

表层氟化温度对聚乙烯中空间电荷积累的影响*

陈暄¹⁾²⁾ 安振连^{1)2)†} 刘晨霞¹⁾ 张冶文¹⁾ 郑飞虎¹⁾

1) (同济大学物理系先进微结构材料教育部重点实验室, 上海 200092)

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)

(2011年9月30日收到; 2011年11月25日收到修改稿)

在实验室反应釜中于不同的温度 (35 °C, 55 °C 和 70 °C) 下, 以氟气体积浓度为 12.5% 的氟/氮混合气对热压制备的聚乙烯 (PE) 片状试样 (厚约 0.8 mm) 进行了相同时间 (2 h) 的表层氟化改性. 利用压力波法研究了氟化温度对 PE 中空间电荷积累的影响. 结果显示, 随着氟化温度的提高直流高压作用下的氟化试样中的空间电荷积累明显减少, 这个 70 °C 的氟化试样中几乎没有空间电荷. 衰减全反射红外分析表明, 氟化引起了试样表层化学组成的本质变化及氟化度随氟化温度的明显提高. 接触角测量与表面能计算间接地表明了这些氟化层有显著增大的介电常数. 开路热刺激放电电流测量进一步揭示了这些氟化层不同的电荷捕获特性, 及随着氟化温度的提高氟化层对化学杂质从半导电电极向 PE 扩散的增强的阻挡特性, 因此表明氟化层中自由体积的相应减小. 表层自由体积的减小对抑制空间电荷的积累, 比介电常数的增大和电荷陷阱的变化起到更加显著的作用.

关键词: 聚乙烯, 表层氟化温度, 空间电荷, 氟化层特性

PACS: 82.35.Lr, 81.40.-z, 77.22.Jp, 73.40.-c

1 引言

与油绝缘或油浸纸绝缘电缆相比, 聚合物绝缘电缆具有诸多优点. 目前聚合物绝缘电缆已广泛、成功地应用于高压与超高压交流输电. 但是它在直流高压输电的应用没有那么成功, 其主要原因是在直流高压下聚合物介质中易于积累空间电荷. 过多的空间电荷积累会导致介质中电场的严重畸变, 引起其内部放电、局部降解、绝缘性能下降, 最终甚至导致聚合物介质的击穿^[1,2]. 尽管高电压下聚合物介质中的空间电荷被认为起源于两个方面: 电极电荷注入和介质中杂质分子的离子化, 但在大多数情况下后者不可能是聚合物介质中空间电荷形成的主要起源, 这尤其是对较纯净的介质. 电极与聚合物介质的界面、作为电荷注入的“门户”, 其重要性已得到广泛的共识^[3-6], 也已被我们近年来关于聚乙烯 (PE) 氟化表层对其空间电荷影响的研究结果所证实^[7-10].

本文作为以前研究工作的继续, 开展了表层氟化温度对 PE 中空间电荷积累的影响的研究, 并探讨了空间电荷积累与 PE 氟化表层的化学组成和结构特征与电学特性间的关联.

2 试样与实验方法

本文采用的 PE 原料为美国 Exxon Mobil Chemical 公司生产的 LLDPE1004 树脂, 厚度约 0.8 mm 的 PE 圆片, 试样由热压工艺制备. 试样的氟化在实验室反应釜中进行, 以氟气体积浓度为 12.5% 的氟/氮混合作为反应气体, 控制反应釜中混合气的压力和反应时间分别为 1×10^5 Pa 和 2 h, 在 35 °C, 55 °C 和 70 °C 下对试样进行分批处理, 相应的处理试样下文中分别被简称为氟化样_35, 氟化样_55 和氟化样_70. 本文以炭黑填充的乙烯和醋酸乙烯共聚物 (EVA) 作为试样的半导电电极材料, 下文中简称 EVA 电极. PE 试样与 EVA 电极片 (厚度约为 0.4 mm) 的结合采用热压贴合工

* 国家自然科学基金项目 (批准号: 50977065, 51077101) 与电力设备电气绝缘国家重点实验室 (EIP11210) 资助的课题.

