



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103080237 B

(45) 授权公告日 2015. 10. 21

(21) 申请号 201180041206. 3

C08K 3/10(2006. 01)

(22) 申请日 2011. 08. 10

(56) 对比文件

(30) 优先权数据

12/869, 129 2010. 08. 26 US

CN 1937174 A, 2007. 03. 28,

US 2007/0116976 A1, 2007. 05. 24,

US 2009/0045544 A1, 2009. 02. 19,

US 2010/0105806 A1, 2010. 04. 29,

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2013. 02. 25

B. Shri Prakash et al. Dielectric

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2011/047274 2011. 08. 10

behavior of CCTO/epoxy and Al-CCTO/
epoxy composites. 《Composites Science and
Technology》. 2007, 第 67 卷第 2363 - 2368 页.

(87) PCT国际申请的公布数据

W02012/027109 EN 2012. 03. 01

V. P. B. Marques et al. Evolution of
CaCu3Ti4O12 varistor properties during
heat treatment in vacuum. 《Ceramics
International》. 2006,

(73) 专利权人 3M 创新有限公司

地址 美国明尼苏达州

审查员 薛发珍

(72) 发明人 迪潘克尔·高希 肯顿·D·布德

纳纳亚克拉·L·D·索马希里 蒋鸽

布雷德利·L·吉沃特

(74) 专利代理机构 北京集佳知识产权代理有限

公司 11227

代理人 朱胜 陈炜

(51) Int. Cl.

C08L 101/12(2006. 01)

C08L 83/00(2006. 01)

C08L 63/00(2006. 01)

C08L 23/16(2006. 01)

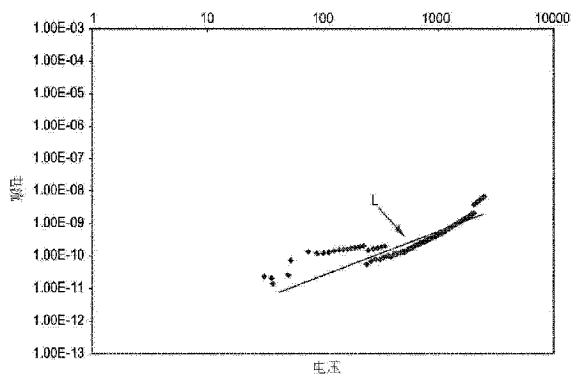
权利要求书1页 说明书7页 附图7页

(54) 发明名称

具有非线性电流 - 电压特性的组合物

(57) 摘要

本发明提供一种组合物和材料,所述组合物和材料具有变阻器性质,而且适用于电应力控制装置和电涌放电器装置。所述组合物和材料包括聚合物材料和煅烧的钛酸钙铜填充材料,而且具有可逆的非线性电流 - 电压特性。



1. 一种用于电应力控制的组合物,其包括:
聚合物材料;以及
25vol%与45vol%之间的未烧结的煅烧的钛酸钙铜填充材料;
其中所述组合物具有可逆的非线性电流-电压特性,并且
其中所述钛酸钙铜填充材料在1100℃下进行煅烧。
2. 根据权利要求1所述的组合物,其中所述煅烧的钛酸钙铜填充材料并无掺杂。
3. 根据权利要求1所述的组合物,其具有介于10与40之间的介电常数。
4. 根据权利要求1所述的组合物,其中在20℃到200℃的温度范围内,在1kHz的频率下,所述组合物的介电常数的差别小于15%。
5. 根据权利要求1所述的组合物,其在1kHz的频率且室温下,具有0.02或更小的损耗角正切。
6. 根据权利要求1所述的组合物,其具有大于100的非线性系数(α)。
7. 根据权利要求1所述的组合物,其中所述聚合物材料选自硅树脂、环氧树脂、EPDM、氨基甲酸酯,以及它们的组合。
8. 一种用于电应力控制的制品,其包括根据权利要求1所述的组合物。
9. 根据权利要求8所述的制品,其中所述制品为电涌放电器。
10. 根据权利要求8所述的制品,其具有介于10与40之间的介电常数。
11. 根据权利要求8所述的制品,其中所述制品的介电常数值为25。
12. 根据权利要求8所述的制品,其中所述制品为高压电缆接头。
13. 根据权利要求8所述的制品,其中所述制品为高压接线端。
14. 一种制造电应力控制制品的方法,其包括:
提供已在1100℃或更高温度下煅烧的钛酸钙铜粒子,
将所述粒子与聚合物材料相结合以形成组合物,以及将所述组合物形成为制品,
其中所述组合物包括25vol%与45vol%之间的所述粒子,并且
其中所述组合物具有可逆的非线性电流-电压特性。
15. 根据权利要求14所述的方法,其中所述制品为电涌放电器。

具有非线性电流 - 电压特性的组合物

技术领域

[0001] 本发明涉及具有非线性电流 - 电压特性的组合物及其制成的制品。

背景技术

[0002] 根据流过装置的电流或者装置上的电压,变阻器(即,压敏电阻)显示出不同的阻抗。变阻器材料的性质使得它们有利于用作电应力控制装置和电涌放电器,即电涌保护装置等。

[0003] 例如,在端接或连接屏蔽电缆时,电应力控制装置用来容纳并管理电应力。绝缘屏蔽从电缆中移除后,电场会集中在中断点处,导致电应力较高。接线端或连接电缆的此类应用需要电应力控制。

[0004] 电涌保护装置防御由电磁效应生成的电涌,例如,由多种效应造成的闪电或静电放电。因此,电涌保护可以应用在电源输入处,以便应对操作设备外部的市电电源上的干扰或者内部生成的过电压。电涌保护器可以通过滤波来减弱瞬变现象,或者转移瞬变现象,以防止损坏负载。

发明内容

[0005] 本发明的一方面提供一种组合物,所述组合物包括:聚合物材料;以及煅烧的钛酸钙铜填充材料;其中所述组合物具有可逆的非线性电流 - 电压特性。所述组合物可制成适用于电应力控制装置和电涌放电器装置的材料。

[0006] 本发明的另一方面提供一种方法,所述方法包括:提供已在约 1100°C 或更高温度下煅烧的钛酸钙铜粒子,将所述粒子与聚合物材料相结合以形成组合物,以及将所述组合物形成为制品。

[0007] 本发明中所用的“可逆的非线性电流 - 电压特性”是指在低于不可逆的击穿场(breakdown field)的电场中,组合物的电流 - 电压(I-V)行为。电流 - 电压行为有时也称为传导性与电场行为。

