

# 非线性填料掺杂硅橡胶复合材料的电学性能

王希林<sup>1,2</sup>, 徐笑然<sup>1,2</sup>, 郭聚一<sup>1,2</sup>, 王 俊<sup>1,2</sup>, 姚有为<sup>1,2</sup>, 贾志东<sup>1,2</sup>, 居学成<sup>3</sup>, 周和平<sup>2</sup>

(1. 清华大学深圳研究生院 复杂滨海环境电力装备可靠性工程实验室, 广东 深圳 518055)

(2. 清华大学, 北京 100084)

(3. 北京大学深圳研究生院, 广东 深圳 518055)

**摘 要:** 选取钛酸锶钡 (BST) 和氧化锌 (ZnO) 2 种典型的非线性纳米材料作为填料, 高温硫化混炼硅橡胶作为基体, 制备了硅橡胶复合材料。研究了其电学性能, 测试了样品的最高耐受场强以及样品在不同的直流外加场强下的介电和电导特性。结果显示, 非线性填料的掺杂有助于材料获得更高介电常数、更高的电导率和更低的介电损耗, 表明非线性复合材料在高压绝缘领域具有很好的应用前景。

**关键词:** 非线性填料; 硅橡胶复合材料; 介电特性; 电导特性

中图分类号: TB332

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2018)S1-136-06

硅橡胶材料作为高压输变电系统广泛使用的绝缘材料具有良好的电气绝缘性能, 但在不均匀电场下, 此类有机聚合物电介质材料存在局部老化速度加快, 威胁电力系统长期安全稳定运行的问题。解决这一问题效果最理想的方式是在不均匀电场区域采用电导或介电特性随外加电场改变的非线性复合材料, 实现材料性能参数与空间电场强度的自适应匹配, 降低局部电场畸变程度, 从而智能改善绝缘介质空间电场分布的均匀性<sup>[1-4]</sup>。

目前在中国学术研究领域, 哈尔滨理工大学的李忠华、西安交通大学的刘英等开展过部分非线性压敏电导或介电特性复合材料的基础研究<sup>[5-6]</sup>, 但主要的研究重点集中在非线性压敏电导方面, 对材料的压敏介电性能和具体产业应用方面并未涉及。在商业化的非线性材料领域, 主要有 ABB 和 Tyco 生产的非线性压敏电导复合材料产品, 但是该系列产品的应用主要被限制在中压领域, 最高电压等级产品为 Tyco 公司生产的 145 kV 电缆端子。总体而言, 目前中国对兼具非线性电导、介电性能的复合材料的研究尚未得到关注和开展。

根据常规复合材料渗流理论, 填料对硅橡胶复合材料的电气性能有重要影响; 随着填料的配比逐渐增加, 复合材料的电导、介电性能会展现出近似于线性的变化趋势; 当填料的含量达到某一阈值时, 会发生渗流现象, 即复合材料的电导、介电特性会发生突变<sup>[7]</sup>; 当填料具有非线性电学性能时, 填料本身的电

学性能会对复合材料的电学性能产生一定程度的影响, 使其具有一定的非线性介电或电导特性<sup>[8]</sup>。因此, 为了改变硅橡胶复合材料的电学性能, 获得适用于极端不均匀场的具有理想的非线性导电、介电性能的绝缘材料, 本实验选取了纳米钛酸锶钡 (BST)、纳米氧化锌 (ZnO) 2 种典型的具备非线性电学性能的无机材料作为填料, 以高温硫化混炼硅橡胶作为基体, 采用机械共混法制备了不同组分的硅橡胶复合材料。分别测试了不同组分的硅橡胶试片在不同外加直流场强下的电导率、介电常数和介电损耗, 从填料成分和外界场强等对硅橡胶复合材料电学性能的影响机理进行了分析和探讨, 为不同需求的绝缘介质不均匀电场调控提供了理论基础。

## 1 实 验

所使用的无机纳米填料选取了钛酸锶钡 ( $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ ,  $x=0.6$ , 粒度 $\leq 200$  nm, 上海典样实业有限公司); 氧化锌 (ZnO, 粒度 $\leq 40$  nm, 南京埃普瑞纳米材料有限公司)。

