

硫化工艺对高温硫化硅橡胶耐紫外老化性能的影响

林 荧¹, 万小东², 刘育豪¹, 王黎明¹

(1. 清华大学深圳研究生院, 深圳 518055;

2. 电网环境保护国家重点实验室(中国电力科学研究院有限公司), 武汉 430074)

摘 要: 复合绝缘子以其优异的机电特性在输电系统中广泛使用, 但是存在易老化的问题。为研究硫化工艺(硫化时间、硫化温度、硫化压力)对硅橡胶材料耐紫外能力的影响, 基于三因素三水平正交试验, 炼制了9种不同硫化工艺的硅橡胶, 并对其进行1 000 h波长为320~750 nm波段的UV-A紫外光照射。分别在0 h和1 000 h测量硅橡胶的力学性能(硬度、拉伸强度和抗撕裂强度)和电学性能(体积电阻率、相对介电常数和介质损耗角正切值)。结果表明: 3种硫化因素对硅橡胶初始抗撕裂强度和介质损耗角正切值都有影响, 其中硫化温度影响最为明显; 硫化温度对体积电阻率参数也有影响; 相对介电常数主要受到硫化压力的影响。分析紫外老化前后各性能变化率以判断试样耐紫外老化能力发现: 硫化温度为180 ℃, 硫化压强为10 MPa时, 硅橡胶硬度、拉伸强度、体积电阻率变化率最小; 硫化温度为170 ℃, 硫化压强为8 MPa时, 硅橡胶抗撕裂强度和介电性能变化最少。这出现上述结果的原因是硫化温度为170 ℃、硫化压力为10 MPa时, 硅橡胶内部的Si—O—Si键含量最高, 而硫化温度为180 ℃时, —CH₃含量最少, 高含量的Si—O—Si键和低含量的一CH₃有利于提高硅橡胶的耐紫外老化能力。

关键词: 硫化温度; 硫化时间; 硫化压力; 高温硫化硅橡胶; 耐紫外老化性能; 机电特性

0 引言

高温硫化硅橡胶绝缘子(HTV)作为输电系统中广泛使用的器件之一, 运行状况的好坏直接关系到输电系统的稳定与安全^[1]。HTV绝缘子多数在户外运行, 不仅需要承受强电场的作用, 还经常受日晒、风沙、雨水、高温、严寒等恶劣气候环境的侵蚀。在一些高海拔区域, 辐射强度大的紫外线会对HTV材料产生明显的老化作用。

HTV硅橡胶是以甲基乙烯基硅橡胶、补强剂白炭黑、阻燃剂氢氧化铝和着色剂等材料为原料, 经过高温硫化, 在过氧化物交联剂的作用下, 交联形成的3维空间网状结构聚合物^[2]。在硫化过程中硅橡胶的宏观特征和微观结构都发生了变化, 机电性能得到了提高。高温硫化过程对HTV的成型及最终性能具有很大的影响。在硫化工艺方面, 众多研究者基于硫化动力学和实验研究了硫化工艺或者填料对橡胶性能的影响^[3-4]。国内外研究者对HTV材料的紫外老化进行了研究。刘云鹏利用氙灯进行老化^[5]; 傅佳利用248 nm紫外激光和320~750 nm氙灯进行老化^[6-7]; 陈晓春等将实际老化样片和UV-A紫外老化的样片进行对比^[8], 发现紫外老化

后硬度增加, 拉伸伸长率下降, 表面电阻率下降等现象。但是关于硫化工艺对HTV材料耐紫外性能的影响的研究还较为缺乏。

本文基于三因素三水平正交试验, 炼制了9种不同硫化参数的硅橡胶。自行搭建紫外老化箱, 对样片进行1 000 h 320~750 nm波段的UV-A紫外光照射, 分别在0 h和1 000 h时测量硅橡胶样片的力学性能(硬度、拉伸强度和抗撕裂强度)和电学性能(体积电阻率、相对介电常数和介质损耗角正切值), 并利用紫外老化前后各性能变化率以判断试样耐紫外老化能力。论文研究可为制备具有优异耐紫外老化特性的硅橡胶提供参考。

