

DOI: 10.7652/xjtuxb202002011

液态聚硫橡胶对环氧树脂介电性能的影响

江铁¹, 关弘路¹, 陈向荣¹, 杨敏², 王新²

(1. 浙江大学浙江省电机系统智能控制与变流技术重点实验室, 杭州 310027;
2. 浙江浙能技术研究院有限公司, 杭州 311121)

摘要: 为了研究环氧增韧剂液态聚硫橡胶(PSR)对环氧树脂介电性能的影响,采用直接共混法制备了 PSR/环氧树脂复合材料试样(PSR 的质量分数分别为 0%、5%、10%、15% 和 20%),通过扫描电子显微镜和差示扫描量热法对试样的微观形貌和玻璃化转变温度进行分析,测试了试样的直流击穿场强、频域介电谱和表面电位衰减特性。测试结果表明:PSR 的添加会导致环氧树脂玻璃化转变温度降低;添加 PSR 能够有效提升环氧树脂的直流击穿场强;环氧树脂介电常数和介质损耗随着 PSR 质量分数的增大先增大后减小;PSR 会使环氧树脂的表面电位衰减速度减慢。通过等温表面电位衰减模型提取陷阱参数发现,添加 PSR 后,深、浅陷阱中心的深度增大,深陷阱电荷的密度随着 PSR 浓度的增大先减小后增大,除了 PSR 质量分数为 20% 外,其余含量 PSR 的添加均会导致浅陷阱电荷密度减小。基于电荷输运过程以及空间电荷击穿理论,认为陷阱深度的增大使陷阱捕获效应增强,导致碰撞电离和空间电荷的累积受到抑制,从而提高了直流击穿场强。

关键词: 液态聚硫橡胶;环氧树脂;直流击穿场强;介电谱;等温表面电位衰减

中图分类号: TM211 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-987X(2020)02-0086-09

Effects of Liquid Polysulfide Rubber on Dielectric Properties of Epoxy Resin

JIANG Tie¹, GUAN Honglu¹, CHEN Xiangrong¹, YANG Min², WANG Xin²

(1. Zhejiang Provincial Key Laboratory of Electrical Machine Systems, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China;
2. Zhejiang Energy Group Research Institute Co. Ltd., Hangzhou 311121, China)

Abstract: PSR/epoxy composite samples (0%, 5%, 10%, 15% and 20% in mass fraction, respectively) are prepared by direct blending method to study the effects of epoxy toughener — liquid polysulfide rubber — on the dielectric properties of epoxy resin. The micro-morphology and glass transition temperature of the samples are analyzed by SEM and DSC. The DC breakdown field strength, frequency domain dielectric spectrum and surface potential decay characteristics of the samples are tested. Results show that the glass transition temperature of epoxy resin decreases with addition of PSR, but the DC breakdown field strength of epoxy resin is effectively improved; the dielectric constant and dielectric loss first increase and then decrease with the increase of PSR concentration; and adding PSR slows down the surface potential decay rate of epoxy resin. It is found through extracting the trap parameters from isothermal surface potential decay model that with the addition of PSR, the depth of deep and shallow trap centers

increases, and the density of charge in deep trap decreases first and then increases with the increase of PSR concentration. The density of charge in shallow trap decreases except for the samples of 20% PSR mass fraction. It is recognized based on the charge transport process and space charge breakdown theory that the increase of trap depth leads to the enhancement of trap capture effect. As a result, the collision ionization and accumulation of space charge are inhibited so that the DC breakdown field strength is enhanced.

Keywords: liquid polysulfide rubber; epoxy resin; DC breakdown field strength; dielectric spectrum; isothermal surface potential decay

近年来,随着我国电力工业的快速发展,高压直流输电凭借输电容量高和灵活可控等优势得到了巨大的发展。环氧树脂(EP)因其良好的黏着性、耐腐蚀性、电气绝缘性和易于加工成形等优点,广泛应用于高压直流输电系统中^[1]。以直流输电系统的气体绝缘输电线路(GIL)为例,盆式绝缘子的主要绝缘材料是环氧树脂^[2],然而随着输电容量和电压等级的不断提升,绝缘材料的老化失效给直流输电系统的安全稳定运行带来了严重影响^[3-4],提高绝缘材料的介电性能已成为国内外学术界和企业界亟待解决的关键问题。

另外,环氧树脂内部具有高度交联结构,导致自身具有较高的脆性,容易发生断裂现象,限制了其在较大应力场合中的应用^[5]。适量添加聚硫橡胶(PSR)既能有效提高环氧树脂的机械强度,又不会大幅降低其热稳定性能^[6],因而 PSR 成为工业领域最常用的环氧树脂增韧剂之一。PSR 属于弹性体增韧剂的一种,增韧原理为原位增韧^[7],即其分子两端的巯基性质活泼,与树脂的环氧基进行加成反应,PSR 分子链进入大分子固化产物中,PSR 柔性分子链与交联三维网状相缠绕,使复合材料能够产生塑性形变从而达到增韧的目的。目前关于弹性体增韧改性对环氧树脂介电性能的影响的报道不多。Zhou 等通过添加液态端羟基丁二烯橡胶(HTPB)和液态端羟基聚苯丁二烯橡胶(HTBS),研究了橡胶增韧改性后环氧树脂电气性能的变化,发现随着 HTPB 添加量的增大相对介电常数和介质损耗减小,并且复合材料的体电导率和表面电导率增大;适量的 HTBS 能增大环氧树脂的击穿场强,但继续增大 HTBS 浓度反而会使耐压性能下降^[8-9]。Kou 等研究了 HTPB 的添加对环氧树脂机械性能以及电导率、击穿电压和宽频介电谱特性的影响,发现 HTPB 橡胶颗粒的剪切屈服能有效改善环氧树脂的力学性能,并且界面特性也会使介电性能得到一定程度的改善^[10]。关于 PSR 对环氧树脂影响的研