取生胶 2 kg, 包含 110 甲基乙烯基硅橡胶 (分子量  $6 \times 10^5$ , 乙烯基含量 0.03%) 1940 g, 乙烯基硅油 (含量 12.0%, 粘度 4000 mPa s) 60 g。再取白炭黑 70 g, 硅氮烷 100 g, 水 40 g; 在生胶中加入硬脂酸锌 8 g, 硅氮烷 100 g, 用 40 g 水水解, 分多次加入总计 700 g

收稿日期: 2017-07-19

基金项目: 国家自然科学基金 (51607101); 深圳市基础研究项目 (JCYJ20150331151358154); 广州市产学研协同创新重大专项 (201604046014)

作者简介: 王希林, 男, 1983 年生, 博士, 讲师, 清华大学深圳研究生院, 广东 深圳 518055, 电话: 0755-26036697, E-mail: wang.xilin@sz.tsinghua.edu.cn

白炭黑, 在捏合机中搅拌 1 h。设定温度 180 °C, 待温度上升到 90 °C 左右时, 开始抽真空。在 180 °C 下搅拌 1 h。将混炼胶取出捏合机, 冷却, 称重。以混炼胶的重量计, 氢氧化铝 80%, 滑石粉 10%, 乙烯基三乙氧基硅烷 (KH-151) 为所加填料的 0.2%; 取乙烯基三乙氧基硅烷 5.2 g, 加入到 2080 g 氢氧化铝中, 搅拌后, 分多次加入捏合机中搅拌, 再将 260 g 滑石粉加入, 待混合均匀后, 再搅拌 1 h。利用开炼机, 添加 ZnO、BST 的量以生胶的重量计, 即 PHR (per hundred rubber), 添加量为 5%、10%、20%、30%、40% 和 50%。混炼完毕后使用模具将硅橡胶复合材料压制厚度为 2.2 mm 的试片, 再切成大小为 10 cm×10 cm 正方形试片。

本研究将 BST 单一掺杂且掺杂量为 5%、10%、20%、30%、40% 和 50% 的试片分别表示为 B5、B10、B20、B30、B40、B50; ZnO 单一掺杂且掺杂量为 5%、10%、20%、30%、40% 和 50% 的试片分别表示 Z5、Z10、Z20、Z30、Z40、Z50。

测试系统所用的电源为 DW-D502-1AC 型高压直流电源, 最大输出电压是 10 kV, 电压可连续调节; 电极采用三电极系统, 测试电极直径为 50 mm, 保护间隙为 2 mm。为了增强整个电极系统的电气绝缘, 防止泄漏电流, 整个电极系统浸泡于 10 号绝缘油中, 控制测试温度精度为室温(25 °C)。在整个测试系统中, 为了更好地屏蔽外部干扰以及操作安全, 所用仪器外壳需可靠接地。

材料的压敏电导率测试由美国 Keithley 公司的生产的 2410 数字源表完成, 通过对材料施加 0~1100V 的阶梯递增电压, 同时测量其响应电流, 从而得到样品的电导特性曲线。

材料的压敏介电特性测试的主要内容是对材料在不同的直流偏置电压下的介电常数与介质损耗进行测量, 由德国 Novocontrol 公司生产的 Concept 80 宽频介电谱仪完成。测试时, 宽频介电谱仪在样品上施加一定电压和频率的交流小信号, 通过测量电压和电流的大小及相位关系得到该频率下样品的复阻抗, 结合样品的几何参数可算出样品的电学参数。测试时温度、频率及直流偏压均可灵活调节控制, 施加在样品上的直流偏压为 0~2000 V, 交流小信号频率为工频 (50 Hz), 有效值为 1 V。

采用 Hitachi S5500 高分辨场发射扫描电镜对填料粉体和样品进行 SEM 分析, 采用 D8 ADVANCE Diffractometer 型 X 射线衍射仪进行 XRD 分析。

## 2 非线性复合材料性能测试与特性评估

### 2.1 非线性复合材料的结构和物相

图 1 分别是 BST、ZnO 粉体、B30、B40、Z30、Z40 样品切面的扫描电镜照片, 从图 1a 中可以看到, BST 粒子是一种平均粒径为 200 nm, 具有典型的钙钛矿立方晶相的晶粒, 数十个晶粒组成一个 2~3 μm 的粉体颗粒, 在材料制备过程中需要通过分散工艺控制填料的尺寸。

