

非典型污秽环境下高温硫化硅橡胶的吸水性

赵莉华, 徐舒蓉, 王 仲

(四川大学电气工程学院, 成都 610065)

摘 要: 高温硫化硅橡胶伞裙和护套吸水、吸湿后的介质损耗发热会导致硅橡胶复合绝缘子出现局部温度升高现象, 硅橡胶的吸水、吸湿受到多种因素的影响。为此利用称重法研究非典型污秽(氢氧化钠、葡萄糖和硫酸钙)溶液浸渍时无机填料特性、温度、溶液浓度和拉应变对高温硫化硅橡胶吸水性的影响, 以及利用现代材料分析方法研究这些污秽溶液的浸渍对硅橡胶理化性能的影响。研究结果表明: 无机填料颗粒表面的憎水性改性有助于减少硅橡胶在污秽溶液中的吸水, 使拉应变加速并增加了硅橡胶在污秽溶液中的吸水, 高温污秽溶液的浸渍降低了硅橡胶的活化能及其热稳定性。该研究补充了高温硫化硅橡胶在非典型污秽环境下的吸水性变化规律。

关键词: 高温硫化硅橡胶; 吸水性; 非典型污秽; 拉应变; 活化能

Water Absorptivity of High-temperature Vulcanized Silicone Rubber Under Atypical Contaminants

ZHAO Lihua, XU Shurong, WANG Zhong

(College of Electrical Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065, China)

Abstract: The dielectric loss heating of high-temperature vulcanized silicone rubber sheds and sheaths after water and moisture absorption may lead to the occurrence of local temperature rise in a silicone rubber composite insulator. The water and moisture absorptivity of a silicone rubber may be influenced by multiple factors. Consequently, we studied the influences of inorganic filler property, temperature, solution concentration and tensile strain on the water absorptivity of the silicone rubber immersed in the aqueous solutions of atypical contaminants, including sodium hydroxide, glucose and calcium sulfate, by using the weight method, and studied the effects of the solution immersion on the physicochemical properties of silicone rubber by using modern methods for material analysis. Results indicate that the hydrophobicity treatment on an inorganic filler surface weakens the water absorption of the silicone rubber immersed in the solutions, the tensile strain accelerates and increases its water absorption, and the high-temperature solution immersion lowers its activation energy and thermostability. The variation law of water absorptivity of the high temperature vulcanized silicone rubber in the atypical contaminants was supplementarily studied.

Key words: high-temperature vulcanized silicone rubber; water absorptivity; atypical contaminants; tensile strain; and activation energy

0 引言

硅橡胶复合绝缘子具有优异的防污闪性能, 在保证电网稳定可靠运行中起着重要作用^[1], 但在户外运行时仍然会出现不同严重程度的故障, 如绝缘子芯棒断裂^[2-4]和绝缘子温度升高^[5-8]等。

温度升高指运行中的复合绝缘子出现局部热点, 该现象出现在多个电压等级下运行的复合绝缘子上, 尤其交流 500 kV。目前关于复合绝缘子局部发热的机制有多种假说^[5-9]: 1) 芯棒-护套界面微孔

内的局部放电导致的发热; 2) 渗入芯棒-护套界面微孔内的水或湿气的介质损耗发热; 3) 护套老化后绝缘电阻下降导致的电阻损耗发热; 4) 护套吸水、吸湿后的介质损耗发热等。

护套吸水、吸湿后的介质损耗发热是复合绝缘子局部温度升高的重要原因之一, 本文仅研究高温硫化硅橡胶的吸水性。吸水性指材料吸收水分的性能; 只要材料与水直接接触, 水就有可能进入材料内。早在 20 世纪 60 年代, 科研工作者就开始对未填充或填充硅橡胶的吸水性进行了研究^[10-11]。相对而言, 关于复合绝缘子硅橡胶吸水性的研究则起步较晚。Tokoro 研究了浸渍在不同温度、不同浓度氯化钠溶液中的硅橡胶的吸水性^[12]; Hashiguchi 研究

了未改性氢氧化铝的含量和温度对浸渍在去离子水中的硅橡胶吸水性的影响^[13]; Dai 研究了浸渍在去离子水、不同浓度氯化钠溶液和硝酸溶液中的硅橡胶的吸水性^[14]; Ali 研究了浸渍在不同温度、不同浓度氯化钠溶液中的硅橡胶的吸水性^[15-16]; Gao 等人研究了浸渍在不同温度去离子水、氯化钠溶液和硝酸溶液中硅橡胶的吸水性^[17-19]。

可见, 前人对硅橡胶吸水性做了一些研究工作, 但基本考虑典型污秽环境, 如氯化钠和硝酸, 相关研究并不全面、深入。复合绝缘子的户外运行环境复杂, 这些环境因素和硅橡胶的自身属性都可能影响硅橡胶的吸水。有待研究的内容如下:

1) 硅橡胶主要由硅氧烷、气相白炭黑和氢氧化铝组成; 前者为硅橡胶的有机基体, 后两者为硅橡胶的无机填料。对无机填料的颗粒表面进行改性使其具备有机物的某些性质, 从而提高填料颗粒与基体之间的相容性, 有利于提高硅橡胶的性能。硅氧烷不易吸水, 而作为主要组分的无机填料易吸水。那么填料颗粒的表面性质对硅橡胶吸水的影响是硅橡胶自身属性的问题。

2) 在某些特殊地区, 复合绝缘子的表面会累积一些特殊污秽, 如氢氧化钠、葡萄糖和硫酸钙; 在潮湿环境下, 这些特殊污秽可能溶解于水而在绝缘子表面形成不同的溶液滴。那么硅橡胶在这些不同的非典型污秽溶液中的吸水性会如何?