1 实验部分

1.1 原料

将100 phr甲基乙烯基硅橡胶(甲基封端, 分子量58万, 乙烯基分子质量分数为0.16%)、120 phr氢氧化铝阻燃剂(粒径为0.302 μm)、30 phr气相法白炭黑(粒径为2.180 μm)、0.167 phr的氧化铁着色剂和2.4 phr的羟基硅油放入密炼机内密炼, 使其混合均匀。之后取出, 在开炼机上加入偶联剂及1.2 phr的双二五硫化剂(Akzo Nobel N.V公司生产)。静置24 h, 等待小分子挥发后。在如表1所示的硫化条件下硫化各胶料。对硫化因素取3水平, 为

160、170、180 ℃, 10、15、20 min, 8、10、12 MPa。

1.2 紫外老化实验

经地球大气对紫外辐射的吸收, 到达地球表面的紫外线主要为 UV - A 紫外线^[9]。氙灯被适当过滤后产生的辐照光谱能量分布能够很好地模拟通常达到地球表面的紫外及可见光区域^[10]。所以本文采用氙灯来模拟紫外辐射。氙灯表面温度极高极易造成试样表面温度上升。所以紫外箱内搭建风扇提高空气流速, 降低试验箱内试样表面的温度。另外氙灯寿命较短, 超过寿命时间辐照能量急剧下降。所以每隔一段时间, 需要利用紫外辐照计对紫外辐照度进行监测。一旦发现辐照度低于设定值, 则更换氙灯。自行搭建的紫外老化箱进行 1 000 h 紫外老化试验如图 1。设定表面温度最高为 60 ℃, 最低辐照度为 1 500 μW/cm²。

1.3 性能测试

机械性能主要包括材料硬度、拉伸强度、抗撕裂强度 3 个参数。参照 ASTM D 2240-81, 利用邵氏硬度仪测试硅橡胶硬度, 测量试样 5 点硬度取中位数。按照 ASTM D 412-80, 利用电子式万能拉力机测试拉伸强度, 试样为哑铃状试样, 拉伸速度 500 mm/min, 测量 5 片试样取数值中位数; 按照 ISO 34-1:2004, 利用电子式万能拉力机测试抗撕裂强度, 试样为直角形试样, 拉伸速度 500 mm/min, 测量 5 片试样取数值中位数。电气性能测试主要包括体积电阻率测试、相对介电常数及介质损耗角正切值测试测试。按照 GB/T1692—2008, 利用 ZC - 90F 高绝缘电阻测量仪测试体积电阻率, 试验电压 500V, 读取 60 s 电阻值并计算, 测量 3 片试样取数值中位数。按照 ASTM D 150:1998 测试介电常数和介质损耗角正切值, 采用方法 A 测试, 试验电压为 1 000 V, 电源频率为 50 Hz, 测量 3 片试样取数值中位数。

2 实验结果

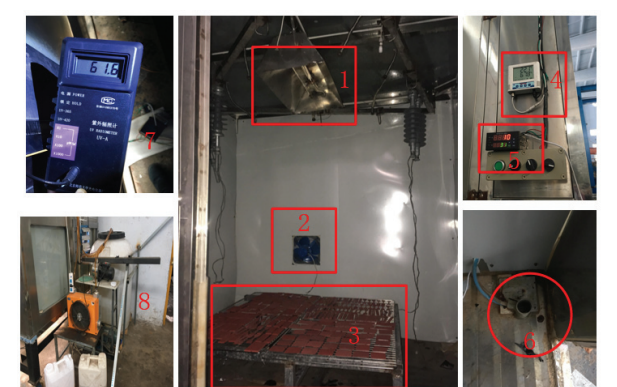
2.1 初始性能

对各编号试样进行硬度、拉伸强度、抗撕裂强度、体积电阻率、介电性能的测试, 并进行正交试验中极差分析, 结果如表 2 所示。分析硫化温度、硫化时间、硫化压强对 HTV 试样的机电性能影响, 结果如表 3 所示。

表 2 中空白列存放实验误差和无关因素^[11]。极差分析中, 如果空白列的极差不小于其他所有因素

表 1 不同制样编号的硫化参数

编号	硫化温度/℃	硫化时间/min	硫化压强/MPa
1	160	10	8
2	160	15	10
3	160	20	12
4	170	10	10
5	170	15	12
6	170	20	8
7	180	10	12
8	180	15	8
9	180	20	10



