

温度对环氧树脂空间电荷特性影响的研究

王青山¹, 陈少卿²

(1. 内江电业局, 四川 内江 641003; 2. 四川电力科学研究院, 四川 成都 610072)

摘要: 用电声脉冲法(PEA)测量了纯环氧试样不同温度下玻璃化温度转变前后的空间电荷分布,并分析了不同电场下环氧材料中异极性电荷形成的原因。实验发现不同温度下的空间电荷分布具有明显的差异;水分等挥发性杂质对环氧材料中的空间电荷形成具有较大影响。

关键词: 玻璃化温度; 环氧树脂; 空间电荷; 挥发性杂质

Abstract: The space charge distributions below and above the glass transition temperature (T_g) at different temperatures are measured with the pulsed electro-acoustic (PEA) method. And the formation of hetero-charge under different electrical field at each temperature is also analyzed. The results show that the space charge distributions at each temperature have the obvious diversity, and the water content and other volatile impurities have great influence on the formation of space charge.

Key words: glass transition temperature; epoxy resin; space charge; volatile impurity

中图分类号: TQ323 文献标志码: A 文章编号: 1003-6954(2012)06-0065-03

0 引言

由于环氧树脂具有优良的介电及机械性能,因此在国民经济的多个领域中被广泛应用。无论是通用技术领域还是高新技术领域,无论是国防军事工业,还是民用工业,以至于人们的日常生活中都可以看到它的踪迹^[1]。在电力及电子领域环氧被用做浇铸料并广泛应用于干式变压器、电力互感器、绝缘子、干式套管、电容器、印刷电路原件等^[2-3]。在直流电力设备绝缘中,空间电荷易于积聚,从而畸变电场,影响绝缘寿命。而当温度升高时,绝缘的电性能以及金属电极注入电荷的能力都将发生变化,但温度对环氧中空间电荷的影响如何,却少有报道。这里制备了低玻璃化转变温度的纯环氧材料,研究了电场强度 10~50 kV/mm,玻璃化转变前后及相变温度附近纯环氧材料的空间电荷特性,并给出了相应解释。

1 试验方法

1.1 试样制备

1) 材料选取。由于 PEA 法测试系统中压电传感器(PVDF)温度上限(80℃)的限制,为了研究环

氧玻璃化转变前后的空间电荷特性,基料使用 E51 环氧(75W%)与柔性环氧(25W%)的混合物,通过 DSC 测到所得材料的玻璃化转变温度为 62℃。

2) 材料制备。取 E51 环氧(75W%)与柔性环氧(25W%)充分搅拌混合。向混合溶液中加入适量的酸酐固化剂和促进剂并充分搅拌,再将混合溶液置于搅拌、抽真空和控温一体的环氧浇注系统中进行搅拌和抽真空(真空度控制在 100 Pa 左右,避免小分子物质挥发)40 min 左右,然后通过真空浇注,将混合溶液注入不锈钢的模具中,在 80℃下固化 5 h,最后再在 120℃下固化 10 h 后降至室温。所得材料厚度为 0.1 mm 和 0.3 mm 两种,尺寸为 100 mm×100 mm 的方形平板材料。

1.2 空间电荷测量

采用电声脉冲法(pulsed electroacoustic method, 简称 PEA)测量环氧材料中空间电荷分布,测量装置的结构如图 1 所示。直流电源为 0~30 kV,脉冲宽度为 5 ns,幅值为 0~1 kV。压电传感器(PVDF)薄膜厚度为 9 μm。以半导体橡胶作为测量系统上电极,金属铝板作为下电极,声耦合剂是硅油。适用循环油加热系统实现不同温度下的空间电荷测量。空间电荷测量系统的分辨率取决于外加纳秒脉冲电压的半峰宽、压电传感器的厚度及放大器的频率带宽。由计算可得本实验室的空间电荷测量装置的测

