

电-热-力多物理场老化对干式直流电容器用 BOPP薄膜绝缘性能的影响

宋家乐¹, 陈向荣¹, 李卓函¹, 刘伯涛¹, 刘嘉浩¹, 谭勇初², 冯长江²

(1. 浙江大学电气工程学院, 浙江 杭州 310027; 2. 宁波市江北九方和荣电气有限公司, 浙江 宁波 315033)

摘要:作为干式直流电容器的关键绝缘介质,在电-热-机械应力长期作用下双向拉伸聚丙烯(BOPP)薄膜的绝缘性能将发生劣化而导致电容器击穿,威胁电网的安全稳定运行。为了研究多物理场老化作用对干式直流电容器用BOPP薄膜绝缘性能的作用机制,本文模拟工况条件,将厚度为5.8 μm的BOPP薄膜在235 kV/mm、60 ℃、10 N条件下老化处理168 h,开展了试样的物化性能、电气性能和陷阱性能测试,得到了不同老化条件对BOPP薄膜绝缘性能的影响规律。研究发现薄膜的聚集态结构及陷阱性能共同制约着绝缘性能;表面形貌、击穿性能和陷阱性能测试结果表明老化薄膜中“电弱点”缺陷的密度和尺寸均得到提高,导致老化薄膜的击穿场强下降;在典型工况条件下,电场与热场之间呈现出协同作用,降低了薄膜的绝缘性能,与应力场作用相互矛盾。

关键词:多物理场老化;干式直流电容器;薄膜;绝缘性能;陷阱特性

DOI:10.15938/j.emc.2025.10.003

中图分类号:TM85

文献标志码:A

文章编号:1007-449X(2025)10-0026-10

Effect of electrical-thermal-mechanical multi-physical field aging on insulation performance of BOPP films for dry capacitor

SONG Jiale¹, CHEN Xiangrong¹, LI Zhuohan¹, LIU Botao¹, LIU Jiahao¹,
TAN Yongchu², FENG Changjiang²

(1. College of Electrical Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China;

2. Ningbo Jiangbei Gofront Herong Electric Co., Ltd., Ningbo 315033, China)

Abstract: As the key insulation medium for dry DC capacitors, the insulation performance of biaxially oriented polypropylene (BOPP) film will deteriorate under long-term electrical-thermal-mechanical stresses, leading to capacitor breakdown and threatening the safe and stable operation of the power grid. In order to investigate the mechanism of multi-physical field aging on the insulation performance of BOPP film for dry DC capacitors, the working conditions were simulated and BOPP films were aged with a thickness of 5.8 μm at 235 kV/mm, 60 ℃, and 10 N for 168 hours. The physical and chemical properties, electrical properties, and trap properties of the samples were tested, and the influence of different aging conditions on the insulation performance of BOPP film was obtained. Research has found that the aggregation

收稿日期: 2025-04-22

基金项目: 国家重点研发计划(2021YFB2401503)

作者简介: 宋家乐(1998—),男,博士研究生,研究方向为介质薄膜材料绝缘测试技术、绝缘结构优化和多物理场仿真技术等;

陈向荣(1982—),男,博士,教授,博士生导师,研究方向为先进电工材料与高压绝缘测试技术、新型电力系统等;

李卓函(2002—),男,硕士研究生,研究方向为电气绝缘材料与高压绝缘测试技术;

刘伯涛(1982—),男,工程师,研究方向为电力电缆绝缘测试和可靠性分析等;

刘嘉浩(2000—),男,硕士研究生,研究方向为电力电缆绝缘测试和可靠性分析等;

谭勇初(1979—),男,学士,工程师,研究方向为电力电容器设计及研发;

冯长江(1979—),男,学士,工程师,研究方向为电力电容器设计及研发。

通信作者: 陈向荣

structure and trap properties of films jointly constrain their insulation performance; The test results of surface morphology, column plate structure breakdown performance, and trap performance show that the density and size of the “weak point” defects in aged samples are increased, resulting in a decrease in the breakdown strength of the aged films; Under typical operating conditions, there is a synergistic effect between the electric field and the thermal field, which reduces the insulation performance of the film and contradicts the effect of the stress field.

Keywords: multi-physics field aging; dry capacitors; films; insulation performance; trap performance

0 引言

柔性直流输电作为西电东送、深远海风电送出的关键技术,换流阀厅在其中扮演着重要角色。作为换流阀厅的关键组成部分,金属化膜电容器承担着滤波、均压、辅助换流、阻尼缓冲的重要作用^[1]。双向拉伸聚丙烯薄膜因其优异的电气强度、介质损耗、可加工性,成为干式直流电容器最广泛使用的绝缘介质^[2]。然而,在长期运行过程中双向拉伸聚丙烯(biaxially oriented polypropylene, BOPP)薄膜受到电-热-机械应力场的联合作用,其物化性能和电学性能发生劣化,导致绝缘击穿,严重时引起电容器烧毁。因此,研究多物理场老化对干式直流电容器用 BOPP 薄膜绝缘性能的影响具有重要的工程意义。

国内外学者针对不同老化条件下 BOPP 薄膜性能演变已开展了较为深入的研究。程璐等^[3]设计并开展了直流叠加谐波电压条件下金属化膜电容器的老化研究,认为谐波含量升高造成 PP 分子链断裂,并降低了结晶度、击穿场强。叶润峰等^[4]开展了 120 °C、20 天的 BOPP 热老化实验,发现随着热老化时间的延长,BOPP 薄膜的介电常数提高,储能性能下降。何渝霜等^[5]对金属化膜电容器开展了 38 天的热老化,结果表明长期的热老化作用并未改变薄膜的分子结构,但会引起分子链断裂,生成极性片段/基团。张云霄等^[6]提出随着热老化时间的增加,BOPP 薄膜击穿场强度逐渐降低,电导率先减小后增大,认为在长时间热老化作用下材料再结晶和分子链断裂是导致陷阱密度提高和击穿场强度降低的主要原因。

目前学者们开展的不同老化条件对 BOPP 薄膜性能影响的研究,主要针对电力电容器中金属化膜开展测试表征,针对 BOPP 基膜老化特性的研究尚少。BOPP 基膜作为电容器的重要绝缘介质,其绝

