脱附回到本体 100 中。发明人经过大量实验发现，采用有机胺作为化学填充剂，在介孔结构 20 中形成填充材料 30，可以利用其在一定温度范围内对电树老化的酸性气体产物（主要是二氧化碳）进行稳定的吸附。具体地，填充材料 30 可以由选自聚乙烯亚胺、N-甲基二乙醇胺（MDEA）以及三乙烯硫代磷酸胺（TEPA）的至少之一形成，且填充材料 30 填充在介孔结构 20 中。通过向纳米颗粒 10 的介孔结构 20 中添加有特定官能基团，例如，氨基，的填充材料 30，可以实现对聚合物电树老化产物的稳定吸附。上述有机胺类材料形成的填充材料 30，能够加强纳米颗粒 10 吸附酸性电树老化气体产物的能力，从而可以提高复合材料抑制电树枝生长的能力。需要说明的是，为了保证具有填充材料 30 的复合材料的整体性能以及抗电击穿能力，形成填充材料 30 的材料需要具有相对较低的分子量和较好的热稳定性。由于目前常采用熔融共混技术制备含有掺杂颗粒的聚合物，因此较小的分子量以及较好的热稳定性有利于保证熔融共混技术的制备过程不会对含有填充材料 30 的聚合物造成负面影响。例如，根据本发明的具体实施例，通过二氧化碳氛围下的热重分析（TGA），聚乙烯亚胺（PEI）在挤塑电缆的工作温度（60~150℃）范围内表现出明显的二氧化碳吸收峰，而在挤塑电缆的加工成型温度（180~200℃）下二氧化碳会再次脱附。因此用 PEI 作为填充材料 30 可以在电缆运行温度下实现电树微缺陷降解产物（二氧化碳）的稳定吸附，同时该填充材料 30 可以保证在正常的挤塑加

工过程后保持活性。

综上所述，根据本发明实施例的复合材料具有以下特征以及优点：

1、通过具有介孔结构的纳米颗粒掺杂，可以利用介孔结构增加纳米颗粒与本体之间的相界面区域，改善纳米颗粒掺杂过程中的团聚问题。

5 2、利用介孔结构能够有效吸附电树老化产物中的气体分子，从而缓解电树区域的电气应力以及机械应力，减缓电树生长。

3、根据本发明实施例的复合材料中，纳米颗粒含量低，可以通过低浓度掺杂实现有效的抗击穿、延缓电树生长，从而可以提高该聚合物在强电场工作条件下的性能。

10 4、根据本发明实施例的复合材料，在具有较好的抗击穿、延缓电树生长能力的前提下，能够保证聚合物自身的性能不受影响。

在本发明的另一方面，本发明提出了一种制备前面所述的具有抑制电树枝生长能力的聚合物纳米介孔复合材料的方法。根据本发明的实施例，参考图 4，该方法包括：

S100 混合

15 根据本发明的实施例，在该步骤中，将纳米颗粒以及本体混合。其中，该纳米颗粒具有介孔结构。由此，可利用纳米颗粒中的介孔结构增加纳米颗粒与本体之间的相界面区域，改善纳米颗粒掺杂过程中的团聚问题，并且可以利用介孔结构有效吸附电树老化产物中的气体分子，从而缓解电树区域的电气应力以及机械应力，从而减缓电树生长。关于纳米颗粒的具体组成以及结构，前面已经进行了详细的描述，在此不再赘述。

20 为了提高利用该方法制备的聚合物防止电击穿、延缓电树生长的能力，根据本发明的实施例，参考图 5，在步骤（1）之前还可以进一步包括：

S10 填充填充材料

25 根据本发明的实施例，在该步骤中，在纳米颗粒的介孔结构中填充填充材料。由此，可以利用上述有机胺类物质构成的填充材料，加强纳米颗粒吸附电树老化产物中的酸性气体分子的能力，从而可以增强该复合材料抗绝缘老化的能力。关于填充材料的具体种类以及作用，前面已经进行了详细的描述，在此不再赘述。

