

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C08L 101/12 (2006.01)

C08K 3/22 (2006.01)



# [12] 发明专利说明书

专利号 ZL 02140255.8

[45] 授权公告日 2006 年 10 月 4 日

[11] 授权公告号 CN 1277888C

[22] 申请日 2002.7.2 [21] 申请号 02140255.8

[30] 优先权

[32] 2001. 7. 2 [33] EP [31] 01810645.0

[71] 专利权人 ABB 瑞士股份公司

地址 瑞士巴登

[72] 发明人 费利克斯格罗伊特 伊冯迪里克斯  
彼得拉克卢格-魏斯 瓦尔特施密特  
雷托凯斯勒

审查员 白玉

[74] 专利代理机构 永新专利商标代理有限公司

代理人 于辉

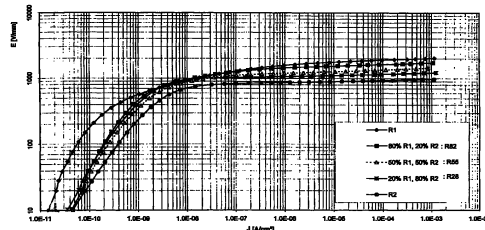
权利要求书 2 页 说明书 7 页 附图 2 页

## [54] 发明名称

具有非线性电流-电压特性的聚合物和该聚合物的生产方法

## [57] 摘要

聚合物含有聚合物基质和埋入所述基质中的填料。所述填料含有两种非线性电流-电压特性彼此偏离的填料组分。通过选择适当量的这些填料组分，通过这种方式可以形成预定非线性电流-电压特性与这两种填料组分的非线性电流-电压特性均偏离的聚合物。



1、一种具有非线性电流-电压特性的聚合物，含有聚合物基质和埋入所述基质中具有非电流-电压特性的填料，特征在于所述填料含有至少两种非线性电流-电压特性彼此偏离的填料组分。

2、如权利要求 1 所述的聚合物，特征在于所述两种填料组分在每种情况下是由含有掺杂并烧结的金属氧化物的具有颗粒边界的粒子形成的，并且彼此通过掺杂物的化学计量的偏离和/或通过由不同烧结条件引起的颗粒边界结构的彼此偏离而相区别。

3、如权利要求 1 或 2 所述的聚合物，特征在于所述聚合物还含有导电性或半导体性材料。

4、如权利要求 3 所述的聚合物，特征在于所述导电性或半导体性材料中所含粒子的长径比足以促使所述粒子取向。

5、如权利要求 3 所述的聚合物，其中所述粒子是纳米管。

6、如权利要求 1 或 2 所述的聚合物，特征在于所述填料还具有含相对介电常数高的材料的其它组分。

7、如权利要求 1 或 2 所述的聚合物，特征在于所述聚合物还含有含至少一种稳定剂、一种阻燃剂和/或一种加工助剂的添加剂。

8、如权利要求 7 所述的聚合物，特征在于添加剂的比例占聚合物体积的 0.01-5%。

9、如权利要求 1 或 2 所述的聚合物，特征在于所述聚合物还含有起阻燃剂作用的氢氧化铝和/或氢氧化镁。

10、如权利要求 1 或 2 所述的聚合物，特征在于所述聚合物还含有一种增加聚合物与填料之间粘结性的偶合剂。

11、如权利要求 10 所述的聚合物，特征在于偶合剂的比例占聚合物体积的 0.01-5%。

12、如权利要求 1 或 2 所述的聚合物，特征在于所述聚合物基质

含有单一聚合物或聚合物的混合物。

13、如权利要求 12 所述的聚合物，特征在于所述单一聚合物或混合物中的至少一种聚合物含有极性基团和/或是一种本质上导电的聚合物。

14、如权利要求 13 所述的聚合物，特征在于含有极性基团的聚合物和/或本质上导电的聚合物的比例占聚合物体积的 0.01-50%。

15、一种制备具有预定非线性电流-电压特性的聚合物的方法，包括将聚合物和具有非线性电流-电压特性的填料混合，特征在于所述填料是至少两种非线性电流-电压特性彼此偏离的填料组分混合而成的，组分的混合比经过选择，以便聚合物具有预定的特性。