1—紫外老化氙灯; 2—风扇 (当温度超过设定温度 60 ℃时启动, 加快空气的流动, 使试样表面温度下降); 3—试样及试样架; 4—老化箱内温度测试仪; 5—试样表面温度测试仪 (根据设置额温度启动风扇); 6—喷淋设备; 7—UVA 辐照度测试仪, 主要测量 365 nm 附近的紫外线辐照度; 8—紫外氙灯水循环冷却系统。

图 1 紫外老化试验箱

表 2 HTV 试样初始性能正交试验极差分析

因素	极差			
	温度	时间	压强	空白列
硬度	2.000	1.000	1.500	2.000
拉伸强度	1.920	1.446	0.976	3.318
抗撕裂强度	3.701	1.833	2.558	1.543
体积电阻率	22.820	14.210	9.770	15.970
相对介电常数	0.240	0.570	1.150	0.550
介电损耗	2.620	0.800	1.640	0.670

的极差, 说明因素之间可能存在不可忽略的交互作用, 或者未考虑对实验结果有重要影响的其他因素。对于硬度指标和拉伸强度指标, 空白列的极差均不小于其他因素的极差, 所以不对二者进行趋势图的绘制。不同硫化工艺初始性能趋势图如图 2 所示。

从表 3 中可以发现 3 个因素对抗撕裂强度、体积电阻率、介电性能有一定的影响。对于抗撕裂强度, 影响顺序为温度, 压强, 时间。从图 2 中发现随着硫化温度、硫化时间、硫化压强的增加, 试样的抗撕裂强度都呈现先上升后下降的趋势。从表 3 中的结果可以发现, 硫化温度因素对体积电阻率有

表3 HTV 试样初始性能正交试验置信度分析

因素	置信度		
	温度	时间	压强
抗撕裂强度	0.15	0.40	0.25
体积电阻率	0.20		
相对介电常数		0.30	0.05
介电损耗	0.10	0.50	0.20

显著影响。由图2可知,随着硫化温度的增加,体积电阻率上升。从表3中可以发现,硫化压力和硫化时间对介电常数有影响,但是硫化时间因素在介电常数方面极差与误差列十分接近。由图2可知,随着硫化压强的增加介电常数呈现先下降后上升的趋势。从表3中发现,硫化温度、硫化时间、硫化压力对介电损耗角正切值有影响,影响顺序为温度,压强,时间。在图中介质损耗角正切值在硫化温度160~170℃区间内下降剧烈,而在170~180℃内轻微回升。介质损耗角正切值在硫化压强为10 MPa时最高。

硅橡胶的硫化反应主要依靠高温分解过氧化物硫化剂产生自由基,使其攻击硅氧烷的侧链甲基或者乙烯基,从而形成交联网络。由于采用的是双二五硫化剂(DMTB),其主要作用为攻击侧链甲基和侧链乙烯基,产生交联。硫化反应如图3所示。

从图3中可以看出,高温有利于过氧化物分解攻击侧链甲基。根据文献[12],ATH在135℃时就开始脱水,随着硫化温度的增加,ATH残余含水量则会越来越少。在170℃时不会出现硅氧烷的水解解聚现象。但是在硫化温度大于170℃时,在氢氧化铝碱性的环境下,ATH分解的水分则会攻击硅氧烷,发生解聚反应。所以在160~170℃时,交联反应加强,提高了抗撕裂强度。而170~180℃时,发生了解聚反应,使得交联密度下降,从而导致抗撕裂强度下降。硅橡胶试样的体积电阻率和介电性能与体内含水量有关。随着温度的升高,ATH受热分解,则硅橡胶体内残余的含水量下降,提高了体积电阻率,降低了相对介电常数。介质损耗角正切值在170~180℃内轻微回升,可能与交联密度下降有关。

硫化时间的增加会使得过氧化物硫化剂分解出更多的自由基攻击硅氧烷的侧链甲基。在文献中[13]表明,在高温下水解解聚反应仅在硫化开始时占优势。当随着硫化时间的增加,在硫化温度大于100℃的环境下,硅橡胶混炼过程中引入的氧气则