[0008] 本发明的至少一个实施例的优点在于,提供了一种具有较高介电常数和非线性电流电压特性的聚合物组合物和材料。

[0009] 本发明的至少一个实施例的另一个优点在于,变阻器组合物的非线性系数较高,与当前已知的变阻器组合物相比,这允许它们在窄得多的电压范围内传递大量变化的电流。

[0010] 本发明的至少一个实施例的又一个优点在于,所述变阻器组合物具有折射(较高介电常数)和电阻(较高的非线性 IV 特性)两种电场应力控制。

[0011] 本发明的上述发明内容并不意图描述本发明的每个公开的实施例或每种实施方式。以下附图和具体实施方式更具体地举例说明了示例性实施例。

附图说明

- [0012] 图 1 示出了第一比较材料的线性电流 - 电压特性。
- [0013] 图 2 示出了第二比较材料的线性电流 - 电压特性。
- [0014] 图 3 示出了本发明的一项实施例的非线性电流 - 电压特性。
- [0015] 图 4 示出了本发明的一项实施例的可逆的非线性电流 - 电压特性。
- [0016] 图 5 示出了本发明的一项实施例的可逆的非线性电流 - 电压特性。
- [0017] 图 6a 示出了本发明的一项实施例在约 50℃ 到约 200℃ 的温度范围内的介电常数。
- [0018] 图 6b 示出了本发明的一项实施例在约 50℃ 到约 200℃ 的温度范围内的损耗角正切。

具体实施方式

[0019] 在以下说明中,参考形成本说明的一部分的附图,并且其中以图示方式示出了若干具体实施例。应当理解,在不脱离本发明的范围或精神的前提下,可以设想出其他实施例并进行实施。因此,以下的具体实施方式不具有限制性意义。

[0020] 除非另外指明,否则本说明书和权利要求中使用的表示特征尺寸、数量和物理特性的所有数字均应该理解为在所有情况下均是由术语“约”来修饰的。因此,除非有相反的说明,否则上述说明书和所附权利要求书中列出的数值参数均是近似值,根据本领域的技术人员利用本文所公开的教导内容寻求获得的所需特性,这些近似值可以变化。通过端值表示的数值范围包括该范围内的所有数字(如,1 到 5 包括 1、1.5、2、2.75、3、3.80、4 和 5)以及该范围内的任何范围。

[0021] 在某些方面,本发明涉及电应力控制,具体地讲,涉及一种用于实现电应力控制的物质组合物。所述组合物可用于电力电缆的接线端和连接器。在其他方面,本发明涉及电涌阻止,具体地讲,涉及一种用于实现电涌阻止的物质组合物。

[0022] 包括电缆在内的电气设备以约 10kV 和以上的中压或高压操作,会受到一定的电应力,而这些电应力可能无法由基本上仅电绝缘的材料加以充分控制。已知,应力控制材料尤其适用于此类应用。此类材料可分类成“线性”或“非线性”。线性应力控制材料遵循欧姆定律(Ohm's law):

[0023] $I=kV$

[0024] 其中

[0025] I = 电流

[0026] V = 电压,以及

[0027] k 为常数。

[0028] 非线性材料遵循以下方程式的一般形式:

[0029] $I=kV^{\gamma}$

[0030] 其中 γ (伽马) 为大于 1 的常数,它的值根据材料而定。

[0031] 发明人不仅发现,采用压盘形式的本发明的 CCT 粒子呈现出固有的非线性 I-V 特性,本文中也称为“变阻器效果”,而且还发现,将这些 CCT 粒子添加到聚合物基质中会使所得组合物具有非线性电流 - 电压(I-V)特性。因此,对于本发明的组合物,电流可以改变几个量级,但电压变化较小。在本发明之前,人们并不知道添加具有非线性 I-V 特性的 CCT 粒子是否会使混合有这些粒子的聚合物基质具有这种类似的特性。

[0032] 本发明的整体组合物的非线性系数优选大于约 100, 更优选大于约 150, 且最优选大于约 200。当前已知的变阻器材料, 例如, 掺杂的 ZnO 和 SiC 的非线性系数为约 20 到 90, 这些材料在用来制作组合物时, 将形成非线性系数为约 10 到约 15 的组合物。本发明的组合物的非线性系数更高, 与含有当前已知的变阻器材料的组合物相比, 这允许它在窄得多的电压范围内传递大量变化的电流。

[0033] 在此所用的煅烧是指在重力下进行高温加热, 但不进行任何压缩。需要很小的力便可将所得材料弄碎, 例如, 轻轻研磨即可弄碎。这样会将不规则形状的粒子而非一般的球形平滑粒子的百分比降至最小, 制造商最初供应的 CCT 粉末的常见形状便是一般的球形。煅烧与烧结的区别之处在于, 烧结通常包括加热, 其中任选地施加压力, 随后进行淬火, 而且通常导致粒子融合成材料块。已经表明, 在空气中煅烧并烧结或者仅仅烧结 CCT 粒子可形成具有非线性电流-电压性质的致密球粒, 但并不知道的是, 可通过单独煅烧来使 CCT 粒子具有非线性 IV 性质, 如本发明人所完成的那样。

[0034] 要在约 1100°C 或更高温度下对本发明的 CCT 粒状填料进行煅烧。该粉末优选在煅烧温度下维持足够长的时间, 以确保所有粒子的电气性质一致。发明人发现, 在 1000°C 或更低的温度下进行煅烧并不会使 CCT 填料产生所需的非线性电流-电压特性。

[0035] 据信, 煅烧过程导致各个粒子有效呈现出“变阻器效果”。这意味着, 相对于 D. C. 电阻抗特性(施加给粒子的 D. C. 电压与流过粒子的所得电流之间的关系)的变化而言, 粒子是非线性的, 但所述粒子的行为也发生过渡, 因为电压与电流曲线图示出了线性行为与非线性行为之间的过渡。

[0036] 本发明的 CCT 优选无掺杂。已表明, 通过煅烧掺杂的氧化锌可得到非线性电流-电压性质, 但并不知道的是, 无掺杂的 CCT 粒子可通过煅烧而获得非线性 IV 性质。氧化锌等其他变阻器材料必须用 Bi_2O_3 、 Cr_2O_3 、 Sb_2O_3 、 CO_2O_3 以及 MnO_3 等材料进行掺杂以实现变阻器效果, 这与本发明的 CCT 不同, 所述 CCT 无需进行任何掺杂便可实现变阻器效果。本发明的 CCT 可采用 n 型和 p 型掺杂, 而且将仍保留非线性 I-V 特性。