3) 当复合绝缘子以 V+I 串方式悬挂时, 在某些情况下芯棒会发生一定的弯曲现象。芯棒弯曲时, 硅橡胶护套会随之弯曲, 护套凹侧受压应力, 压应力使护套沿芯棒轴线方向压缩, 进而使护套产生一定的压应变; 而护套凸侧受拉应力, 拉应力使护套沿芯棒轴线方向拉伸, 进而使护套产生一定的拉应变。至今尚不明确机械应变对硅橡胶的吸水性有何影响, 因此亟待研究。

为了全面掌握多种因素对高温硫化硅橡胶吸水性的影响规律, 还有很多重要研究工作亟待进行。该文重点研究非典型污秽(氢氧化钠、葡萄糖和硫酸钙)环境下无机填料特性、温度、溶液浓度和拉应变对高温硫化硅橡胶吸水性的影响, 以及这些污秽溶液的浸渍对硅橡胶理化性能的影响。

1 硅橡胶样品制备及吸水实验、拉应变实验

1.1 硅橡胶样品制备

高温硫化硅橡胶样品的制备经历 3 个过程: 1)

在混炼机中充分混炼硅氧烷、气相白炭黑和氢氧化铝的混合物制成混炼胶; 2) 在 2 mm 深的模具中将混炼胶硫化成硅橡胶薄片; 3) 将硅橡胶薄片切成直径 30 mm 和厚度 2 mm 的圆片, 并储存在室温空气中备用。当制备不同无机填料特性的硅橡胶样品时, 仅需改变无机填料特性, 其它程序保持不变。

1.2 硅橡胶吸水实验

为了研究溶液浓度对硅橡胶吸水性的影响, 分别配置了 4 种浓度的氢氧化钠(NaOH)溶液和葡萄糖(C₆H₁₂O₆)溶液以及 25 °C 的饱和硫酸钙(CaSO₄)溶液, 如表 1 所示。同时, 为了研究溶液温度对硅橡胶吸水性的影响, 将上述每种溶液的温度 t_0 均设置为 5、35 和 65 °C 3 个等级。

硅橡胶样品制备完成并清理后置于 120 °C 的恒温箱中; 120 h 后取出样品, 待样品在室温干燥环境中冷却之后, 于室内温度和湿度(温度为 (25±1) °C, 相对湿度为 60%~80%)下利用电子天平(sartorius BS 224S, 量程 220 g, 精度 0.000 1 g)测量样品 0 时刻的初始质量 m_0 (单位为 g, 下同), 并测其初始体积 V_0 (单位为 cm³, 下同)。接着将样品浸渍于恒温溶液中, t 时刻时取出样品, 清洗样品并除去表面水分, 测量样品浸渍至 t 时刻时的质量 m_t ; 测完后, 再次将样品浸渍于溶液中, 间隔一段时间后, 重复上述程序, 测量样品质量; 以此类推, 可获得样品质量随浸渍时间的变化特性。硅橡胶在溶液中浸渍至 t 时刻的质量变化率 w 为

$$w = \frac{m_t - m_0}{m_0} \times 100\% \quad (1)$$

质量变化率是衡量单位质量硅橡胶样品在溶液中浸渍时的质量变化量, 但当研究无机填料特性对硅橡胶吸水的影响时, 为了便于统一比较这些不同填料特性的硅橡胶样品的吸水性, 我们定义新的参数—单位体积硅橡胶样品在溶液中浸渍时的质量变化量(注: 硅橡胶吸水后的体积变化非常小, 因此本文忽略体积变化的影响), 简称单位体积质量变化量 m_v , 计算式为

$$m_v = \frac{m_t - m_0}{V_0} \quad (2)$$

表 1 浸渍溶液的浓度

Table 1 Concentration of aqueous solutions	
类型	浓度/(mol·L ⁻¹)
NaOH 溶液	0.000 1/0.001/0.01/0.1
葡萄糖溶液	0.001/0.01/0.1/1
CaSO ₄ 溶液	微溶物/易饱和/25 °C 饱和溶液

1.3 硅橡胶拉应变实验

为了研究拉应变对硅橡胶吸水性的影响规律，本文制备了自由长度、宽度和厚度分别为 70 mm、15 mm 和 2 mm 的条状硅橡胶样品；干燥样品并测其初始质量 m_0 。用实验装置使硅橡胶产生一定的拉应变。实验示意图如图 1 所示，施加一定外力使条状样品产生预设的拉应变，并将其固定于装置两端的铝板上。固定好条状样品后，将该实验装置浸渍于预先备好的室温不同溶液中，间隔一段时间后取出样品，并处理样品和测量样品质量，在不同时刻重复以上程序，便可获得拉应变下硅橡胶样品的质量变化率随浸渍时间的变化特性。该实验装置的材料为铝合金或表面镀铜的铝合金。条状硅橡胶样品的拉应变 ε 为

$$\varepsilon = \frac{l_s - l_0}{l_0} \times 100\% \tag{3}$$

式中 l_0 和 l_s 分别为条状硅橡胶样品的自由长度和拉伸后的长度。实验时预设条状硅橡胶样品的拉应变分别为 0%、15%、35%和 50%。

2 硅橡胶吸水性影响因素研究

2.1 填料颗粒表面性质的影响

为了研究无机填料颗粒的表面性质对硅橡胶吸水性的影响，选取颗粒表面未改性的和改性的气相白炭黑、氢氧化铝制备硅橡胶。改性气相白炭黑是利用硅烷偶联剂对未改性气相白炭黑的颗粒表面进行改性而得，改性氢氧化铝与之类似。

在确定的填料含量情况下，按照两种填料的两两交叉组合原则制备 4 种配方的硅橡胶样品，样品编号分别为 QQ、QZ、ZQ 和 ZZ，其填料组合如表 2 所示。这 4 种硅橡胶的性能均满足 JB/T 10945—2010(复合绝缘子用硅橡胶材料)中的性能要求；其中硅氧烷质量分数均为 34.48%，气相白炭黑质量分数均为 12.07%，氢氧化铝质量分数均为 53.45%。

图 2 为 4 种硅橡胶在 35 ℃不同溶液中浸渍 120 d 后的单位体积质量变化量。该图表明，这 4 种硅橡胶的单位体积质量变化量不相同；当两种填料的颗粒表面均未改性时(QQ)，硅橡胶的单位体积质量变化量最大，当两种填料的颗粒表面均改性时(ZZ)，硅橡胶的单位体积质量变化量最小，当仅有其中一种填料的颗粒表面改性时(QZ 或 ZQ)，硅橡胶的单位体积质量变化量居于两者之中；当浸渍溶液分别

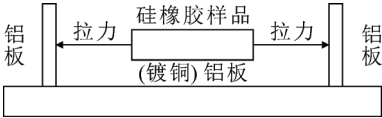


图 1 研究拉应变对硅橡胶吸水性影响的实验装置原理图

Fig.1 Experimental facility used to study the influence of tensile strain on water absorptivity of SIR sample