究目前只停留在机械性能和热学性能等方面。赵祺等研究发现 PSR 能够有效改善环氧的拉伸强度和冲击强度,但是动态力学性能测试表明,PSR 不仅降低了环氧树脂的动态模量,而且使损耗峰的峰型变宽^[11]。李瑜等将氨基引入 PSR 中,获得了更多的活泼氢,与环氧反应时,发现与未改性的 PSR 相比增加了固化时的交联密度^[12]。Xie 等研究发现过多添加 PSR 反而会使弯曲强度和抗压强度降低。然而,PSR 作为极性分子,引入环氧体系中必然会对环氧树脂的介电性能产生较大的影响,从而影响环氧树脂在高压直流输电系统中的绝缘性能^[13]。因此,研究不同含量的 PSR 对环氧树脂介电性能的影响并分析其导致介电性能变化的机理,具有重要的理论意义和显著的实用价值。

本文选择可溶于环氧树脂的液态 PSR,制备了 PSR 质量分数分别为 0%、5%、10%、15%、20% 的 PSR/环氧树脂复合材料,通过场发射扫描电子显微镜(SEM)和差示扫描量热法(DSC)对复合材料的结构和玻璃化转变温度进行分析,测试了试样的直流击穿特性、介电谱以及等温表面电位衰减特性,根据等温表面电位衰减模型提取了试样的陷阱参数并研究了 PSR/环氧树脂复合材料的聚集态结构特性以及陷阱特性对直流击穿场强的影响。

1 试验部分

1.1 试样制备

制备试样所需要的原材料主要有:杭州五会港胶粘剂有限公司生产的双酚 A 型环氧树脂(E51),江苏常州润翔化工有限公司生产的固化剂甲基六氢苯酚(MHHPA)、促进剂 2,4,6-三(二甲胺基甲基)苯酚(DMP-30),日本东丽公司生产的液态聚硫树脂(LP-3),东莞市佳丹润滑油有限公司生产的脱模剂。

试样制备流程如图 1 所示。由于环氧树脂常温下黏度较高,因此首先需要将环氧树脂置于 80 ℃烘

箱中加热 10 min 使其稀释,再与一定质量的液态 PSR 均匀混合,搅拌机以 300 r/min 的转速搅拌 10 min,然后按照环氧树脂、固化剂、促进剂的质量比为 100:90:2 的比例添加固化剂和促进剂,制成 PSR 质量分数分别为 0%、5%、10%、15% 和 20% 的混合液,再次以同样转速搅拌 10 min 后,真空脱气 30 min,使用玻璃棒将混合液导入预先喷涂脱模剂的模具中,随后在 80 °C 环境中固化 1 h 后升温到 130 °C 固化 5 h,最终得到直径 50 mm、厚度约 0.5 mm 的环氧树脂及其复合材料试样。下文及图例中用 $x\%$ PSR+EP($x=5,10,15,20$)表示对应 PSR 质量分数的复合材料试样。

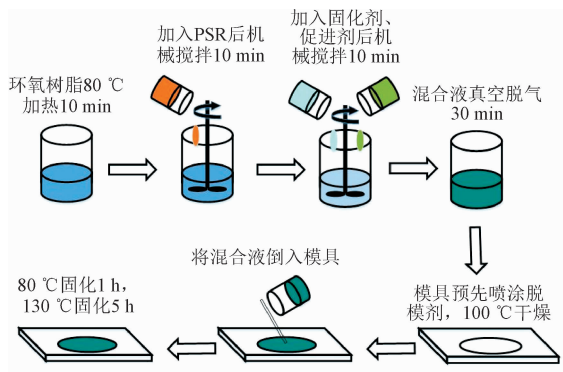


图1 试样制备流程

1.2 SEM 分析

将试样置于液氮环境中脆断,断面进行喷金处理,然后采用 SU-8010 型号 SEM 对纯环氧树脂和复合材料试样的断面微观结构以及橡胶分子在环氧树脂中的形态特征和分散情况进行观察。

1.3 玻璃化转变温度分析

为了研究 PSR 的添加量对环氧树脂交联结构的影响,采用差示扫描量热仪 Q200 对试样的玻璃化转变温度进行测定。每次测试取 6~8 mg 试样,测试过程处于氮气环境中,升温速率为 10 °C/min,温度范围为 20~200 °C。

1.4 直流击穿试验

直流击穿试验采用北京冠测精电仪器设备有限公司生产的电压击穿试验仪 DDJ-100 kV。电极采用满足 GB/T 1408.1—2016 标准的等直径电极,电压以恒定的速度增加直至材料发生击穿,记录下击穿时的电压值,升压速度为 500 V/s。为了抑制沿面闪络击穿发生,将整个电极系统浸没在变压器油中。每个含量下得到 15 个直流击穿场强的值,采用两参数韦布尔分布对试验结果进行统计分析。

1.5 频域介电谱测量

利用 Megger IDAX 300 频域介电谱分析仪测

试常温下试样在 $10^{-2} \sim 10^4$ Hz 频率范围的相对介电常数和介质损耗,试样直径 50 mm,厚度约 2 mm。

1.6 等温表面电位衰减试验

采用高压高速表面电位计 Trek 341B 进行等温表面电位衰减试验。图 2 为实验装置示意图,包括充电部分和测量部分。栅极的金属网距离针电极针尖和试样的距离均为 5 mm,栅极起到均压的作用,使试样表面形成特定的电位。本实验充电过程采用负极性电压电晕放电充电,充电电压为 -13 kV,栅极电压为 -3 kV,充电时间为 10 min。充电过程大致为:充电时针尖逸出的高能电子在空气中使中性分子电离,产生负离子,负离子在电场作用下加速沉积到试样表面^[14]。待充电完成后,关闭电源并迅速将试样移到探头下方,开始测量并进行数据采集。测试温度为 25 °C,相对湿度保持 43% 不变。

