

电气绝缘材料科学与工程

ELECTRICAL INSULATING MATERIAL SCIENCE
AND ENGINEERING

巫松桢 谢大荣 陈寿田 俞秉莉 编

西安交通大学出版社

前 言

电气设备需要各种绝缘材料。以电力设备而言,每增加 1MW 发电设备,约需有机或高分子复合绝缘材料 7t。近年来每年新增发电设备装置约 1 200MW,约需绝缘材料 80 000t。若计入电瓷材料则数量更大。

绝缘材料的重要性,主要不在于其用量多少,而在于它对于电气设备的发展与革新有着十分重要的意义。例如电机绝缘,若使用耐热的绝缘材料,使电机温升的允许值提高 20℃,则相同尺寸的电机的功率可提高 13%~15%,若使用聚酰亚胺薄膜,可将牵引电机功率提高 15%~45%,煤矿电机功率提高 26%~36%;有些场合,电机绝缘还希望向 C 级绝缘发展。再如发电机电线棒,若以环氧粉云母绝缘取代沥青片云母绝缘后,不仅耐热等级提高了 25℃以上,而且电气性能更好,机械强度更高,还能替代我国比较缺乏且价格昂贵的片云母。近年来,六氟化硫气体绝缘的出现与应用研究,产生了六氟化硫气体变电站(GIS),它具有体积小、安全可靠、维护方便等一系列优点。有机合成绝缘子具有重量轻、滑闪距离长、防污秽能力强、机械强度高优点,不少场合正在取代传统的陶瓷线路绝缘子。此外,近年发展的塑料绝缘电缆、环氧浇注绝缘变压器已经取代了部分油纸绝缘的电缆和变压器,等等。由此可见,把一种性能更好的绝缘材料应用于电气设备,并成功地解决应用中出现的一系列工程问题,就往往意味着一种新型电气设备的诞生。

绝缘材料的重要性还在于,随着国民经济的发展和人民生活水平的提高,要求电气设备能在更复杂的环境中运行,只有研究复杂环境因素对绝缘材料的作用机理,开发在复杂环境中性能稳定的绝缘材料,才能制造出能在更严酷条件下运行的电气设备。

绝缘材料的重要性的第三方面,在于它是电气设备特别是电力设备能否可靠、持久、安全运行的关键因素。我国近年电力系统的统计表明,高压电力设备的事故中,绝缘故障占一半以上。我国输电线路的最高电压等级,60 年代末升到 330kV,70 年代末升到 500kV,今后还将进一步提高。实践证明,电压等级每提高一个台阶,电力设备绝缘系统都会暴露出一系列问题,例如 70 年代 330kV 系统的大容量发电机绝缘和线路绝缘子事故,80 年代 500kV 系统主变压器绝缘事故等,对全国都有很大影响。因此,可靠稳定的绝缘是电气设备可靠运行的基础。

正因为绝缘材料是发展电气设备的基础和先导,所以我们要学习、研究和发展绝缘材料科学和绝缘材料工程学。

“绝缘材料科学与工程”是材料科学的一个分支,“材料科学与工程”是介于物理、化学等基础科学与工程应用之间的一门科学。材料科学重点阐明材料的结构和组成及其与材料的性能或材料行为之间的关系;材料工程学则重点阐明怎样综合应用材料科学和实际经验知识来发展、改进材料,提高材料性能,以及研究材料应用过程中可能产生的各种工程问题。因此,材料科学与工程是材料微观、宏观结构与材料应用工程间的桥梁。“绝缘材料科学与工程”以绝缘材料为对象,是专门研究绝缘材料的结构(或成分)-性能-工艺-应用间关系的科学。由于内容涉及面广,因此,本教材只限于阐述基础内容。

材料性能是由材料的结构决定的。但是,材料的结构是指什么?人们往往以为只是指化学结构,或者以为只是指电子能带结构,其实这都是片面的。决定材料性能的结构有不同的层次,小的有原子、分子结构,大的有晶体结构或晶相结构、显微结构组织、复合材料结构组织等。材料的各种性能是由不同层次结构决定的。例如:绝缘材料的光电流主要与原子的电子层结构有关;材料的介电常数主要与分子的极性和极化特性有关;高分子材料经拉伸后提高了机械强度,主要与分子的二次结构和高次结构有关;玻璃纤维增强复合材料的电树枝化主要与复合材料结构组织有关等。所以不能认为材料的性能只是由某一种层次结构所决定的,因为仅仅一种结构层次产生不了材料的绚丽多彩的多样化性能。为了提高某一项性能,首先要分析决定该性能的主要结构因素,然后通过调整该结构因素,达到提高该性能的目的;否则,往往事倍功半。绝缘材料的结构及其转变是本教材上篇的重点。