16、如权利要求 15 所述的方法，特征在于所述混合比是根据至少三种聚合物的预定特性选择的，其中两种聚合物含有所述的至少两种填料组分中的至多一种，并且第三种聚合物含有以预定比例混合的所述的至少两种填料组分。

## 具有非线性电流-电压特性的聚合物和该聚合物的生产方法

### 技术领域

本发明以权利要求 1 的前序部分的聚合物和权利要求 14 的前序部分的聚合物的制备方法为基础。所述聚合物含有聚合物基质，其中将导电颗粒，例如导电性碳黑、和/或金属粉末和/或半导体性颗粒，例如 SiC 或 ZnO，埋入作为填料。该聚合物具有非线性电流-电压特性，该特性受填料含量和填料的分散性影响。由电流-电压特性和其它电性能决定的电阻率在施加于聚合物上的电场强度的基础上，通常可以仅通过填料含量和分散度而受影响。

该聚合物可以有益地用作电压限制性电阻器(变阻器)中的基本材料或者作为电力工程装置和设备的场控制材料，尤其是例如用在电缆端套或电缆连接套管中。

### 现有技术

所述类型的聚合物和所述类型的方法最初描述在 R. Strumpler 等的文章 "Smart Varistor Composites" Proc. of the 8th CIMTEC Ceramic Congress, June 1994 和 EP875087B1 和 WO99/56290A1 中。将氧化锌的掺杂和烧结颗粒作为该聚合物中的填料。

典型的掺杂物是金属，如生产金属氧化物变阻器时所用的，并且通常含有 Bi、Cr、Co、Mn 和 Sb。掺杂的 ZnO 粉末在 800-1300 °C 下烧结。通过适当的烧结温度和时间获得填料所需的电性能。烧结之后，每一颗粒具有以施加的电场为基础作为非线性函数变化的电性能。因此每一颗粒起小的变阻器的作用。填料的这种非线性行为可以通过合适的烧结条件固定在某一限度内。因此可以在该聚合

物的制备过程中不仅通过填料含量和分散度而且通过填料的烧结条件来固定聚合物的这种非线性电性能。

### 发明简述

本发明，正如本权利要求书中所定义的，以提供所述类型的聚合物和这种聚合物的制备方法为目的，其中所述非线性电性能可以在制备方法中以简易的方式固定，并且具有所述非线性电性能的聚合物可以成本有效的方式生产。

在本发明的聚合物中，填料含有至少两种填料组分，这两种组分的非线性电流-电压特性彼此偏离。通过选择合适量的这些填料组分，因此可以获得非线性电流-电压特性偏离于这两个特性的聚合物。因此本发明的聚合物通过以下事实区别：尽管其能够精确定义非线性电性能，但是它们可以低费用地制备。可以使用少量基本组的填料组分(每个具有特定的非线性电流-电压特性)生产具有事实上任何所需的电流-电压特性的聚合物。

通过将这两种填料组分组合，聚合物不仅可以赋予预定的电性能，而且以这种方式也可以精确地影响其导热性。当使用聚合物作为场控制材料时，例如在光缆捆束中，这是特别重要的，这是由于光缆捆束因聚合物中的介电损耗并且因金属导体中的点损耗而强烈地受热。聚合物的通常低的导热性通过适当选择的填料组分而改进，与良好电行为一起，也赋予了聚合物足够好的导热性。

在使用聚合物时，例如当为电涌放电器或场控制材料时，非线性电行为是第一重要的，尤其有益的是如果在每种情况下两个填料组分是由具有颗粒边界的掺杂、烧结的金属氧化物粒子形成，并且彼此通过掺杂物的化学计量的偏离和/或通过具有不同粒径并由不同烧结条件引起的颗粒边界结构的彼此偏离而相区别。所述金属氧化物通常是氧化锌，但是也可以有益地是二氧化锡或二氧化钛。彼此

