

聚丙烯中电树枝生长机理研究*

迟晓红 高俊国 郑杰 张晓虹†

(哈尔滨理工大学电气与电子工程学院, 工程电介质及其应用教育部重点实验室, 哈尔滨 150080)

(2014年1月22日收到; 2014年5月9日收到修改稿)

耐电树枝老化特性是表征聚合物绝缘材料介电性能的重要参数之一。聚丙烯(PP)是典型半结晶聚合物,其复杂的非均匀聚集态结构影响电树枝的生长。本文对PP及加入成核剂的PP试样进行了耐电树枝化性能实验,通过偏光显微镜(PLM)及差示扫描量热法(DSC)分析加入成核剂前后PP的结晶形态、结晶度以及结晶结构对电树枝生长特征的影响。以相界面自由能的热驱动作用以及放电雪崩理论为基础,对电树枝生长的热力学和动力学机理进行分析,阐明电场分布对电树枝生长的重要作用。根据半结晶材料的结晶相和非晶相的物理性能,建立材料内部电场分布计算模型,模拟针-板电极条件下聚合物材料内部的局域电场分布情况,分析了电树枝通道的动力学生长特征,探讨了成核剂改变PP的结晶结构抑制电树枝沿电场生长的作用。

关键词: 电树枝, 聚丙烯(PP), 热力学, 动力学**PACS:** 77.22.Jp, 77.84.Jd, 82.20.Fd, 83.80.Ab**DOI:** 10.7498/aps.63.177701

1 引言

聚丙烯(PP)由于其优异的绝缘性能、耐高温性能及耐化学腐蚀性能,成为一种应用广泛的聚合物绝缘材料。但是聚合物在高电场的长期作用下,容易产生电树枝化而导致绝缘老化,限制其在高压绝缘领域的应用^[1-6]。电树枝通常产生于材料中由缺陷等引起的电场集中处,是一种不断发展的不可逆电老化现象,严重影响以聚合物为绝缘的高压电气设备的运行可靠性与使用寿命。目前基于均匀态聚集结构材料中电树枝生长规律的定量分析已取得一定的研究进展^[7-10],而具有半结晶结构的非均匀聚集态聚合物结构复杂,电树枝生长的影响因素较多^[11-13],需要在不同方面进行进一步探究。

PP为典型的半结晶聚合物,其结晶区和非晶区中大分子链排列的规整程度不同,在电场的作用下介电性能存在差异^[14-16],这使得材料内部电场分布变得复杂,增加了电树枝生长的分散性和随机性。聚合物的结晶度、结晶形态和球晶尺寸对其耐

电树枝老化性能有极大的影响^[17-20],通过加入成核剂改变PP的结晶形态、结晶度等微结构,从而改变其耐电树枝化性能,对PP在高压绝缘领域应用有重要意义。本文通过观测电树枝形态和生长路径,根据相界面自由能对电树枝生长的热力学驱动作用^[21]对电树枝生长进行热力学分析,根据放电雪崩理论^[22]和电树枝分形特征^[23]并结合模拟电场分布对电树枝生长进行动力学分析,研究了电树枝在PP中生长形态及路径分布特征的内在机理,并对成核剂提高PP耐电树枝化性能的机理进行了探讨。

2 试样制备及形态表征

2.1 试样制备及测试方法

利用熔融共混的方法制备纯聚丙烯(Z30s)试样(PP)与加入成核剂(CA202)的聚丙烯试样(PP-CA202),采用平板硫化机(XLB 25-D)将共混后的材料压制实验所需试样。采用针-板电极系统进行电树枝引发实验,利用电化学腐蚀法制

* 国家重点基础研究发展计划(批准号: 2012CB723308)和国家自然科学基金(批准号: 51077029)资助的课题。

† 通讯作者。E-mail: x_hzhang2002@hrbust.edu.cn

备的曲率半径 $\sim 3\ \mu\text{m}$ 的钨针作为针电极, 针-板电极之间距离为3 mm. 在针电极上施加7 kV交流电压240 min进行电树枝的引发与生长实验, 每种试样选取30个作为一组. 利用偏光显微镜(PLM, Leica DM2500P)观测试样的结晶形态及电树枝生长的微观特性, 采用差示扫描量热仪(DSC, METTLER-TOLEDO DSC-1)测量加入成核剂前后试样结晶度的变化.

2.2 电树枝的长度及分形维数

电树枝的长度和分形维数可以表征电树枝的生长特性, 分别对PP和PP-CA202试样电树枝长度及分形维数进行统计分析, 得到试样的长度和分形维数的分布特征, 如图1所示. PP和PP-CA202试样在相同条件下引发电树枝长度范围分布有所差异, PP试样中电树枝的长度分布在150—400 μm 之间, 平均长度为308 μm . 加入成核剂的PP-CA202试样中的电树枝长度分布小于纯PP试样, 电树枝的长度分布在140—290 μm 之间, 平均长度为235 μm , 而且电树枝长度分布的分散性也有所减小.