材料的结构与材料制备或加工工艺有密切关系。若工艺不同,则材料的结构往往不同。例如交联聚乙烯电缆由挤出法生产,交联工艺有蒸汽交联法、氮气保护交联法和长模法等,挤出时有双层挤出、三层一次挤出等,制得产品的绝缘强度、局部放电起始电压都显著不同;再如制备高介电常数陶瓷电容器,按不同工艺路线制得的产品性能也不同。因此要全面掌握材料工艺与材料结构-性能关系,才能改善材料结构,提高材料性能;才能更恰当地应用材料,使绝缘材料能更好地在电气设备中发挥作用。绝缘材料工艺-结构-性能关系是本教材的又一重点。

绝缘材料和电介质两个术语常常相互通用。绝缘材料是电阻率很高的材料,它能把电位不同的两个导体从电气上以及从机械上隔离开来,这种材料通常具有一定的机械强度,因此一般为固体。电介质是指能在其中持久建立静电场并且在电场中能极化的物质。定义中,前者说明它要维持静电场,则必定能存在于电位不同的两个导体之间;后者说明电介质中有电场时,电介质中的电荷将响应电场运动,并且只允许作有限位移,即极化,极化是电介质的根本属性之一。电介质有固体、液体和气体之分。液体和气体电介质不能在机械上隔离两个导体,因此严格地说不属于绝缘材料,但是在工程上并不把电介质和绝缘材料如此严格区分开来。在学术上常用“电介质”,而在工程上往往用“绝缘材料”。

能限制电介质中电荷迁移的关键因素是电介质中的化学键。化学键中的共价键和离子键都有可能起束缚电荷的作用(具有长链共轭结构的共价键体系和在环境因素作用下不稳定的离子键体系,束缚电荷的能力都很差,应当除外),因此,以共价键(特别是碳碳键)和共价性离子键(特别是硅氧键)为基础的有机和无机化合物可以作为电介质骨架的基础。金属键不能束缚电荷,因此不能成为电介质的基础。

有机电介质是以共价键为基础的电介质,由于原子间通过共价键先形成分子,再构成电介质,因此又可称为分子型电介质,有气体、液体和固体电介质三类。固体电介质中最重要的一类是高分子电介质,按其产品或应用方式又可分为以下几类:绝缘漆、薄膜和粘带、电缆料等;低分子电介质中的液体电介质有矿物绝缘油、合成绝缘油等;气体电介质中除空气外,以六氟化硫(SF_6)应用最广(空气和 SF_6 气体属于分子电介质,并不属于有机电介质)。分子型材料中有些材料的绝缘电阻较低,例如石墨和炭黑可作为半导电材料,由于它在电气工程中往往有特殊应用,在分子结构和导电机理等方面与分子电介质有密切关系,因此也列入本教材中。

无机电介质是指以共价性离子键为基础的电介质,主要有电工陶瓷(制造绝缘子、套管及各种陶瓷零件),电工无机纤维,微晶玻璃,高温绝缘材料,此外,还有精细陶瓷材料(用于制造

高介陶瓷电容器、压敏电阻、PTC 等), 光纤材料等, 在高新技术中应用很广。

聚合物多相电介质是高分子共混物或以高分子电介质为基体与各种填入物(特别是各种粉状、纤维状或织物材料)构成的材料。工程中应用很广的高分子电介质包括橡皮及弹性材料、浸渍材料、层压材料、粉末涂料和浇注材料等, 都是聚合物多相电介质, 高分子电介质和多相电介质在电工绝缘中用量约占电工绝缘材料的 90%。

本书编者长期从事“电介质化学”、“电瓷物理化学”等有关绝缘材料课程的教学、绝缘材料的研究和开发工作, 因此对如何进行绝缘材料的理论教学和研究有比较深刻的体会。编者根据 211 工程绝缘重点学科建设的要求, 组织绝缘材料的基本理论和基本知识, 建立绝缘材料科学和工程体系, 突出绝缘材料的不同层次结构与性能的关系、工艺-结构-性能间的联系、老化和应用中其它理论问题, 把有机与无机电介质较自然地结合起来。书中还努力反映绝缘材料科学的最新发展成就和编者们的研究成果。为了帮助读者的学习, 每章都编写了习题。编写力求新意, 但限于水平, 甚感不足, 恳请读者指正。

本书共 10 章, 分上、下两篇。上篇即前面 5 章, 着重阐述基本概念和基础理论, 但也简单介绍一些与基础内容有联系的绝缘材料, 例如气体和液体电介质。第 1、2 章着重介绍绝缘材料的基本性能参数、主价键和次价键、晶体和非晶体的基本概念; 第 3、4 章分别介绍分子、高分子的化学结构和性能关系, 大分子的合成反应和改性反应; 第 5 章介绍绝缘材料老化的不同形式及其机理。下篇即后 5 章, 着重讨论固体绝缘材料(包括聚合物及其复合电介质、无机电介质, 它们构成了绝缘材料的主体)的工艺-结构-性能的关系, 同时也阐述一些有关的基础理论。此外, 还结合各章内容分别简要介绍了一些近代分析方法的原理及其应用, 以进一步扩展思路。

