

自由基清除剂对电老化聚乙烯中空间电荷的影响

李 喆, 尹 毅, 肖登明

(上海交通大学电气工程系, 上海 200030)

Effect of Free Radical Scavenger on Space Charge Distribution in Polyethylene during Electrical Aging

LI Zhe, YIN Yi, XIAO Deng-ming

(Department of Electrical Engineering, Shanghai Jiaotong University, Shanghai 200030, China)

摘要: 向低密度聚乙烯中添加自由基清除剂能够有效地抑制电老化,因而改变了电老化过程中聚乙烯的空间电荷的分布。在直流预压和短路过程中,空间电荷量随老化时间呈线性增长。结合自由基清除剂在其它老化形式中的化学反应机理,详细讨论了自由基清除剂对聚乙烯电老化的抑制以及老化过程中空间电荷分布的影响。

关键词: 自由基清除剂; 空间电荷; 聚乙烯; 电老化

中图分类号: TM201.3

文献标识码: A

Abstract: Electrical aging of polyethylene can be inhibited effectively by incorporation of a free radical scavenger (FRS), and then the space charge distribution in the polyethylene sample is improved significantly. Under DC stress and short-circuited case, the total amount of space charge is linearly increased with aging time. Considering action in the degradation of polyethylene under other types of stresses, the effects of the FRS on reducing the production of space charge and inhibiting electrical aging in polyethylene are discussed in this paper.

Key words: free radical scavenger(FRS); space charge; polyethylene; electrical aging

1 引言

聚合物中的空间电荷分布影响聚合物的绝缘强度。影响聚合物中空间电荷的因素很多,如试样的制备过程中受的热处理、制备过程中引入的杂质、材料中的添加剂、本体材料的结构和组成、材料的氧化、聚集形态、电极与试样的界面状态等^[1-5]。这不仅给聚合物的空间电荷的表征带来困难,同时也给工程应用提供了许多提高或改善材料绝缘强度的途径和方案。笔者通过研究聚乙烯中添加自由基清除剂后的空间分布,分析自由基清除剂抑制聚乙烯电老化

过程中的化学机理,发现自由基清除剂抑制了聚乙烯电老化过程中的大分子自由基和小分子产物的生成,从而抑制了聚乙烯的电老化,减少了老化过程中引起空间电荷驻留的陷阱,减少了空间电荷的生成。

2 试验

(1)试样的制备:低密度聚乙烯颗粒(LDPE)和一种自由基清除剂性质的电压稳定剂(FRS,质量比0.5%)在110℃下,用开式混炼机混合均匀。混合后的混合物在硫化机上120℃下加压保持10min,然后在保持压力下冷却至室温成形。试样的厚度为0.2mm。所有的试样在1.33Pa,80℃的真空烘箱中处理24h。

(2)电老化试验:φ25mm的黄铜圆柱组成平板电极,电极边缘曲率为1.5mm。试样和电极组成电极-试样-电极式的老化系统,并且老化系统浸入液体石蜡中。试样在交流50kV/mm电场下老化不同的时间。

(3)老化后试样的交流击穿场强的测量:采用球对球电极系统,球电极φ25mm。

(4)空间电荷分布的测量:试样分别在乙醇和丙酮中仔细漂洗,然后在50℃烘箱中处理24h。空间电荷分布采用电声脉冲法测量(PEA),测量装置见图1^[6]。脉冲幅值200V,脉宽20ns。PVDF传感器的厚度为30μm。

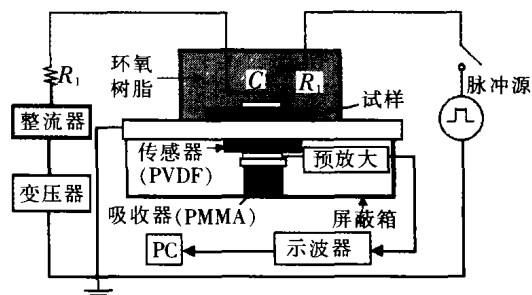


图1 空间电荷测量装置示意图

3 结果与讨论

不同交流老化时间的试样的交流击穿场强与时间的关系见图2(图中每个试验点的样本容量20,取算术平均值,均方差在图中各点位置标出。下同)。由图2可见,纯聚乙烯老化1200h后,交流击穿场强比未老化的试样下降25%。而含电压稳定剂的试样的击穿场强的下降速度要比纯聚乙烯的慢得多。