† E-mail: zan@tongji.edu.cn

艺. 使用压力波法 (PWP) 测量试样在直流高压极化期间的空间电荷, 该测试系统由固体脉冲激光器 Continuum Surelite II-10、数字示波器 Tektronix 5052 和宽带放大器 Miteq, 37 dB 组成. 运用衰减全反射红外光谱法 (Thermo Nicolet, NEXUS 670) 分析氟化引起的试样表层组成的变化. 通过测量接触角 (Dataphysics Instruments, OCA15) 与计算表面能 (Owens-Wendt 方法^[11]) 评价氟化引起的试样表层极性或介电常数的变化. 使用热刺激放电 (TSD) 技术, 研究氟化引起的试样表层电荷捕获特性的变化及间接评价氟化导致的试样表层自由体积的变化. 该 TSD 测量系统由线性升温炉、多功能表 (Keithley 6514) 和数据处理计算机组成, 线性升温炉的升温速率被调控为约 1 °C/min.

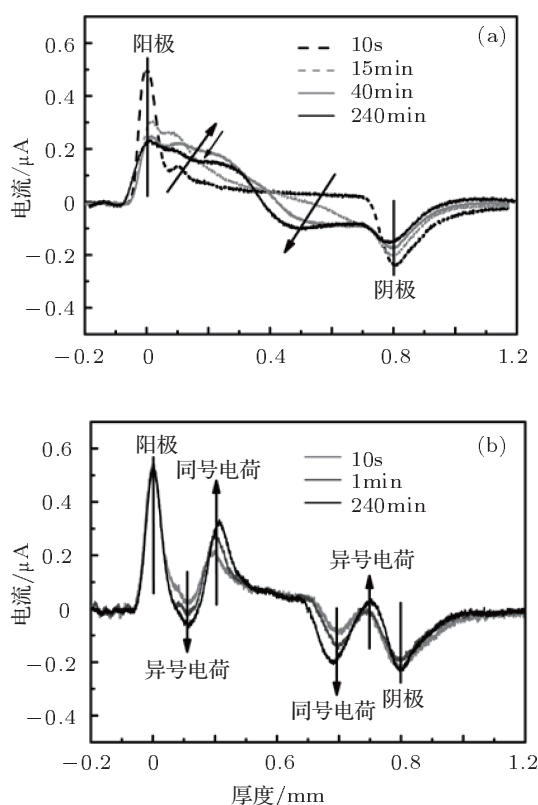


图 1 在 40 °C, 40 kV 的直流电压作用期间试样中的空间电荷 (a) PE 原试样; (b) 氟化样_35

3 结果与讨论

3.1 氟化温度对聚乙烯中空间电荷的影响

为了探究氟化温度对聚乙烯空间电荷行为的影响, 这些“EVA 电极/PE/EVA 电极”试样在 40 °C 下经受了 240 min, 40 kV 的直流高压作用. 在此高压作用期间, 使用 PWP 法、测量了试样中不同时

刻时的空间电荷. 为了避免电荷分布轮廓的重叠、清楚地显示试样中空间电荷随电压作用时间的变化, 图 1(a) 和 (b) 与图 2 (a) 和 (b) 仅给出了原试样 (未被氟化试样) 和这三种氟化试样的在电压作用开始 (10 s) 和电压作用的最后时刻 (240 min) 及一些中间时刻的空间电荷分布, 在那里、实线箭头表示试样中空间电荷的时间变化. 另外需要指出, 图中的纵坐标为电流信号, 基于 PWP 方法的原理它正比于试样中的空间电荷密度^[12]. 因为所使用的材料为较纯的 PE 工业原料, 所以不像交联 PE、在高压作用期间试样体内杂质离子化产生的电荷可以忽略, 这些所观测到的电荷主要为电极注入的电荷.

