2021 年 4 月 Journal of Terahertz Science and Electronic Information Technology

文章编号: 2095-4980(2021)02-0356-05

聚合物真空绝缘子表面混合溶剂造孔研究

柯昌凤¹, 霍艳坤¹, 刘文元¹, 郭跃文², 唐运生², 陈昌华¹

(1.西北核技术研究院,陕西西安 710024; 2.湘潭大学 材料科学与工程学院,湖南 湘潭 411105)

摘 要:为提高聚合物绝缘子的真空沿面绝缘性能与耐压稳定性,利用有机溶剂-水混合体 系与聚合物材料的相互作用,对聚合物表面造孔的方法及其对聚合物绝缘子真空沿面闪络性能的 影响进行探究。选用聚醚酰亚胺为研究对象,利用有机溶剂-水混合溶剂对绝缘子表面进行处 理:有机溶剂将水分子带入聚合物表层,而后除去溶剂,在此过程中,侵蚀聚合物表面的混合溶 剂中有机溶剂首先挥发,残留的水分子由于与聚合物不相容,团聚成小液珠,占据一定的空间, 最后随着水珠被真空热处理去除,在聚合物绝缘子表面形成了微孔结构。通过该处理的聚合物绝 缘子的表面化学成分基本不发生变化。对混合溶剂造孔的聚酰亚胺绝缘子进行短脉冲闪络电压测 试,结果表明,通过合适配比的混合溶剂造孔能使绝缘子闪络电压得到有效提升。该方法简单易 行,适用于各种几何结构与尺寸的聚合物绝缘子。

关键词:沿面闪络;聚醚酰亚胺;混合溶剂;表面造孔
 中图分类号:TN104
 文献标志码:A
 doi: 10.11805/TKYDA2019405

Pore-forming on the surface of polymer vacuum insulator by mixed solvent

KE Changfeng¹, HUO Yankun¹, LIU Wenyuan¹, GUO Yuewen², TANG Yunsheng², CHEN Changhua¹ (1.Northwest Institute of Nuclear Technology, Xi'an Shaanxi 710024, China;

2. School of Materials Science and Engineering, Xiangtan University, Xiangtan Hunan 411105, China)

Abstract: To improve the surface vacuum insulating characteristics and the voltage withstand stability of the polymer insulator, pore-forming method on the surface of polymer insulators and its influence on the vacuum surface flashover voltages are studied by investigating the interaction between organic solvent-water mixed solvent and polymer materials. The organic solvent-water mixed solvent is applied to dispose the surface of the insulating material—polyetherimide. In the process, with the help of the organic solvent, water molecule is taken into the surface layer of the polymer. In the next solvent-remove process, the organic solvent is easy to get out of the polymer, leaving water molecule reuniting to water drops and occupying certain space in the body of the polymer. Finally, with the evaporation of the residual water drops under vacuum thermal treatment, micro holes are formed on the surface of the treated polymer insulators indicate that the surface flashover voltages of the insulators increase effectively through the mixed solvent pore-forming treatment with proper organic solvent-water ratio. The method to create micro holes on the surface of polymer insulator is easy and appropriate to insulators with different geometric structures and scales.

Keywords: surface flashover; polyetherimide; mixed solvent; surface pore-forming

真空沿面闪络是一种沿绝缘子与真空界面的放电现象,放电电压远低于真空与绝缘子的体击穿电压,是真 空环境下绝缘子耐压的最薄弱地带。在一般的真空绝缘系统中,绝缘性能的好坏取决于绝缘子的真空沿面闪络 性能,因而提升绝缘子的沿面闪络性能对整个真空绝缘系统至关重要^[1]。聚合物作为一类优秀的绝缘材料,在 绝缘领域内中具有广泛的应用。与其他材质绝缘材料类似,聚合物材料用于真空绝缘时,不可避免地会遇到真 空沿面闪络问题。若要提升聚合物绝缘子的真空沿面闪络电压,选择合适的表面改性方法至关重要^[2-6]。大量研 究结果表明表面结构对绝缘子闪络电压有较大影响^[7-12],进行一定的表面结构构筑能够提升绝缘子的沿面耐压 性能。邵涛等采用介质阻挡放电对聚甲基丙烯酸甲酯绝缘子进行表面改性,改变表面成分的同时,增加了表面 粗糙度,使绝缘子的闪络性能得到一定提升^[13]。O Yamamoto 等采用表面机械打磨的方式对多种聚合物绝缘子 进行表面处理,有效增大了表面粗糙度,闪络电压获得了较大的提升^[14]。

