

· 研究论文 ·

苯乙酮类添加剂酮-烯醇异构化对聚乙烯电性能的影响

田紫麟[†] 蒋明洁[†] 王暄^{*}

(哈尔滨理工大学 高效能特种电缆技术全国重点实验室 哈尔滨 150080)

摘 要 聚乙烯因其优异的电性能和良好的加工性,是一种重要的绝缘材料,芳香酮类化合物被广泛用作电压稳定剂以提高聚乙烯介电性能,然而其作用机理尚未取得共识.本工作研究了苯乙酮及邻甲基苯乙酮这2种具有极小差异的分子用作电压稳定剂时,其酮-烯醇异构化行为对低密度聚乙烯电学性能的影响.制备了含有不同质量分数添加剂的苯乙酮/聚乙烯,邻甲基苯乙酮/聚乙烯改性材料与纯低密度聚乙烯薄膜,对其进行宽温度区间击穿强度测试、电导特性测试及表面电位衰减测试.结果表明,2种添加剂都提升了聚乙烯击穿和电导特性,其中对电导和陷阱的影响无明显差异.而邻甲基苯乙酮对击穿特性的提高要优于苯乙酮,随着温度的降低,2种添加剂的效果逐渐接近,在测试下限温度下,无明显差距但仍优于基料.分析表明,2类添加剂的差异来源于2种分子酮-烯醇异构化特性不同,且烯醇化行为并非使得击穿特性改善的唯一能量弛豫原因.

关键词 低密度聚乙烯;酮-烯醇异构化;电压稳定剂;击穿强度

引用: 田紫麟,蒋明洁,王暄.苯乙酮类添加剂酮-烯醇异构化对聚乙烯电性能的影响.高分子学报, doi: 10.11777/j.issn1000-3304.2026.26093.

Citation: Tian, Z. L.; Jiang, M. J.; Wang, X. Influence of ketone-enol isomerization of phenyl ketone additives on the electrical properties of polyethylene. *Acta Polymerica Sinica* (in Chinese), doi:10.11777/j.issn1000-3304.2026.26093.

聚乙烯作为一种重要的聚合物,被广泛用于各种电气绝缘领域.以其为核心的高压直流电缆在远距离输电、区域电网互联和新能源并网等方面发挥着重要的作用^[1].作为电缆绝缘主体的低密度聚乙烯(low density polyethylene, LDPE)在高电场、温度梯度、湿度及空间电荷积聚^[2-5]等多因素作用下,会面临绝缘击穿的问题,电介质本身的性能制约着输电系统的长期可靠性及电压等级的进一步提升.因此,在保持LDPE优异加工性能和化学稳定性的前提下,通过分子设计或添加剂等策略提升其耐电强度,是绝缘领域亟待解决的问题.

目前用于提高聚乙烯材料电学性能的方法包括提高洁净度^[6],改善结晶形貌^[7-9]、纳米颗粒掺杂^[10-12]、共混改性^[13]、化学接枝^[14-16]等方法.在高电压电力设备与先进电磁系统中,聚合物绝缘材料的使用寿命与运行可靠性尤为关键.聚乙烯在极端电场条件下的电学特性,尤其是击穿特性,是影响其发展的关键因素.为增强聚合物绝缘材料的击穿强度,在材料中共混或接枝电压稳定剂被广泛应用,其中,芳香酮类化合物^[17]被认为是一类经典的电压稳定剂,其有效性已被证实,但对于其提升击穿场强的作用机理仍不明确.目前普遍都认为,苯环的电子云起到了吸收电子能

2026-03-26收稿,2026-05-26录用, 网络出版.

基金项目:黑龙江省自然科学基金(基金号TD2025E003).

[†] 共同第一作者.

^{*} 通信联系人, E-mail: wangxuan@hrbust.edu.cn

本文附有电子支持信息,与正文一并刊登在本刊网站(www.gfzxb.org).

doi: 10.11777/j.issn1000-3304.2026.26093; CSTR: 32057.14.GFZXB.2026.7640

量的作用^[18-21],但对于能量的弛豫机制存在争议. Yamano 等^[19]发现添入了电压稳定剂的 LDPE 在耐电实验中在紫外光谱上出现对应电子能量更低的吸收峰,证明了添加剂在电场下起到吸收高能电子的作用,保护了聚乙烯的结构.然而,该研究虽然提供了芳香化合物作为电压稳定剂保护聚乙烯结构的光谱证据,但是这是在黑暗条件下从相对缓慢的电树枝发生过程获得的,对于快速而有着巨大随机性的高场击穿行为设计直接的实验获得瞬间行为的特性仍然存在巨大困难.目前的研究主要以对一系列具有某一特性差异的电压稳定剂改性材料进行电学实验,以其不同的电学特性进行分析,获取结论.

Li 等^[22]前期通过量子化学计算设计了一系列电压稳定剂,通过对接枝了改性分子的聚乙烯材料的直流击穿测试,总结出具有高电子亲和能的添加剂,可以更好地捕获会导致材料劣化的高能电子,改性效果随着电子亲和能增大而提高.这一观点侧重于添加剂分子吸收能量的能力,而 Wutzel 等^[23]在研究电压稳定剂改性效果的影响因素时,发现改性效果与测试材料电离势并不严格相关,反而发现在测试的添加剂范围中,三重态寿命越短改性效果越明显.三重态寿命与分子能量弛豫能力密切相关,这提醒研究者同时需要关注添加剂的能力耗散行为.有学者认为这与分子化学结构的互变异构化有关,在此过程中通过酮-烯醇异构化行为转化能量. Zhang 等^[24]通过量子化学计算结果分析出理论研究指出,苯乙酮分子在电场作用下,能够在基态和最低三重态发生酮-烯醇异构化.此过程需要的能量远低于聚乙烯主链的 C—C 键能.因此,理论预测在高场下苯环吸收高能电子能量,苯乙酮分子通过烯醇化消耗能量,从而保护聚乙烯的主链结构,延缓了击穿的发生. Feenstra 等^[25]通过超快电子衍射技术对苯乙酮进行观测,发现苯乙酮(acetophenone, AP)在激发态下苯环由平面结构变为单双键交替结构,但没有发现其烯醇形式. Zhang 等^[26,27]通过化学计算,认为这种价键异构化也可能是一种能量弛豫途径.其认为苯乙酮作为在苯环的电子云吸收高能电子能量后通过价键异构化耗散高能电子的能量,从而提高聚乙烯的击穿场强.通过以上针对苯乙酮的研究可以发现,多数学者对于击穿场强机理分析中的化学结构的变化多为理论计算,没

有提供实验证据.