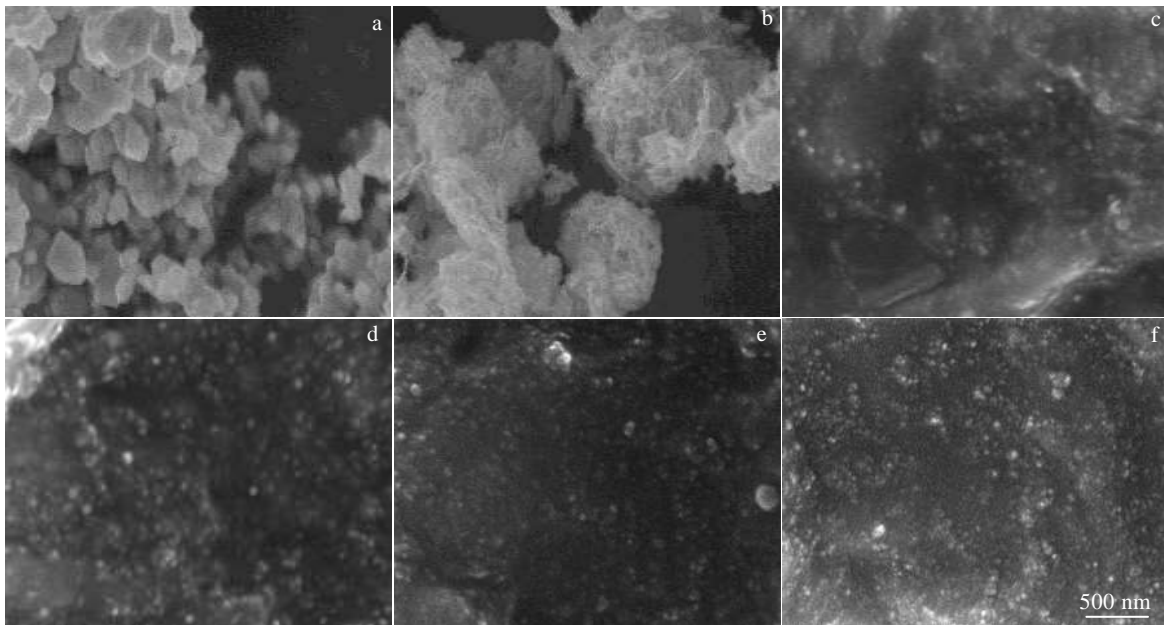


图 1 填料粉体和硅橡胶试片的 SEM 照片

Fig.1 SEM images of powder fillers and silicone rubber samples: (a) BST powders, (b) ZnO powders, (c) sample B30, (d) sample B40, (e) sample Z30, and (f) sample Z40

从图 1b 图中可以看到, ZnO 粉体是一种典型的纤锌矿结构, 粉体颗粒较易团聚。从硅橡胶复合材料的切面 SEM 照片的图 1c~1f 中可以发现, 随着粉体填料掺杂量的增多, 硅橡胶聚合物中的粉体颗粒数量增多。它们较为均匀地分布在硅橡胶基体中, 两者之间具有良好的结合界面, 没有明显的气孔及缺陷存在。

图 2a, 2b 分别是 BST 粉体、样品 B10 及 B20 和 ZnO 粉体、样品 Z20 及 Z30 的 X 射线衍射图谱。从图中可以看出, BST 粉体是一种典型的立方钙钛矿型结构。

### 2.2 非线性复合材料的绝缘性能

表 1 列出了对样品进行电击穿试验的结果。从表中数据可知, 相比于未掺杂任何填料的硅橡胶复合材料, 非线性无机填料的掺杂使得硅橡胶材料的击穿场强略有提升, 这对非线性材料掺杂的硅橡胶复合材料应用于较高电压等级的电气设备中是极为有利的。

### 2.3 非线性复合材料的压敏电导特性

ZnO 掺杂的硅橡胶材料电导率测试结果如图 3 所示。ZnO 粉体的掺杂使硅橡胶复合材料电导率非线性

表 1 硅橡胶复合材料的电击穿实验结果

Sample	Average thickness/mm	Breakdown voltage/kV	Maximum tolerance field strength/ $\times 10^4$ V $\text{mm}^{-1}$
None	2.193	49.3	2.25
B5	2.113	49.4	2.34
B10	2.191	54.4	2.48
B20	2.169	50.4	2.32
B30	2.121	48.4	2.28
B40	2.109	51.4	2.44
Z5	2.139	51.1	2.39
Z10	2.164	50.1	2.32
Z20	2.187	56.8	2.60
Z30	2.121	52.8	2.49
Z40	2.153	53.0	2.50

