第 49 卷 第 12 期：4890-4899 高电压技术 Vol.49, No.12: 4890-4899
2023 年 12 月 31 日 High Voltage Engineering December 31, 2023
DOI: 10.13336/j.1003-6520.hve.20221613

电热作用下聚酰亚胺绝缘的电荷陷阱及微观特性

李亚莎[1]，瞿　聪[1]，夏　宇[2]，陈董董[1]，王　玮[1]，王佳敏[1]
（1. 三峡大学电气与新能源学院，宜昌 443002；2. 国网冀北电力有限公司超高压分公司，北京 102488）

摘　要：聚酰亚胺因其良好的热稳定性和电气绝缘性能常被用作变频电机的绝缘材料，但在使用过程中，其构象缺陷产生的电荷陷阱在外部因素影响下容易引发空间电荷效应，从而加速聚酰亚胺的老化。为此基于密度泛函理论和分子动力学模拟了电热作用下聚酰亚胺分子的微观行为，深入分析了聚酰亚胺分子的电荷陷阱参数，并运用过渡态理论和自由能增量讨论了分子微观特性与电老化反应之间的联系。结果表明：电场在 0.1×10^{10}~0.4×10^{10} V/m 时，聚酰亚胺分子沿电场定向运动，其结构有序排列，当电场为 0.5×10^{10} V/m 时，分子形态不再保持，造成自由体积重排，这是由于电场力超过了聚酰亚胺分子间相互作用力。聚酰亚胺分子的能带在外加电场下发生倾斜，其电荷陷阱深度随场强的增大而逐渐加深。温度作用下聚酰亚胺体系热运动加剧，分子链段运动空间舒张，相较于电场，温度的升高使陷阱能级整体呈现下降趋势，电荷在高温下更容易脱陷。电老化反应遵循过渡态理论，电场改变聚酰亚胺分子微观结构会增加分子振动频率从而引起自由能增量的变化，使得分子体系内部老化反应速率加快，研究发现聚酰亚胺体系的自由能增量与电场近似线性化，并随温度增大。

关键词：聚酰亚胺；微观结构；陷阱；自由体积；自由能增量

Charge Traps and Microscopic Properties of Polyimide Under Effects of Electric Field and Temperature

LI Yasha[1], QU Cong[1], XIA Yu[2], CHEN Dongdong[1], WANG Wei[1], WANG Jiamin[1]
(1. College of Electrical and New Energy, China Three Gorges University, Yichang 443002, China;
2. EHV Power Transmission Company, State Grid Jibei Electric Power Co., Ltd., Beijing 102488, China)

Abstract: Polyimide is often used as an insulating material for inverter motors due to its good thermal stability and electrical insulation properties, however, during its application, the charge traps generated by its conformational defects can trigger space charge effects when space charges are trapped under the influence of external factors, thus accelerating the aging of polyimide. Therefore, the microscopic behavior of polyimide molecules under the effects of electric field and temperature is simulated based on the density functional theory and molecular dynamics to help deeply analyze the trap depth of polyimide molecules, and the connection between molecular microscopic properties and electrical aging reaction is discussed using the transition state theory and free energy increment theory. The results show that, at electric fields of 0.1×10^{10} V/m to 0.4×10^{10} V/m, the polyimide molecules move directionally along the electric field, and their structures are orderly arranged; when the electric field is 0.5×10^{10} V/m, the molecular morphology is no longer maintained, resulting in free volume rearrangement, due to the electric field forces exceeding the intermolecular interaction forces of the polyimide. The energy bands of the polyimide molecules are tilted by the applied electric field and the trap depth deepens with increasing field strength. The thermal motion of the polyimide system intensifies under the effect of temperature, and the molecular chain segment movement space is stretched. Compared to the electric field, the increase in temperature leads to an overall decrease in the trap energy level, and the charge is more likely to be trapped at high temperatures. The electric aging reaction follows the transition state theory, and the electric field will change the microstructure of polyimide molecules and will increase the molecular vibration frequency, thus the free energy increment will change, which enables the aging reaction rate within the molecular system to accelerate. It is found that the free energy increment of polyimide system is approximately linear with the electric field, and grows with the temperature.

Key words: polyimide; microstructure; traps; free volume; free energy increment

基金资助项目：国家自然科学基金(51577105)。
Project supported by National Natural Science Foundation of China(51577105).

0　引言

近年来，中国高铁发展迅猛，其运营里程已突破 4 万公里，高铁的安全运行对于提升我国高铁的国际形象以及抢占国际市场具有深远影响。作为高速列车的核心设备，变频调速牵引电机的稳定性和可靠性对于保障高速列车的安全运行至关重要。聚酰亚胺薄膜以其优异的耐高/低温和电气绝缘性能，在变频电机的绝缘材料选择中具有竞争优势。然而在变频电机的长期运行中，聚酰亚胺绝缘材料的过早老化导致电机绝缘系统可靠性降低的情况屡有发生[1-2]。研究表明，匝间绝缘的局部放电现象及其引发的空间电荷效应是聚酰亚胺绝缘破坏的根源[3]。在绝缘材料的生产和制造过程中，不可避免会出现包括自由体积和空泡等各种物理构象缺陷以及包括化学不规则性和添加剂等一类化学缺陷，这些缺陷会在材料内部形成能量水平处于禁带的局域态，即电荷陷阱[4]。在外部因素影响下载流子可以被电荷陷阱捕获而形成空间电荷，空间电荷的积聚会导致电介质内部电场畸变，从而引发电树枝的起始和生长，且入陷电荷的脱陷–迁移伴随着大量能量的释放，会对材料内部分子结构造成不可恢复的损伤，最终导致绝缘的老化、击穿[5-6]。因此，研究聚酰亚胺绝缘材料的电荷陷阱性能对于评估材料的老化和提高变频电机绝缘寿命具有重要参考意义。

目前，国内外学者针对绝缘材料的电荷陷阱参数与绝缘材料老化、击穿机理开展了大量研究，张超等通过电声脉冲法(pulsed electro-acoustic，PEA)法研究低密度聚乙烯在短路条件下的空间电荷衰减特性[7]，推算出材料内部的两种陷阱能级深度分别为 0.1 和 1.1 eV。L.Boukezzi 等人基于热刺激放电电流法(thermal stimulated current，TSC)比较了不同温度热老化对交联聚乙烯的空间电荷被捕获和脱陷过程的影响，其中热老化样品的 TSC 光谱显示有一定的俘获电荷在升温过程中被释放[8]。郑飞虎等用压力波法(pressure wave propagation，PWP)观察聚甲基丙烯酸甲酯在电子束作用后的电荷空间分布[9]，发现通过接地针刺激已注入空间电荷的样品诱发电荷脱陷时，会在材料上造成明显的树枝状破坏通道。L.Ning 等对不同运行寿命的交联聚乙烯电缆薄膜切片进行研究[10]，结果表明其直流击穿场强与陷阱密度和陷阱能级均成反比。尽管上述相关研究利用等多种实验方法分析了材料的老化与电荷陷阱性能的关系，但多数研究只能从宏观角度分析电荷陷阱能级的分布，并不能深入到分子水平研究电荷陷阱与材料结构、性质之间的联系。且变频电机实际运行环境复杂，电机在实际运行中因损耗发热会使得绝缘所处运行环境温度达到 140 ℃[11]，其绝缘通常是在电、热等多种因素共同作用下长期发展而导致击穿、失效，若研究仅关注单一因素对绝缘老化的影响将比较局限。因此，为保证变频电机安全稳定运行，从微观角度深入探究聚酰亚胺绝缘材料的电–热应力联合老化机理尤为重要。