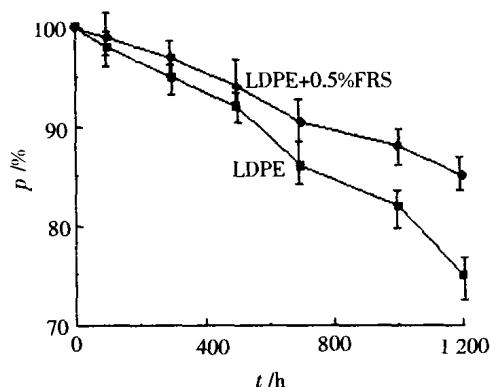


图2 击穿场强和老化时间的关系

老化过程中聚乙烯中的空间电荷分布非常复杂^[7]。测量不同老化时间的聚乙烯和含自由基清除剂的试样在直流预压后1h,试样中不仅出现了空间电荷峰的分裂与叠加,还有新的空间电荷峰的出现。沿厚度方向积分短路1min和1h的试样中的残余空间电荷分别见图3(a)和图3(b)所示。从图中可以看出,直流预压后,短路过程中的空间电荷随老化时间呈线性增长。在测量不同老化时间的试样在直流预压1h以及短路过程中,含自由基清除剂的聚乙烯中的空间电荷量随老化时间增加的速率比纯聚乙烯的小,结果已在文[8]中详细加以描述。说明自由基清除剂能够抑制聚乙烯电老化过程中空间电荷的产生。

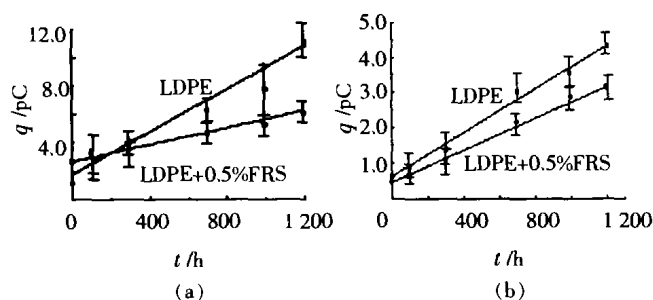
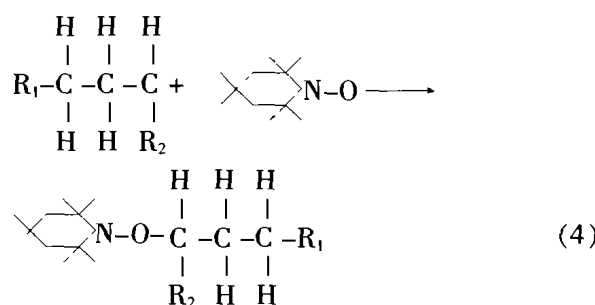
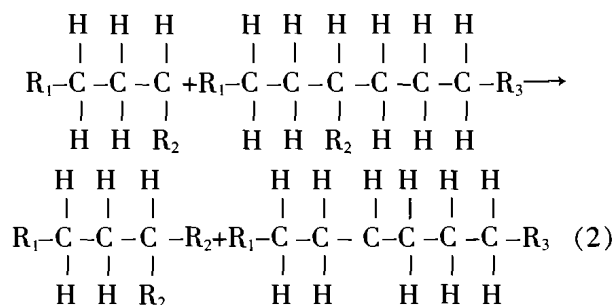
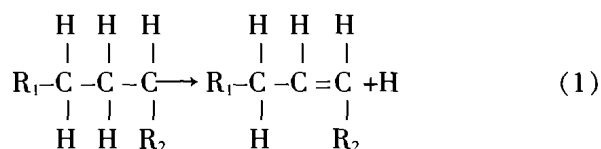