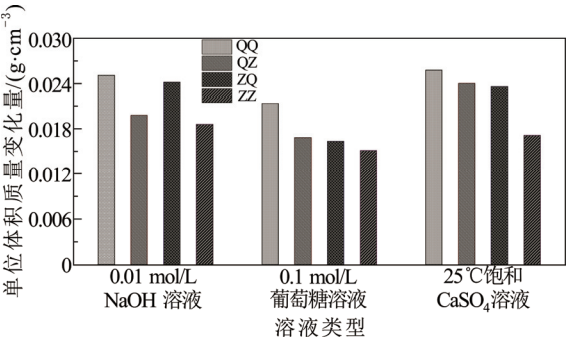


图 2 QQ、QZ、ZQ 和 ZZ 硅橡胶在 35℃不同溶液中浸渍 120 d 后的单位体积质量变化量

Fig.2 Weight change per unit volume of QQ, QZ, ZQ and ZZ SIR samples after immersion for 120 days in 35 °C various aqueous solutions

表 2 4 种硅橡胶的填料组合

Table 2 Filler combinations of four kinds of silicone rubbers		
硅橡胶样品编号	气相白炭黑	氢氧化铝
QQ	未改性	未改性
QZ	未改性	改性
ZQ	改性	未改性
ZZ	改性	改性

为氢氧化钠溶液、葡萄糖溶液和硫酸钙溶液时，ZZ 硅橡胶的单位体积质量变化量分别为 QQ 硅橡胶的 74%、71%和 66%。可见，填料颗粒表面的憎水性改性有助于减小硅橡胶在溶液中浸渍时的单位体积质量变化量，硅橡胶的质量变化主要源于水的进入，因此填料颗粒表面的憎水性改性有助于减少硅橡胶的吸水。

2.2 温度和溶液浓度的影响

本小节研究温度和溶液浓度对国内某复合绝缘子制造商常用硅橡胶的吸水性的影响规律。

2.2.1 硅橡胶在氢氧化钠溶液中的吸收特性

图 3 为硅橡胶在氢氧化钠溶液中浸渍时的质量变化率随时间的变化特性(每一个点都为 3 次测量数据的平均值，误差均不超过 ±5%，下同)。从图中可看出，在低温或低浓度溶液中浸渍时，浸渍初

期质量变化率的上升速率高于后期的, 即浸渍初期的吸水速率高于后期的; 温度越高, 低浓度溶液中的硅橡胶在浸渍初期质量变化率的上升速率越高, 即吸水速率越高。该图还表明, 氢氧化钠溶液的浓度越大, 质量变化率越小。其原因可能是: 1) 溶液浓度越大, 水的自由能越小, 就越难以扩散入硅橡胶内; 2) 气相白炭黑、氢氧化铝与硅氧烷在高浓度

溶液中容易溶解, 导致硅橡胶质量减小; 这两者共同导致了高浓度溶液中硅橡胶的质量变化率小于低浓度溶液中硅橡胶的质量变化率, 甚至在浸渍后期, 高浓度溶液中硅橡胶的质量变化率为负值。

2.2.2 硅橡胶在葡萄糖溶液中的吸收特性

图 4 为硅橡胶在葡萄糖溶液中浸渍时的质量变化率随时间的变化特性。从图中可看出, 浸渍初期

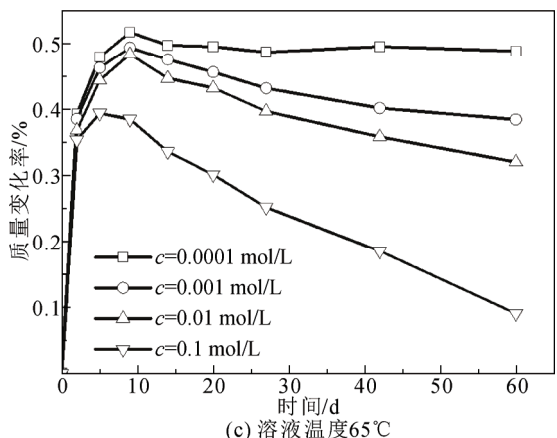
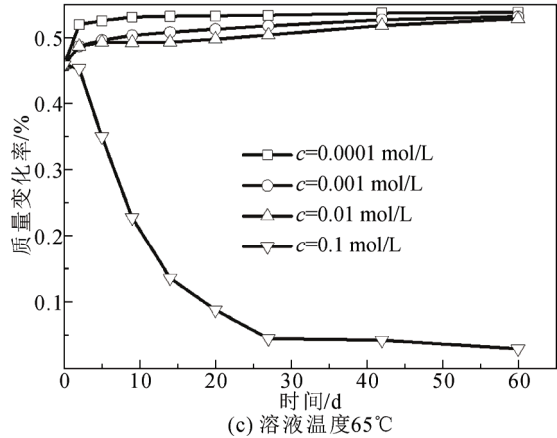
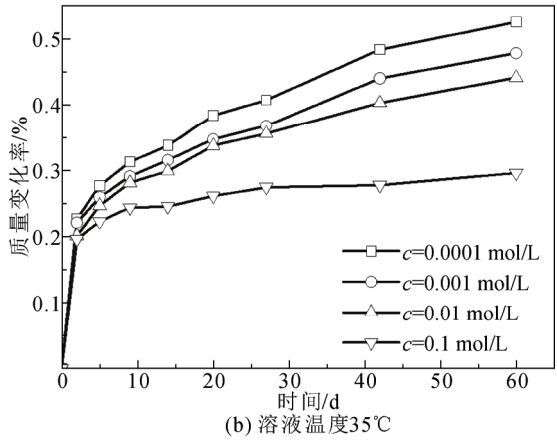
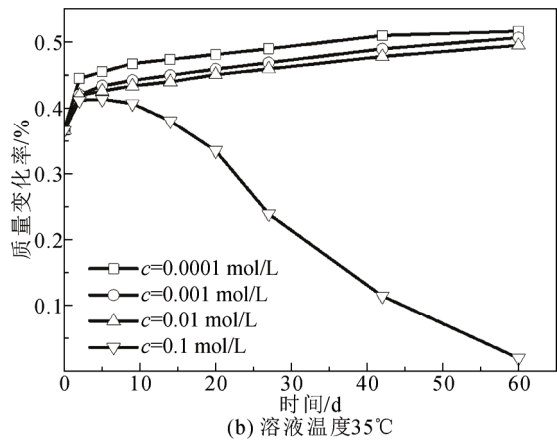
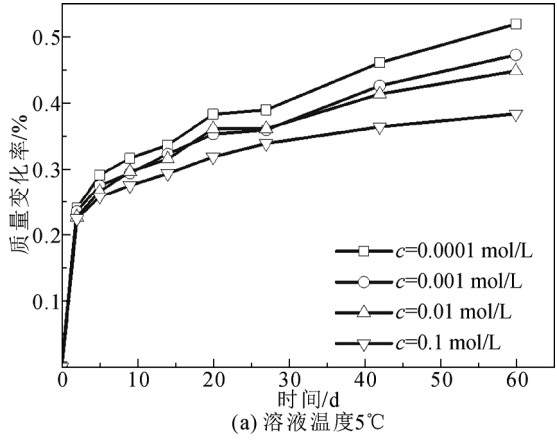
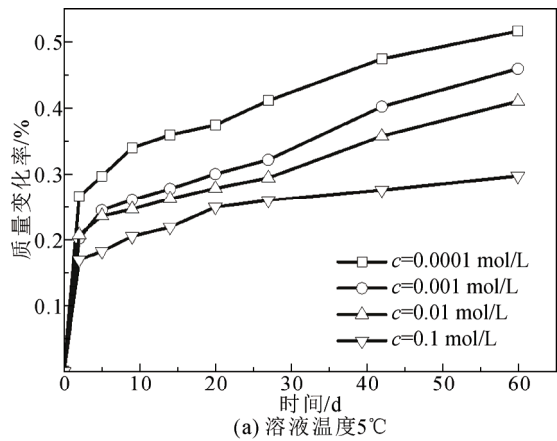