量分辨率为 $10 \mu\text{m}^{\text{[6,7]}}$ 。

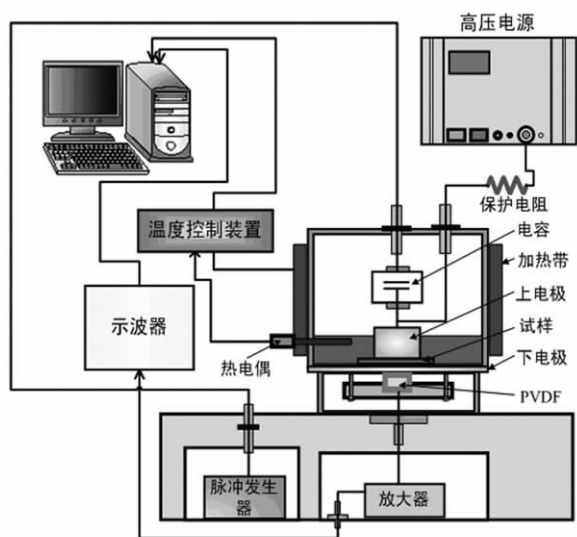


图1 空间电荷测试系统

2 试验结果及讨论

实验记录了加压以及短路过程中材料中的空间电荷分布,实验场强为 $10 \sim 50 \text{ kV/mm}$,加压时间为 1 h ;研究了短路 10 s 时各电场强度下的空间电荷分布,而且分析了各温度下 (40°C 、 60°C 和 80°C) 空间电荷衰减随短路时间的变化;并通过陷阱计算方法,分析了材料中陷阱的分布情况。实验发现温度对环氧材料的空间电荷集聚及消散有重要影响。

由于材料较厚 (0.3 mm) 在声波传播过程中畸变比较严重,直接得到的空间电荷波形不能反映材料中真正的空间电荷特性,故对所得测量结果进行了波形恢复^[8]。

图2所示为 40°C 下施加不同电场强度后短路 10 s 时的空间电荷分布情况。由图可见,在该温度

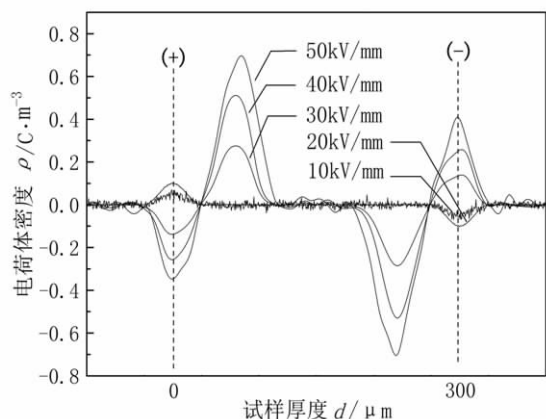


图2 纯环氧材料 40°C 下不同场强预压 1 h 后短路 10 s 时的空间电荷分布

下,当电场强度较低时 ($\leq 20 \text{ kV/mm}$),材料内部观察不到空间电荷的注入,只在金属电极上出现因极化而产生的空间电荷峰。而当电场强度进一步提高时 ($\geq 30 \text{ kV/mm}$),在正电极附近出现正的空间电荷峰,在负电极附近出现负电荷峰,即当电场强度进一步提高时材料中出现明显的同极性电荷峰,并在金属电极处感应相反极性的电荷峰。

图3所示为 60°C 下施加不同电场强度后短路 10 s 时的空间电荷分布情况。从图中可见,当电场强度较低 ($< 20 \text{ kV/mm}$) 时,材料中不存在空间电荷的注入,仅在金属电极上出现少量的感应电荷,这与 40°C 时的情况是相同的。当电场强度进一步升高 ($E = 20 \text{ kV/mm}$) 时,材料内部没有明显的空间电荷峰,但金属电极上感应的电荷峰明显增大。当电场强度继续升高 ($30 \text{ kV/mm} \leq E \leq 60 \text{ kV/mm}$) 时,在正电极附近出现明显的负电荷峰,而在负电极附近出现明显的正电荷峰,即此时材料中出现明显的异性空间电荷。而且当电场强度从 50 kV/mm 上升到 60 kV/mm 时,材料中的异性空间电荷的总量基本不变,呈现一种“饱和”的状态。异性电荷的产生是由材料中的反应副产物和添加剂引起的^[9]。实验温度从 40°C 提高到 60°C ,接近了材料的玻璃化转变温度,使得杂质离子易于在电场作用下发生迁移,并聚集在相反极性的电极附近,形成异性空间电荷。