图3 纯聚乙烯和含电压稳定剂的聚乙烯试样直流预压后短路1min和1h,试样中空间电荷的总量与老化时间的关系

为了解释上述电压稳定剂对老化试样的击穿场强和空间电荷分布的作用,有两个关键的问题必须加以阐述:一个是电压稳定剂是如何抑制聚乙烯的电老化的;另一个是空间电荷的来源。首先,考虑到聚乙烯在其它形式的应力作用下的降解形式,可认为在聚乙烯的电老化过程中,聚乙烯的大分子链可以被热电子打断,同时形成大量的大分子自由基和非对称结构的小分子产物^[9]。尽管氧气在聚乙烯的

电老化过程中对聚乙烯分子链的降解有很重要的作用,但是为明了起见,这里不准备讨论氧气在聚乙烯电老化过程中的具体反应形式。应当指出的是大分子自由基具有非常高的化学活性,它们将加速其它聚乙烯分子链的降解速度,然后产生更多的大分子自由基和小分子产物。这通常称作链式反应,反应方程式见式(1)和式(2),其中 R_1 , R_2 和 R_3 代表端基或侧链。在式(1)和式(2)中,可以看到大分子自由基在聚乙烯的降解过程中扮演了非常重要的角色,因此抑制聚合物老化的一个有效的途径是抑制大分子自由基的生成,采用的是位阻酚类光稳定剂,化学结构式见式(3)。在氧气、热电子、光子和热应力等的作用下,将生成氮氧自由基类型的中间产物^[10]。氮氧自由基与电老化过程中生成的大分子自由基发生反应,生成稳定的大分子,该类反应之一见式(4)。在式(4)右边的产物是超稳定的,因此大分子自由基的生成得以抑制。换句话说,电老化得以抑制。



其次,很难具体指出类似聚乙烯这样的聚合物中空间电荷的来源。在试样中空间电荷大致有以下几种来源:

(1)在聚乙烯中有许多陷阱,如端基和侧链,老化过程中由于聚乙烯分子链降解生成的小分子产物(其中大部分具有非对称的结构),聚乙烯的晶区和非晶区间的界面^[11]等。当电子、空穴注入到聚乙烯中,它们可能被这些陷阱俘获,成为空间电荷的主要来源。

(2)在高电场应力下小分子的电离,如残留的催

化剂,某些抗氧剂以及在生产和运输过程中混入的不知名的杂质都可能成为空间电荷的来源。

(3)电压稳定剂也可能对空间电荷有贡献,但从测量结果来看,这类电压稳定剂对空间电荷的贡献很小^[7]。

(4)在电场作用下极化引起的感应电荷,在加上电场的时候,迅速出现在电极与介质的界面,电场撤除时又迅速消失,这也可以认为是空间电荷的来源。但从严格意义上说,这些电荷不是空间电荷。

尽管还没有直接证据证实电压稳定剂和聚乙烯在老化过程中发生的具体化学反应,但是从图 4 还是可以推断出电压稳定剂抑制了大分子自由基和小分子产物的生成,从而抑制了受这些分子俘获的空间电荷的生成。

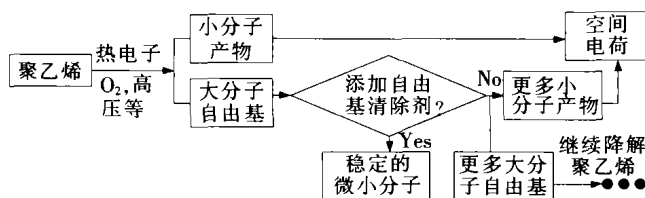


图 4 电压稳定剂抑制空间电荷产生以及电老化过程的示意图

按照含电压稳定剂的试样的红外光谱结果,发现了电压稳定剂在一定程度上改善了聚乙烯中晶区和非晶区间的界面,M Ieda 曾经指出,晶界是一种能级很深的陷阱^[11]。另外,随着老化时间的增加,短路 1 min 的老化试样中空间电荷量的增加速度要比短路 60 min 的快,这也是陷阱密度随老化时间的增加而增加的证据之一。