分形维数可以定量的表征电树枝的结构特征, 通过对电树枝分形维数的计算, 可以得到电树枝的空间拓扑特征^[24]. 采用MATLAB编程, 对PP和PP-CA202试样的电树枝图像进行计盒分形维数的计算, PP-CA202试样中电树枝图像的计盒分形维数平均值在1.5左右, 而PP试样中电树枝图像的分形维数平均值约为1.2. 计盒分形维数的提高说明电树枝在图像计算的单位体积内具有较大的占有率, 即PP-CA202试样中的电树枝结构变得稠密而

复杂. 由PP和PP-CA202试样中电树枝长度和分形维数的分布特征可以看出, 在PP试样中形成了沿着电场方向生长长度较大的低分形维数的电树枝, 而在PP-CA202试样中的电树枝生长长度相对较短, 且分形维数增加.

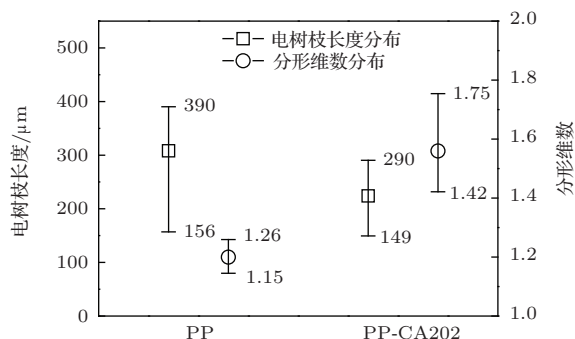


图1 PP及PP-CA202中电树枝长度和分形维数的分布特征

2.3 电树枝形态结构及生长路径

纯PP和PP-CA202试样中典型的电树枝结构图, 如图2所示. 纯PP试样的电树枝沿着电场方向生长趋势明显, 整体结构较均匀. 电树枝沿着若干主通道生长, 有小部分的稠密结构, 形成了近似藤枝状^[25]电树枝. PP-CA202试样中的电树枝结构相对复杂, 整体结构变得短而稠密. 电树枝沿电场方向生长的主通道长度相对较短, 主通道上出现细密的分支, 形成了典型的松枝状^[26]电树枝.

由于PP中结晶区与非晶区的结构差异, 在电场的作用下大多数电树枝分枝沿着球晶边界生长, 如图3所示. 沿着球晶边界生长的电树枝形成了枝状的碳化通道, 而进入球晶内部的电树枝沿着电场

