

聚乙烯陷阱特性对真空直流沿面闪络性能的影响*

聂永杰^{1)†} 赵现平¹⁾ 李盛涛²⁾

1) (云南电网有限责任公司电力科学研究院, 昆明 650217)

2) (西安交通大学电力设备电气绝缘国家重点实验室, 西安 710049)

(2019年5月17日收到; 2019年7月30日收到修改稿)

本文在低密度聚乙烯(LDPE)中添加成核剂酚酞,研究半结晶聚合物的结晶行为、显微结构、陷阱参数以及真空直流沿面闪络性能之间的关联.显微红外测试结果表明,酚酞存在于LDPE基体中.扫描电镜及差式扫描量热测试结果表明,酚酞掺杂明显改变了LDPE的结晶行为及显微结构,增加了结晶度及片晶厚度,减小了球晶尺寸,并使球晶分布更加均匀.热刺激电流结果表明,酚酞掺杂在低密度聚乙烯中引入了更多的深陷阱,随酚酞浓度增加, α 陷阱深度从0.81 eV增加到0.99 eV, γ 陷阱深度从0.19 eV增加到0.65 eV.分析LDPE结晶行为与陷阱参数之间的关系表明,LDPE的陷阱深度随球晶尺寸减小而增大,陷阱密度随结晶度增大而减小.酚酞改性后试样的真空沿面闪络电压整体有所提升,最高提升了48.42%.分析陷阱深度及陷阱密度与闪络电压之间的“U”型关系表明,陷阱深度及陷阱密度在影响闪络性能过程中起着相互协调、配合及转化的作用.

关键词: 低密度聚乙烯, 结晶行为, 陷阱, 真空沿面闪络

PACS: 72.20.Jv, 51.50.+v, 73.50.Gr, 79.20.Hx

DOI: 10.7498/aps.68.20190741

1 引言

固体绝缘沿面闪络一直是高电压与绝缘技术领域的前沿基础问题,是发展先进输变电装备、脉冲功率驱动源、航天器电源系统的技术瓶颈之一.固体绝缘与真空或气体界面上的沿面闪络电压比同一间隙距离固体介质或真空、气体的击穿电压低几倍到几十倍,是电力装备绝缘最薄弱的环节.因此,深入研究固体绝缘沿面闪络特性和机理,提出提高固体绝缘沿面闪络性能的理论方法,对于提高先进输变电装备、脉冲功率驱动源和航天器电源系统的电气绝缘性能和运行可靠性具有重要意义.目前,在解释真空沿面闪络机理方面占主导地位的SEEA^[1]及ETPR^[2]模型认为,阴极三结合点处的初始发射电子在电场作用下会向阳极迁移,初始电

子在迁移过程中会与介质表面、吸附气体分子发生碰撞,导致电子倍增并形成电子雪崩.最终,在阴极和阳极间形成贯穿的导电通道,导致沿面闪络的发生.研究表明^[3-10],真空下的沿面闪络过程的发展是电荷沿介质表面的输运行为,与介质的陷阱分布特性密切相关,陷阱通过影响载流子的入陷、脱陷、复合等过程,从而影响载流子的能量与数量及碰撞电离与电子倍增过程等,最终影响闪络性能.

大量研究表明^[11-13],深陷阱可以提升绝缘介质的真空沿面闪络性能. Shao等^[11], Li等^[12]和 Zhao等^[13]研究了等离子体处理、电子束辐照、离子植入等表面处理方式对聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)、环氧(EP)、聚四氟乙烯(PTFE)真空沿面闪络特性的影响,结果表明以上表面处理方式在介质表层引入了更多的深陷阱能级,深陷阱抑制了闪络发展过程中的二次电子倍增,提升了闪络电

* 国家自然科学基金重点项目(批准号: 51337008)和中国博士后科学基金(批准号: 43 XB3801 XB)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: nieyongjie@stu.xjtu.edu.cn

压. Chen 等^[14]和 Li 等^[9,15]研究了纳米电介质的真空沿面闪络特性,认为纳米掺杂引入了深陷阱,深陷阱可以捕获二次电子,抑制了二次电子的发射和倍增,提高了闪络电压;而浅陷阱有利于电子的脱陷,促进二次电子的输运和倍增,从而降低闪络电压.然而,也有研究表明,深陷阱有可能降低闪络电压,而浅陷阱会提高闪络电压^[16,17]. Zhang 等^[16]研究了 EP 表层陷阱参数与真空沿面闪络性能之间的关系时强调了浅电子陷阱的作用,认为高密度的浅电子陷阱有助于沿面闪络性能的提升,并且不会导致电场畸变.此外,该研究还认为空穴陷阱可以和深电子陷阱中的电子复合,从而减小电场畸变效应,促进闪络性能的提升. Du 等^[17]研究了 EP/BN 纳米复合材料的陷阱特性与直流闪络性能的关系,认为纳米 BN 的掺杂在复合材料表层引入了更多的深陷阱,深陷阱导致介质表层电荷积聚,从而降低直流闪络电压.李成榕等^[18]研究了氧化铝陶瓷的表层陷阱分布对脉冲 (0.7/4 μs) 闪络电压的影响,结果表明在陷阱深度变化不大的情况下,陷阱密度越大,表面带电越多,沿面闪络电压越低. Chen 等^[19]研究了 EP 微米复合材料在纳秒脉冲下的沿面闪络特性时认为应该将深浅、陷阱对闪络的影响作用分开考虑,并且还需要考虑陷阱密度的影响.