分子模拟技术的发展与完善为研究上述问题提供了有效手段。作为继实验和理论研究之后的第 3 种认知自然的方法，分子模拟不仅可以计算高分子聚合物的结构、能量和各种相关的理化参数，而且能够对分子的静态行为和动态行为进行模拟，模拟现代物理实验方法还无法考察的物理现象和物理过程，以探究聚合物微观结构和宏观性质的联系。该模拟技术在绝缘材料领域受到广泛关注和应用，文献[12-13]基于分子模拟软件对聚酰亚胺绝缘的裂解进行了仿真，探究了聚酰亚胺在高温、电场作用下的破坏过程。文献[14-15]研究了电场和温度对高温硫化硅橡胶分子结构及力学性能的影响。G.M.Odegard 等采用分子动力学方法模拟了环氧树脂的机械应力作用过程[16]。廖瑞金等研究了添加剂对聚合物绝缘材料抗热老化特性的影响[17]。这些成功应用为使用分子模拟方法研究聚酰亚胺绝缘材料在电–热联合场下的微观理化过程提供了可行性。

本文以 Kapton 型聚酰亚胺为研究对象，基于分子动力学与密度泛函理论分析聚酰亚胺在电场、温度协同作用下的微观特性，提取分子链运动和自由体积等代表性特征量，帮助深入分析电荷陷阱特性，并结合自由能增量讨论其与电老化反应之间的联系，以期对聚酰亚胺绝缘材料的老化评估提供理论指导。

1　模型构建与模拟方法

1.1　分子模型建立

现阶段变频电机匝间绝缘主要使用美国某公司生产的 Kapton 薄膜，其为二氨基二苯醚和均苯四甲酸二酐缩聚和脱水环化形成的均苯型聚酰亚胺，分子式是$(C_{22}H_{10}N_2O_5)_n$，其中 n 表示聚合度，分子结构如图 1 所示。

对大规模同时包含非晶体区域和晶体区域的

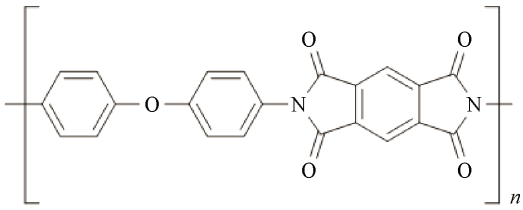


图 1 聚酰亚胺分子结构

Fig.1 Molecular structure of polyimide

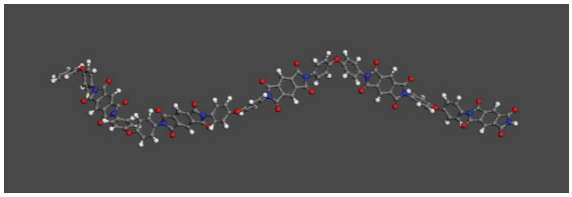


图 2 初始聚酰亚胺分子模型

Fig.2 Initial molecular model of polyimide

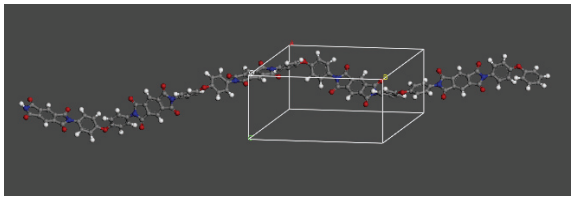


图 3 优化后的聚酰亚胺分子模型

Fig.3 Optimized molecular model of polyimide

聚酰亚胺进行模拟计算并不现实，且研究发现因受聚合物链构象的影响[18]，以及范德华键较弱，聚合物非晶态处于外应力作用下将先于晶体区域发生结构变化。为了达到计算能力与实际模型之间的平衡，经过多次前期模拟测试，本文利用小分子链来考虑 PI 的非晶体区域。首先根据 PI 的分子结构构建聚合度为 5 的单链，如图 2 所示，然后利用无定形构建模块 Amorphous Cell 进行封装，初始密度设置为 0.1 g/cm^3(约为最终密度的 10%)以防止链的连锁和贯穿[19]。然后使用 Forcite 模块在 Compass[20]力场下对初始模型进行结构优化和能量最小化处理，步骤如下：

1）等温等压(NPT)系综下以 0.5 GPa 的高压压缩模型至接近实验密度。

2）在 298~598 K 下对模型进行热处理。

3）NPT 系综下弛豫模型以检查密度的波动。

4）为进一步平衡，最后在等温等体积(NVT)系综下进行适当时长的分子动力学模拟。

体系经过上述处理后，分子构象已较为合理，模型空穴分布更接近于真实材料，如图 3 所示，此时其密度达到 1.363 g/cm^3，与实际数据较为符合[21]。

1.2 模拟细节

动力学模拟使用 Dmol3 模块对模型加载温度和电场，计算中采用广义梯度近似(GGA)中的 PBE 交换关联泛函，为控制不同环境因素造成的实验误差，模拟过程均采用 NVT 系综，利用广义高斯矩法(generalized Gaussian moments, GGM)控制温度分别为 298 K 和 413 K，设定自洽场(self consistent field, SCF)的收敛标准为 10^{-5}，调节拖尾效应(smearing)为 0.005 Ha(1 Ha=27.12 eV)。在 input 文件中添加 Electric_field 关键词向模型施加垂直于长链的+Z 方向电场，范围为 0.1×10^{10}~0.5×10^{10} V/m，间隔 0.1×10^{10} V/m。基于计算能力与模拟可靠性的平衡，确定动力学模拟时间为 300 fs。图 4 展示了温度为 298 K 时外加 0.1×10^{10} V/m 电场下 PI 体系经过

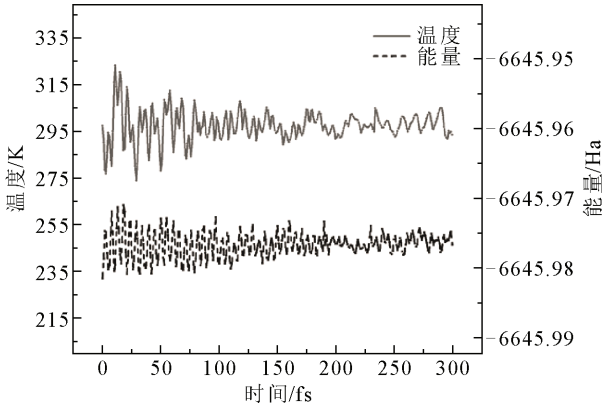


图 4 PI 体系的温度和能量随时间变化曲线

Fig.4 Curves of temperature and energy with time in PI model

300 fs 动力学模拟的温度和能量随时间变化曲线，其波动幅度在 100 fs 之后均保持在 5%以内，可以认为模型的温度和能量已达到稳定。需要说明的是，模拟中采用了远大于实验值的强电场，这是因为聚合物在电老化过程中遵循击穿累计概率分布函数[22]，而分子模拟中的时间尺度远小于实际，所以采用强场以平衡模拟时间。