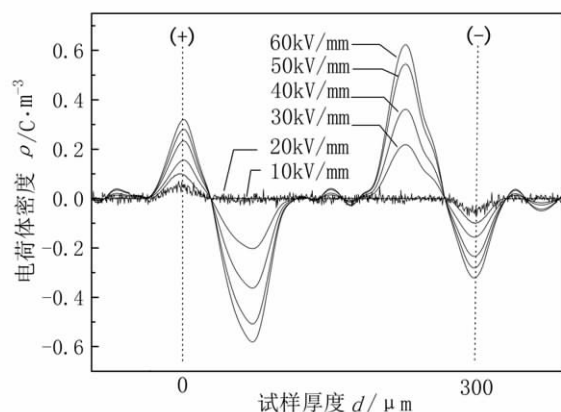


图3 纯环氧材料 60°C 下不同场强预压 1 h 后短路 10 s 时的空间电荷分布

为了进一步研究异性电荷的成分,将材料先进行烘干和抽真空处理,脱去材料中的水份等挥发性杂质,并在同样条件下进行了空间电荷测试实验。结果如图4所示:发现经过真空处理后材料中的电荷虽然仍然是异性空间电荷,但电荷峰值明显有

所降低。这种差别说明大气中某种挥发性杂质是引起异极性空间电荷的因素之一。当抽真空时,可以将其去除,但如果放置在大气中则会吸附而产生异

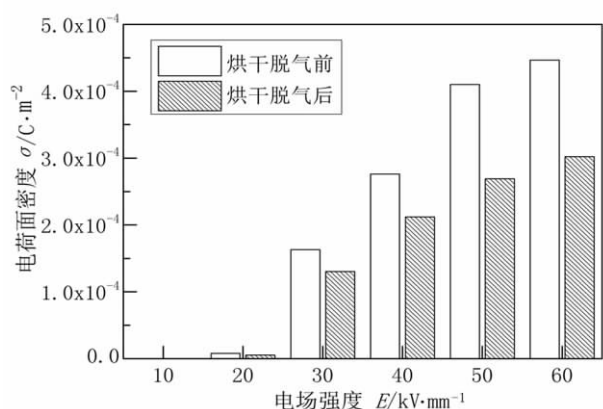


图4 纯环氧材料经烘干脱气处理 60 °C 下不同场强预压 1 h 后短路 10 s 时的空间电荷量

极性电荷。这种杂质可能是空气中的水分,由于环氧材料表面易于吸附空气中的水分,而水分子在电场下又可被电离成 H^+ 和 OH^- 而产生异极性电荷。

图5所示为 80 °C 下施加不同电场强度 1 h 后短路 10 s 时的空间电荷分布图,由图可见,当电场强度较小时 ($E = 10$ kV/mm),材料中有少量的负空间电荷注入,在正电极附近出现负电荷峰,而负电极感应正电荷。当电场强度进一步升高 ($E \geq 20$ kV/mm) 时,材料内部出现大量的负空间电荷,并且负的空间电荷贯穿材料,在两个金属电极上,均感应出正的空间电荷。