图 3 硅橡胶在氢氧化钠溶液中浸渍时的质量变化率随时间的变化特性

Fig.3 Variation of weight change rate of SIR sample with immersion time in sodium hydroxide solution

图 4 硅橡胶在葡萄糖溶液中浸渍时的质量变化率随时间的变化特性

Fig.4 Variation of weight change rate of SIR sample with immersion time in glucose solution

质量变化率的上升速率高于后期的,即浸渍初期的吸水速率高于后期的;温度越高,浸渍初期质量变化率的上升速率越高,即吸水速率越高;葡萄糖溶液的浓度越大,质量变化率越小,这是因为溶液浓度越大,水的自由能越小,水势越小,水越难以扩散入硅橡胶内。图 4(c)表明在高温高浓度溶液中浸渍一段时间后,硅橡胶的质量会减小,因为小分子硅氧烷扩散入溶液中导致的硅橡胶质量减小过度中和了水渗入导致的硅橡胶质量增加。

2.2.3 硅橡胶在硫酸钙溶液中的吸收特性

图 5 为硅橡胶在 25 °C 饱和硫酸钙溶液中浸渍时的质量变化率随时间的变化特性。据图可知,硅橡胶的质量变化率随浸渍时间的增加而增大;浸渍初期质量变化率的上升速率高于后期的,即浸渍初期的吸水速率高于后期的,这是因为浸渍初期硅橡胶含水少,其外、内的水势差较大,吸水较快,浸渍后期硅橡胶含水多,其外、内的水势差较小,吸水较慢;温度越高,浸渍初期质量变化率的上升速率越高,即吸水速率越高,这是因为高温加剧了水分子的热运动。

2.3 拉应变的影响

硅橡胶受力时会产生机械应变,即在受力方向上以及与受力方向垂直方向上发生尺寸的变化;一般而言,硅橡胶样品发生拉应变(变长)比其发生压应变(变短)的概率更高,因此本小节研究拉应变对硅橡胶吸水性的影响规律。文中 1.3 节已经介绍了拉应变实验,分别制备了拉应变为 0%、15%、35% 和 50% 时的硅橡胶样品。

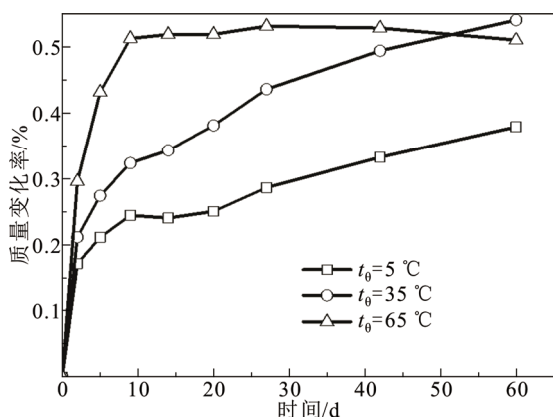
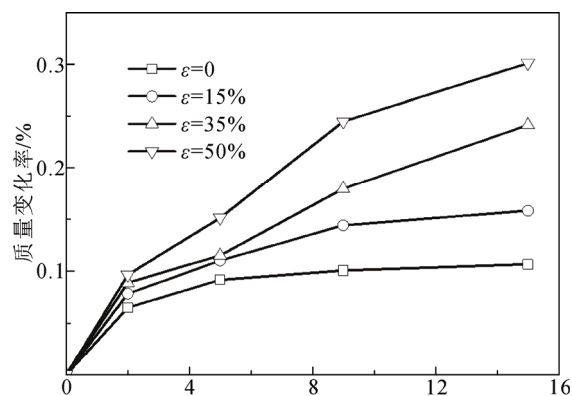


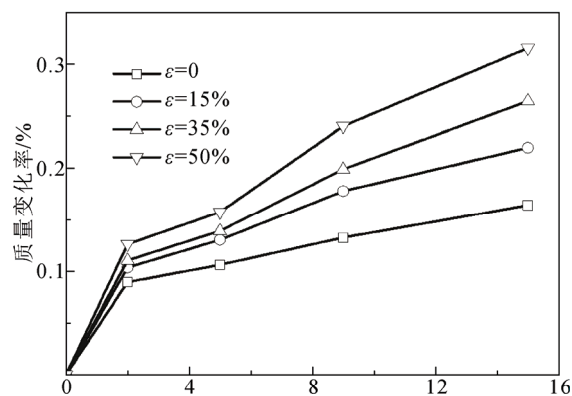
图 5 硅橡胶在 25°C 饱和硫酸钙溶液中浸渍时的质量变化率随时间的变化特性

Fig.5 Variation of weight change rate of SIR sample with immersion time in 25°C saturated calcium sulphate solution