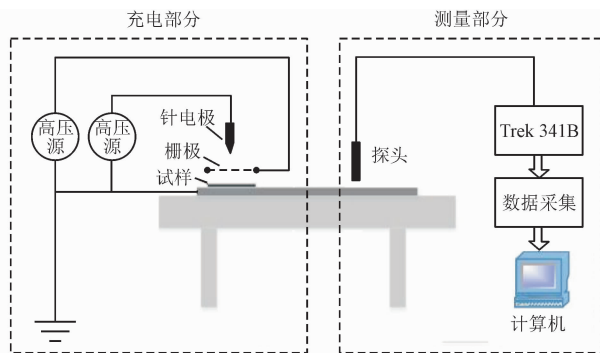


图2 等温表面电位衰减试验装置示意图

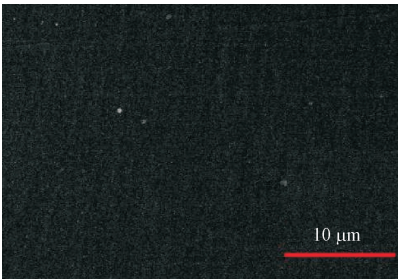
2 结果与分析

2.1 SEM 结果

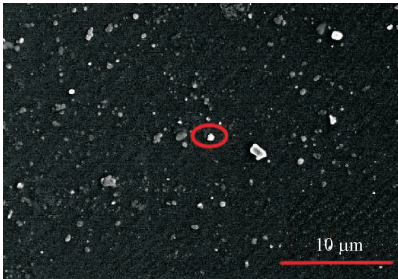
选取纯环氧树脂和 PSR 添加量为 20% 的试样进行 SEM 分析。试样断面的微观结构如图 3 所示。可以看到,纯环氧树脂的断面是光滑的(见图 3a),表现为脆性断裂,而添加 20% PSR 后,断口稍微变得粗糙(见图 3b),表现出一定的增韧效果,根据文献[15]可知,这是由于 PSR 粒子引起了剪切屈服作用。添加了 PSR 的试样在固化过程中有橡胶相析出,橡胶分子聚集成球状或类球状的结构均匀分散在环氧树脂基体中。

2.2 玻璃化转变温度

玻璃化转变温度 T_g 是高分子聚合物玻璃态与高弹态之间相互转变时的温度。从分子结构上讲,当温度达到 T_g 时,聚合物聚集态结构开始变得松弛,分子链段出现运动,导致聚合物表现出黏流性质,因此 T_g 的变化对机械以及介电性能有着较大的影响^[16-17]。DSC 测试结果如图 4 所示,可以看



(a) EP



(b) 20% PSR+EP

图 3 环氧树脂及其复合材料试样的 SEM 图

出,随着 PSR 添加量的增大,PSR/环氧树脂复合材料的 T_g 逐渐减小,纯环氧树脂的 T_g 为 $129\text{ }^{\circ}\text{C}$,添加 20% PSR 的复合材料的 T_g 为 $91\text{ }^{\circ}\text{C}$,相对纯环氧树脂降低了 29.46% 。

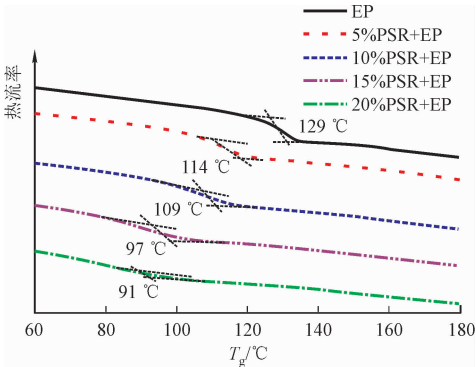


图 4 试样 DSC 曲线

文献[18]认为,PSR 分子引入到环氧树脂基体内形成共聚物前驱体,一部分 PSR 的柔性长链导致聚合物交联度降低,另一部分 PSR 分子阻碍固化过程中的交联,最终导致聚合物体系中链段更容易运动, T_g 降低。 T_g 直接决定了环氧树脂作为绝缘材料在电力工业中的应用温度范围,PSR 的添加虽然能够在一定程度上改善环氧树脂的机械性能,但是也会导致环氧树脂工作温度的降低,而且从本文可以看出,PSR 的含量越高,对工作温度产生的消极影响也越大。考虑到在 GIL 中绝缘子正常工作时温度为 $50\sim60\text{ }^{\circ}\text{C}$,导体和绝缘子接触的部位温度最

高,约为 $67.94\text{ }^{\circ}\text{C}$ [19],距离环氧树脂的 T_g 还有较高的裕度,因此如果 PSR 的添加量比较合适, T_g 的降低就不会对环氧树脂在 GIL 绝缘子中的应用产生很大的影响。但是在一些工作温度较高的场合,如作为发电机定子线棒主绝缘用的环氧树脂,需要选择对 T_g 影响较小或者能提高 T_g 的增韧剂。

2.3 直流击穿特性

环氧树脂及其复合材料直流击穿场强的韦布尔分布如图 5 所示。击穿场强韦布尔分布的形状参数和尺度参数见表 1,其中形状参数与拟合直线的斜率有关,表示数据的分数程度,尺度参数是 63.2% 击穿概率对应的击穿场强,在这里代表试样的特征击穿场强。

