

直流电晕对硅橡胶材料憎水性的影响

李震宇, 梁曦东, 周远翔

(清华大学电机系, 北京市 海淀区 100084)

Influences of DC Corona on Hydrophobicity of Silicone Rubber

LI Zhen-yu, LIANG Xi-dong, ZHOU Yuan-xiang

(Department of Electrical Engineering, Tsinghua University, Tsinghua University, Haidian District, Beijing 100084, China)

ABSTRACT: A needle-plane electrode system was used to study the hydrophobicity of silicone rubber (SR) under direct current (DC) corona. It is found that the influence of DC corona on hydrophobicity of SR is slight. Humidity, transfer time and voltage also slightly affect the hydrophobicity of SR. In particular, this influence is slighter when the surface of SR is contaminated. The phenomenon under DC corona is evidently different with that under alternating current corona. So, after analyzing the surface discharge, surface charge accumulation and change of surface structural under DC corona, this paper considers that the chemical reaction in SR surface is too weak to change the hydrophobicity of SR under DC corona.

KEY WORDS: silicone rubber; hydrophobicity; DC corona; surface charge

摘要: 采用针-板电极研究了直流电晕对硅橡胶材料憎水性的影响。发现直流电晕对硅橡胶表面憎水性的影响较小。湿度、迁移时间、电压等因素对硅橡胶材料憎水性影响较小,特别是对憎水性充分迁移的染污硅橡胶试片的影响更小。这与交流电晕作用硅橡胶材料时有明显差异。通过分析直流电晕下硅橡胶表面放电过程、表面电荷积聚和表面结构的变化,认为在直流电晕下,硅橡胶材料表面化学反应较弱是直流电晕对硅橡胶表面憎水性影响甚微的原因。

关键词: 硅橡胶; 憎水性; 直流电晕; 表面电荷

0 引言

憎水性是复合绝缘子的重要性能。交流电晕放电对硅橡胶材料憎水性的影响规律已有大量研究^[1-9]。研究证实,交流电晕放电引起材料表面发生化学反应,破坏了表面化学结构,导致材料表面憎水性的迅速丧失^[2-4]。

直流电晕作用下硅橡胶憎水性变化特性的研究还未见报道。然而自 2000 年后,我国在±500kV 超高压直流输电电路上采用了大量的硅橡胶复合绝缘子^[10]。这些绝缘子运行年限不长,相对交流复合绝缘子来说,直流复合绝缘子的运行经验有限。因此,研究硅橡胶材料在直流电压作用下各种性能的意义重大^[11-15]。憎水性作为复合绝缘子的基本性能,直接影响着外绝缘的运行状况,也一直是有机外绝缘研究的重点^[7-9, 12]。

针-板电极是憎水性研究中常用的电极结构,它可以模拟金属电极的电晕放电对材料表面性能的影响,不同于水珠电晕放电^[7-9]。本文采用针-板电极研究了直流电晕下硅橡胶材料憎水性的表现,对交直流电晕作用下硅橡胶憎水性表现进行了比较,探讨直流电晕影响硅橡胶表面憎水性的机理。

1 试验装置、试品与憎水性测量方法

1.1 试验装置、试品

采用的电晕试验装置及电极结构如图 1 所示。试验中变压器为额定电压为 35kV, 额定容量 1.5kVA, 保护电阻 R 为 $0.3M\Omega$ 。直流电容器 $0.011\mu F$, 硅堆 50kV/2A。针电极为高压电极,以 2×2 排列,间距 $a=1.2\text{ cm}$, 针与试片间距 $d=1.0\text{ cm}$; 地电极为铜板。电极系统和试品放置在封闭的湿度可控的有机玻璃容器中。

当电晕发生时,电阻 R_i 会有脉冲电流流过,由此可以得到电晕起始电压 U_0 , $R_i=1k\Omega$ 。如无特殊说明,试验时施加在电极上的电压一般为起晕电压的 2 倍。施加电压过高,容易造成间隙击穿。直流电晕试验分为正负极性电晕,正负极性电晕试验装置相同,仅交换硅堆方向。

需要说明的是,实验中的电晕条件对硅橡胶的

基金项目: 国家自然科学基金项目(50437030)。

Project Supported by National Natural Science Foundation of China (50437030).

