

钛酸酯偶联剂和硅烷偶联剂对高温硫化硅橡胶耐老化性能的影响

王黎明¹, 林 荧¹, 万小东², 刘育豪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。为此研究了配方中添加不同份数的硅烷偶联剂和钛酸酯偶联剂对硅橡胶材料初始及热氧老化后的拉伸强度、拉伸伸长率、抗撕裂强度等机械性能和击穿强度等电气性能的影响。试验结果表明: 硅烷偶联剂更有利于提高硅橡胶的力学强度, 其中拉伸强度以添加 1.0 phr 硅烷偶联剂为宜, 抗撕裂强度以添加 1.5 phr 硅烷偶联剂为宜; 钛酸酯偶联剂更有利于提高硅橡胶的拉伸伸长率, 以添加 1.5 phr 钛酸酯偶联剂为宜; 添加偶联剂有利于提高硅橡胶的击穿强度, 以添加 1.0 phr 钛酸酯偶联剂和 0.5 phr 硅烷偶联剂时击穿强度较高。热氧老化后, 硅橡胶材料拉伸强度提高, 添加 1.5 phr 的硅烷偶联剂拉伸强度变化较小; 抗撕裂强度及拉伸伸长率降低, 添加 1.5 phr 的钛酸酯偶联剂抗撕裂强度变化较小, 添加 1.5 phr 硅烷偶联剂拉伸伸长率变化较小; 击穿强度提高, 添加 1.5 phr 的钛酸酯偶联剂变化较小。随着偶联剂添加量的增加, 基本可以减少硅橡胶试样热氧老化后机械性能和击穿场强电气性能的变化率, 提高硅橡胶材料的耐热氧化性能。

关键词: 钛酸酯偶联剂; 硅烷偶联剂; 硅橡胶; 耐热氧化性能; 机电特性

0 引言

复合绝缘子作为输电系统中广泛使用的器件之一, 起着电气绝缘和机械支撑的重要作用, 其运行状况的好坏直接影响关系到输电系统的稳定与安全^[1-2]。复合绝缘子虽然具有重量轻、机械强度高、极好的耐湿闪和污闪性能等特点, 但随着运行时间的增加, 则会出现粉化、憎水性及其迁移特性下降、力学性能下降等老化现象^[3-4]。

复合绝缘子高温硫化硅橡胶(HTV)的主要原料甲基乙烯基硅橡胶自身机械性能较差, 需要加入白炭黑等填料进行补强。但是白炭黑的内部和外部具有较多活性羟基, 使得白炭黑有极强的亲水性, 并且表面能较大。由于在有机高分子聚合物中的润湿性和分散性都较差, 白炭黑很容易发生团聚现象, 这大大降低了白炭黑的补强效果。人们通常利用添加偶联剂等手段对白炭黑表面进行改性, 消除表面羟基。偶联剂一部分基团与白炭黑颗粒表面的羟基发生反应, 形成结合力强劲的化学键, 而另一部分则与有机基团发生化学反应或者形成物理缠绕。从而使无机填料和有机基体之间形成具有特殊作用的

“分子桥”。最终使白炭黑颗粒具有疏水亲油特性, 均匀分散于硅橡胶材料中^[5-6], 提高白炭黑对硅橡胶材料的补强作用。偶联剂的种类繁多, 目前应用范围最广的是硅烷偶联剂和钛酸酯偶联剂^[7]。

但是目前人们对硅烷偶联剂和钛酸酯偶联剂改性后的硅橡胶机电特性及其耐老化特性研究还较为缺乏。为分析白炭黑表面改性后 HTV 硅橡胶材料补强性能和电气性能变化, 本文分析了不同添加量的硅烷偶联剂和钛酸酯偶联剂对 HTV 硅橡胶拉伸强度、拉伸伸长率和抗撕裂强度等 3 个机械特性指标和击穿强度电气特性指标的影响, 探讨了热氧老化后, 4 个指标的变化及其原因, 为制备具有优异耐老化特性的硅橡胶制品提出参考。

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, 乙烯基含量 0.16%, 山东东岳有机硅材料有限公司生产)、120 phr 氢氧化铝阻燃剂(粒径 0.302 μm , 山东铝厂生产)、30 phr 气相法白炭黑(粒径 2.180 μm , 韩国 KONASIL 公司生产)和 0.167 phr 的氧化铁着色剂(山东东营京国四维有限公司提供)和 2.4 phr 羟基硅油(深圳吉鹏硅氟材料有限公司生

