

# 航天器用聚合物介质抗内带电改性技术

郑晓泉<sup>1</sup> 李盛涛<sup>1</sup> 乌江<sup>1</sup> 秦晓刚<sup>2</sup> 王立<sup>3</sup>

(1 西安交通大学电力设备电气绝缘国家重点实验室,西安 710049)

(2 真空低温技术与物理国家重点实验室,兰州 730000)

(3 中国空间技术研究院,北京 100094)

**文 摘** 采用对航天器聚合物介质进行非线性电导改性的方法消除或削弱材料的内带电现象,以期达到消除介质脉冲放电对航天器可靠性的威胁的目标。实验研究发现,采用具有非线性电导率特性的粉粒(添加剂)对航天器用 PTFE 和 EP 进行改性,该两种复合介质材料均可产生显著的非线性电导特性。而且,该种添加剂可以显著降低 PTFE 的非线性电导阈值,改变 EP 的非线性电导特性的陡度,而不会对两种材料的直流电气强度产生显著影响。

**关键词** 航天器介质,非线性,电导,改性

## Modification Technology on Anti-Deep-Charge of Polymer Dielectric for Spacecraft

Zheng Xiaoquan<sup>1</sup> Li Shengtao<sup>1</sup> Wu Jiang<sup>1</sup> Qin Xiaogang<sup>2</sup> Wang Li<sup>3</sup>

(1 State Key Lab. of Power Equipment and Electric Insulation, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049)

(2 National Key Lab. of Vacuum & Cryogenics Technology and Physics, Lanzhou 730000)

(3 China Academy of Space Technology, Beijing 100094)

**Abstract** In order to reach the aim of eliminating the dangerous pluse discharge threatening the reliability and life of spacecraft, the method of improving the conductivity character to eliminate or weaken the phenomena of deep-charge of polymer dielectric was adopted. It is found that, by modifying the spacecraft polymer PTFE and EP resin with a kind of inorganic powder possessing non-linear conductivity, both materials can all produce a remarkable non-linear conductivity character. The experiment shows that the additive can change the non-linear conductivity threshold of PTFE toward lower electric field greatly; as for epoxide resin, the gradient of non-linear conductivity character can be changed remarkably by this modification; but the DC electrical strength of the two polymer composites almost keeps no changed by this modification.

**Key words** Space aircraft dielectric, Non-linearity, Conductivity, Character modifying

### 1 前言

电导特性是影响空间介质材料内带电性能的关键参数。对文献[1~8]检索表明,我国针对空间介质内带电规律和带电机理的研究多集中在计算和仿真上,在实验研究方面还处于起步阶段<sup>[9~12]</sup>。本文基于电介质物理理论和介质材料内带电平衡电场关系分析,针对空间典型介质材料聚四氟乙烯(PTFE)和环氧树脂(EP),采用金属氧化物非线性微米级复合添加剂粉粒对其进行非线性改性。

### 2 介质材料的电导特性与内带电防护分析

应用在空间环境下介质材料的电导由三项构成,即本征电导率、诱导电导率和强场电导率。

$$\sigma = \sigma_0 + \sigma_r + \sigma_E \quad (1)$$

式中, $\sigma_0$ 表示介质本征电导率, $\sigma_r$ 表示辐射诱导电导率, $\sigma_E$ 表示强场电导率。后两项根据空间环境的变化和介质带电量的不同而处在不断的变化之中。一般辐射环境下,式中第二项远超过其他项几个数量级,最终当介质带电量达到击穿前夕时,第三项的数值才显著增加。一般认为,电阻率为 $10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$ 数量级的介质材料可为内部沉积电荷提供泄放通道,该量

收稿日期:2008-11-18;修回日期:2009-02-03

基金项目:国家自然科学基金(50577052);国家杰出青年科学基金(50625721)