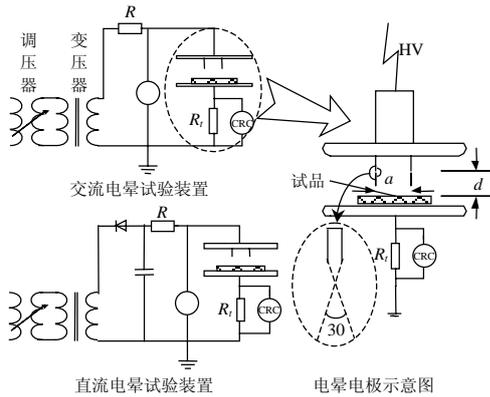


图 1 电晕试验装置与电极结构示意图

Fig. 1 Schematic diagram of test equipment and electrode configuration

影响程度比实际运行要严酷，两者不能相比。本文采用针-板电晕的试验方法只是为研究硅橡胶憎水性在强烈电晕条件下的表现与机理。

本文采用硅橡胶试样均为高温硫化硅橡胶，试样大小为 5cm×5cm×0.2cm，其预处理和染污方法依据 DL/T 810—2002 进行^[11]。

1.2 憎水性测量方法

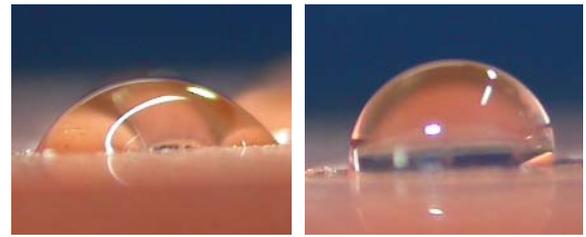
考虑到针尖电晕在试样表面的作用范围有限，本文测量试样憎水性时，测量位置都固定在针电极所正对的试样表面直径为 1cm 的圆形区域内(称该区域为憎水性测量区)。

采用静态接触角法测量和评价硅橡胶的憎水性。测量所用水珠(去离子水，电导率约 2.0μS/cm)的体积在 5~7μl 之间，同一条件下每类试样测量 6 个接触角，并取平均值作为该条件下的试样憎水性接触角测量值，测量误差不超过±2.5°。

试验发现，无论是在清洁硅橡胶试样表面，还是染污硅橡胶试样表面，直流电晕作用后(特别是负电晕)试样表面都会荷电，空气相对湿度越低，电晕作用时间越长，荷电越明显。但这部分电荷容易被表面水滴带走或在表面接地时释放，若把被直流电晕处理的试样表面贴紧接地铜板约 30s，表面电荷便被释放。

当硅橡胶表面荷电时，会对憎水性测量产生影响。测量水珠容易被吸引到测量区附近，并且静电力的作用使得水珠在试样表面伸展，表现出较差的憎水性，如图 2(a)；表面电荷释放后，立即重测憎水性，却发现试样表面憎水性依然良好，如图 2(b)。

表面电荷释放后，硅橡胶表面仍具有良好的憎水性说明直流电晕并没有真正破坏硅橡胶的表面结构。而电荷释放前，材料表面表现出的憎水性较差，也不是由于材料表面结构变化引起的，而是水



(a)电荷释放前 (b)电荷释放后

图 2 电荷释放前后硅橡胶表面水珠状态
Fig. 2 Status of the globule on SR surface

珠受表面电荷的吸引而被拉伸所致。考虑到表面电荷容易被水滴带走或释放，因此，后续试验为排除表面电荷对憎水性测量的影响，试片的憎水性测量都在表面电荷释放后进行，电荷释放时间约 30s。

2 DC 电晕对硅橡胶试样憎水性的影响

2.1 DC 电晕对清洁硅橡胶试样憎水性的影响

采用清洁硅橡胶试样进行直流电晕试验。试验环境温度约 23℃，相对湿度约 10%~15%。图 3 给出了清洁试样憎水性随电晕处理时间的变化。试片的憎水性接触角初始值为 110°，在约 7h 的直流电晕作用过程中，测到的最低憎水性接触角为 97°(正极性下)。直流电晕作用 7h 后，清洁试片的憎水性仍能保持在 100°以上，与初值相比降低并不明显。相对而言，正极性直流电晕下的硅橡胶表面憎水性比负极性直流电晕下的硅橡胶表面憎水性要稍微差些，试验中测量到的两者憎水性相差约 5~10°。