综上所述,目前关于陷阱参数与真空沿面闪络电压之间的对应关系并没有形成太一致的结论,其原因主要有测试材料的不一致性、陷阱表征手段的差异以及对闪络发展过程的理解及认识不同等.另外,以上研究中并没有区分深、浅陷阱的不同作用及陷阱密度对闪络发展过程的影响.本文认为,绝缘介质的微观结构影响其体陷阱特性,体陷阱特性影响介质表层的电荷输运行为,最终影响真空沿面闪络特性.因此,探寻一种可以控制聚合物微观形态的方法,有助于研究聚合物材料微观结构、陷阱特性与宏观闪络性能之间的关联.本文通过在半结晶聚合物 LDPE 中掺杂成核剂酚酞,改变 LDPE 的结晶行为及显微结构,控制其体陷阱参数,最终达到影响真空沿面闪络性能的目的.

2 试样制备及实验方法

2.1 试样制备

以 LDPE 为基体,酚酞粉末为添加剂,分别制

备酚酞质量分数为 0.03%, 0.1%, 0.4%, 1%, 5% 的试样,试样按照浓度比例所对应的编号为 LDPE-0.03, LDPE-0.1, LDPE-0.4, LDPE-1, LDPE-5. 酚酞的特性如下:白色粉末状、粒径约为 5 μm ,分子量 318,熔点 262.5 $^{\circ}\text{C}$,沸点 548.7 $^{\circ}\text{C}$,密度 1.323 g/cm^3 . 首先,按照试样酚酞浓度要求,分别称量好固定质量的 LDPE 颗粒和酚酞粉末.随后,将称好的 LDPE 放入转矩流变仪中在 130 $^{\circ}\text{C}$, 50 r/min 的流变转速下搅拌 20 min .待加入的 LDPE 颗粒完全熔融后,加入酚酞继续转矩流变,30 min 后停止搅拌并将混好的 LDPE/酚酞复合材料取出热压成一定形状的试样,放置在空气中自然冷却至室温以备测试.为了确保酚酞在 LDPE 中有好的分散性,本实验中采用“母液分步稀释法”制备含有不同浓度酚酞的复合材料.即:先制备酚酞掺杂浓度大的试样,然后逐步稀释大浓度试样得到小浓度试样.

2.2 真空沿面闪络性能测试

真空直流沿面闪络电压测试系统由直流源、平板电极系统、真空系统等组成.电极为直径 40 mm 、厚 10 mm 的不锈钢平板电极,测试试样为直径 25 mm 、高 5 mm 的圆柱形试样.在整个沿面闪络的实验过程中,真空腔内的真空度保持在 5×10^{-3} Pa 以下.测试时,从 0 kV 均匀地增加直流电压,直至发生闪络时关掉直流源并记录闪络发生时的电压.间隔 1 min 后,继续以同一方式施加电压直至发生闪络.每个试样闪络 10 次,每种试样取 3 片.所得的数据取平均值,即为试样的真空直流沿面闪络电压.

2.3 结晶行为及显微结构测试

采用差示扫描量热法 (DSC) 测试试样的结晶行为,获得酚酞改性对 LDPE 的结晶度、熔融温度、片晶厚度等参数的影响.整个 DSC 测试过程经历两个升温-降温循环,具体为:先将试样从室温冷却到 -30 $^{\circ}\text{C}$ 保温 5 min ,然后以 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升温速率从 -30 $^{\circ}\text{C}$ 升温到 170 $^{\circ}\text{C}$ 并保温 10 min ,之后以 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的降温速率降至 -30 $^{\circ}\text{C}$ 并保温 3 min ,开始下一个升温-降温的循环.为消除试样制备过程中的热历史对测试结果的影响,采用第二个循环中的 DSC 曲线进行数据分析.采用 DSC 法

计算材料的结晶度时,需要确定材料升温过程中的熔融焓,本研究中利用总热焓法^[20]计算结晶度(X_c)、熔融温度(T_m)、片晶厚度(L)等参数。

用扫描电子显微镜(SEM)观测试样的晶粒形状及晶粒尺寸。SEM测试前,先把试样浸在硫酸和高锰酸钾的质量比为20:1的溶液中“刻蚀”30 min,之后在SEM下观测其显微形貌并统计球晶尺寸。本实验中,采用数学统计的方法,通过对每种试样约50个球晶的尺寸进行统计,计算出每种试样的平均晶粒尺寸,计算方法如下:

$$D_n = \frac{\sum D_i}{n},$$

式中: D_i 是第*i*个晶粒的尺寸/ μm ; n 为统计的晶粒的总数量; D_n 为计算出的试样的平均球晶尺寸/ μm 。

2.4 热刺激电流测试

本文采用热刺激电流法(TSDC)提取试样的陷阱参数,热刺激电流测试过程中的设置条件如图1所示。得到热刺激电流曲线后,采用“起始上升法”^[21]计算各陷阱峰对应的陷阱深度。

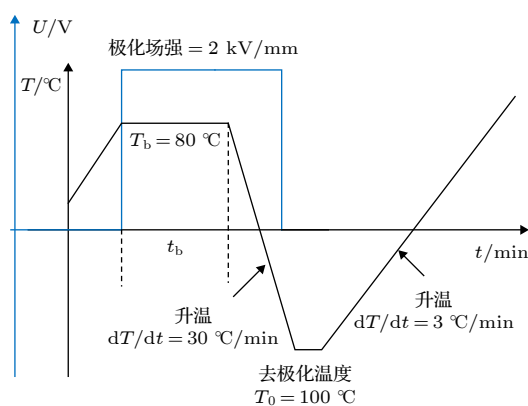


图1 热刺激电流测试过程
Fig. 1. TSDC testing process.