本书由巫松桢任主编, 负责构筑全书骨架、沟通各章节。编写组有陈寿田、谢大荣、俞秉莉。第 2 章和第 10 章由陈寿田编写, 第 3、第 4 章和附录由俞秉莉编写, 第 6、第 7 章和 9.4 节由谢大荣编写, 前言、第 1、第 5、第 8、第 9 章和 6.8 节由巫松桢编写。

本书在出版过程中, 老一辈绝缘专家刘其昶和张和康同志、西安交大何培芝、王世驹同志和李盛涛同志对本书提出了宝贵的意见, 编者在此表示深切谢意。

编者

交大百年校庆前夕搁笔

致 谢

本书的编写和出版得到国家自然科学基金和“中国 500 家最大电器机械及器材制造企业”之一的海南电缆厂(海南省文昌县)的资助,并得到深圳华秦电子元件厂、成都电缆厂、西安新兴绝缘材料厂、河北新华电缆厂、常州电缆厂、德阳电缆厂、苏州电瓷厂等厂的支持,对这些单位大力支持教育事业的行动,在此表示衷心感谢!

目 录

前言

上篇 基础篇

第1章 基本性能参数和键

1.1 电介质性能基本参数	(1)
1.1.1 介电性能	(1)
1.1.2 力学性能	(3)
1.1.3 热学性能	(4)
1.2 化学键	(5)
1.2.1 化学键的形成和特性	(5)
1.2.2 原子轨道的杂化	(8)
1.2.3 固体材料中的电子能带结构	(11)
1.3 分子间力、内聚能和溶解	(12)
1.3.1 氢键和范德华力	(13)
1.3.2 内聚能密度和溶度参数	(14)
1.3.3 分子间的作用和溶解	(16)
* 习题和思考题	(19)

第2章 晶体与非晶体

2.1 晶体的空间格子构造	(21)
2.1.1 空间点阵概念	(21)
2.1.2 14种布拉维格子	(23)
2.1.3 晶胞	(24)
2.2 晶向指数和晶面指数	(24)
2.2.1 晶向指数	(25)
2.2.2 晶面指数	(25)
2.2.3 X射线衍射法研究晶体结构	(26)
2.3 晶体结构	(26)
2.3.1 等径球的密堆积	(27)
2.3.2 常见离子晶体的结构	(28)
2.4 晶体结构缺陷	(32)
2.4.1 晶体的热缺陷	(32)
2.4.2 位错	(32)
2.4.3 形成固溶体时产生的缺陷	(33)

2.5 玻璃	(38)
2.5.1 玻璃的通性	(38)
2.5.2 玻璃的结构	(38)
2.5.3 玻璃的形成与析晶作用	(40)
* 习题和思考题	(41)

第3章 分子

3.1 分子轨道概念和分子中的效应	(42)
3.1.1 分子轨道概念	(42)
3.1.2 电子效应和空间效应	(42)
3.1.3 共价键的断裂和有机反应类型	(43)
3.1.4 酸碱概念	(43)
3.2 烃类	(44)
3.2.1 烷烃	(44)
3.2.2 烯烃	(47)
3.2.3 共轭二烯烃	(49)
3.2.4 脂环烃	(51)
3.2.5 芳香烃	(52)
3.3 烃类衍生物	(54)
3.3.1 卤代烃	(54)
3.3.2 醇、酚、醚和过氧化物	(56)
3.3.3 醛和酮	(58)
3.3.4 胺、腈、异氰酸酯和偶氮化合物	(58)
3.4 羧酸和羧酸衍生物	(60)
3.4.1 羧酸	(60)
3.4.2 羧酸衍生物	(62)
3.5 有机硅化合物	(63)
3.5.1 有机硅化学	(63)
3.5.2 聚有机硅氧烷	(64)
3.6 紫外线光谱、红外光谱和核磁共振	(65)
3.6.1 紫外光谱(UV)	(66)
3.6.2 红外光谱(IR)	(67)
3.6.3 核磁共振(NMR)	(70)
3.7 气体和液体电介质	(72)
3.7.1 气体电介质	(72)
3.7.2 液体电介质	(73)
3.8 气相色谱和高压液相色谱	(75)
3.8.1 气相色谱(GC)	(75)
3.8.2 高压液相色谱(HPLC)	(77)

3.8.3 凝胶渗透色谱(GPC).....	(77)
3.8.4 色谱法应用举例.....	(78)
* 习题和思考题	(79)