偏离的电流-电压特性可以通过不同重量比的掺杂物来获得，即通过两种填料组分不同配方的不同配方，或者通过填料组分烧结过程中的不同条件而获得。烧结条件尤其包括烧结温度、停留时间、烧结环境的气体组成以及加热和冷却速度。一般说来，就给定电场强度而言，掺杂有大量金属的粉末状氧化锌的导电性可以随烧结温度增加而增加。

为了改变电流-电压特性，聚合物可以含有导电材料或半导体材料，例如导电性碳黑或金属粉末。然而，该材料尤其是能够获得更好地与具有非线性电行为的填料组分单个粒子相接触的效果。以这种方式，显著增加了聚合物的能量吸收。由此，含有本发明聚合物的电涌放电器以高电涌电阻为特征。为了获得适当效果，该添加组分的比例应占聚合物体积的 0.01-15%。

为了进行场控制任务，如果添加组分含有长径比大的粒子，尤其是例如纳米管时是特别有益的。如果在制备聚合物时聚合物基质以优选方向排列，例如通过注模法时，由于长径比大，因此这些粒子可以优选方向取向，并且接着可以一容易的方式获得具有各向异性电性能的聚合物。这种材料可以有益地用于电缆连接套管或光缆捆束中进行场控制任务。

如果掺杂的金属氧化物，例如掺杂的氧化锌，用作填料时，聚合物具有高的相对电容率。本发明的聚合物然后可以容易的方式控制电场。这种场控制例如可以涉及，例如正常操作过程中电力工程装置或设备的电场分布的均匀性。本发明聚合物的场控制功能可以通过含有具有高相对电容率的其它组分材料的填料来提高。这些其它组分例如有  $\text{BaTiO}_3$  或  $\text{TiO}_2$ 。

聚合物基质典型地含有单个聚合物或聚合物的混合物。如果单个聚合物或者混合物中的至少一种聚合物含有极性基团和/或为本质上导电的聚合物，那么聚合物的介电行为可以进一步得到提高。具

有极性基团的典型聚合物例如是聚酰胺。含有极性基团的聚合物和/或本质上导电的聚合物的比例有益地占聚合物基质体积的 0.01-50%。

含有至少一种稳定剂、一种阻燃剂和/或一种加工助剂的添加剂也可以被提供到聚合物中。该添加剂的比例可以为聚合物体积的 0.01-5%。

如果聚合物含有起阻燃剂作用的氢氧化铝和/或氢氧化镁，那么尤其可以成本有效地生产防火聚合物。由于为了防火的原因，因此在许多情况下聚合物基质必须不低于预定的 LOI(极限氧指数)值(LOI 值越小，聚合物越易燃烧)，通过使用可廉价获得的氢氧化物可以极低成本的方式增加其 LOI 值。

如果另外提供增加聚合物和填料之间粘结性的偶合剂的话，该聚合物具有良好的机械强度。偶合剂的比例应占聚合物体积的 0.01-5%。所述偶合剂，优选呈硅烷形式，牢固地将聚合物基质偶合到填料上。很大程度上避免了由于聚合物基质与填料的不适当粘结性引起的聚合物中的裂开和断裂。同时，偶合剂相当显著地提高了本发明聚合物的电性能。这尤其是因为提高的粘结性避免了聚合物中形成小的空隙，并且因此强电场作用过程中发生的不希望的部分放电的危险性相当显著地降低了。这种效果尤其是在以弹性聚合物为基础的聚合物中是有益的，例如将其用作电缆端套或电缆连接套管的场控制元件，因此材料可以很大地变形，并且没有不希望的空穴形成或断裂发生。

在制备上述聚合物的本发明的方法中，填料是由一基本组的至少两种非线性电流-电压特性彼此偏离的填料组分混合的。在这种情况下，组分的混合比经过选择，以便聚合物具有预定的特性。然后聚合物可以以容易且成本有效的方式生产。就特别容易生产而言，可以推荐由一预定的聚合物特性来选择该混合比，其中两个聚合物