[0037] CCT 粉末包括介于约 25vol% 与约 45vol% 之间的所得材料。在一些实施例中, 优选的量为约 30vol%。

[0038] 聚合物基质可以包括: 弹性材料, 例如, 氨基甲酸酯、硅树脂或 EPDM; 热塑性聚合物, 例如, 聚乙烯或聚丙烯; 粘接剂, 例如, 基于乙烯-乙酸乙酯或氨基甲酸酯的那些粘接剂; 热塑性弹性体; 凝胶; 热固性材料, 例如, 环氧树脂; 或者此类材料的组合, 包括共聚物, 例如, 聚异丁烯和无定形聚丙烯的组合。

[0039] 整体组合物还可以包括其他熟知的用于这些材料的添加剂, 以便(例如)提高它们的加工性能和/或对特定应用的适用性。在后一方面, 例如, 可能需要用作电缆附件的材料, 以承受户外环境条件。因此, 合适的添加剂可包括加工助剂、稳定剂、抗氧化剂以及增塑剂, 例如油。

[0040] 整体组合物的介电常数优选在约 10 到约 40 的范围内, 优选为约 25。在 20°C 到 200°C 的温度范围和 1kHz 的频率下, 介电常数的差别优选不超过 15%。

[0041] 在 1kHz 的频率下, 整体组合物的损耗角正切优选为约 0.02 或更小, 更优选为约 0.0168 或更小。

[0042] 组合物可形成应力控制层, 例如, 可应用在设备周围的条带或管。所述层还可作

为共挤压件的一部分,例如,作为内层。层厚度可根据需要而变,例如,取决于电场。

[0043] 根据本发明的另一方面,提供电气设备,例如,用于电力电缆的连接器或接线端,所述电气设备包括材料层,所述材料层包括本发明的组合物,这种材料用作应力控制材料。

[0044] 由于具有可逆的非线性电流-电压特性,因此本发明的组合物和材料尤其适用于电应力控制应用。例如,这在图5中进行图解,图5示出了电压增加(A)和减少(B)时电场中的电流-电压曲线形状。本发明的组合物可多次暴露于增加和减少的电压,而且每次将表现出类似(但不必相同)的行为,只要电压不超出组合物或材料的不可逆的击穿场即可。当本发明的组合物用于接线端时,接线端可以制作得比常规接线端短,但性能水平仍相同。或者,它们可制作成与常规接线端一样长,但性能水平更高。当本发明的组合物用于接头时,接头可以制作得比常规接头薄,但性能水平仍相同。或者,它们可制作成与常规接头一样厚,但性能水平更高。

[0045] 由于具有可逆的非线性电流-电压特性,因此本发明的组合物和材料还尤其适用于稳压器应用,例如,电涌放电器。电涌放电器是广泛用于电力线的过电压保护系统。由于本发明的组合物和材料的非线性 I-V 曲线比通常使用的变阻器(例如,掺杂的 ZnO、SiC 等)陡得多,因此,它们可在更窄的电压范围内传递大量变化的电流。本发明的组合物和材料可对作用在其上的电压进行限制,因而保护并联连接的设备免受电力电涌或超高电压应力,从而充当电涌放电器。

[0046] 实例

[0047] 以下实例和比较实例有助于理解本发明,且这些实例和比较实例不应被理解为对本发明范围的限制。除非另外指明,否则所有的份数和百分比均按体积计。使用下述测试方法和方案来评估以下示例性实例和比较实例:

[0048] 材料列表

[0049]

成分	产品细节	来源
氧化铜	纯度 99%	马萨诸塞州沃德希的阿法埃莎公司 (Alfa Aesar, Ward Hill, MA)
碳酸钙	纯度 99%	马萨诸塞州沃德希的阿法埃莎公司 (Alfa Aesar, Ward Hill, MA)
二氧化钛	纯度 99%	新泽西州菲利普斯堡的杰帝贝柯公司 (J.T. Baker, Phillipsburg, N.J.)
钛酸钡	纯度 99% (标称粒径为约 1 微米)	新泽西州南普莱恩菲尔德的费罗公司 (Ferro Corp., South Plainfield, N.J.)
液体硅橡胶 (LSR)	LR3003/30	德国慕尼黑的威凯化学品公司 (Wacker Chemie AG, Munich, Germany)
环氧树脂	得复康 (Devcon) 5 分钟 环氧树脂	马萨诸塞州丹佛斯的得复康公司 (Devcon, Danvers, MA)
隔离衬片	3M™ 二次衬片 4994 (3M ID 70-0000-4538-8)	明尼苏达州圣保罗的 3M 公司 (3M Company, St Paul, MN)

[0050] 测试方法

[0051] 测试 1 : 电流电压 (I-V) 和传导性特性。

[0052] 使用配有吉时利 (Keithley) 247 高压电源单元的吉时利 619 可编程静电计来确定 CCT 粉末 / 聚合物基质组合物的电流 - 电压 (I-V) 和传导性特性。使用阶跃电压斜升法来进行上述测量, 其中在每个电压阶跃处测量电流。在室温下完成所有的测量。

[0053] 测试 2 : 介电常数和耗散因数与填料的体积分数

[0054] 针对 1Hz 与 1MHz 之间的频率在室温下使用诺瓦控制有限公司 (Novocontrol GMBH) 的宽带介电光谱仪来完成所有的测量。

[0055] 测试 3 : 介电常数 (Dk) 和耗散因数 (Df) 的温度依赖性

[0056] 在 50°C 与 200°C 之间以及 1KHz 的频率下, 使用诺瓦控制有限公司的宽带光谱仪来完成所有的测量。

[0057] 实例制备

[0058] 制备过程 1 : 钛酸钙铜 (CaCu₃Ti₄O₁₂ (CCT)) 粉末

[0059] 将化学计量的高纯度 CuO (3 摩尔当量)、CaCO₃ (1 摩尔当量) 以及 TiO₂ (4 摩尔当量) 粉末在 500ml Nalgene 瓶中的蒸馏水中进行湿式球磨, 其中将氧化钼稳定氧化锆用作研磨介质 (可得自康涅狄格的英佛曼高新材料公司 (Inframmat Advanced Materials, CT) 的 5mm 小珠), 所述瓶放置在广口瓶式轧机 (Jar Rolling Mill) (可得自保罗欧贝尔公司 (Paul O Abbe Co.)) 24 小时, 以制成浆液。浆液在烘箱中于 100°C 下干燥 3 小时, 随后在熔炉中于表 1 所示的温度下煅烧 10 小时。在煅烧过程中, 加热和冷却速率保持在 10°C / 分。所得的 CCT 粉末随后进行筛滤, 使粒径大小为约 200 μm, 并且使用研钵进行研磨, 以得到最终粉末。最终粉末的相纯度通过 X 射线衍射 (XRD) 进行确认。