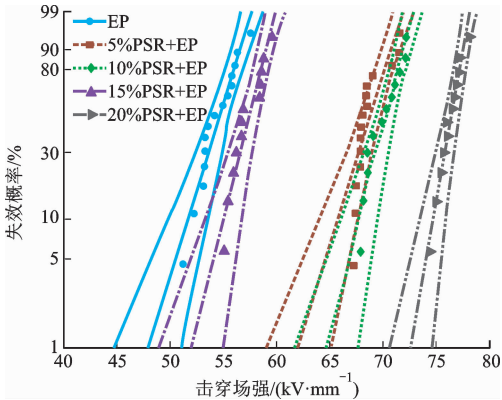


图 5 试样直流击穿场强的韦布尔分布

表 1 环氧树脂及其复合材料的韦布尔分布参数值

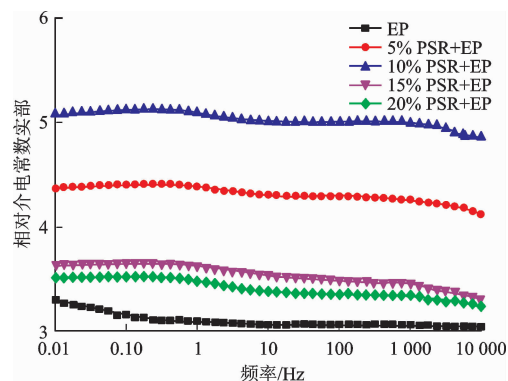
材料	形状参数	尺度参数/(kV·mm ⁻¹)
EP	24.70	44.20
5% PSR+EP	24.61	63.40
10% PSR+EP	29.81	65.59
15% PSR+EP	30.50	47.32
20% PSR+EP	43.03	76.45

由表 1 可以看到,纯环氧树脂的击穿场强为 44.20 kV/mm ,加入 PSR 后能有效改善环氧树脂的击穿场强;击穿场强最高的是 20% PSR 添加量的试样,为 76.45 kV/mm ,比纯环氧树脂提高了 72.96% ;5% 和 10% PSR 对应的击穿场强分别为 63.40 kV/mm 和 65.59 kV/mm ;15% PSR 试样的击穿场强为 47.32 kV/mm ,比纯环氧树脂提高了 7.06% 。

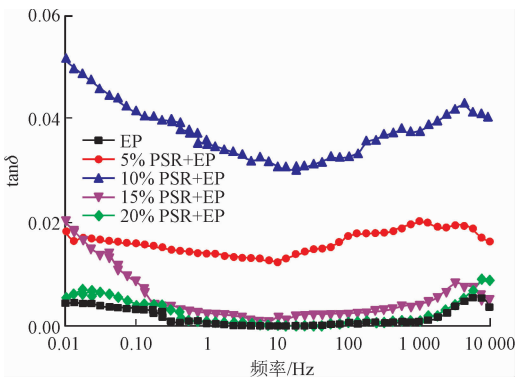
2.4 频域介电谱特性

环氧树脂及其复合材料的相对介电常数实部和介质损耗角正切值随频率的变化情况如图 6 所示。

由图6可知,环氧树脂及其复合材料介电常数的实部随着频率增大略微减小;介质损耗随频率增大先减小后增大,随后在高频段又呈现减小的趋势,表现出一个新的介损峰;复合材料的介电常数实部及介质损耗随着PSR含量的增大先增大后减小。



(a) 相对介电常数实部



(b) 介质损耗

图6 环氧树脂及其复合材料的频域介电谱

环氧树脂属于极性电介质,以偶极子极化过程为主,在外场作用下,偶极子沿电场方向取向的数目大于与电场反向的数目,电介质整体表现出宏观的偶极矩,称为环氧树脂的取向极化。在低频段,电场变化的周期较长,极化过程能够跟上电场交变,因此介电常数和介质损耗相对较大;当频率增加时,极化过程逐渐跟不上电场变化,介电弛豫时间变长,部分极化无法建立,介电谱出现下降趋势,但随着频率的继续增加,介质损耗不仅有漏导损耗,而且介质中开始出现慢极化过程(与热运动有关的热离子极化和热转向极化等),这些慢极化过程产生的极化滞后现象也会消耗一部分能量,使得材料在高频下具有较高的介电损耗。根据文献[20]可知,添加PSR后,环氧树脂交联度降低,使得 β 极化过程增强,导致高频下出现介损峰;另外,添加的PSR同属于极性分子,复合材料的介电常数和介质损耗的增大可能是

因为引入了新的界面极化和PSR分子取向极化。随着PSR含量的提高,PSR和环氧树脂形成的交互区会对偶极子的运动产生阻碍作用,在一定程度上降低介电常数和介电损耗^[21]。

2.5 等温表面电位衰减测试结果

图7为环氧树脂及其复合材料在负电晕放电时的表面电位衰减曲线(取表面电位的绝对值)。可以看到,加入PSR后环氧树脂的表面电位衰减速度明显减慢,添加20%PSR试样的衰减速度最慢。根据文献[22],试样初始的电荷密度是电晕放电充电时电荷的注入与电荷衰减达到动态平衡时的电位值,因此当施加电场一定时,电荷衰减速度越快,初始电位越低,这与添加20%PSR试样的初始电位最高相一致。此外所有试样在前500 s的时间内衰减速度最快,远远大于之后的衰减速度,对于纯环氧树脂来说,表面电位在500 s内几乎衰减到0,而添加20%PSR的复合材料在500 s时衰减了64.4%。