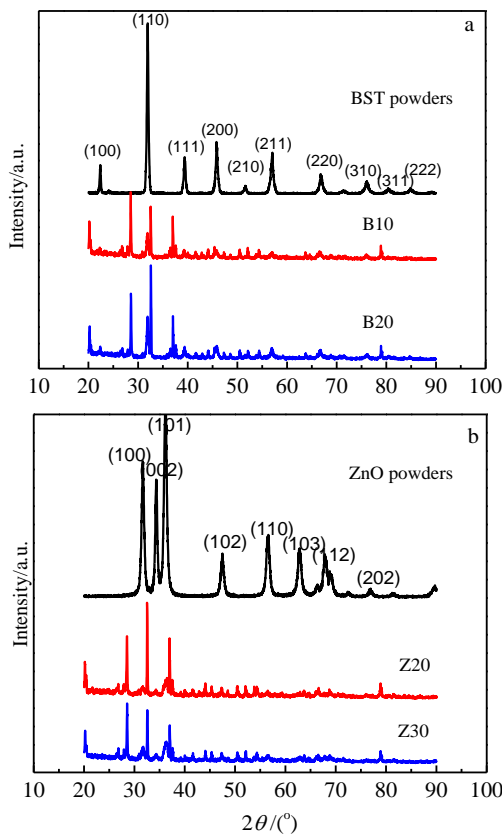


图 2 BST 掺杂硅橡胶复合材料和 ZnO 掺杂硅橡胶复合材料的 X 射线衍射图谱

Fig.2 XRD patterns of BST doped silicone rubber composites (a) and ZnO doped silicone rubber composites (b)

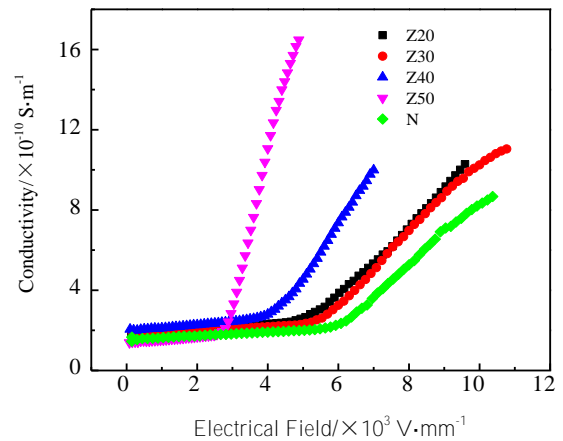


图 3 ZnO 掺杂硅橡胶试片的电导特性

Fig.3 Conductivity property of ZnO doped silicone rubber composites

程度增大, 且随着掺杂量的增大, 样品的非线性电导特性的起始场强 $E_b$ 降低。未掺杂粉体的硅橡胶样品, 在 $E < 6 \times 10^3$  V/mm时, 其电导率随着电场增大几乎无变化, 在 $6 \times 10^3$  V  $< E < 1.1 \times 10^4$  V/mm时, 电导率从 $2.4 \times 10^{-10}$  S/m上升到 $8.6 \times 10^{-10}$  S/m, 保持在同一数量级。对于ZnO掺杂的硅橡胶样品, 非线性程度随掺杂程度增大而增大,  $E < E_b$ 时, 复合材料电导率保持恒定。其中样品Z20、Z30非线性较不明显, 电导率随着直流场强升高从 $2.4 \times 10^{-10}$  S/m上升到 $1.0 \times 10^{-9}$  S/m,  $E_b$ 约为 $5.4 \times 10^3$  V/mm; 掺杂量大于40%时, 样品的电导特性随掺杂量的增大改变显著, Z40, Z50的 $E_b$ 分别为 $4 \times 10^3$ 、 $3 \times 10^3$  V/mm,  $E > E_b$ 时, 样品电导率随外加场强的增大快速上升, 展现出显著的非线性电导特性。

