

湿度及无机填料对低密度聚乙烯 热释电流谱的影响*

雷 清 泉

(哈尔滨电工学院电工材料系哈尔滨, 邮政编码: 150040)

摘 要

我们将低密度聚乙烯试样暴露在湿空气中一定的时间, 不管在用直流高压极化的前后, 甚至在极化后对其经过72 h的真空干燥处理, 在中温区也存在一个附加的湿致热释电流峰, 它可能是由俘获在晶区-非晶区界面的离子热释放所致。

由分析在极化前对含无机填料(经表面处理的高岭土)的低密度聚乙烯试样进行干燥或润湿处理后的热释电流谱表明, 聚乙烯中的无机填料与吸收的水分子都可作为电子的受主, 前者为电子深陷阱, 后者为电子浅陷阱。

关键词 低密度聚乙烯、热释电流谱、湿致热释电流峰、深与浅电子陷阱

许多作者利用热释电流 (Thermally Stimulated Current-TSC) 技术研究湿度对高聚物中电荷贮存特性的影响^[1-3], 以及在高电场下注入载流子的俘获特性的影响^[4]。通过实验发现, 湿度既可促进已极化(带电或驻极)的试样中电荷的衰减, 又可促进试样在极化过程中电荷的注入。显然, 这种研究对理解电介质中电荷的贮存与输运既有重要的理论意义, 又有重大的实用价值。

本文将依据湿度及无机填料对低密度聚乙烯 (LDPE) 的热释电流谱的影响, 讨论在中温区出现湿致热释电流峰的机理, 以及水分子与无机填料(经表面处理的高岭土)所分别起到的浅与深电子陷阱的作用。

实 验 部 分

通过小型合成材料压机, 将含 (5% W/W) 与不含无机填料的低密度聚乙烯 (f-LDPE 及 LDPE) 粒料 (Lupolen 1812 DSK) 在真空度为 13.33 Pa 下压制成样品。其压制方法是, 将粒料在 170℃ 下熔化后, 在 50 MPa 的压力下压制, 此压力一直保持到试样以恒定温度下降速率降到 70℃ 时为止。为了避免在样品中产生机械应力, 压模应缓慢冷却, 从 170℃ 降到室温大致要 4h。将压制成的厚度约 0.8—1.0 mm 的试样的两面分别真空蒸发铝电极。极化前首先将试样分别放在真空 (压力 $p = 1$ Pa) 及不同的相对湿度 (RH 约为 40% 及 100%) 下贮存 72 h, 然后在直流高压下由电极注入电荷使试样带电。

* 1989年11月1日收到。

为避免边缘与局部放电的影响,将试样放在极化箱内,并充上压力为 0.4 MPa 的六氟化硫 (SF_6) 气体。极化后的试样一部分分别暴露在真空 ($p = 1\text{Pa}$) 及不同相对湿度 (40% 与 100%) 下 72 h。极化及有关参数如下: 极化场强 $E_p = 25\text{--}120\text{MV/m}$, 极化时间 $t_p = 1\text{h}$, 极化温度 $T_p = 20^\circ\text{C}$, 偏置直流场强 $E_b = \pm 450\text{kV/m}$, 满足 $E_b \ll E_p$ 的条件, 线性升温速率 $\beta = 30\text{K/h}$ 。