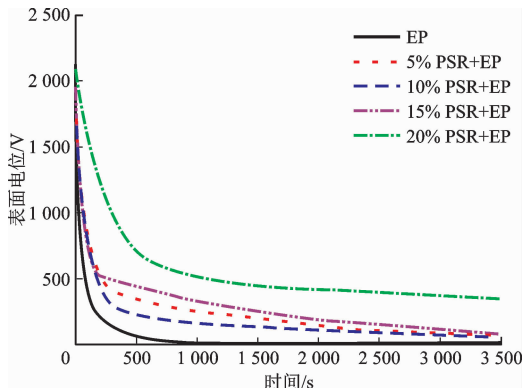


图7 环氧树脂及其复合材料等温表面电位衰减曲线

根据等温表面电位衰减模型^[23-24],在聚合物聚集态结构中,电荷出陷方式只有热助出陷,注入的电荷被介质一段范围内的陷阱均匀捕获,陷阱电荷一旦出陷就不会被继续捕获且忽略电荷在浅陷阱和深陷阱之间的迁移过程的前提下,聚合物电介质的陷阱能级和陷阱电荷密度可以分别表示为

$$E_t = kT \ln(v_{ATE} t) \quad (1)$$

$$Q_t = t \frac{\epsilon_0 \epsilon_r}{eL} \frac{d\phi(t)}{dt} \quad (2)$$

式中: E_t 为陷阱能级; k 为玻尔兹曼常数; T 为热力学温度; t 为时间; Q_t 为陷阱电荷密度; e 为单个电子所带电荷量; $\phi(t)$ 为表面电位; L 为试样厚度; v_{ATE} 为载流子试图逃逸频率, $v_{ATE} = (kT)^3 / dh^3 v^2$,其中 d 为陷阱电荷跃迁方向的数量,本文取 $d=6$, h 为普朗克常量, v 为陷阱电荷振动的频率,取 $v=10^{12}$ Hz; ϵ_0 为真空介电常数; ϵ_r 为试样的相对介电常数。

结合式(1)、式(2)和表面电位衰减曲线,可以得到环氧树脂及其复合材料的陷阱电荷密度随能级的分布情况,如图 8 所示。表 2 统计了环氧树脂及其复合材料的陷阱中心参数。

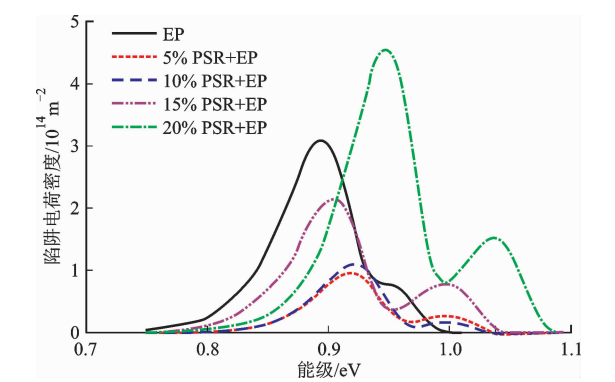


图 8 环氧树脂及其复合材料陷阱电荷密度分布

表 2 环氧树脂及其复合材料的陷阱中心参数				
材料	浅陷阱 中心能 级/eV	浅陷阱电 荷密度/ 10 ¹⁴ m ⁻²	深陷阱 中心能 级/eV	深陷阱电 荷密度/ 10 ¹⁴ m ⁻²
EP	0.88	3.20	0.94	0.87
5% PSR+EP	0.92	0.97	1.00	0.21
10% PSR+EP	0.93	1.10	1.01	0.15
15% PSR+EP	0.9	2.08	1.00	0.96
20% PSR+EP	0.95	4.52	1.04	1.52

文献[23]表明,陷阱电荷密度分布曲线和陷阱分布曲线趋势大致相同,因此陷阱电荷分布可以用来直接反映聚合物中陷阱的分布,此外陷阱中心的能级表示陷阱的深度,即陷阱电荷的脱陷难易程度。可以看到,5 条曲线都存在 2 个峰值,分别是深陷阱和浅陷阱;加入 PSR 能使陷阱中心往右移动,即陷阱深度增大;纯环氧树脂的陷阱中心能级分别为 0.88 和 0.94 eV,PSR 添加量为 5%、10%、15% 的试样其浅陷阱中心能级分别为 0.92、0.93 和 0.90 eV,深陷阱能级分别为 1.00、1.01 和 1.00 eV,而添加 20% PSR 试样的浅深陷阱中心能级分别为 0.95、1.04 eV。不难看出,PSR 质量分数为 15% 时,深、浅陷阱能级与其他添加量(纯环氧树脂除外)相比均最小;深陷阱和浅陷阱的电荷密度均随着 PSR 含量的增加先减小后增大;并且对于浅陷阱电荷的密度,PSR 添加量为 20% 的试样与纯环氧树脂相比浅陷阱密度有所增加,其余 PSR/环氧树脂复合材料试样的浅陷阱密度均比纯环氧树脂小。

3 讨论

3.1 复合材料结构特性

文献[25]研究发现,橡胶分子进入到环氧树脂基体中后会缠绕链结成纳米(或微米)尺度的球状(或类球状)颗粒,并且颗粒的数量也会随着橡胶含量的增大而增多,本文 2.1 部分在 SEM 图像中同样观察到了这一现象。颗粒内部通过分子间的相互作用力结合,作用力大小决定了 PSR 颗粒的尺寸,同时受到固化过程中温度等外界因素的影响。PSR 柔性长链扩展到颗粒外层,在与环氧树脂的反应中进入到交联网络中,这一过程与纳米无机颗粒由于较强的表面活性而与聚合物基体之间形成复杂界面结构的过程类似。目前学术界关于橡胶分子对环氧树脂介电性能的影响多通过引入界面特性来进行分析^[8-10,25]。综合以上分析,本文认为交互区模型在本研究中是适用的。

根据复合电介质交互区模型^[21,26-27],PSR 在环氧树脂基体中会形成大量交互区,即 PSR 颗粒表面吸附大量环氧树脂聚合物链,在 PSR 和树脂基体之间形成键合区、过渡区和正常区,这是影响环氧树脂介电特性的主要原因。键合区内分子和聚合物基体的相互作用较强,因此当 PSR 添加量较高时,随着界面结合强度和界面区域的增加,键合区域对偶极子极化作用的束缚越来越强,最终导致介电常数和介质损耗的减小。