聚合物在真空中绝缘时,一般需要通过机械加工处理制备成具有一定尺寸与几何结构的绝缘子。不同的机 械加工工艺会在表面留下不同的结构,导致同种绝缘材料在不同的加工条件下表现出不同的闪络性能,造成耐 压稳定性较差。为消除机械加工残留的表面不稳定结构,提升绝缘子表面结构的一致性,进而提升绝缘子耐压 稳定性,本文对聚合物表面混合溶剂造孔方法进行了探究,并对不同的孔结构对聚合物绝缘子真空沿面闪络性 能的影响进行了探讨。

1 实验

1.1 样品制备

选用聚醚酰亚胺(Polyetherimide, PEI)绝缘材料进行表面造孔研究。首先利用机械加工的方法将聚醚酰亚胺 加工成直径 30 mm,厚度 5 mm 的圆片,然后清洗烘干;其次配制 N-N 二甲基乙酰胺-水混合溶液,体积比分 别为 200:1,100:1,40:1 与 20:1。将样品分别浸泡在上述混合溶液与纯 N-N 二甲基乙酰胺溶剂中,进行 60 min 超 声振荡并且静置 3 h;然后用对应体积比的溶液分别超声清洗处理绝缘子,并将样品放于通风橱中风干;最后将 样品放于真空烘箱中,60℃抽真空保持 2 h,最终获得表面具有一定孔结构的聚合物绝缘子样品。

1.2 样品测试

样品的表面形貌利用扫描电镜(Scanning Electron Microscope, SEM)进行测试,样品的表面成分通过红外反 射光谱进行分析。经过处理的绝缘子闪络性能通过实验室研制的短脉冲高压平台进行测试,该平台产生的电压 波形为上升沿 40 ns、半高宽 600 ns 的负高压脉冲波。测试时,真空腔室气压低于 1×10⁻³ Pa,柱状绝缘子通过 2 个平行的不锈钢电极以挤压的方式连接负高压端与地电极,电压脉冲通过传输线施加到绝缘子一侧,每次仅 施加一个电压脉冲,2次施加的电压脉冲时间间隔大于 1 min。测试电压从 50 kV 开始,每次增加 2 kV,在每个 电压数值上施加 5 次电压脉冲;第一次闪络出现时,将此时的电压数值记录为初始闪络电压;继续升压直至 5 次电压脉冲均可激发闪络,将此时的电压数值记录为老练电压,并结束测试。

2 结果与讨论

2.1 绝缘子样品处理后表面形貌变化

将在 N-N 二甲基乙酰胺溶剂中处理的样品与 原样进行 SEM 形貌测试对比,结果如图 1 所示。 其中图 1(a)为机械加工后绝缘子的表面形貌,可 以看出机械加工的绝缘子表面存在机械削切痕迹 与毛刺结构,该结构与车刀尺寸、进刀速度、车 床旋转速度等工艺参数相关,任何一个参数的改



 (a) machined polymer insulator
 (b) polymer insulator treated by organic solvent Fig.1 Surface morphology of the polymer insulators
 图 1 机械加工绝缘子与经过有机溶剂处理后绝缘子表面形貌

变都会引起表面形貌的变化,使表面结构稳定性差,这可能是导致相同材质绝缘子表现出不同耐压性能的主要 原因。图 1(b)为经过 N-N 二甲基乙酰胺处理后样品的表面形貌,可以看出,经过处理后机械加工痕迹被有机溶 剂溶解去除,产生了较为均匀一致的表面形貌,这说明有机溶剂处理能够将机械加工痕迹去除,得到稳定的表 面结构。