具体地，根据本发明的实施例，填充材料可以通过下列步骤设置：

（a）浸渍处理

30 根据本发明的实施例，在该步骤中，将纳米颗粒加入到填充材料溶液中进行浸渍处理。具体地，配制含有填充材料的溶液，将纳米颗粒浸入该溶液中，进行搅拌浸渍处理。其中，本领域技术人员能够理解，含有填充材料的溶液的溶剂的具体组成不受特别限制，只要与填充材料具有较好的相容性，且溶剂分子本身易挥发，便于在后续处理中利用简单的干燥等操作除去即可。例如，根据本发明的具体实施例，溶剂可以采用甲醇、乙醇、

氯仿、二甲基甲酰胺以及丙酮的至少之一。根据本发明的实施例，在上述填充材料溶液中，填充材料的含量可以为 10~50 wt%，例如，根据本发明的具体实施例，浸渍液中填充材料浓度可以为 10~20 wt%，浸渍的时间可以为 30~60 分钟。制备获得的纳米颗粒中，基于纳米颗粒的总质量，填充材料的含量可以为 10~50 wt%。上述溶剂与填充材料具有较好的相容性，且溶剂分子较小，易挥发，便于后续步骤中除去溶剂获得根据本发明实

5 施例的纳米颗粒。

(b) 低温蒸发处理

根据本发明的实施例，在该步骤中，采用低温蒸发处理经过浸渍处理的纳米颗粒，除去所述填充材料溶液中的溶剂，以便获得纳米颗粒。具体地，过滤含有纳米颗粒的填充材料溶液，获得浸渍有填充材料的纳米颗粒，然后通过蒸发，除去残留的溶剂。例如，

10 根据本发明的实施例，干燥温度可以为 50~75 摄氏度。由此，可以简便地将填充材料填充到纳米颗粒的介孔结构中。

S200 熔融共混

根据本发明的实施例，在该步骤中，利用熔融共混技术，获得根据本发明实施例的复合材料。由此，可以利用熔融共混制备过程中较高的熔融温度，除去纳米颗粒的介孔中有可能吸附的杂质，从而可以提高该复合材料的防电树生长性能。具体地，可以将纳米颗粒以及本体组成的混合物，通过熔融共混，形成根据本发明的复合材料。关于形成根据本发明实施例的本体的具体材料，前面已经进行了详细的描述，在此不再赘述。在聚合物本体以及纳米颗粒的混合物中，纳米颗粒的含量可以为 0.1~0.5 wt%。如前所述，

15 由于根据本发明实施例的纳米颗粒中含有介孔结构，因此可以引入比传统纳米复合材料更多的相界面区域，通过增强纳米颗粒吸附电树老化产物的能力，实现抑制电树的生长。由此，可以通过较低的掺杂浓度，实现抑制电树生长。

综上所述，根据本发明实施例的方法具有以下特征以及优点：

1、通过具有介孔结构的纳米颗粒掺杂，可以利用介孔结构增加纳米颗粒与本体之间的相界面区域，改善纳米颗粒掺杂过程中的团聚问题。

25

2、利用介孔结构能够有效吸附电树老化产物中的气体分子，从而缓解电树区域的电气应力以及机械应力，减缓电树生长。

3、根据本发明实施例的聚合物中，纳米颗粒含量低，可以通过低浓度掺杂实现有效的抗击穿、延缓电树生长，从而可以提高该复合材料在强电场工作条件下的性能。

4、根据本发明实施例的复合材料，在具有较好的抗击穿、延缓电树生长能力的前提下，能够保证聚合物自身的性能不受影响。

30

5、该方法加工步骤简便、生产成本低廉，有利于利用该方法制备的聚合物的大范

围推广。

下面通过具体实施例对本发明进行说明，需要说明的是，下面的具体实施例仅仅是用于说明的目的，而不以任何方式限制本发明的范围，另外，如无特殊说明，则未具体记载条件或者步骤的方法均为常规方法，所采用的试剂和材料均可从商业途径获得。