采用陷阱电荷量定量的表示陷阱密度,陷阱电荷量的计算方法如下所示^[8,20]:

$$Q_{\text{TSC}} = \int_{t_0}^t I(t)dt = \frac{1}{\beta} \int_{T_0}^T I(T)dT,$$

式中: I 为试样热激过程中形成的电流/ A ; T_0 , T 为试样热激时的起始温度及实时温度/ K ; β 为升温速率/ $^{\circ}\text{C}/\text{min}$; Q 为陷阱电荷量(可视为陷阱密度)。

3 实验结果

3.1 显微红外测试结果

图2是LDPE及LDPE-5的显微红外测试结果。图2(a)中,在显微镜下LDPE表面随机的选取几个点,对该选取区域进行红外透射扫描,得到LDPE的红外光谱。图2(a)中,LDPE试样在2750—3000 cm^{-1} , 1450 cm^{-1} 及720 cm^{-1} 波数处出现较强的吸收带及吸收峰,这主要是由于LDPE分子链中的C—H, C—H₂及C—H₃振动引起的光谱吸收。对LDPE-5试样进行显微观察(图2(b)),可以看到有较多微米级的黑点状物质存在,对黑点状物质进行红外光谱扫描,得到LDPE-5红外光谱。LDPE-5红外谱图中,在3289—3377 cm^{-1} 波数出现苯环上的C—H键伸缩振动,1730 cm^{-1} 波数出现C=O吸收峰,在1500—1600 cm^{-1} 之间出现C=C吸收峰,以上结果证明了酚酞存在于LDPE基体中。

3.2 SEM及DSC测试结果

图3是LDPE及酚酞改性试样的SEM测试结果。可以看出,随着酚酞含量的增加,试样的球晶尺寸逐渐减小,并且球晶尺寸大小分布趋于均匀。统计出的球晶尺寸如表1所列。从表1中球晶尺寸数据看出,同纯LDPE相比,酚酞掺杂量最大的LDPE-5试样的球晶尺寸减小了39.7%。

对以上球晶尺寸随酚酞含量的变化可做如下解释:高聚合物的结晶过程由晶核的形成和晶粒的生长两个阶段构成,而晶核的形成可以分为均相成核和异相成核两种方式。均相成核是处于无定形态的高分子由于热涨落而形成晶核的过程,异相成核是指高分子被吸附在某种外来杂质的表面上而成核。根据以上成核过程定义,本文中纯LDPE的成核过程是均相成核。对纯LDPE,主要依靠LDPE分子链的热涨落形成晶核,这种成核方式下形成的晶核数量相对较少,球晶将沿着这些少量的晶核生长,长大的球晶相互碰撞从而停止生长,这种方式下容易生成大球晶。正如图3(a)所示,LDPE的球晶尺寸比较大,且晶粒分布不均。对酚酞改性的LDPE,酚酞作为成核剂使得成核方式为异相成核。LDPE的熔点为107 $^{\circ}\text{C}$,酚酞的熔点为262 $^{\circ}\text{C}$ 左右,当LDPE为熔融态时,酚酞以杂质中心(结晶

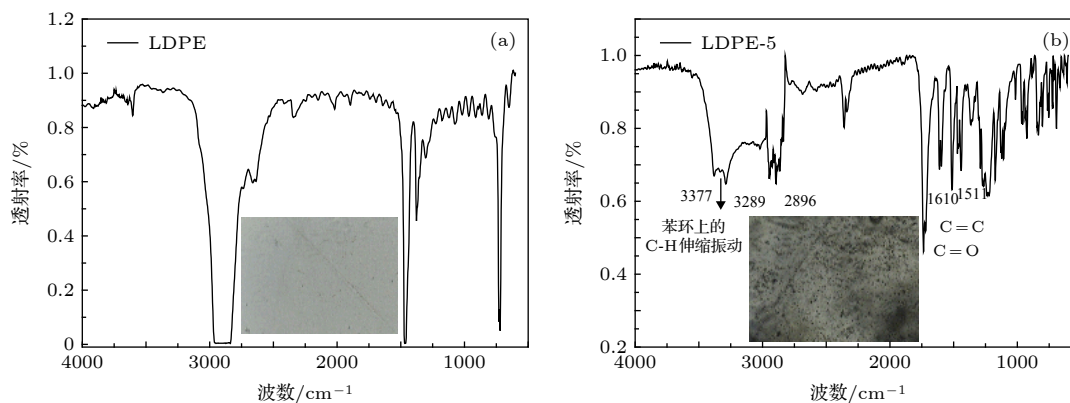


图 2 LDPE 及 LDPE-5 显微红外 (a) LDPE 显微红外; (b) LDPE-5 显微红外
Fig. 2. Micro-IR spectroscopy of LDPE and LDPE-5 specimens: (a) LDPE; (b) LDPE-5.

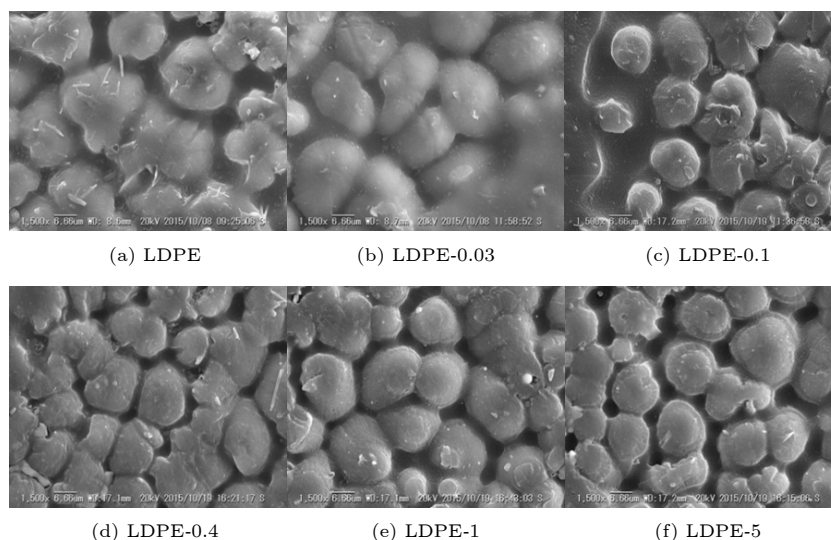


图 3 酚酞改性试样的 SEM 图片

Fig. 3. SEM images of phenolphthalein modified LDPE specimens.