作者简介:郑晓泉,1954年出生,教授,博士生导师,主要从事极端环境下绝缘防护技术工作。E-mail: xqzheng@mail.xjtu.edu.cn

级电导率的电缆绝缘材料已经被证实具有抗内带电的性能,并且其电性能也满足作为电缆绝缘护套的功能。作为主绝缘材料,电导率如过高会导致电力损耗过大和绝缘发热,因此通过提升绝缘电导率的方法是不可取的。最好的方法是采用具有良好非线性电导特性的介质作为抗内带电的绝缘材料:即只有在强辐射或静电荷积累到一定程度才呈现出暂态较高体电导率的材料。考虑到在强辐射情况下也不能有较大功率损失,最佳的方法是使材料具有合理的非线性电导特性和较低的非线性电导阈值电场。

### 3 实验

#### 3.1 试样制备

##### (1) 复合添加剂

添加剂的基体成分为一种微米级金属氧化物粉料。先将该粉料与配料均匀共混,然后将混合粉料直接经 1 000℃ 高温烧结 2 h,冷却、研磨、过 600 目筛子而成。

##### (2) PTFE 试样

选用大金氟化工(中国)有限公司的 PTFE 悬浮液,该悬浮液的指标为:树脂含量 10% ~ 60%;非离子表面活性剂含量 4% ~ 6%;pH 值 9 ~ 10;黏度 10 ~ 20 mPa·s;密度 1.5 g/cm<sup>3</sup>。

制作试样采用的模具内孔为标准试样尺寸  $\Phi 100$  mm  $\times$  2 mm,制作工艺包括混料 - 溶剂蒸发 - 冷压成型 - 烧结 - 冷却等工序。其中烧结程序为:200℃ 下按 80℃/h 升温,200℃ 以上按 60℃/h 升温。升温至 370℃ 保温 3 h,然后随炉自然冷却,即可得微米添加剂/PTFE 复合试样。

##### (3) EP 试样

选用西安科达胶黏剂有限公司生产的 E - 44 EP,福清市中德化工实业有限公司生产的 650 型聚酰胺固化剂,江都市大江化工厂生产的 N,N - 二甲基苯胺(BDMA)促进剂等。首先向添加剂中加入过量丙酮,再与 EP 基体混合并高速机械搅拌均匀。待溶剂基本挥发完毕时再加入固化剂在标准模具上加温(40℃)搅拌,直至试样黏度上升无法搅拌,合上模具上盖常温固化 24 h,即获得较均匀的复合材料试样( $\Phi 100$  mm  $\times$  2 mm)。

#### 3.2 试验装置及依据标准

对材料的一般介电参数  $\tan\delta$  或  $\epsilon_r$  的测量参照 GB1409—1988,用 2801 型西林电桥(日本产)进行;对材料的 DC 电气强度试验参照 GB/T 1408.1,2—2006 进行;非线性电导试验参照 GB3048.6—94,用可连续调压 400 kV DC 高压发生器和自制微电流测试仪(0.1 nA ~ 200 mA,精度 0.5%)进行。