对体积比为 200:1,100:1,40:1 与 20:1 的 N-N 二甲基乙酰胺-水混合溶液处理的样品进行表面形貌测试,结果如图 2 所示。可以看出,体积比为 200:1,100:1 与 40:1 的混合溶剂处理的样品表面产生了多孔结构。相比于 图 1(b)中纯溶剂处理的绝缘子表面结构,经过混合溶剂处理后,绝缘子表面产生了更小尺寸的微孔结构,这可 能与水分子的存在及其在处理过程中的演化有关。如图 3 所示,随超声浸泡的进行,聚合物表层的分子链被溶 解侵蚀,水分子伴随着有机溶剂浸入到分子链的间隙。取出风干时,有机溶剂由于挥发速度快,迅速离开绝

缘子表层,残留的水分子由于与聚合物分子链不相容,团聚成小液珠,在聚合物表层占据一定尺寸的空间。随 着真空加热处理的进行,水珠逐渐从聚合物分子链中溢出,在聚合物表层留下孔穴,从而得到表面具有更小尺 寸孔结构的聚合物样品。



Fig.2 Surface morphology of the polymer insulators after the treatment by mixed solvents with different water contents 图 2 不同水分含量混合溶剂处理后绝缘子表面形貌

从图 2(a)~(d)中可以看出,随着水分含量的增加,微 孔的密度先上升后下降。这可能是因为在一定范围内, 随水分含量的上升,有机溶剂挥发后残留的水珠数量不 断增加,在表面制备了更多的微孔;但当水分含量过高 时,混合溶剂无法将水分子带入聚合物表层,因而微孔 数量发生下降。同时从图 2(c)可以看出,水分含量较高 时,微孔尺寸有所增大。这可能是因为水分含量较高 时,随着有机溶剂的挥发,水分子团聚而成的小水珠相 互接触,尺寸增大,最终在表面得到较大的微孔。图 2(d)是经过体积比为 20:1 的 N-N 二甲基乙酰胺-水混合 溶液处理后的绝缘子表面形貌。可以看出,绝缘子表面 除部分毛刺被除去外基本不发生变化,这可能是随水分 含量的增加,混合溶剂对分子链的渗透能力下降,不能 对聚合物表面进行溶解侵蚀,因而聚合物表面形貌基本 不发生变化。

2.2 混合溶剂处理绝缘子表面成分变化

溶剂处理前后表面成分的变化通过反射红外吸收光 谱进行测试,分别对机械加工原样与经过体积比 100:1 混合溶剂处理的样品进行红外测试,结果如图 4 所示。 可以看出,原样与表面经过有机溶剂处理的样品表面反 射红外吸收光谱曲线基本保持一致,说明了表面溶剂处 理只对表面进行物理的侵蚀、溶解作用,没有发生化学 变化,表面进行溶剂处理前后化学成分基本保持一致。

2.3 混合有机溶剂处理对绝缘子真空沿面闪络电压的影响

分别对上述不同体积比混合有机溶剂处理的绝缘子



Fig.3 Process of the pore-forming on the surface of polymer by mixed organic solvent 图 3 混合有机溶剂在聚合物材料表面造孔过程



进行短脉冲耐压性能测试,结果如图 5 所示,其中 1:0 代表纯有机溶剂处理绝缘子,200:1,100:1,40:1 与 20:1 分 别代表相应体积比的混合溶剂处理的绝缘子。可以看出,纯有机溶剂处理后,绝缘子闪络耐压与未经处理的绝 缘子耐压水平基本保持一致。这是因为虽然经过纯溶剂的处理,表面机械加工残留的微槽被去除,但在绝缘子 表面生成了如图 1(b)所示的数十微米的微坑,这些微坑可以像微槽一样抑制二次电子的发射,因而经过纯有机 溶剂处理后闪络电压基本保持不变。但经过该项处理能够增加绝缘子的耐压稳定性,因为经过有机溶剂处理的 绝缘子表面形貌均匀一致性较高,而经过不同机械加工过程处理的样品表面结构相差较大。经过混合溶剂处理 的样品闪络性能随着水分含量的上升,闪络电压先上升而后逐渐低于初始机械处理样品,这可能与微孔的大小 和密度相关。图 2(a)中 200:1 混合溶剂处理的样品相比于图 1(b)中纯溶剂处理的样品,表面结构基本一致,但 在更小的尺度上存在微米级孔穴,增加了对二次电子发射的抑制能力,因而闪络电压相比于纯有机溶剂处理的样品 有所上升;图 2(b)中经过 100:1 混合溶剂处理的样品微孔 密度相比于图 2(a)中的样品明显上升,对表面电子抑制能 力更强,因而闪络电压进一步提升;图 2(c)与图 2(d)中绝 缘子表面微孔数目逐渐下降至消失,因而对表面运动电子 的抑制减弱,闪络电压发生下降;图 2(d)表面机械加工残 留结构基本被溶解侵蚀除去,但未产生新的结构,因而闪 络性能低于机械加工绝缘子。