表 1 酚酞掺杂试样的 DSC 熔融温度、结晶度、片晶厚度、球晶尺寸
Table 1. DSC parameters, crystallinity, lamella thickness, spherulite size.

试样	LDPE	LDPE-0.03	LDPE-0.1	LDPE-0.4	LDPE-1	LDPE-5
$T_m/^\circ\text{C}$	112.7	112.9	112.8	113.1	112.4	112.1
$\Delta H/\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$	111.96	117.72	115.61	124.26	113.92	99.16
$X_c/\%$	38.97	40.97	40.24	43.25	39.65	34.51
L/nm	6.17	6.22	6.20	6.26	6.11	6.05
球晶尺寸/ μm	23.2	21.6	18.0	16.6	14.9	14.0

中心) 的形式存在. 在降温结晶过程中, LDPE 分子链将很容易在酚酞表面做有序的排列形成晶核. 这种情况下, 晶核数量明显增多, 生成的球晶将很快由于相互碰撞而停止生长, 限制了球晶的长大, 如图 3(b)—3(f) 所示. 因此, 酚酞改性试样的球晶尺寸随酚酞浓度增加逐渐减小.

图 4 是 LDPE 及酚酞改性试样的 DSC 曲线.

可以看出, 酚酞掺杂前后, 各种试样的 DSC 曲线均为单一的熔融峰, 峰形大致相同, 只是峰的宽窄和位置发生了明显的变化. DSC 曲线中, 熔融峰的宽窄表示了熔程的长短, 而熔融峰的位置表示材料内结晶区域完全熔融时需要的温度. 熔程的长短和熔融峰的中心温度取决于材料的结晶度、球晶尺寸等显微结构.

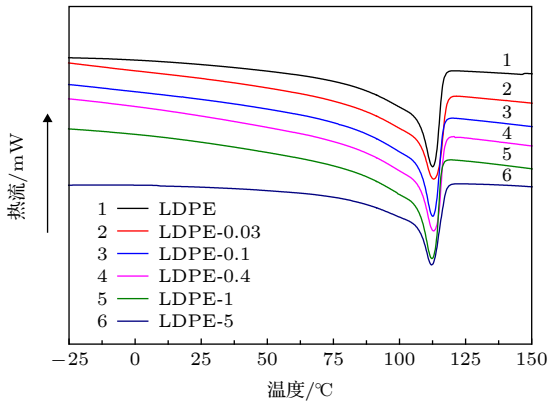


图 4 酚酞改性试样的 DSC 曲线

Fig. 4. DSC curves of phenolphthalein modified LDPE specimens.

表 1 是根据 DSC 曲线及 SEM 提取的各试样的熔融温度 (T_m)、熔融焓 (ΔH)、结晶度 (X_c)、片晶厚度 (L) 及球晶尺寸等结晶行为与微观结构参数. 图 5 是根据表 1 提取的结晶行为参数及显微结构与酚酞含量的关系. 可以看出, 随着酚酞掺杂含量的增加, LDPE 及酚酞复合材料的结晶度先增大后减小, 并在酚酞含量为 0.4 wt% 时达到最大值. 相比 LDPE, 结晶度最大增大了 10.89%. 同时也可以看出, 片晶厚度随酚酞含量增加的变化规律与结晶度随酚酞浓度增加的变化趋势相同. 以上结果说明, 在 LDPE 中掺杂不同质量分数的酚酞后, 明显改变了 LDPE 这种半结晶聚合物材料的结晶行为,

如结晶度、球晶尺寸、片晶厚度等.

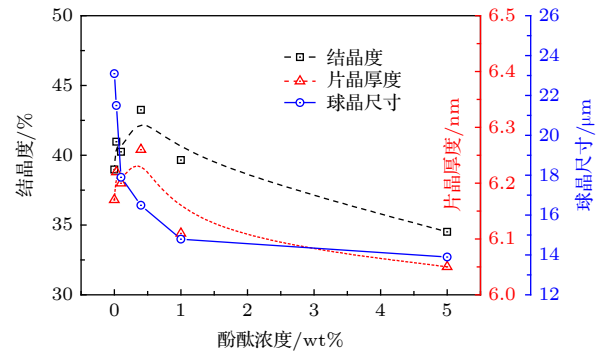


图 5 酚酞掺杂对 LDPE 结晶行为的影响

Fig. 5. Influence of phenolphthalein modification on crystallization behavior of LDPE.

3.3 真空直流沿面闪络特性测试结果

表 2 是 LDPE 及酚酞改性试样的直流沿面闪络电压测试结果. 表 2 表明, 酚酞改性试样的真空沿面闪络电压随着酚酞浓度的增加先增大后减小, 在 1 wt% 酚酞含量处达到最大值. 六种试样的闪络电压分别为 30.17, 31.33, 36.70, 41.67, 46.50, 43.60 kV. 同纯 LDPE 相比, 沿面闪络电压最大增长了 (LDPE-1 试样) 48.42%. 以上结果说明, 酚酞掺杂可以改善 LDPE 半结晶聚合物的真空沿面闪络性能.

表 2 试样的真空直流沿面闪络电压

Table 2. DC surface flashover voltage in vacuum of specimens.

试样	LDPE	LDPE-0.03	LDPE-0.1	LDPE-0.4	LDPE-1	LDPE-5
直流闪络电压/kV	30.17	31.33	36.70	41.67	46.50	43.60

3.4 TSDC 测试结果

图 6 是 LDPE 及酚酞改性试样的 TSDC 曲线. 从图 6 可以看出, 除 LDPE 及 LDPE-5 试样分别在低温及高温处的电流峰不明显外, 其余试样的 TSDC 曲线都出现 3 个电流峰. 本文中, 对这 3 个电流峰从高温到低温做出了定义: 处 350—370 K 区间的电流峰定义为 α 峰, 处于 310—350 K 之间的电流峰定义为 β 峰, 处于 250—280 K 低温段的峰称为 γ 峰. 可以看出, α 峰有随着酚酞浓度的增加逐渐减小的趋势, 而 γ 峰的峰宽和峰高随着酚酞含量增加逐渐变大, 且 γ 峰的峰中心温度逐渐向高温移动. 这说明, α 峰的陷阱密度有随酚酞掺

杂量的增多逐渐减小的趋势, 而 γ 峰所对应的陷阱深度和密度都有随酚酞含量增多而增大.