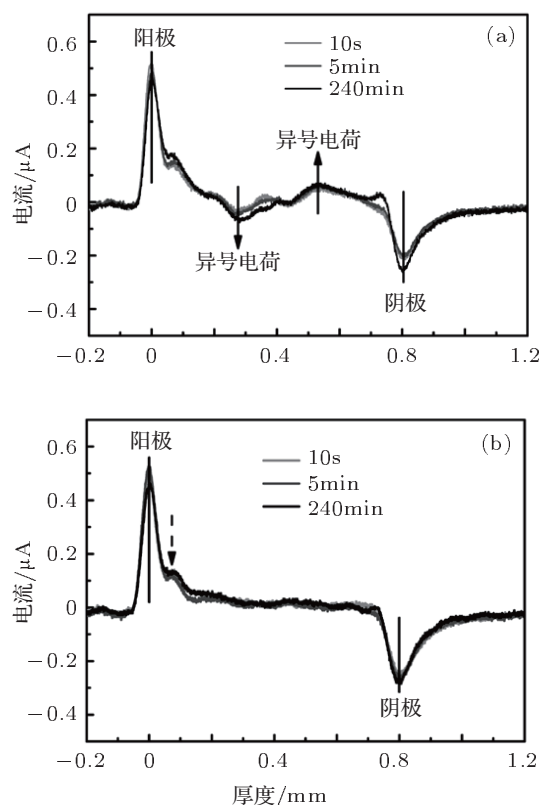


图 2 在 40 °C, 40 kV 的直流电压作用期间试样中的空间电荷 (a) 氟化样_55; (b) 氟化样_70

由图 1 (a) 可见, 随着电压作用的持续, 原试样展现出大量的电荷注入和积累. 与原试样相比, 如图 1 (b) 和图 2(a) 和 (b) 所示的、这些氟化试样呈现显著不同的空间电荷行为. 氟化样_35(图 1(b)) 除了像原试样、展现大量的双极性电荷注入和积累外, 同时在阳极和阴极附近存在明显的异号电荷积累, 这些同号或异号电荷关于试样中心几乎呈现对称分布. 随着氟化温度的提高, 与氟化样_35 相比,

氟化样_55(图 2(a)) 的空间电荷注入和积累明显地减少, 异号电荷的分布中心明显地向试样中心漂移且其范围显著地增大, 以致试样中心两侧的同号电荷消失, 除了阳极附近存在一定量的同号(正)电荷积累外, 试样的其他处几乎没有同号电荷积累. 应该指出, 在图 2(b) 中阳极附近出现的、如图中虚线箭头所示的小的正电流信号不关联于正电荷, 而仅是起因于测量回路的电振荡, 因为即使在充分低的电压下(没有电荷注入), 一个相应的信号也会出现. 事实上, 相似的电振荡信号也存在于图 1(a) 和 (b) 与图 2(a) 的测量结果中, 但在那里由于积累的同号或异号电荷信号的掩盖而变得不明显. 因此, 氟化样_70(图 2(b)) 在整个高压作用期间几乎没有电荷的注入与积累. 这种在相同氟化时间(2 h)下空间电荷行为随氟化温度的变化非常类似于在相同氟化温度(55 °C)下空间电荷行为随氟化时间的变化^[13], 然而在那里为了实现与氟化样_70 相似的空间电荷抑制效果, 需要长到 4 h 的氟化处理. 因此, 表明提高氟化温度能够显著地缩短为充分抑制空间电荷所必需的氟化时间.