为深入探究分子发生的互变异构对 LDPE 电性能的影响,本工作选取了苯乙酮和邻甲基苯乙酮(*o*-methylacetophenone, *o*-AP) 2 种分子结构高度相似但烯醇化行为差距明显的分子进行对照实验. Huffman 等^[28]最早探究了某些酮类在激发态下发生烯醇化行为的机制,发现这类材料在电弧辉光等条件下的色变通过烯醇化过程发生. Halder 等^[29]揭示了具有该种烯醇化特性的分子在 T₁ 激发态的烯醇化反应中,苯环因 Baird 规则从反芳香性转变为芳香性,使反应能垒骤降,分析了烯醇化反应的机制.研究表明苯乙酮在邻位上引入甲基会使得其在激发态下转化成烯醇,而苯乙酮分子激发态下的烯醇化行为缺少足够证据,这表明前者的化学异构更容易发生.

苯乙酮和邻甲基苯乙酮的酮-烯醇式异构化行为如图 1 所示.从烯醇异构化行为吸收高能电子能量的角度进行理论计算,邻甲基苯乙酮中在激发态下转变成二烯醇的能量势垒低于 50 kcal/mol^[30].根据量子化学计算结果可知,苯乙酮价键异构化反应中最低势垒高度为 64.59 kcal/mol^[27],苯乙酮完成酮-烯醇异构化所需的能量为 62.31 kcal/mol^[26],*o*-AP 的酮-烯醇异构化的反应势垒明显低于 AP.因此如果烯醇异构化是电压稳定剂提高材料耐电性能的原因,那么由于 *o*-AP 的能量势垒低于 AP, *o*-AP 将比 AP 更容易吸收高能电子能量从而保护聚乙烯结构,提高击穿场强效果更显著.

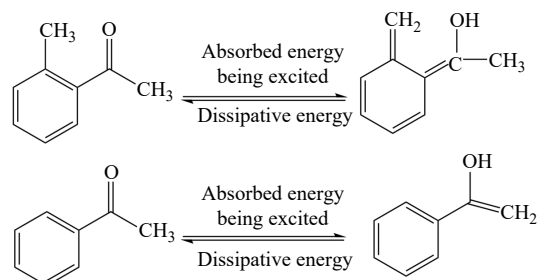


Fig. 1 The Keto-enol isomerization of AP and *o*-AP.

选取 *o*-AP 与 AP 制备 0.5 wt%、0.75 wt%、1 wt% 3 个浓度梯度的 LDPE 改性材料进行直流击穿强度、电导特性及表面电位衰减测试,通过对比 AP 与 *o*-AP 直流电性能的差异,讨论苯乙酮类分子的酮-烯醇异构化对 LDPE 电性能的影响.同时,对研究对象的选取在变量控制上具有合理性,二者的电子亲和能都为 0.33 eV 左右,

从结构机理角度, 邻位的甲基会略微增加电子密度, 使得电子亲和能微弱减小, 以避免额外因素的干扰.

1 实验部分

1.1 试剂

邻甲基苯乙酮, 纯度为99%, 湖北万得化工有限公司; 苯乙酮, 纯度为99%, 天津市科密欧试剂有限公司; LDPE, LD200型, 中国石油化工股份有限公司.

1.2 聚乙烯/苯乙酮、聚乙烯/邻甲基苯乙酮改性材料和试样的制备

制备工艺采用物理混合法, 使用转矩流变仪

进行混合. 温度设置为110 °C, 所有样品的转子转速固定为60 r/min. LDPE粒料的熔融时间保持在3 min, 然后逐渐滴入苯乙酮溶液, 分散时间固定为5 min, 以获得苯乙酮溶液在LDPE基体中的良好分散. 设计分散在LDPE基体中的苯乙酮溶液质量分数分别为0.50%、0.75%和1.00%. 聚乙烯/邻甲基苯乙酮改性材料的制备工艺同上.

利用平板硫化机在110 °C下压制不同厚度的AP/LDPE和*o*-AP/LDPE改性材料薄膜. 平板硫化机分3次升压至15 MPa, 每次升压5 MPa并保持5 min, 加压结束后将试样温度以相同的冷却速率冷却至室温. 使用相同的方法制备LDPE薄膜作为对照组, 制备流程如图2所示.

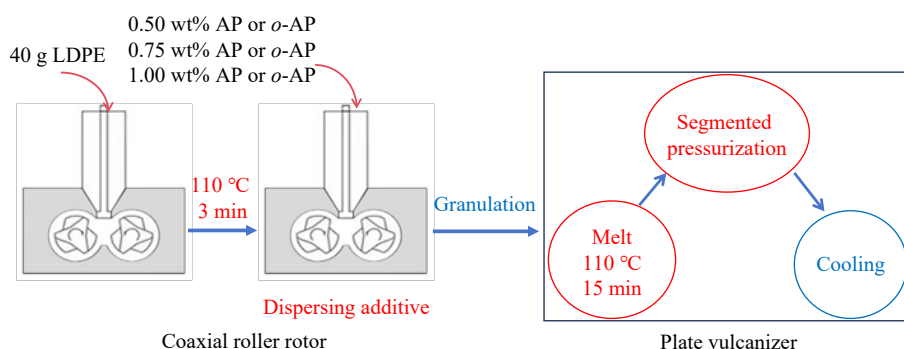


Fig. 2 Flowchart of sample preparation.

1.3 击穿场强试验

根据 IEC 60243 标准《绝缘材料的电气强度试验方法》, 采用平板电极, 电极尺寸采用上电极直径25 mm, 下电极直径75 mm. 样品放置在电极之间, 并完全浸没在二甲基硅油中, 以防止在空气中发生分解, 确保由于高压电源通过电极施加的电场应力而在样品上发生电击穿. 实验过程中试样与上下电极紧密贴合, 升压速率为1 kV/s, 在升压的过程中, 触发设备的过流保护则停止加压, 记录此时的击穿电压并用测厚仪读出击穿点的厚度. 由于实验具有分散性, 每组材料均采用10个有效数据用于击穿实验结果的分析.

为探究温度对酮-烯醇异构化过程在击穿试验中的影响, 设计的试验温度为常温、3个高温(50、70、90 °C)和3个低温(0、-30、-60 °C). 高温击穿测试在烘箱中进行, 低温击穿测试使用灌注液氮降温的降温腔体.

1.4 电导电流试验

测试的电源采用高压直流电源, 电压可以连

续调节; 电流测试采用6517b电流表. 在测试改性材料电导特性与温度的关系时, 整个电极系统放置于烘箱中, 烘箱控温精度为 ± 1 °C. 电场强度从5 kV/mm加至60 kV/mm, 每次加压等待时间为20 min, 记录电流后以5 kV/mm的步进升压.