此外,材料的陷阱特性也是由其聚集态结构所决定的,引起陷阱的因素包括物理缺陷、化学缺陷以及引入的杂质^[24]。例如,在聚合物中存在大量的断链、支链、交叉结合点和一些杂质,使得材料内部存在较多深浅不一的陷阱。被陷阱捕获的载流子只有获得一定的能量之后才能脱陷,通常来说,陷阱越深,载流子滞留在陷阱的时间越长,且呈指数形式增长,载流子在不同能级的陷阱中滞留的时间可能会相差十几个数量级^[28],因此陷阱能级的大小极大地影响聚合物中电荷的输运特性,进而影响材料中电荷、电场等分布特性。分析认为,当 PSR 添加量较小时,由于交互区对聚合物分子链的束缚作用较强,增强了分子链的缠绕和折叠,造成分子链内共价键等作用变强,从而导致入陷的载流子想要脱陷需要跨越更高的势垒,即陷阱能级增大;当 PSR 质量分数为 15% 时,由于交互区开始出现重叠,键合区势垒减小,削弱了陷阱对载流子的束缚作用,出现陷阱能级减小的情况;当继续增大 PSR 的含量,虽然加

剧了交互区重叠,但同时出现更多游离的 PSR 分子,未发生反应的活性基团能够吸引载流子,起到陷阱的作用,导致陷阱等效势垒增大。另外,由于 PSR 中极性基团如端巯基等化学键作用对载流子起浅陷阱的作用^[29],导致深陷阱的密度减小;另一方面,根据 Tanaka 提出的多核模型^[25],交互区键合层的存在使得深陷阱的密度增大。上述两种因素的共同作用导致深陷阱密度随着 PSR 添加量的增大先减小后增大。对于浅陷阱来说,加入 PSR 后,由于交互区的束缚作用减小了材料内部的缺陷和空位,导致浅陷阱密度的减少^[30],对于添加量为 20% 的试样,由于交互区重叠现象严重,造成键合区势垒减小过渡区厚度增大,出现浅陷阱密度增大的现象。陷阱密度增大会使更多的载流子入陷,陷阱深度的提高使得电子脱陷更加困难,因此添加 20% PSR 的复合材料电位衰减得最慢,与表面电位衰减实验得到的结果吻合,并且从纯环氧树脂的表面电位衰减最快可以得出,陷阱深度的增大对电位衰减的影响比陷阱密度较小对电位衰减的影响大。

3.2 陷阱能级对直流击穿场强的影响

复合材料陷阱能级与特征击穿场强的关系曲线如图 9 所示,可以看到材料的击穿场强基本随着陷阱能级的增大而增大。

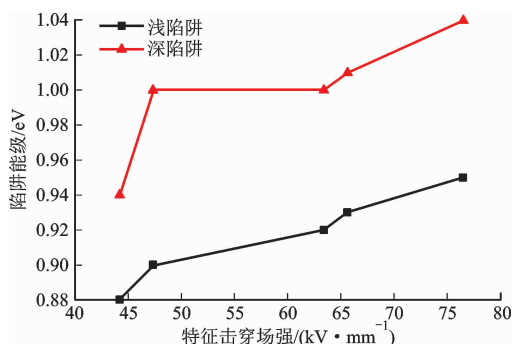


图9 陷阱能级与特征击穿场强的关系曲线

根据文献[31-32],电介质电荷输运模型中载流子注入包括肖特基注入和富勒-诺德海姆注入,在外施电场作用下,载流子传导主要以跳跃电导和普尔-弗兰克尔电导为主,这两种电导中电子等效脱陷能级^[14]可分别表示为

$$\Phi_h = \phi_h - \frac{eE_{\text{ext}}\lambda}{2} \quad (3)$$

$$\Phi_p = \phi_p - \sqrt{\frac{e^3 E_{\text{ext}}}{\pi \epsilon_0 \epsilon_r}} \quad (4)$$

式中: Φ_h 、 Φ_p 分别表示跳跃电导和普尔-弗兰克尔电导电子的等效脱陷能级; ϕ_h 和 ϕ_p 分别为跳跃电导

和普尔-弗兰克尔电导电子的陷阱能级; E_{ext} 为外施电场的场强; λ 为电子的平均自由程。

由式(3)(4)可知,陷阱能级与电子等效脱陷能级成正相关。因此,当陷阱能级增大时,陷阱的捕获效应增强。根据双极性电荷输运模型^[33],当陷阱捕获效应增强时,载流子的平均自由程减小,导致迁移率和能量降低,使得高场碰撞电离不易发生,从而提高了直流击穿场强。根据空间电荷击穿理论,深陷阱的捕获效应使电极注入的电荷限制于材料表面,这些同极性电荷能够减弱载流子注入电场,最终导致注入到材料内部的载流子数目减少,从而减少由于空间电荷引起的电场畸变,提高击穿场强。

4 结 论

本文制备了不同质量分数 PSR 的 PSR/环氧树脂复合材料,通过 SEM、DSC、直流击穿特性、介电谱特性和等温表面电位衰减等测试研究了 PSR 对环氧树脂介电性能的影响,借助等温表面电位模型提取陷阱参数研究了 PSR/环氧树脂的陷阱特性与直流击穿场强的关系,得到以下结论:

(1)加入 PSR 后,环氧树脂的断面变得粗糙,是 PSR 增韧作用的体现;此外添加 PSR 使得环氧树脂的玻璃化转变温度 T_g 降低,PSR 的质量分数越高, T_g 越低,添加 20% PSR 的 PSR/环氧树脂复合材料的 T_g 比纯环氧树脂降低了 29.46%。