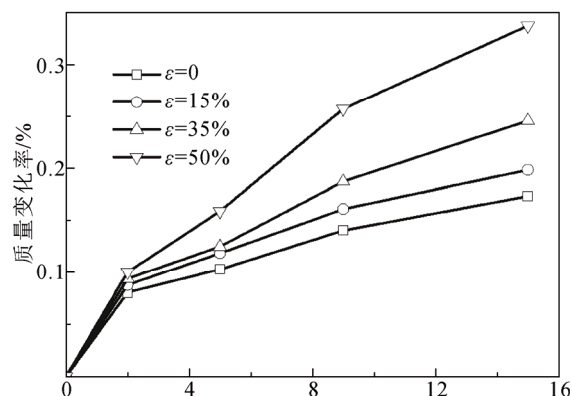
图 6 为不同拉应变下硅橡胶在不同溶液中浸渍时的质量变化率随浸渍时间的变化特性。图 6 表明,拉应变增加了硅橡胶在相同浸渍时间内的质量变化率。图 7 为硅橡胶在室温不同溶液中浸渍 15 d 后的质量变化率与拉应变之间的关系。据图 7 可知,拉应变增加了硅橡胶在溶液中浸渍后的质量变化率。



(a) 0.01 mol/L 氢氧化钠溶液



(b) 0.1 mol/L 葡萄糖溶液



(c) 25 °C 饱和硫酸钙溶液

图 6 不同拉应变下硅橡胶在室温不同溶液中浸渍时的质量变化率随浸渍时间的变化特性

Fig.6 Variation of weight change rate of SIR sample immersed in room-temperature various aqueous solutions under various tensile stresses with immersion time

综上可得, 一定的拉应变加速并增加了硅橡胶的吸水。

自由状态下硅橡胶的硅氧烷分子链高度卷曲以降低系统能量和提高自身稳定性, 当给硅橡胶施加一定拉应力时, 分子链会沿着拉伸方向展开或发生其它变化, 此时由分子链组成的自由体积孔洞变大, 硅橡胶的自由体积分数随之增大。我们在前期研究中已得知硅橡胶吸收的水会储存在自由体积孔洞内, 因此拉应变导致的自由体积分数增大加速并增加了硅橡胶的吸水。

3 溶液浸渍对硅橡胶理化性能的影响研究

3.1 活化能

热是硅橡胶的重要老化因素; 活化能反映物质的热稳定性, 其值越大, 物质的热稳定性越好。活化能可根据热重曲线计算而得。

将硅橡胶样品浸渍于 80 °C 的不同溶液中, 浸渍 60 d 后, 取出样品, 清洗表面并干燥样品, 待样品在室温干燥环境中冷却之后, 从样品中取出质量仅为 10~20 mg 的小质量样品。以氮气为保护气体, 设置热重分析的温度范围为室温至 800 °C, 升温速率分别为 5、10、15、20 和 25 °C/min, 利用热重分析设备(TGA Q5000 V3.15 Build 263)测量小质量样品的热重曲线。

图 8 为不同升温速率 β 时未浸渍硅橡胶的质量归一化热重曲线。如图 8 中所示, 热重时硅橡胶的反应深度 α 为

$$\alpha = 1 - m_r = f(\beta, t_0) = f(\beta, T - 273.15) \quad (4)$$

式中: m_r 是热重过程中小质量样品的剩余质量比。反应深度 α 是升温速率 β 和热力学温度 T 的单值函数, 确定的反应深度 α 和升温速率 β 可确定唯一的热力学温度 T 。正如图中所示, 当反应深度 α 确定时, 根据 5 个不同升温速率 β 对应的热重曲线可确定 5 个不同温度($t_1 \sim t_5$ 或 $T_1 \sim T_5$)。活化能 E_a 可根据 Flynn-Wall-Ozawa 等式计算^[20]为

$$\ln \beta = -1.0516 \frac{E_a}{RT} + \ln \frac{AE_a}{RG(\alpha)} - 5.3305 \quad (5)$$

式中: A 是指数换算系数; R 是气体常数, 为 $8.314 \times 10^{-3} \text{ kJ}/(\text{mol} \cdot \text{K})$; $G(\alpha)$ 是与反应深度 α 有关的常数。

该式表明, 对于给定的反应深度 α , $\ln \beta$ 线性相关于 $1/T$, 比例系数与活化能 E_a 有关。根据 5 个升温速率及其对应的 5 个温度, 可以在笛卡尔坐标系上确定 5 个数对($1/T, \ln \beta$), 并对 5 个数据点进行线性拟合, 根据拟合直线的斜率可得出活化能。图 9

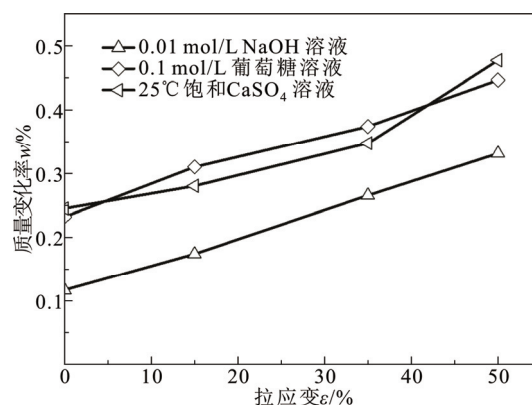


图 7 硅橡胶在室温不同溶液中浸渍时的质量变化率与拉应变之间的关系

Fig.7 Relationship between weight change rate of SIR sample immersed in room-temperature various aqueous solutions and tensile stress

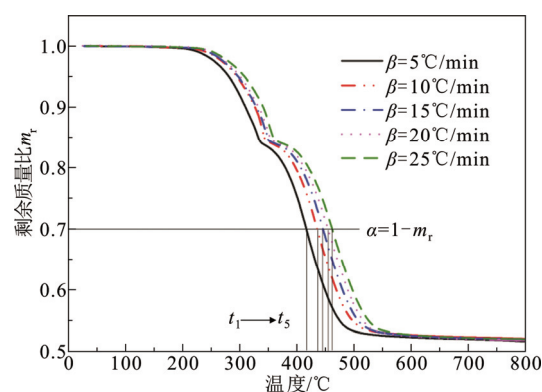


图 8 不同升温速率 β 时未浸渍硅橡胶的归一化热重曲线

Fig.8 Mass normalized thermogravimetric curves at various heating rates β of untreated SIR sample