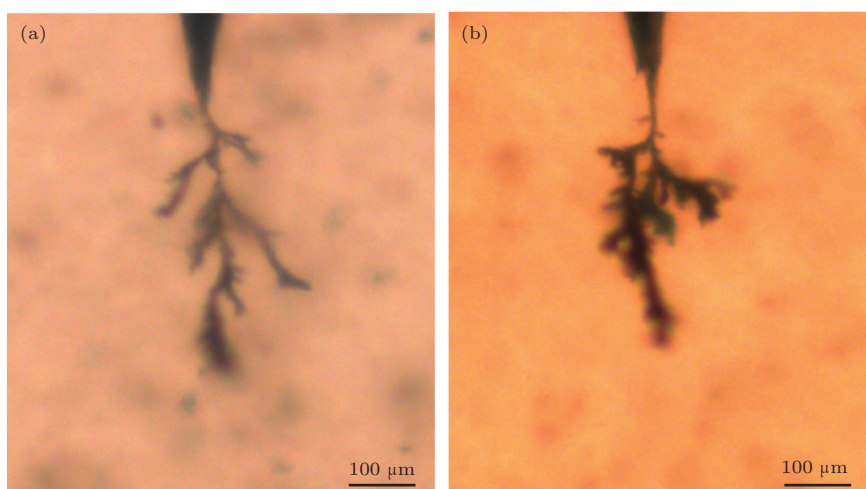


图2 典型的电树枝结构图像 (a) PP; (b) PP-CA202

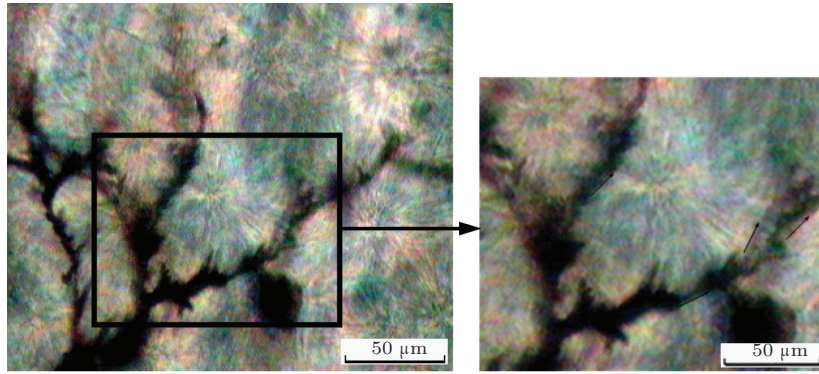


图3 材料内部电树枝生长轨迹 PLM 图像

方向生长缓慢且在晶区中形成大范围碳化通道, 晶区中的电树枝呈现出密集的丛状形态^[27]. 球晶内部电树枝生长到一定程度后会通过大球晶当再次沿球晶边界处生长, 大部分电树枝的分枝呈现出绕过球晶沿着球晶界面生长的形态, 因此电树枝的生长与 PP 球晶形态相关而呈现出多拐点的分形特性.

3 电树枝生长机理

3.1 电树枝生长的热力学

根据 Mason 公式的估算, 在试样的针尖电极处局域场强约为 10^8 — 10^9 V/m, 在这样高的电场作用下, PP 体系内的电子受到电场的加速作用而成为热电子. 虽然热电子的轰击作用不足以造成分子内部 C—C 键的断裂, 但是高速运动的电子与原子的相互作用使氢原子振动加剧, 导致键能较低的 C—H 化学键断裂, 氢原子逸出而形成气隙. 气隙内局部放电产生的局部高热使聚合物发生碳化^[28], 从而形成了电树枝通道. 根据热力学原理, 在电场长时作用下电树枝的形成是由 PP 分子发生碳化的热力学化学相变形成. 类似其他相变过程, PP 中电树枝的形成产生于电子运动较为剧烈的晶区与非晶区的局域界面和晶区内部缺陷等, 并沿着该界面区域延伸扩展, 如图 4(a) 电树枝尖端生长的示意图, 电树枝生长方向与晶区-非晶区界面相一致. 电树枝生长的热力学条件可用形成电树枝前后 PP 体系发生碳化的自由能变化表示, 假定外加电场对 PP 绝缘体系的热焓和熵没有影响:

$$G(E) = H - ST - E \cdot P = H - ST - \epsilon_0 \chi E^2,$$

$$\Delta G(E) = G_A(E) - G_C(E)$$

$$= \Delta H - T\Delta S - \Delta(\epsilon_0 \chi E^2), \quad (1)$$

其中 G 表示吉布斯自由能, H 表示热焓, S 表示熵, T 表示体系热力学温度, 下标 A 和 C 分别代表电树枝碳化区和非电树枝区, E , P , ϵ_0 和 χ 分别表示体系平衡相的局域电场强度、极化强度、真空介电常数和极化率. PP 中电树枝的生长是非自发的吸热碳化反应过程, 由 (1) 式可知只有当体系温度或外加电场足够高时才有可能实现该反应历程而形成电树枝. 从电场对热力学驱动力的作用角度分析, 电场强度越高, 所形成电树枝区域的极化率(极化强度)越大, 自由能变化 ΔG 的绝对值就越大, 同时电场强度越高, 电子获得的动能和加速度越大, 电子与 PP 分子链相互作用导致体系的温升越高, 电树枝就越容易形成. 由于电树枝主要是沿 PP 晶区之间的非晶区延伸扩展(如图 4(b)), 所以自由能变化还包括聚合物晶区/非晶区界面、电树枝/晶区界面以及电树枝/非晶区界面自由能之差的变化量

$$\Delta G(E) = \Delta H - T\Delta S - \Delta(\epsilon_0 \chi E^2) + \Delta\sigma(E),$$

$$\Delta\sigma(E) = \Delta(F \cdot L) - \Delta(E \cdot P_I) + \sigma_2$$

$$+ \sigma_3 - \sigma_1, \quad (2)$$

式中, σ 表示界面自由能, P_I 为界面极化层的极化强度, F 和 L 分别表示界面应力和应变. σ_1 , σ_2 和 σ_3 分别为 PP 晶区/非晶区界面、电树枝/晶区界面和电树枝/非晶区界面的基本相界自由能. 由于外加电场对界面应力和应变的作用是通过空间电荷的库仑作用实现的, 与化学成分及结构突变所导致的界面应力和应变相比是可以忽略的, 所以可以认为外加电场对界面应力和应变没有影响, 可以认为 σ_1 , σ_2 和 σ_3 与外加电场无关. 由于 PP 体系中界面能 $\sigma_1 > 0$, 由 (2) 式可知电树枝生长过程中的自由能减小, 具有更大的热力学驱动力, 说明电

树枝具有沿着PP中晶区/非晶区界面生长的趋势,如图3所示.此外,由于非晶区比晶区的基本自由能 $H - ST$ 更低(二者 H 相近,而非晶区 S 明显大于晶区),阻碍电树枝生长的界面自由能 $\sigma_2 > \sigma_3$,所以电树枝生长还有向非晶区而不是晶区扩展延伸的趋势.因此电树枝通常起始于晶区/非晶区界面并向非晶区扩展延伸,最终占据整个非晶区,如图4(b)所示.由于电树枝/聚合物以及晶区/非晶区界面处存在空间电荷积聚而形成界面极化层,所以 $\Delta\sigma$ 是电场 E 的函数.

