

# 非线性添加剂对聚酰亚胺介电性能的影响

白婧婧 乌江 王金锋 郑晓泉 李盛涛

(西安交通大学电力设备电气绝缘国家重点实验室,西安 710049)

**文 摘** 采用非线性添加剂对聚酰亚胺进行电导率改性,研究了改性前后介质的电导特性及其他介电性能,以及添加剂含量对聚酰亚胺复合介质材料电导特性的影响。结果表明,改性后的复合试样的体电导率随添加剂质量分数的变化而变化,当质量分数小于 5%时,电导率略有下降,大于 5%时显著上升。改性后的复合介质材料的非线性电导率特性变化显著。

**关键词** 聚酰亚胺,改性,非线性电导,介电性能

## Influence of Non-Linear Filler on Electrical Parameter of Polyimide

Bai Jingjing Wu Jiang Wang Jinfeng Zheng Xiaoquan Li Shengtao

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

**Abstract** The modification of the non-linear conductivity property for polyimide by the non-linear filler was studied. The conductance property and other dielectric properties of pre and post modification and the influence of the amount of non-linear filler for conductance property of polyimide was also investigated. The experimental results indicate that the conductivity of the modified composite materials varied according to the amount of non-linear filler. When the mass fraction is less than 5%, the conductivity declined slightly, when the mass fraction is more than 5%, the conductivity went up significantly. The non-linear conductivity of modified composite materials changed obviously.

**Key words** Polyimide, Material modification, Non-linear conductivity, Dielectric properties

### 1 引言

空间高真空、高温差和复杂辐射环境会导致介质材料产生复杂的电荷注入与静电荷释放,脉冲放电流和产生的高频电磁波会导致航天器电子系统工作异常,高能量放电则会造造成敏感电子元器件或有机介质击穿。研究介质带电防护技术对于航天器的可靠性和寿命设计具有非常重要的意义<sup>[1]</sup>。

决定介质带电特性的关键因素为材料的电导率,但稳定的高电导会导致航天器电源的较大功率损失。设计合理的非线性电导率特性可以达到显著降低在空间环境下介质材料带电程度,进而消除脉冲放电的目标。

聚酰亚胺(PI)因其优良的耐热性能、介电性能和力学性能在航天器上得到广泛应用<sup>[2]</sup>。本文采用一种非线性添加剂对PI材料进行改性,研究了非线性添加剂含量对PI抗辐射带电性能的影响以及改性

前后其介电性能的变化特征。

### 2 实验

#### 2.1 主要原材料

采用的PI粉末和微米级添加剂主体分别由常州市广成新型塑料有限公司和上海沪正纳米科技有限公司提供。该非线性添加剂为典型的压敏晶体粉料,其相对介电常数 $\epsilon_r > 1000$ ,体电阻率为 $\rho = 10^{12} \sim 10^{14} \Omega \cdot \text{cm}$ ,介质损失角正切值为 $\tan \delta = 0.02$ ,粒径为 $0.5 \sim 50 \mu\text{m}$ ,中值为 $3.5 \mu\text{m}$ ,实密度为 $5.606 \text{ g/cm}^3$ 。采用的PI相应指标为 $\epsilon_r = 3.3$ ,体电阻率为 $\rho = 10^{14} \sim 10^{16} \Omega \cdot \text{cm}$ ,介质损失角正切值为 $\tan \delta = 0.003$ ,粒径为 $2 \sim 30 \mu\text{m}$ ,中值为 $16.72 \mu\text{m}$ ,实密度为 $1.35 \text{ g/cm}^3$ 。

#### 2.2 试样制备

将PI粉料在200℃鼓风干燥箱中干燥2h取出,密封备用;按试样要求含量取1#添加剂和PI粉末在研钵中,倒入酒精,酒精用量与粉末质量按1:1,研磨

收稿日期:2009-05-15;修回日期:2009-07-17

基金项目:国家自然科学基金(50577052)、电力设备电气绝缘国家重点实验室自主课题(EIPE09107)