### 4 实验结果

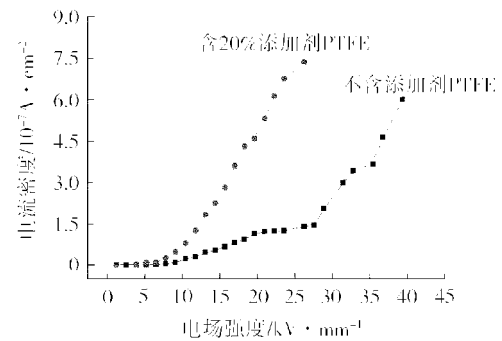
宇航材料工艺 2009 年 第 5 期

两种试样介电性能测试结果分别如表 1、图 1、图 2 所示。

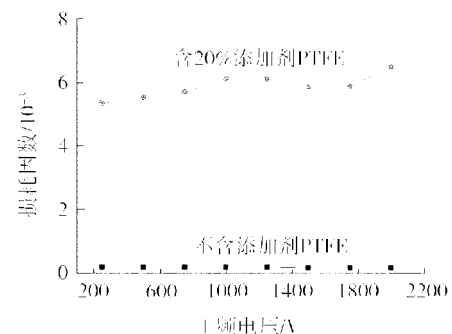
表 1 复合试样平均 DC 击穿强度

Tab.1 Mean DC breakdown strength of samples

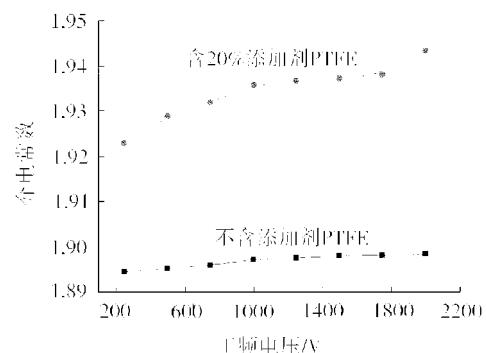
基体树脂	$E_B$ kV/mm		
	0	10% (质量分数)	20% (质量分数)
EP	40.56	44.76	44.05
PTFE	29.46	-	28.68



(a) 强场电导率特性



(b) 损耗特性



(c) 介电常数特性

图 1 PTFE 的非线性电导改性试验结果

Fig.1 Experiment results of non-linear conductivity modification on PTFE

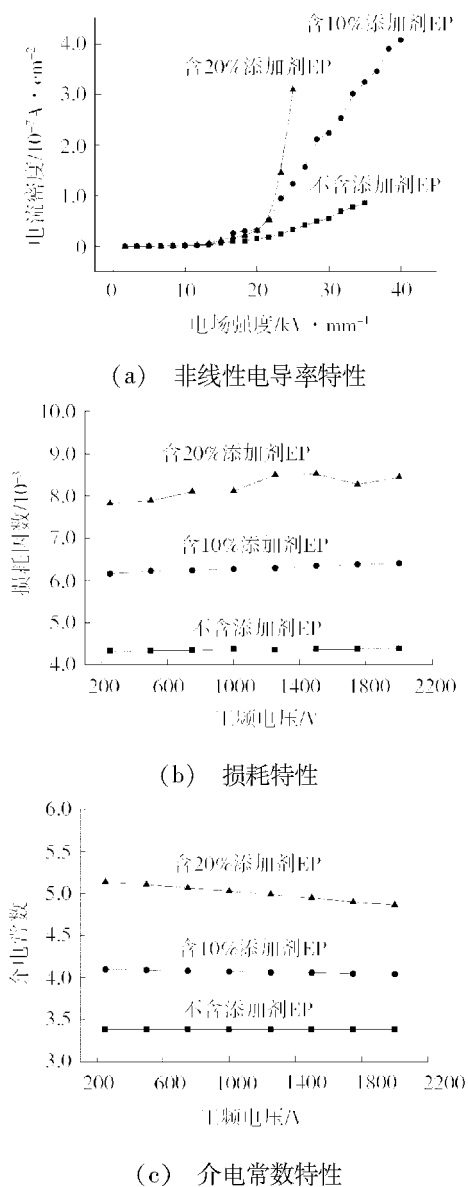


图2 EP的非线性改性试验结果

Fig.2 Experiment results of non-linear conductivity modification on epoxide resin

#### 4.1 PTFE 的非线性改性

图1表明,PTFE本身具有一定的非线性强场电导特性,而20%的添加剂可以使PTFE复合材料的非线性电导的阈值从25 kV/mm下降至7 kV/mm,远低于材料的击穿强度。而复合介质的损耗因数上升约1个多数量级、介电常数变化不大(增加约2%),DC击穿强度略有降低(约2.6%)。

#### 4.2 对EP的非线性改性

图2表明,添加剂的不同加入量会使EP复合材料的非线性电导特性发生不同变化,改性效果十分显著:产生非线性电导的阈值约为21 kV/mm,远低于材料的击穿强度40 kV/mm。而复合介质的损耗因数上升约24.7%、介电常数分别增加18.3%(添加剂为10%时)和33%(添加剂为20%时),DC击穿强度

上升(分别上升10.4%和8.6%)。

复合添加剂对PTFE的改性结果是降低了强场电导率特性的阈值电场,强场电导产生后的斜率几乎不变[图1(a)];而对EP的改性结果则是几乎不改变非线性电导率特性的阈值电场,但却会显著提高强场电导产生后的斜率[图2(a)]。