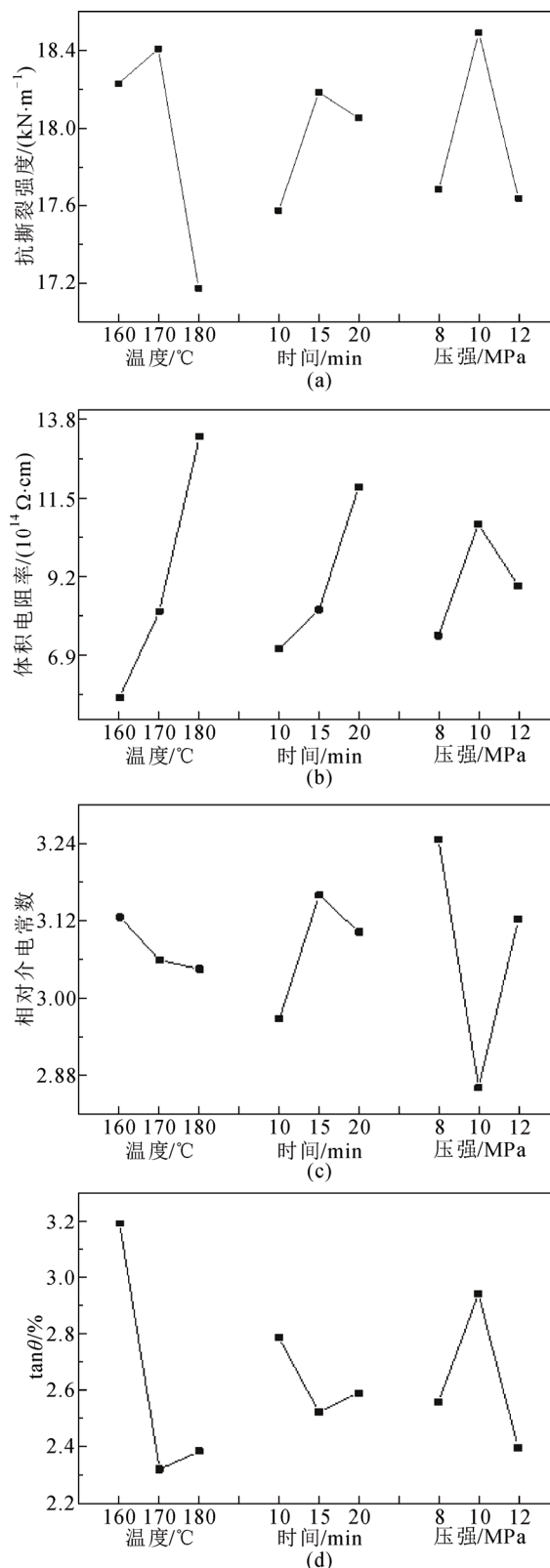


图2 不同硫化工艺初始性能趋势图

会使硅氧烷链上的有机侧基分裂出去,组成新的硅氧链。并且随着硫化时间的增加,解聚的硅氧烷有可能重新脱水聚合。随着硫化时间的增加,硅橡胶的交联密度增加,但过高的交联密度则会降低抗撕

裂强度, 所以抗撕裂强度随着硫化时间的增加先上升后下降。体积电阻率指标的极差小于误差列, 而介质损耗角正切值与介电常数两个指标的极差与误差列相近, 可见硫化时间对硅橡胶电气性能影响不大。

在当 8 MPa 升至 10 MPa 时, 硫化压力的增大, 将会减少间隙, 使得自由基能更分散的攻击侧链甲基和乙烯基, 使得网络交联更完全, 交联密度提高。当 10 MPa 升至 12 MPa 时, 填料将会在硅橡胶中分散更为均匀^[14], 而氢氧化铝填料更容易受热分解产生水分子, 促进解聚反应, 交联密度下降。所以在硫化压力为 10 MPa 时, 硅橡胶抗撕裂强度最高。在电气性能中, 硫化压力对介电常数和介质损耗角正切值影响较为显著。硫化压强为 10 MPa 时, ATH 残留的含水量最多, 所以介质损耗较大。