[0060] 制备过程 2 : CCT 环氧树脂组合物

[0061] 通过将得复康 5 分钟环氧树脂用作基质聚合物来制备 CCT 环氧树脂组合物。按照表 1 所示的量, 将 CCT 粉末添加到环氧树脂中, 并且手动用压舌板调匀。使用合适的垫片和隔离衬片, 在 4 吨的压力下将所得组合物压成 1.00mm 到 2.00mm 厚的圆盘。让所压制的组合物冷却一整夜。

[0062] 制备过程 3 : CCT 硅树脂组合物

[0063] 通过将 ELECTROSIL LR3003/30 液体硅橡胶用作基质聚合物来制备 CCT 硅树脂复合物。使用可得自 SPEX 样本制备有限公司 (SPEX Sample Prep LLC) 的 800M 混合器 / 磨机将制备过程 1 得到的 CCT 粉末球磨一小时。随后按照表 1 所示的量, 将粉末分散在 LSR 中, 方法为, 首先手动用刮刀混合, 接着在一定速度的混合器 (可得自富来克科技公司 (FlackTech Inc.) 的 DAC150FVZ) 中以 3000rpm 旋转一分钟。所得的组合物含有 30vol% 的 CCT。随后将组合物转移到圆形模具 (高度为 2.54mm 且直径为 3.175cm) 中, 并且在 160°C 下压制 8 分钟。然后将所述组合物从模具中取出, 并且在对流烘箱中于 200°C 下固化 4 小时。

[0064] 制备过程 4 : BT 环氧树脂组合物

[0065] 通过将得复康 5 分钟环氧树脂用作基质聚合物来制备 BT 环氧树脂组合物。按照表 3 所示的量, 将高纯度钛酸钡 (纯度为 99%, 标称粒径为约 1 微米, 可得自费罗公司) 添加到环氧树脂中, 并且手动用压舌板调匀。使用合适的垫片和隔离衬片, 在 4 吨的压力下将所得组合物压成 1.00mm 到 2.00mm 厚的圆盘。让所压制的组合物冷却一整夜。

[0066] 表 1

[0067]

实例	Vol% 填料	Vol% 聚合物	CCT 的煅 烧温度 (°C)	评估方法	结果
CE - A	40 (CCT)	60 (环氧树脂)	800	测试 1	图 1-示出了线性 (L) 电 流电压特性
CE - B	40 (CCT)	60 (环氧树脂)	1000	测试 1	图 2-示出了线性 (L) 电 流电压特性
1	30 (CCT)	70 (环氧树脂)	1100	测试 1	图 3-示出了线性 (L) 和 非线性 (N) 电流电压特 性
2	30 (CCT)	70 (环氧树脂)	1100	测试 1	图 4-示出了电压增加 (A) 和减少 (B) 时的可 逆的非线性电流电压特性
3	30 (CCT)	70 (LSR)	1100	测试 1	图 5-示出了电压增加 (A) 和减少 (B) 时的可 逆的非线性电流电压特性
4a 到 4d	10 到 40 (CCT)	90 到 60 (环氧树脂)	1100	测试 2	表 2

[0068]

CE-Ca 到 CE-Cd	10 到 40 (BT)	90 到 60 (环氧树脂)	N/A	测试 2	表 3
5	30 (CCT)	70 (LSR)	1100	测试 3	图 6a 和图 6b

[0069] 比较实例 A 和 B 以及实例 1 到 3

[0070] 根据制备过程 1 和 2 来制作比较实例 A 和 B 以及实例 1 和 2。根据制备过程 1 和 3 来制作实例 3。

[0071] 如图 1 和图 2 所示,具有在 800°C 和 1000°C 下煅烧的 CCT 的比较组合物只具有线性 I-V 曲线。相比之下,如图 3 以及图 4 到图 5 所示,具有在 1100°C 下煅烧的 CCT 的本发明的组合物具有(可逆的)非线性 I-V 曲线。

[0072] 实例 4a 到 4d 以及比较实例 Ca 到 Cd

[0073] 根据制备过程 1 和 2 来制作实例 4a 到 4d。用于这些实例的 CCT 和环氧树脂量以及每种组合物的介电常数均在以下表 2 中示出。根据制备过程 4 来制作比较实例 Ca 到 Cd。用于这些实例的 BT 和环氧树脂量以及每种组合物的介电常数均在以下表 3 中示出。

[0074] 表 2

实例	Vol% CCT	Vol%环氧树脂	介电常数@ 100kHz
4a	10	90	8.52
4b	20	80	12.5
4c	30	70	23.9
4d	40	60	31.2

[0075]

[0076] 表 3

[0077]	实例	Vol% BT	Vol%环氧树脂	介电常数@ 100kHz
	CE-Ca	10	90	7.67
	CE-Cb	20	80	11.9
	CE-Cc	30	70	17.4
	CE-Cd	40	60	24.8

[0078] 通过比较表 2 和表 3 看出,与具有相同填料装填量的比较 BT 组合物相比,本发明的 CCT 组合物呈现出更高的 D_k 值。

[0079] 实例 5

[0080] 根据制备过程 1 和 3 来制作实例 5。

[0081] 如图 6a 和图 6b 所示,在约 50℃到约 200℃的温度范围内,本发明的 CCT 组合物的介电常数(D_k)和损耗角正切的差别不会超过 15%。

[0082] 虽然本文出于说明优选实施例的目的图示并描述了具体实施例,但本领域的普通技术人员应当理解,在不脱离本发明范围的前提下,各种替代和 / 或等同实施方式可以取代图示和描述的具体实施例。本专利申请旨在涵盖本文所讨论的优选实施例的任何修改形式或变型形式。因此,显而易见,本发明仅受本发明权利要求书及其等同物的限制。