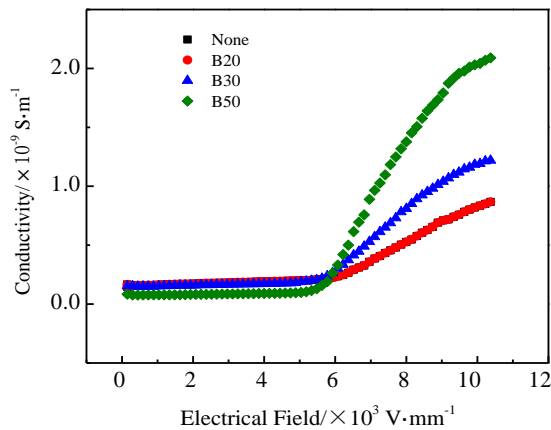


图 4 BST 掺杂硅橡胶试片的电导特性

Fig.4 Conductivity property of BST doped silicone rubber composites

BST 掺杂硅橡胶材料的电导率测试结果如图 4 所示。由图中数据可知：低场强下 BST 粉体的掺杂使硅橡胶复合材料的电导率有略微的降低，且随电场变化保持恒定。BST 掺杂量 20% 以下的复合材料电导特性与未掺杂硅橡胶一致。掺杂量大于 20% 时，复合材料的电导特性开始与未掺杂硅橡胶材料出现明显的差异，同时展现出一定的非线性电导性能。对于样品 B30， $E_b=6 \times 10^3$  V/mm， $E>E_b$  时，电导率随外加场强的增大快速上升，从  $2.6 \times 10^{-10}$  S/m 上升到  $1.2 \times 10^{-9}$  S/m；对于样品 B50，复合材料电导率特性起始场强低于样品 B30，在  $E_b=5.7 \times 10^3$  V/mm 处，且电导特性的非线性程度明显高于其他样品：从  $9.7 \times 10^{-11}$  S/m 上升到  $2.1 \times 10^{-9}$  S/m，展现出明显的非线性电导特性。

#### 2.4 非线性复合材料的压敏介电特性

BST 掺杂的硅橡胶复合材料介电常数测试结果如图 5 所示。BST 掺杂使得硅橡胶复合材料具有更低的介电常数，且随着掺杂量的增大，材料的介电常数降低，非线性特性增强；根据图中 BST 掺杂的硅橡胶复合材料压敏介电特性曲线的特点，可以将其分为 2 个阶段：1)  $E<6 \times 10^3$  V/mm，此阶段材料的介电常数恒定，介电常数低于未掺杂硅橡胶试片；2)  $E>6 \times 10^3$  V/mm，此阶段材料的介电常数迅速升高，体现出非线性介电性能，提升速率随掺杂量的升高而加快，对于样品 B20、B30、B50 在场强从  $6 \times 10^3$  V/mm 提升到  $1 \times 10^4$  V/mm 的过程中，材料的介电常数分别提升了 11%、17% 和 75%，可见随着掺杂量的提升，BST 粉体对材料性能的影响不断增大。随着掺杂量的变化，样品的非线性介电性能的起始场强  $E_p$  几乎保持恒定，约为  $6 \times 10^3$  V/mm。