第4章 高分子

4.1 高分子的基本特征.....	(82)
4.1.1 关于高分子的定义.....	(82)
4.1.2 合成聚合物的分类和命名.....	(83)
4.1.3 聚合物的相对分子质量及其分布.....	(86)
4.1.4 高分子链的化学结构.....	(87)
4.2 加成聚合反应及常用加聚物绝缘材料.....	(90)
4.2.1 游离基聚合反应.....	(90)
4.2.2 离子型聚合反应.....	(93)
4.2.3 共聚合反应.....	(99)
4.2.4 常用的加成聚合物绝缘材料	(101)
4.3 缩合聚合反应和常用缩聚物绝缘材料	(103)
4.3.1 缩聚反应的一般特征	(103)
4.3.2 线型缩聚反应	(106)
4.3.3 体型缩聚反应	(109)
4.3.4 常用的线型缩聚物绝缘材料	(111)
4.3.5 常用的体型缩聚物绝缘材料	(114)
4.4 聚合反应的实施方法	(117)
4.4.1 加聚反应的实施方法	(117)
4.4.2 缩聚反应的实施方法	(119)
4.5 高分子化学变化与高分子改性	(119)
4.5.1 聚合度相似的化学变化	(119)
4.5.2 聚合度变大的化学变化	(121)
4.5.3 聚合度变小的化学变化	(123)
4.6 高分子的辐照改性、嵌段与接枝共聚合.....	(124)
4.6.1 辐照交联	(124)
4.6.2 嵌段和接枝共聚合	(125)
4.7 液晶	(127)
4.7.1 液晶的结构	(127)
4.7.2 液晶的应用	(128)
* 习题和思考题.....	(128)

第5章 电介质的老化

5.1 老化及其类型	(131)
5.1.1 老化的含义和老化检测	(131)

5.1.2 老化的类型	(132)
5.2 热老化	(133)
5.2.1 热老化机理	(133)
5.2.2 热氧化老化	(134)
5.2.3 热脆化和氧化脆化	(137)
5.2.4 绝缘材料耐热指数概念	(137)
5.3 大气老化	(138)
5.3.1 光氧化老化	(138)
5.3.2 臭氧老化	(141)
5.3.3 化学老化	(142)
5.4 热老化和大气老化的防止	(143)
5.4.1 抗氧添加剂	(144)
5.4.2 抗臭氧添加剂	(145)
5.4.3 紫外线稳定剂	(145)
5.4.4 热稳定剂	(147)
5.5 绝缘材料的电老化	(147)
5.5.1 局部放电(电晕放电)老化	(148)
5.5.2 电弧放电老化和电痕化老化	(151)
5.5.3 树枝化老化	(154)
5.5.4 电化学腐蚀	(155)
5.6 特殊环境中的老化简介	(156)
5.6.1 高能辐照老化	(156)
5.6.2 微生物老化	(156)
5.6.3 绝缘材料的疲劳	(156)
* 习题和思考题	(157)

下篇 固体绝缘材料工艺-结构-性能

第6章 聚合物的聚集态和大分子运动

6.1 高分子链的柔性和远程结构	(158)
6.1.1 小分子的内旋转	(158)
6.1.2 大分子链的柔性	(159)
6.1.3 影响高分子链柔性的因素	(160)
6.1.4 高分子链柔性和末端距	(162)
6.2 聚合物的聚集态结构	(164)
6.2.1 聚合物晶体结构概念与结晶形态	(164)
6.2.2 聚合物的结构模型	(170)
6.3 聚合物的结晶过程	(172)
6.3.1 高分子结构与结晶能力	(172)

6.3.2	聚合物结晶过程的动力学分析	(174)
6.3.3	聚合物结晶过程的研究方法	(175)
6.3.4	热分析及其应用	(176)
6.3.5	结晶过程的温度依赖性	(177)
6.3.6	影响结晶过程的其它因素	(180)
6.3.7	影响聚合物熔点的因素	(183)
6.4	结晶度及其对聚合物性能的影响	(186)
6.4.1	结晶度概念及其测定方法	(186)
6.4.2	结晶度大小对聚合物性能的影响	(188)
6.5	聚合物的分子运动及力学状态	(190)
6.5.1	高分子热运动的主要特点	(190)
6.5.2	聚合物的热转变与力学状态	(190)
6.5.3	聚合物的玻璃化转变	(191)
6.5.4	聚合物的粘流态转变	(197)
6.6	聚合物的高弹性	(200)
6.6.1	高弹性和热力学分析	(200)
6.6.2	交联橡胶的状态方程	(202)
6.6.3	聚合物结构对高弹性的影响	(203)
6.7	聚合物的粘弹性(力学松弛)	(204)
6.7.1	静态粘弹性	(205)
6.7.2	动态粘弹性	(208)
6.7.3	粘弹性模型	(201)
6.8	聚合物的介电松弛特性	(211)
6.8.1	聚合物介电谱	(211)
6.8.2	聚合物的多重结构与电导	(214)
*	习题和思考题	(215)