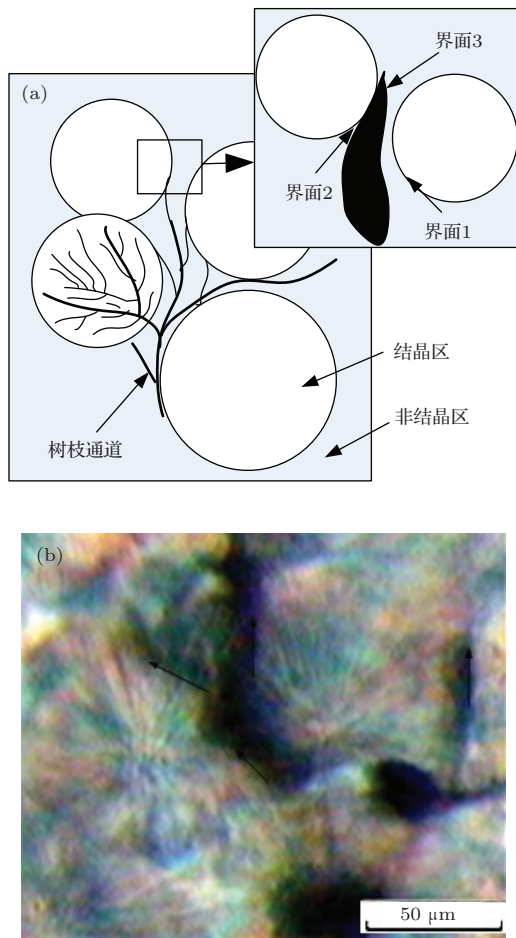


图4 材料内部电树枝生长形态模型示意图与PLM图像 (a)电树枝尖端生长的示意图(界面1为PP晶区/非晶区界面,界面2为电树枝/晶区界面,界面3为电树枝/非晶区界面);(b)材料内部电树枝生长形态细节的PLM图像

3.2 电树枝生长的动力学

对于电树枝生长的微观物理发展过程而言,电树枝通常起始于材料结构的微观缺陷处,由于电场的应力集中及热力学驱动作用,首先形成具有微裂纹的结构劣化区.微裂纹的密度及分布与劣化区的杂质分布特性、物理聚集形态以及局部电场分布情

况有关^[29].在电场的持续作用下,劣化区的微裂纹不断扩大,连接成为亚微观树.亚微观树的不断发展,形成具有宏观分形结构的电树枝老化区域.根据Ding等对非结晶高聚物材料中电致微裂纹生长动力学的分析,构成电树枝亚微观树的发展概率可以通过计算聚合物键的破坏率来确定^[30].假定一个亚微观树枝的长度为 L_b ,则材料的亚微观树生长率可以表示为

$$\frac{dX}{dt} = V_0 \exp\left(\frac{\alpha G^e - U_0}{kT}\right),$$

$$V_0 = L_b \left(\frac{\omega}{2\pi}\right), \quad G^e = \pi \epsilon E^2 c, \quad (3)$$

式中, X 为亚微观树的生长量, $(\omega/2\pi)$ 为固体中原子振动的特征频率, α 表示与聚合物材料中分子振动相关的性能参数, G^e 表示微裂纹扩张时释放的静电能, ϵ 是介电常数, E 是材料内部局域电场强度, c 表示微裂纹的线性尺寸, U_0 表示材料的活化能, k 是玻尔兹曼常数, T 表示体系热力学温度.