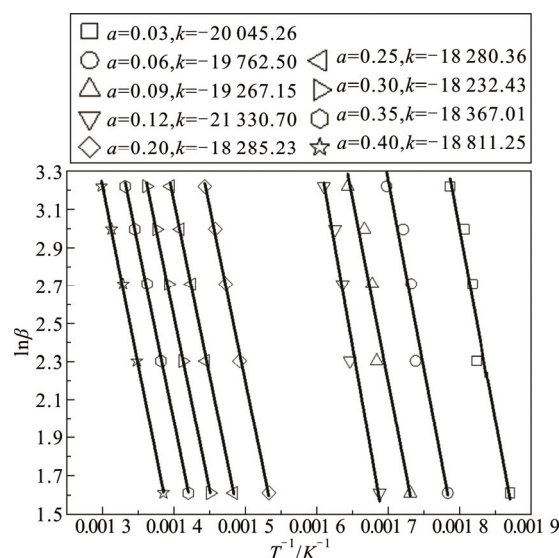


图 9 硅橡胶活化能 E_a 的计算示例(k 为拟合直线斜率)

Fig.9 An example of calculating the activation energy of SIR (k is the slope of the fitting line)

示例说明了活化能的计算, 其中反应深度 α 分别取值 $\alpha=0.03、0.06、0.09、0.12、0.20、0.25、0.30、0.35、0.40$ 。前 4 个反应深度值与填料氢氧化铝的降解有关, 后 5 个反应深度值与硅氧烷的降解有关。

表 3 为在 80 °C 不同溶液中浸渍 60d 后硅橡胶在不同反应深度 α 时的活化能。从表 3 中可看出, 在高温溶液中浸渍之后, 硅橡胶在不同反应深度时的活化能均比浸渍前的减小, 即高温溶液的浸渍降低了硅橡胶的热稳定性。

3.2 表面硅氧烷含量

硅橡胶优异的憎水性本质上源于硅橡胶表面存在硅氧烷, 尤其是硅氧烷的甲基支链。傅里叶变换衰减全反射红外光谱法(attenuated total internal reflectance Fourier transform infrared spectroscopy, ATR-FTIR)可用来研究距离固体表面或界面几微米处的光谱信息^[21-22], 进而获得表面或界面处的基团信息。在测量硅橡胶的表面基团时, ATR-FTIR 的测量深度为 1~10 μm ^[23]。本小节利用 ATR-FTIR 技术研究硅橡胶表面的硅氧烷含量。

将硅橡胶样品浸渍于 65 °C 的不同溶液中, 浸渍 60 d 后, 取出样品、清洗表面并干燥样品, 待样品在室温干燥环境中冷却之后, 利用红外光谱分析仪(NICOLET 6700)测量样品的 ATR-FTIR 光谱。

图 10 为在 65 °C 不同溶液中浸渍 60 d 后硅橡胶的 ATR-FTIR 光谱。表 4 为图中标注的波数对应的基团成分, 除 OH 之外, 其它基团与硅氧烷有关。结合图 10 和表 4 可知, 在该温度和浸渍时间下, 葡萄糖溶液和硫酸钙溶液的浸渍对硅橡胶表面与硅氧烷有关的基团的相对强度没有明显的影响, 即对硅

橡胶表面的硅氧烷没有明显的影响; 而在高浓度氢氧化钠溶液中浸渍后, 硅橡胶表面与硅氧烷有关的基团的相对强度明显减小, 表明高浓度氢氧化钠溶液明显减少了硅橡胶表面与硅氧烷有关的基团, 即显著降解了硅橡胶表面的硅氧烷。

3.3 表面微观形貌

根据“荷叶效应^[24-25]”和 Wenzel 方程可知, 若材料表面是憎水性的, 其憎水性强弱还与表面微观结构(粗糙度)有关。当硅橡胶表面存在硅氧烷时, 即仍然是憎水性的, 其憎水性强弱也与表面微观结构有关。扫描电子显微镜(scanning electron microscope, SEM)可用来观察固体表面的二维微观形貌。本小节利用 SEM 技术研究硅橡胶表面的微观形貌。将硅橡胶样品浸渍于 35 °C 的不同溶液中, 浸渍 60 d 后, 取出样品、清洗表面并干燥样品, 待样品在室温干燥环境中冷却之后, 利用扫描电子显微镜(SIRION)观察样品的表面微观形貌。

图 11 为在 35 °C 不同溶液中浸渍 60 d 后硅橡胶的 SEM 图像。从图中可知, 在该温度和浸渍时间下, 葡萄糖溶液和硫酸钙溶液的浸渍对硅橡胶表面的微观形貌没有明显的影响; 而高浓度氢氧化钠溶液严重破坏了硅橡胶表面, 使其更粗糙。当硅橡胶表面仍然存在足够的硅氧烷时, 表面粗糙度的增加有利于提高硅橡胶的憎水性。例如, 硅橡胶浸渍在 35 °C 0.1 mol/L 的氢氧化钠溶液中 60 d 后, 将其取出并置于室温干燥环境中至憎水性恢复, 此时硅橡胶的憎水角为 144°, 远大于浸渍前的憎水角 102°; 憎水角的显著增大得益于氢氧化钠溶液使硅橡胶的表面更粗糙。(请见图 11(a))。

表 3 在 80 °C 不同溶液中浸渍 60d 后硅橡胶在不同反应深度 α 时的活化能 E_a
Table 3 Activation energies $E_a(\text{kJ/mol})$ at various reaction depths α of the SIR sample after immersion for 60 days in 80°C various aqueous solutions

浸渍液体	$E_a/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$								
	$\alpha=0.03$	$\alpha=0.06$	$\alpha=0.09$	$\alpha=0.12$	$\alpha=0.20$	$\alpha=0.25$	$\alpha=0.30$	$\alpha=0.35$	$\alpha=0.40$
未浸渍(原始)	158.5	156.2	152.3	168.6	144.6	144.5	144.1	145.2	148.7
0.1 mol/L 氢氧化钠溶液	115.5	99.6	97.4	107.4	135.6	140.2	142.9	143.2	146.1
1 mol/L 葡萄糖溶液	111.7	101.8	101.9	118.9	133.3	133.8	134.1	136.2	138.2
25°C 饱和硫酸钙溶液	124.5	116.4	116.1	138.2	139.3	141.1	142.0	144.3	146.7