第7章 聚合物加工工艺与性能

7.1	聚合物加工方法概述	(218)
7.1.1	热塑性聚合物熔体的加工	(218)
7.1.2	热固性聚合物熔体的加工	(220)
7.1.3	高弹态聚合物的加工	(221)
7.1.4	溶解、悬浮和浇铸工艺	(221)
7.2	制备工艺对聚合物结构、性能的影响	(222)
7.2.1	聚合物的加工性	(222)
7.2.2	加工方法的影响	(223)
7.2.3	热处理对聚合物性能的影响	(224)
7.3	聚合物熔体的流变性	(227)
7.3.1	流体的基本流变性	(227)

7.3.2	聚合物熔体的流变特性	(229)
7.3.3	测定聚合物熔体粘度的方法	(230)
7.3.4	影响聚合物熔体粘度的因素	(232)
7.3.5	聚合物熔体的弹性效应	(235)
7.4	聚合物的增塑作用	(238)
7.4.1	增塑理论	(238)
7.4.2	对增塑剂的基本要求	(239)
7.4.3	增塑剂种类与用量对 PVC 电性的影响	(241)
7.5	聚合物的拉伸取向	(242)
7.5.1	聚合物的取向现象	(242)
7.5.2	聚合物的取向机理	(243)
7.5.3	取向度及测定方法	(244)
7.5.4	取向增强效应和弹性记忆效应应用	(245)
7.6	聚合物的力学性能	(247)
7.6.1	聚合物的应力-应变特性	(247)
7.6.2	聚合物的强度、脆性和韧性	(249)
7.6.3	聚合物结构对力学性能的影响	(254)
*	习题和思考题	(256)

第8章 多相体系和界面

8.1	多相体系的结构和分类	(258)
8.1.1	多相体系一般结构特征	(258)
8.1.2	聚合物多相体系分类	(258)
8.2	表面张力	(260)
8.2.1	表面张力、湿润和接触角	(260)
8.2.2	聚合物的表面张力	(262)
8.3	相溶、相容和界面层结构	(263)
8.3.1	相溶性和相容性	(263)
8.3.2	部分混溶聚合物的相界面层	(265)
8.4	相界面层的带电现象和偶联效应	(266)
8.4.1	电介质静电现象	(266)
8.4.2	固-液相界面的电偶层和动电现象	(267)
8.4.3	偶联剂和界面偶联作用	(268)
8.5	聚合物多相体系的收缩和内应力	(270)
8.5.1	聚合物的收缩	(271)
8.5.2	内应力的产生和消除	(271)
*	习题和思考题	(274)

第9章 聚合物多相电介质

9.1 聚合物共混	(275)
9.1.1 聚合物共混物的制备方法与结构形态	(275)
9.1.2 橡胶增韧塑料	(276)
9.1.3 热塑弹性体(TPE)	(278)
9.2 绝缘纸和织物的浸胶和浸油	(279)
9.2.1 绝缘纸	(279)
9.2.2 电介质的吸湿性	(280)
9.2.3 渗透性	(283)
9.2.4 浸渍工艺及其对复合材料结构的影响	(285)
9.3 聚合物多相体系的力学强度	(288)
9.3.1 胶粘性	(288)
9.3.2 微粒填充聚合物多相体系的力学性能	(291)
9.3.3 纤维填充聚合物多相体系的力学性能	(293)
9.4 聚合物及其多相体系的燃烧与阻燃	(295)
9.4.1 燃烧特性和燃烧机理	(295)
9.4.2 聚合物的阻燃	(300)
9.5 聚合物及其多相体系的绝缘特性和导电性	(304)
9.5.1 绝缘特性和 TSC 应用	(304)
9.5.2 导电性半导体性与渗滤理论	(310)
9.6 电气功能聚合物材料及其多相体系	(313)
9.6.1 基于特殊极化效应的功能材料	(313)
9.6.2 基于电阻变化特性的功能材料	(316)
9.6.3 能量或信息转换功能材料	(319)
* 习题和思考题	(320)

第10章 无机电介质

10.1 无机电介质及其显微结构	(322)
10.1.1 无机电介质的发展概况	(322)
10.1.2 陶瓷的组织结构及其对性能的影响	(322)
10.1.3 电子显微镜的应用	(325)
10.2 陶瓷粉体的物理性能及其制备	(326)
10.2.1 陶瓷粉体的基本物理性能	(326)
10.2.2 陶瓷粉体的制备	(329)
10.3 陶瓷的成型方法	(334)
10.3.1 瓷料的配合	(334)
10.3.2 瓷料的研磨混合	(334)
10.3.3 陶瓷的成型	(336)