方程(3)给出了与时间相关的电树枝生长率的动力学模型,将上式在电压作用时间 $t_0 - t_\infty$ 内积分,假设加压初始时刻 $t_0 = 0$,电压作用时间为 $t_\infty = t$,则可得到在 t 时间内全部亚微观树的生长量

$$X = L_b \left(\frac{\omega}{2\pi}\right) \exp\left(\frac{\alpha \pi \epsilon E^2 c - U_0}{kT}\right) t. \quad (4)$$

由方程(4)可以看出电树枝在一定的时间内的生长特征,与微裂纹的生长量相关.微裂纹的发展特征受到材料内部微结构和局域电场强度 E 影响.PP为典型的半结晶结构聚合物,结晶区和非晶区的分子链排列状态会影响其在外电场作用下分子极化和载流子运动情况,具体表现为两相结构中局域电场强度 E 的分布差异.根据PP中结晶区和非晶区物理特性的区别(表现为相对介电常数、绝缘电阻率、损耗因数的不同),采用COMSOL软件对材料的局域电场分布进行仿真计算,计算结果如图5所示.图中具有一定曲率半径的三角形区域代表插入试样的针尖电极,圆形区域代表材料的结晶区,圆形之间的部分为非晶区.为了比较清晰的表征局域电场强度的分布情况,建模过程中放大了结晶区和非晶区的尺寸.由图5可以看出,PP非晶区的电场强度明显高于结晶区,而且在两相的界面处存在明显的电场集中现象.根据方程(4)中亚微观树枝的生长量与材料内部局域电场强度呈指数关系可知,由于非晶区局域电场强度较高,电树枝在非晶

区的生长概率明显高于晶区,这与图3的实验结果相一致.根据场强分布的特点可以推测,电树枝的生长开始于两相界面处,而后大部分树枝向非晶区生长.另外,从电场分布的仿真图中可以看出,针电极位于材料不同相区会影响材料内部局域电场的分布.当针尖位于非结晶区时,针尖附近的高场强分布范围较大,而针电极位于结晶区时,高场强分布的范围较小.因此电树枝在半结晶材料中结晶区的扩展相对于非晶区更困难.

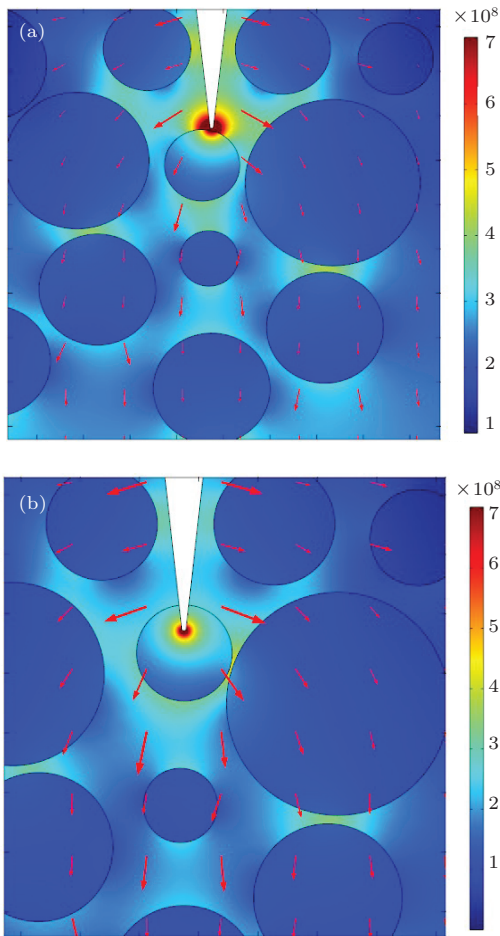


图5 (网刊彩色) 材料内部电场分布云图 (a) 针尖位于非晶区; (b) 针尖位于球晶内部

根据 Dissado 等^[31]的放电雪崩理论以及 Kudo^[32]对于电树枝分形特征的报告,电树枝的生长可以视为由不连续微裂纹构成的分形簇的随机生长过程.电树枝的生长量即为全部分形簇的总和,根据电树枝的分形结构,电树枝的生长量可以由电树枝沿电场生长长度 L 与分形维数 D_f 给出

$$X = (L/L_b)^{D_f}, \quad (5)$$

式中, L_b 为新形成的微裂纹的线性尺寸.根据方程(4)与方程(5)可得到电树枝长度与时间及分形维

数的关系

$$L = L_b^{(1+1/D_f)} \left\{ \left(\frac{\omega}{2\pi} \right) \exp \left(\frac{\alpha\pi\epsilon E^2 c - U_0}{kT} \right) \right\}^{1/D_f} \times t^{1/D_f}. \quad (6)$$

由方程(6)可以看出,在一定的时间内,电树枝的生长长度与局域电场强度、环境温度、树枝的分形维数以及材料的性能相关.由此可知,树枝的生长长度随着局域电场的增加及材料活化能的减小呈指数关系增加,而且电树枝的分形维数越大其生长长度越小.将PP体系中电树枝生长长度与分形维数实验结果与方程(6)的计算结果相比较,在计算过程中,材料中局域电场强度 E 的分布由下式近似计算:

$$E = \frac{2V}{r \ln(1 + 4R/r)}, \quad (7)$$

式中, $V = 7 \text{ kV}$ 为作用于试样的外施电压, $r = 3 \mu\text{m}$ 为针尖电极的曲率半径, $R = 3 \text{ mm}$ 为针尖到板之间的距离. αc 由电场作用下PP中的活化体积 ΔV 确定^[33]:

$$\alpha c = \frac{\Delta V}{2\pi\epsilon E^2}, \quad \Delta V = 2.7 \times 10^{-20} \text{ J}. \quad (8)$$