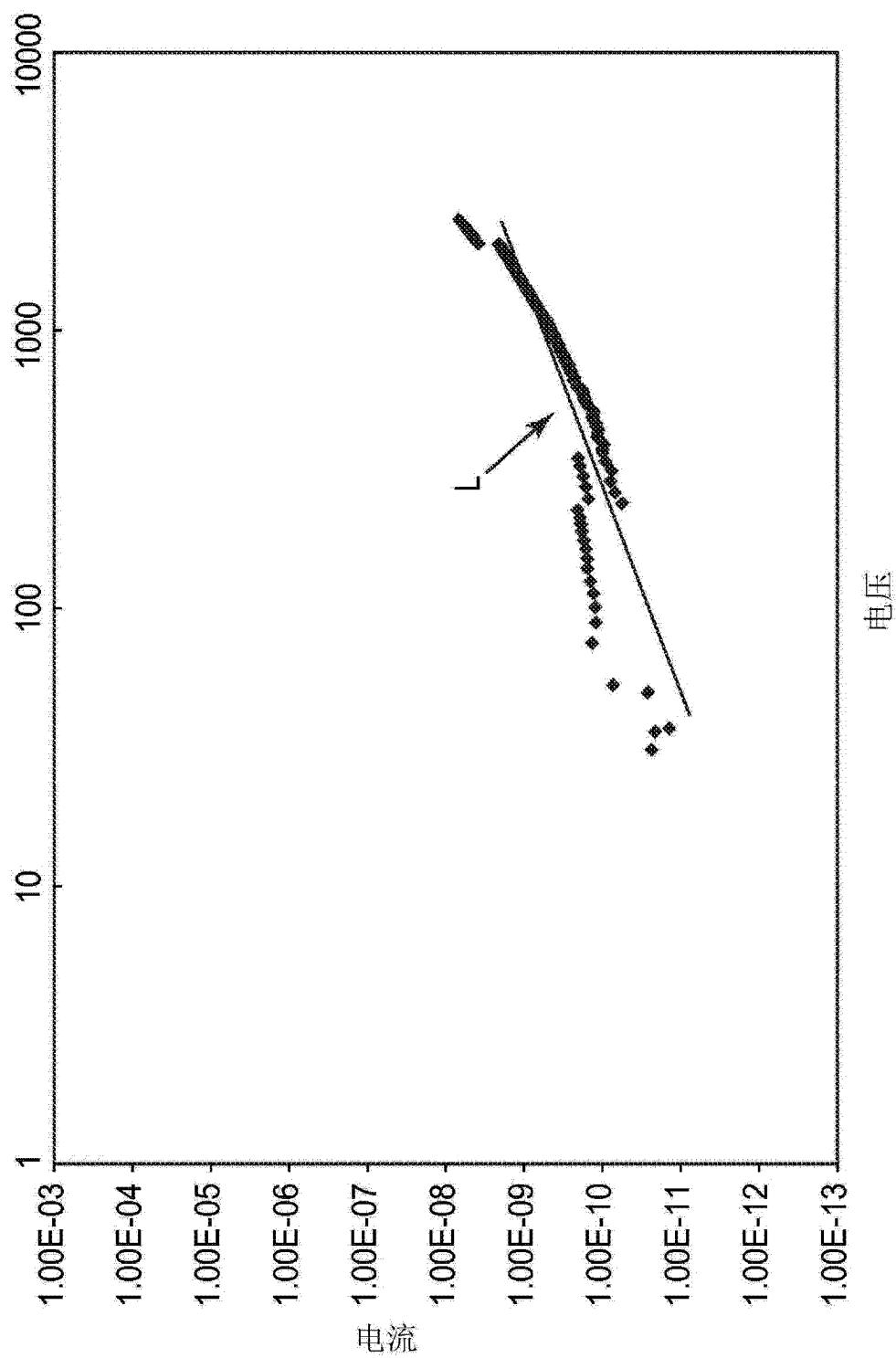


图 1

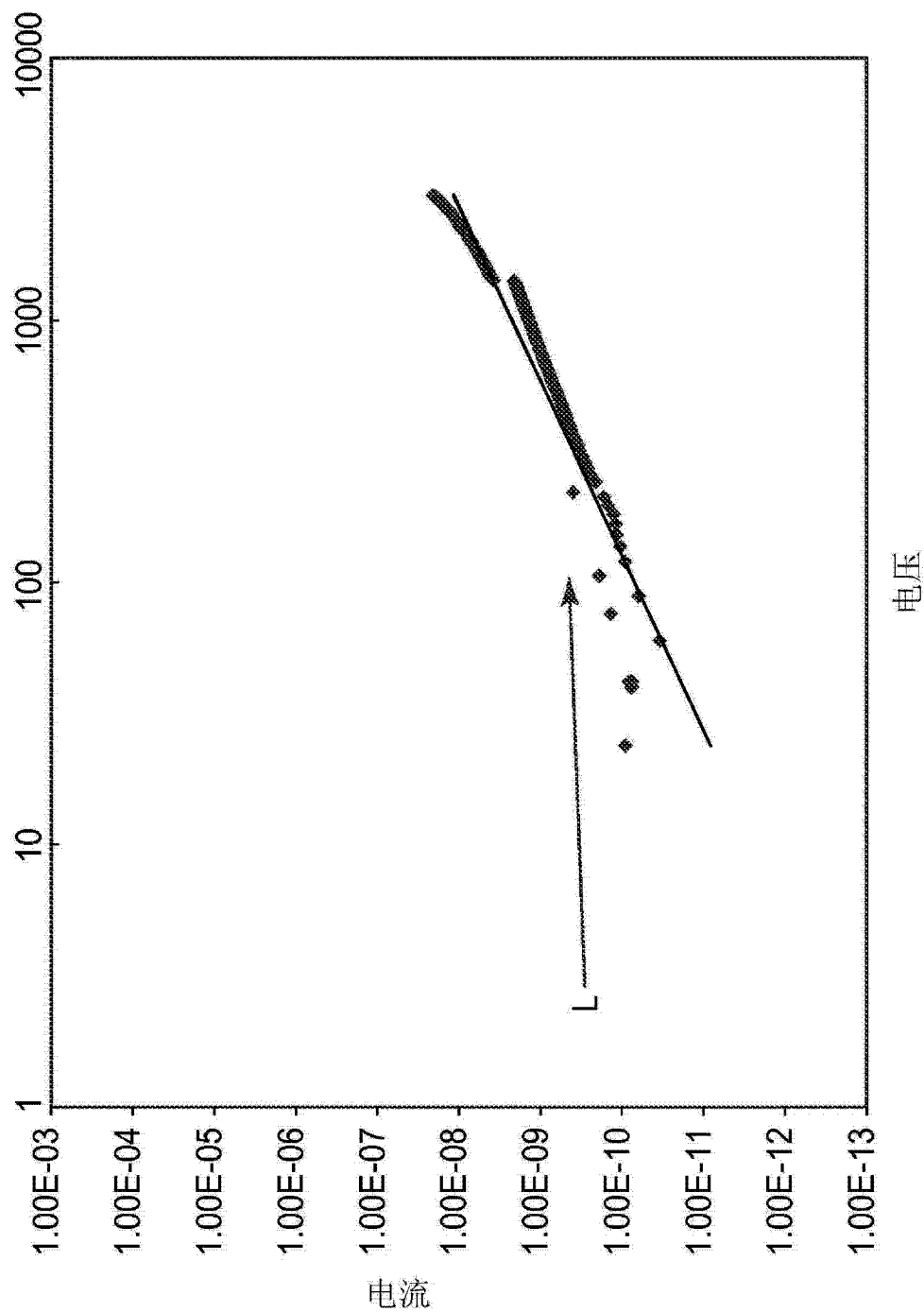