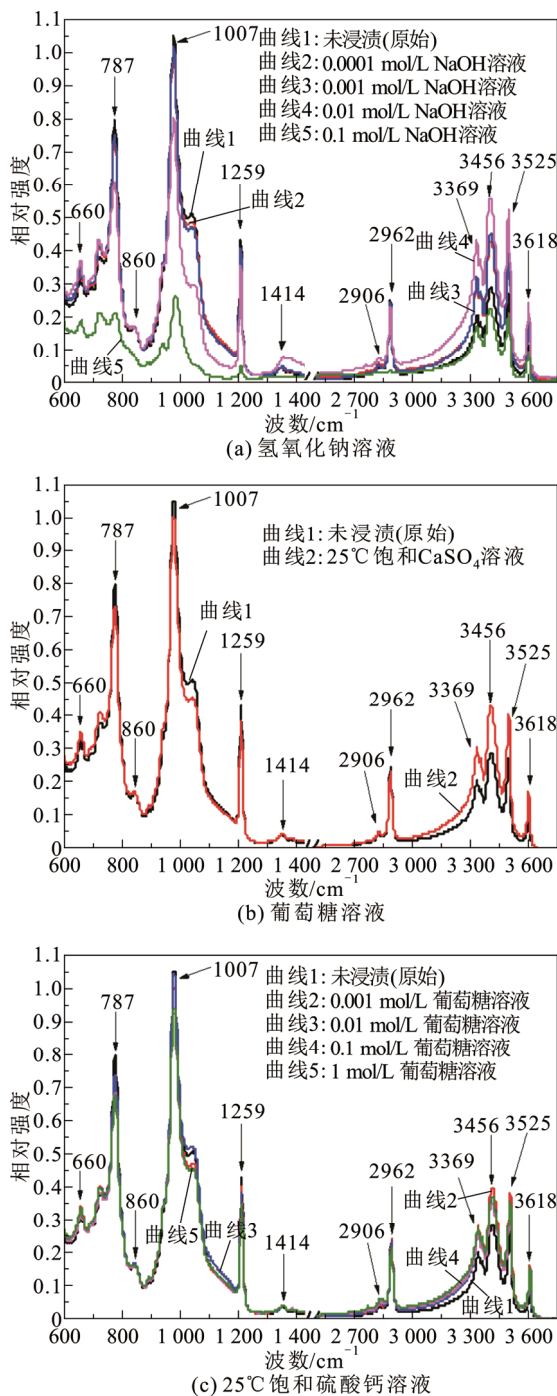
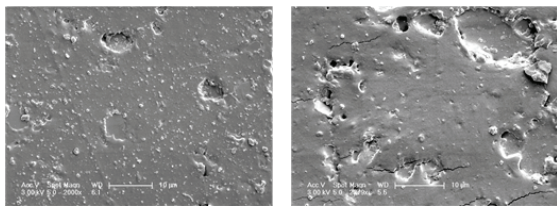


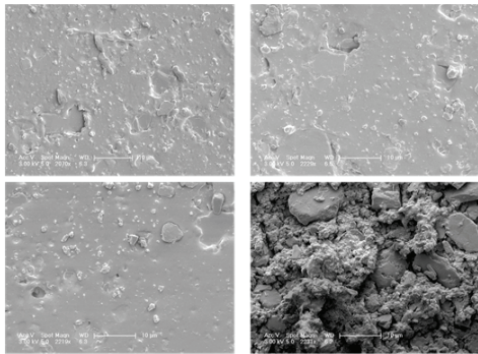
图 10 在 65 °C 不同溶液中浸渍 60 天后硅橡胶的 ATR-FTIR
Fig.10 ATR-FTIRs of SIR sample after immersion for 60 days
in 65 °C various aqueous solutions

4 结论

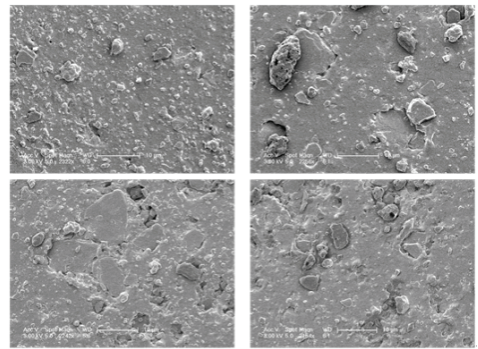
- 1) 无机填料颗粒表面的憎水性改性有助于减少硅橡胶在污秽溶液中的吸水。
- 2) 污秽溶液的浓度越大, 溶液中的水势越低, 硅橡胶成分的溶出现象越明显, 硅橡胶在相同浸渍时间内的质量变化率越小; 温度越高, 水分子的热运动越剧烈, 硅橡胶的吸水速率越高。



(a) 从左至右分别为未浸渍和 25 °C 饱和硫酸钙溶液浸渍的硅橡胶



(b) 从左至右并从上至下分别为 0.0001、0.001、0.01 和 0.1mol/L 氢氧化钠溶液浸渍的硅橡胶



(c) 从左至右分别为 0.001、0.01、0.1 和 1mol/L 葡萄糖溶液浸渍的硅橡胶

图 11 在 35 °C 不同溶液中浸渍 60 d 后硅橡胶的 SEM 图像
Fig.11 SEMs of SIR sample after immersion for 60 days in
35 °C various aqueous solutions

表 4 图 11 中标注的波数对应的基团成分

Table 4 Chemical groups related to the wave numbers marked
in Figure 11

波数/cm ⁻¹	基团成分	波数/cm ⁻¹	基团成分
3 700~3 200	OH	1 007	Si—O—Si
2 962	CH ₃ 中的 CH	860	Si(CH ₃) ₃
1 414	Si—CH ₃ 中的 CH ₃	787	Si(CH ₃) ₂
1 259	Si—CH ₃	660	Si(CH ₃) ₃

- 3) 拉应变的泊松效应导致硅橡胶自由体积分数增大, 加速并增加了硅橡胶在污秽溶液中的吸水。
- 4) 高温污秽溶液的浸渍降低了硅橡胶的活化能及其热稳定性。
- 5) 葡萄糖溶液和硫酸钙溶液的浸渍对硅橡胶表面的硅氧烷没有明显的影响; 而高浓度氢氧化钠

溶液的浸渍显著降解了硅橡胶表面的硅氧烷。

6) 葡萄糖溶液和硫酸钙溶液的浸渍对硅橡胶表面的微观形貌没有明显的影响; 而高浓度氢氧化钠溶液的浸渍严重破坏了硅橡胶表面, 使其更粗糙, 有可能提高硅橡胶的憎水性。