(2)添加 PSR 之后,环氧树脂的直流击穿场强得到明显的提升;介电常数和介质损耗随着 PSR 含量的增大先增大后减小;表面电位衰减明显减慢;深、浅陷阱中心的深度增大;深陷阱电荷的密度随着 PSR 含量的增大先减小后增大;除了 PSR 添加量为 20% 外,其余含量 PSR 添加会导致浅陷阱电荷密度减小。

(3)PSR/环氧树脂的直流击穿场强与陷阱的深度成正相关的关系。基于电荷输运过程和空间电荷击穿理论分析可知,深陷阱对载流子的迁移和电离过程的抑制以及空间电荷的减少共同作用,提高了环氧树脂的直流击穿场强。

参考文献:

- [1] 陈平,王德中. 环氧树脂及其应用 [M]. 北京:化学工业出版社,2004:240-249.
- [2] 李昂,杜伯学,徐航,等. 表层氟化环氧纳米复合材料表面的电荷动态特性 [J]. 高电压技术,2015,41(2):410-416.

- LI Ang, DU Boxue, XU Hang, et al. Surface charge accumulation and decay of direct-fluorinated epoxy tio2 nanocomposites [J]. High Voltage Engineering, 2015, 41(2): 410-416.
- [3] 曹晓珑, 徐曼, 刘春涛. 纳米添加剂对聚合物击穿性能的影响 [J]. 电工技术学报, 2006(2): 8-12.
- CAO Xiaolong, XU Man, LIU Chuntao. Influence on breakdown property of polymer with nano-additive [J]. Transactions of China Electrotechnical Society, 2006(2): 8-12.
- [4] 李文栋, 刘哲, 张冠军, 等. 叠层式介电功能梯度绝缘子的介电常数分布优化 [J]. 西安交通大学学报, 2016, 50(10): 19-26.
- LI Wendong, LIU Zhe, ZHANG Guanjuan, et al. Permittivity distribution optimization for multi-layer dielectric FGM insulator [J]. Journal of Xi'an Jiaotong University, 2016, 50(10): 19-26.
- [5] SOARES B G, DAHMOUCHE K, LIMA V D, et al. Characterization of nanostructured epoxy networks modified with isocyanate-terminated liquid polybutadiene [J]. Journal of Colloid & Interface Science, 2011, 358(2): 338-346.
- [6] 胡传群, 万式青. 环氧树脂增韧技术进展 [J]. 化工新型材料, 2017(1): 10-12.
- HU Chuanqun, WAN Shiqing. Progress of toughening technology of epoxy resins [J]. New Chemical Materials, 2017(1): 10-12.
- [7] 益小苏, 许亚洪, 程群峰, 等. 航空树脂基复合材料的高韧性研究进展 [J]. 科技导报, 2008, 26(6): 5-6.
- YI Xiaosu, XU Yahong, CHENG Qunfeng, et al. Development of studies on polymer matrix air craft composite materials highly toughened [J]. Science & Technology Review, 2008, 26(6): 5-6.
- [8] ZHOU Wenying, CAI Jiangtao. Mechanical and dielectric properties of epoxy resin modified using reactive liquid rubber (HTPB) [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2012, 124(5): 4346-4351.
- [9] ZHOU Wenying, ZUO Jing. Mechanical, thermal and electrical properties of epoxy modified with a reactive hydroxyl-terminated polystyrene-butadiene liquid rubber [J]. Journal of Reinforced Plastics and Composites, 2013, 32(18): 1359-1369.
- [10] KOU Y J, ZHOU W Y, LI B, et al. Enhanced mechanical and dielectric properties of an epoxy resin modified with hydroxyl-terminated polybutadiene [J]. Composites; Part A Applied Science and Manufacturing, 2018, 114(11): 97-106.
- [11] 赵祺, 廖宏, 马玉珍. 聚硫橡胶对环氧胶粘剂的增韧作用研究 [J]. 化学研究与应用, 2016, 21(3): 432-434.
- ZHAO Qi, LIAO Hong, MA Yuzhen. Effect on toughening epoxy adhesive with polysulfide rubber [J]. Chemical Research and Application, 2016, 21(3): 432-434.
- [12] 李瑜, 邓金飞, 孙昭宜, 等. 端氨基聚硫橡胶增韧改性环氧树脂 [J]. 高分子材料科学与工程, 2019, 35(6): 100-104.
- LI Yu, DENG Jinfei, SUN Zhaoyi, et al. Epoxy resin toughened by amino-terminated polysulfide rubber [J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2019, 35(6): 100-104.
- [13] XIE Xinying, KANG Xinnan, JIN Yujie, et al. The effect of polyester fiber and polysulfide rubber content for mechanics performance of polymer resin concrete [C]//2018 International Conference of Green Buildings and Environmental Management. London, UK: Institute of Physics, 2018: 012041.
- [14] 马超, 闵道敏, 李盛涛, 等. 聚丙烯/氧化铝纳米电介质的陷阱与直流击穿特性 [J]. 物理学报, 2017(6): 281-289.
- MA Chao, MIN Daomin, LI Shengtao, et al. Trap distribution and direct current breakdown characteristics in polypropylene/ Al_2O_3 nanodielectrics [J]. Acta Physica Sinica, 2017(6): 281-289.
- [15] 曹国磊, 陆冲, 程树军, 等. 聚硫橡胶改性环氧室温快干重防腐涂料的制备 [J]. 涂料工业, 2014, 44(8): 7-12.
- CAO Guolei, LU Chong, CHENG Shujun, et al. Preparation of Fast drying heavy-duty anticorrosive coatings based on epoxy modified with liquid polysulfide rubber [J]. Paint & Coatings Industry, 2014, 44(8): 7-12.
- [16] MO Hailin, HUANG Xingyi, LIU Fei, et al. Nanostructured electrical insulating epoxy thermosets with high thermal conductivity, high thermal stability, high glass transition temperatures and excellent dielectric properties [J]. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 2015, 22(2): 906-915.
- [17] THOMAS R, DURIX S, SINTUREL C, et al. Cure kinetics, morphology and miscibility of modified DGEBA-based epoxy resin: effects of a liquid rubber inclusion [J]. Polymer, 2007, 48(6): 1695-1710.
- [18] SINGHA S, THOMAS J M. Dielectric properties of epoxy nanocomposites [J]. IEEE Transactions on Dielectrics & Electrical Insulation, 2008, 15(1): 12-23.