3.2 试样的表层化学组成

由于氟气极强的反应性和氧化能力, 许多聚合物(包括聚氟乙烯(PVF)) 能被氟气直接氟化, 氟化会导致聚烯烃中 C—H 键的断裂与 C—F 键的形成、甚至引起高分子链的某种程度的剪切与交联^[14]. 所形成氟化层的氟化度与厚度取决于氟化条件(氟化温度与时间, 反应室中氟气的偏压等)^[14]. 图 3 展示了这些氟化试样与原试样的衰减全反射红外光谱. 与原试样的红外光谱相比, 氟化

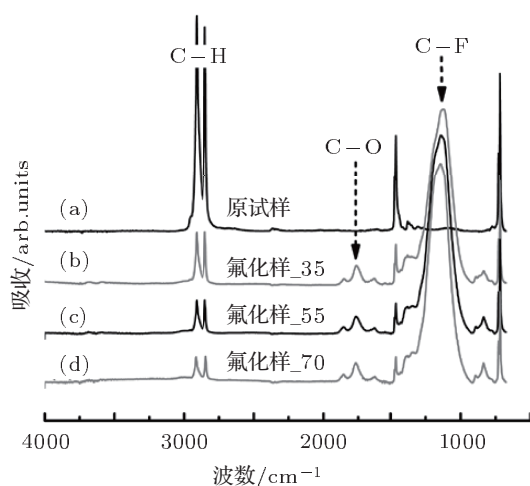


图 3 试样的红外吸收光谱

试样的红外光谱在 900—1300 cm^{-1} 波数范围内出现了很强的 C—F 吸收峰, 在 2850—2915 cm^{-1} 波数范围内的 C—H 吸收峰被显著地减弱. 并且如所预料的, 随着氟化温度的提高, C—F 吸收增强、C—H 吸收减弱. 这表明氟化层氟化度的相应提高与氟化层厚度的相应增加. 另外, 在这些氟化试样的红外谱中, 在 1580—1880 cm^{-1} 波数范围内出现了 C=O 吸收. 这些少量的氧来源于这一商业氟气、作为其中的杂质. 由于氧会强烈地参与氟化反应^[14] 而被引入这些氟化层中. 因此, 这一红外分析结果表明氟化导致了 PE 表层化学组成的本质变化.

3.3 氟化层对空间电荷行为的影响机理

上述不同的空间电荷行为显然应归因于这些氟化层的影响. 电荷的注入与积累应密切关联于试样表层的介电常数和电荷陷阱与表层中的自由体积. 前者是因为表层的介电常数和表层里被捕获的电荷会影响界面电场. 后者是由于电子沿自由体积和分子链间路径的传输特征及空穴的分子链内传输特征^[3,4], 表层中的自由体积必然会极大地影响电荷在其中的传输, 因此影响同号电荷通过表层向体内的注入及体内的异号电荷通过表层从电极的抽出. 另外, 从阴极接受热激励电子的准真空态被认为特别聚集于表层中的自由体积, 自由体积的增大或减小同样会扩张或缩小电子到达阳极的通道, 因此影响在阳极空穴通过 Auger 过程的直接注入^[3,4].

表 1 接触角与表面能

试样	接触角/(°)		表面能/(mJ/m^2)		
	水	二碘甲烷	极性分量	非极性分量	总
原试样	99.7	53.2	0.2	32.8	33.0
氟化样_35	75.4	65.0	12.2	19.6	31.8
氟化样_55	79.4	66.6	10.0	19.4	29.4
氟化样_70	85.8	79.4	9.5	13.3	22.8

由于表层介电常数直接测量的困难性, 我们已提出了一种通过接触角测量与表面能计算来间接地评价试样表层介电常数的方法^[8], 这一方法也被用于本文的研究. 表 1 中给出了水和二碘甲烷在试样上的接触角及基于这些接触角测量结果, 依照 Owens-Wendt 方法^[11] 计算得出的试样表面能. 这些结果表明, 氟化导致水和二碘甲烷接触角的

明显减小和增大,相应地引起了表面能的极性分量和非极性分量的显著增加和减少及总表面能的减少.表面能极性分量的增加是由于表层中引入的大量极性基团(如 $-\text{CHF}$, $-\text{COF}$ 及含 $-\text{C}=\text{O}$ 基团).而随着氟化温度的提高,表面能极性分量的降低归因于在较高的氟化温度下有更多的氢原子被

氟原子所取代(如图3的红外分析结果所表明),以致 $-\text{CHF}$ 极性基团被部分地转化为 $-\text{CF}_2$ 基团.这一表面能极性分量的增加,间接地表明了介电常数的提高.因此,有利于降低界面场强、减少空间电荷注入.