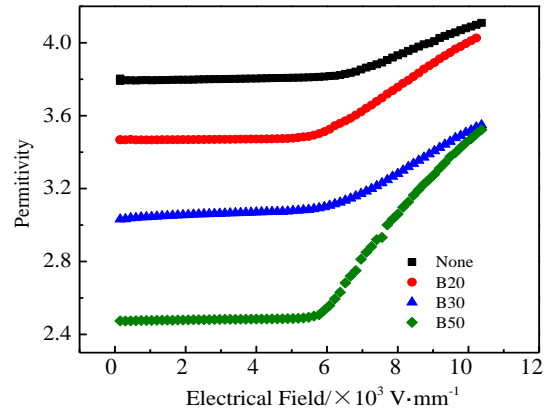


图 5 BST 掺杂硅橡胶试片的介电特性

Fig.5 Dielectric property of BST doped silicone rubber composites

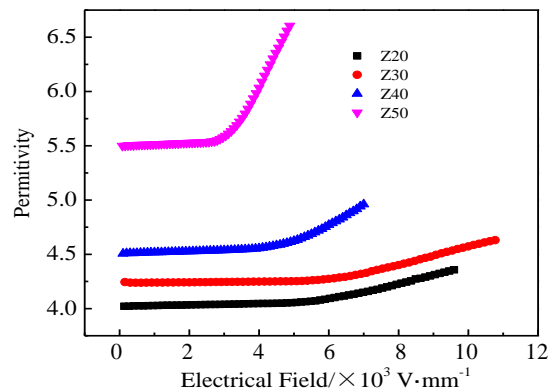


图 6 ZnO 掺杂硅橡胶试片的介电特性

Fig.6 Dielectric property of ZnO doped silicone rubber composites

ZnO 掺杂的硅橡胶材料介电常数测试结果如图 6 所示。由图可知，ZnO 掺杂使得硅橡胶复合材料具有更高的介电常数，且介电性能的非线性随着掺杂量的增大而增强；其中，ZnO 填料配比为 20%~30% 的复合材料样品非线性较不明显，当填料配比达到 50% 时，高场强下的介电常数达到了 6.7，相比于低场强下的 5.5 提升了 21.8%，说明相对介电常数对电场的变化具有明显的响应，有利于材料在高场强环境下起到电场均匀化的作用。掺杂量的不同对于非线性介电性能的起始场强  $E_p$  也有影响，掺杂量为 40% 时，非线性起始场强为  $5 \times 10^3$  V/mm；掺杂量为 50% 时，非线性起始场强为  $3 \times 10^3$  V/mm。可以发现，ZnO 掺杂量越多，复合材料非线性介电性能起始场强越低，这有助于 ZnO 粉体掺杂的硅橡胶复合材料应用于不同的电场环境下。

图 7 和图 8 分别是 BST 和 ZnO 掺杂的硅橡胶复合材料的压敏介电损耗性能。由图可知, 在  $E < 1.1 \times 10^3$  V/mm 的场强环境下, BST 和 ZnO 粉体填料的掺杂会降低硅橡胶复合材料的介电损耗角正切, 使得材料在中低场强下具备更优越的运行性能; 此外, 在高场强下, 非线性填料的掺杂会使硅橡胶复合材料的介电损耗随着场强增大快速升高, 并最终超过未掺杂硅橡胶试片的介电损耗值, 为了防止复合材料在高电场环境下出现高介电损耗, 材料应用的场合的场强应低于  $1.1 \times 10^3$  V/mm。

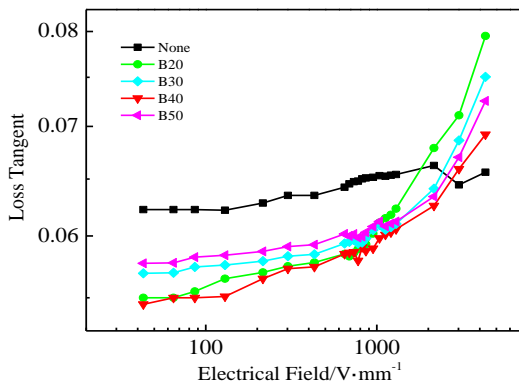


图 7 BST 掺杂硅橡胶试片的介损特性

Fig.7 Loss tangent property of BST doped silicone rubber composites

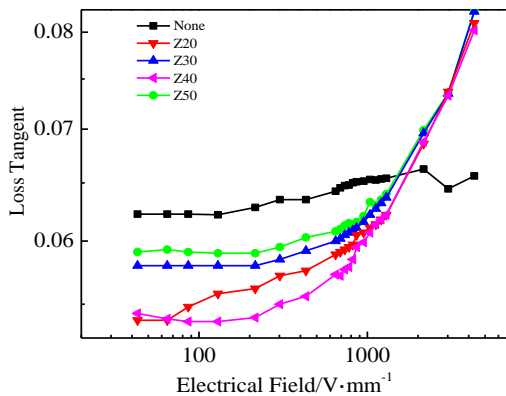


图 8 ZnO 掺杂硅橡胶试片的介损特性

Fig.8 Loss tangent property of ZnO doped silicone rubber composites

### 3 结 论

1) 相比未掺杂填料的硅橡胶复合材料, 非线性填料掺杂的硅橡胶复合材料在较低的电场下可以保持较低的损耗, 而在较高的电场下可以呈现较高的电导率和较高或较低的介电常数, 起到均匀电场以及疏散空间电荷的作用。