2 模拟计算与结果分析

2.1 能量特性

范德华力产生于原子或者分子之间的静电相互作用，是分子间作用力的主要形式[23]。在外电场作用下，分子偶极矩增加，使得分子极化后沿电场定向运动，引起分子构型改变，但其分子间相互作用如范德华力可以削弱或抵消电场力的作用，从而

维持分子形态。但其作用有限，如图 5 所示聚酰亚胺分子的范德华能变化，温度和 0.1×10^{10}~0.4×10^{10} V/m 电场均对聚酰亚胺分子体系的范德华能影响不大，其变化趋势平稳。当场强增加到 0.5×10^{10} V/m 时，其范德华能均呈现下降的现象。这是因为，随着场强的增加，当电场作用超过范德华力的作用时，分子链段失去维持分子形态的分子间引力和斥力，其卷曲形态大幅度伸展使得机械强度下降，甚至使分子体系结构遭到破坏，分子间相互作用力也随之降低。

分子势能是分子间由于存在相互的作用力，从而具有的与其相对位置有关的能量，其为分子内部坐标结合的能量项，反映了原子核的坐标变化[24-25]。图 6 为不同温度和电场作用下聚酰亚胺分子的势能变化，温度升高，聚酰亚胺分子热运动加剧，分子体系的势能总体呈现增大的趋势；在 298 K 温度下，随着场强的增大势能逐渐降低，413 K 温度下，势能呈现先微幅波动后减小的趋势，且不同温度下场强增加到 0.5×10^{10} V/m 时的分子体系势能均因分子间相互作用削弱而大幅下降。从总体来看，电场对势能的影响与温度相反，外施电场导致了分子构型和位置的改变从而引起势能下降。

2.2　分子链运动

2.2.1　均方位移

均方位移(mean square displacement，MSD)可以用于分子运动能力的表征，在有 N 个原子的体系中的均方位移 D 可表示为：

$$D=\frac{1}{3N}\sum_{i=0}^{N-1}\left(\left|\boldsymbol{R}_i(t)-\boldsymbol{R}_i(0)\right|\right)^2 \tag{1}$$

式中：$\boldsymbol{R}_i(t)$为 t 时刻 i 分子的位置向量；$\boldsymbol{R}_i(0)$为初始时刻 i 分子的位置向量。根据动力学模拟运动轨迹，统计了 PI 体系分别在 298 K 和 413 K 温度下不同电场作用时动力学模拟过程最后 200 fs 的均方位移曲线，如图 7、图 8 所示。

观察均方位移曲线图可知，相同温度下随着场强的增大，PI 体系的均方位移量均呈现不同程度的增加，且在相对较高的场强 0.5×10^{10} V/m 下均方位移斜率跳增。对比图 6 和图 7，298 K 温度下 200 fs 时未施加电场位移量为 0.12×10^{-2} nm^2，413 K 温度下时位移量为 0.15×10^{-2} nm^2，较升温前提高 20%，且从总体趋势来看，提高温度一组的位移量明显高于常温一组位移量。这表明，升温和外施电场均对分子链运动能力有一定影响。

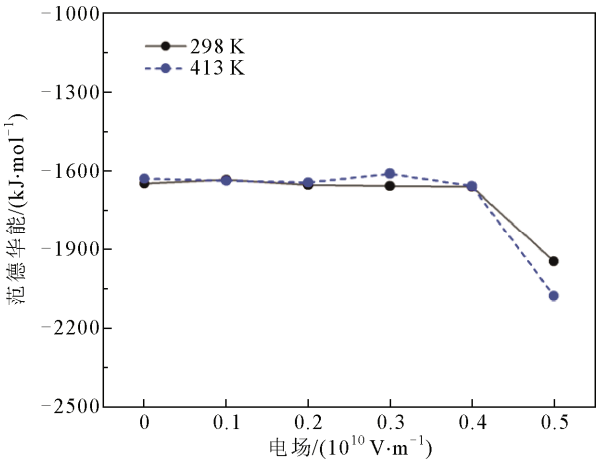


图 5　聚酰亚胺分子的范德华能变化

Fig.5　Changes in molecular van der Waals energy of polyimide

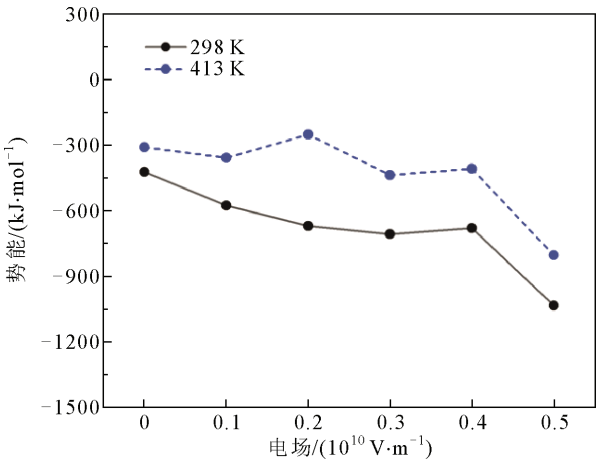


图 6　聚酰亚胺分子的势能变化

Fig.6　Changes in molecular potential energy of Polyimide

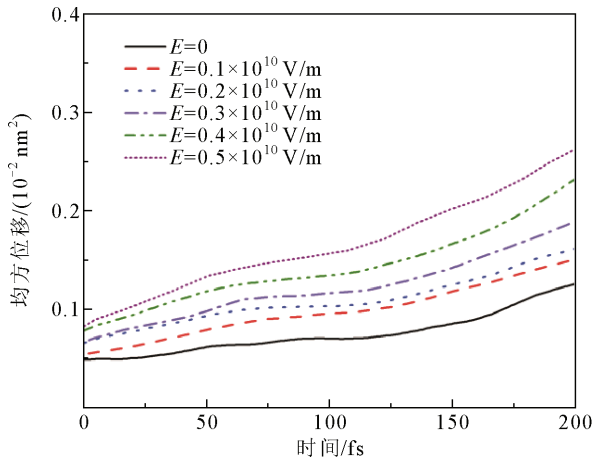


图 7　298 K 温度下 PI 体系的均方位移曲线

Fig.7　The MSDs of PI model at 298 K

2.2.2 自由体积

自由体积指聚合物无定形区域中的孔穴部分，聚合物的自由体积存在于分子链间低密度区域，可为分子链运动、电荷传输提供空间，其与聚合物击穿性能具有很强的相关性[26]。为了更好的观察分子链运动，利用半径为 0.1 nm 的球形探针在范德瓦耳斯表面移动产生 Connolly 表面，其与探针原子之间的体积即为自由体积[27]，图 9 和图 10 为 298 K 和 413 K 温度下 0~0.5×10^{10} V/m 电场作用下 PI 体系内的自由体积结构图，其中蓝色区域表示自由体积截面，灰色片区均为自由体积空间，用矩形方框标记同一位置自由体积区域，以便观察由分子运动造成的自由体积分布变化，其中白色矩形(浅色)记为区域Ⅰ，红色矩形(深色)记为区域Ⅱ。同时引用自由体积分布(fractional free volume，FFV)描述自由体积的相对变化，其表达式为[28]：

$$V_{\mathrm{FFV}}=\frac{V_{\mathrm{f}}}{V_{\mathrm{o}}+V_{\mathrm{f}}}\times 100\% \tag{2}$$