含有所述的至少两种填料组分中的最多一种，并且另外至少一个聚合物含有以预定比例混合的所述的至少两种填料组分。

### 附图简述

参照附图解释本发明的例证实施方式。其中，所有附图都显示了根据现有技术和本发明的聚合物的直流电电流-电压特性(特征曲线族)。

### 本发明的实施方式

根据已知的方法，例如开始引证的现有技术中所述的，制备变阻器粉末 R1、R2、S1 和 S2。这些粉末含有作为主要组分(大于 90mol%)的烧结氧化锌，它掺杂有添加剂，主要是 Sb、Bi、Co、Mn 和 Cr (总共低于 10mol%)。变阻器粉末 R1 中 Bi 的比例比变阻器粉末 R2 中的小。粉末 R1 和 R2 是在相同烧结条件下制备的，即通过在约 1100℃下在回转窑的陶瓷管中通过烧结制备的。粉末 S1 和 S2 具有相同的组成，但是是在不同烧结条件下制备的。粉末 S1 是在回转窑中在约 1070℃的最大烧结温度下通过连续烧结法制备的；粉末 S2 是在间歇炉中在约 1200℃的最大烧结温度和炉中批次停留时间为约 18 小时下制备的。通过筛选，优先通过粉碎，将粉末的粒径限制在典型地 32-125 $\mu\text{m}$  的值。

使用这些变阻器粉末制备混合物，其组成可以参见下表：

| 填料  | 填料组分(以 wt%计) |     |     |     |
|-----|--------------|-----|-----|-----|
|     | R1           | R2  | S1  | S2  |
| R1  | 100          | -   | -   | -   |
| R82 | 80           | 20  | -   | -   |
| R55 | 50           | 50  | -   | -   |
| R28 | 20           | 80  | -   | -   |
| R2  | -            | 100 | -   | -   |
| S1  | -            | -   | 100 | -   |
| S73 | -            | -   | 70  | 30  |
| S37 | -            | -   | 30  | 70  |
| S2  | -            | -   | -   | 100 |

将内径为 1-2 厘米的塑料制成的电绝缘管模具用填料填充至高 2-5 毫米。为了具有基本对比，总是加入相同量的填料，例如为制备混合物的 50% 体积。在真空条件下填料用油，例如硅油或酯油浸渗，并且以这种方式形成可与聚合物比较的样品。这些样品在保持垂直的管中在上面和下面与电极电连接并且经液体密封。

由于油使得样品能够以特别容易的方式生产，因此将油用作基质物料。然而，除了油之外，也可以使用热固性物、弹性体、热塑性物、共聚物、热塑性弹性体或凝胶或至少两种这些物质的混合物。

将可变直流电压源施加到这两个电极上。通过改变该直流电压的水平，调整作用于指定样品中的电场  $E$  [V/mm]，并测定流过样品中的电流。因此获得可以在图 1 和 2 中看到的直流电流-电压特性，并因此确认电流密度  $J$  [A/cm<sup>2</sup>]。

由图 1 可以看出，由具有不同化学计量的两种填料组分 R1 和 R2 混合形成的填料 R82、R55 和 R28 使得样品的直流电流-电压特性属

于填充有 R1 和 R2 的样品的特性所限制的特性族。通过改变这两种填料组分的混合比, 因此以容易的方式获得特性在这两个限制特性之间的样品。

相应地由图 2 可以看出, 通过将在不同烧结条件下生产的两种填料组分 S1 和 S2 混合而形成填料 S73 和 S37, 使得样品的直流电流-电压特性属于填充有 S1 和 S2 的样品的两个特性所限制的特性族。通过改变这两种填料组分的混合比, 因此用这些填料也以容易的方式获得特性在这两个限制特性之间的样品。

所以, 如果要制备具有特定特性的聚合物的话, 混合比可以由聚合物的相应特性族来确定。通过根据该混合比混合这些填料组分, 生产填料并通过将填料与聚合物, 例如聚硅氧烷混合而生产所需聚合物。