2.2 紫外老化后性能

对紫外老化 1 000 h 的 9 种硫化参数的试样也进行硬度、拉伸强度、抗撕裂强度、体电阻率、介电性能的测试。

计算正交试验数据处理中的 k 值。设某因素 X 某水平 Y 的 k 值在初始时为 $K_{XY(0)}$, 设某因素 X 某水平 Y 的 k 值在紫外老化 1 000 h 为 $K_{XY(1000)}$, 则性能变化率为

$$P=(K_{XY(0)}-K_{XY(1000)})/K_{XY(0)}, \quad (1)$$

计算得到图 4。由于硫化时间对性能指标的影响不显著, 所以仅考虑硫化温度和硫化压力因素。从图 4 中可见, 紫外老化后试样硬度, 拉伸强度, 体积电阻率增加, 而抗撕裂强度, 相对介电常数下降, 介质损耗角正切值浮动。发现硬度、拉伸强度、体积电阻率指标在硫化温度为 180 °C, 硫化压强为 10 MPa 时, 性能变化率最低, 耐紫外老化能力最佳。而抗撕裂强度和介电性能在硫化温度为 170 °C, 硫化压强为 8 MPa 时, 性能变化率最低, 耐紫外老化能力最佳。

本文中自行搭建的紫外装置紫外波段主要在 320~750 nm 波段, 该波段紫外线能量为 299~380 kJ/mol。HTV 中主要键能如表 4^[15-16]。HTV 材料中的 Si—C 和 C—C 键极易被紫外光打断。Si—O 主键由于 447 kJ/mol 的键能大于试验装置紫外光源能量, 所以在紫外辐照中受到的影响并不明显。通常在紫外老化中, 紫外光先切断 Si—C 键, 然后在原来 Si—C 的空位上发生氧化反应, 形成氧元素支接的硅氧烷三环体。试样中 Si—O—Si 含量越高, 交

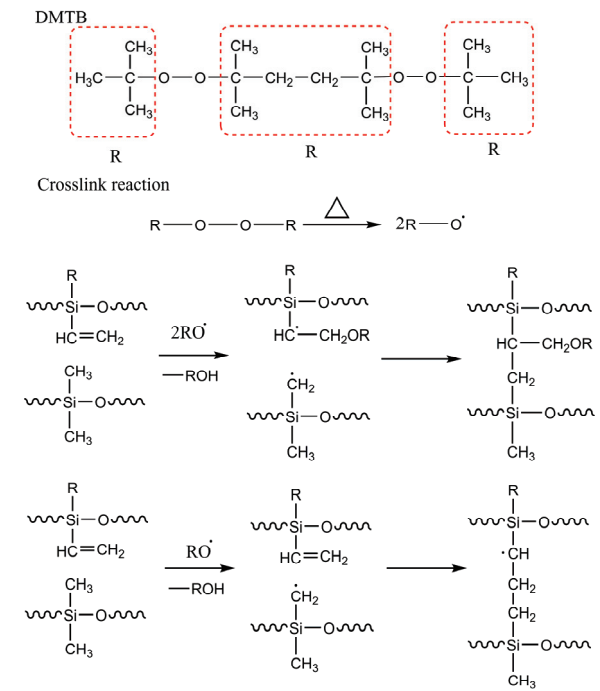


图 3 DMTB 为硫化剂的交联反应

表 4 HTV 试样主要键能

化学键	C—H	Si—C	Si—O	O—H	C—C
能量/(kJ·mol ⁻¹)	414	301	447	463	345

联程度越高, —CH₃ 含量越低, 则紫外光不易穿透硅橡胶表层, 对其造成的损失越少。基于上述的分析, 可以知道温度为 170 °C 时, Si—O—Si 键含量最高, 温度为 180 °C 时, 由于自由基攻击, —CH₃ 含量最少。硫化压强为 10 MPa 时, Si—O—Si 键含量最高。所以硬度、拉伸强度、体积电阻率、抗撕裂强度和介电性能指标在硫化温度为 170 °C 和 180 °C, 硫化压强为 10 MPa 时变化程度最低。硫化压强为 8 MPa 时, 交联反应并不充分, 硅橡胶试样中残留较多的一CH₃, 但是此时抗撕裂强度和介电性能变化最低, 需要进一步的研究。

3 结论

1) 在硫化温度为 160~170 °C 时, 硅橡胶抗撕裂强度增加, 硫化温度为 170~180 °C 时, 抗撕裂强度降低。体积电阻率随着硫化温度的增加而增加。这是由于随着硫化温度的增加, ATH 受热分解, 降低了硅橡胶体内残余的含水量。并且在硫化温度大于 170 °C 时, 在氢氧化铝碱性的环境下, ATH 分解的水分则会攻击硅氧烷, 解聚反应发生。