根据热分解动力学活化能测试结果^[34]及老化时间与场强之间的关系,可得

$$U_0/kT = 73.65 + \ln \alpha. \quad (9)$$

在计算中取 $T = 300 \text{ K}$, $L_b = 10 \mu\text{m}$, $\omega/2\pi = 6.25 \times 10^{12} \text{ Hz}$, $\epsilon = 2.25 \times 8.85 \times 10^{-12} \text{ F/m}$, $c = 100 \text{ \AA}$. PP及PP-CA202试样中电树枝生长长度与分形维数实验结果与方程(6)的理论计算结果如图6所示.

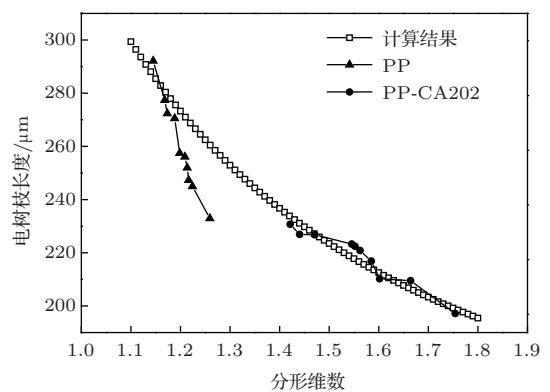


图6 电树枝生长长度与分形维数关系的实验结果及理论计算曲线

理论模型的计算结果与电树枝生长的实验结果具有较好的一致性,当试样中电树枝分形维数较

大时,其沿电场方向生长长度较小. PP-CA202 试样的实验结果与理论计算结果较为符合,而PP 试样的实验结果与理论计算结果存在一定的偏离. 在相同的分维数下,PP 试样中电树枝沿电场方向的生长长度比理论值要低,这可能是由于PP 具有较大的球晶尺度,而电树枝沿晶界发展形成较大的曲线轨迹,从而使其与理论模型的计算值产生偏差.

3.3 成核剂提高PP 耐电树枝化性能

与PP 试样相比加入成核剂的PP-CA202 试样中引发的电树枝沿着电场方向长度减小,结构密集,分形维数增加. 成核剂的加入改变了PP 原有的大球晶结构,使结晶尺寸减小且变得均一,如图7所示. DSC的测试结果显示本文采用的PP 试样的结晶度为44.2%,加入成核剂后的PP-CA202 试样的结晶度升高至49.6%,成核剂的加入使得结晶度提高了5.4%. 结晶结构的细化和结晶度的提高,增加了PP 材料中的结晶相与非晶相的界面密度. 电树枝在电场的热力学驱动下具有自发的沿着晶区/非晶区界面生长的趋势,电树枝生长至晶区

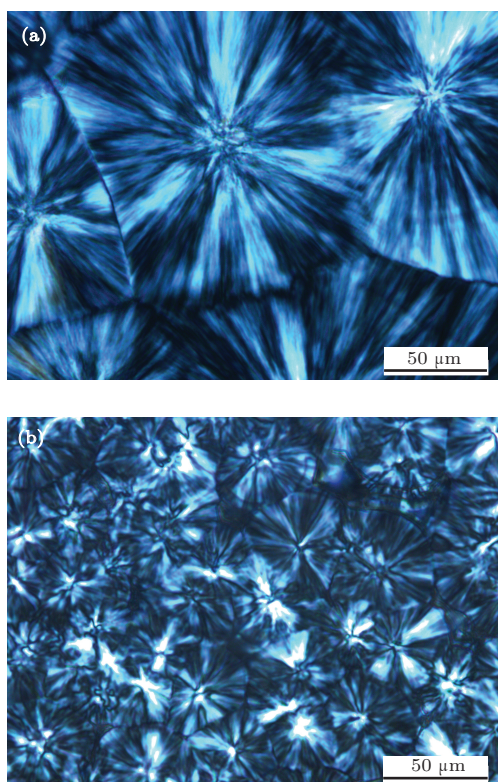


图7 结晶结构的PLM图像 (a) PP 试样; (b) PP-CA202 试样

表面时会改变原有方向而向着界面区生长,界面密度的提高增加了电树枝生长至晶区表面的概率(即

增加了电树枝产生分枝的概率)及电树枝沿电场方向生长的阻力,则在相同的电场驱动力条件下,电树枝沿着电场方向的生长长度减小而生长成为稠密的结构. 同时球晶尺度的减小和结晶度的提高减小了PP 自由体积,从而减小了电子的平均自由行程使能量难于积累,使得电子作用于分子链扩张微裂纹时释放的静电能 G° 降低. 根据电树枝生长的动力学方程(6)中电树枝长度与 G° 呈指数关系, G° 变小减弱了电场对电树枝生长的动力学驱动作用. 因此通过加入成核剂改变了PP 的结晶形态,可以改善PP 的耐电树枝化性能.