图 2

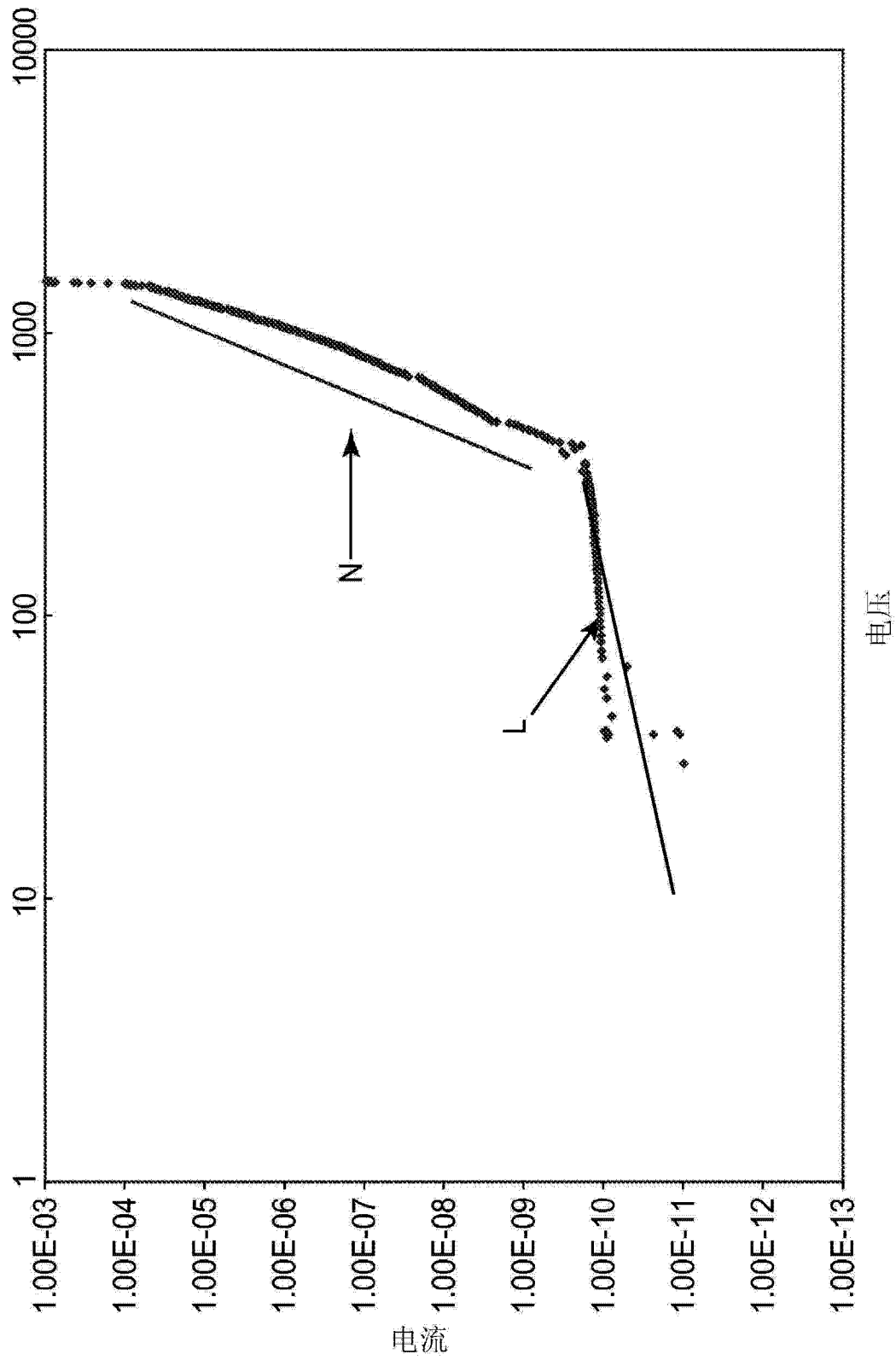


图 3

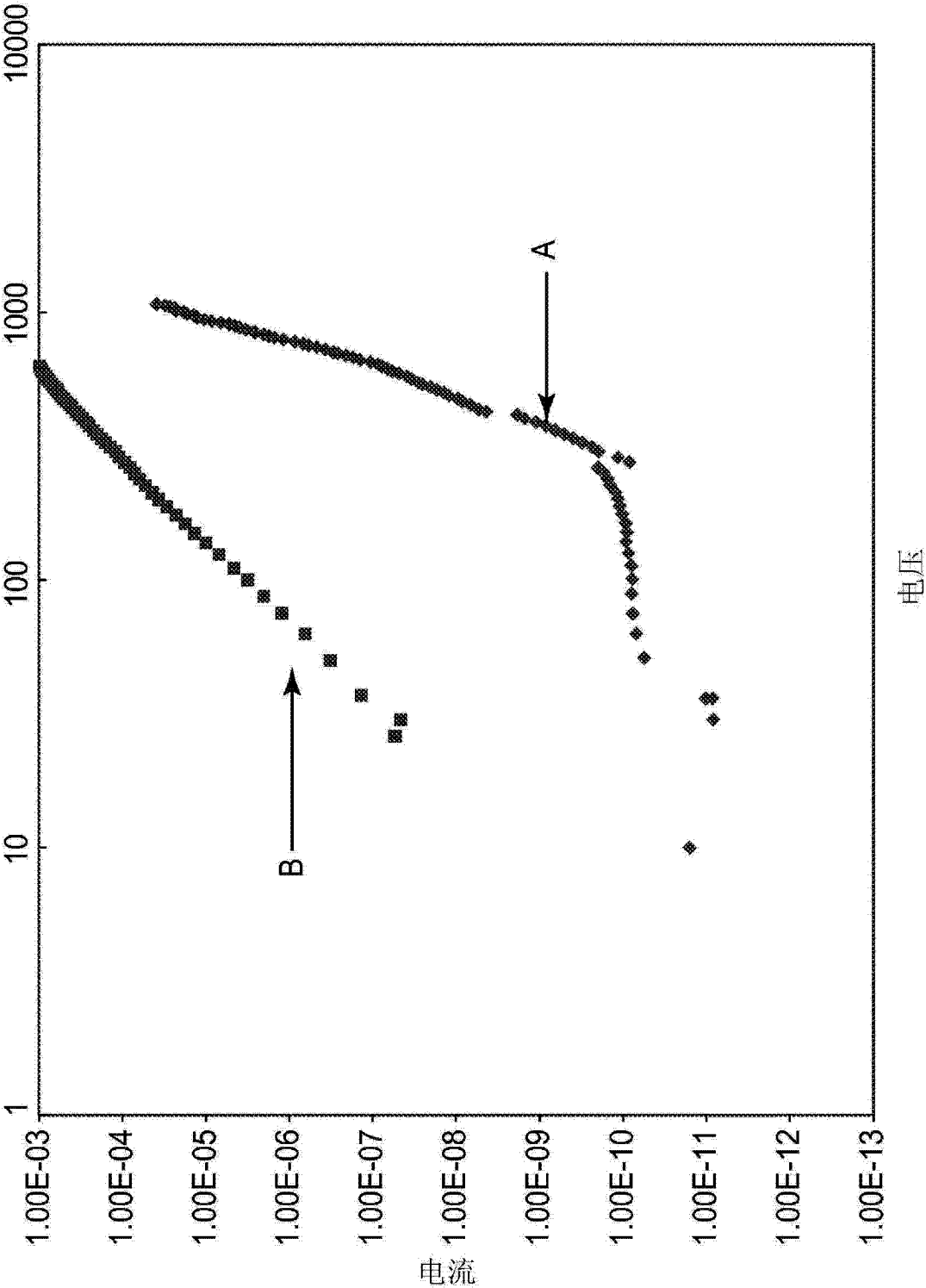