1.5 改性材料脱气与脱气前后红外光谱测试

选取制备完成的1%质量分数添加剂含量的AP/LDPE试样和*o*-AP/LDPE试样在烘箱中进行恒定80 °C环境下的真空脱气处理. 72 h后对处理后的试样与LDPE试样及未处理试样进行红外光谱(FTIR)测试, 测试仪器型号为FT-IR-6100.

1.6 表面电位衰减测试

采用由电源、针电极、栅极、接地极、静电探头和电位测量仪等组成的表面电位衰减测量系统, 测量LDPE及2种改性材料的表面电位衰减特性, 通过栅极控制的电晕放电注入表面电荷, 针电极处产生的电离电荷在电场力诱导下沉积于试样表面, 针电极电压为10 kV, 栅极电压为5 kV. 充电3 min, 测量时间为120 min. 测量时保证相对湿度恒定.

2 结果与讨论

2.1 不同添加剂对LDPE击穿场强特性的影响

击穿实验用二参数Weibull分布函数对击穿场强进行统计,以63.2%失效概率对应的击穿场强作为材料的特征击穿场强。

2.1.1 直流击穿测试结果及分析

通过进行直流击穿测试,证明在电场作用下酮烯醇式异构化过程是提高LDPE击穿场强的有

效机制之一.根据前文所述的直流击穿场强的测试方法,对质量分数为0.50%、0.75%、1.00%的AP/LDPE试样和0.50%、0.75%、1.00%添加含量的*o*-AP/LDPE试样以及纯LDPE试样进行常温及高温击穿测试.图3展示了在30、50、70和90℃条件下,AP/LDPE和*o*-AP/LDPE材料的直流击穿强度的威布尔分布图,选取添加剂为1%质量分数的试样为代表进行绘制.所有试样的直流击穿测试结果见于图4.

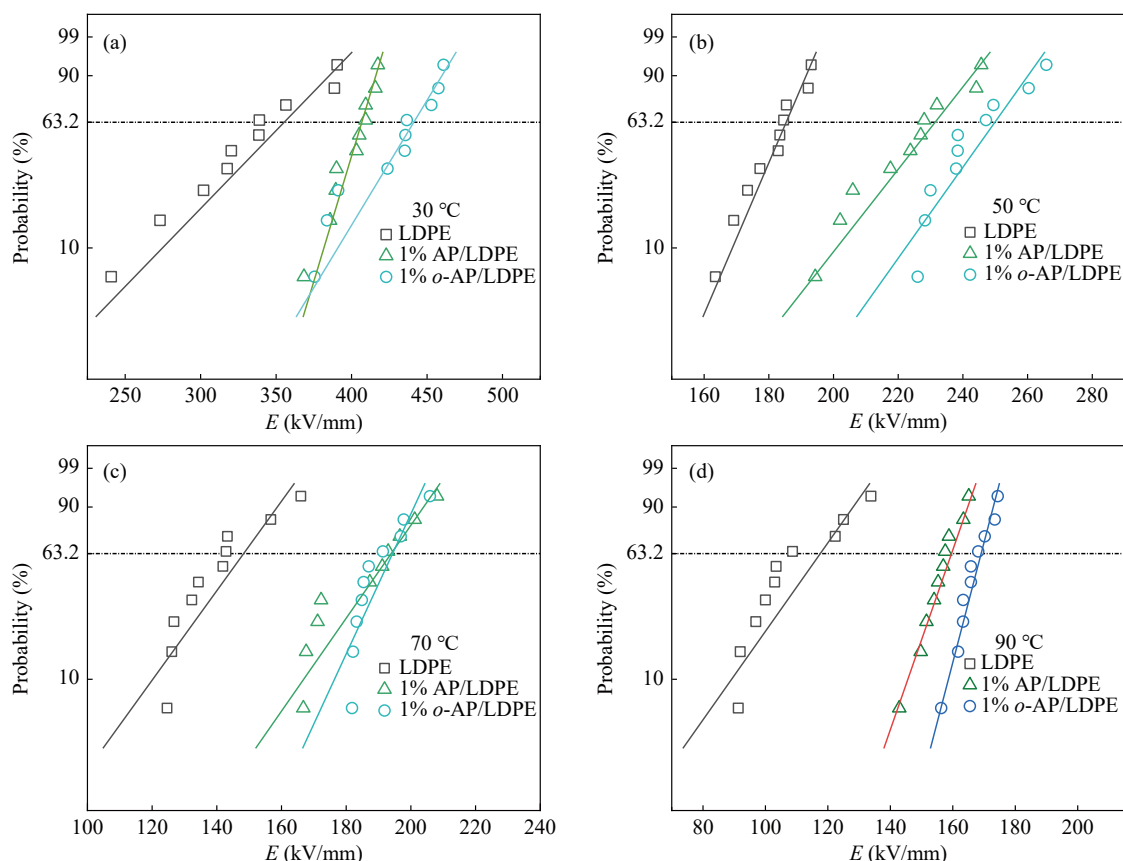


Fig. 3 Breakdown characteristics of materials at different temperatures: (a) 30 °C, (b) 50 °C, (c) 70 °C, (d) 90 °C.

随着测试环境温度的升高,所有试样的击穿场强均呈现显著的下降趋势.根据图4所示的相关参数可以看出,在30~90℃的所有温度条件下不同添加浓度的2种聚乙烯改性材料对比LDPE击穿性能都有所提高.其中*o*-AP/LDPE的击穿场强要普遍高于AP/LDPE.

在常温下,0.75 wt%添加量的2种改性材料改性效果最好,相比纯LDPE分别提高了17.3%和29.2%.在90℃下则是添加量为1%的改性材料有着最好的效果.苯乙酮/LDPE相比基料提高了38.9%,而邻甲基苯乙酮/LDPE更是提高了47.4%.

随着温度的提高,具有明确烯醇化异构行为的添加剂对LDPE的改性效果依然具有优势.从图4可以直观看出,测试涉及的所有温度条件,每一种添加剂量下,邻甲基苯乙酮的改性效果都要高于苯乙酮,在统计的角度可以支持邻甲基苯乙酮这种具有明确烯醇异构化行为的分子在提高LDPE耐击穿能力上相对苯乙酮具有优势.