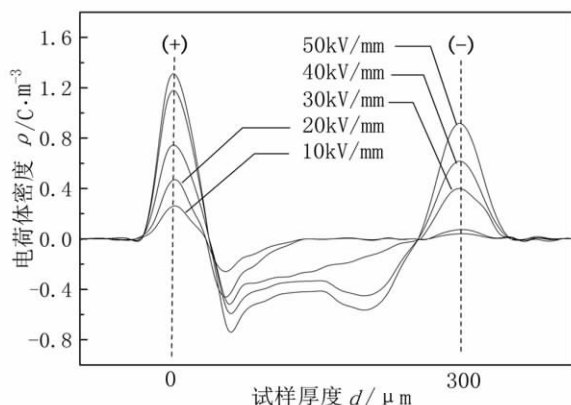


图5 纯环氧材料 80 °C 下不同场强预压 1 h 后短路 10 s 时的空间电荷分布

由以上结果可以看出,温度和电场强度严重影响环氧中的空间电荷分布,特别是当温度高于环氧的玻璃化转变温度的情况。在外施电场下,不同温度时,环氧材料中均出现了不同程度的极化现象。当 $T = 40$ °C,在电场强度 $E \leq 20$ kV/mm 时,环氧材

料内部无空间电荷积聚,金属电极上出现空间电荷的感应峰。温度升高为 $T = 60$ °C 时,当电场强度 $E \leq 20$ kV/mm 时,金属电极上出现空间电荷感应峰,材料内部无空间电荷出现。但这种情况下,当 $E = 20$ kV/mm 时,金属电极上的空间电荷感应峰明显增大,这是由于此时的温度接近环氧材料的玻璃化转变温度 ($T_g = 62$ °C),所以环氧中的极性分子易于在电场作用下发生转向,故感应电荷增多,金属电极上的空间电荷感应峰增大。当 $T = 80$ °C 时,在极低的电场强度下 $E \leq 20$ kV/mm 时,有明显的注入现象。这说明当温度和电场强度升高时,注入的电荷会掩盖极化现象。

$T = 40$ °C,当 $E \geq 30$ kV/mm 时,材料中出现同极性空间电荷,说明在 40 °C 时,环氧材料的空间电荷注入阈值应该介于 20 kV/mm 和 30 kV/mm 之间。但与 $T = 40$ °C 不同,当 $T = 60$ °C 时,材料中出现了异极性空间电荷。异极性空间电荷的出现主要是由于材料中的杂质和副产物引起的,当温度接近环氧的玻璃化转变温度时,这些副产物易于形成异极性电荷峰。但此时同极性电荷的注入仍然是存在的,之所以没有显现出来是被形成的异极性空间电荷所掩盖。这也是 $T = 60$ °C 时,注入量相对 $T = 40$ °C 时较少的原因。当 $T = 80$ °C 时,由于此时的温度远高于环氧材料的玻璃化转变温度,故其机械和电性能与玻璃态时有所不同。与 $T = 40$ °C 和 $T = 60$ °C 不同的是,此时当 $E = 10$ kV/mm 时,环氧材料中出现负电荷的注入,这说明高温有利于电子的注入,此时没有出现杂质及副产物引起的正电荷峰,这是由于被负电荷峰所掩盖的原因。这种条件下,正电极出现正电荷峰,负电极仍然为负极性,只是幅值有所下降,这说明负电荷的注入量还不够多,不足以在负电极处感应正电荷峰。但当 $E \geq 20$ kV/mm 时,环氧材料内部出现大量的负电荷,此时金属电极上均感应出正电荷峰,说明当电场强度升高时,出现了大量的电荷注入。在 $T = 80$ °C 时,环氧材料的电导增大,在高电场强度下会释放较多的焦耳热,但由于环氧材料浸渍在绝缘油中,故其影响可以忽略,可以认为此时的材料温度仍为 80 °C^[8]。

3 结 语

研究了环氧材料中的空间电荷特性,测量了不
(下转第 85 页)

参考文献

- [1] N. Horiuchi, T. Kawahito. Torque and Power Limitations of Variable Speed Wind Turbines Using Pitch Control and Generator Power Control. IEEE, 2001.
- [2] Yousif EI - Tous. Pitch Angle Control of Variable Speed Wind Turbine. American J. of Engineering and Applied Sciences, 2008.
- [3] Olimpo Anaya - lara, Nick Jenkins, Janaka Ekanayake, Wind Energy Generation Modelling and Control [M]. 北京: 机械工业出版社, 2009.
- [4] 叶杭冶. 风力发电机组控制技术 [M]. 北京: 机械工业

出版社, 2006.