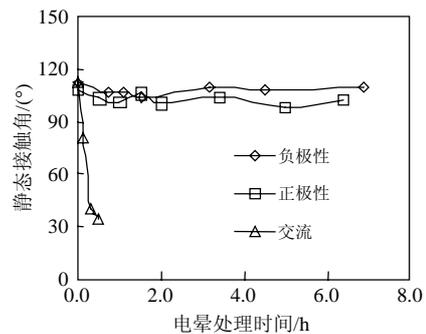


图 3 直流及交流电晕对清洁硅橡胶试样憎水性的影响
Fig. 3 Influences of the AC and DC corona on the hydrophobicity of the clean samples

作为对比，图 3 还给出了交流电晕下硅橡胶试样憎水性随电晕处理时间的变化。交流电晕使得憎水性丧失相当迅速，仅 0.5h 就下降到了 30°左右。这与直流电晕有相当明显的差异。

2.2 直流电晕对染污硅橡胶试样憎水性的影响

4 组负极性电晕试验试样制备和试验条件如表 1，试验结果如图 4。染污试样最短迁移时间为 2 天，憎水性迁移都达到饱和^[7]。

表1 4组不同的直流负性电晕试验试品
Tab. 1 Four groups of specimens
processed by the negative DC corona

组号	条件			
	浸污溶液配置/(g/l)	迁移时间/天	作用电压	环境湿度/%
1	320	2	$1.5U_0$	50
2	320	3	$2U_0$	45
3	320	7	$2U_0$	50
4	150	8	$2U_0$	30

注: 浸污溶液配置是指每升去离子水中加入硅藻土的质量数, 污液没有加入氯化钠。

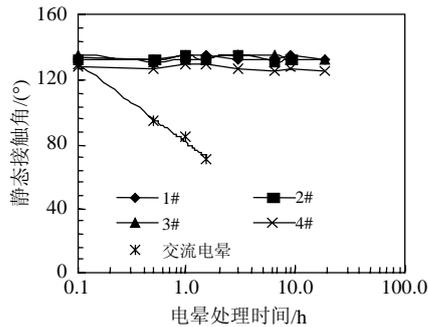


图4 负性直流电晕对染污试片憎水性的影响
Fig. 4 Influence of the negative DC corona on the hydrophobicity of contaminated specimens

4组试片的憎水性接触角初始值分别是134、133、135和128°。灰密较低的第4组试片憎水性接触角稍低些。经过19h的负性直流电晕作用后, 4组试片的憎水性接触角分别为132、130、133和126°, 试验前后试片的憎水性基本没有变化。从图4还可以看到, 整个试验过程中, 试片的憎水性接触角都无多大变化, 灰密较低的第4组试片憎水性较灰密较高的其他3组试片憎水性稍低。负性直流电晕对憎水性饱和迁移的染污硅橡胶试片的憎水性几乎没有影响。作用电压、染污程度和迁移时间等因素对试验结果也都基本没有影响。

4组正极性直流电晕试品制备和试验条件如表2, 图5为试验结果。4组试片的憎水性接触角初始值分别是130、128、131和129°。经过约10h的正极性直流电晕处理后, 憎水性接触角分别为130、131、134和135°, 试验前后试片的憎水性基本无

表2 4组不同的直流正极性电晕处理试品
Tab. 2 Four groups of specimens processed
by the positive DC corona

组号	条件			
	浸污溶液配置/(g/l)	迁移时间/天	作用电压	环境湿度/%
1	320	4	$2U_0$	65
2	320	4	$2U_0$	50
3	240	4	$2.5U_0$	40
4	240	3	$2U_0$	30

注: 浸污溶液配置是指每升去离子水中加入硅藻土的质量数, 污液没有加入氯化钠。

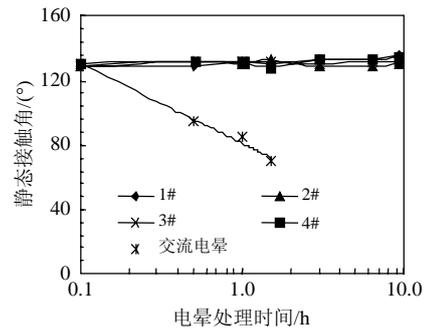


图5 正极性直流电晕对染污试片憎水性的影响
Fig. 5 Influence of the positive DC corona on hydrophobicity of contaminated specimens