从互变异构化的角度分析机理,前文提到的*o*-AP的酮-烯醇异构化的反应势垒低于AP,更为主要的是*o*-AP在激发态下发生化学结构转变具有明确的证据,*o*-AP比AP更容易将吸收的高能

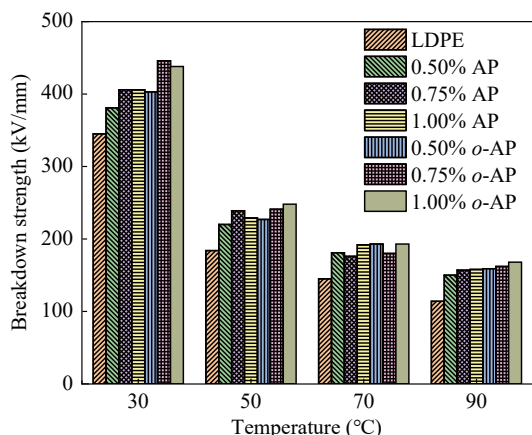


Fig. 4 Breakdown strength of materials at different temperatures.

电子能量弛豫,从而更好地保护聚乙烯结构.这为在电场作用下酮-烯醇式异构化过程是提高LDPE击穿场强的有效机制的观点提供了实验支持.

2.1.2 低温直流击穿测试结果及分析

为进一步印证烯醇异构化对LDPE击穿性能的影响机理,进行低温直流击穿测试.前文已经通过常温及高温的击穿测试证明了在统计意义上邻甲基苯乙酮相比苯乙酮能更好地提高LDPE的耐压能力.然而,这还不足以有力地证明这种改性能力的优势是来自于其激发态下的烯醇化行为,因而需要设计额外的实验以补充证据.

酮-烯醇异构化行为是一种化学反应,化学反应速率对温度敏感,其服从阿伦尼乌斯关系:

$$k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (1)$$

其中, A 为指前因子,单位 s^{-1} ; k 为反应速率,单位 s^{-1} ; E_a 为反应活化能,单位 kJ/mol ; R 是常数值为 $8.314 J/(mol \cdot K)$.

如果前文对实验现象的解释成立,那么温度的降低会削弱邻甲基苯乙酮具有的改性优势.通过液氮调控外界温度,获取2种不同的添加剂在不同条件下,改性行为发生的变化与 o -AP 和 AP 对击穿场强提升的具体情况.图5展示了在0、-30和-60 °C低温条件下,AP/LDPE 和 o -AP/LDPE 改性材料典型添加量下的直流击穿强度 Weibull 分布.在低温条件下其他试样的直流击穿场强统计值见于图6.

如图6所示,随着温度的降低试样的击穿场强呈现上升趋势,材料的绝缘性能得到增强的同时,2种不同种类添加剂的试样的耐电强度的差

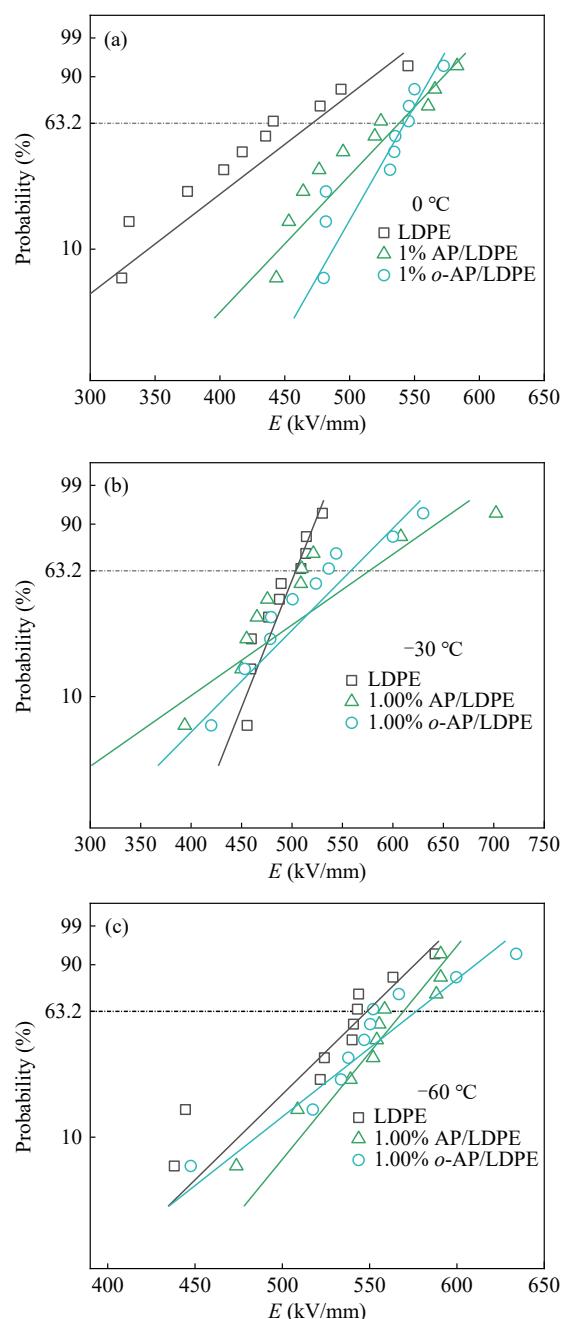


Fig. 5 Breakdown characteristics of materials at low temperatures: (a) 0 °C; (b) -30 °C; (c) -60 °C.

异逐渐减小.

在0 °C条件下, o -AP/LDPE 试样的击穿场强相较 AP/LDPE 仍具有微弱优势,在-30 °C时差距继续减小.在测试下限温度条件下添加 AP 与 o -AP 的改性材料的击穿行为基本一致,二者在该温度下的击穿特性无显著差异.

从酮-烯醇异构行为的机制来看,温度降低时, o -AP 分子的“酮式-醇式”互变异构平衡将向前者偏移,在实验中体现为受激发的邻甲基苯

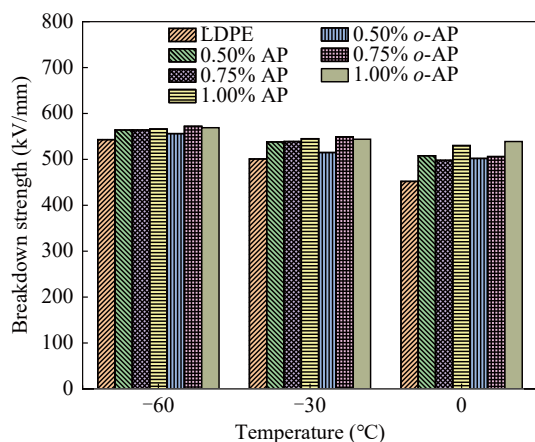


Fig. 6 Breakdown strength of materials at high temperatures.