参考文献 References

- [1] 关志成. 绝缘子及输变电设备外绝缘[M]. 北京: 清华大学出版社, 2006.
GUAN Zhicheng. External insulation of insulator and power transmission and transformation equipment[M]. Beijing, China: Tsinghua University, 2006.
- [2] WANG J F, LIANG X D, GAO Y F. Failure analysis of decay-like fracture of composite insulator[J]. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 2014, 21(6): 2503-2511.
- [3] LUTZ B, CHENG L, GUAN Z C, et al. Analysis of a fractured 500 kV composite insulator-identification of aging mechanisms and their causes[J]. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 2012, 19(5): 1723-1731.
- [4] 王家福, 高岩峰, 梁曦东. 复合绝缘子芯棒在表面微电流作用下的水解[J]. 高电压技术, 2014, 40(3): 843-852.
WANG Jiafu, GAO Yanfeng, LIANG Xidong. Hydrolysis of composite insulator core in condition of micro surface current[J]. High Voltage Engineering, 2014, 40(3): 843-852.
- [5] 李少华, 梁曦东, 高岩峰, 等. 大直径复合绝缘子转轮法试验(二): 泄漏电流沿环向分布问题[J]. 高电压技术, 2018, 44(6): 1814-1821.
LI Shaohua, LIANG Xidong, GAO Yanfeng, et al. Tracking wheel test for composite insulator with large diameter, part II-circumferential distribution of leakage current[J]. High Voltage Engineering, 2018, 44(6): 1814-1821.
- [6] 黄道春, 熊紫腾, 张 虎, 等. 污秽中 CaSO_4 对典型瓷、复合绝缘子交流污闪特性影响对比分析[J]. 高电压技术, 2017, 43(11): 3698-3704.
HUANG Daochun, XIONG Ziteng, ZHANG Hu, et al. Comparative analysis of the effect of CaSO_4 in contamination on AC pollution flashover characteristics of typical porcelain insulator and composite insulator[J]. High Voltage Engineering, 2017, 43(11): 3698-3704.
- [7] 魏远航, 陈润华. 高压输电线路复合绝缘子发热机理的研究. 高电压技术, 2007, 33(5): 25-28.
WEI Yuanhang, CHEN Runhua. Research on abnormal heat of composite insulator in high voltage transmission power line[J]. High Voltage Engineering, 2007, 33(5): 25-28.
- [8] TU Y P, GONG B, WANG C, et al. Effect of moisture on temperature rise of composite insulators operating in power system[J]. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 2015, 22(4): 2207-2213.
- [9] LUTZ B, GUAN Z C, WANG L M. Artificial aging tests with defective composite insulators[C] // International Conference on Gas Discharges and Their Applications (GD). Beijing, China: [s.n.], 2012: 234-237.
- [10] BARRIE J A, MACHIN D. The sorption and diffusion of water in silicone rubbers, part I: unfilled rubbers[J]. Journal of Macromolecular Science, Part B, 1969, 3(4): 645-672.
- [11] BARRIE J A, MACHIN D. The sorption and diffusion of water in silicone rubbers, part II: filled rubbers[J]. Journal of Macromolecular Science, Part B, 1969, 3(4): 673-692.
- [12] TOKORO T, NAGAO M, KOSAKI M. Effect of water absorption on the high-field dielectric property of silicone rubber[C] // Proceedings of International Symposium on Electrical Insulating Materials. Toyohashi, Japan: [s. n.], 1998: 461-464.
- [13] HASHIGUCHI T, ARISE N, OTSUBO M, et al. Water absorption, hydrophobicity characteristics and surface change of polymer[C] // 2000 Report Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena [S. l.]: IEEE, 2000: 195-198.
- [14] DAI J J, YAO X F, YEH H Y, et al. Moisture absorption of filled silicone rubber under electrolyte[J]. Journal of Applied Polymer Science,

2006, 99(5): 2253-2257.

- [15] ALI M, HACKAM R. Effects of saline water and temperature on surface properties of HTV silicone rubber[J]. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 2008, 15(5): 1368-1378.
- [16] ALI M, HACKAM R. Recovery of hydrophobicity of HTV silicone rubber after accelerated aging in saline solutions[J]. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 2009, 16(3): 842-852.
- [17] GAO Y F, WANG J F, LIANG X D, et al. Investigation on permeation properties of liquids into HTV silicone rubber materials[J]. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 2014, 21(6): 2428-2437.
- [18] MIZUNO Y, MAEKAWA Y, NAITO K, et al. Time variation of hydrophobicity and weight of silicone rubber immersed in water[J]. Transactions-Institute of Electrical Engineers of Japan A, 2008, 117(3): 299-304.
- [19] KUMAGAI S, WANG X S, YOSHIMURA N. Water absorbing-drying filled silicone rubber[J]. A Publication of Fundamentals and Materials Society, 1998, IIS-A(718): 785-791.
- [20] PENG X W, MA X Q, XU Z B. Thermogravimetric analysis of co-combustion between microalgae and textile dyeing sludge[J]. Bio-resource Technology, 2015, 180: 288-295.
- [21] DUNUWILA D D, BERGLUND K A. ATR-FTIR spectroscopy for in situ measurement of supersaturation[J]. Journal of Crystal Growth, 1997, 179(1/2): 185-193.
- [22] HILLBORG H, GEDDE U W. Hydrophobicity changes in silicone rubbers[J]. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 1999, 6(5): 703-717.
- [23] BHUSHAN B, JUNG Y C. Natural and biomimetic artificial surface for superhydrophobicity, self-cleaning, low adhesion, and drag reduction[J]. Progress in Materials Science, 2011, 56(1): 1-108.
- [24] 赵亚溥. 表面与界面物理力学[M]. 北京: 科学出版社, 2012.
ZHAO Yapu. Physical and mechanical properties of surface and interface[M]. Beijing, China: Science Publishing, 2012.



ZHAO Lihua

Associate professor



XU Shurong



WANG Zhong

Ph.D.

Associate professor

Corresponding author

赵莉华

1968—, 女, 副教授

主要研究方向为电力电子技术在电力系统中的应用、电气设备绝缘在线监测

徐舒蓉

1993—, 女, 硕士生

主要研究方向为电气设备运行状态监测技术

王 仲(通信作者)

1986—, 男, 博士, 副研究员

主要从事高压绝缘、电气设备运行状态监测技术、气体放电和等离子体的研究工作。

E-mail: zhongwang1986@126.com