实施例 1 制备含有纳米颗粒的复合材料

采用聚丙烯（PP）作为聚合物本体，粒径为 100-200 纳米的 MCM-41 介孔二氧化硅为纳米颗粒。将介孔二氧化硅与 PP 混合，混合物中介孔二氧化硅的含量为 0.5wt%。设置熔融共混温度为 200 摄氏度。将上述混合物置于密炼机中，设置转子转速 60 转/分钟，密炼时间 10 分钟。由此，获得 PP/MCM-41 复合材料。

实施例 2 制备含有填充材料以及纳米颗粒的复合材料

采用粒径为 100-200 纳米的 MCM-41 介孔二氧化硅为纳米颗粒。

采用甲醇以及聚乙烯亚胺配置 50wt% 的 PEI 溶液，将粒径为 100-200 纳米的 MCM-41 介孔二氧化硅浸入 PEI 溶液中，在室温下浸渍搅拌 30 分钟。过滤后在 50 摄氏度下干燥除去甲醇溶剂，获得具有 PEI 填充的纳米颗粒。

将具有 PEI 填充的纳米颗粒与 PP 混合，混合物中介孔二氧化硅的含量为 0.5wt%。设置熔融共混温度为 200 摄氏度。将上述混合物置于密炼机中，设置转子转速 60 转/分钟，密炼时间 10 分钟。由此，获得 PP/MCM-41-PEI 复合材料。

对比例 1 制备含有实心二氧化硅纳米颗粒的复合材料

制备方法同实施例 1，所不同的是，采用与介孔纳米颗粒粒径相近（200~300nm）的实心二氧化硅作为纳米颗粒进行掺杂。混合物中实心二氧化硅的含量也为 0.5wt%。

对比例 2 制备含有实心二氧化硅纳米颗粒的复合材料

为了考察体积掺杂百分比对于聚合物电树老化性能的影响，发明人对实施例 1 以及实施例 2 中使用的介孔二氧化硅纳米颗粒的孔隙率进行了检测。由氮气吸脱附法测定的所用 MCM-41 介孔材料的孔容约为 0.3ml/g，考虑到二氧化硅的密度约为 2.2g/cm^3 ，介孔二氧化硅纳米颗粒的密度为 $2.2/(1+0.3\times 2.2)=1.33\text{g/cm}^3$ 。由此，计算得出介孔二氧化硅纳米颗粒以及实心二氧化硅纳米颗粒的密度比为 1:1.66。因此，当聚合物中实心二氧化硅纳米颗粒的体积百分比 0.83% 时，与实施例 1 以及实施例 2 中掺杂介孔二氧化硅纳米颗粒的体积掺杂百分比相似。

因此，对比例 2 的制备方法同实施例 1，所不同的是，采用与介孔纳米颗粒粒径相近（200~300nm）的实心二氧化硅作为纳米颗粒进行掺杂。混合物中实心二氧化硅的体积百分比为 0.83%。

电树老化性能测试：

采用无规共聚聚丙烯 PP-R/4220（燕山石油化工有限公司提供）作为对照，对对比例 1、对比例 2、实施例 1 以及实施例 2 中制备的聚合物延缓电树老化性能进行测试。用于电树老化的样品通过平板硫化机和钢模热压成型制得。热压前，将不锈钢针电极插入一块导电橡胶，并与样品材料一同预埋在钢模中，导电橡胶便于外接电极的接触，所得样品示结构如图 6 所示。其中，压膜获得的样品为长方体型，长 15mm，宽 3mm，高 20mm。导电胶位于长方体样品顶部，与导电胶连接的针电极的底部距离长方体样品的底部距离为 7mm。

在本实施例的电树试验中，上述样品加持在两块平板电极之间，电极与导电橡胶接触，另一电极接地。试验中所施加的电压为工频 50Hz 交流 30kV。为了验证所述材料在实际电力电缆运行高温条件（60~90℃）下抑制电树老化的能力，电树老化实验需要在高温条件下进行。此外，起树实验是衡量绝缘材料耐电树老化性能的重要指标，而起树过程需要通过光学显微镜持续观测才能得到，难以在高温条件下实施。因此，本实施例采用两种电树老化试验分别研究电树起树和高温条件下的电树老化特性。