- [19] 高璐, 贾云飞, 汲胜昌, 等. 环保型 1 100 kV GIL 用三支柱绝缘子多物理场耦合仿真及校核[J/OL]. 高电压技术 [2019-09-10]. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/Detail.aspx?dbname=CAPJLAST&filename=GDYJ2019041100D&v=>.
- GAO Lu, JIA Yunfei, JI Shengchang, et al. Multi-physical field analysis and verification of tri-post insulator on environment-friendly 1 100 kV GIL [J/OL]. High Voltage Engineering [2019-09-10]. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/Detail.aspx?dbname=CAPJLAST&filename=GDYJ2019041100D&v=>.
- [20] 李翰如. 电介质物理导论 [M]. 成都: 成都科技大学出版社, 1990: 73-177.
- [21] 刘衍, 周求宽, 赵晶轩, 等. 交互区对纳米 Al_2O_3 -环氧树脂复合电介质短时击穿特性的影响 [J]. 西安交通大学学报, 2016, 50(12): 18-23, 154.
- LIU Yan, ZHOU Qiukuan, ZHAO Jingxuan, et al. Effect of Interaction zone on short-time breakdown of nano Al_2O_3 -epoxy composites [J]. Journal of Xi'an Jiaotong University, 2016, 50(12): 18-23, 154.
- [22] 杜伯学, 杜强, 李进, 等. 气体绝缘输电管道用环氧树脂/氮化硼高导热复合材料表面电荷动态特性 [J]. 高电压技术, 2018, 44(8): 2646-2653.
- DU Boxue, DU Qiang, LI Jin, et al. Surface charge dynamic behaviors of epoxy/BN composite with high thermal conductivity for gas insulated transmission pipeline [J]. High Voltage Engineering, 2018, 44(8): 2646-2653.
- [23] 刘孟佳, 周福升, 闵道敏, 等. 采用等温表面电位衰减法表征 LDPE 与 HDPE 内陷阱的分布特性 [J]. 中国电机工程学报, 2016, 36(1): 285-291.
- LIU Mengjia, ZHOU Fusheng, MIN Daomin, et al. Characterizing trap distribution in LDPE and HDPE based on isothermal surface potential decay measurement [J]. Proceedings of the CSEE, 2016, 36(1): 285-291.
- [24] 欧阳本红, 赵建康, 闵道敏, 等. 基于等温表面电位衰减法的直流电缆用低密度聚乙烯和交联聚乙烯陷阱电荷分布特性 [J]. 高电压技术, 2015, 41(8): 2689-2696.
- OUYANG Benhong, ZHAO Jiankang, MIN Daomin, et al. Characteristics of trapped charge distribution in LDPE and XLPE used in DC cables based on isothermal surface potential decay method [J]. High Voltage Engineering, 2015, 41(8): 2689-2696.
- [25] WANG Chuang, LI He, ZHANG Hongliang, et al. Influence of addition of hydroxyl-terminated liquid nitrile rubber on dielectric properties and relaxation behavior of epoxy resin [J]. IEEE Transactions on Dielectrics & Electrical Insulation, 2016, 23(4): 2258-2269.
- [26] TANAKA T, KOZAKO, M, FUSE, N, et al. Proposal of a multi-core model for polymer nanocomposite dielectrics [J]. IEEE Transactions on Dielectrics & Electrical Insulation, 2005, 12(4): 669-681.
- [27] 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.
- [28] TEYSSEDRE G, LAURENT C. Charge transport modeling in insulating polymers: from molecular to macroscopic scale [J]. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 2005, 12(5): 857-875.
- [29] 高宇, 李莹, 崔劲达, 等. 伽玛线辐射对环氧树脂表面陷阱分布的影响 [J]. 电工技术学报, 2012, 27(12): 264-269.
- GAO Yu, LI Ying, CUI Jinda, et al. Effect of gamma-ray irradiation on surface trap distribution of epoxy resin [J]. Transactions of China Electrotechnical Society, 2012, 27(12): 264-269.
- [30] 李忠磊, 韩晨磊, 赵伟铭, 等. 基于等温表面电位衰减法的氧化石墨烯/低密度聚乙烯纳米复合材料陷阱分布特性 [J]. 高电压技术, 2017(11): 117-124.
- LI Zhonglei, HAN Chenlei, ZHAO Weimin, et al. Characteristics of trap level distribution in graphene oxide/low density polyethylene nanocomposites based on the isothermal surface potential decay method [J]. High Voltage Engineering, 2017(11): 117-124.
- [31] KAO K C. Dielectric phenomena in solids [M]. Amsterdam, Holland: Academic Press, 2004: 573-581.
- [32] DISSADO L A, FOTHERGILL C J. Electrical degradation and breakdown in polymers, IEE materials and devices series [M]. London, UK: The Institution of Engineering and Technology, 1992: 620.
- [33] 谢东日, 闵道敏, 刘文凤, 等. 介质击穿与界面区陷阱特性的关联 [J]. 高电压技术, 2018, 44(2): 432-439.
- XIE Dongri, MIN Daomin, LIU Wenfeng, et al. Correlation between dielectric breakdown and interface traps characteristics [J]. High Voltage Engineering, 2018, 44(2): 432-439.

(编辑 亢列梅)