式中：V_{f}是自由体积；V_{o}是占有体积；V_{FFV}为自由体积分布。不同作用下 PI 体系的自由体积分布见表 1。

根据自由体积结构图和分布表，当温度由 298 K 增加到 413 K 时，分子链段的空间位置随着温度作用发生一定程度的移动、改变，对比图 9(a)和 10(a)，其方框区域Ⅰ可以观察到新的自由体积出现。无电场作用时，413 K 温度下较 298 K 的 PI 体系自由体积增加 31.07×10^{-3} nm^3，自由体积分布增加 1.34%；有电场作用时，同一场强下升温后的 PI 体系自由体积分布也呈现了 1%~3%的增长。这是因为升温后分子热运动加剧，分子链段运动空间舒张，由此表现为自由体积数量增多或尺寸增大。

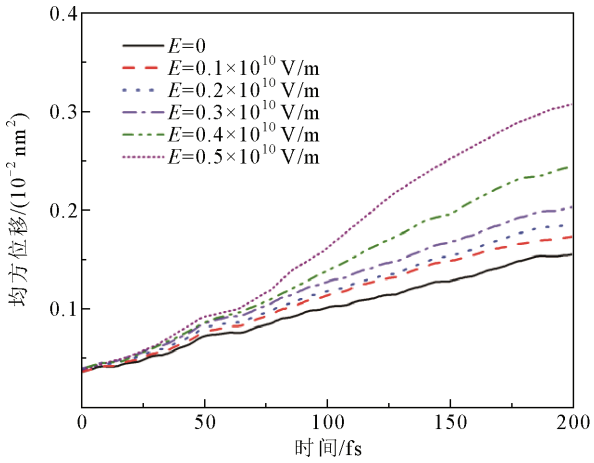
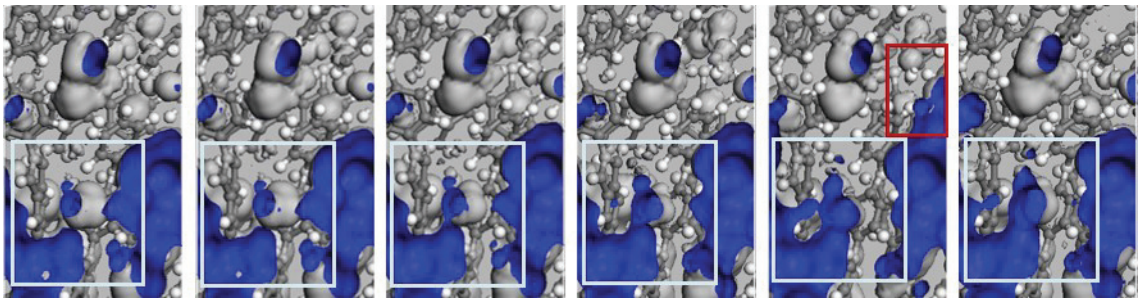


图 8 413 K 温度下 PI 体系的均方位移曲线

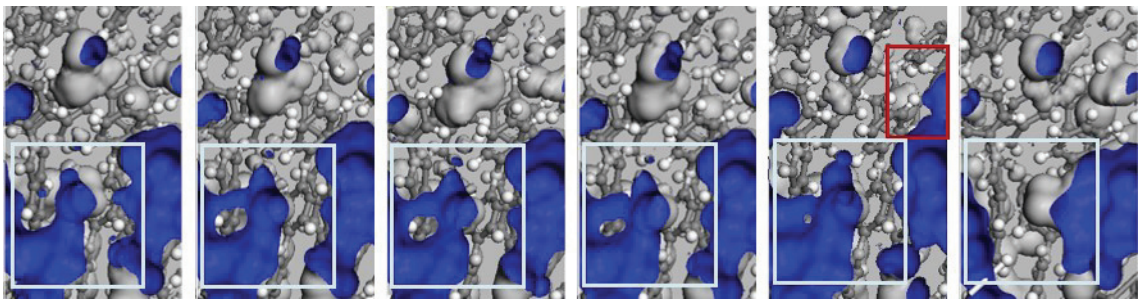
Fig.8 The MSDs of PI model at 413 K



(a) 0 V/m (b) 0.1×10^{10} V/m (c) 0.2×10^{10} V/m (d) 0.3×10^{10} V/m (e) 0.4×10^{10} V/m (f) 0.5×10^{10} V/m

图 9 298 K 温度下 PI 体系的自由体积结构图

Fig.9 Changes of free volume of PI model at 298 K



(a) 0 V/m (b) 0.1×10^{10} V/m (c) 0.2×10^{10} V/m (d) 0.3×10^{10} V/m (e) 0.4×10^{10} V/m (f) 0.5×10^{10} V/m

图 10 413 K 温度下 PI 体系的自由体积结构图

Fig.10 Changes of free volume of PI model at 413 K

表 1　不同作用下 PI 体系的自由体积分布

Table 1　The FFV of PI model at different conditions

电场/	298 K			413 K		
(10^{10}V·m^{-1})	占有体积/(10^{-3}nm^3)	自由体积/(10^{-3} nm^3)	自由体积分布/%	占有体积/(10^{-3} nm^3)	自由体积/(10^{-3}nm^3)	自由体积分布/%
0	1954.49	363.71	15.69	1937.16	394.78	17.03
0.1	1941.85	376.35	16.23	1915.71	425.62	18.36
0.2	1928.58	389.62	16.81	1903.92	460.63	19.87
0.3	1910.06	408.14	17.61	1884.81	479.87	20.70
0.4	1881.68	436.52	18.83	1860.29	504.21	21.75
0.5	1927.00	381.20	16.44	1915.67	407.08	17.56