4 结论

(1)自由基清除剂能够有效地抑制聚乙烯的电老化,减少老化过程中驻留空间电荷的陷阱中心的生成。

(2)自由基清除剂通过捕获电老化过程中生成

的大分子自由基,抑制大分子自由基引起的链式反应,从而抑制电老化,减少小分子产物的生成,减少空间电荷的驻留。

参考文献:

- [1] G M Sessler. Charge Distribution and Transport in Polymers [J]. IEEE Trans. on DEI, 1997, 4(5): 614-628.
- [2] K S Suh, J H Koo, S H Lee, et al. Effect of Sample Preparation Conditions and Short Chains on Space Charge Formation in LDPE [J]. IEEE Trans. on DEI, 1996, 3(2): 153-160.
- [3] T Ditchi, C Alquie, J Lewiner, et al. Electrical Properties of Electrode/Polyethylene/Electrode Structure [J]. IEEE Trans. on EI, 1989, 24(2): 403-408.
- [4] S H Lee, J K Park, C R Lee, et al. The Effect of Low-molecular-weight Species on Space Charge and Conduction in LDPE [J]. IEEE Trans. on DEI, 1997, 4(4): 425-432.
- [5] K S Suh, S J Hwang, T Takada. Effects of Constituents of XLPE on the Formation of Space Charge [J]. IEEE Trans. on DEI, 1994, 1(6): 1 077-1 083.
- [6] 尹毅, 韩社教, 屠德民. 固体绝缘中空间电荷测量装置的研制和应用[J]. 中国电机工程学报, 2000, 20(8): 1-5.
- [7] 尹毅. 聚乙烯电老化过程中空间电荷和陷阱参数的变化规律[D]. 西安交通大学博士学位论文, 2000.
- [8] Yin Y, Xiao D M, Tu D M. Effect of Free Radical Scavenger on Space Charge Distribution in Polyethylene during Electrical Aging[J]. Jpn J Appl Phys, 2002, 41(6A): 3 791-3 797.
- [9] W Schnabel. Polymer Degradation, Principles and Practical Applications[M]. Macmillan Publish Co., Inc., New York, 1981.
- [10] E G Rozantsev, E S Kagan, V D Scholle, et al. Polymer Stabilization and Degradation [M]. American Chemical Society, Washington D C, 1985.
- [11] M Ieda, M Nagao, M Hikita. High-field Conduction and Breakdown in Insulating Polymers, Present Situation and Future Prospects[J]. IEEE Trans. on DEI, 1994(1): 934.

作者简介:李 喆(1978-),男,博士研究生,目前从事聚合物与无机纳米复合材料介电性能的研究。

咸阳秦华特种电子元器件厂

1. RIG8B 型大功率(30~800 W),耐高压(30~800 kV),精密($TCR \leq 100 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}$, $TCV \leq 0.01\%/V$),高阻值(1 k Ω ~100 G Ω)特种无感膜电阻器。
 2. RY-GDL 耐高电流(1~2 000 A),大功率(30~800 W)氧化膜电阻器。
 3. RI80A 型高压玻璃釉电阻器,功率(5~30 W),阻值(1 k Ω ~100 G Ω);耐电压(5~30 kV);精密($TCR \leq 100 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}$, $TCV \leq 0.01\%/V$)无感电阻器。外形 $\phi 11 \times (45 \sim 130)$ 。
 4. RI80P 型高压高阻玻璃釉片式电阻器。
 5. 高防潮精密膜电阻器。
 6. 大功率(5~30 kW);耐高电压(50~100 kV),带强制风冷型电阻柜。
 7. 大功率(25~5 000 W),固定,可调,无感,被釉线绕电阻器。
 8. RI40A 型玻璃釉高压高阻电阻器。
- 大功率高压精密电阻分压器,测量用精密分压器取样电阻

地址:陕西咸阳市东郊福利厂内 邮编:712000

电话:(0910)3768660 13609215591 传真:(0910)3768660