产)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 双二五硫化剂(Akzo Nobel N.V 公司生产)。静置 24 h,等待小分子物挥发后。在 10 MPa、170 ℃的条件下,在硫化机内硫化 15 min 胶料,得到硅橡胶 6 mm 厚的样片。之后利用刨片机(从侧面切开硅橡胶,控制样片厚度)和冲片机(利用刀片模具,控制试样形状),制成各种形状厚度的试验试样。一般偶联剂的添加量不超过 1.5 phr,所以设计试样如表 1。

1.2 热氧老化实验

高温老化与实际自然老化最为接近^[8],因此硅橡胶加速老化研究多数以高温加速老化方法为主^[9]。本文中试片的耐热氧老化性能根据 GB/T 3512—2001,在电热老化箱中进行试验。试验条件为:200 ℃×96 h,使试片在常压无光的热空气中受到可控制的老化,如图 1 所示。

1.3 性能测试

按照 GB/T 528—2009 测试拉伸性能,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 GB/T 529—2008 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;按照 GB/T 1408.1—2006 测试击穿强度,电极等为直径 25 mm 圆柱形电极,试样为 1 mm 厚,在绝缘油中采用短时(快速)升压方式进行测量,测量 5 片试样取数值中位数。由于读取数据为中位数并且中位数绝对误差具有稳健性好的特点^[10],所以误差由中位数绝对误差给出。

2 实验结果

2.1 初始性能

对各编号的试样进行拉伸强度、抗撕裂强度、拉伸伸长率、和击穿场强等初始性能试验,如图 2,其中数值为多次试验结果的中位数,误差棒为中位数绝对误差。从图 2 中发现,随着偶联剂添加量的增加,试样的拉伸强度都呈现出上升后下降的趋势。硅烷偶联剂的试样拉伸强度几乎都大于钛酸酯偶联剂试样。钛酸酯偶联剂试样在添加量 0.5 phr 时到达拉伸强度最大值;硅烷偶联剂试样在添加量 1.0 phr 时到达拉伸强度最大值。

在图 2 中,添加硅烷偶联剂的硅橡胶试样抗撕裂强度依然大部分大于添加钛酸酯偶联剂的试样抗撕裂强度。对于添加钛酸酯偶联剂而言,抗撕裂强

表 1 制样编号

编号	硅烷偶联剂/phr	钛酸酯偶联剂/phr
1	0	0
2	0	0.5
3	0	1.0
4	0	1.5
5	0.5	0
6	1.0	0
7	1.5	0



图 1 热氧老化试验

度呈先上升后下降趋势,依然是 0.5 phr 钛酸酯偶联剂添加量时达到抗撕裂强度最大值。而对于添加硅烷偶联剂而言,抗撕裂强度仅呈现上升趋势,1.5 phr 硅烷偶联剂添加量时硅橡胶样片抗撕裂强度最大。可能继续加大添加硅烷偶联剂的添加量,抗撕裂强度会相应下降。

从图 2 中发现,随着偶联剂添加量的增加,钛酸酯偶联剂试样拉伸伸长率呈现上升趋势,而硅烷偶联剂试样拉伸伸长率却呈现下降趋势,二者截然相反。

在击穿强度方面,随着偶联剂添加量的增加,试样呈现先上升后下降的趋势。钛酸酯偶联剂试样在添加量 1.0 phr 时到达击穿强度最大值;硅烷偶联剂试样在添加量 0.5 phr 时到达击穿强度最大值。

2.2 热氧老化后性能

为比较试样老化前后性能的变化情况,利用式(1)计算性能变化率,以此来评价试样的老化程度。性能变化率越小,说明材料耐热老化性能越佳。

$$P = \frac{X_a - X_0}{X_0} \quad (1)$$

式中: P 是性能变化率; X_a 是试样老化后的多次性能测定值的中位数; X_0 是试样老化前的多次性能测定值的中位数。由于带有计算,所以不再添加误差棒。机电性能随偶联剂添加量变化量如图 3 所示。