表 3 是采用起始上升法对图 6 中的 TSDC 曲线提取的陷阱参数. 从表 3 可以看出, 六种试样的 α 峰的陷阱深度随酚酞浓度的增加呈现先增大后减小的趋势, 最大陷阱深度出现在酚酞添加量为 1 wt% 处. β 峰所对应的陷阱深度及陷阱密度随着酚酞浓度的增加整体上变化不明显. γ 峰的陷阱深度及陷阱密度随酚酞含量增加逐渐变大, 这和 TSDC 图中表现出来的电流峰中心温度右移是一致的. 以上结果说明, 酚酞掺杂改变了 LDPE 半结晶聚合物的陷阱分布特性, 增加了深陷阱 (α) 的深度及浅陷阱 (γ) 的陷阱深度及陷阱密度.

表 3 酚酞改性 LDPE 试样的陷阱参数
Table 3. Trap parameters of phenolphthalein modified LDPE specimens.

试样	α 陷阱		β 陷阱		γ 陷阱		$Q_{\text{总}}/\text{pC}$
	深度/eV	Q_{α}/pC	深度/eV	Q_{β}/pC	深度/eV	Q_{γ}/pC	
纯LDPE	0.81	900	0.50	396	—	—	1296
LDPE-0.03	0.79	408	0.39	492	—	—	900
LDPE-0.1	0.86	768	0.51	672	0.19	21	1461
LDPE-0.4	0.92	165	0.41	396	0.22	51	612
LDPE-1	0.99	324	0.55	432	0.28	136	892
LDPE-5	0.68	348	—	—	0.65	1056	1404

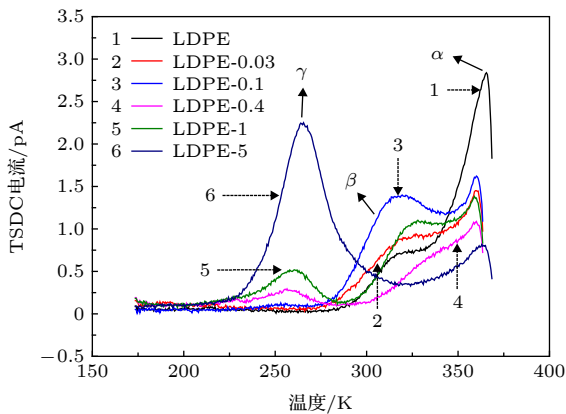


图 6 TSDC 曲线

Fig. 6. TSDC curves of specimens.

4 讨论

4.1 半结晶聚合物显微结构与陷阱参数的关联

已经有较多研究者对 LDPE 的 TSDC 电流峰的起源机制做了细致的研究, 其中日本 Ieda 等^[22]对 LDPE 中 TSDC 所有电流峰给予了全面的解释. 他们在 LDPE 的 TSDC 图谱中发现了 5 个电流峰, 并且认为这些电流峰是由于 LDPE 中不同区域 (晶区、非晶区) 分子链及链段的运动引起. 在 Ieda 等的关于 LDPE 的 TSDC 研究中, 从低温到高温的五个电流峰依次命名为 P_1, P_2, P_3, P_4, P_5 , 电流峰中心温度依次为 120, 160, 250, 300, 340 K. 本实验中三个电流峰从低温到高温依次为 250, 320 及 360 K. 可以看出, 本实验的 α, β 和 γ 峰的出峰位置和 Ieda 文献中的 P_5, P_4, P_3 峰很接近, P_1, P_2 峰在本实验中未出现以及其他电流峰和本实验中电流峰中心位置的微小差异可能是由于测试的实验条件不同引起. 因此, 本文用 Ieda 研究成果中的 P_5, P_4, P_3 电流峰来解释本实验中 $\alpha,$

β, γ 电流峰的起源机制.

Ieda 认为, 陷阱的形成和聚合物中分子链以及链段的局部排列状态相关, 而 TSDC 电流峰是这些分子链的运动引起. α 峰 (和 P_5 峰相对应) 是由于聚乙烯晶区内分子链的运动引起; γ 峰 (和 P_3 峰相对应) 是由于非晶区的分子链段运动引起; β 峰 (和 P_4 峰相对应) 和晶区以及非晶区的界面处分子链段运动有关. 聚合物的结晶过程可以看成是分子链重新排列以及排除缺陷的过程. 因此, 聚乙烯在掺杂酚酞后的重新结晶过程中, 伴随着球晶的形成, 聚乙烯内分子链的排列状态或者方式将发生变化, 从而导致陷阱深度和陷阱密度也发生变化. 在 TSDC 的升温过程中, 这些不同区域的、不同排列方式的分子链或者链段随着温度的升高将开始转动 (运动), 从而表现出不同的电流峰. 因此, TSDC 图谱中不同位置的电流峰对应着材料内不同区域内分子链的信息. 前文已讲过, 结晶的过程实际上是分子链重新排列的过程, 也是重新形成不同尺寸的球晶及不同结晶度的过程. 因此, 分子链的重新排列将影响半结晶聚合物的晶粒大小及结晶度, 也将引起陷阱参数的变化. 由分子链运动所决定的晶粒尺寸及结晶度显微结构和陷阱参数之间应该有着一定的对应关系. 图 7 是 LDPE 球晶尺寸和陷阱深度的关系. 可以看出, 处于晶区的 α 陷阱和非晶区的 γ 陷阱深度都随着 LDPE 晶粒尺度的增大而减小, β 陷阱深度随球晶尺寸增大的变化不大.