缘性能直接影响着电容器的安全稳定运行。在实际工况下,BOPP 薄膜运行场强高达 235 kV/mm,同时在电容器的加工过程中,拉伸、收卷、剪切、芯子卷绕等环节产生的机械张力,以及在运行过程中电流通过金属层表面产生的电流积热效应^[7],均会显著增加电容器的故障概率。然而现有研究往往仅考虑其中部分因素,对电-热-力耦合作用下 BOPP 薄膜的老化特性鲜有研究。因此,有必要开展典型工况条件下 BOPP 薄膜老化特性研究。

为了研究多物理场老化对干式直流电容器用 BOPP 薄膜绝缘性能的影响,本文利用多物理场老化平台模拟工况条件,开展 BOPP 薄膜老化试验,研究其物化特性及电气特性的变化规律,通过表面电位衰减测试分析薄膜的陷阱特性,分析得到电-热-力多物理场老化作用下 BOPP 薄膜绝缘性能劣化机理。研究结果将为干式直流电容器的设计、生产提供理论依据和应用参考。

1 试样、老化平台和测试方法

1.1 试样制备

试验样品采用宁波大东南万象科技有限公司提供的某干式直流电力电容器用聚丙烯薄膜,厚度为 5.8 μm。未老化处理的试样命名为 BOPP-Ref,老化处理后的试样按外施电场-温度-机械应力参数进行命名。

1.2 老化试验平台

采用实验室自建的多物理场老化实验平台,开展聚丙烯薄膜老化试验,平台结构如图 1 所示。试验前,使用无水乙醇清洗试样和电极表面,将试样放入高压-地电极之间,并用无尘纸拭去薄膜与电极间的气泡,随后施加相应的多物理场条件。电场设定为直流支撑电容器薄膜工作场强,即 235 kV/mm^[8];根据 GB/T 11024.1—2019 中规定的换流站环境温度年平均最高上限(55 °C)以及王子

建、陈麒任等^[9-10]的仿真分析结果,即电容器在运行时的最大温升在 6 ~ 11 °C 之间,设定老化温度为 60 °C;考虑到薄膜在电容器制作过程中受到的拉伸作用^[11],根据电容器制造企业提供的公式,计算得到绕制机械应力约为 10 N,并设定老化时间为 7 天,即

$$T_d = kd_0b. \quad (1)$$

式中: T_d 为绕制时薄膜受到的机械应力,N; k 为拉伸系数,计算中取 1.5; d_0 为试样厚度; b 为膜宽,取 120 mm。由此计算 T_d 值为 10 N。

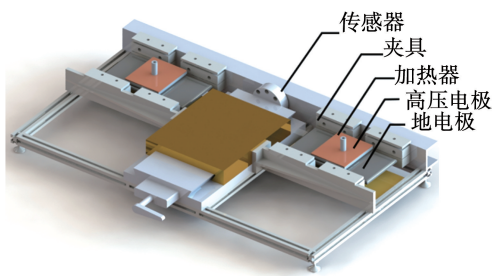


图 1 多物理场老化实验平台

Fig. 1 Multi-physical field aging experimental platform

1.3 性能测试

采用 Novocontrol Concept 40 型宽频宽温介电谱仪测试老化前后 BOPP 薄膜试样的介电常数、介电损耗、电导率。利用表面电位衰减测试系统测试薄膜试样的陷阱特性,栅极电压设置为 -4 kV,针电极电压设置为 -8 kV,电晕充电时间为 2 min,使用 Trek 341B 型静电计采集样品表面电位,采集时间为 40 min。使用 Nicolet iS50 型傅里叶红外光谱仪反射模式进行分子链段结构分析,测量波数范围为 500 ~ 3 500 cm^{-1} ;使用 ECLIPSE E600W POL 型偏光显微镜观测样品表面形貌,放大倍数为 100;采用 TA-Q200 型差示扫描量热仪开展 BOPP 试样结晶特性测试,在氮气环境中以 10 °C/min 的恒定升温速率由 25 °C 加热至 200 °C,获得 BOPP 样品的熔融曲线。

根据 GB/T 13542.2—2009 标准^[12],采用柱-板电极结构(如图 2 所示)测试 BOPP 试样的击穿场强。测试时加压方式为匀速升压,升压速率设定为 100 V/s。各个老化条件下试样均测试 15 次,记录相应的击穿电压值,并采用双参数威布尔分布对测试结果进行概率统计分析。

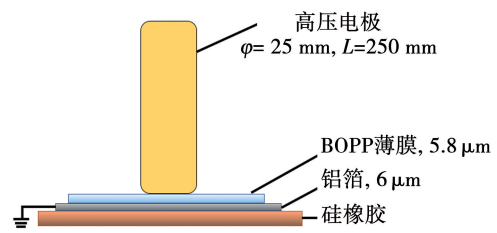


图 2 击穿结构示意图

Fig. 2 Breakdown structure diagram

2 实验结果

2.1 物化性能

采用傅里叶变换红外光谱仪(Fourier transform infrared spectrometer, FTIR)评估不同老化条件下样品的分子结构变化情况,如图 3 所示。由图可知,在 500 ~ 3 500 cm^{-1} 处存在 3 组强红外吸收峰。其中:2 800 ~ 3 000 cm^{-1} 范围内的红外吸收带对应 -CH₃ 和 -CH₂ 基团的 C-H 伸缩振动;1 350 ~ 1 500 cm^{-1} 的红外吸收带对应 -CH₃ 对称和非对称变形以及 C-C 伸缩;800 ~ 1 000 cm^{-1} 的红外吸收带对应 -CH₃ 基团。对比不同老化条件下的 FTIR 结果可以看出,多物理场老化作用下的聚丙烯薄膜并未出现新的特征峰,意味着在老化过程中未有新物质生成。

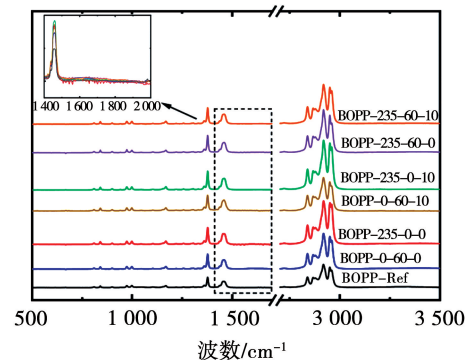


图 3 BOPP 薄膜的 FTIR 谱图

Fig. 3 FTIR spectra of BOPP films

此外,与一般聚烯烃老化相比,本文老化后的薄膜在 1 500 ~ 2 000 cm^{-1} 范围内的红外吸收带未出现明显的特征峰,即在老化过程中未生成羰基,这表明在老化过程中薄膜未受到氧气的显著影响,老化过程仍以物理反应为主,分析原因一方面是本文设定的老化周期较短,另一方面各个老化条件下的薄膜均受到黄铜地电极的重力作用,薄膜间贴合紧密,