从图 3 可以发现,热氧老化后各试样的拉伸强度均有不同程度的提高。并且随着偶联剂添加量的

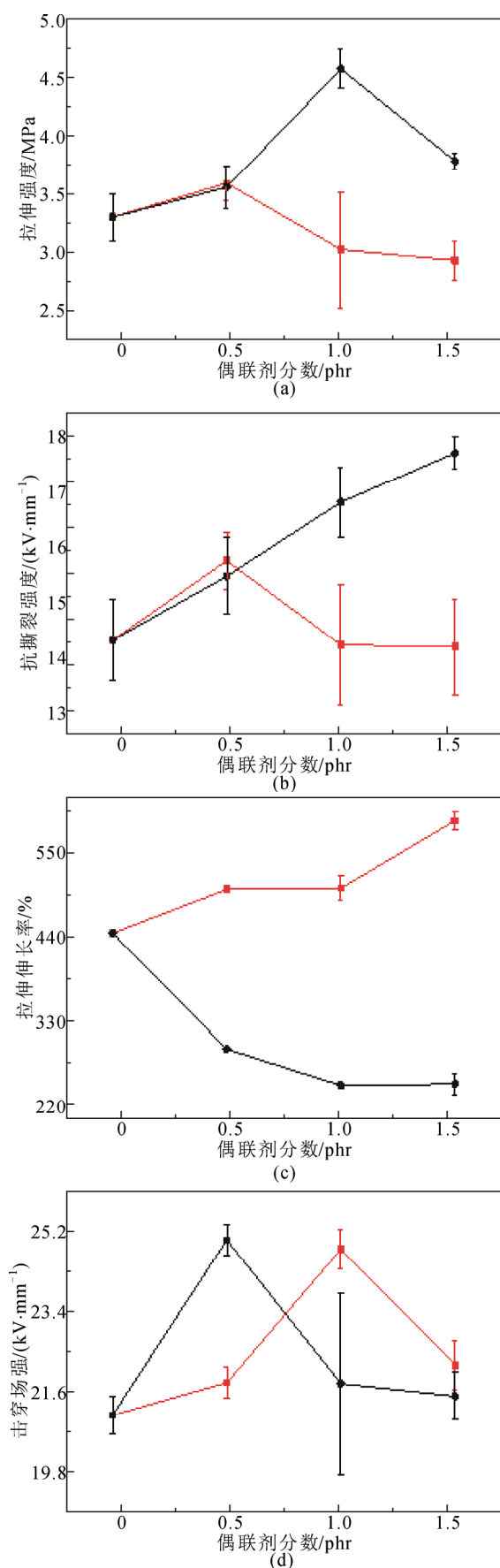


图2 初始机电性能

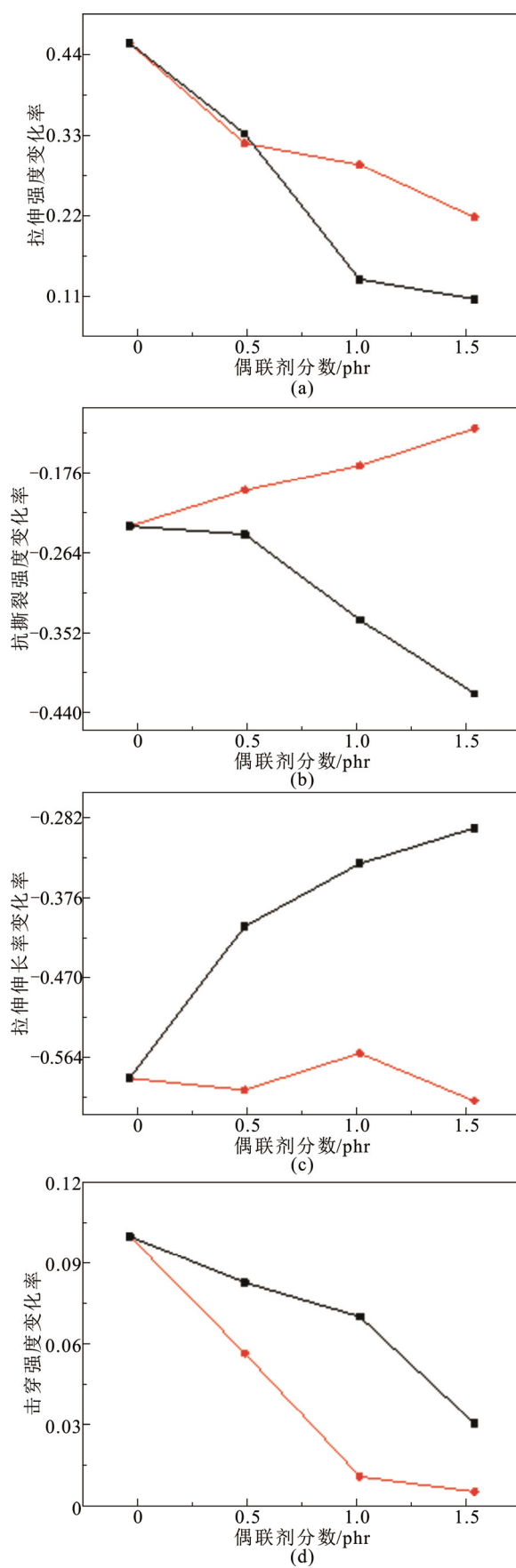


图3 老化后性能变化率

增加, 拉伸强度变化率下降。说明添加偶联剂在拉伸强度方面可以有效的阻止试样热氧老化。在拉伸强度方面, 耐老化性能优异的偶联剂类型和添加量为 1.5 phr 的硅烷偶联剂。

热氧老化后, 试样的抗撕裂强度下降。随着钛酸酯偶联剂添加量的增多, 抗撕裂强度变化减少, 说明在抗撕裂强度方面添加钛酸酯偶联剂可以减少试样热氧老化的程度。但是随着硅烷偶联剂添加量的增多, 抗撕裂强度变化越来越大。钛酸酯偶联剂添加量为 1.5 phr 时, 抗撕裂强度变化最少。

热氧老化后, 各试样的拉断伸长率均有不同程度的降低。添加硅烷偶联剂的试样变化率比钛酸酯偶联剂试样小。对于钛酸酯偶联剂而言, 经过热氧老化后, 拉断伸长率急剧下降。其变化率与未添加偶联剂的硅橡胶相近, 基本在 60% 左右浮动。随着硅烷偶联剂添加量的增加, 拉伸伸长率的变化减少。硅烷偶联剂添加量为 1.5 phr 时, 拉伸伸长率变化率最小。