这种表面结构变化引起的绝缘子闪络性能提升与表面打磨粗糙提升闪络性能机理类似。由于二次电子在光滑绝缘子表面的运动高度在微米量级^[14-15],粗糙表面通过 起伏的表面结构对运动电子进行阻挡与束缚,抑制二次电



Fig.5 Surface flashover voltages of the polymer insulators treated by different mixed organic solvents 图 5 不同溶剂处理绝缘子闪络电压

子的运动与发射,如图 6(a)所示。经过不同溶剂处理后的绝缘子表面结构中微孔能够对绝缘子表面运动的电子进行抑制,电子在孔穴内由于空间的束缚,难以获得能量,在空穴内经过数次碰撞后,被表面吸收,从而抑制 电子崩的形成,提升绝缘子闪络电压,如图 6(b)所示。相比打磨粗糙化的绝缘子,经过该方法处理的绝缘子形 貌结构更加圆润,能够降低局部电场增强点,同时均匀性高的表面结构能为绝缘子带来更高的耐压稳定性。



 Fig.6 Suppression of the surface micro structure on the secondary electrons

 图 6 绝缘子表面微结构对二次电子的抑制

3 结论

通过对聚合物绝缘子表面进行溶剂处理,绝缘子表面的机械加工痕迹被溶剂的侵蚀与溶解去除;在此基础 上随着溶解侵蚀的进行,表面结构得到了重整,生成了表面多孔结构。这种变化能够降低不同机械加工条件下 绝缘子闪络性能的不确定性,提升了绝缘子耐压稳定性;其次表面经过侵蚀产生了微孔结构,该结构能够抑制 真空沿面闪络发展中电子的运动与二次电子发射雪崩的形成,有利于提升绝缘子的闪络电压。该方法简单快 捷,能够对各种尺寸与几何结构的聚合物绝缘子进行处理,提升其闪络电压与耐压稳定性。

参考文献:

- MILLER H C. Flashover of insulators in vacuum: the last twenty years[J]. IEEE Transactions on Dielectrics & Electrical Insulation, 2016,22(6):3641-3657.
- [2] LI C,HU J,LIN C,et al. Surface charge migration and DC surface flashover of surface-modified epoxy-based insulators[J]. Journal of Physics D Applied Physics, 2017,50(6):065301.
- [3] KE C,FU H,LIU W,et al. Preparation and flashover properties of mica/CLPS composite[J]. High Power Laser & Particle Beams, 2016,28(3):24-28.
- [4] ZHANG Z J,ZHENG X Q,WU J,et al. DC surface flashover characteristics of polyimide in vacuum under electron beam irradiation[J]. IEEE Transactions on Dielectrics & Electrical Insulation, 2015,22(1):604-610.
- [5] ZHANG Z,ZHENG X,JIN Y,et al. Surface flashover characteristics in polyimide/ZnO nanocomposite under DC voltage in vacuum[J]. IEEE Transactions on Dielectrics & Electrical Insulation, 2015,22(5):5951-5957.