该方法同样也可以应用于具有通过混合填料组分 R1 或 R2 和 S1 或 S2 或者将这些填料组分中三种或四种混合获得的填料的聚合物。

填料组分不需要一定由氧化锌粉末形成。它们也可以含有具有非线性电流-电压特性的不同粉末化材料, 例如掺杂的碳化硅、二氧化锡或二氧化钛。

通过适当地加入导电性或半导体性材料, 例如 Si, 聚合物在小的电场强度范围下的导电性可以增加几个数量级, 并且因此可以获得具有平的直流电流-电压特性的聚合物。

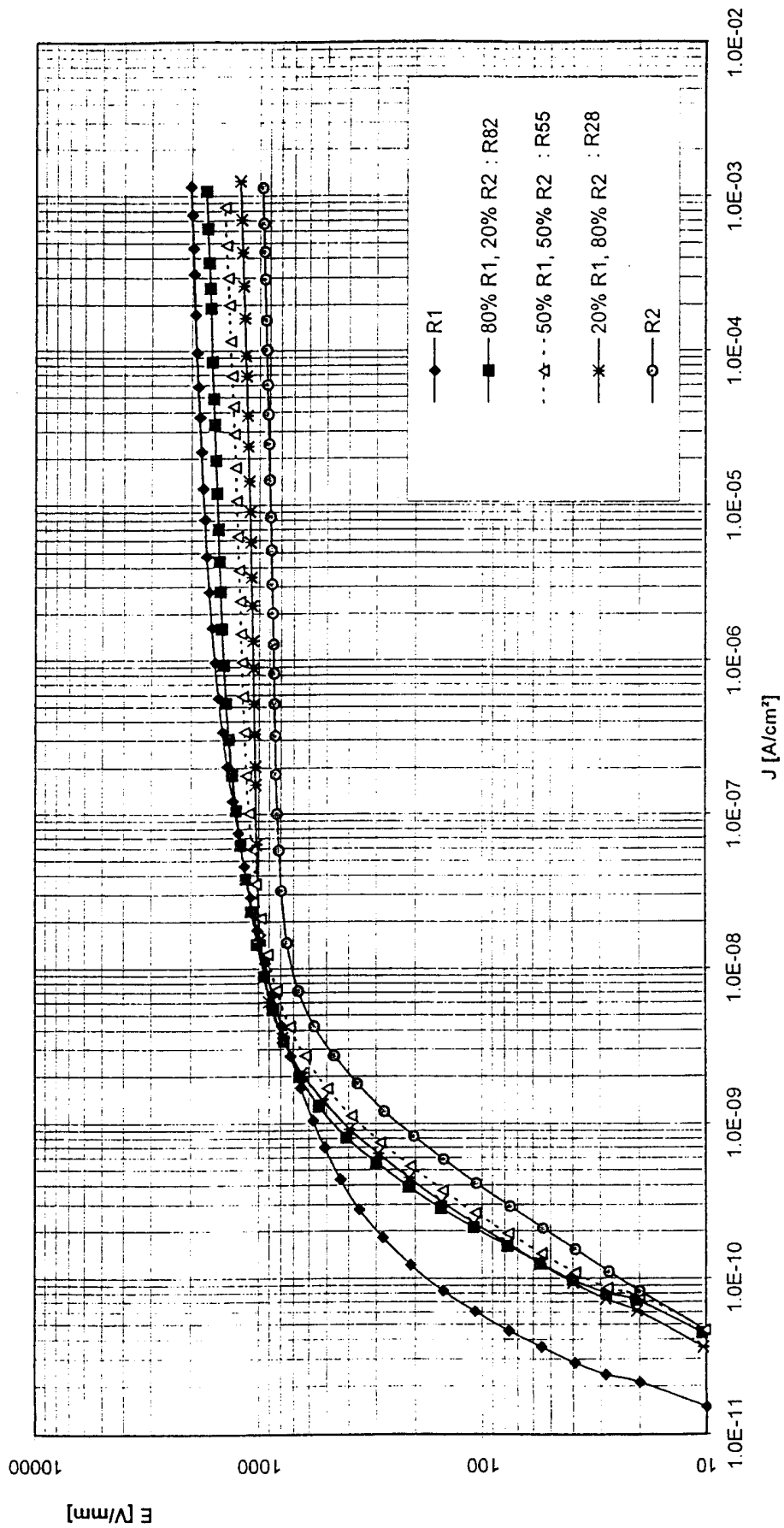


图 1

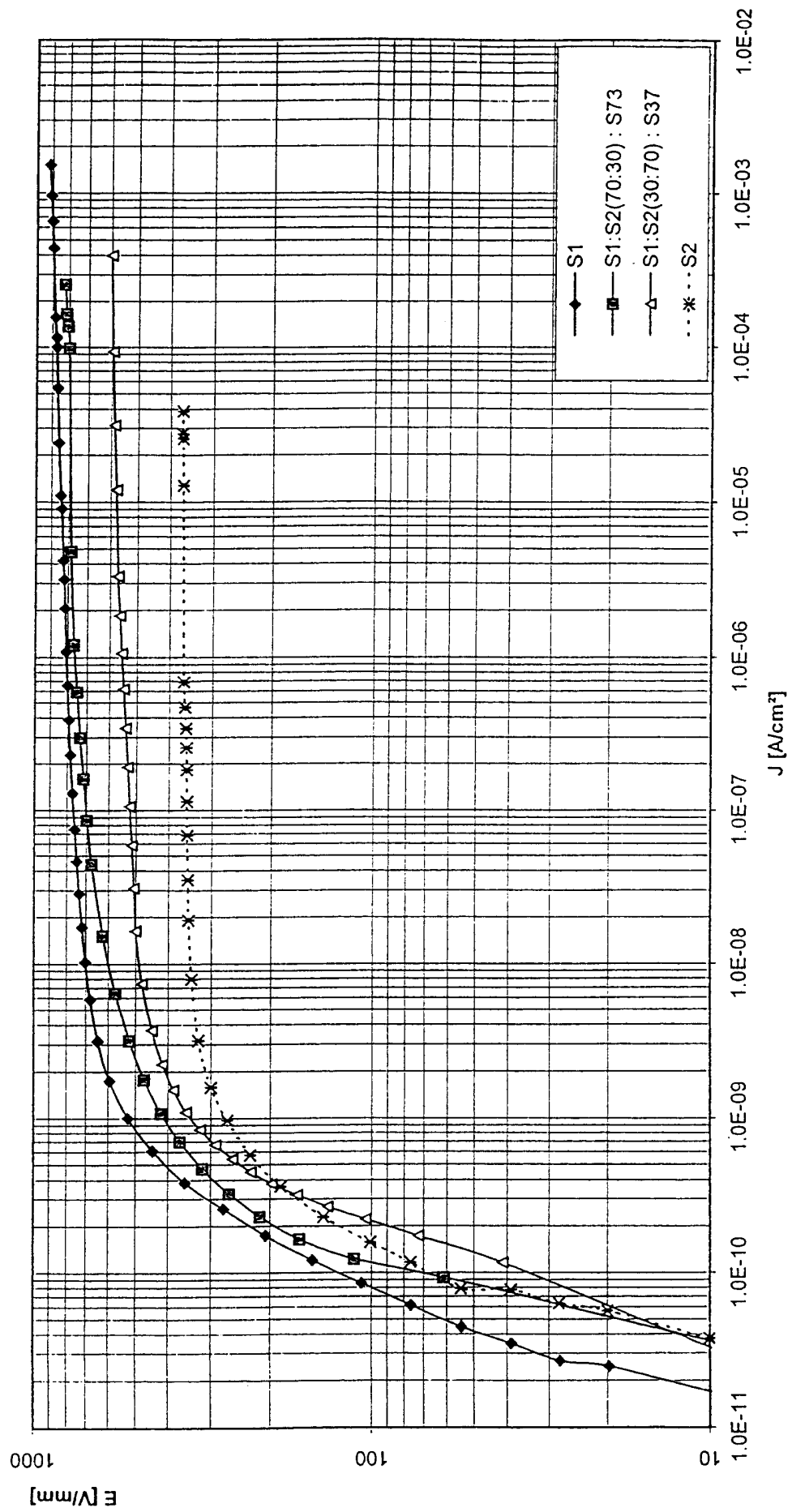


图2