残留空气较少^[13]。

2.2 表面形貌

利用偏光显微镜观察了不同老化条件下的 BOPP 薄膜表面形貌,以未老化以及 235-60-10 老化条件下表面形貌结果为例,结果如图 4 所示。由图可知,BOPP 薄膜的表面存在明显的“晶环”结构和黑色斑点。现有研究认为“晶环”结构是在挤出铸片过程中 BOPP 薄膜内同时存在 α 晶和少量的 β 晶造成的。在铸片拉伸和热定形过程中,因自身热力学不稳定及外施热应力、机械应力作用, β 晶向 α 晶转变,并且由于 β 晶的密度稍大于 α 晶,转变后在表面便形成了类似火山口的“晶环”结构^[14]。

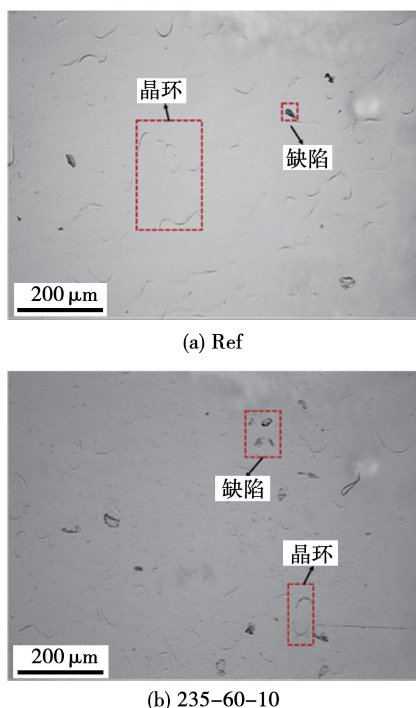


图 4 BOPP 薄膜表面形貌

Fig. 4 Surface morphology of BOPP films

统计 12 mm² 面积内的薄膜环形圈数量以及直径,结果如图 5 所示。分析可知不同老化条件下的薄膜晶环直径分布大致相同,均集中分布于 50 ~ 150 μm 范围内,占比达到 80% 以上,并且晶环总数在 540 ~ 570 个范围内波动,即平均分布密度为 45 ~ 48 个/ mm^2 。此外,不同老化条件薄膜表面存在的黑色斑点,推测可能为加工制造以及老化过程中引起的杂质或者缺陷。在此基础上,进一步统计薄膜表面黑色斑点平均直径,结果如表 1 所示,可以看出相较于未老化薄膜,不同老化条件下薄膜表面黑色斑点平均直径提高,并且随着老化条件的恶劣,这

一趋势变得更为明显,表明在老化过程中薄膜缺陷演变与老化条件密切相关。

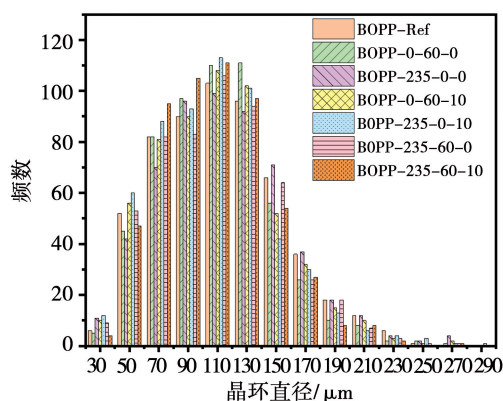


图 5 BOPP 薄膜晶环分布

Fig. 5 Distribution of crystal rings in BOPP films

表 1 BOPP 薄膜的表面缺陷参数

Table 1 Surface defect parameters of BOPP films

| 名称 | 直径/ μm | 名称 | 直径/ μm |
|---------|-------------------|-----------|-------------------|
| Ref | 19.3 | 235-0-10 | 25.4 |
| 0-60-0 | 20.1 | 235-60-0 | 27.3 |
| 235-0-0 | 22.9 | 235-60-10 | 30.7 |
| 0-60-10 | 24.4 | — | — |

2.3 结晶特性

为研究不同物理场条件对 BOPP 结晶性能的影响,本文开展了差示扫描量热法 (differential scanning calorimetry, DSC) 测试,结果如图 6 所示。

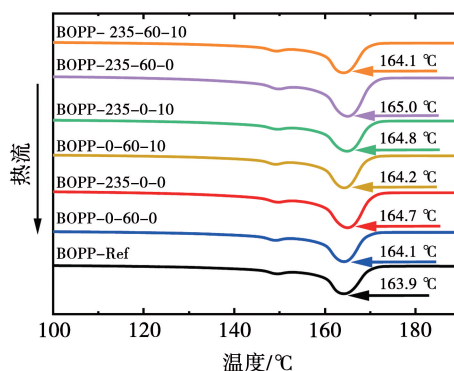


图 6 BOPP 薄膜的 DSC 曲线

Fig. 6 DSC curves of BOPP films

可以看出,BOPP 的熔融曲线存在 2 个熔融峰,高温峰对应 α 晶熔融峰,低温峰对应薄膜重结晶过程生成的部分次级有序结构峰。对比不同老化条件

下曲线可知,随着多物理场的施加,熔融温度逐渐提高,在同时施加电-热场时达到最高,为165℃。根据下式对熔融曲线进行积分,获得各试样的结晶度为

$$X_c = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_1} \quad (2)$$

式中: X_c 为试样的结晶度; ΔH_m 为试样的熔融焓; ΔH_1 为晶体结晶的熔融焓,其值为209 J/g。

进一步地,根据Thompson-Gibbs方程计算得到试样的片晶厚度,计算过程如下式:

$$L = \frac{2\sigma T_{m0}}{\Delta H_0(T_{m0} - T_m)} \quad (3)$$

式中: σ 为晶体表面能,取0.0496 J/m²; T_{m0} 为晶体平均熔融温度,取457.15 K; ΔH_0 为晶体熔融焓,取1.34 × 10⁸ J/m³; T_m 为晶体熔融温度^[13]。