10.4 陶瓷的烧结过程.....	(342)
10.4.1 烧结现象与传质机理.....	(342)
10.4.2 固相烧结.....	(343)
10.4.3 有液相参加的烧结.....	(348)
10.4.4 影响烧结的因素.....	(348)
10.5 精细陶瓷.....	(353)
10.5.1 装置陶瓷.....	(353)
10.5.2 高频电容器陶瓷.....	(353)
10.5.3 微波介质材料.....	(354)
10.5.4 铁电陶瓷.....	(356)
10.5.5 钛酸锶基高介陶瓷.....	(367)
10.5.6 独石陶瓷电容器(积层电容器).....	(368)
10.5.7 晶界层电容器.....	(369)
10.5.8 氧化锌压敏陶瓷.....	(370)
10.5.9 PTC 热敏电阻陶瓷	(373)
10.5.10 气敏和湿敏电阻	(374)
10.5.11 光导纤维	(374)
* 习题和思考题.....	(376)

附录： 常用英文缩写与名称

参考文献

上篇 基础篇

第 1 章 基本性能参数和键

1.1 电介质性能基本参数

电气设备设计人员必须了解所用绝缘材料的基本性能,作为选择与设计的依据。基本性能主要有电、机、热三方面,下面分别予以介绍。

1.1.1 介电性能

1. 极化

极化是电介质的根本属性,它可用一对电极间有电介质时的电容 C 与无电介质(真空)时的电容 C_0 的比值来表示:

$$\epsilon_r' = C/C_0 \quad (1-1)$$

ϵ_r' 称为相对介电常数。在电场中,电介质中被化学键所束缚的电荷(电子、正负离子)将沿电场或反电场方向作有限位移,分别出现电子极化和离子极化。极性分子或基团也会在电场作用力矩作用下转动,出现偶极极化。有机材料的特性是存在偶极极化。离子晶体的特征是存在离子极化。多相电介质中由于各相电场分布不均匀而产生与界面电荷积累有关的极化,称为界面极化。极化的出现,使电容器可以容纳更多的电荷,因而电容增大,即 $\epsilon_r' \geq 1$ 。

电子极化和弹性离子极化的建立速率极快,而偶极极化、界面极化和离子松弛极化的建立较慢,因此 ϵ_r' 与电场频率有关。在恒定电压下, $\epsilon_r' = \epsilon_s$, 当频率很高时 $\epsilon_r' = \epsilon_\infty$ 。显然 $\epsilon_s > \epsilon_\infty$ 。因此, $\Delta\epsilon_r' = \epsilon_s - \epsilon_\infty$ 可表示缓慢极化建立程度。

库仑定律中用的介电常数 ϵ 与 ϵ_r' 关系是: $\epsilon = \epsilon_0 \epsilon_r'$, ϵ_0 是空气介电常数 ($8.85 \times 10^{-12} \text{F/m}$), 工程电介质中最常用的是相对介电常数 ϵ_r' 。

2. 损耗

极化建立过程中,缓慢极化所对应的电荷位移或偶极子转动,在时间上往往滞后于电场。在交变电场中的电介质,这种缓慢极化将消耗电能,因此其介电响应应包括极化和损耗两个部分,通常用复介电常数来描述:

$$\epsilon_r' = \epsilon_r' - j\epsilon_r'' \quad (1-2)$$

交变电场中若电场变化是时间的正弦函数,则表示为

$$E = E_m e^{j\omega t}$$

由于存在缓慢极化,因此,与极化有关的静电位移也应与时间有关,在相位上滞后电场角度 δ , 即

$$D = D_m e^{j(\omega t - \delta)}$$

由于 $D = \epsilon_0 \epsilon_r E$, 因此

$$\epsilon_0 \epsilon_r = D/E = (D_m/E_m) e^{-j\delta} = (D_m/E_m) \cos\delta - j(D_m/E_m) \sin\delta$$

由式(1-2)可得:

$$\epsilon_0 \epsilon_r' = (D_m/E_m) \cos\delta \quad (1-3)$$

$$\epsilon_0 \epsilon_r'' = (D_m/E_m) \sin\delta \quad (1-4)$$

$$\tan\delta = \epsilon_r''/\epsilon_r' \quad (1-5)$$

$$\epsilon_r'' = \epsilon_r' \tan\delta \quad (1-6)$$

δ 称为损耗角, $\tan\delta$ 称为介质损耗率或损耗因数, ϵ_r'' 称为损耗指数。其意义还可从以下推导看出。在电场变化一周期内, 单位体积所消耗的能量为

$$\begin{aligned} W &= \oint E_i dD_i = \oint E_m \sin(\omega t) d[D_m \sin(\omega t - \delta)] = \pi E_m D_m \sin\delta \\ &= \pi \epsilon_0 E_m^2 \epsilon_r' \tan\delta \end{aligned} \quad (1-7)$$