热氧老化后, 试样的击穿强度上升。随着偶联剂添加量的增加, 表面改性程度的加大, 其击穿强度变化率逐渐减小。添加 1.0 phr 的钛酸酯偶联剂时击穿强度老化前后变化最小。

3 分析与讨论

3.1 初始性能

硅烷偶联剂通式为 $R-Si-(OR')_3$ 。OR' 是遇水情况下就能分解的基团, 这些基团可以和无机物反应。通常 OR' 基团遇水水解, 硅烷偶联剂反应为 $R-Si(OH)_3$ 。之后以氢键与白炭黑表面羟基连接, 或者与白炭黑表面羟基发生缩合反应^[11]。使用的 KH560 改性硅橡胶机理如图 4。

钛酸酯偶联剂通式为 $R-O-Ti-(O-X-R')-(Y)_n$ 。R 基与无机填料表面的羟基发生反应, 形成偶联剂的单分子层。R' 是钛酸酯偶联剂分子中的长链部分, 主要保证与聚合物分子的缠结作用和混溶性。Y 是钛酸酯偶联剂进行交联的官能团。其表面改性的主要机理如图 5。

在图 2 中, 添加偶联剂的硅橡胶材料大多比未添加偶联剂的硅橡胶材料力学强度高。这是因为未表面改性的白炭黑颗粒在硅橡胶材料中存在团聚的现象, 使得物理交联点不能很好的分散, 不能达到最佳的力学强度。