电树实验 I：在室温下持续观测样品电树老化的各个阶段（包括起树阶段，电树生长，以及电树枝化），分别得到不同样品在电树起始、电树生长至 250 微米（单一电树通道生长），以及电树生长至 375 微米（电树通道出现明显枝化）时所需要的时间。

电树实验 II：在 80℃ 高温条件下，将不同样品加压老化 1，2，5，10，20 分钟后，记录最长电树枝的尺寸，代表样品的老化程度。

实验结果表明，实施例 1 以及实施例 2，即掺杂了介孔二氧化硅材料的纳米复合物（PP/MCM-41-PEI 和 PP/MCM-41），比纯 PP 基材以及对比例 1 和对比例 2 的实心二氧化硅纳米颗粒的复合材料（PP/SiO₂）均表现出更强的抑制电树生长的能力，实施例 1 以及实施例 2 电树尺寸的老化时间延长了 2~5 倍。高温电树实验进一步验证，负载有机胺的介孔纳米颗粒能够进一步抑制高温下的电树枝老化。相同的老化时间下，PP/MCM-41-PEI 复合材料比 PP/MCM-41 复合材料表现出了更低的劣化程度，前者电树枝尺寸仅为后者的一半左右。

电气击穿性能测试：

复合材料的介电强度，主要通过对薄膜样品的电气击穿实验来表征。首先采用平板硫化机和钢模将所述 PP 及各种复合材料热压成厚度为 60~80 微米的薄膜，然后将薄膜样品加持在直径为 1 厘米的球-球电极之间并浸泡在硅油中，均匀升高电极电压，在样品击穿瞬间由实验系统自动记录击穿电压值。本实施例进行了工频交流击穿和直流击穿实验，升压速率分别为 1kV 有效值/秒和 1kV/秒，实验方法和装置分别参照国际电工委

员会标准 IEC 60243-1: 1998 和 IEC 60243-2: 2001。

每个样品进行 30 次击穿实验，计算得到击穿场强后，筛选与平均值偏差小于一个标准差的数据（约 20 个数据点）作为有效实验数据。根据国际电工委员会推荐的电气绝缘击穿数据处理指南 IEC-62539: 2007，采用二参数 Weibull 分布对数据进行拟合作图，公式如下：

$$P(E) = 1 - \exp\left[-\left(\frac{E}{\alpha}\right)^\beta\right]$$

其中 E 为数据点的击穿场强， α 为 63.2% 概率特征值， β 为 Weibull 分布的形状参数，用于表征实验数据的离散性。由此可得到 63.2% 击穿概率点对应的击穿场强，根据国际电工委员会电气绝缘击穿数据处理指南 IEC-62539: 2007，该击穿场强可以代表样品的击穿强度。

工频交流击穿实验结果表明，实施例 1 以及实施例 2 的交流击穿强度（ α 值）均在 200~213kV/mm，差异不明显。可以认为纳米掺杂对交流击穿强度影响不大，本发明所述材料不会降低材料的交流击穿强度。

直流击穿实验结果表明，掺杂负载有机胺的介孔纳米颗粒的复合材料（实施例 2）击穿强度达到了将近 550kV/mm，比纯基材 PP 的直流击穿强度提高了约 18%。而掺杂相同质量（对比例 1）和体积百分比的同粒径实心二氧化硅纳米颗粒的复合材料（对比例 2），其击穿强度为 470~490kV/mm，比纯基材 PP 提高了不到 5%。因此，本发明所述的纳米介孔复合材料在直流击穿强度方面远高于传统的纳米复合材料。

在本说明书的描述中，参考术语“一个实施例”、“一些实施例”、“示例”、“具体示例”、或“一些示例”等的描述意指结合该实施例或示例描述的具体特征、结构、材料或者特点包含于本发明的至少一个实施例或示例中。在本说明书中，对上述术语的示意性表述不必须针对的是相同的实施例或示例。而且，描述的具体特征、结构、材料或者特点可以在任一个或多个实施例或示例中以合适的方式结合。此外，在不相互矛盾的情况下，本领域的技术人员可以将本说明书中描述的不同实施例或示例以及不同实施例或示例的特征进行结合和组合。