计算得到不同老化条件下的结晶度、片晶厚度如表2所示。结果表明随着电、热、力场的施加,样品结晶度逐渐提高,这归因于在老化过程中非晶区的分子链段获得足够的能量,分子链段在一定范围内移动旋转,并朝着更规整的片晶结构方向发展,致使薄膜在微观尺度下片晶尺寸增大和宏观尺度下结晶度提高。其中,在同时施加电-热-力场条件下,结晶度提高至49.1%,而片晶厚度却有所降低,可能是由于样品存在一定的分散性,使得其片晶厚度分布不均匀,较薄的片晶因其较弱的晶格能使得低温下就开始熔化,导致其熔融温度较低。

表2 不同老化条件下BOPP薄膜的结晶参数

Table 2 Crystallinity parameters of BOPP films

| 名称 | $X_c/\%$ | L/nm | 名称 | $X_c/\%$ | L/nm |
|---------|----------|---------------|-----------|----------|---------------|
| Ref | 46.4 | 16.8 | 235-0-10 | 48.1 | 17.6 |
| 0-60-0 | 48.1 | 17.0 | 235-60-0 | 48.7 | 17.8 |
| 235-0-0 | 47.2 | 17.5 | 235-60-10 | 49.1 | 17.0 |
| 0-60-10 | 48.7 | 17.1 | — | — | — |

2.4 击穿特性

根据GB/T 29310,电气绝缘材料的击穿分析采用两参数威布尔分布密度函数表达式为

$$F(x) = 1 - \exp\left[-\left(\frac{x}{\alpha}\right)^\beta\right] \quad (4)$$

式中: $F(x)$ 为BOPP薄膜击穿的概率; x 为薄膜的击穿场强; α 为尺度参数,表示击穿概率为63.2%时的击穿场强; β 为形状参数,表示击穿场强的分散性情况。在室温下测试老化前后各BOPP试样的

击穿场强,两参数Weibull分布结果如图7及表3所示。随着电、热场的施加,薄膜击穿场强降低,单独施加电、热场老化时,薄膜击穿场强分别为546、586 kV/mm,在同时施加电-热场时薄膜击穿场强最低,达到533.9 kV/mm,相较于未老化薄膜击穿场强下降了17.3%。然而,随着机械应力场的施加,薄膜击穿场强有所提高,在235 kV/mm、60℃、10 N老化条件下薄膜击穿场强为539.8 kV/mm,提高了1.1%。对比相关文献,本文老化样品存在明显的击穿场强下降情况。经分析,一方面可能是由于本文膜料自身性能不够优异,另一方面测试手段的不同也会导致试验结论的差异。与球-板间隙击穿测试结构不同,本文所采用的柱-板击穿测试结构广泛应用于电容器产业,较大接触面积的测试电极更容易发现老化后薄膜存在的“电弱点”,导致老化后薄膜的击穿场强结果存在明显下降,这与文献[15]结论一致。

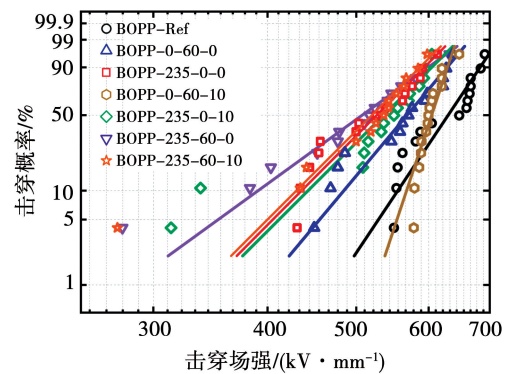


图7 BOPP薄膜的击穿场强

Fig. 7 Breakdown strength of BOPP films

表3 不同老化条件下BOPP薄膜Weibull参数

Table 3 Weibull parameters of BOPP films

| 名称 | 尺度参数 α | 形状参数 β |
|----------------|---------------|--------------|
| BOPP-Ref | 646.1 | 14.9 |
| BOPP-0-60-0 | 586.1 | 11.9 |
| BOPP-235-0-0 | 546.2 | 10.0 |
| BOPP-0-60-10 | 612.1 | 27.8 |
| BOPP-235-0-10 | 556.1 | 9.9 |
| BOPP-235-60-0 | 533.9 | 7.2 |
| BOPP-235-60-10 | 539.8 | 9.9 |

2.5 介电特性

作为广泛应用的电容器介质材料,BOPP薄膜的介电特性对电力电容器的储能特性有显著影响。

本文开展了不同老化条件下 BOPP 薄膜的介电常数和介电损耗测试,测试结果分别如图 8、图 9 所示。可以看出,未老化 BOPP 试样介电常数近似保持为稳定值,而老化后试样介电常数均表现出随频率增加而下降的趋势。同时,随着热场、应力场的施加,老化 BOPP 试样介电常数下降明显,电场作用则相反。1 Hz 时热-力场同时作用下老化试样的介电常数相较于未老化试样下降了 0.13,进一步施加电场后老化试样的介电常数有所提高,增加了 0.05。分析认为,施加电场后,PP 分子链断裂生成极性片段/基团(例如 $-\text{CH}_2$ 和 $-\text{CH}_3$),这些极性片段/基团增强了离子极化和转向极化效应,使得薄膜介电常数有所提高。灰分的引入使得在热老化过程中聚丙烯薄膜发生氧化裂解反应,此反应过程往往伴随着 PP 主链和侧基的断裂,并生成一些低分子化合物和气体,导致单位体积分子数的下降,致使相对介电常数减小^[16-17]。而随着机械应力场的施加,分子链排列有序,分子链间距减小,分子间作用力增强,降低了电子极化的强度,进而导致介电常数下降。进一步分析可知,聚丙烯作为一种典型的非极性聚合物,主要的极化行为电子位移极化,由于电子位移极化强度与频率无关,因此未老化 BOPP 试样介电常数近似保持为稳定值,而老化后试样因分子链断裂等行为,引入了离子极化和转向极化,并且形成的极性片段/基团难以与电磁场变化同步,由此表现出随着频率的增加,老化后的薄膜介电常数逐渐下降。