359

- YU G,MEN Y,BOXUE D U,et al. Effect of surface charge on DC flashover voltage of typical polymer insulating materials[J]. High Voltage Engineering, 2015,41(5):1474-1480.
- [7] SONG B,FAN Z,SU G,et al. Rectangular grooves suppressing multipactor across high power microwave dielectric window[J]. High Power Laser & Particle Beams, 2014,26(6):065008.
- [8] CHENG G,CAI D,HONG Z,et al. Variation in time lags of vacuum surface flashover utilizing a periodically grooved dielectric[J]. IEEE Transactions on Dielectrics & Electrical Insulation, 2013,20(5):1942-1950.
- [9] HUO Y,LIU W,KE C,et al. Sharp improvement of flashover strength from composite micro-textured surfaces[J]. Journal of Applied Physics, 2017,122(11):115105.
- [10] 李逢,王勐,任靖,等.不同微槽结构绝缘子真空沿面闪络特性[J].强激光与粒子束, 2014,26(4):299-303. (LI Feng, WANG Meng,REN Jing, et al. Characteristics of grooved insulator flashover under pulsed voltage[J]. High Power Laser and Particle Beams, 2014,26(4):299-303.)
- [11] 于开坤,张冠军,穆海宝,等.表面处理对可加工陶瓷真空沿面闪络特性的影响[J].电工技术学报, 2012,27(5):115-120.
 (YU Kaikun,ZHANG Guanjun,MU Haibao, et al. Effect of different surface treatment on the surface flashover characteristics of machinable ceramic in vacuum[J]. Transactions of China Electrotechnical Society, 2012,27(5):115-120.)
- [12] 霍艳坤,刘文元,柯昌凤,等. 聚合物绝缘子表面微孔阵列构筑[J]. 太赫兹科学与电子信息学报, 2019,17(2):157-162.
 (HUO Yankun,LIU Wenyuan,KE Changfeng,et al. Construction of micro-hole array on polymer insulators[J]. Journal of Terahertz Science and Electronic Information Technology, 2019,17(2):157-162.)
- [13] SHAO T,YANG W,ZHANG C,et al. Enhanced surface flashover strength in vacuum of polymethylmethacrylate by surface modification using atmospheric-pressure dielectric barrier discharge[J]. Applied Physics Letters, 2014,105(7):071607.
- [14] YAMAMOTO O,TAKUMA T,FUKUDA M,et al. Improving withstand voltage by roughening the surface of an insulating spacer used in vacuum[J]. IEEE Transactions on Dielectrics & Electrical Insulation, 2003,10(4):550-556.
- [15] ZHENG Nan, YU Kaikun,LIU Guoqing, et al. Influence of surface roughness on flashover characteristics of insulating materials in vacuum[J]. Advanced Technology of Electrical Engineering & Energy, 2009,28(2):33-35.

(上接第 351 页)

- [4] 刘必慰.集成电路单粒子效应建模与加固方法研究[D].长沙:国防科技大学,2009. (LIU Biwei. Research on single event effect modeling and reinforcement method of integrated circuit[D]. Changsha, China: National University of Defense Technology, 2009.)
- [5] 王振. 抗辐射加固 SRAM 设计与测试[D]. 长沙:国防科技大学, 2010. (WANG Zhen. Design and test of radiation hardened SRAM[D]. Changsha, China: National University of Defense Technology, 2010.)
- [6] 国防科学技术工业委员会. QJ10005-2008 宇航用半导体器件重离子单粒子效应试验指南[S]. 2008. (China Commission of Science Technology and Industry for National Defense. QJ10005-2008 guide for heavy ion single particle effect test of semiconductor devices for aerospace applications[S]. 2008.)
- [7] 卢航,高峰,程刚. LabVIEW 现场可编程门阵列模块数据采集系统仿真[J]. 太赫兹科学与电子信息学报, 2013,11(6):
 977-980. (LU Hang,GAO Feng,CHENG Gang. Data acquisition system simulation based on LabVIEW FPGA module[J]. Journal of Terahertz Science and Electronic Information Technology, 2013,11(6):977-980.)
- [8] 王晓亮. 基于 LabVIEW 和 FPGA 的存储器测试系统设计[J]. 计算机测量与控制, 2012,20(7):1763-1772. (WANG Xiaoliang. Design of memory test system based on LabVIEW and FPGA[J]. Computer Measurement & Control, 2012,20(7): 1763-1772.)