作者简介:白婧婧,1985年出生,硕士研究生,主要从事空间介质防护方法研究。E-mail: baijingjing0701@163.com

均匀,取出至烧杯中,在 100 鼓风干燥箱中干燥 3 h;取出混合粉料 2 g,压力 16 MPa,保压 15 s,脱模取出试样;烧结工艺条件如图 1 所示。

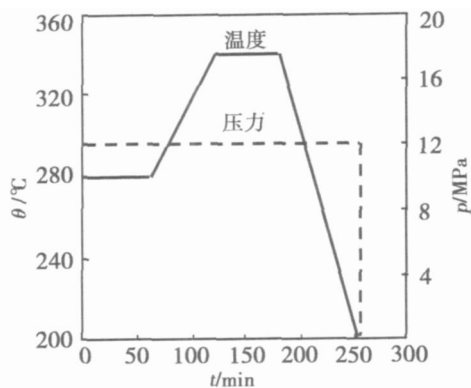


图 1 烧结工艺示意图

Fig 1 Sintering process diagram

### 2.3 试验装置及标准

和  $\tan \delta$  的测试参照 GB 1409—1988,用 2801 型西林电桥 (日本产) 进行;体积电导率  $\rho_v$  的测试参照 GB/T 1410—2006,用 6517A 静电计/高阻表及 8009 电阻率测试盒进行。非线性电导试验参照 GB 3048.6—94,用可连续调节 200 kV 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。

## 3 结果与讨论

### 3.1 添加剂含量对材料介电性能的影响

图 2 为改性 PI 材料的  $\epsilon_r$  和  $\tan \delta$  随添加剂含量不同的变化。采用 1646B 电容测量分选仪进行测量。由图可见,添加剂对材料的  $\epsilon_r$  影响不大,当添加剂质量分数为 7% 时  $\epsilon_r$  最小;  $\tan \delta$  随添加剂含量的增加而增加。

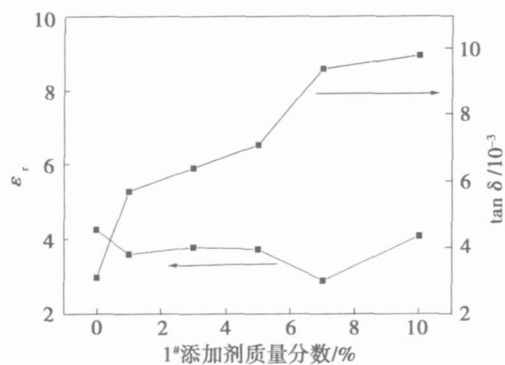


图 2 添加剂含量对材料介电性能的影响

Fig 2 Influence of amount of filler on dielectric properties

### 3.2 添加剂含量对材料电导率的影响

测试条件<sup>[3]</sup>:相对湿度 47%,温度 18.8。测量之前将试样在 100 中烘干 2 h。实验所得试样的电导率随添加剂含量关系见图 3。当添加剂质量分数 < 5% 时,电导率随添加剂含量上升略有下降,质量分

数 > 5% 时电导率显著上升。

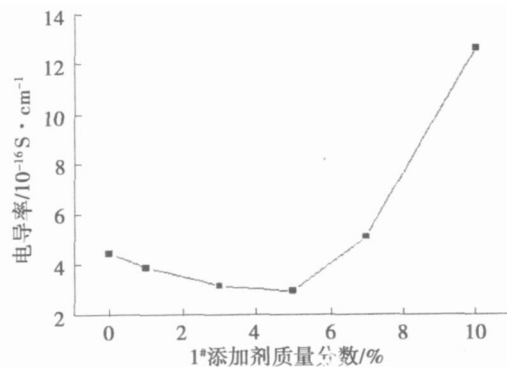


图 3 电导率随添加剂含量关系曲线

Fig 3 Influence of amount of filler on conductivity property

### 3.3 添加剂含量对材料强场电导特性的影响

采用  $j - E$  曲线来表征非线性电导,实验显示,在电场强度不高时,试样电阻率与电场强度关系不明显;但当电场强度达一定程度时,电导率随电场强度增高而显著增加 (图 4)。表明添加剂的加入对介质材料的强场电导特性产生显著影响,而且添加剂含量越大,电导率上升越快;当添加剂质量分数 > 3% 时,改性后的 PI 试样非线性电导率大约在 15 ~ 20 kV/mm 出现。

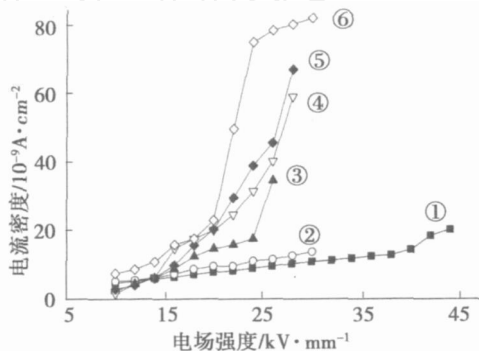


图 4 添加剂含量不同的 PI 复合试样  $j - E$  曲线对比

Fig 4  $j - E$  curves comparison of different amount of filler in PI samples

纯 PI 试样; ~ 添加剂质量分数分别为 1%、3%、5%、7%、和 10%。

## 4 结果分析

以金属氧化物非线性无机粉料作为主体的添加剂能显著改善 PI 的电导率特性,而且当添加量在 5% 以下时 PI 复合材料的体电导率还略有下降。表明复合材料不仅可能满足航天器介质材料带电防护的要求<sup>[4]</sup>,在航天器电源系统不超过 200 V 的电压下可以达到加强绝缘的目的。