乙酮试剂在低温下呈现黄色^[28].这也说明酮-烯醇异构行为对击穿场强的提升,并不是因为添加剂分子转化成的烯醇分子本身的固有属性,而是依赖“醇式-酮式-醇式”动态转变过程所产生的能量耗散效应.低温会显著抑制该过程的正反应速率与逆反应速率,导致酮-烯醇式异构化转变耗散机制被显著弱化.在低温下互变异构的化学反应速率被抑制的情况,*o*-AP和AP对击穿场强的提升效果相当.这表明,即使不发生酮-烯醇异构化,芳香酮类材料本身也能改善LDPE的击穿特性.也即是不能将烯醇化行为视作芳香酮分子弛豫能量的唯一途径.

结合所有温度点的直流击穿测试结果可以分析出温度对击穿场强差距的影响:温度越高AP/LDPE、*o*-AP/LDPE与LDPE的击穿场强差距越明显,且高温条件下邻甲基苯乙酮的改性效果对苯乙酮具有优势.随着温度的降低AP/LDPE和*o*-AP/LDPE对LDPE的影响逐渐趋于一致;在实验的下限温度条件下AP/LDPE与*o*-AP/LDPE的击穿行为基本相同,二者在该温度下的击穿特性无显著差异.相对于烯醇化这一化学变化,苯环的价键的变化是一种物理行为相对受温度影响较小,因此2种材料随着温度的降低击穿行为趋于一致符合理论预期.这也为烯醇化行为有利于LDPE击穿场强的改善这一观点提供了进一步的实验证据.酮-烯醇异构化行为可以更有效地耗散苯环的电子云吸收的高能电子的能量,从而延缓击穿通道的形成.

2.2 电导电流实验

电导特性作为绝缘材料另一重要的属性,对2种改性材料电导特性的考察有助于更深入地了

解添加剂影响电性能的作用机理.以往的研究中能够提高材料击穿场强的添加剂往往也会导致材料电导电流降低^[6-9,11-16,22].在解释电压稳定剂对材料电导行为影响机理时,学者普遍认为这是由于其在基体中引入了深陷阱,引入的陷阱具有捕获电导过程中载流子的能力.此外,由于载流子行为是影响击穿和电导行为的共同因素,有学者将击穿场强的增加与电导电流的减少通过载流子迁移率的降低即电子能量的减少联系起来^[22],对材料电导行为的考察,有助于为探究击穿提供更多信息.为此,测定了LDPE及其改性材料在不同温度下的电场-电流特性,以进一步探讨电压稳定剂对电导行为的影响,并结合电导行为进一步理解击穿改善机理.分别在30和70 °C下,对典型添加剂量的AP/LDPE和*o*-AP/LDPE及脱气处理后的试样的电导特性进行了测试,以确定影响因素.

2.2.1 电导电流实验

不同温度下的典型添加剂量的改性材料与LDPE试样电导电流特性曲线如图7所示.随着电场强度的增大,所有试样的电导电流均呈上升趋势.在所有测试温度条件下,在相同电场下,通过添加苯乙酮类电压稳定剂的改性材料的电导电流普遍低于纯LDPE试样,这说明添加剂抑制了载流子的迁移.但AP/LDPE与*o*-AP/LDPE的横向对比差距不明显,尤其是随着温度和电场强度的升高,2种材料的电导电流特性愈加接近,由于绝缘材料电导电流的微弱性,测量的电流随着温度和场强的提高而增大,测试值也更加可靠.

在2种电压稳定剂在测试的温度条件下对LDPE的击穿行为有显著不同的情况下,对其电导性能的影响却基本一致,这表明酮-烯醇异构化这一对击穿特性有重要影响的能量耗散行为对外电场作用下的载流子输运无明显抑制.也说明击穿和电导2种基本行为具有结果上的相关性而不具有因果性.虽然之前的学者有将两者通过载流子迁移率反应的载流子输运速度联系起来,但并非所有对其中一种行为有影响因素,也会影响另一行为.从机理上这一现象也可以理解,能量弛豫行为在材料临近击穿时阻止绝缘失效,而电导行为是在未发生绝缘击穿的情况下产生的.同时,该实验也从侧面说明了,*o*-AP相对于AP的改性优势,确实不是通过抑制载流子迁移等方

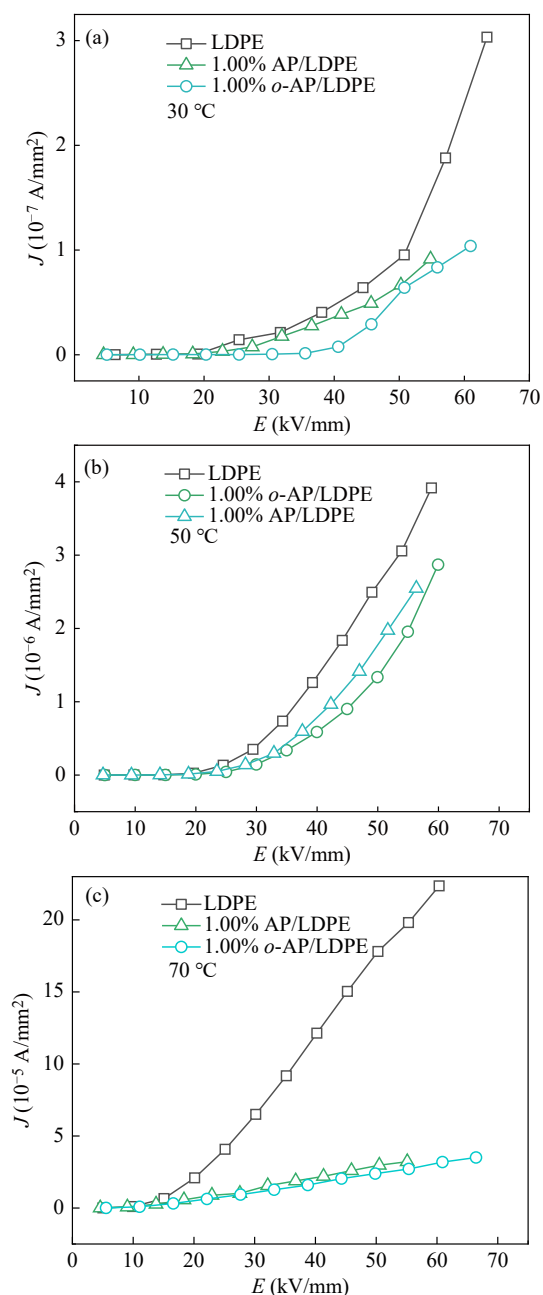


Fig. 7 Conductive current characteristics of AP/LDPE and *o*-AP/LDPE: (a) 30 °C; (b) 50 °C; (c) 70 °C.