使用硅烷偶联剂为表面改性剂的硅橡胶材料

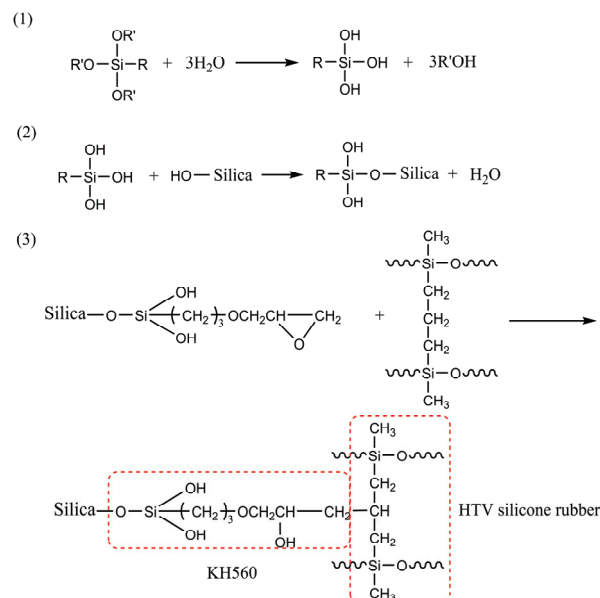


图 4 硅烷偶联剂改性机理

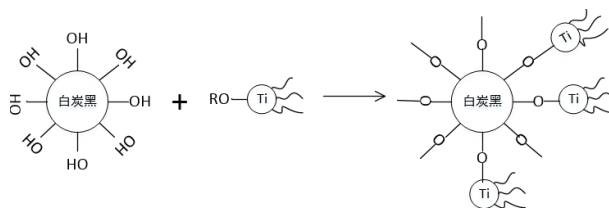


图 5 钛酸酯偶联剂改性机理

力学强度显著高于使用钛酸酯偶联剂的硅橡胶材料力学强度。偶联剂一般作为“分子桥”跨接白炭黑表面羟基和甲基乙烯基硅橡胶分子。钛酸酯偶联剂和硅烷偶联剂与白炭黑分子表面的羟基都是以化学键的方式结合, 但是钛酸酯偶联剂对硅橡胶分子作用多数为物理作用少数为化学作用, 硅烷偶联剂主要依靠化学键合连接硅橡胶分子^[12], 其强度大于钛酸酯偶联剂。并且钛酸酯偶联剂中的有机长链会与硅橡胶分子缠结^[13], 相对于硅烷偶联剂, 会有更多的团聚现象。所以硅烷偶联剂更有利于提高硅橡胶的力学强度。

随着硅烷偶联剂添加量的增大, 拉伸强度呈现先上升后下降的趋势。在 0~1.5 phr 添加量范围内, 抗撕裂强度随着添加量的增加而增加。随着钛酸酯偶联剂添加量的增大, 力学强度都呈现先上升后下降的趋势, 在添加量为 0.5 phr 时达到力学强度最大值。这是因为偶联剂添加量过少, 则不能消除白炭黑表面的羟基, 使得白炭黑分子不能分散均匀, 影响力学性能; 偶联剂添加量过多, 则把白炭黑表面的羟基几乎全部包裹, 减少了白炭黑对甲基乙烯基硅橡胶分子的补强作用^[14]。

在图2中,添加钛酸酯偶联剂可以提高硅橡胶材料的拉伸伸长率,但是添加硅烷偶联剂却降低了硅橡胶材料的拉伸伸长率。钛酸酯偶联剂中的较长有机分子链与硅橡胶分子产生缠结,在外力的作用下可以自由伸展和收缩^[13]。所以提高了硅橡胶试样的拉断伸长率。而硅烷偶联剂在填料表面形成层状吸附层,之后与橡胶分子相连接^[15]。橡胶分子可以自由伸缩的长链被连接,所以造成拉断伸长率都小于原始硅橡胶。加入越多的钛酸酯偶联剂,则引入更多可以与硅橡胶分子缠结的长链,更有助于提高拉断伸长率。在1.5 phr添加量时,拉伸伸长率降低不明显。硅烷偶联剂增大,则白炭黑颗粒分布越均匀,交联点越多,则拉断伸长率应该进一步降低。但是同时硅烷偶联剂添加量越大,则将白炭黑包裹得越全面,其与硅橡胶分子的作用程度降低,硅橡胶分子可能更容易拉伸变形。

加入偶联剂后,硅橡胶的击穿强度有所上升。未改性的白炭黑分子带有羟基,易吸收水分,水分可以使高聚物的电导率明显升高,本身也有微弱的电离,并且空气中的盐类杂质的溶解,将会提高硅橡胶中离子载流子的浓度。经过偶联剂表面改性后可以降低白炭黑表面羟基的数量,使其吸水能力下降,提高硅橡胶的击穿强度。