尽管上面已经示出和描述了本发明的实施例，可以理解的是，上述实施例是示例性的，不能理解为对本发明的限制，本领域的普通技术人员在本发明的范围内可以对上述实施例进行变化、修改、替换和变型。

权利要求书

1、一种具有抑制电树枝生长能力的聚合物纳米介孔复合材料，其特征在于，包括：
本体，所述本体为绝缘聚合物；以及

5 纳米颗粒，所述纳米颗粒分散于所述本体中，且所述纳米颗粒具有介孔结构。

2、根据权利要求 1 所述的聚合物纳米介孔复合材料，其特征在于，所述纳米颗粒含有二氧化硅、硅酸盐、硅铝酸盐、磷酸盐以及金属氧化物的至少之一。

3、根据权利要求 1 所述的聚合物纳米介孔复合材料，其特征在于，所述纳米颗粒进一步包括：填充材料，所述填充材料填充在所述介孔结构中。

10 4、根据权利要求 3 所述的聚合物纳米介孔复合材料，其特征在于，所述填充材料含有聚乙烯亚胺、N-甲基二乙醇胺以及三乙烯硫代磷酸胺的至少之一。

5、根据权利要求 1 所述的聚合物纳米介孔复合材料，其特征在于，基于所述聚合物的总质量，所述纳米颗粒的含量为 0.1~0.5 wt%。

15 6、根据权利要求 1 所述的聚合物纳米介孔复合材料，其特征在于，所述本体包括低密度聚乙烯、交联聚乙烯、环氧树脂以及聚丙烯。

7、一种制备权利要求 1-6 任一项所述的聚合物纳米介孔复合材料的方法，其特征在于，包括：

(1) 将纳米颗粒以及本体混合，以便获得混合物；以及

(2) 对所述混合物进行熔融共混处理，以便获得所述聚合物。

20 8、根据权利要求 7 所述的方法，其特征在于，在步骤 (1) 之前，进一步包括：在所述纳米颗粒的所述介孔结构中填充填充材料。

9、根据权利要求 8 所述的方法，其特征在于，在所述纳米颗粒的所述介孔结构中填充所述填充材料是通过下列步骤完成的：

(a) 将所述纳米颗粒加入到填充材料溶液中进行浸渍处理；

25 (b) 对经过所述浸渍处理的纳米颗粒进行低温蒸发处理，以便在所述纳米颗粒的所述介孔结构中填充所述填充材料。

10、根据权利要求 9 所述的方法，其特征在于，所述填充材料溶液包含所述填充材料以及溶剂，所述溶剂含有甲醇、乙醇、氯仿、二甲基甲酰胺以及丙酮的至少之一。

30 11、根据权利要求 9 所述的方法，其特征在于，所述浸渍的时间为 30~60 分钟。

12、根据权利要求 9 所述的方法，其特征在于，低温蒸发处理的温度为 50~75 摄氏度。

附 图

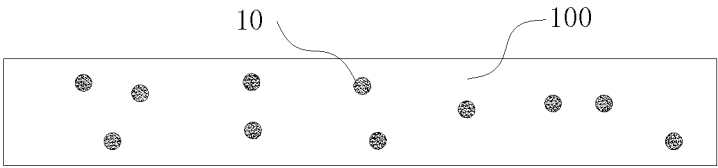


图 1

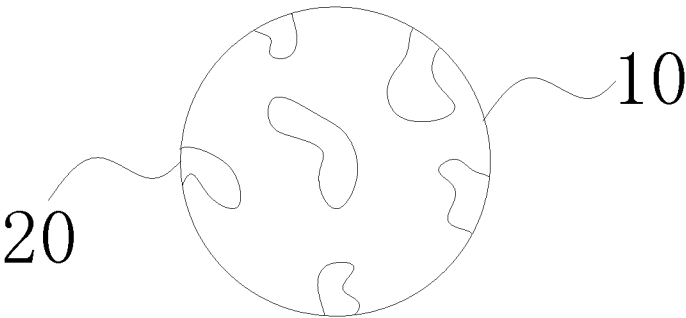


图 2

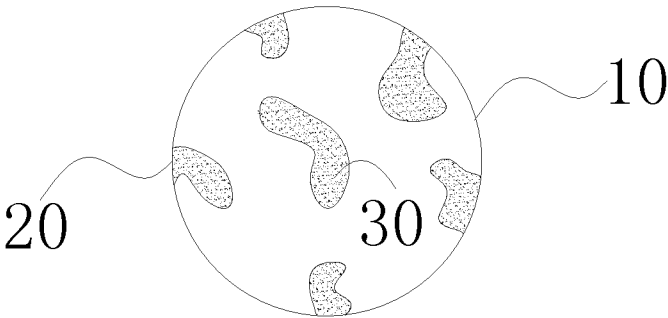


图 3

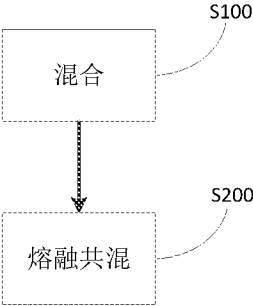


图 4

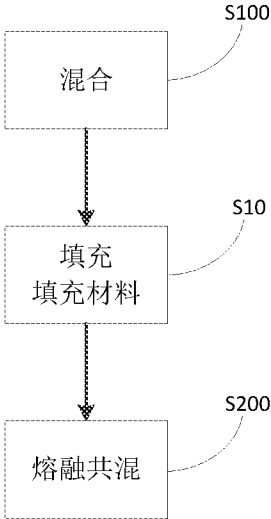


图 5