式达成的，再一次支持了烯醇化行为影响击穿行为的观点。

2.2.2 脱气处理后电导行为的变化与原因

酮-烯醇异构化行为的差异未带来电导行为的不同，这也提出了另一个问题，2种有着不同化学特性的添加剂在电导测试中表现一致，是否是由于其化学结构导致LDPE电导性能变化。由于有诸多改性方法会影响聚乙烯的物理结构^[8,9]，需进一步验证电导性能的改善是否源于添加剂的化学结构而非其对LDPE物理结构的改变。

试样在恒定 80 °C 环境下经真空脱气处理 72 h 后，再次进行电导电流测试。在此温度条件下，LDPE 未到熔融温度，以排除通过物理作用影响电导的可能性。图 8 为脱气前后的改性材料和 LDPE 试样的红外光谱测试结果，其中最为明显的是 1692 cm^{-1} 处的吸收峰，其为芳香化合物的羰基的特征峰，测试结果说明通过脱气处理后的材料已不含添加剂。

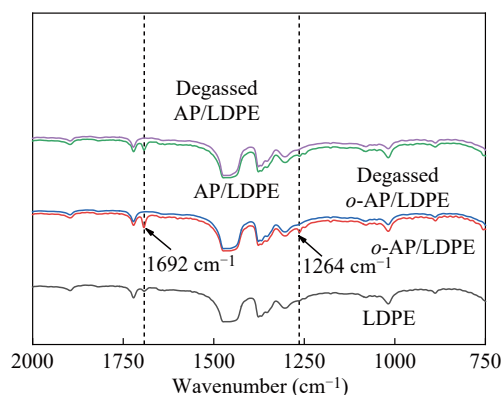


Fig. 8 FTIR spectra of materials before and after degassing.

图 9 为脱气后试样与 LDPE 的电导电流特性，电流曲线相互交错，且每个测试场强下未出现超过高压绝缘测试领域认为存在性能差异的偏移。对比图 7 中添加剂对 LDPE 电导行为的抑制，可以说明电导性能的改善源于添加剂的化学结构。

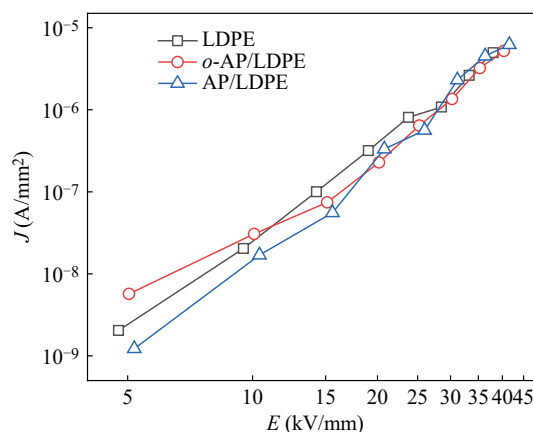


Fig. 9 Conductive current characteristics of degassed samples.

综合电导电流测试结果可知，AP 与 *o*-AP 在电导特性上表现出高度一致性，这说明尽管两者在酮-烯醇异构化行为有所差异，但这种差异并未对其电导性能产生显著影响，即酮-烯醇异构化行为对 LDPE 的电导电流没有影响，并且改性材料对电导性能的提高是因为其化学结构的特性。

2.3 电压稳定剂对LDPE陷阱分布特性的影响

在解释电压稳定剂对LDPE电导行为的影响时,学者常归因于材料陷阱特性的变化^[22,31].为探究酮-烯醇异构化行为是否会在材料的陷阱特性上体现,并进一步探究击穿和电导改性机理的关系,对LDPE及其改性材料进行表面电位衰减特性测试.

图10(a)为LDPE及典型改性材料的表面电位衰减特性,陷阱分布特性可由式(2)和(3)^[9]求得:

$$E_T = k_B T \ln(v_{ATE} t) \quad (2)$$

$$N(E_T) = \left(\frac{\epsilon_0 \epsilon_r}{e l^2 f(E_T)} \right) \left| t \frac{dU_s(t)}{dt} \right| \quad (3)$$

式中, E_T 为陷阱能级, 单位 eV; k_B 为玻尔兹曼常数, 单位 J/K; T 为测试温度, 单位 K; v_{ATE} 是逃逸频率, 单位 s^{-1} ; $N(E_T)$ 是陷阱的密度, 单位 m^{-3} ; ϵ_0 是真空介电常数, 单位 F/m; ϵ_r 为相对介电常数, 无量纲; L 为样品厚度, 单位 m; $f(E_T)$ 为电子初始占用, 为 1/2; $U_s(t)$ 为表面电位, 单位 V.

LDPE 及典型添加含量改性材料的陷阱分布特征如图10(b)所示. 曲线在 0.98 和 1.06 eV 附近

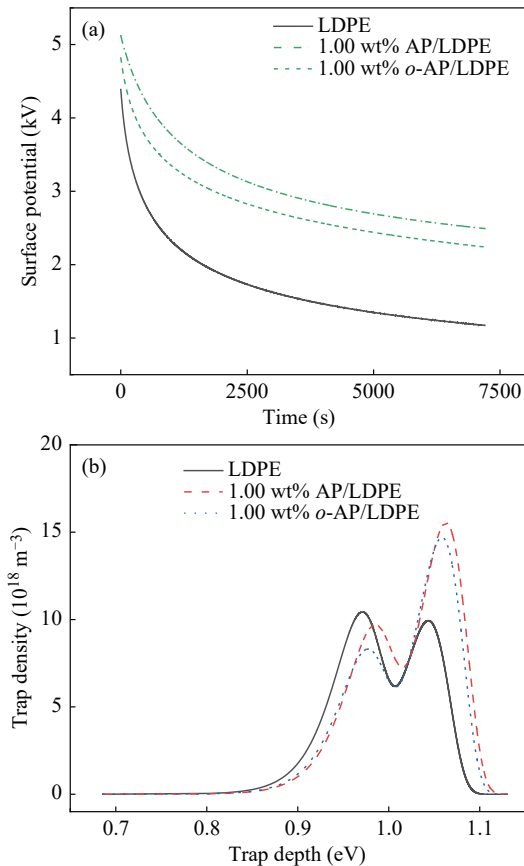


Fig. 10 Surface potential decay characteristics of samples: (a) surface potential; (b) trap.

出现峰值, 分别表征了浅陷阱和深陷阱.

材料的陷阱的能级与密度分布如图11所示. 不同种类和不同浓度的电压稳定剂添加几乎不会改变陷阱能级, 但深陷阱密度则呈现出不同. 引入电压稳定剂的LDPE对比基料衰减速率变慢, 并引入了深陷阱. 虽然2种材料不同浓度的陷阱分布有区别, 但同一浓度的2种改性材料表面电位陷阱特性差异并不显著, 这表明酮-烯醇异构化行为对于材料的陷阱特性并无明显影响. 这也说明了为何2种添加剂在电导改性行为上具有一致性, 即电导改性更多依赖陷阱等载流子捕获因素, 受能量弛豫因素影响较小.