图 4

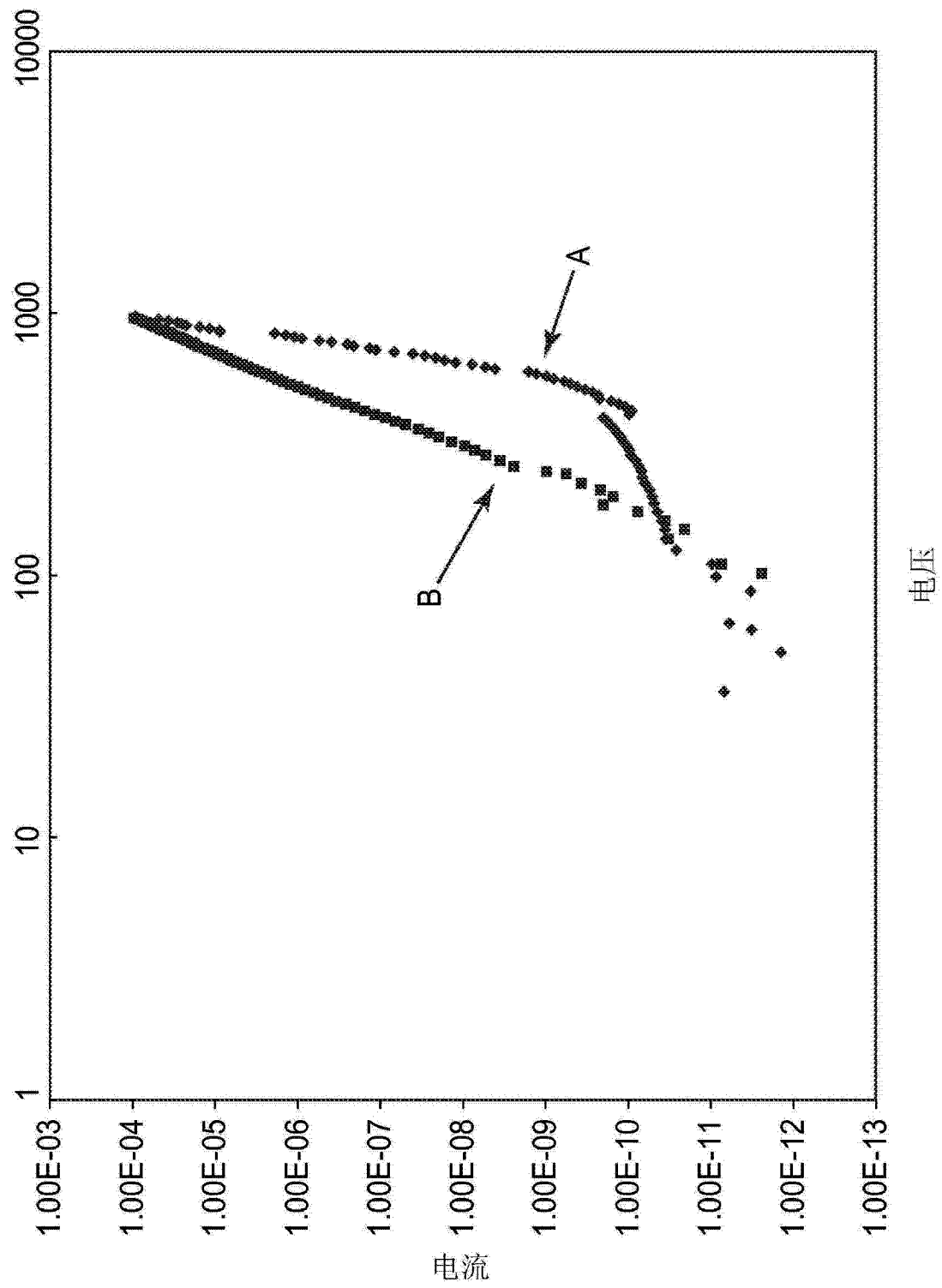


图 5