2) 随着硫化时间的增加, 硅橡胶的交联程度

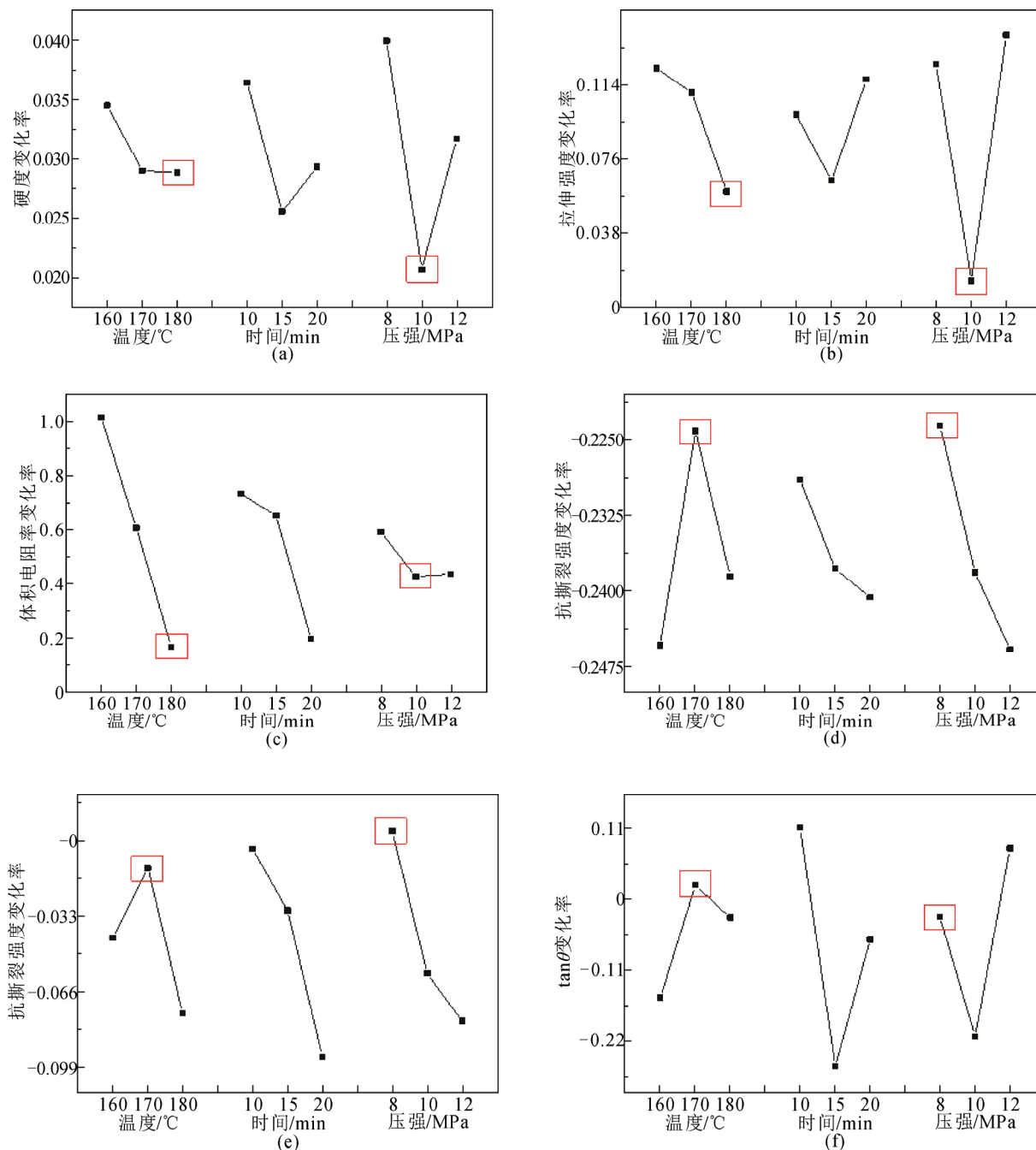


图4 1000 h 紫外老化后性能变化率

增加, 抗撕裂强度先上升后下降。但是硫化时间对硅橡胶电气性能影响不大。在硫化压力为 10 MPa 时, 硅橡胶抗撕裂强度最高, 介电损耗较大。硫化压力的增大会促进交联反应, 但是过大的硫化压力将促进 ATH 填料分解造成的解聚反应。