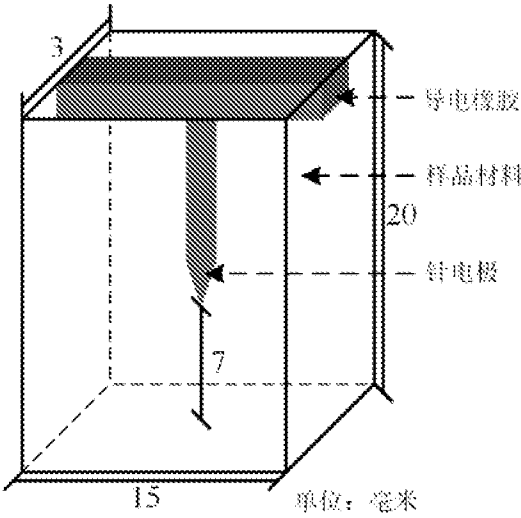


图 6

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2016/108082

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08L 23/06 (2006.01) i; C08L 23/12 (2006.01) i; C08L 63/00 (2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CNABS, CNTXT, DWPI, SIPOABS: mesoporous, nano, polypropylene, polyethylene, epoxy resin

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CN 104761832 A (ANHUI HUANENG CABLE GROUP CO., LTD.), 08 July 2015 (08.07.2015), description, page 1, 6 th from the last paragraph to page 2, paragraph 3	1-12
X	CN 103030928 A (KUANG-CHI INSTITUTE OF ADVANCED TECHNOLOGY et al.), 10 April 2013 (10.04.2013), description, page 2, paragraph 2 to page 3, paragraph 2	1-12
A	CN 105161213 A (ANHUI FUXING CABLE GROUP CO., LTD.), 16 December 2015 (16.12.2015), the whole document	1-12
A	CN 101638505 A (TORAY FIBERS & TEXTILES RESEARCH LABORATORIES (CHINA) CO., LTD.), 03 February 2010 (03.02.2010), the whole document	1-12
A	CN 104479293 A (ZHONGKAI UNIVERSITY OF AGRICULTURE AND ENGINEERING), 01 April 2015 (01.04.2015), the whole document	1-12
A	JP 2004256614 A (SUMITOMO CHEMICAL CO., LTD.), 16 September 2004 (16.09.2004), the whole document	1-12
A	US 5972510 A (ISIS INNOVATION LTD.), 26 October 1999 (26.10.1999), the whole document	1-12