除球晶尺寸与陷阱深度有直接的关联外, 结晶度对陷阱密度也有影响. 图 6 中, α 峰和 γ 峰面积随着酚酞含量的增加分别变小和增大, 这说明深陷阱 (α) 和浅陷阱 (γ) 的密度随酚酞浓度增加逐渐减小及增大. 这种变化可以由“结晶过程也是排除缺陷的过程”这一认识来解释. 酚酞掺杂后, 随着结

晶度的增加, 结晶更加完善, 晶区的缺陷将会进一步的被排除在非晶区, 这就导致了 α 峰对应深陷阱密度的减小和 γ 峰对应浅陷阱密度的增大. 总体上来看 (包括晶区、界面、非晶区), 随着结晶度的增大, 结晶进一步完善, 缺陷将进一步减少, 也即 TSDC 释放的总电荷量也应该随之减少. 图 8 是结晶度与释放总电荷量 (陷阱密度) 之间的关系, 可以看出, 释放电荷总量 (陷阱密度) 随着结晶度的增加而减少, 实验结果和以上分析相吻合.

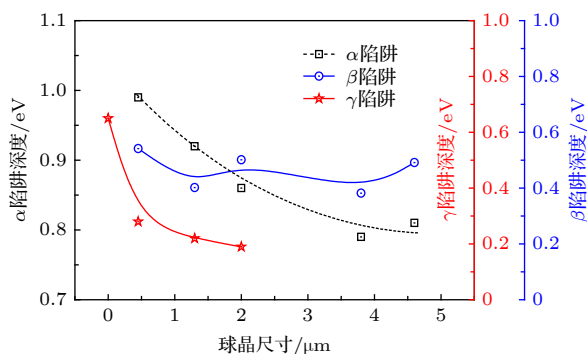


图 7 LDPE 球晶尺寸与陷阱深度之间的关系

Fig. 7. Relationship between spherulite size and trap level of LDPE.

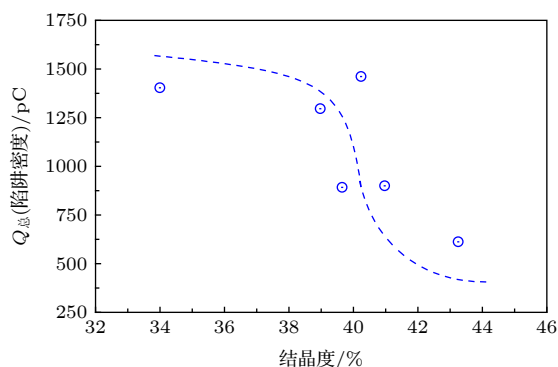


图 8 LDPE 结晶度与陷阱电荷量 (陷阱密度) 之间的关系

Fig. 8. Relationship between crystallinity and trap density of LDPE.

综合球晶尺寸与陷阱深度、结晶度与陷阱密度的关系可知, 半结晶聚合物的结晶行为与陷阱参数之间有明显的关联, 即: 陷阱深度随球晶尺寸增大而减小 (对 LDPE, 球晶尺寸从 14 μm 增加到 23 μm , 陷阱深度从 0.99 eV 减小到 0.81 eV), 陷阱密度随结晶度的增加而减小 (对 LDPE, 结晶度从 34.51% 增加到 43.25%, 陷阱释放电荷量从 1404 pC 下降到 612 pC). 因此, 可以通过控制半结晶聚合物的晶粒尺寸、结晶度等调节陷阱参数.

4.2 陷阱参数对真空沿面闪络电压的影响

由 SEEA^[1] 及 ETPR^[2] 可知, 二次电子的倍增过程对沿面闪络的发展与形成至关重要. 初始电子在电场作用下加速运动撞击介质表面时, 有可能被介质表层的陷阱捕获, 也有可能直接发生碰撞电离产生二次电子, 这取决于初始电子的能量. 如果初始电子或者产生的二次电子被介质表层的陷阱捕获, 那么这些电子将不能立即参与后续的碰撞电离过程, 从而抑制了二次电子雪崩的发生, 有利于闪络性能的提升. 因此, 陷阱可以起到调制载流子在电介质表层输运过程的作用, 从而影响闪络电压. 对于浅陷阱, 电子入陷后很容易在热的作用下脱陷, 但是电子的入陷和脱陷都会损失掉一部分能量, 从而减小了电子的动能, 脱陷之后的电子能量减小, 后续的碰撞电离不容易发生, 提升了闪络电压. 对于深陷阱, 电子入陷后很难脱陷或者需要较长的时间才能脱陷, 这就抑制了二次电子雪崩的发生, 从而提升了闪络性能.

表 3 中, 当酚酞浓度小于 5 wt% 时, 每种试样的 α 陷阱深度和陷阱密度都远大于 γ 陷阱深度及密度. 对于低酚酞浓度掺杂试样 (≤ 1 wt%), γ 陷阱深度最大为 0.28 eV, 且陷阱密度很小, 电子入陷后很快脱陷. 所以, 低酚酞浓度试样的 γ 陷阱对沿面闪络电压影响很小. 因此, 当酚酞浓度在 0—1 wt% 之间时, 随 α 陷阱能级增加, 入陷的电子越难以脱陷, 抑制了二次电子的倍增, α 陷阱参数对试样的真空沿面闪络性能的提升起着主要作用. 当酚酞浓度达到 5 wt% 时, α 陷阱深度和陷阱密度下降幅度较大, 但是沿面闪络电压只是轻微的下落, 并没有随着 α 陷阱深度的快速下降而大幅降低, 这主要是由于 γ 陷阱的深度和密度增长明显. 对 LDPE-5 试样, 深陷阱 α 和浅陷阱 γ 的陷阱深度已经区别不大, 分别为 0.68 eV 及 0.65 eV, 但是 γ 陷阱密度远大于 α 陷阱密度. 因此, 在高酚酞浓度掺杂时 (5 wt%), γ 陷阱对试样的真空沿面闪络性能起主要的影响. 从以上分析可以看出, 陷阱的深度、密度在调控聚合物绝缘材料的真空沿面闪络电压时是相互配合与转化的.