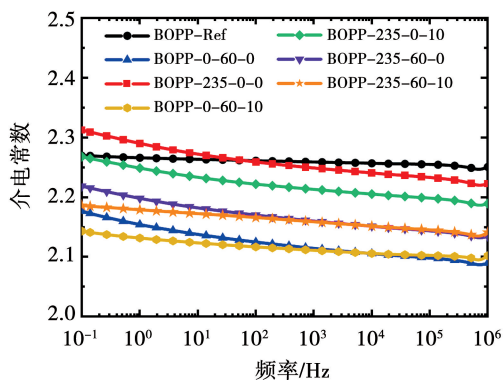


图 8 BOPP 薄膜的介电常数曲线
Fig. 8 Permittivity curves of BOPP films

随着测试频率的提高,样品介电损耗呈现先降低后上升的趋势。由于聚丙烯介电损耗形式主要为电导损耗,在老化过程中聚丙烯分子链断裂形成的大量小分子基团参与极化,并且在高温老化过程中

分子链动能、势能显著增强,无序性提高,使得聚丙烯损耗增大,因此表现出随着样品长时间老化,介电损耗均显著提高,其中,在 1 Hz 条件下,介电损耗从未老化样品的 2.2×10^{-3} 增加至 6.4×10^{-3} ,提高了近 200%。此外,不同老化条件下样品介电损耗仅在高频下存在显著差距,中低频较为接近。

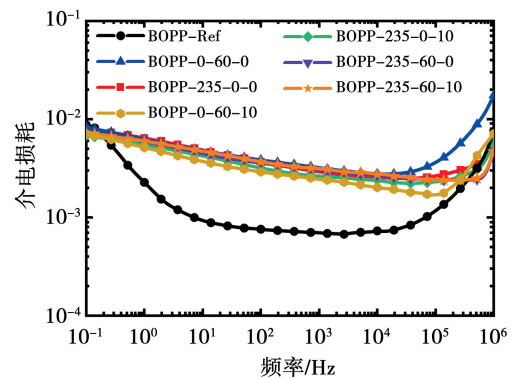


图 9 BOPP 薄膜的介电损耗曲线
Fig. 9 Dielectric loss curves of BOPP films

2.6 电导率特性

各 BOPP 样品电导率与频率的关系如图 10 所示。薄膜的电导率与频率呈现正相关,相较于未老化样品,老化后薄膜电导率均显著提高,在 1 Hz 条件下电导率从未老化样品的 2.87×10^{-15} S/m 提高至电-热场同时作用下的 7.92×10^{-15} S/m,增加了近 180%。

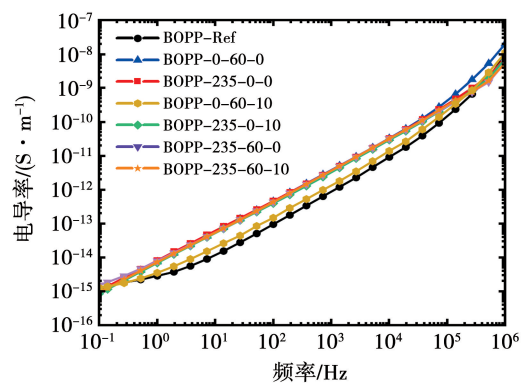


图 10 BOPP 试样的电导率曲线
Fig. 10 Conductivity curves of BOPP samples

经分析,老化后样品内部灰分裂解生成的小分子化合物,提高了样品体积电导率,引起电导损耗相应地增大。此外,施加应力场后,老化样品的电导率略有下降,电导率从 235 kV/mm、0 °C、0 N 老化条件下的 8.18×10^{-15} S/m 降低至 235 kV/mm、0 °C、

10 N 老化条件下的 6.88×10^{-15} S/m, 降低了 15.8%, 可知应力场促进聚丙烯分子链在晶格中的排列, 抑制了电荷迁移, 降低了 BOPP 薄膜的电导率。

3 讨论

现有研究表明, BOPP 薄膜中存在“电弱点”, 这些弱点来自于薄膜在生产制备及老化过程中引入的杂质、缺陷等。相比于结构紧凑的区域, 电弱点区域内的电子更易传输, 更易得到足够的能量发生击穿。聚丙烯中陷阱可分为物理陷阱、化学陷阱。其中, 物理陷阱能级较浅, 主要由聚合物内部分子链的弯曲、折叠和局部排列引起。化学陷阱则是由分子链断链, 生产过程中引入的添加剂、杂质及副产物等引起, 其陷阱能级较深^[18]。从电弱点与陷阱定义可知, 两者高度相似, 因此本文将从陷阱角度分析老化物理场对薄膜性能的影响机制。

本文通过表面电位衰减测试获取薄膜陷阱性能, 分析不同老化条件对薄膜的作用规律, 获得的表面电位衰减曲线如图 11 所示。

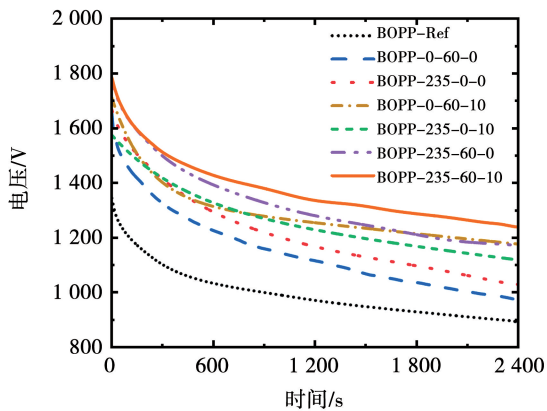


图 11 BOPP 薄膜的表面电位衰减曲线

Fig. 11 Surface potential decay curve of BOPP films

样品陷阱能级 E_t 和陷阱密度 $N(E_t)$ 计算方法如下:

$$E_t = k_B T \ln(v_{ATE} t); \quad (5)$$

$$N(E_t) = \frac{4\varepsilon_0\varepsilon_r}{eL^2k_B T} \left| t \frac{d\varphi}{dt} \right|. \quad (6)$$

式中: k_B 为玻耳兹曼常数; T 为绝对温度; v_{ATE} 为逃逸频率; ε_0 为真空介电常数; ε_r 为相对介电常数; e 为电子电荷; L 为试样厚度; φ 为试样表面电位^[19]。由此计算得到试样的陷阱能级和陷阱密度如图 12 及表 4 所示。