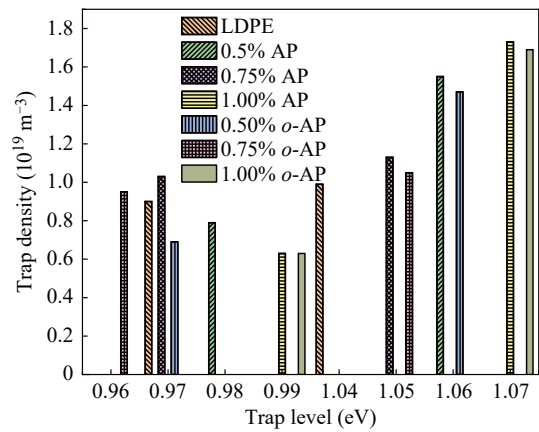


Fig. 11 Trap depth and density of samples.

3 结论

将邻甲基苯乙酮与苯乙酮2种具有极小的结构与电子亲和能差异且具有不同烯醇化行为的添加剂与LDPE共混, 并对其进行了多种电学测试, 以此探究了酮-烯醇式异构化在电场作用下对LDPE电性能的影响, 主要结论如下:

2种芳香酮均能提升LDPE的直流击穿场强, 且明确具有激发态下酮-烯醇异构化行为的o-AP的效果优于AP. 通过低温击穿试验发现, 由于低温情况下酮烯醇式转变速率降低, 在测试下限温度下o-AP和AP对击穿场强的提升效果相当. 这些试验说明了烯醇化行为有助于提高LDPE击穿性能, 同时也说明了不能将这种化学异构视作为击穿性能改善的唯一能量弛豫原因.

结合电导与表面电位衰减测试结果, 说明化学异构行为的差异对材料的电导以及陷阱特性并无明显影响, 即电导行为更多受控于陷阱特性等电子捕获因素而非能量弛豫因素. 脱气处理后的

电导试验, 则证明苯乙酮类电压稳定剂对 LDPE 电导性能的改善是因为其化学结构的特性。

本工作为芳香酮类分子作为电压稳定剂通过结构转变弛豫能量以保护聚乙烯分子结构的观点

提供了证据, 同时也指出化学异构不是能量弛豫唯一途径。实验发现具有明确烯醇化特性的材料作为电压稳定剂有巨大优势, 这也为电压稳定剂的选择与设计提供了参考。

REFERENCES

- 1 Zhu, G.; Liu, Z.; Zhou, K.; Wang, X. A novel dampness diagnosis method for distribution power cables based on time-frequency domain conversion. *IEEE Trans. Instrum. Meas.*, **2022**, 71, 1–9.
- 2 Bian, H.; Yang, L.; Yao, R. Ma, Z.; Li, Z.; Wang, X. Method of selecting step stress test parameters for XLPE insulation DC voltage endurance coefficient. *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.*, **2019**, 26, 746–753.
- 3 Zhou, Y.; Peng, S.; Hu, J.; He, J. Polymeric insulation materials for HVDC cables: development, challenges and future perspective. *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.*, **2017**, 24, 1308–1318.
- 4 Logakis, E.; Herrmann, L.; Christen, T. Electric characterization of LDPE films with TSC and dielectric spectroscopy. *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.*, **2016**, 23, 142–148.
- 5 Liu, R. Long-distance DC electrical power transmission. *IEEE Electr. Insul. Mag.*, **2013**, 29, 37–46.
- 6 Wang, S.; Chen, P.; Li, H.; Li, J.; Chen, Z. Improved DC performance of crosslinked polyethylene insulation depending on a higher purity. *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.*, **2017**, 24, 1809–1817.
- 7 Sun, W.; Liu, X.; Yuan, L.; Xiao, H.; Lu, J. An efficient strategy triggered crosslinking of polyethylene and its application in degassing-free ultrahigh voltage power cables. *J. Appl. Polym. Sci.*, **2023**, 140, e53844.
- 8 Li, Y.; Han, Y.; Pang, J.; Jin, D.; Sun, Y.; Li, Z. Electric field assist on enhancing the electrical breakdown strength of cross-linked polyethylene for power cable insulation. *Macromolecules*, **2024**, 57, 5497–5506.
- 9 Li, Y.; Han, Y.; Pang, J.; Jin, D.; Sun, Y.; Li, Z. Improvement of the electrical properties of LDPE through the assisted electric field. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **2025**, 58, 185301.
- 10 高俊国, 张豪, 李丽丽, 张静, 郭宁, 张晓虹. 交联聚乙烯/蒙脱土纳米复合物空间电荷特性研究. *高分子学报*, **2013**, (1), 126–133.
- 11 Wang, S.; Zha, J.; Li, W.; Dang, Z. Distinctive electrical properties in sandwich-structured Al_2O_3 /low density polyethylene nanocomposites. *Appl. Phys. Lett.*, **2016**, 108, 1–5.
- 12 Li, S.; Min, D.; Wang, W.; Chen, G. Linking traps to dielectric breakdown through charge dynamics for polymer nanocomposites. *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.*, **2016**, 23, 2777–2785.
- 13 Green, C.; Vaughan, A.; Stevens, G.; Sutton, S.; Geussens, T.; Fairhurst, M. Recyclable power cable comprising a blend of slow-crystallized polyethylenes. *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.*, **2013**, 20, 1–9.
- 14 Li, C.; Zhang, C.; Zhao, H.; Zhang, H.; Han, B. Grafted UV absorber as voltage stabilizer against electrical degradation and breakdown in cross-linked polyethylene for high voltage cable insulation. *Polym. Degrad. Stab.*, **2021**, 185, 109498.
- 15 Zhou, Y.; Hu, J.; Dang, B.; He, J. Mechanism of highly improved electrical properties in polypropylene by chemical modification of grafting maleic anhydride. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **2016**, 49, 415301.
- 16 Lin, H.; Weng, Z.; Xiong, Z. Preparation and microwave dielectric properties of polyethylene/ TiO_2 composites. *J. Electron. Mater.*, **2019**, 48, 6771–6776.
- 17 Yamano, Y. Roles of polycyclic compounds in increasing breakdown strength of LDPE film. *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.*, **2006**, 13, 773–781.
- 18 Lee, S.; Park, J.; Han, J.; Suh, K. Space charge behaviour in maleic anhydride grafted polyethylene/ethylene-vinyl-acetate copolymer laminates. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **1997**, 30, 1–9.
- 19 Yamano, Y.; Endoh, H. Increase in breakdown strength of PE film by additives of azocompounds. *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.*, **1998**, 5, 270–275.
- 20 Englund, V.; Huuva, R.; Gubanski, S.; Hjertberg, T. High efficiency voltage stabilizers for XLPE cable insulation. *Polym. Degrad. Stab.*, **2009**, 94, 823–833.
- 21 Teyssedre, G.; Laurent, C. Advances in high-field insulating polymeric materials over the past 50 years. *IEEE Electr. Insul. Mag.*, **2013**, 25, 26–36.
- 22 李春阳, 赵洪, 韩宝忠, 张辉, 张城城, 艾叶. 电压稳定剂对交联聚乙烯直流绝缘性能的影响. *中国电机工程学报*, **2018**, 38, 7071–7079, 7141.