图 9 是本研究得出的陷阱参数与真空直流沿面闪络电压之间的“U”型关系 (图中数据点旁边的

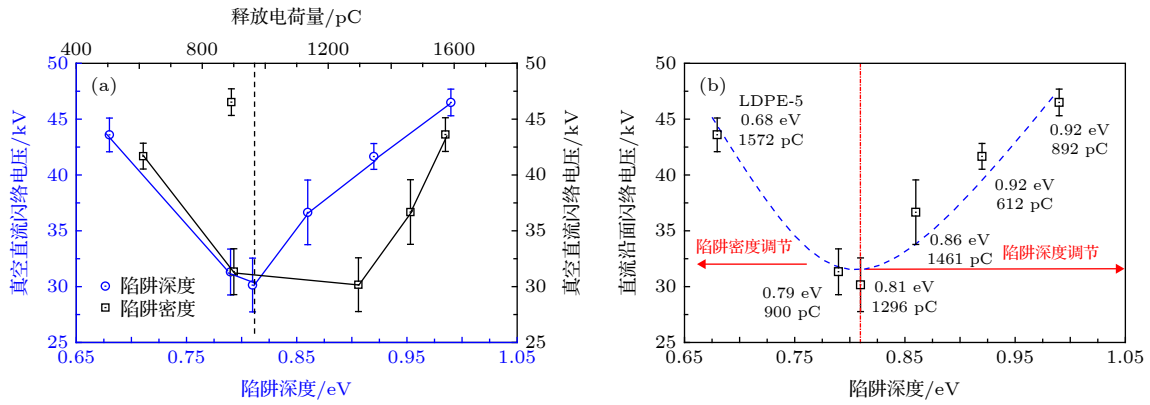


图 9 陷阱参数与真空沿面闪络电压之间的关系 (a) 陷阱深度、陷阱密度与闪络电压的关系; (b) 陷阱对直流闪络电压的影响
Fig. 9. Relationship between trap parameters and surface flashover performance: (a) Trap depth, trap density and surface flashover voltage; (b) trap and surface flashover voltage.

标出的数据是该试样所对应的陷阱参数), 证明了陷阱深度及陷阱密度在调节闪络电压时相互转化和配合的作用. 图 9(a) 为真空沿面闪络电压与陷阱深度及陷阱密度之间的关系, 闪络电压随着陷阱深度及密度的增加先下降后上升. 但这并不意味着以上变化趋势是“单独”的陷阱深度或者陷阱密度作用的结果, 而恰恰是两者共同作用的体现, 需要结合每个数据点所对应的陷阱深度及陷阱密度同时分析. 图 9(b) 是总结陷阱深度及密度对闪络电压的关系后得出的深、浅陷阱及其密度与闪络电压的关系. 在图 9(b) 左半区域, 沿面闪络电压随陷阱深度减小而增加, 这是因为陷阱深度减小时对应的陷阱密度增大 (图 9(b) 中数据点旁边所标的数据), 大量的浅陷阱对闪络的提升起到调节作用. 在右半区域, 闪络电压随陷阱深度的增大而增大, 逐渐增加的陷阱深度对应相对较小的陷阱密度 (数据点旁边所标的数据), 陷阱深度对闪络的提升起到主要的调节作用. 以上结果表明, 陷阱的深度、密度在调节闪络电压时起到相互转换、配合的作用, 即: 相对少量的深陷阱及大量的浅陷阱都能提升沿面闪络电压. 陷阱较深时, 深陷阱长时间地捕获载流子, 使得载流子很难脱陷, 不能参与后续的碰撞电离过程, 从而抑制了二次电子的倍增, 提升了沿面闪络性能. 例如, 当陷阱深度从 0.81 eV 逐渐增加 0.99 eV, 对应试样从纯 LDPE 到酚酞浓增加到 1 wt% 时, 直流沿面闪络电压增加 48.42%. 当陷阱较浅时 (0.68 eV), 虽然不能像深陷阱那样长时间的捕获载流子, 但是大量的浅陷阱可以明显地影响

载流子的运输, 整体上减少电子的动能, 抑制碰撞电离的发生, 提升沿面闪络电压.

5 结论

- 1) 改变半结晶聚合物的显微结构及结晶行为, 将影响体陷阱分布特性. 对半结晶聚合物 LDPE 而言, 陷阱深度随球晶尺寸减小而增大, 陷阱密度随结晶度增大而减小.
- 2) 酚酞改性提升了 LDPE 的真空沿面闪络电压, 当酚酞浓度为 1 wt% 时, 最大提升了 48.42%.
- 3) 真空沿面闪络电压与陷阱深度及陷阱密度存在“U”型关系, 即: 陷阱深度及陷阱密度在影响闪络性能过程中起着相互协调、配合及转化的作用. 当陷阱密度较小而陷阱深度较大时 (酚酞浓度 ≤ 1 wt%), 陷阱深度对沿面闪络电压的提升起主要作用; 当陷阱深度较小而陷阱密度较大时 (5 wt% 试样), 陷阱密度对闪络电压起主要作用, 陷阱密度越大, 闪络电压越高.