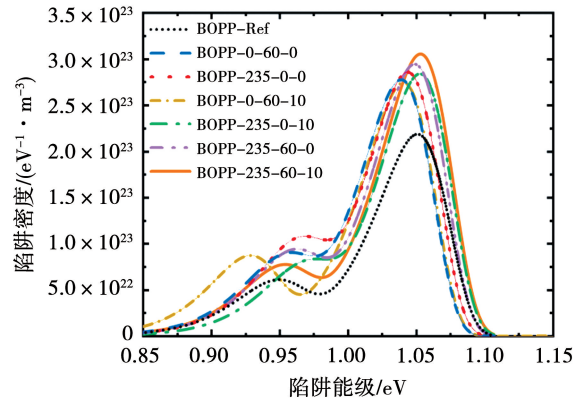


图 12 BOPP 薄膜的陷阱分布曲线

Fig. 12 Trap distribution curves of BOPP films

表 4 不同老化条件下 BOPP 薄膜陷阱参数

Table 4 Trap parameters of BOPP films

| 样品编号 | 浅陷阱 深度/eV | 浅陷阱密度/ ($eV^{-1} \cdot m^{-3}$) | 深陷阱 深度/eV | 深陷阱密度/ ($eV^{-1} \cdot m^{-3}$) |
|-----------|--------------|--------------------------------------|--------------|--------------------------------------|
| Ref | 0.948 | 6.08×10^{22} | 1.051 | 2.19×10^{23} |
| 0-60-0 | 0.957 | 9.00×10^{22} | 1.037 | 2.76×10^{23} |
| 235-0-0 | 0.969 | 10.8×10^{22} | 1.043 | 2.86×10^{23} |
| 0-60-10 | 0.928 | 8.74×10^{22} | 1.041 | 2.75×10^{23} |
| 235-0-10 | 0.975 | 8.41×10^{22} | 1.053 | 2.84×10^{23} |
| 235-60-0 | 0.963 | 9.42×10^{22} | 1.049 | 2.94×10^{23} |
| 235-60-10 | 0.953 | 7.69×10^{22} | 1.053 | 3.05×10^{23} |

可以看出, 施加电、热场后老化样品陷阱深度变化较小, 而陷阱密度显著提高; 施加应力场后, 样品的深陷阱密度变化不大, 浅陷阱密度有所降低。在同时施加电、热、力场后, 样品的浅陷阱能级和密度分别达到 0.953 eV 和 $7.69 \times 10^{23} eV^{-1} \cdot m^{-3}$, 深陷阱密度达到 $3.05 \times 10^{23} eV^{-1} \cdot m^{-3}$, 相比于未老化试样, 深陷阱密度提高了 40%, 浅陷阱密度提高了 26%。相较于原始样品(聚集态如图 13(a)所示), 老化后样品深、浅陷阱密度均显著提升, 即引入了大量的“电弱点”, 引起老化薄膜的击穿场强显著下降。

对于半结晶聚合物的电老化过程中, 电子和空穴复合或入陷的行为致使该载流子从高能态转变为低能态, 剩余能量则会通过辐射等方式传递至另一个电子, 导致其成为热电子^[20]。随后该热电子与 PP 分子链发生相互作用, 在此过程中存在分子链折叠及断裂等现象, 削弱了分子间的相互作用力, 提高了无定形区分子链无序性, 促进分子位移并扩大了

自由体积(聚集态如图 13(b)所示),使得深、浅陷阱密度均明显提高,并进一步增加了电子被俘获概率,加速老化进程。电场作用下自由移动的载流子获得能量,撞击分子链,此能量随着无定形区自由体积的增加而逐渐提高,由自由体积理论可知电击穿与最长自由程有关,当电荷能量达到一定水平后,就会发生分子链断裂乃至雪崩击穿^[21]。

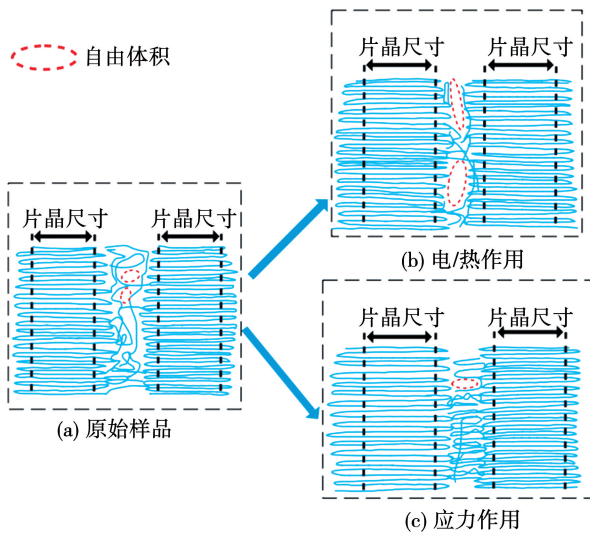


图 13 老化前后薄膜聚集态结构示意图

Fig. 13 Dielectric loss curves of BOPP samples

在热老化过程中,一方面高温作用为 PP 分子链提供动能和势能,促进分子链热运动,导致样品内部熵增,无序性增加^[4],引起聚丙烯薄膜内部重结晶,在此过程中晶区缺陷晶体逐渐完善、非晶区分子链段发生重排,表现为在微观层面上 BOPP 薄膜片晶尺寸增大,在宏观层面上结晶度升高,引入了更多的浅陷阱。另一方面,高温会刺激聚合物发生化学反应,提供聚丙烯薄膜内部惰化反应所需的活化能,降低灰分等杂质的反应屏障,在此过程中杂质和低分子量物质从老化薄膜中的大块材料中被排斥,生成小分子化合物和气体,致使非晶区密度降低,同时,老化过程中发生重结晶引起非晶区密度进一步降低,进一步引起自由体积增大(聚集态如图 13(b)所示),并引入了深陷阱,提高了在迁移过程中载流子得到能量以及撞击、断裂分子链的概率,更易发生击穿。

通常来说,结晶区内 PP 分子链排列规整,而在无定形区中分子链排列混乱无序,导致介电性能有所下降。在施加 10 N 机械应力时,BOPP 薄膜仍处

于弹性形变状态,分子链主要是取向排列,应力使得蜷缩的分子链沿拉伸方向横向伸展,分子链从无序状态趋向于排列有序(聚集态如图 13(c)所示),分子链活动能力减弱,分子间的作用力以及分子链的热稳定性增强,从而导致浅陷阱密度减小,减少高热量的热电子数量,进而提升了绝缘性能^[22]。