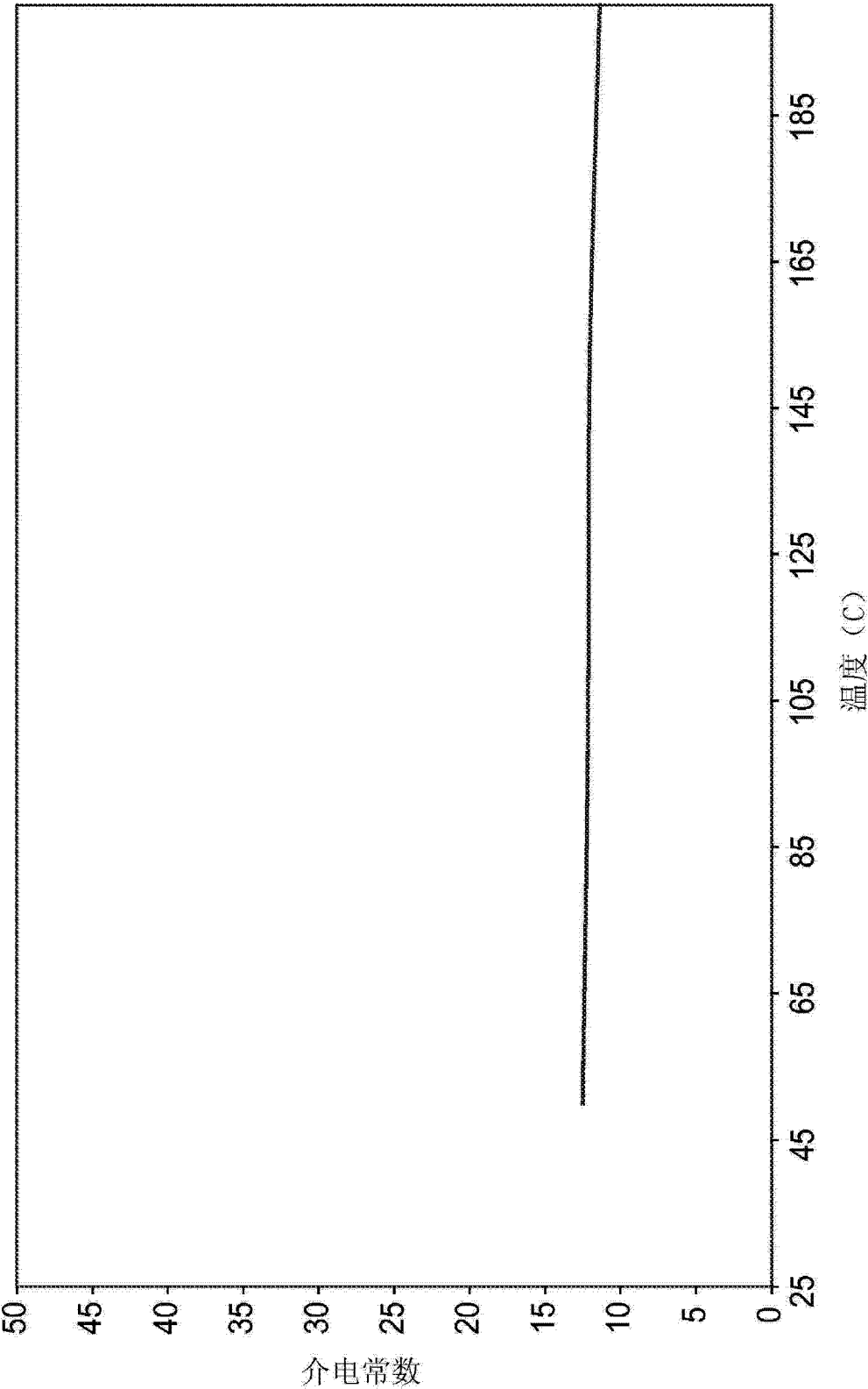


图 6a

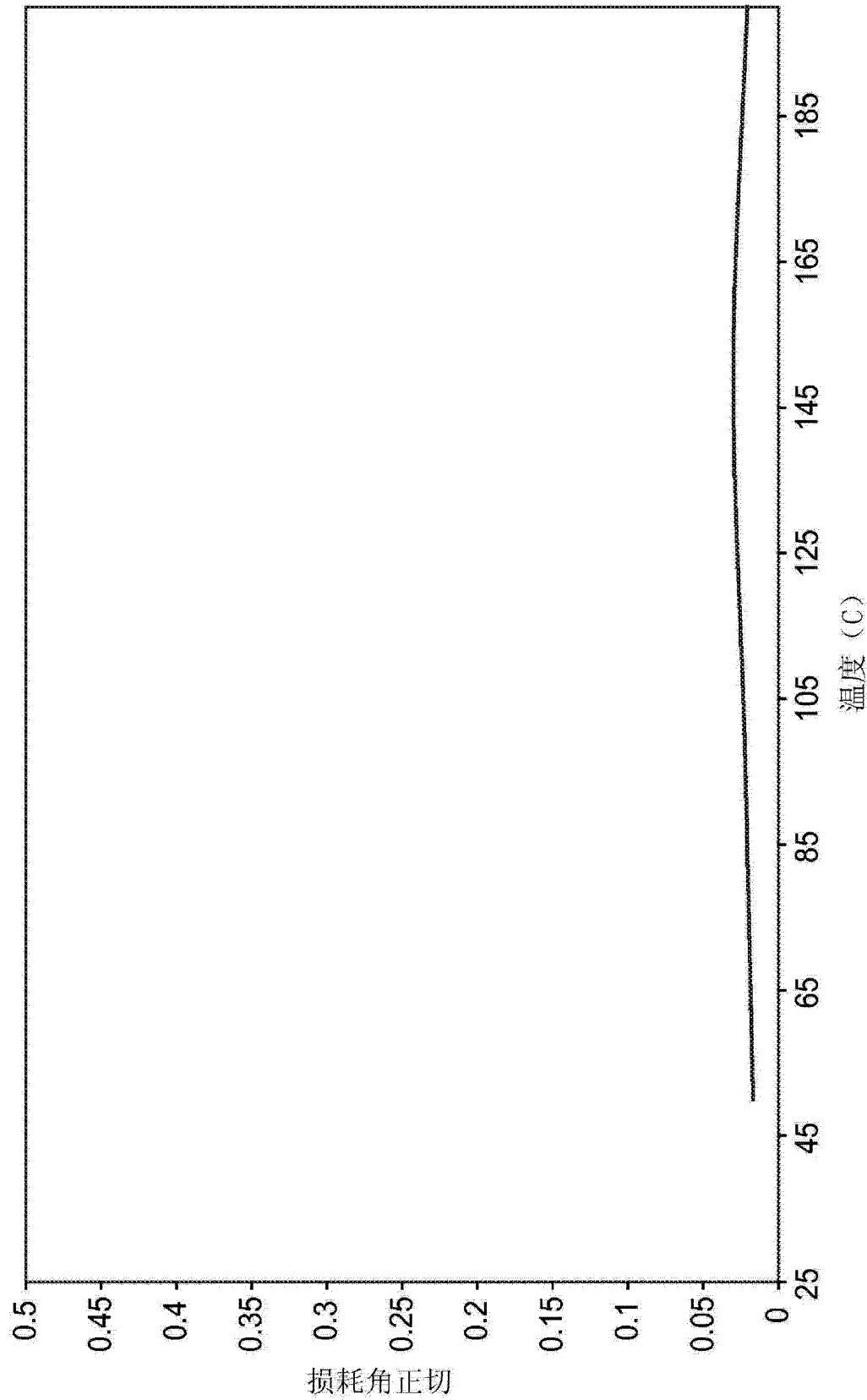


图 6b