参考文献

- [1] Anderson R A, Brainard J P 1980 *J. Appl. Phys.* **51** 1414
- [2] Blaise G, Gressus C L 1991 *J. Appl. Phys.* **69** 6334
- [3] Miller H C 2015 *IEEE Trans. Electr. Insul.* **22** 3641
- [4] Shao T, Kong F, Lin H F, Ma YY, Xie Q, Zhang C 2018 *IEEE Trans. Electr. Insul.* **25** 1267
- [5] Yang X, Zeng L L, Tang X, Song M 2017 *IEEE Trans. Electr. Insul.* **24** 3452
- [6] Li C Y, H J, Lin C J, Zhang B Y, Zhang G X, He J L 2017 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **50** 065301
- [7] Li C Y, H J, Lin C J, He J L 2017 *Sci. Rep.* **7** 03657-1
- [8] Li S T, Huang Q F, Sun J, Zhang T, Li J Y 2010 *Acta Phys.*

- Sin.* **59** 422 (in Chinese) [李盛涛, 黄奇峰, 孙健, 张拓, 李建英 2010 物理学报 **59** 422]
- [9] Yu S H, Li S T, Wang S H, Huang Y, Nazir T M, Phung B T 2018 *IEEE Trans. Electr. Insul.* **25** 1567
- [10] Dong Y, Dong Z W, Zhou Q H, Yang W Y, Zhou H J 2014 *Acta Phys. Sin.* **63** 067901 (in Chinese) [董焜, 董志伟, 周前红, 杨温渊, 周海京 2014 物理学报 **63** 067901]
- [11] Shao T, Yang W J, Zhang C, Niu Z, Yan P, Schamiloglu E 2014 *Appl. Phys. Lett.* **105** 071607
- [12] Huang Y, Min D M, Li S T, Li Z, Xie D R, Wang X 2017 *Appl. Surf. Sci.* **406** 39
- [13] Zhao W, Xu R, Ren C Y, Wang J, Yan P 2018 *IEEE Trans. Plasma Sci.* **46** 3450
- [14] Cheng Y H, Wang Z B, Wu K 2012 *IEEE Trans. Plasma Sci.* **40** 68
- [15] Li S T, Li Z, Niu H, Fréchette M, Wang W W, Huang Y 2018 *IEEE Technol. Soc. Mag.* **12** 6
- [16] Zhao W B, Zhang G J, Yang Y, Yan Z 2007 *IEEE Trans. Electr. Insul.* **14** 170
- [17] Jin L, Du B X, Xing Y Q, Jin J X 2016 *IEEE Trans. Appl. Supercond.* **26** 1
- [18] Li C R, Ding L J, Lü Z J, Tu Y P 2006 *IEEE Trans. Electr. Insul.* **13** 79
- [19] Chen Y, Chen Y H, Wu K, Nelson J K 2009 *IEEE Trans. Plasma Sci.* **37** 195
- [20] Li S T, Nie Y J, Wang W W, Yang L Q, Min D M 2016 *IEEE Trans. Electr. Insul.* **23** 3215
- [21] Kitis G, Pagonis V, Tzamarias S E 2017 *Ra. Meas.* **100** 27
- [22] Mizutani T, Suzuoki Y, Ieda M 1977 *J. Appl. Phys.* **48** 2408

Influence of trap characteristics on DC surface flashover performance of low density polyethylene in vacuum*

Nie Yong-Jie^{1)†} Zhao Xian-Ping¹⁾ Li Sheng-Tao²⁾

1) (*Electric Power Research Institute, Yunnan Power Grid Co., Ltd., Kunming 650217, China*)

2) (*State Key Laboratory of Electrical Insulation and Power Equipment, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China*)

(Received 17 May 2019; revised manuscript received 30 July 2019)

Abstract

Surface flashover is the primary limitation to the development of power system and the increase of voltage level. Previous work has proved that the trap can greatly influence flashover performances, but the relationship between trap parameters and surface flashover voltage is not clear. In the paper, we study the effects of crystallization behavior, microstructure, and trap parameters on DC surface flashover performance of semi-crystallinity polymer through adding phenolphthalein which is regarded as nucleating agent in low density polyethylene (LDPE). Micro-IR spectroscopy result proves that phenolphthalein exactly exists in LDPE/phenolphthalein composite. Differential scanning calorimeter (DSC) and scanning electron microscope (SEM) are used to investigate the effect of nucleating agent (phenolphthalein) on crystallinity behavior and microstructure of LDPE, and their results indicate that the phenolphthalein modification greatly changes the crystallization behavior of LDPE. The SEM results show that the spherulite size of LDPE decreases and is distributed more uniformly with the increase of phenolphthalein concentration. The DSC results show that the crystallinity and lamella thickness increase. Thermally stimulated depolarization current (TSDC) is used to characterize the trap parameters of LDPE/phenolphthalein composites. The TSDC results indicate that the shallow trap level (γ peak) increases from 0.19 eV to 0.65 eV and the deep trap (α peak) increases from 0.81 eV to 0.99 eV with the increase of phenolphthalein concentration. Relationship between microstructure and trap parameters shows that the smaller spherulite size indicates the deeper trap level (for LDPE, the trap level increases from 0.81 eV to 0.99 eV when the spherulite size decreases from 23.2 μm to 14.9 μm), and larger crystallinity means smaller trap density (for LDPE, the trap density decreases from 1404 pC to 612 pC when the crystallinity increases from 34.51% to 43.25%). The DC surface flashover performance increases with the increase of phenolphthalein concentration, and reaches a highest value: when the concentration is 1 wt%, the highest value is increased by 48.42%. Finally, it is concluded that the microstructure of semi-crystallinity polymer influences the trap parameters, which affects the surface flashover performance through affecting the carrier transport process in the development process of surface flashover. The trap level and trap density play complementary, cooperation and mutual transformation roles in improving the surface flashover performances as indicated by the analysis of the “U-shaped” relationship between trap parameters and flashover voltage.

Keywords: low density polyethylene, crystallization behavior, trap, vacuum surface flashover

PACS: 72.20.Jv, 51.50.+v, 73.50.Gr, 79.20.Hx

DOI: 10.7498/aps.68.20190741

* Project supported by National Natural Science Foundation of China (Grant No. 51337008), and the China Postdoctoral Science Foundation (Grant No. 43 XB3801 XB).

† Corresponding author. E-mail: nieyongjie@stu.xjtu.edu.cn