代入式(1-5)得

$$W = \pi \epsilon_0 E_m^2 \epsilon_r'' \quad (1-8)$$

即 $\tan\delta$ 或 ϵ_r'' 与电介质在电场变化一周期内所消耗的能量成正比。

3. 绝缘电阻和绝缘强度

在直流电压作用下, 理想的电介质中不应有电流通过, 但实际电介质中总有泄漏电流通过, 该电流的大小反映了电介质的不完全程度。

(1) 绝缘电阻 施加的直流电压与流过的电流的比值, 单位为 Ω 。若该电流是从材料体积内部通过的, 则比值称为体积电阻 R_v ; 若是从表面流过的, 则称为表面电阻 R_s 。绝缘电阻与试样尺寸有关, 若电极面积为 A , 表面电极的宽度为 b , 两电极间距离为 d (图 1-1), 则

$$R_v = \rho_v \frac{d}{A} \quad (1-9)$$

$$R_s = \rho_s \frac{d}{b} \quad (1-10)$$

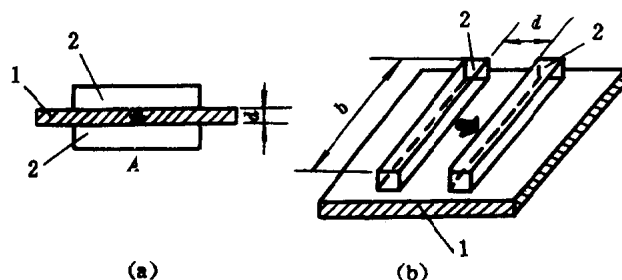


图 1-1 体积电阻和表面电阻测量示意图

1—绝缘材料; 2—电极

(a) 体积电流; (b) 表面电流

其中 ρ_v 为体积电阻率 ($\Omega \cdot m$), ρ_s 为表面电阻率 (Ω)。其倒数分别称为体积电导率 σ_v (S/m) 和表面电导率 σ_s (S)。绝缘体的体积电导率低于 10^{-7} S/m, 导体则大于 10^4 S/m, 半导体材料介于两者之间。

σ 与载流子的浓度 n 、所携带的电荷量 Q 及迁移率 μ 有关:

$$\sigma = nQ\mu \quad (1-11)$$

(2) 绝缘强度 使两个电极间的绝缘体丧失绝缘能力的最低电场强度, 称为击穿电场强度, 单位为 V/m, 本书常用 MV/m (即 kV/mm), 相应的电压称为击穿电压。如果电极是在绝缘体同侧表面上, 则丧失绝缘能力的最低电压值称为滑闪电压。

1.1.2 力学性能

1. 应变

材料的力学性能是指材料在外力作用下的力学响应,它包括形变(可逆或不可逆)、应力或各种形式的破坏。材料在外力作用下将在内部产生一种与外力相抗衡的平衡力,单位面积的平衡内力称为应力 σ_F 。材料的力学性能通常就用各种形式的应变(形变)和应力关系来表示。从材料力学知道,应变的基本类型只有三种,即简单拉伸应变、均匀压缩应变和简单切应变。

(1) 简单拉伸 设 L_0 为试样原长, L 为拉伸后长度,由 $(L-L_0)/L_0$ 所确定的应变 ϵ ,仅适用于应变较小的场合,但在工程上应用较广,称为习用应变(即相对伸长率);当应变较大时(聚合物材料经常有这种情况),截面相应缩小,则真应力为 F/A ,真应变为

$$\epsilon = \int_{L_0}^L \frac{dL}{L} = \ln \frac{L}{L_0} \quad (1-12)$$

式中 A_0 为试样原截面积, A 为拉伸后截面积, F 为拉伸力。应变还有一种表示法,即拉伸比 λ , $\lambda=L/L_0$,也用于大应变场合。

应力与应变关系通常服从虎克定律,即 $\sigma_F=E\epsilon$, E 是弹性模量(杨氏模量),即材料发生单位应变时的应力,表征材料抵抗变形能力的大小。模量的倒数称为柔量,即单位应力所对应的应变大小。

(2) 简单切变 若切变面面积为 A ,切变面间距离为 d ,切变面位移为 S ,剪切力为 F_s (图1-2),则切应力为 $\tau=F_s/A$,切应变为 $\epsilon_r=S/d$,且 $\tau=G\epsilon_r$, G 就是切变模量。

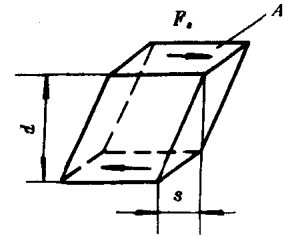


图1-2 切变

(3) 均匀压缩 若原体积为 V_0 ,压缩后体积变化为 ΔV ,压强为 p_c ,则体积应变为 $\Delta V/V_0$;且 $p_c=B\Delta V/V_0$, B 为体积弹性模量。