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date	“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	“&” document member of the same patent family
“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 09 February 2017 (09.02.2017)	Date of mailing of the international search report 21 February 2017 (21.02.2017)
Name and mailing address of the ISA/CN: State Intellectual Property Office of the P. R. China No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao Haidian District, Beijing 100088, China Facsimile No.: (86-10) 62019451	Authorized officer ZHOU, Fangyu Telephone No.: (86-10) 62084452

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2016/108082

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 2011288210 A1 (PINNAVAIA, T.J. et al.), 24 November 2011 (24.11.2011), the whole document	1-12

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2016/108082

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CN 104761832 A	08 July 2015	None	
CN 103030928 A	10 April 2013	CN 103030928 B	10 February 2016
CN 105161213 A	16 December 2015	None	
CN 101638505 A	03 February 2010	None	
CN 104479293 A	01 April 2015	None	
JP 2004256614 A	16 September 2004	None	
US 5972510 A	26 October 1999	None	
US 2011288210 A1	24 November 2011	WO 2011146811 A2	24 November 2011
		US 2014179831 A1	26 June 2014
		WO 2011146811 A3	26 April 2012

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2016/108082

A. 主题的分类 C08L 23/06(2006.01)i; C08L 23/12(2006.01)i; C08L 63/00(2006.01)i 按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类		
B. 检索领域 检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号) C08L 包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献 在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用)) CNABS, CNTXT, DWPI, SIPOABS: 介孔, 中孔, 纳米, 聚丙烯, 聚乙烯, 环氧树脂, mesoporous, nano, polypropylene, polyethylene, epoxy resin		
C. 相关文件		
类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
X	CN 104761832 A (安徽华能电缆集团有限公司) 2015年 7月 8日 (2015 - 07 - 08) 说明书第1页倒数第6段至第2页第3段	1-12
X	CN 103030928 A (深圳光启高等理工研究院等) 2013年 4月 10日 (2013 - 04 - 10) 说明书第2页第2段至第3页第2段	1-12
A	CN 105161213 A (安徽复兴电缆集团有限公司) 2015年 12月 16日 (2015 - 12 - 16) 全文	1-12
A	CN 101638505 A (东丽纤维研究所中国有限公司) 2010年 2月 3日 (2010 - 02 - 03) 全文	1-12
A	CN 104479293 A (仲恺农业工程学院) 2015年 4月 1日 (2015 - 04 - 01) 全文	1-12
A	JP 2004256614 A (SUMITOMO CHEMICAL CO LTD) 2004年 9月 16日 (2004 - 09 - 16) 全文	1-12
A	US 5972510 A (ISIS INNOVATION LTD) 1999年 10月 26日 (1999 - 10 - 26) 全文	1-12
☒ 其余文件在C栏的续页中列出。 ☒ 见同族专利附件。		
* 引用文件的具体类型: “A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件 “E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利 “L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件(如具体说明的) “O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件 “P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件 “T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件 “X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性 “Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性 “&” 同族专利的文件		
国际检索实际完成的日期 2017年 2月 9日		国际检索报告邮寄日期 2017年 2月 21日
ISA/CN的名称和邮寄地址 中华人民共和国国家知识产权局(ISA/CN) 中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088 传真号 (86-10)62019451		受权官员 周芳宇 电话号码 (86-10)62084452

C. 相关文件		
类 型*	引用文件，必要时，指明相关段落	相关的权利要求
A	US 2011288210 A1 (PINNAVAIA THOMAS J等) 2011年 11月 24日 (2011 - 11 - 24) 全文	1-12

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2016/108082

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利			公布日 (年/月/日)
CN	104761832	A	2015年 7月 8日	无			
CN	103030928	A	2013年 4月 10日	CN	103030928	B	2016年 2月 10日
CN	105161213	A	2015年 12月 16日	无			
CN	101638505	A	2010年 2月 3日	无			
CN	104479293	A	2015年 4月 1日	无			
JP	2004256614	A	2004年 9月 16日	无			
US	5972510	A	1999年 10月 26日	无			
US	2011288210	A1	2011年 11月 24日	WO	2011146811	A2	2011年 11月 24日
				US	2014179831	A1	2014年 6月 26日
				WO	2011146811	A3	2012年 4月 26日