变化, 第3组和第4组试片憎水性略微上升, 这应该是由硅橡胶试片憎水性进一步迁移所致。图5还可以看到, 整个试验过程中, 试片的憎水性接触角也无多大变化。

正负性直流电晕试验结果类似。直流电晕作用下, 经憎水性饱和迁移的染污硅橡胶试片的憎水性基本没有变化。污秽程度、迁移时间、环境湿度和作用电压等因素也都不影响直流电晕下染污硅橡胶试片的憎水性。

作为对比, 图4和图5给出了交流电晕作用下染污试片憎水性的变化。浸污溶液中氯化钠浓度为21g/l、硅藻土浓度为150g/l, 环境温度21.3°C, 相对湿度为30%。可以看出, 交流电晕下, 憎水性饱和迁移的染污试片憎水性下降较快, 明显有别于直流电晕下的憎水性表现。

交直流电晕作用下, 硅橡胶的憎水性表现存在很大差异, 说明交直流电晕对材料表面憎水性基团作用机理是不同。交流电晕下憎水性丧失的主要原因是频繁交替的电晕放电使硅橡胶表面发生了物理化学变化, 破坏了表面非极性 $-CH_3$, 导致憎水性下降^[2-4,8]。

3 DC电晕下硅橡胶材料表面分析

3.1 针-板直流电晕放电理论

负性情况下, 电离产生的正离子向针尖运动, 不断在电极上发生中和而失去电荷, 同时在紧贴针尖附近形成了正空间电荷。电离产生的电子向外运动, 大都形成了负离子, 之后速度又显著下降, 从而在针尖外围积聚起了显著的负空间电荷。负空间电荷积聚到一定数量后, 严重削弱针尖附近电场, 可能使得电离停止。电离停止后, 负离子继续向外流散(正离子也不断消失于电极), 于是针尖附近场强重新加强。当场强恢复到一定程度后, 电离又重新爆发^[16]。

3.2 材料表面电荷的积聚

前文已经提到, 直流电晕处理后, 硅橡胶表面会有电荷积聚。图 6 中给出了负极性电晕处理后, 染污和清洁试片表面电位的变化趋势。表面电位测量点选在憎水性测量区的中心。电晕电极为单针, 环境温度约 20.5℃, 相对湿度约 20%。

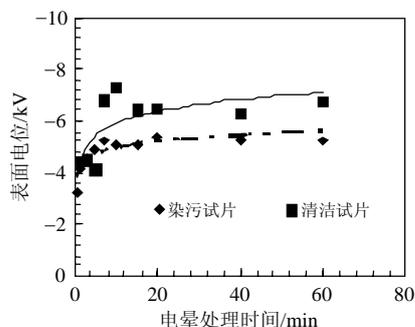


图 6 表面电位随电晕处理时间的变化

Fig. 6 Eclectic potential of surface vs. treatment time of corona

可以看出直流电晕下, 表面电荷聚集非常快, 直流电晕作用不到 3min, 表面电荷就能达到较高的水平, 且呈现出饱和的趋势。相对来说, 清洁试片捕获电荷的能力要强, 相同时间的电晕作用后其表面电位高出染污试片 30%左右。试验中也发现, 较长时间的直流电晕处理后, 清洁试片被静电吸附在了板电极上, 比染污试片吸附得更紧, 也更难取下。

硅橡胶表面电荷层的形成, 并逐渐累积达到饱和, 改变了针-板间的电场分布, 削弱了放电, 从而削弱了表面化学反应的产生, 如图 7。并且负电荷层还阻碍了电晕产生离子与材料表面的接触, 使得电晕放电对材料表面憎水性也几乎不够成影响。

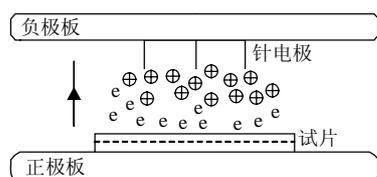


图 7 负极性电晕放电过程示意图

Fig. 7 Sketch map of process of negative DC corona

正极性直流电晕作用材料表面时, 电子向针电极运动, 而正离子以非常缓慢的速度向材料表面移动, 其能量低, 不足以引起材料表面的化学反应, 因此, 正极性直流电晕对硅橡胶表面憎水性的影响也较小。