3.2 老化后的性能变化

硅橡胶的热老化主要分成氧化分解引起的硬化型老化和在密闭环境中主链硅氧烷断裂引起的软化型老化^[16]。硅橡胶的耐热老化性能的优劣主要由硅橡胶分子链结构和组成决定,而某些微量不纯物质如水、羟基等能迅速引发主链降解^[17-18]。从热氧老化机理上,发现羟基的存在可以将加快主链的缩合反应,使得主链分子量上升,交联密度上升。热氧老化机理如图6所示。

热氧老化后,硅橡胶材料的交联度提高^[19],硅氧键增加,提高了硅橡胶材料的拉伸强度。偶联剂的增加消除了白炭黑分子表面的部分羟基,阻止了一定的老化反应。羟基数量的减少会提高材料的耐热性。所以随着偶联剂添加量的增加,拉伸强度变化减少。老化后交联密度提高,则会抑制硅氧烷分子链间的移动,硅橡胶的分子链变得僵硬,链节柔性减少,分子链间的自由体积减少,减低了硅橡胶材料的拉伸伸长率。交联密度提高,则交联点之间的距离减少,从而使他们之间的链段变短,降低了抗撕裂强度^[20]。随着钛酸酯偶联剂添加量的增加,

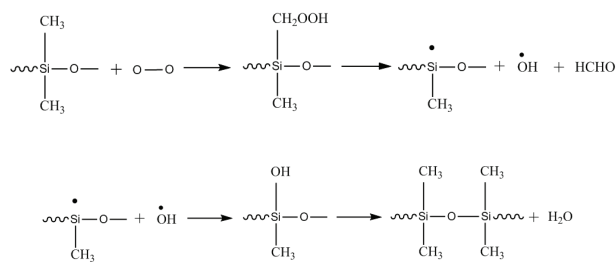


图6 热氧老化机理

抗撕裂强度变化越来越少。这是因为钛酸酯偶联剂具有较多长链,可以与硅橡胶分子缠结,交联点之间链段较长,阻止了抗撕裂强度的下降。所以在抗撕裂强度变化方面,添加钛酸酯偶联剂优于添加硅烷偶联剂。老化后样品的击穿强度都有所提高。基于短时击穿电子崩理论^[21],由于热氧老化后试样交联程度提高,自由体积减少,导致电子的平均自由程变短,发生碰撞电离的几率变小,聚合物的击穿场强则增加。白炭黑表面带有羟基,其为亲水性,易吸水,会影响硅橡胶材料的耐热性。未表面改性的硅橡胶的击穿强度性能变化率较大。

偶联剂可以消除白炭黑分子表面的部分羟基,阻止了热氧老化过程中羟基对硅氧烷分子产生的反应,提高了硅橡胶试样的耐热氧老化能力,所以随着偶联剂添加量的增加,基本可以减少硅橡胶试样热氧老化后机械性能和击穿场强电气性能的变化率。

4 结论

1) 相比于钛酸酯偶联剂,添加硅烷偶联剂更有利于提高硅橡胶的力学强度,其中拉伸强度以添加1.0 phr硅烷偶联剂为宜,抗撕裂强度以添加1.5 phr硅烷偶联剂为宜。钛酸酯偶联剂更有利于提高硅橡胶的拉断伸长率,其中以添加1.5 phr钛酸酯偶联剂为宜。添加偶联剂有利于提高硅橡胶的击穿强度,其中以1.0 phr钛酸酯偶联剂和0.5 phr硅烷偶联剂添加量时击穿强度较高。

2) 经过热空气老化后,拉伸强度变化率随着偶联剂的添加量增加而减小,其中以添加1.5 phr的硅烷偶联剂拉伸强度变化最小;抗撕裂强度变化率随着钛酸酯偶联剂添加量的增加而减少,随着硅烷偶联剂的添加量增加而增加,其中1.5 phr的钛酸酯偶联剂变化最小;添加钛酸酯偶联剂试样的拉断伸长变化率在60%左右浮动,随着硅烷偶联剂添加量的增加,试样拉伸伸长率的变化减少。其中以添