PI 物理聚集态为无定形结构,本文所采用的非线性无机粉料的物理聚集态则为晶态结构。我们认为,满足空间介质材料抗带电性能的最合理的非线性电导特性应满足两个基本条件:(1)非线性电导出现

的阈值电场强度应显著降低,这样可以将介质带电限制在较低水平,高于工作场强 10 倍左右较为合理;

(2)非线性电导特性曲线应较为平缓,因为陡峭的非线性电导特性可能引发威胁航天器安全的脉冲型放电。实验研究显示(图 4),添加剂质量分数为 5%较为合理,但是否满足消除脉冲型放电的目标,还要依赖于热刺激电流(TSC)等试验来验证,最终还要通过模拟空间带电环境试验进行最终验证。

根据实验采用的原材料参数,除添加剂含量外,添加剂粒度分布是复合介质获得平缓非线性电导率特性的关键指标。原因如下<sup>[5]</sup>:由于添加剂具有与基体 PI 不同的介电性能、物理聚集态结构和陡峭的压敏电导特性,当添加剂粒子均匀分散到 PI 中时,在直流电场下,不同添加剂粒径的颗粒上分布的局部电场强度不同,导致他们呈现压敏效应时所对应的宏观电场不同:随宏观电场强度上升呈现分别导通状态,因而复合介质的非线性电导率特性也呈现平滑缓变的特征。但添加剂粒子“导通”时,介于添加剂粒子之间的薄层 PI 介质上便出现较强电场。根据电介质物理理论<sup>[6]</sup>,在直流电场下,电子由于“热电子跳跃电导”穿过聚合物薄层介质到达相邻晶体的几率增加,因此电子电导显著上升。从这一点出发,本文研究非线性电导产生机理与通常所说的强场电导产生的机理完全不同:强场电导主要由强电场将陷阱中的禁带电荷强行拉出至介质的导带,同时因分子电离引起导电电子剧增所引起<sup>[7]</sup>,可能会引起介质的预破坏,因此强场电导特性曲线一般不会重复。而复合介质非线性电导在一般电场强度下不会造成材料破坏,因此具有可逆的特点,一旦外施电场减弱,介质电导必然会回到正常体电导水平。

当添加剂质量分数 <5%时,虽然添加剂本身电导率远大于 PI,但复合材料的电导率随添加剂含量上升不升反降,表明可能存在某线种界面效应,还需要进一步实验验证和理论分析<sup>[7]</sup>。至于复合材料的  $\tan$  随添加剂含量增加而上升则是一种必然的结

果,但这种上升似乎有些过于“陡峭”,初步判断是添加剂晶体中的“施主”杂质所提供的电荷与聚合物薄层中出现的对应束缚电荷构成局部偶极子群,导致较强烈界面极化所致。

## 5 结论

(1)添加非线性添加剂的 PI 试样的  $\tan$  变化不大,随添加剂的质量分数的增加而上升。

(2)改性后的 PI 复合试样的体电导率随添加剂质量分数的变化而变化,当质量分数小于 5%时,电导率略有下降,大于 5%时显著上升。

(3)PI 复合材料的非线性电导率特性变化显著。表明采用微米级非线性添加剂可以调节复合材料的非线性电导率特性,满足空间介质材料 PI 的抗带电防护要求。

(4)PI 复合介质的非线性电导特性具有可逆的特征,与强场电导特性具有完全不同的机理。

## 参考文献

- 1 郑晓泉,王立,秦刚.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;39(2):18~23
- 2 王铎.PI 介电复合材料的研制及其应用研究.工程塑料研究,2008;36(5):44~46
- 3 GB1410—89.中国国家标准固体绝缘材料体积电阻率和表面电阻率试验方法,1980
- 4 Miyake H, Honjoh M, Maruta S et al. Space charge accumulation in polymeric materials for spacecraft irradiated electron and proton. Electrical Insulation and Dielectric Phenomena, 2007; CEDP 2007: Annual Report-Conference on 14 - 17 Oct 2007: 763~766
- 5 Sessler GM, Hahn B, Yoon D Y. Electrical conduction in polyimide films, J. Appl Phys, 1982; 60: 318
- 6 金维芳编.电介质物理.北京:机械工业出版社,1996
- 7 徐传骧,刘辅宜等编.工程电介质物理与介电现象.西安:西安交通大学出版社,2007

(编辑 吴坚)