3.3 表面结构分析

衰减全反射式傅里叶变换红外光谱分析(ATR-FTIR)是常用的表面结构分析技术。本文利用 ATR-FTIR 对交直流电晕处理前后的清洁硅橡胶试片表

面结构进行了定量与半定量分析。电晕处理时间均为 10h, 直流电晕为负极性, 环境温度 28℃, 相对湿度 60%。

图 8 为同一仪器分析得到的硅橡胶特征谱。为便于比较, 该图将原始试片、直流电晕处理后试片和交流电晕处理后试片的 3 张谱图放在相同尺度坐标下并层叠在同一框图中, 纵坐标为吸收率(%), 横坐标为波数(cm^{-1})。硅橡胶特征峰吸收有 3 处: 2960、1260 和 1000~1100 cm^{-1} 之间, 它们分别代表 $-\text{CH}_3$ 中不对称 C—H 键收缩振动、Si— CH_3 中 CH_3 对称变形振动和 Si—O 的伸缩振动。可以看到, 直流电晕处理后的硅橡胶谱图与原始谱图相差不多, 但交流电晕处理后的硅橡胶谱图与原始谱图在 2960 和 1260 cm^{-1} 附近的吸收率明显降低。

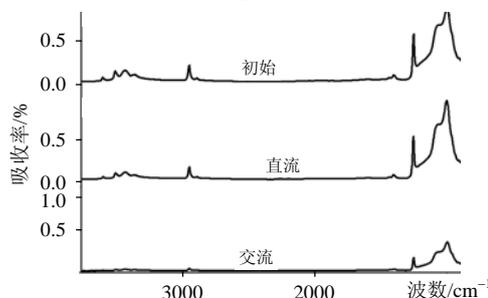


图 8 硅橡胶的红外吸收谱图

Fig. 8 Infrared spectra of SR

根据 Beer 定律, 吸光度与物质浓度成正比, 可以利用吸光度(在红外谱图中对应吸收峰的相对峰值高度)来定量分析基团的变化^[17]。测量 2960 和 1260 cm^{-1} 附近吸收极大位置处的相对峰高列于表 3 中。表 3 可知, 与原始试片相比, 直流电晕处理后试片的吸收峰相对峰高略有减少, 说明 $-\text{CH}_3$ 基团略有减少; 而交流电晕处理后的试片的吸收峰相对峰高明显减少, 说明 $-\text{CH}_3$ 基团明显减少。

表 3 在 1260 和 2960 cm^{-1} 处的相对峰高

Tab. 3 Relative peak height at 1260 and 2960 cm^{-1}

波数/ cm^{-1}	相对峰高/%		
	初始	直流	交流
1260	0.41	0.39	0.12
2960	0.17	0.13	0.03

3.4 讨论

直流针-板放电过程中外围电荷可能削弱电晕放电, 同时材料表面积聚的与针电极同极性的表面电荷也会削弱电晕放电, FTIR 分析可知较弱的直流电晕放电基本不会引起材料表面化学反应, 直流放电对硅橡胶表面结构影响较小, 从而对表面憎水性影响较小。这与交流电晕作用硅橡胶材料的机理和交流电晕下硅橡胶材料的憎水性表现有明显差异。