4 结 论

相界面自由能的存在使电树枝生长具有更大的热力学驱动力,电树枝具有沿着PP 中晶区/非晶区界面生长的趋势. 电树枝起始于PP 晶区/非晶区界面而后向非晶区扩展延伸,最终占据非晶区. 局域电场会显著影响聚合物内的相界面自由能变化,对电树枝形态的发展有重要作用. 半结晶聚合物中结晶区与非晶区的结构差异影响材料内部局域场强的分布,非晶区比结晶区集中了更高的电场强度,这使得在非晶区电树枝具有更大的生长动力,因此PP 中电树枝通道主要沿着非晶区生长. 根据放电雪崩理论的电致微裂纹生长动力学分析,得到分形维数较大的电树枝沿电场方向生长的尺度较小,电树枝长度与分形维数关系的理论计算结果与实验结果具有较好的一致性. 该理论模型对于分形维数较大的电树枝生长特征分析具有合理性,但PP 试样中大球晶结构的存在,降低了电树枝长度和分形维数与电场等驱动力的相关性,使计算结果和实验结果有所偏离. 成核剂的加入使PP 的结晶尺寸减小,结晶度和相界面密度提高,增加电树枝沿着电场方向生长的阻力,在一定程度上抑制了电树枝沿着电场方向的生长.

参考文献

- [1] Li D, Hu H Y 2014 *Acta Phys. Sin.* **63** 117701 (in Chinese) [李丹, 胡海云 2014 物理学报 **63** 117701]
- [2] Kim W J, Kim S H, Kim H J, Cho J W, Lee J S, Lee H G 2013 *IEEE Trans. Appl. Supercond.* **23** 5401704
- [3] Liu F D, Yang B T, Tu D M, Liu Y N 1992 *Acta Phys. Sin.* **41** 333 (in Chinese) [刘付德, 杨百屯, 屠德民, 刘耀南 1992 物理学报 **41** 333]