以未老化薄膜击穿电压作为基准,计算得到不同老化条件下试样击穿电压下降幅度依次为 9.2%、15.5%、5.3%、13.9%、17.4%、16.5%。根据肖特基理论分析可知,在电-热同时作用下,一方面高温加剧了电子注入,更多的载流子从电极注入至薄膜中,高能电子对薄膜的破坏作用增强,另一方面电场作用为电子撞击起到引导作用,减少了单独热作用下的电子撞击的分散性,使得电-热耦合呈现出协同作用,使得电-热场同时施加时击穿电压下降幅度大于电、热场单独施加^[23],最高提高了 8.2%。根据表 2 可以发现,相较于仅施加电场条件,施加电-力场下击穿电压提高了 1.8%;相较于仅施加热场,施加热-力场下击穿电压提高了 4.4%,然而相较于施加电-热场,施加电-热-力场下击穿电压仅提高了 1.1%,这表明在同时施加电-热-力场之后,机械应力对绝缘性能的增益效果有所降低,这是由于施加应力场后卷曲的分子链被拉伸,一方面应力场作用使得分子链活动能力减弱,有助于提高击穿场强,另一方面高温、强电场联合作用使得拉伸后的分子链更容易发生断裂,加剧裂解反应的发生,表现出与力场相反的效果^[24]。综上所述,在典型工况条件下,电场与热场之间呈现出协同作用,与应力场呈相抵效应。

4 结论

本文建立了多物理场老化实验平台,研究了 5.8 μm 厚度 BOPP 薄膜在 235 kV/mm、60 $^{\circ}\text{C}$ 、10 N 条件下老化处理 168 h 的表面形貌、红外光谱、结晶特性、介电特性、电导特性、较大面积直流击穿和陷阱性能变化,得到了多物理场老化对 BOPP 薄膜绝缘性能影响规律,结论如下:

1) 在不同的外施物理场条件下,BOPP 薄膜未发生特征峰的新增,薄膜表面均存在明显的晶环结构,且表面晶环分布密度保持在 45~48 个/毫米²范围。随着多物理场的施加,薄膜结晶度有所提高,结晶度从未老化试样的 46.4% 提高至电-热-力共

同作用下的49.1%。

2) 老化后的BOPP薄膜击穿场强降低,电-热场共同作用时下降幅度达到最大,可达17.3%,施加机械应力场后击穿场强略有提升。电、热场作用提高了薄膜的介电损耗、电导率及陷阱密度,机械应力场作用与之相反,在1 Hz条件下,相较于未老化薄膜,电-热场共同作用时的薄膜电导率、介电损耗、浅陷阱密度、深陷阱密度分别提高了179%、108%、53.6%、34.2%。此外,老化薄膜介电常数与热场、机械应力场呈负相关,而与电场作用呈正相关。

3) 薄膜的聚集态结构及陷阱性能共同制约着绝缘性能,表面形貌、柱-板结构击穿性能和陷阱性能测试结果表明老化过程中薄膜“电弱点”等缺陷的密度和尺寸均得到提高,导致击穿场强下降。在典型工况条件下,电场与热场之间呈现出协同作用,显著降低了薄膜的绝缘性能,与应力场作用相互矛盾,并且随着电、热、力多物理场的依次施加,BOPP薄膜绝缘性能劣化趋近于饱和。研究结果将为粒料性能优化、薄膜制备工艺改进提供基础数据和理论参考,在国产干式直流电容器可靠性提升方面具有工程意义。

结 语

感谢浙江大学电气工程学院高电压实验室对本文提供的帮助和支持,并祝贺浙江大学电气工程学院高电压实验室创建70周年!

参 考 文 献:

- [1] 周孝信,陈树勇,鲁宗相. 电网和电网技术发展的回顾与展望——试论三代电网[J]. 中国电机工程学报, 2013, 33(22): 1.
ZHOU Xiaoxin, CHEN Shuyong, LU Zongxiang. Review and prospect for power system development and related technologies: a concept of three-generation power systems[J]. Proceedings of the CSEE, 2013, 33(22): 1.
- [2] 李海涛,梁晓宇,赵博,等. 超导储能连续脉冲电源 ICCOS 模块参数分析[J]. 电机与控制学报, 2023, 27(12): 137.
LI Haitao, LIANG Xiaoyu, ZHAO Bo, et al. Parameters analysis of ICCOS module for superconducting inductive repetitive pulsed power supplies[J]. Electric Machines and Control, 2023, 27(12): 137.
- [3] 程璐,李志元,王镜然,等. 高压直流电场与谐波耦合作用下金属化膜电容器失效研究[J]. 中国电机工程学报, 2023, 43(22): 8955.
CHENG Lu, LI Zhiyuan, WANG Jingran, et al. Mechanism study on the failure of metalized film capacitor under HVDC field superimposed harmonics[J]. Proceedings of the CSEE, 2023, 43(22): 8955.
- [4] 叶润峰,裴家耀,郑明胜,等. 高介电聚丙烯基纳米复合薄膜介电及储能性能抗老化特性[J]. 电工技术学报, 2020, 35(16): 3529.
YE Runfeng, PEI Jiayao, ZHENG Mingsheng, et al. Antiaging characteristics of dielectric and energy storage of high dielectric polypropylene based nanocomposite films[J]. Transactions of China Electrotechnical Society, 2020, 35(16): 3529.
- [5] HE Y S, WANG F P, DU G Q, et al. Revisiting the thermal ageing on the metallised polypropylene film capacitor: from device to dielectric film[J]. High Voltage, 2023, 8(2): 305.
- [6] ZHANG Y X, ZHANG J R, LIU Y H, et al. Research insight into the change of aggregation structure of BOPP films and its influence on electrical properties under accelerated thermal aging[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2024, 141(43): 16.
- [7] 彭倩,吴广宁,张星海,等. 机械应力对聚丙烯薄膜局部放电性能的影响[J]. 高电压技术, 2008, 34(6): 1261.
PENG Qian, WU Guangning, ZHANG Xinghai, et al. The effect of mechanical stress on the partial discharge performance of polypropylene film [J]. High Voltage Engineering, 2008, 34(6): 1261.
- [8] 杜伯学,冉昭玉,刘浩梁,等. 干式直流电容器聚丙烯薄膜绝缘性能及其改进方法研究进展[J]. 电工技术学报, 2023, 38(5): 1363.
DU Boxue, RAN Zhaoyu, LIU Haoliang, et al. Research progress of dielectric properties and improvement methods of polypropylene film for dry-type capacitor[J]. Transactions of China Electrotechnical Society, 2023, 38(5): 1363.
- [9] 尹婷,王子建,侯智剑,等. 环境温度及施加电压对自愈式电力电容器温升和温度场分布的影响[J]. 科学技术与工程, 2016, 16(1): 193.
YIN Ting, WANG Zijian, HOU Zhijian, et al. Effects of ambient-temperature and applied voltage on temperature rise and temperature field distribution of self-healing power capacitor[J]. Science Technology and Engineering, 2016, 16(1): 193.
- [10] 李化,陈麒任,李浩原,等. 交流高压金属化膜电容器温升特性和优化设计[J]. 高压电器, 2018, 54(1): 1.
LI Hua, CHEN Qiren, LI Haoyuan, et al. Temperature rise characteristics and optimal design of AC high voltage metalized film capacitors [J]. High Voltage Electrical Apparatus, 2018, 54(1): 1.
- [11] 刘尚书,吴致远,全殿杰,等. 多物理场作用下的金属化膜自愈特性试验[J]. 高电压技术, 2024, 50(12): 5424.
LIU Shangshu, WU Zhiyuan, TONG Dianjie, et al. Experimental of the self-healing properties of metallized films under multiple