2. 模量

弹性模量 E 、切变模量 G 、体积弹性模量 B 三者之间有如下关系:

$$E = 2G(1 + \gamma) = 3B(1 - 2\gamma) \quad (1-13)$$

式中 γ 为泊松比,代表拉伸试验时材料横向收缩率与纵向伸长率的比值。若是理想不可压缩体,变形时体积不变,即 $\Delta V/V_0=0$ 。则 $B \rightarrow \infty$, $\gamma=0.5$, $E=3G$;若是一般材料,变形时有体积变化,拉伸时体膨胀,则 $\gamma=0.2 \sim 0.5$ (理论上 γ 为 $0 \sim 0.5$), $B=E/3 \sim \infty$, $G=(1/2 \sim 1/3)E$ 。因此,四个力学参数 E 、 G 、 B 、 γ 中只有两个参数是独立的。若材料的本质愈接近液体,例如橡胶,则其 γ 接近 0.5 ,且 $B \gg E$;若材料本质愈接近晶体,则其 $\gamma \approx 0.33$, $E=2.7G=B$ 。

对于各向异性材料,其独立的弹性模量可达 $5 \sim 6$ 个之多。单轴取向材料有五个独立的弹性模量,双轴取向即平面无规取向材料,也有五个独立的弹性模量。

3. 动态力学性能

交变电场中所导出的复介电常数和损耗角的关系也可以引入交变应力场中用来研究动态力学松弛,只要把电场强度 E 改为应力 σ_F ,把静电位移 D 改为应变 ϵ ,介电常数与柔量 J 对应,模量是柔量的倒数。复模量(弹性模量或剪切模量) M 为

$$M = M' + iM'' \quad (1-14)$$

所谓动态模量是指:

$$|M| = (M')^2 + (M'')^2 \approx M' \quad (1-15)$$

其中实部 M' 称为储存模量,当材料变形后复原时,材料中所储存的能量可以释放出来,它反映材料变形时的回弹能力;虚部 M'' 称为损耗模量,它所对应的能量在变形中以热的形式消耗掉,通常 $M' \gg M''$ 。

力学损耗率 $\tan\delta$ 表示式与式(1-5)类似:

$$\tan\delta = M''/M' \tag{1-16}$$

应力变化一周期内,单位体积试样所消耗的能量 W 与式(1-7)类似,为

$$W = \pi\sigma_m\epsilon_m\sin\delta = \pi M' \epsilon_m^2 \tan\delta = \pi \epsilon_m^2 M'' \tag{1-17}$$

因此 M'' 称为损耗模量。用扭摆法测到的对数减缩 Δ 与力学损耗成正比:

$$\Delta \approx \pi \tan\delta \tag{1-18}$$

4. 强度

机械强度是材料抵抗机械变形或断裂所需的应力的度量。对不同的破坏力有不同的强度指标。不过,现今通过各种强度实验测得的强度值,往往是几种力学性质的综合反映,只有个别项目可以测得典型的力学性能指标。强度中最重要的昰拉伸强度即断裂强度,此外还有屈服强度、弯曲强度、压缩强度和硬度等。与断裂强度对应的形变,称为断裂伸长率。

韧性昰与强度不同,是指材料断裂时所需能量的度量。能量昰应力与应变的乘积,因此延展材料韧性比脆性材料高得多。韧性常以冲击试验来测量。冲击试验中按照试样有无缺口又分两种情况,不带缺口的冲击强度用应力应变曲线的面积(断裂功)表示,带缺口的冲击强度用单位缺口长度的能量表示。带缺口试样的冲击试验中,按照试样安放方式又再分为简支梁式和悬臂梁式(Izod 冲击强度)两种。试样带缺口的目的是把冲击能集中在缺口上,以提高试验的准确性。

应力、模量以及拉伸、压缩和弯曲强度的单位都相同,为 $\text{Pa}(\text{N}/\text{m}^2)$,本教材常用 MPa 。冲击强度单位,无缺口试样为 J/m^2 ;带缺口试样为 J/m 。表 1-1 为常用材料的力学性能。从表 1-1 可以看出,力学性能数值范围很宽,有许多刚柔性能不同的材料。一般塑料的强度较金属低,但是质轻,比强度与金属接近;而玻璃纤维及碳纤维增强的塑料,其强度及比强度均超过一般金属。

表 1-1 常用材料的力学性能

类 别	材 料	弹性模量 E (MPa)	拉伸强度 σ_B (MPa)	密度 ρ (g/cm ³)	比强度 σ_B/ρ (kJ/kg)
橡胶	聚异戊二烯	5.9	29.0	0.91	32
塑料	聚乙烯	1 960	15~25	0.91	16~27
	聚苯乙烯	2 450~3 920	44	1.07	41
	尼龙 66	1 960~2 940	69~79	1.10	62~71
纤维	尼龙 66	4 900	390~590	1.15	340~510
增强塑料	70%玻纤环氧	40 000	1 200	2.2	545
	70%碳纤环氧	500 000	7 000	2.0	3 500
金属	钢	206 000	390	8.0	49
	铝	69 000	79~98	2.7	29

1.1.3 热学性能

1. 比热容和热容量