- [4] Uehara H, Kudo K 2011 *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.* **18** 162
- [5] Liao R J, Zhou T C, Liu L, Zhou Q 2011 *Proceedings of the CSEE* **31** 136 (in Chinese) [廖瑞金, 周天春, 刘玲, 周淙 2011 中国电机工程学报 **31** 136]
- [6] Chi X H, Gao J G, Guo J H, Zheng G W, Zhang X H 2013 *Annual Report Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena* Shenzhen, China, October 20–23, 2013 p5 27
- [7] Saad M H I, Ahmad M H, Arief Y Z, Ahmad H, Mohamed Piah M A 2013 *Jurnal Teknologi* **64** 103
- [8] Wu K, Dissado L A 2005 *Dielectr. Electr. Insul.* **12** 655
- [9] Wu J D, Iizuka T, Monden K, Tanaka T 2012 *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.* **19** 312
- [10] Ding H Z, Varlow B R 2005 *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.* **12** 81
- [11] Chen X R, Xu Y, Liu Y, Cao X L 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 087701 (in Chinese) [陈向荣, 徐阳, 刘英, 曹晓珑 2012 物理学报 **61** 087701]
- [12] Liu Y, Cao X L 2013 *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.* **20** 1691
- [13] Zhang H, Shang Y, Zhao H, Han B Z, Li Z S 2013 *J. Mol. Model.* **19** 3035
- [14] Yao J L, An Z L, Mao M J, Zhang Y W, Xia Z F 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 6508 (in Chinese) [姚俊兰, 安振连, 毛明军, 张治文, 夏钟福 2010 物理学报 **59** 6508]
- [15] Gao J G, Zhang H, Li L L, Zhang J, Guo N, Zhang X H 2013 *Acta Polym. Sin.* **1** 126 (in Chinese) [高俊国, 张豪, 李丽丽, 张静, 郭宁, 张晓虹 2013 高分子学报 **1** 126]
- [16] Siegrist T, Jost P, Volker H, Woda M, Merkelbach P, Schlockermann C, Wuttig M 2011 *Nat. Mater.* **10** 202
- [17] Gao J G, Hu H T, Zheng J, Yu L, Zhang X H 2010 *Insul. Mater.* **43** 47 (in Chinese) [高俊国, 胡海涛, 郑杰, 俞利, 张晓虹 2010 绝缘材料 **43** 47]
- [18] Zhao L, Su J C, Pan Y F, Zhang X B 2012 *Chin. Phys. B* **21** 033102
- [19] 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]
- [20] Zheng X Q, Xie A S, Li S T 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 5490 (in Chinese) [郑晓泉, 谢安生, 李盛涛 2007 物理学报 **56** 5490]
- [21] Qureshi M I, Malik N H, Al-Arainy A A 2011 *J. King Saud Univer. Eng. Sci.* **23** 43
- [22] Fothergill J. C., Dissado L A, Sweeney P J J 1994 *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.* **1** 474
- [23] Liao R J, Zhou T C, Liu L, Zhou Q, Wang K 2012 *Trans. Chin. Electrotechn. Soc.* **27** 63 (in Chinese) [廖瑞金, 周天春, 刘玲, 周淙, 汪可 2012 电工技术学报 **27** 63]
- [24] Zhang X H, Chi X H, Gao J G, Wang W 2013 *Trans. Chin. Electrotechn. Soc.* **28** 14 (in Chinese) [张晓虹, 迟晓红, 高俊国, 王伟 2013 电工技术学报 **28** 14]
- [25] Li S T, Zheng X Q 2006 *Polymer Electrical Treeing* (Beijing: China Machine Press) p3 (in Chinese) [李盛涛, 郑晓泉 2006 聚合物电树枝化 (北京: 机械工业出版社) 第3页]
- [26] Chen X R, Xu Y, Cao X L, Dodd S J, Dissado L A 2011 *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.* **18** 847
- [27] Schurch R, Rowland S. M., Withers P J 2012 *IEEE International Conference on In Imaging Systems and Techniques* Manchester, UK, July 16–17 2012 p4 09
- [28] Champion J V, Dodd S J 2001 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **34** 1235
- [29] Xie A S, Li S T, Zheng X Q 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 3828 (in Chinese) [谢安生, 李盛涛, 郑晓泉 2008 物理学报 **57** 3828]
- [30] Ding H Z, Xing X S, Zhu H S 1994 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **27** 591
- [31] Fothergill J C, Dissado L A, Sweeney P J J 1994 *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.* **1** 474
- [32] Kudo K 1998 *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.* **5** 713
- [33] Crine J P 1997 *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.* **4** 487
- [34] Ding C, He H, Xue F, Guo B C, Jia D M 2006 *Acta Polym. Sin.* **3** 377 (in Chinese) [丁超, 何慧, 薛峰, 郭宝春, 贾德民 2006 高分子学报 **3** 377]

The mechanism of electrical treeing propagation in polypropylene*

Chi Xiao-Hong Gao Jun-Guo Zheng Jie Zhang Xiao-Hong[†]

(Key Laboratory of Engineering Dielectrics and Its Application, Ministry of Education, College of Electrical and Electronic Engineering, Harbin University of Science and Technology, Harbin 150080, China)

(Received 22 January 2014; revised manuscript received 9 May 2014)

Abstract

Growth property of electrical treeing is an important parameter to evaluate the insulation performance of a polymer. The complex non-uniform state of aggregation structure determines the electrical treeing growth in polypropylene (PP), a typical semi-crystalline polymer. In this paper, the electric treeing resistance property experiments for PP as well as the PP sample with nucleating agents are carried out. Effects of crystal shape, crystallinity, and crystalline structure on the electrical treeing growth characteristics in PP and PP with nucleating agents have been analyzed using polarized light microscopy (PLM) and differential scanning calorimetry (DSC). Thermodynamic and dynamic mechanisms of electrical treeing propagation are represented respectively by the thermodynamically driven action of phase interfacial free energy and the discharge-avalanche theory, demonstrating the essential role of electric field distribution in electrical treeing growth. According to physical properties of crystalline phase and amorphous phase in semi-crystalline materials, a computational model of interior electric field distribution has been established to simulate local electric field distribution in the polymer material under needle-plate electrode configuration, and used to analyze the characteristics of electrical treeing channel growing along the grain boundary in semi-crystalline materials. Inhibition effects of crystalline structure changed due to the nucleating agents on electrical treeing growth along the electric field direction are investigated.

Keywords: electrical treeing, polypropylene(PP), thermodynamic, dynamics

PACS: 77.22.Jp, 77.84.Jd, 82.20.Fd, 83.80.Ab

DOI: [10.7498/aps.63.177701](https://doi.org/10.7498/aps.63.177701)

* Project supported by the National Basic Research Program of China (Grant No. 2012CB723308), and the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 51077029).

[†] Corresponding author. E-mail: x_hzhang2002@hrbust.edu.cn