- [5] 刘其辉. 变速恒频风力发电系统运行与控制研究 [J]. 杭州: 浙江大学, 2005.
- [6] Lulian Munteanu, Luliana Bratcu, Nicolaos - Antonio Cutululis, et al. Optimal Control of Wind Energy Systems [M]. 北京: 机械工业出版社, 2010.
- [7] 樊国平. 智能 PID 控制系统的设计与研究 [J]. 杭州: 浙江工业大学, 2005.

作者简介:

丁艳军, 男, 工程师, 研究方向为风力发电机组控制系统。

(收稿日期: 2012 - 04 - 13)

(上接第 67 页)

同温度、不同电场强度下环氧材料中的空间电荷分布; 分析了温度、电场强度、加压时间等因素对环氧材料中空间电荷特性的影响; 并进一步研究了环氧材料玻璃化转变前后的空间电荷特性。主要得到以下结论。

(1) 环氧材料中的空间电荷分布受到温度及外施电场的影响。温度对环氧中空间电荷的影响较大。当温度与环氧的玻璃化转变温度(T_g)相比, 处于不同状态(低于 T_g 、接近于 T_g 、高于 T_g)时, 环氧材料中的空间电荷分布呈现出较大区别。环氧材料中的空间电荷量随温度升高而增大; 特别是当温度为 80℃ 时, 空间电荷量明显增大。

2) 环氧材料中异极性电荷的出现主要是由于材料中的水分等挥发性杂质, 以及固化过程中形成的其他杂质电离在玻璃化转变温度附近迁移而造成的。当温度高于环氧树脂的玻璃化转变温度时, 材料中出现大量的空间电荷, 说明环氧树脂由玻璃态向高弹态的转变更有利于空间电荷的形成。

参考文献

- [1] 王德中. 环氧树脂生产与应用 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2002.
- [2] T. Iizuka and H. Takai. Effect of Temperature and Water Salinity on Hydrophobicity of Epoxy Resin [C]. Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena, 1997, 1: 41 - 44.
- [3] D. Fabiani, G. C. Montanari, A. Dardano, G. Guastavino, L. Testa and M. Sangermano. Space Charge Dynam-

ics in Nanostructured Epoxy Resin [C]. Annual Report Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena (CEIDP), 2008: 710 - 713.

- [4] J. C. Fothergill. Space Charge in Dielectrics: Old Theories and New Measurements [C]. Eighth International Conference on Dielectric Materials, Measurements and Applications, 2000: 1 - 8.
- [5] Hole, S. Sylvestre, A. Guillermin, C. Rain and P. Rowe, S. Space Charge Measurements on Filled Epoxy [J].
- [6] 王霞, 吴超一, 何华琴, 等. 茂金属聚乙烯改性低密度聚乙烯中空间电荷机理的研究 [J]. 中国电机工程学报, 2006, 26(7): 158 - 162.
- [7] 王霞, 成霞, 陈少卿, 等. 纳米 ZnO/聚乙烯复合材料的介电特性 [J]. 中国电机工程学报, 2008, 28(19): 13 - 19.
- [8] Montanari GC, Ghinello I. Space Charge and Electrical Conduction - current Measurements for the Inference of Electrical Degradation Threshold [J]. Vide Science, Technique et Applications, 1998, (287, suppl. issue): 302 - 311.
- [9] Mazzanti G, Montanari GC, Alison JM. A Space - charge Based Method for the Estimation of Apparent Mobility and Trap Depth as Markers for Insulation Degradation - theoretical Basis and Experimental Validation [J]. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 2003, 10(2): 187 - 197.

作者简介:

王青山(1975), 男, 工程师, 现任四川省电力公司内江电业局东兴供电局副局长。

(收稿日期: 2012 - 07 - 12)