当强电场作用于 PI 体系时，观察自由体积截面大小变化，可以看出其自由体积位置出现沿–Z 轴方向的迁移，如图 9(a)—9(f)所示，FFV 出现先增大后减小的趋势。298 K 温度下，0.1×10^{10} V/m~0.4×10^{10} V/m 电场作用时 FFV 由无电场时 15.69%分别升至 16.23%、16.81%、17.61%、18.83%，自由体积在 0.4×10^{10} V/m 电场作用时出现 436.52×10^{-3} nm^3 的极大值；0.5×10^{10} V/m 电场作用时 FFV 降至 16.44%，较 0.4×10^{10} V/m 电场作用时减小幅度超过 2%，其变化与 2.1 节范德华能分析相印证。当 PI 受到+Z 轴方向的电场作用时，极化后的极性分子沿电场做定向运动，引起分子链段电致伸缩应变而发生局部有序排列现象[29]，使得原本部分孤立的孔穴迁移(如图 9 和图 10 方框Ⅰ所示)、连通(如图 9(e)和 10(e)方框Ⅱ所示)，从而导致体系自由体积的增加。随着场强的增大，一方面，电场作用超过分子间相互作用，分子链失去分子间引力从而导致分子形态改变，另一方面，根据自由体积击穿理论，载流子在自由体积中获得的能量由局部电场和自由体积长度的乘积决定[30]，体系内自由体积空间增大加长了载流子的自由行程，同时载流子的速度和能量在电场下获得增益，当场强增大到 0.5×10^{10} V/m 时，载流子在自由体积中积累的最大能量高于势垒，电子将会越过势垒造成局部电流剧增，聚合物瞬间产生巨大的热量，同时部分载流子在电场作用下积累更多的能量形成热电子，热电子轰击分子链造成化学键的断裂以及分子构型大幅度调整，这一载流子过程导致了自由体积的重排(如图 9(f)和图 10(f)所示)，并在其尺寸上表现为减小(如表 1 所示，0.5×10^{10} V/m 电场作用时 FFV 分别降至 16.44%、17.56%)，最终将影响聚合物的机械强度甚至导致聚合物击穿。

2.3　空间电荷陷阱深度

当电场作用于绝缘材料，注入的电子和空穴在迁移过程中会被介质中的缺陷所处局域能级捕获而形成空间电荷。空间电荷被陷阱反复捕获和复合的过程所释放的能量通过辐射或非辐射能量将其它电子激发成热电子，热电子轰击聚合物大分子产生自由基，引发自由基链式反应导致聚合物降解[31]，其过程可用反应式表示为

$$\mathrm{AB+e(热)\rightarrow A+B+e(冷)\rightarrow A+B+e(陷阱)+能量}$$

在外施直流电场下，因注入载流子类型单一电荷复合概率较低，其老化过程热电子的能量转换主要受电荷陷阱深度影响[32]。本文基于密度泛函理论计算空间电荷陷阱深度。根据 Hohenberg-Kohn 定理，聚合物分子中电子的总能量 $E_{\mathrm{v}}(\rho)$ 可表示为其基态电荷密度的泛函，即：

$$E_{\mathrm{v}}(\rho)=T(\rho)+J(\rho)+E_{\mathrm{xc}}(\rho)+\int V_{\mathrm{ne}}(\boldsymbol{r})\rho(\boldsymbol{r})\mathrm{d}\boldsymbol{r} \quad (3)$$

式中：ρ 为系统基态总电荷密度；$T(\rho)$为电子动能；$J(\rho)$为电子间的库仑相互作用能；$E_{\mathrm{xc}}(\rho)$为电子间的交换–关联能；$V_{\mathrm{ne}}(\boldsymbol{r})$为原子核的库仑势。

聚合物空间电荷陷阱深度可表示为分子导带底部与陷阱能级之间的能量差[33]，由计算分子体系未产生缺陷时的电子亲和势与分子体系产生缺陷后的电子亲和势之差得出。由聚酰亚胺裂解规律可知，分子酰亚胺环中的 C—N 键由于键能较低最易发生断裂[13]，因此在建模过程中断开 PI 单体上酰亚胺环中的 C—N 键，位置如图 11 所示，在此基础上构建 PI 缺陷单链，同样采用 1.1 节中对初始模型的结构优化计算方法，得到图 12 所示 C—N 键断裂后的 PI 缺陷模型。由此计算得到的空间电荷陷阱深度如图 13 所示。

图 13 中未加电场时，298 K 和 413 K 温度下 PI 模型的空间电荷陷阱能级分别为 0.14 eV 和 0.11 eV，这与文献[34]计算的聚合物代表性物理陷阱分布集中在 0.16 eV 左右相符合，验证了本文所建立计算模型的准确性。

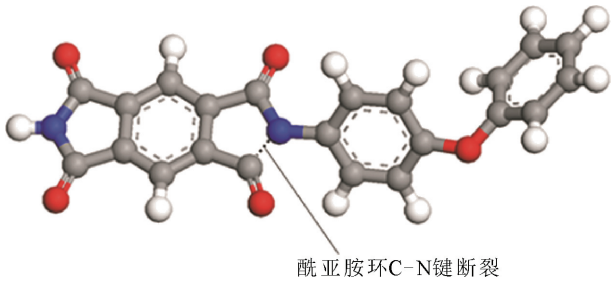


图 11 断键位置

Fig.11 Position of broken bond

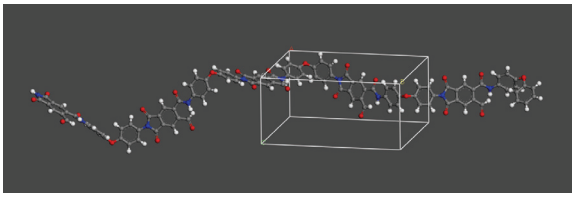


图 12 PI 缺陷模型

Fig.12 Defect model of polyimide

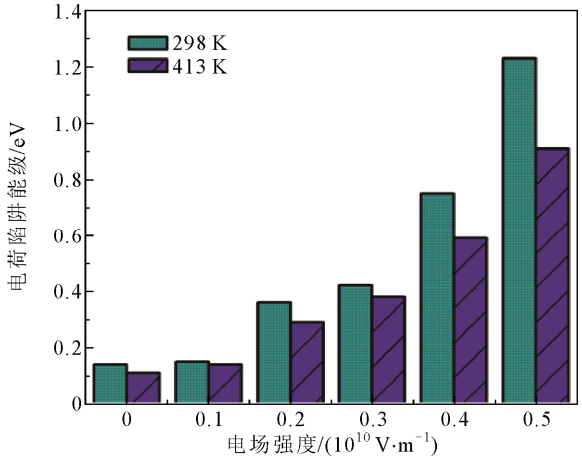


图 13 不同作用下 PI 体系的空间电荷陷阱深度

Fig.13 Trap depths of PI model at different conditions

由图 13 可以观察到，在外施电场的作用下电荷陷阱能级呈现增加的趋势。随着外施场强的增加，298 K 时 PI 的电荷陷阱能级由 0.14 eV 增加到 1.23 eV，413 K 时 PI 的电荷陷阱能级由 0.11 eV 增加到 0.91 eV，整个过程电荷陷阱趋向于由浅陷阱向深陷阱的转变。在田付强的试验中发现经电场处理后的纯聚酰亚胺材料陷阱中较深能级的电荷陷阱数量增加了约 3 倍[35]，这与本文模拟结果趋势相符。夏旭的试验表明[36]：在外加电场下，聚酰亚胺及其复合材料的空间电荷密度均随外加电场的升高而增大，亦与本文模拟结论相佐证。根据电介质陷阱理论，聚酰亚胺分子的能带在外加电场下发生倾斜，有效能隙减小，电子通过 Schottky 效应越过势垒到达导带或在 Fowler-Nordheim 效应下通过隧穿到达陷阱[37]。此时，因能带倾斜造成势垒下降，引起局域能带的改变，这也导致了外电场作用下陷阱能级变深。