- 23 Wutzel, H.; Jarvid, M.; Bjuggren, J.; Johansson, A.; Englund, V.; Gubanski, S.; Andersson, M. Thioxanthone derivatives as stabilizers against electrical breakdown in cross-linked polyethylene for high voltage cable applications. *Polym. Degrad. Stab.*, **2015**, 112, 63–69.
- 24 Zhang, H.; Shang, Y.; Zhao, H.; Han, B.; Li, Z. Mechanisms on electrical breakdown strength increment of polyethylene by acetophenone and its analogues addition: a theoretical study. *J. Mol. Model.*, **2013**, 19, 4477–4485.
- 25 Park, S.; Feenstra, J.; Zewail, A. Ultrafast electron diffraction: excited state structures and chemistries of aromatic carbonyls. *J. Chem. Phys.*, **2006**, 124, 174301.
- 26 Zhang, H.; Zhao, H.; Wang, X.; Han, B.; Li, Z. Theoretical study on the mechanisms of polyethylene electrical breakdown strength increment by the addition of voltage stabilizers. *J. Mol. Model.*, **2014**, 20, 2181.
- 27 Zhang, H.; Shang, Y.; Zhao, H.; Han, B.; Li, Z. Study of the effect of valence bond isomerizations on electrical breakdown by adding acetophenone to polyethylene as voltage stabilizers. *Comput. Theor. Chem.*, **2015**, 1062, 99–104.
- 28 Ullman, E.; Huffman, K. Structure of the yellow species formed on irradiation of o-methylbenzophenone. *A long-lived enol. Tetrahedron Lett.*, **1965**, 6, 1863–1867.
- 29 Halder, D.; Ray, A.; Paul, A. Understanding photoenolization of O-methyl acetophenone, and its subsequent [4+2] and 1, 4 addition of its photoproduct from an aromaticity perspective. *J. Phys. Org. Chem.*, **2023**, 36, e4456.
- 30 Wang, J.; Blyth, M.; Sherburn, M.; Coote, M. Tuning Photoenolization-Driven Cycloadditions Using Theory and Spectroscopy. *J. Am. Chem. Soc.*, **2022**, 144, 1023–1033.
- 31 Han, Y.; Li, S.; Min, D. Trap energy distribution in polymeric insulating materials through surface potential decay method. *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.*, **2018**, 25, 639–648.

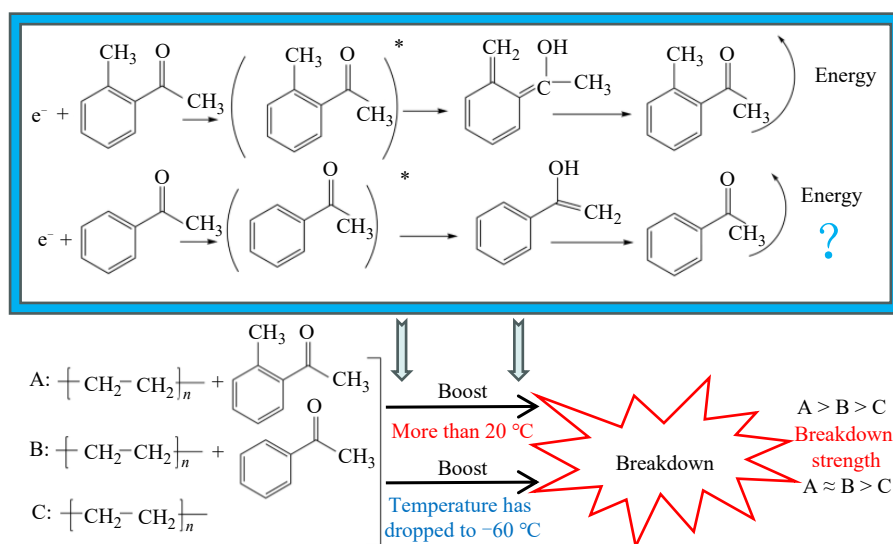
Research Article

Influence of Ketone-enol Isomerization of Phenyl Ketone Additives on the Electrical Properties of Polyethylene

Zi-lin Tian[†], Ming-jie Jiang[†], Xuan Wang^{*}

(State Key Laboratory of High-Efficiency Special Cable Technology,
Harbin University of Science and Technology, Harbin 150080)

Abstract Due to its excellent electrical properties and processability, polyethylene is an important insulating



[†] These authors contributed equally to this work.

^{*} Corresponding author: Xuan Wang, E-mail: wangxuan@hrbust.edu.cn

material. Aromatic ketone compounds are widely used as voltage stabilizers to enhance the dielectric performance of polyethylene, yet their mechanism of action has not reached a consensus. This work investigated the effect of keto-enol isomerization on the electrical properties of low-density polyethylene when two structurally similar molecules, acetophenone and *o*-methylacetophenone, were employed as voltage stabilizers. Materials of acetophenone/polyethylene and *o*-methylacetophenone/polyethylene with different mass fractions of additives, as well as neat low-density polyethylene films, were prepared. These films underwent breakdown strength tests over a wide temperature range, conductivity tests, and surface potential decay tests. The results showed that both additives improved the breakdown and conductivity characteristics of polyethylene, with no significant difference in their effects on conductivity and traps. However, *o*-methylacetophenone outperformed acetophenone in enhancing breakdown performance. As the temperature decreases, the effectiveness of the two additives gradually converged; at the lower test temperature limit, their performance showed no clear gap, though both remain superior to the base material. Analysis indicates that the difference between the two types of additives stems from their distinct keto-enol tautomerization behaviors, and enolization is not the sole reason for the improvement in breakdown characteristics.

Keywords Low-density polyethylene; Keto-enol isomerization; Voltage stabilizer; Breakdown strength