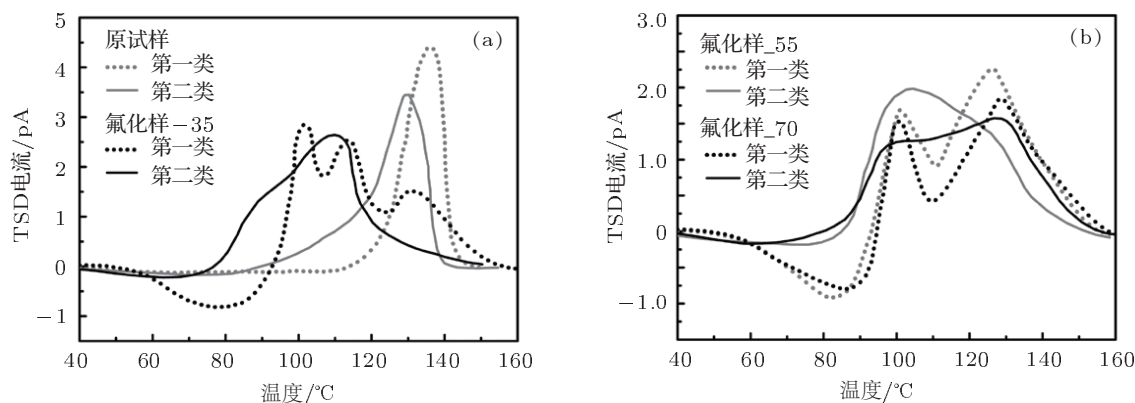


图4 试样的开路 TSD 电流谱

为了通过开路 TSD 电流测量研究试样表层的电荷捕获特性与自由体积,制备了两类测量试样:一类为单面热压合有 EVA 电极的试样,另一类为双面同时热压合 EVA 电极、冷却到室温后揭去其中一面电极的试样.在实施 TSD 实验前,这些试样被栅控电晕充电,使其具有约 -2000 V 的初始表面电位.图4(a)和(b)对比地展示了这两类试样的开路 TSD 电流谱.比较这些第一类试样的电流谱,可看到它们在峰温和形状上明显地不同.如上述红外结果表明,这显然是由于试样表层组成的不同及非常可能的表层结构的不同.与原试样的电荷捕获相比,这些含有氧杂质的氟化尽管产生了一些深阱捕获(取决于氟化温度),但同时产生了更多的浅阱捕获,从而使整体的电荷陷阱捕获变浅.这与以前的含氧氟化结果一致^[8,9,13],而与早期的无氧氟化结果相反^[7].另外,需要指出的是为了获得电荷脱阱更详细的信息,本研究采用的 TSD 升温速率约为 $1\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 、远低于以往的约 $3\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ ^[7-9,13].因此,在这里、充电试样氟化层中取向的极性分子在 TSD 升温过程中的解取向信息被精确获得,如这些第一类氟化试样的电流谱中、在 $60\text{ }^\circ\text{C}$ — $95\text{ }^\circ\text{C}$ 的范围内出现的负 TSD 电流.再者,第二类和第一类同种试样两电流谱的不同显然是由于从 EVA 电极扩散进入第二类试样表层里的化学杂质的影