3) 硫化温度为 180 °C, 硫化压强为 10 MPa 时, 硅橡胶硬度、拉伸强度、体积电阻率变化率最小。硫化温度为 170 °C, 硫化压强为 8 MPa 时, 硅橡胶抗撕裂强度和介电性能变化最少。这是由于硫化温度为 170 °C、硫化压力为 10 MPa 时, 硅橡胶

内部的 Si—O—Si 键含量最高。硫化温度为 180 °C 时, —CH₃ 含量最少。高含量的 Si—O—Si 键和低含量的一CH₃ 有利于提高硅橡胶的耐紫外老化能力。

参考文献

- [1] WU C, LIANG X, XU S, et al. Effect of alumina tri-hydrate surface modification on liquid permeation and electrical performance of silicone rubber[J]. IEEE Transactions on Dielectrics & Electrical Insulation, 2017, 24(1): 543-551.
- [2] 黄文润. 热硫化硅橡胶[M]. 四川科学技术出版社, 2009.
- [3] JIA Y, SHENG S, LIU L, et al. Investigation of computer-aided engineering of silicone rubber vulcanizing (I)—vulcanization degree

- calculation based on temperature field analysis[J]. Polymer, 2003, 44(1): 319-326.
- [4] JIA Y, SUN S, XUE S, et al. Investigation of computer-aided engineering of silicone rubber vulcanizing (II)—finite element simulation of unsteady vulcanization field[J]. Polymer, 2002, 43(26): 7515-7520.
- [5] 刘云鹏, 石 倩, 梁 英. 干燥环境下紫外辐射对硅橡胶老化性能的影响[J]. 高压电器, 2015, 51(4): 129-132.
- [6] 傅 佳, 覃永雄, 王 勇, 等. 248 nm 紫外激光照射高温硫化硅橡胶实验及老化机理探讨[J]. 电网技术, 2012, 36(11): 277-282.
- [7] 覃永雄, 虞 澜, 傅 佳, 等. 长波紫外照射下高温硫化硅橡胶的微观物性及憎水性研究[J]. 电工技术学报, 2014, 29(12): 242-250.
- [8] 陈晓春, 郑敏聪, 李建华. 合成绝缘子硅橡胶伞群材料的老化特性及其红外光谱研究[J]. 中国电机工程学报, 2012, 32(增刊 1): 57-62.
- [9] 刘云鹏, 王秋莎, 律方成, 等. 紫外辐射对高温硫化硅橡胶性能影响初探[J]. 高电压技术, 2010, 36(11): 2634-2638.
- [10] 李云雁. 试验设计与数据处理[M]. 北京: 化学工业出版社, 2008.
- [11] DUNHAM M L, BAILEY D L, MIXER R Y. New curing system for silicone rubber[J]. Industrial & Engineering Chemistry, 1957, 49(9): 1373-1376.
- [12] 华南平. 硅橡胶绝缘材料硫化特性的研究[J]. 高分子材料科学与工程, 1989(1): 95-100.
- [13] 陈 平, 叶茂江, 陈光辉, 等. 硫化压力对硫化胶性能的影响[J]. 橡胶工业, 2006, 53(2): 104-107.
- [14] YOSHIMURA N, KUMAGAI S, NISHIMURA S. Electrical and environmental aging of silicone rubber used in outdoor insulation[J]. IEEE Transactions on Dielectrics & Electrical Insulation, 1999, 6(5): 632-650.
- [15] 李国芳, 虞 澜, 覃永雄, 等. 复合绝缘子高温硫化硅橡胶紫外辐射研究[J]. 辐射研究与辐射工艺学报, 2015, 33(4): 20-27.

林 荧

1993—, 女, 博士生

主要从事绝缘材料及其老化方面的研究

E-mail: dr.lynnlin@foxmail.com

王黎明

1963—, 男, 博士, 教授, 博导

研究方向为高电压外绝缘、输变电设备电晕、电磁环境及电工新技术

E-mail: wanglm@sz.tsinghua.edu.cn

收稿日期 2018-11-12 编辑 何秋萍