结 果 与 讨 论

1. 70°C 下真空干燥处理的 LDPE 试样

图 1 示出极化前在 70°C 下真空 ($p = 1\text{Pa}$) 干燥处理的试样的 TSC 谱。从图可

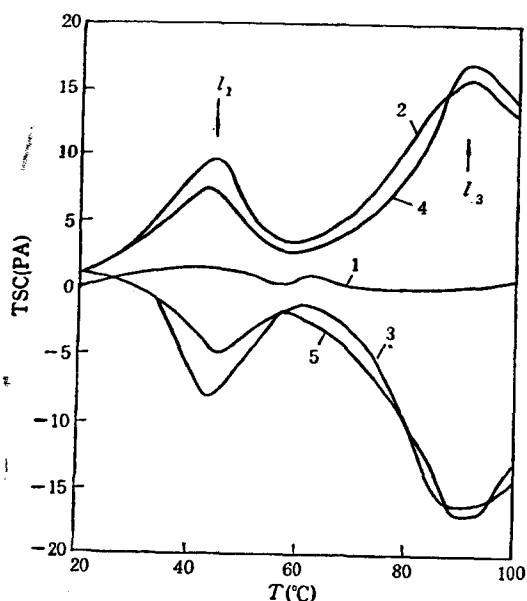


图 1 70°C 真空 ($p = 1\text{Pa}$) 干燥处理的 LDPE 试样的 TSC 谱极化参数: $E_p = 100\text{MV/m}$, $t_p = 1\text{h}$
1, 2, 3—干燥时间 72 h, 4, 5—干燥时间 240 h。1— $E_b = 0$; 2, 4— $E_b = +450\text{kV/m}$, 3, 5— $E_b = -450\text{kV/m}$ 。
图中 $I_1 = P_1$, $I_2 = P_2$, $I_3 = P_3$ 。

的载流子在偏置电场作用下漂移运动产生的。

2. 20°C 及 40% 相对湿度下贮存的 LDPE 试样

图 2 表示极化前在 20°C 及 40% 相对湿度下贮存 10 天后的 LDPE 试样的 TSC 谱。为了与干燥试样进行对比,也将图 1 中曲线 2 与 3 以虚线示于图 2 中。从图可见,试样在大气条件下吸湿使 P_1 峰显著增加,甚至比干燥试样的大了二倍。这表明,水分子可以促进高电场下注入电子的俘获过程^[5]。

特别值得提出的是,我们发现在中温区 ($60\text{--}70^\circ\text{C}$) 出现一个附加的 TSC 峰 P_2 , 称为湿致热释电流峰。虽然,由于 P_2 峰界于 P_1 及 P_3 峰之间,且它们之间的温度变化范围较小,而不便利用起始上升法估计 P_2 峰的载流子的激活能,从而判断产生 P_2 峰的陷阱的本

见,干燥时间增加,低温峰 P_1 显著下降,而高温峰 P_3 几乎不变。这说明通过扩散进入高聚物中的非晶区或晶区-非晶区界面内的水分子会促进在高直流电场下注入载流子的俘获过程^[4,5],因此水分子起电子受主的作用^[1]。当然,构成 P_1 峰的陷阱的本质看来与晶区-非晶区界面缺陷有关。依据起始上升法,由图 1 中的曲线得到的代表 P_1 峰的陷阱深度为 1.14eV ^[6],这与 Ieda^[7] 得出的数值是一致的。图中 P_3 峰的温度高,在一般情况下(即企图逃逸频率相同的条件下),对应 P_3 峰的载流子的活化能也高,约 1.4eV ^[7]。这可能与晶区内缺陷所构成的陷阱有关。由于在偏置电场 $E_b = 0$ 时,几乎没有热释电流(图中曲线 1),以及 TSC 曲线几乎按偏置电场极性的改变而呈镜像反转,因此可以得出,干燥的 LDPE 试样的 TSC 是由陷阱中热释放

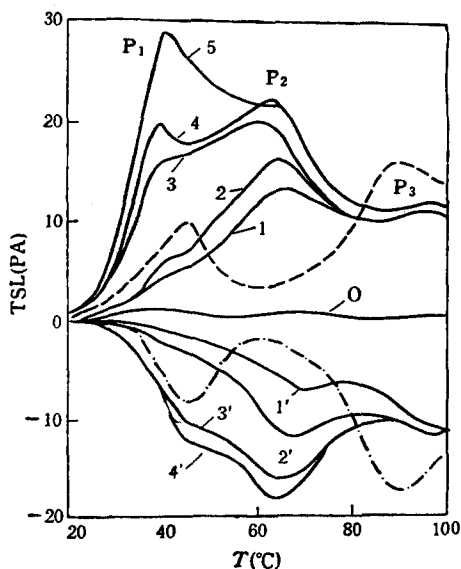


图2 极化前在20°C及40% RH 下贮存10天的 LDPE 试样的 TSC 谱

E_p (MV/m): 1,1'—50; 2,2'—65; 3,3'—80; 0,4,4'—100; 5—120. E_d (kV/m): 1—5—+450; 1'—4'—-450; 0—0.