4 结论

(1) 针-板直流电晕对清洁和染污硅橡胶试片的憎水性影响甚微。染污浓度、环境湿度、迁移时间、作用电压等因素都不会影响直流电晕下硅橡胶材料的憎水性。

(2) 直流电晕下, 硅橡胶表面容易形成表面电荷, 但表面电荷容易被释放或带走; 表面电荷存在时会影响表面憎水性。

(3) 直流电晕在硅橡胶表面引起的化学反应较弱, 基本不会对硅橡胶材料的表面结构产生影响, 也几乎不影响表面憎水性。

参考文献

- [1] Liang X D, Okekearu C W, Warren L. The surface phenomena of silicone rubber under the influence of impinging plasmas [C]. Proceedings of the 6th ICDMMA, Manchester, 1999: 142-145.
- [2] Hillborg H, Gedde U W. Hydrophobicity recovery of polydimethylsiloxane after exposure to corona discharges[J]. Polymer, 1998, 39(10): 1991-1998.
- [3] Fateh-Alavi K, Gedde U W. Effect of stabilizers on surface oxidation of silicone rubber by corona discharge[J]. Polymer Degradation and Stability, 2004, 84(3): 469-474.
- [4] Kim J, Chandhury M K. Corona-discharge induced hydrophobicity loss and recovery of silicones[C]. 1999 Annual Report Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena, Austin, 1999, 2: 703-706.
- [5] Katada K, Takada Y, Takano M, et al. Corona discharge characteristics of water droplets on hydrophobic polymer insulator surface [C]. Proceedings of 6th ICPADM, Xi'an, 2000, 2: 781-784.
- [6] Gubanski S M, Stenberg B. Hydrophobicity variations on plasma treated silicone rubber surfaces[C]. Annual Report Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena, Virginia Beach, 1995: 475-478.
- [7] Liang X D, Wang S W, Fan J, et al. Development of composite insulators in China[J]. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 1999, 6(5): 586-594.
- [8] 司马文霞, 刘贞瑶, 蒋兴良, 等. 硅橡胶表面分离水珠的局部放电对表面特性的影响[J]. 中国电机工程学报, 2005, 25(6): 113-118. Sima Wenxia, Liu Zhenyao, Jiang Xingliang, et al. Effects on surface performance of partial discharges due to discrete water droplets on the silicone rubber[J]. Proceedings of the CSEE, 2005, 25(6): 113-118(in Chinese).
- [9] Phillips A J, Childs D J, Schneider H M. Aging of non-ceramic insulators due to corona from water drops[J]. IEEE Transaction on Power Delivery, 1999, 14(3): 1081-1088.
- [10] Liang X D, Su Z Y, Ye T L, et al. Selection and application of $\pm 500\text{kV}$ HVDC composite insulators[C]. Proceeding of the 4th International Conference on Power Transmission & Distribution Technology, Changsha, 2003.
- [11] 中华人民共和国国家经济贸易委员会. DL/T 810—2002 $\pm 500\text{kV}$ 直流棒形悬式复合绝缘子技术条件[S]. 2002.
- [12] 鲁志伟, 杨秀媛. 硅橡胶憎水迁移机理的研究[J]. 中国电机工程学报, 2001, 21(5): 51-55. Lu Zhiwei, Yang Xiuyuan. A study on hydrophobicity transfer of silicone rubber[J]. Proceedings of the CSEE, 2001, 21(5): 51-55(in Chinese).
- [13] 殷禹, 梁曦东, 周远翔, 等. 轮法试验中硅橡胶合成绝缘子损坏现象的研究[J]. 电网技术, 2004, 28(19): 68-71. Yin Yu, Liang Xidong, Zhou Yuanxiang, et al. Analysis on failures of silicon rubber composite insulators in tracking wheel test [J]. Power System Technology, 2004, 28(19): 68-71(in Chinese).
- [14] 吕亮, 方亮, 王霞, 等. 硅橡胶中的空间电荷形成机理[J]. 中国电机工程学报, 2003, 23(7): 139-144. Lü Liang, Fan Liang, Wang Xia, et al. Formation mechanism of space charge in silicone rubber[J]. Proceedings of the CSEE, 2003, 23(7): 139-144(in Chinese).
- [15] 程养春, 李成榕, 陈勉, 等. 高压输电线路复合绝缘子发热机理的研究[J]. 电网技术, 2005, 29(5): 57-60. Cheng Yangchun, Li Chengrong, Chen Mian, et al. Research on heating mechanism of composite insulator of high voltage transmission line[J]. Power System Technology, 2005, 29(5): 57-60(in Chinese).
- [16] 朱德恒, 严璋. 高电压绝缘[M]. 北京: 清华大学出版社, 1992.
- [17] 薛奇. 高分子结构研究中的光谱分析方法[M]. 北京: 高等教育出版社, 1995.

收稿日期: 2007-04-15。

作者简介:

李震宇(1979—), 男, 博士, 研究领域电力系统外绝缘, lizy02@mails.tsinghua.edu.cn;

梁曦东(1962—), 男, 教授, 博士生导师, 从事电力系统外绝缘教学和科研工作, 研究领域涉及电工、材料和机械等学科;

周远翔(1966—), 男, 教授, 从事电介质材料教学和科研工作。

(编辑 车德竞)