响,因为这两类试样在热压贴合 EVA 电极时经受了相同的热和应力过程(在 $90\text{ }^\circ\text{C}$ 和 0.3 MPa 下被热压了 6 min)、不存在热历史和应力过程不同的影响.事实上,这种化学杂质的界面扩散已被一些研究者所建议^[6,15],我们以前的红外分析结果也已直接证实了发生于这一原试样上的化学杂质扩散^[8,9].类似于以往的相应结果^[8,9,13],如图4中的对比电流谱所示,这些扩散进入试样表层中的化学杂质,由于会作为新的电荷捕获点(电荷陷阱)及其对表层基质的影响,使表层的电荷陷阱变浅.在第二类氟化试样的这些电流谱中未出现上述的负 TSD 电流,应该是由于这些化学杂质的捕获电荷脱阱所形成的正电流的掩盖及其对极性大分子解取向的牵制与推迟效应.另外特别需要注意的是,由图4可见化学杂质对这些试样的 TSD 电流谱的影响程度明显的不同.原试样的电流谱、不仅向低温方向发生了明显的漂移,而且在 $85\text{ }^\circ\text{C}$ — $120\text{ }^\circ\text{C}$ 间出现显著的放电电流.这些氟化试样除了它们的负 TSD 电流均因化学杂质的扩散而消失外,氟化样_35在 $133\text{ }^\circ\text{C}$ 附近的高温放电电流几乎消失、且在 $75\text{ }^\circ\text{C}$ — $95\text{ }^\circ\text{C}$ 间出现了大的正放电电流,这起因于化学杂质捕获电荷的脱阱.氟化样_55的高温放电电流虽然也因化学杂质的存在而显著地减小、且也出现了低温($80\text{ }^\circ\text{C}$ — $95\text{ }^\circ\text{C}$ 间)正放电流

流,但这一减小与正放电电流的大小和温度范围明显地小于氟化样_35.而氟化样_70的高温放电电流(在125 °C以上)未发生显著的变化、且有小的低温正放电电流.如图3的红外结果所表明的,这些氟化层具有不同的氟化度,因此化学杂质在它们中的扩散深度和扩散量应该不同.当杂质的扩散深度小于氟化层的厚度时,所测得的TSD电流谱为扩散层和未扩散层中捕获电荷脱阱的整体贡献.因此图4所示的随氟化温度或氟化层氟化度的增加、这两类TSD电流谱差异的减小反映化学杂质的扩散深度和扩散量的相应减小.这一扩散阻挡特性随氟化度的提高主要归因于表层自由体积的减小^[14].如前所述,表层自由体积的减少不仅会显著地抑制同号电荷通过氟化表层注入试样体内或异号电荷从试样体内穿过它从电极抽出,而且会减少电荷的直接电极注入.因此,尽管电荷的注入与积累受表层的介电常数和电荷陷阱与自由体积的综合影响,表层自由体积比介电常数和电荷陷阱起到更为重要的作用.另外,人们也已总结氟化时氧杂质的存

在对减少自由体积、提高阻挡性能有着强的负面影响^[14],因此对一个无氧氟化、即使在短的氟化时间(30 min)内形成的低氟化度的表层也能实现对空间电荷注入的有效抑制^[10].

4 结论

这个工作展示了表面氟化温度对PE中空间电荷积累的显著影响、并研究与分析了其机理.在相同的氟化时间和氟化反应气下,35 °C和55 °C下氟化不能实现对空间电荷积累的有效抑制,尽管随氟化温度的提高、空间电荷的减少被发现.而当氟化温度提高到70 °C时,空间电荷的注入与积累几乎被完全抑制.这些不同空间电荷行为归因于这些氟化层的不同组成与结构、因此归因于它们的不同电学性能.一个具有小的自由体积的氟化表层对实现试样体内空间电荷积累的抑制至关重要,尽管氟化表层的介电常数增加有利于降低界面电场以及表层电荷陷阱也会影响电荷的注入与积累.