虚线来自图2中的曲线2与3.

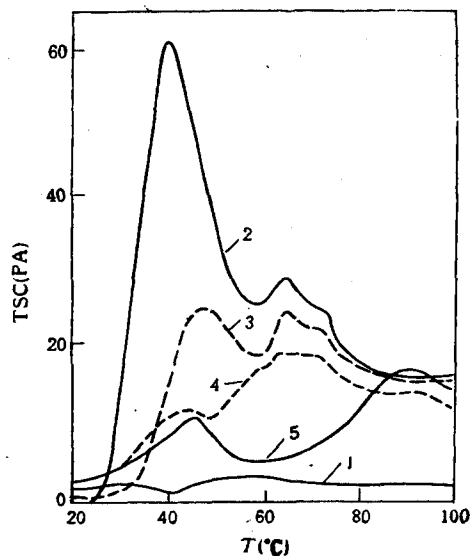


图3 不同条件下贮存的 LDPE 试样的 TSC 谱

极化参数: $E_p = 100$ MV/m, $t_p = 1$ h

存放条件以及偏置电场:

曲线	极化前 存放	极化后 存放	E_d (kV/m)
1 72h	100% RH	未	0
2 72h		未	+450
3 72h		72h, 真空, $p = 1$ Pa	+450
4 72h	真空	72h, 100%RH	+450
5 72h		压力 $p = 1$ Pa 未	+450

质,以及从陷阱中热释放载流子的类型。但是,按照聚乙烯在通过水分子扩散而少量吸湿的条件下,其电导率甚至可增加几个数量级,而介电系数变化很小这一特点表明,水分子容易离解成为离子,例如, H^+ , OH^- 以及 H_3O^+ , 同时,按照 Barker^[8] 提出的在 LDPE 中晶区-非晶区界面上产生的离子陷阱的模型,我们认为, P_2 峰有可能来自晶区-非晶区界面上的离子陷阱。因为界面陷阱中的离子受到电象力产生的高束缚能的限制作用,故要比干燥的 LDPE 试样中电子从界面陷阱释放所需的温度高^[8]。当然,这一结论是在界面陷阱上电子与离子的企图逃逸频率相同的条件下得到的。

3. 不同条件下贮存的 LDPE 试样

图3表示在不同条件下存放的 LDPE 试样的 TSC 谱。对比图中的曲线2,3与4容易看出,只要试样在近饱和蒸气($\sim 100\%$ RH)下存放,不管在极化前后,甚至极化后再经过72h的真空干燥处理,在附加偏置电场时,在中温区都有一个湿致热释电流峰。应指出,偏置电场对调整电介质内空间电荷产生的电位分布,从而沿一定方向构成显著的热释电流是十分重要的(见图1中曲线1,图2中的曲线0及图3中的曲线1),这也是由各类空间电荷热释放形成的 TSC 的显著特点之一。对比图中的曲线4与5可知,极化后的干燥试样再经吸湿处理,虽不影响 P_1 峰的数值,但却出现附加峰 P_2 ,这说明,由于极化