当温度上升时，材料的电荷陷阱能级由 298 K 的 0.14 eV 下降到 413 K 的 0.11 eV，且相同电场作用下升温后的陷阱能级也呈现同样的下降趋势。在 L.Boukezzi 的试验中也发现高温老化条件引起了更浅的陷阱[8]，其认为由于电子在高温下热能更高，相比低温下脱陷更容易，从而使陷阱能级下降，这与模拟趋势相符合。结合 2.2 节，随着温度升高，聚酰亚胺分子链段热运动加剧使得分子自由体积增大以及其构型无序化，界面陷阱由此改变，且高温下聚酰亚胺分子体系势能增加，空间电荷能够更容易克服势垒差逃脱陷阱，也相当于电荷陷阱能级变浅。

陷阱能级是空间电荷脱离陷阱束缚的势垒，一般认为，对于浅能级的陷阱，捕获到的载流子容易逃脱，在这样的陷阱里很难形成稳定的空间电荷中心，对于深能级的陷阱，被捕获的载流子需要更多的能量脱离陷阱，此时陷阱对自由电荷的束缚能力更强，有效降低了载流子迁移率，这样就抑制了局部放电的发生，但陷阱能级也并非越深越好。在李盛涛的沿面闪络实验中[38]，陷阱能级与沿面闪络电压之间的关系近似呈现正态分布而非正相关。随着陷阱能级的进一步加深，深陷阱将积聚更多的电荷形成空间电荷中心，其所处的区域会被严重极化，一旦受到外部的扰动，深陷阱中的空间电荷逃脱将释放出大量的能量，同时也必然导致介质的去极化过程以及周围电荷的退陷，最终导致局部放电的发生。2.2 节中 PI 分子自由体积分布在 0.5×10^{10} V/m 电场作用时骤然减小的现象也验证了这一点。

2.4 自由能增量

聚合物的自由能增量是评估聚合物老化反应的重要参数[39]。电老化反应遵循过渡态理论，从反应物到生成物之间有一个势能较高的活化络合物状态，即为过渡态[40]。图 14 描述了电老化反应的自由能分布[41]，其中 G_1 为反应态的自由能，G_2 为产物态的自由能，G_m 为过渡态自由能。在反应过程中，反应物在形成产物之前须增加其自由能到 G_m 通过能量势垒 ΔG，即 G_m–G_1。根据过渡态理论，初始反应速率 R_0 可以表示为[41]：

$$R_0 = \frac{k_B T}{h}\exp\left(-\frac{\Delta G}{k_B T}\right) \tag{4}$$

式中：k_B 是玻耳兹曼常数；h 是普朗克常数；T 是实验时的热力学温度，K。

由式(4)可知，聚合物的能量势垒 ΔG 越小，老化反应越容易发生。当材料受到电场作用时，其自由能从 G_1 增加到 G_1'，以 ΔW 表示由电场引起的反应物态自由能增量。将 PI 体系在 dmol3 模块下进行振动分析计算得到材料的吉布斯自由能，自由能增量可由计算电场下与无电场下吉布自由能之差得到[39]。

图 15 绘制了不同温度和电场下聚酰亚胺的自由能增量。模拟结果表明，自由能增量 ΔW 随温度的升高而增加，且自由能增量 ΔW 的增加速率随温度的升高有增大的趋势。这表明，温度对电老化有一定的促进作用，可以称之为电热老化。自由能与振动频率呈正相关，振动频率取决于化学键的力常数。当电场改变化学键的长度和角度时，化学键的力常数也随之改变，那么振动频率也随之改变。因此，电场改变微观结构会增加振动频率从而引起自由能增量。可以发现，图 15 中同一温度下电场对自由能增量 ΔW 的影响也非常明显，随即对 298 K 时不同电场下自由能增量的变化进行了线性拟合，如图 16 所示，可以观察到，自由能增量与电场呈正相关。自由能增长趋势随着电场的增强而增大，由于自由能的增加使得能量势垒 ΔG 减小，结合式(4)得知，ΔW 增大使得分子体系内部老化反应速率加快，也就是说，外施电场越大，老化越有可能发生。由于拟合直线的斜率恒定，那么强电场下的测试可以用来评估其在低场强下的老化特性，自由能增量与电场之间的线性关系有利于评价材料的电老化特性。

3　结论

1）电场对聚酰亚胺分子链运动影响较明显，当电场小于 0.4×10^{10} V/m 时，分子沿电场定向运动，结构有序化排列，其自由体积舒张，当电场大于 0.4×10^{10} V/m 时，电场力超过分子间相互作用力，分子形态不再保持，自由体积重排并在尺寸上表现为缩小。

2）无电场下 298 K 和 413 K 温度时聚酰亚胺模型的空间电荷陷阱深度分别为 0.14 eV 和 0.11 eV。经电场作用后，聚酰亚胺分子空间电荷陷阱能级随电场增大而逐渐加深，298 K 下 0.5×10^{10} V/m 时陷阱能级达到 1.23 eV，转变为深陷阱。温度对电荷陷阱能级的影响截然相反，高温时空间电荷更容易脱陷，使得陷阱能级下降。

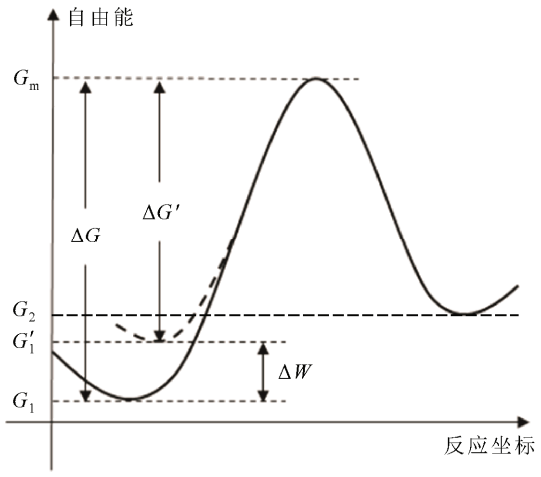


图 14　电老化反应的自由能分布图

Fig.14　Free energy diagram in the presence of electric field

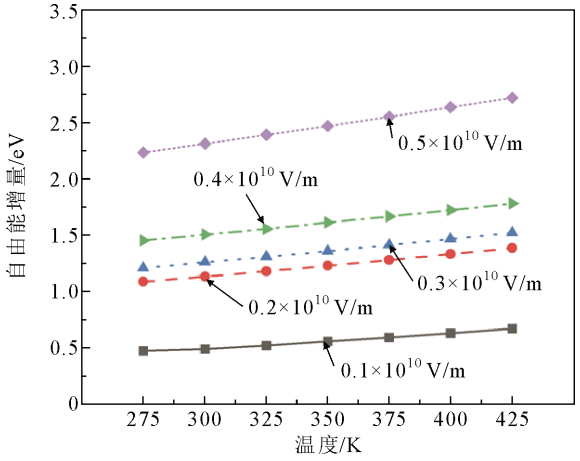


图 15　不同温度和电场下 PI 体系的自由能增量

Fig.15　Relationship between the free energy increments under different electric field and temperature of PI model