- physical fields[J]. *High Voltage Engineering*, 2024, 50(12): 5424.
- [12] 全国绝缘材料标准化技术委员会. 电气绝缘用薄膜第 2 部分: 试验方法; GB/T 13542.2-2009[S]. 北京: 中国标准出版社, 2009.
- [13] 刘宏博, 程璐, 徐哲, 等. 热老化对电容器用聚丙烯薄膜结构及电学性能的影响[J]. *绝缘材料*, 2023, 56(2): 96.
LIU Hongbo, CHENG Lu, XU Zhe, et al. Influence of thermal ageing on structure and electrical properties of polypropylene film for capacitors[J]. *Insulating Materials*, 2023, 56(2): 96.
- [14] 张传升, 章程, 任成燕, 等. 聚丙烯基薄膜储能的影响机制及优化策略研究进展[J]. *电工技术学报*, 2024, 39(7): 2193.
ZHANG Chuansheng, ZHANG Cheng, REN Chengyan, et al. Research progress on influence mechanisms and optimization strategies for energy storage in polypropylene-based films[J]. *Transactions of China Electrotechnical Society*, 2024, 39(7): 2193.
- [15] RITAMÄKI M, RYTÖLUOTO I, LAHTI K, et al. Large-area approach to evaluate DC electro-thermal ageing behavior of BOPP thin films for capacitor insulation systems[J]. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, 2017, 24(2): 826.
- [16] 冉昭玉, 刘雨杭, 孟礼, 等. 换流阀高压直流电容聚丙烯材料选型关键参数与方法[J]. *高电压技术*, 2024, 50(6): 2354.
RAN Zhaoyu, LIU Yuhang, MENG Li, et al. Key parameters and methods of polypropylene material selection for HVDC capacitors in converter valves[J]. *High Voltage Engineering*, 2024, 50(6): 2354.
- [17] 冯宇, 何梓源, 杨智捷, 等. 高能电子辐照对双向拉伸聚丙烯薄膜的微观结构及介电性能影响[J]. *中国电机工程学报*, 2022, 42(22): 8405.
FENG Yu, HE Ziyuan, YANG Zhijie, et al. Effect of high-energy electron irradiation on the microstructure and dielectric properties of biaxially oriented polypropylene films[J]. *Proceedings of the CSEE*, 2022, 42(22): 8405.
- [18] 张源朔, 闵道敏, 高梓巍, 等. 聚丙烯纳米复合电介质的陷阱分布特性与储能性能提升研究[J]. *电气技术*, 2023, 24(9): 11.
ZHANG Yuanshuo, MIN Daomin, GAO Ziwei, et al. Study on trap distribution characteristics and energy storage performance improvement of polypropylene nanocomposites[J]. *Electrical Engineering*, 2023, 24(9): 11.
- [19] DISSADO L A, MAZZANTI G, MONTANARI G C. The role of trapped space charges in the electrical aging of insulating materials[J]. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, 1997, 4(5): 496.
- [20] ZHOU L R, WU G N, GAO B, et al. Study on charge transport mechanism and space charge characteristics of polyimide films[J]. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, 2009, 16(4): 1143.
- [21] 张云霄, 张佳瑞, 蔡英健, 等. 多物理场下薄膜电容器用聚丙烯材料劣化及诊断方法研究进展[J]. *电工技术学报*, 2025, 40(15): 4905.
ZHANG Yunxiao, ZHANG Jiarui, CAI Yingjian, et al. Research progress on degradation and diagnostic methods of polypropylene materials for film capacitors under multiple physical fields[J]. *Transactions of China Electrotechnical Society*, 2025, 40(15): 4905.
- [22] 邢照亮, 杜潇丹, 杜伯学, 等. 微观结构及拉伸倍率对电容器聚丙烯薄膜介电性能的影响[J]. *高电压技术*, 2024, 50(6): 2344.
XING Zhaoliang, DU Xiaodan, DU Boxue, et al. Effect of micro-structure and stretching ratio on dielectric properties of polypropylene films for capacitors[J]. *High Voltage Engineering*, 2024, 50(6): 2344.
- [23] 司剑, 文韬, 赵毅, 等. 高频方波电场-温度场作用下环氧树脂介电特性劣化协同效应[J]. *高电压技术*, 2024, 50(9): 4007.
SI Jian, WEN Tao, ZHAO Yi, et al. Synergistic effect of epoxy resin dielectric properties deterioration under the action of high-frequency square wave electric field-temperature field[J]. *High Voltage Engineering*, 2024, 50(9): 4007.
- [24] 周远翔, 张征辉, 张云霄, 等. 热-力联合老化对硅橡胶交联网络及力学和耐电特性的影响[J]. *电工技术学报*, 2022, 37(17): 4474.
ZHOU Yuanxiang, ZHANG Zhenghui, ZHANG Yunxiao, et al. The effect of combined thermal-mechanical aging on the cross-linking network and mechanical and electrical properties of silicone rubber[J]. *Transactions of China Electrotechnical Society*, 2022, 37(17): 4474.

(编辑:刘琳琳)