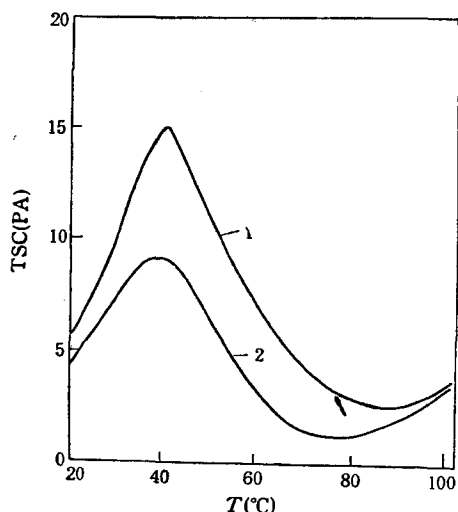


图4 极化前真空中 ($p = 1\text{Pa}$) 干燥处理的 f -LDPE 试样的 TSC 谱

极化参数: $E_p = 100\text{MV/m}$, $t_p = 1\text{h}$

曲线 1, $E_b = +450\text{kV/m}$;

曲线 2, $E_b = -450\text{kV/m}$.

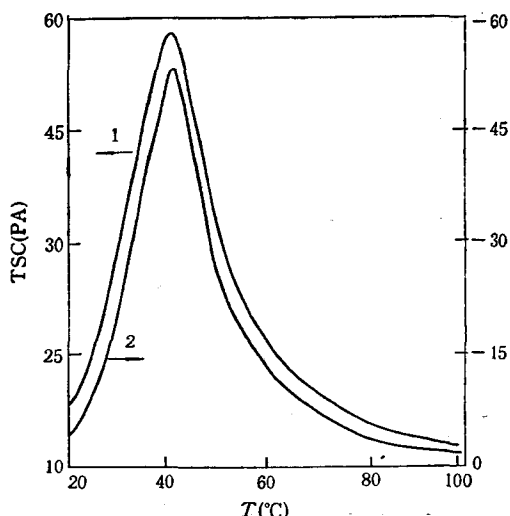


图5 极化前在 100%RH 下处理 72 h 的 f -LDPE 试样的 TSC 谱

极化参数: $E_p = 100\text{MV/m}$, $t_p = 1\text{h}$.

曲线 1, $E_b = +450\text{kV/m}$;

曲线 2, $E_b = -450\text{kV/m}$.

条件相同,注入的电荷是相等的,因此 P_1 峰相同。但是,极化后经吸湿处理的试样中的水分子,在注入电子空间电荷产生的局部电场的作用下容易发生离解,这些离子受陷于晶区-非晶区界面上,在热释放时形成 P_2 峰。此外,曲线 2 及 3 的 P_1 峰比曲线 4 的高得多,这再次证明吸湿试样中的水分子在极化过程中促进电子注入这一事实。在极化后,经真空干燥处理,虽 P_1 峰剧烈下降,但 P_2 峰却下降不多(曲线 2 与 3),似乎极化试样在真空干燥过程中,随着水分子蒸发而“带出”的受俘获电子的数目比离子的多。另外,从将处理的顺序颠倒, P_1 峰显著下降, P_2 峰稍有降低(曲线 3 与 4),也说明此点。当然,对此现象还需作进一步研究,因为它对了解驻极体的驻极,以及其中电荷的衰减机理是十分重要的。总之,由于 P_2 峰与 P_1 峰有不同的特性,我们认为, P_2 峰可能是在偏置电场作用下,由晶区-非晶区界面陷阱上热释放的离子漂移运动造成的。按照 Backer 模型^[8],界面上离子的束缚能与离子的半径及晶区和非晶区的介电系数有关,因此可将离子释放的特征温度 T_i 示为

$$T_i \propto QQ'/r_i \quad (1)$$

式中, Q , Q' 及 r_i 分别为离子的电荷,镜像电荷及离子的半径。 Q' 可表示成

$$Q' = -Q(\epsilon_c - \epsilon_a)/(\epsilon_c + \epsilon_a) \quad (2)$$

这里 ϵ_c 及 ϵ_a 分别为晶区及非晶区的介电系数。因此,图 3 表示的 P_2 峰的分裂,可能是由于吸湿不均匀导致非晶区内介电系数的局部变化造成的。

4. 70°C下真空干燥处理的 f -LDPE 试样

图 4 表示极化前在真空中处理 72 h 的含无机填料的 LDPE (f -LDPE) 试样的 TSC 谱。由于 TSC 的方向与偏置电场的极性无关,这是偶极子退极化构成的热释电流的显著特点。因为无机填料中含有 Si—O 键,它的松弛温区受聚乙烯分子链段或主链运动