2) BST 粉体掺杂使得材料具备更低的介电常数, 且随着掺杂量的提升, 材料的介电常数降低, 介电非线性特性增强。BST 掺杂量高于 20% 时的硅橡胶复合材料具备较为明显的非线性介电性能, 场强大于介电非线性起始点  $E_p = 6 \times 10^3$  V/mm 时, 介电常数随场强的升高有增大的趋势, 介电损耗随场强的增大而增大; BST 掺杂量高于 20% 时, 样品具有较为明显的电导特性, 低场下电导率几乎保持恒定, 场强高于电导非线性起始点  $E_b$  时, 电导率随场强的增大而增大。

3) ZnO 粉体掺杂使得材料具备更高的介电常数, 且随着掺杂量的提升, 材料的介电常数增大, 介电非线性特性增强。掺杂量为 40%~50% 时的硅橡胶复合材料具有较为明显的非线性介电性能, 场强大于介电非线性起始点  $E_p$  时, 介电常数随场强的升高有增大的趋势, 介电损耗随场强的增大而增大; 掺杂量为 40%~50% 时材料具备显著的非线性电导特性, 场强高于电导非线性起始点  $E_b$  时, 电导率随场强的增大而快速增大。  $E_p$ 、  $E_b$  随着掺杂量的增大而降低。

#### 参考文献 References

[1] Yang W H, Yu S H, Sun R *et al.* *Acta Mater*[J], 2011, 59(14): 5593  
 [2] Toma F L, Scheitz S, Berger L M. *J Therm Spray Technol*[J], 2011, 20: 195  
 [3] Xue H, Xiong Z X, Zhou H P *et al.* *J Am Ceram Soc*[J], 2007, 90: 2653  
 [4] Hiroshi Maiwa. *Mater Sci*[J], 2008, 43: 6385  
 [5] Han Baozhong(韩宝忠), Guo Wenmin(郭文敏), Li Zhonghua(李忠华). *Functional Materials*(功能材料)[J], 2008, 39(9): 1490  
 [6] Liu Ying(刘英), Cao Xiaolong(曹晓珑), Sun Shuxia(孙淑霞). *Wire and Cable*(电线电缆)[J], 2005(1): 29  
 [7] Dang Zhimin(党智敏). *Postdoctoral Research Report*(博士后研究报告)[D]. Beijing: Tsinghua University, 2003.  
 [8] Yang W H, Yu S H, Sun R *et al.* *Ceram Int*[J], 2012, 38: 3553

## Nonlinear Nanoparticles Doped Silicone Rubber Composites and Its Dielectric Properties

Wang Xilin<sup>1,2</sup>, Xu Xiaoran<sup>1,2</sup>, Guo Juyi<sup>1,2</sup>, Wang Jun<sup>1,2</sup>, Yao Youwei<sup>1,2</sup>, Jia Zhidong<sup>1,2</sup>, Ju Xuecheng<sup>3</sup>, Zhou Heping<sup>2</sup>

(1. Engineering Laboratory of Power Equipment Reliability in Complicated Coastal Environment, Graduate school at Shenzhen, Tsinghua University, Shenzhen 518055, China)

(2. Tsinghua University, Beijing 100084, China)

(3. Shenzhen Graduate School, Peking University, Shenzhen 518055, China)

**Abstract:** Nonlinear fillers doped silicon rubber composites and its dependency on electrical field were investigated. Barium strontium titanate (BST) and zinc oxide (ZnO) were selected as the filler and high temperature vulcanized silicone rubber (SiR) as the matrix, and the samples of silicone rubber composites with different components were prepared. Results demonstrate that it is possible to achieve higher values of permittivity and lower values of  $\tan \delta$  and higher conductivity with respect to nonlinear nanoparticles doped silicone rubber composites over a wide electrical strength range, which verifies the prospect of the application of non-linear composites in high-voltage insulation.

**Key words:** nonlinear filler; silicone rubber composites; dielectric properties; conductivity properties

---

Corresponding author: Wang Xilin, Ph. D., Lecturer, Superconducting Material Center, Graduate School at Shenzhen, Tsinghua University, Shenzhen 518055, P. R. China, Tel: 0086-755-26036697, E-mail: wang.xilin@sz.tsinghua.edu.cn