- [1] Montanari G C, Fabiani D 2000 *IEEE Trans. DEI* **7** 322
- [2] Zhang Y, Lewiner J, Alquie C, Hampton N 1996 *IEEE Trans. DEI* **3** 778
- [3] Lewis T J 2002 *IEEE Trans. DEI* **9** 717
- [4] Jones J P, Llewellyn J P, Lewis T J 2005 *IEEE Trans. DEI* **12** 951
- [5] Chen G, Tanaka Y, Takada T, Zhong L 2004 *IEEE Trans. DEI* **11** 113
- [6] Murakami Y, Mitsumoto S, Fukuma M, Hozumi N, Nagao M 20002 *Electr. Eng. Jpn.* **138** 19
- [7] An Z, Yang Q, Xie C, Jiang Y, Zheng F, Zhang Y 2009 *J. Appl. Phys.* **105** 064102
- [8] An Z, Xie C, Jiang Y, Zheng F, Zhang Y 2009 *J. Appl. Phys.* **106** 104112
- [9] Jiang Y, An Z, Liu C, Zheng F, Zhang Y 2010 *IEEE Trans. DEI* **17** 1814
- [10] An Z L, Liu C X, Chen X, Zheng F H, Zhang Y W 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 098201 (in Chinese) [安振连, 刘晨霞, 陈暄, 郑飞虎, 张冶文 2012 物理学报 **61** 098201]
- [11] Owens D K, Wendt R C 1969 *J. Appl. Polym. Sci.* **13** 1741
- [12] Lewiner J 1986 *IEEE Trans. Electr. Insul.* **EI-21** 351
- [13] Liu C X, An Z L, Chen X, Zheng F H, Zhang Y 2011 *Proceedings of International Symposium on Electrical Insulating Materials (ISEIM)* Kyoto, Japan, September 6-11, 2011 p 54
- [14] Kharitonov A P 2008 *Prog. Org. Coat.* **61** 192
- [15] Ho Y F F, Chen G, Davies A E, Swingler S G, Sutton S J, Hampton R N 2003 *IEEE Trans. DEI* **10** 393

Influence of surface fluorination temperature on space charge accumulation in polyethylene*

Chen Xuan¹⁾²⁾ An Zhen-Lian^{1)2)†} Liu Chen-Xia¹⁾
Zhang Ye-Wen¹⁾ Zheng Fei-Hu¹⁾

1) (Ministry of Education Key Laboratory of Advanced Microstructure Materials, Department of Physics, Tongji University, Shanghai 200092, China)

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

(Received 30 September 2011; revised manuscript received 25 November 2011)

Abstract

Polyethylene (PE) discs prepared by hot-pressing, each with a thickness of 0.8 mm, are surface fluorinated in a laboratory vessel by an F₂/N₂ mixture containing 12.5% F₂ by volume at different temperatures of 35, 55, and 70 °C for the same time of 2 h. The influence of fluorination temperature on space charge accumulation in PE is investigated by the pressure wave propagation method. The results show an obvious decrease in space charge accumulation in the fluorinated sample subject to a direct current high voltage with the increase of fluorination temperature, and there exists almost no charge accumulation in the sample fluorinated at 70 °C. Attenuated total reflection infrared analyses indicate a substantial change in chemical composition of the sample surface layers by the fluorinations and an obvious increase in degree of fluorination with fluorination temperature increasing. Contact angle measurements and surface energy calculations indirectly indicate a significant increase in permittivity of the fluorinated layers by the fluorinations. Open-circuit thermally stimulated discharge current measurements further reveal different charge trapping properties of the fluorinated layers and the improved barrier properties of the fluorinated layer to the diffusion of the chemical species from the semi-conductive electrode to the PE with increase of fluorination temperature, thus indicating a corresponding decrease in free volume of the surface layer. The decrease in the free volume plays a more important role in suppressing the space charge accumulation, compared with the increase in permittivity and the change in charge trap.

Keywords: polyethylene, surface fluorination temperature, space charge, fluorinated layer properties

PACS: 82.35.Lr, 81.40.-z, 77.22.Jp, 73.40.-c

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 50977065, 51077101) and State Key Laboratory of Electrical Insulation and Power Equipment (Grant No. EIPE11210).

† E-mail: zan@tongji.edu.cn