的制约,因而产生在 40—50℃范围内。然而,形成曲线 1 与 2 所指示的 TSC 峰高(近似等于释放的电荷)不相等的原因,可能是部分注入空间电荷热释放的贡献。因为,即使在相同的极化场强 E_p 下,由于电极与试样的电接触状态的差异,在电荷注入数量及平均注入深度上有差异,从而试样内部电位分布不同,因此,在不同极性的偏压作用下,空间电荷热释放的电流的大小也不同^[9]。此外,高温区的 TSC 峰消失,或可能移向更高温,这可能是由于无机填料作为电子深陷阱,不仅能俘获由电极注入的、而且也可能俘获在 LDPE 试样内部固有的电子造成的。

5. 在约 100% RH 下处理的 f-LDPE 试样

图 5 所示的 TSC 谱,与图 4 的极化条件完全相同,只是在极化前,将 f-LDPE 试样经过在约 100% 的相对湿度下 72 h 干燥处理。从图可见, TSC 的方向与偏置电场的极性有关,其电流峰的数值几乎与同样处理的 LDPE 试样的 P_1 峰相等(图 3 中的曲线 2),但比干燥处理的同类试样的峰高得多,这清楚地表明,此峰是由电子空间电荷退极化造成的,水分子作为浅陷阱促进电子俘获过程。高温区没有附加 TSC 峰,也许是无机填料的影响比湿度的影响大造成的。

参 考 文 献

- [1] Turnhout J. van, "Thermally Stimulated Discharge of Polymer Electrets", Elsevier, Amsterdam, 1975.
- [2] Perlman M. M. and Creswell R. A., *J. Appl. Phys.*, 1971, 42, 531.
- [3] Mehendru R. C. Jain K. and Mehendru P., *J. Phys.*, D7, 1977, 729.
- [4] Sawa, G. Kawade M. Lee D. C. and Ieda M., *Japan J. Appl. Phys.*, 1974, 13, 1547.
- [5] Lei Qingquan and Xue Tangui, Proc. of 2nd ICSD, Erlangen, Germany, 1986.
- [6] Lei Qingquan, *Physics*, 1985, 19, 548 (in Chinese).
- [7] Ieda M., *IEEE Trans. Electr. Insul.*, EI-21, 1986, 793.
- [8] Barker R. E. JR., *Pure & Appl. Chem.*, 1976, 46, 157.
- [9] Lindmayer J., *J. Appl. Phys.*, 1965, 36, 196.

EFFECT OF HUMIDITY AND INORGANIC FILLER ON THERMALLY STIMULATED CURRENT SPECTRA OF LOW-DENSITY POLYETHYLENE

LEI Qingquan

*(Department of Electrical Materials Engineering Harbin Institute of Electrical Technology,
Harbin, Post code: 150040)*

ABSTRACT

An additional humidity-induced TSC peak appears in medium temperature region, the LDPE specimens were exposed to humid air for certain time, before or after poling, even then kept in vacuum of about 0% RH for 72h after poling. This peak can be associated with thermal release of trapped ions in amorphous-crystalline interface.

An analysis on TSC spectra of LDPE specimens with inorganic filler, dried or wetted before poling suggests that the inorganic filler (kaolin with surface treatment) and absorbed water molecule in LDPE could be considered as electron acceptor, the former as shallow trap of electron, the latter as deep trap of electron.

Key words Low-density polyethylene, Thermally stimulated current spectra, Humidity-induced TSC peak, Deep and shallow traps of electron