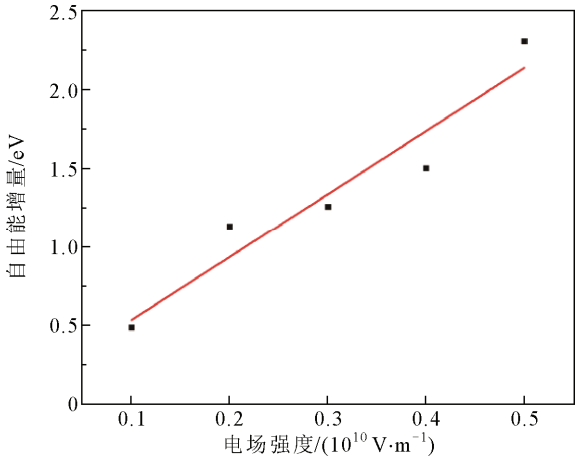


图 16　298 K 温度下 PI 体系的自由能增量

Fig.16　Free energy increments of PI model at 298 K

3）电场改变聚酰亚胺分子微观结构会增加分子振动频率从而引起自由能增量的变化。聚酰亚胺分子的自由能增量与电场呈正相关，自由能增量与电场之间的线性关系有利于评价聚酰亚胺材料的电老化特性。温度对聚酰亚胺电老化有一定的促进作用。

参考文献 References

[1] FABIANI D, MONTANARI G C, CONTIN A, et al. Relation between space charge accumulation and partial discharge activity in enameled wires under PWM-like voltage waveforms[J]. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 2004, 11(3): 393-405.

[2] KAUFHOLD M, ANINGER H, BERTH M, et al. Electrical stress and failure mechanism of the winding insulation in PWM-inverter-fed low-voltage induction motors[J]. IEEE Transactions on Industrial Electronics, 2000, 47(2): 396-402.

[3] 李鸿岩，王 峰，郭 磊，等. 变频电机的匝间绝缘电老化机理[J]. 绝缘材料，2005(2)：57-60.
LI Hongyan, WANG Feng, GUO Lei, et al. Electric aging mechanism of wire insulation in inverter-fed motors[J]. Insulating Materials, 2005(2): 57-60.

[4] TEYSSEDRE G, LAURENT C. Charge transport modeling in insulating polymers: from molecular to macroscopic scale[J]. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 2005, 12(5): 857-875.

[5] 张冶文，潘佳萍，雷清泉，等. 固体绝缘介质中的空间电荷效应及应用[J]. 科学通报，2021，66(28/29)：3695-3711.
ZHANG Yewen, PAN Jiaping, LEI Qingquan, et al. Space charge effect and application in solid insulation dielectrics[J]. Chinese Science Bulletin, 2021, 66(28/29): 3695-3711.

[6] BOGGS S. A rational consideration of space charge[J]. IEEE Electrical Insulation Magazine, 2004, 20(4): 22-27.

[7] ZHANG C, MIZUTANI T, KANEKO K, et al. Decay of space charge in LDPE and its blend polymer[J]. Journal of Physics D: Applied Physics, 2002, 35(15): 1875.

[8] BOUKEZZI L, RONDOT S, JBARA O, et al. A time-resolved current method and TSC under vacuum conditions of SEM: trapping and detrapping processes in thermal aged XLPE insulation cables[J]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 2017, 394: 126-133.

[9] 郑飞虎，张冶文，宫 斌，等. 电子束辐照后聚甲基丙烯酸甲酯的电荷特性[J]. 材料研究学报，2005，19(4)：431-436.
ZHENG Feihu, ZHANG Yewen, GONG Bin, et al. Characteristics of space charge in PMMA after electron beam radiation[J]. Chinese Journal of Materials Research, 2005, 19(4): 431-436.

[10] LIU N, CHEN G, XU Y. Trapping parameters and their relation to insulation status of XLPE cables[J]. High Voltage Engineering, 2015, 41(4): 1154-1166.

[11] 吴广宁，杨 雁，钟 鑫，等. 变频电机绝缘材料关键性能及纳米改性研究进展[J]. 绝缘材料，2016，49(9)：21-27，32.
WU Guangning, YANG Yan, ZHONG Xin, et al. Research progress of key characteristics and Nano-modification of insulating material for inverter-fed traction motor[J]. Insulating Materials, 2016, 49(9): 21-27, 32.

[12] 李庆民，黄旭炜，肖 伊，等. 电场下聚酰亚胺破坏的反应分子动力学模拟[J]. 高压电器，2019，55(2)：39-45.
LI Qingmin, HUANG Xuwei, XIAO Yi, et al. Dynamics simulation of reaction molecule disintegrated by polyimide under electric field[J]. High Voltage Apparatus, 2019, 55(2): 39-45.

[13] 鲁 旭，韩 帅，李庆民，等. 聚酰亚胺高温裂解机理的反应分子动力学模拟[J]. 电工技术学报，2016，31(12)：14-23.
LU Xu, HAN Shuai, LI Qingmin, et al. Reactive molecular dynamics simulation of polyimide pyrolysis mechanism at high temperature[J]. Transactions of China Electrotechnical Society, 2016, 31(12): 14-23.

[14] 梁 英，高 婷，刘 超. 基于分子模拟法的电场强度对甲基乙烯基硅橡胶微观结构演化的影响[J]. 高电压技术，2019，45(11)：3547-3553.
LIANG Ying, GAO Ting, LIU Chao. Influence of electric field intensity on microstructure evolution of methyl vinyl silicone rubber based on molecular simulations[J]. High Voltage Engineering, 2019, 45(11): 3547-3553.

[15] 梁 英，高 婷，王祥念，等. 电场和温度协同作用下复合绝缘子用硅橡胶微观结构演化[J]. 电工技术学报，2020，35(7)：1575-1583.
LIANG Ying, GAO Ting, WANG Xiangnian, et al. Microstructure evolution of silicone rubber used for composite insulators under the effects of electric field and temperature[J]. Transactions of China Electrotechnical Society, 2020, 35(7): 1575-1583.

[16] ODEGARD G M, JENSEN B D, GOWTHAM S, et al. Predicting mechanical response of crosslinked epoxy using ReaxFF[J]. Chemical Physics Letters, 2014, 591: 175-178.

[17] 廖瑞金，吴伟强，聂仕军，等. 复合热稳定剂对绝缘纸协同抗老化效应的分子模拟研究[J]. 电工技术学报，2015，30(10)：330-337.
LIAO Ruijin, WU Weiqiang, NIE Shijun, et al. Study on the synergistic anti-aging effect of composite thermal stabilizers on the insulation paper by molecular modeling[J]. Transactions of China Electrotechnical Society, 2015, 30(10): 330-337.

[18] JONES J P, LLEWELLYN J P, LEWIS T J. The contribution of field-induced morphological change to the electrical aging and breakdown of polyethylene[J]. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 2005, 12(5): 951-966.