### 5 讨论

实验表明,采用复合添加剂对PTFE和EP进行非线性电导率改性的效果十分显著。由于航天器供电电缆的电源为直流电,而介质损耗描述的是介质在交变电场下才会出现的一种损耗,因此改性对材料介电常数和介质损失带来的变化并不对介质材料在空间环境的使用带来影响。因未能检索到关于复合介质强场电导率机理的研究文献,以下有关本实验研究现象机理的讨论主要依赖电介质物理理论推测。

#### 5.1 PTFE 复合介质强场电导率阈值下降机理分析

当电场增强至一定程度时,电极效应与体效应都会造成介质中载流子的非线性增殖,使介质中的载流子浓度变成电场强度的函数,而增殖的载流子在介质中的运输过程是一个比增殖过程更为复杂的问题。强电场作用下介质内部载流子运输主要有两种理论模型,即能带模型与跳跃模型。

##### (1) 能带模型

能带模型是建立在强电场下介质中电子电导的基础上的。根据能带理论,晶体介质价带上的电子在热激发作用下跃迁至导带,成为参与导电的载流子,并在价带中出现空穴载流子。这种跃迁在晶体禁带宽度较小时( $u_g < 3$  eV)比较明显。电介质中杂质(添加剂)的存在会在晶体的禁带内引入中间能级。

##### (2) 跳跃模型

常用的高分子介质材料多由非晶体或非晶体与晶体相共存所构成,PTFE分子结构极为规则,是典型的半结晶聚合物之一。因此,由原子周期性排列所形成能带仅能在各个局部区域中存在,而在不规则的原子分布区能带间断。在具有非晶态结构的区域电子不能像在晶体导带中那样自由移动,电子从一个小晶区的导带迁移到相邻小晶区的导带要克服一个势垒。此时电子的迁移可通过热电子跃迁或隧道效应通过势垒<sup>[13]</sup>。在电场强度不十分强的情况下,隧道效应不明显,场强增加时,局部能带的导带上电子在热振动的作用下,跃过势垒向相邻的微晶带跃迁的几率增加,所形成的电子跳跃电导上升,这就是纯PTFE具有一定非线性强场电导的原因。但当加入具有非线性电导率的离子晶体型添加剂微粒后,根据电介质物理理论可以推断<sup>[13~14]</sup>,该微粒类似于成核剂,一方面导致高分子材料中的晶体相变小,另一方面“嵌

入”在两个共价晶区间的离子型晶体“添加剂”微粒导致晶区间的势垒变低。使 PTFE 由原先的高分子晶体—无定形—高分子晶体结构,转化为高分子晶体—无定形高分子—离子型晶体—无定形高分子—高分子晶体结构。而且,在引入的离子型晶体与高分子无定形相之间产生的界面效应更为显著。同时,一旦静电场达到离子型晶体添加剂的电导率变化阈值,添加剂材料还会产生“导通现象”,导致加在两个添加剂颗粒间聚合物薄层上的电场增强,隧道效应突然增强,局部强场电导出现。以上所述就是导致 PTFE 复合材料非线性电导特性阈值电场下降的原因。本实验研究表明,可以通过调节微米级添加剂加入量来达到调节半结晶高聚物强场电导阈值的目的。

### 5.2 EP 及其复合物中载流子的增殖过程

EP 是一种典型的无定形高聚物,因此纯 EP 的强场电导特性不能用上述跃迁模型解释,其本征强场电导率特性弱于 PTFE 就是证明[图 1(a)和图 2(a)]。本征强场电导率特性只可用场致发射和介质体效应来解释。但当引入离子型晶体添加剂后,复合介质中便产生了上述[5.1(2)]的电子跃迁机制。

#### (1) 聚合物本体中的场致发射

场致发射电流的求取主要在于电子穿透势垒几率的计算。量子力学认为,假如与电子相关的几率波(德布罗意波)的波长大于势垒的厚度(或介质薄层厚度),那么,这些电子在没有获得能跃过势垒的能量时也可以一定的几率穿过势垒<sup>[14]</sup>。