加 1.5 phr 硅烷偶联剂拉断伸长率变化最小; 击穿强度变化率随着偶联剂添加量的增加而下降, 其中以 1.5 phr 的钛酸酯偶联剂添加量击穿强度变化最小。

3) 随着偶联剂添加量的增加, 基本可以减少硅橡胶试样热氧老化后机械性能和击穿场强电气性能的变化率, 提高硅橡胶材料的耐热氧老化性能。

参考文献

- [1] 关志成, 彭功茂, 王黎明, 等. 复合绝缘子的应用及关键技术研究[J]. 高电压技术, 2011, 37(3): 513-519.
- [2] 王黎明, 张中浩, 成 立, 等. 复合绝缘子护套受潮对端部异常温升的影响[J]. 电网技术, 2016, 40(2): 608-613.
- [3] 蓝 磊, 文习山, 刘 辉. 用红外光谱研究室温硫化硅橡胶电晕老化及寿命估计[J]. 高电压技术, 2009, 35(11): 2652-2656.
- [4] 屠幼萍, 佟宇梁, 王 倩, 等. 湿度对 HTV 硅橡胶臭氧老化特性的影响[J]. 高电压技术, 2011, 37(4): 841-847.
- [5] 付 文. 接枝改性炭黑、白炭黑应用于天然橡胶的性能研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2014.
- [6] BARTHEL H. Surface interactions of dimethylsiloxo group-modified fumed silica[J]. Colloids & Surfaces A Physicochemical & Engineering Aspects, 1995, 101(2): 217-226.
- [7] 苏清福, 杨 宇, 李 刚, 等. 交联密度法研究硅烷偶联剂对室温硫化硅橡胶性能的影响[J]. 北京化工大学学报(自然科学版), 2013, 40(2): 37-43.
- [8] CHEN C, JIA Z, YE W, et al. Thermo-oxidative aging analysis of HTV silicone rubber used for outdoor insulation[J]. IEEE Transactions on Dielectrics & Electrical Insulation, 2017, 24(3): 1761-1772.
- [9] 谢从珍, 刘 珊, 袁 超, 等. 氧化铁对复合绝缘子用高温硫化硅橡胶性能的影响[J]. 高电压技术, 2014, 40(12): 3674-3679.
- [10] 杨萃莉. 基于改进的中位数绝对偏差稳健尺度估计[J]. 统计学与应用, 2015, 4(2): 94-102.
- [11] FUJI M, TAKEI T, WATANABE T, et al. Wettability of fine silica powder surfaces modified with several normal alcohols[J]. Colloids &

Surfaces A: Physicochemical & Engineering Aspects, 1999, 154(1/2): 13-24.

- [12] 曹 奇, 崔 蔚, 贾红兵, 等. 白炭黑表面改性对 NR/BR 硫化胶性能的影响[J]. 橡胶工业, 2001, 48(7): 389-392.
- [13] 孙 逊. 钛酸酯偶联剂的偶联机理及其应用[J]. 塑料科技, 1981(1): 11-27.
- [14] 徐志君, 范元蓉, 唐颂超. 加成型液体乙烯基硅橡胶的研制 II, 白炭黑表面处理对硅橡胶性能的影响[J]. 合成橡胶工业, 2003, 26(1): 9-11.
- [15] 蔡楚江, 沈志刚, 邢玉山, 等. 硅烷偶联剂在二氧化硅基片表面吸附膜的形貌[J]. 材料研究学报, 2007, 21(3): 261-266.
- [16] 黄文润. 热硫化硅橡胶[M]. 成都: 四川科学技术出版社, 2009.
- [17] 张树明. 稀土氧化物提高甲基乙烯基硅橡胶耐热性的研究[D]. 上海: 上海交通大学, 2008.
- [18] POLMANTEER K E. Current perspectives on silicone rubber technology[J]. Rubber Chemistry & Technology, 1981, 54(5): 1051-1080.
- [19] 葛国杰, 孙爱玲, 孙立水, 等. 硅烷偶联剂 Si69 对 SSBR/SiO₂ 硫化胶热空气老化性能的影响[J]. 世界橡胶工业, 2013, 40(12): 7-11.
- [20] 郭建华, 曾幸荣, 罗 昆. 乙烯基含量对热硫化硅橡胶抗撕裂性能的影响[J]. 弹性体, 2010, 20(5): 6-10.
- [21] IEDA M, NAGAO M, HIKITA M. High-field conduction and breakdown in insulating polymers. Present situation and future prospects[J]. IEEE Transactions on Dielectrics & Electrical Insulation, 1994, 1(5): 934-945.

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

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

收稿日期 2018-05-12 编辑 程子丰