[19] HEUCHEL M, HOFMANN D. Molecular modelling of polyimide membranes for gas separation[J]. Desalination, 2002, 144(1/3): 67-72.

[20] SUN H. COMPASS: an ab initio force-field optimized for condensed-phase applications-overview with details on alkane and benzene compounds[J]. The Journal of Physical Chemistry B, 1998, 102(38): 7338-7364.

[21] 丁孟贤. 聚酰亚胺——化学、结构与性能的关系及材料[M]. 北京：科学出版社，2006：225-226.
DING Mengxian. Polyimide: chemistry, relationship between structure and properties and materials[M]. Beijing, China: Science Press, 2006: 225-226.

[22] 李丽丽，张晓虹，王玉龙，等. 预电应力对聚合物微观结构和击穿性能的影响[J]. 高电压技术，2017，43(9)：2866-2874.
LI Lili, ZHANG Xiaohong, WANG Yulong, et al. Influence of pre-electrical stress on microstructure and breakdown property of polymer[J]. High Voltage Engineering, 2017, 43(9): 2866-2874.

[23] 辛 喆，赵 彤，韩智云，等. GIL 中聚酯薄膜在电热作用下裂解机理的分子动力学模拟[J]. 电工技术学报，2018，33(22)：5196-5205.
XIN Zhe, ZHAO Tong, HAN Zhiyun, et al. Molecular dynamics simulation of the pyrolysis mechanism of polyester films in gas insulation lines under electrothermal stresses[J]. Transactions of China Electrotechnical Society, 2018, 33(22): 5196-5205.

[24] 杨 蕾. CO_2 置换天然气水合物的分子模拟研究[D]. 成都：西南石油大学，2016.
YANG Lei. Molecular simulation study on CO_2 replacement of natural gas hydrate[D]. Chengdu, China: Southwest Petroleum University,

2016.

[25] 刘　洋. 基于神经网络的经典体系势能面及动力学的研究[D]. 重庆：重庆大学，2021.
LIU Yang. Neural network-based potential energy surfaces and dynamics of classic systems[D]. Chongqing, China: Chongqing University, 2021.

[26] 张镱议，李杭东，郑明胜，等. 聚酰亚胺复合电介质材料绝缘击穿特性研究进展[J]. 高电压技术，2022，48(11)：4264-4274.
ZHANG Yiyi, LI Hangdong, ZHENG Mingsheng, et al. Research progress in insulation breakdown characteristics of polyimide composite dielectrics[J]. High Voltage Engineering, 2022, 48(11): 4264-4274.

[27] 邱福生. 壳聚糖及其复合膜扩散特性的分子动力学模拟研究[D]. 广州：华南理工大学，2012.
QIU Fusheng. Molecular dynamics simulation on diffusion properties of chitosan and chitosan composite membranes[D]. Guangzhou, China: South China University of Technology, 2012.

[28] 董仕晋. 分子动力学与介观动力学模拟在聚合物多相体系中的应用[D]. 长春：吉林大学，2011.
DONG Shijin. Applications of molecular dynamics and mesoscopic dynamics simulations in polymeric muti-phase systems[D]. Changchun, China: Jilin University, 2011.

[29] 李长明. 高分子绝缘材料化学基础[M]. 哈尔滨：哈尔滨工业大学出版社，2007：200-220.
LI Changming. Chemical basics of polymer insulation materials[M]. Harbin, China: Harbin Institute of Technology Press, 2007: 200-220.

[30] LI S T, MIN D M, WANG W W, et al. Modelling of dielectric breakdown through charge dynamics for polymer nanocomposites[J]. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 2016, 23(6): 3476-3485.

[31] KAO K C. New theory of electrical discharge and breakdown in low-mobility condensed insulators[J]. Journal of Applied Physics, 1984, 55(3): 752-755.

[32] 张　杰，赵学童，边浩然，等. 电荷陷阱对 XLPE 绝缘电老化特性的影响[J]. 高电压技术，2021，47(8)：2991-3000.
ZHANG Jie, ZHAO Xuetong, BIAN Haoran, et al. Effect of charge traps on electrical aging of XLPE insulation[J]. High Voltage Engineering, 2021, 47(8): 2991-3000.

[33] MEUNIER M, QUIRKE N. Molecular modeling of electron trapping in polymer insulators[J]. The Journal of Chemical Physics, 2000, 113(1): 369-376.

[34] ANTA J A, MARCELLI G, MEUNIER M, et al. Models of electron trapping and transport in polyethylene: current–voltage characteristics[J]. Journal of Applied Physics, 2002, 92(2): 1002-1008.

[35] TIAN F Q, BU W B, YANG C, et al. Study on physical and chemical structure changes of polyimide caused by corona ageing[C]// 2009 IEEE 9th International Conference on the Properties and Applications of Dielectric Materials. Harbin, China: IEEE, 2009: 1076-1079.

[36] 夏　旭. 零维二维纳米材料协同改性聚酰亚胺复合薄膜微结构与电学性能研究[D]. 哈尔滨：哈尔滨理工大学，2019.
XIA Xu. Research on microstructure and electrical properties of polyimide composites modified by zero and two dimensional nanomaterials[D]. Harbin, China: Harbin University of Science and Technology, 2019.

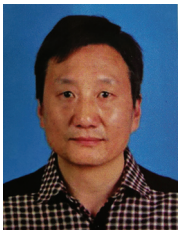
[37] 张镱议，马海帮，王　倩，等. 非线性电导聚合物材料研究进展[J]. 高电压技术，2023，49(2)：461-471.
ZHANG Yiyi, MA Haibang, WANG Qian, et al. Research progress of nonlinear conductivity polymer materials[J]. High Voltage Engineering, 2023, 49(2): 461-471.

[38] 李盛涛，黄奇峰，孙　健，等. 聚集态和陷阱对交联聚乙烯真空沿面闪络特性的影响[J]. 物理学报，2010，59(1)：422-429.
LI Shengtao, HUANG Qifeng, SUN Jian, et al. Influence of aggregation structure and traps on surface flashover of XLPE in vacuum[J]. Acta Physica Sinica, 2010, 59(1): 422-429.

[39] BIAN H R, YANG L J, ZHANG J, et al. Understanding and predicting the DC voltage endurance coefficient of cross-linked polyethylene insulation under thermal ageing[J]. IET Science, Measurement & Technology, 2020, 14(10): 985-991.

[40] ENDICOTT H S, HATCH B D, SOHMER R G. Application of the eyring model to capacitor aging data[J]. IEEE Transactions on Component Parts, 1965, 12(1): 34-41.

[41] 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): 496-506.



李亚莎(通信作者)
1967—，男，博士，教授
主要从事高电压绝缘技术与电磁场数值仿真计算方面的研究工作
E-mail: liyasha@ctgu.edu.cn

LI Yasha
Ph.D., Professor
Corresponding author



瞿　聪
1998—，女，硕士
主要从事高电压绝缘技术与电介质材料方面的研究工作
E-mail: 295588952@qq.com

QU Cong

收稿日期　2022-09-27　修回日期　2023-03-16　　编辑　曹昭君