#### (2) 聚合物本体的体效应

在外界强电场条件下,介质体内可能存在的载流子增殖因素也有两方面,一是类似于电极的肖特基效应,在电介质内部受到库仑电势约束的电子,由于较强电场促使库仑势垒的高度降低,从而使电子易于由约束状态释放出来,导致载流子数迅速增加,称之为普尔-弗伦凯尔效应<sup>[13]</sup>。

#### (3) 复合介质引入了电子跃迁机制

离子型晶体添加剂在无定形的 EP 中引入了第二相,在本实验中,不但第二相非线性复合添加剂微粒中的电子—孔穴对可以在较低的电场下被激发出来,在两相界面构成空间电荷层,使得电子随着外施电场的上升穿过薄层势垒的几率上升,而且电子可以在两相物质间产生电子跃迁现象。一般认为,自由电子可以跃迁的实际聚合物厚度为 10 nm<sup>[15]</sup>。

### 5.3 DC 击穿强度

两种复合介质的 DC 击穿强度并未因复合介质的引入而发生显著变化,EP 复合介质的 DC 击穿强

度甚至得到了增强,表明这种非线性改性效果十分显著。其原因是添加剂微粒与聚合物间所形成的大量浅电荷陷阱“消灭了”基体绝缘中的深陷阱。或者当静电场增强时,电荷通过较低较薄势垒的均匀电荷输运分散了原先集中在较大绝缘缺陷上的放电能量。

## 6 结论

可以通过非线性添加剂的方法改变 PTFE 的电导特性,显著降低 PTFE 的非线性电导的阈值;改变 EP 电导特性及非线性电导特性的陡度;添加剂对聚合物介质的 DC 击穿强度影响不大。由于空间介质材料主要用在直流电压之下,添加剂对介质材料直流电导特性产生影响,而不改变材料的 DC 击穿强度,表明对材料进行非线性电导改性有可能成为空间介质抗内带电防护的主要措施之一。

### 参考文献

- 1 丁义刚,冯伟泉. 带电粒子在材料中的剂量深度分布计算. 航天器环境工程,2005;22(5):283~288
- 2 闫小娟,陈东,黄建国等. 诱发卫星深层充电的高能电子环境模式研究. 航天器环境工程,2008;25(2):120~124
- 3 黄建国,陈东. 卫星中介质深层充电特征研究. 物理学报,2004;53(3):0961~0966
- 4 黄建国,陈东. 卫星介质深层充电的计算机模拟研究. 地球物理学报,2004;47(3):392~397
- 5 黄建国,陈东,师立勤. 卫星介质深层充电中的主要物理问题. 空间科学学报,2004;24(5):346~353
- 6 杨勇,易忠,院小雪等. 卫星介质深层充电电场时域差分计算方法研究. 宇航学报,2008;29(1):276~281
- 7 高炳荣,郝永强,焦维新. 用蒙特卡罗方法研究卫星内部带电问题. 带电问题,2004;24(4):289~294
- 8 黄建国,陈东. 不同接地方式的卫星介质深层充电研究. 物理学报,2004;53(5):1611~1616
- 9 马亚莉,王立,秦晓刚等. 空间电荷测量技术在卫星内带电分析中的应用. 真空与低温,2007;13(2):120~124
- 10 秦晓刚,郑晓泉,王立. 航天介质材料寿命的电性能评估技术. 真空与低温,2007;(4):198~201
- 11 郑晓泉,王立,秦晓刚. 空间环境下介质的可靠性与寿命的地面评价方法研究. 绝缘材料,2006;(2):24~28
- 12 韩建伟,张振龙,黄建国等. 卫星介质深层充放电模拟实验装置研制进展. 2007;24(1):47~50
- 13 金维芳编. 电介质物理学. 西安交通大学,北京:机械工业出版社,1995
- 14 科埃略 R,阿拉德尼兹 B 著,张冶文,陈玲译. 电介质材料及其介电性能. 北京:科学出版社,2000
- 15 马建华,李雪荣,何复. 一种新型复合型非线性导电高分子材料. 塑料,1995;(2):17~2

(编辑 李洪泉)