

DOI:10.13296/j.1001-1609.hva.2019.06.021

外绝缘用液体硅橡胶热老化特性及机理研究

晏年平^{1,2}, 贾志东³, 叶蔚安³, 陈 灿³, 王希林³, 徐 驰³

(1. 国网江西省电力公司电力科学研究院, 南昌 330096; 2. 清华大学电机工程与应用电子技术系, 北京 100084; 3. 清华大学深圳研究生院, 广东 深圳 518055)

摘要: 液体硅橡胶(LSR)具有优异的机械性能和良好的憎水性, 广泛应用于制造互感器、避雷器等输变电设备的绝缘护套。文中对LSR进行200 ℃的热空气老化试验, 发现随着老化时间增加, LSR的拉伸性能和撕裂性能都出现了明显的下降, 硬度则出现小幅增加。通过平衡溶胀法测量了老化过程中LSR的交联密度, 发现随着老化时间增加, 总交联密度和化学交联密度都显著上升, 而物理交联密度变化微弱。对LSR进行SEM、EDS和FTIR分析发现, 在热老化的过程中LSR的微观形貌、元素组成和官能团组成的变化都较小。交联密度和LSR机械性能的变化呈现显著的相关关系, 说明在热老化过程中, LSR化学交联是导致性能变化的主要因素, 交联密度可以有效反映热老化过程中机械性能的变化。

关键词: 液体硅橡胶; 热空气老化; 机械性能; 交联密度

Study on Thermal Aging Characteristics and Mechanism of LSR Used for Outside Insulation

YAN Nianping^{1,2}, JIA Zhidong³, YE Wei'an³, CHEN Can³, WANG Xilin³, XU Chi³

(1. State Grid Jiangxi Electric Power Research Institute, Nanchang 330096, China; 2. Department of Electrical Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China; 3. Graduate School of Tsinghua University, Shenzhen 518055, China;)

Abstract: Liquid silicone rubber (LSR) due to its excellent mechanical properties and hydrophobicity, is widely used in the manufacture of insulation sheaths of transformers and arresters. By thermal aging in 200 ℃, it is found that tensile and tearing properties of LSR obviously decreased over time while its hardness had a slight increase. The crosslink density of LSR is measured by using equilibrium swelling method, and it is found that the total crosslink density and chemical crosslink density increases significantly over time, while physical crosslink density changes slightly. SEM, EDS and FTIR are applied to the micro-analysis of LSR, which shows slight change in its microstructure, elements ratio and functional group. The change of crosslink density and mechanical properties of LSR shows a significant correlation, indicating that the chemical cross linking reaction is the main factor that leads to the change of mechanical properties, and the crosslink density can effectively reflect the change of mechanical properties during thermo-aging process.

Key words: liquid silicone rubber; thermo-aging; mechanical property; crosslink density

0 引言

作为高温硫化的硅橡胶产品, 液体硅橡胶(LSR)不仅具有良好的憎水性和憎水迁移性, 其机械性能和电气性能可以达到或者超过高温混炼硅橡胶的水平^[1]。由于LSR具有粘度低, 流动性好的特点, 可

以使用浇注成型或注射成型的方式制备形状复杂的、体积较大的绝缘设备, 因此LSR广泛用于互感器、避雷器和绝缘子等输变电设备的制造^[2-3]。

目前LSR制造的绝缘设备广泛应用于国内的变电站中, 但是在部分特殊的运行环境下, LSR出现了不同形式的劣化现象。如伞裙表面的龟裂和粉

收稿日期:2019-01-17; 修回日期:2019-03-21

基金项目:国家自然科学基金项目(51477086)。

Project Supported by National Natural Science Foundation of China(51477086).

化^[4-5],在高污秽度中的电蚀损^[6-7]等。老化LSR的修复主要采用RTV防污闪涂料修复伞裙表面^[8]或者用RTV修补胶修补电蚀损坑洞^[9],这种修复可以使LSR恢复机械性能和电气性能^[10]。

目前对现场运行LSR设备老化的研究结合了宏观层面的表面状态观测和微观层面的官能团、元素、晶体形态等分析,对LSR现场老化的机理有比较全面的分析^[11]。LSR现场老化是由复杂的环境因素引起的,对于单一因素的老化影响及其机理的研究尚存在不足,需要进一步通过单一因素的老化试验开展进一步的研究。

文中以新制LSR作为试验样品,通过200℃热空气老化的方式对LSR进行人工加速老化,老化时间为30 d。以拉伸性能、撕裂性能、硬度和交联密度作为宏观性能变化的指标,以扫描电镜(SEM)、X射线能谱(EDS)和傅里叶变化红外光谱(FTIR)作为材料表面形貌、元素比例和官能团组成的分析方法,对老化过程中不同阶段的样品进行测试和分析,研究其老化特性。

1 试验样品及方法

1.1 老化试验方法

试验采用新制的LSR进行,采用压制成型的方式制备厚度为2 mm的LSR试片,用裁刀裁成哑铃型、直角形和矩形的试样然后进行老化试验。

热老化的方法参考GB/T 3512—2014《硫化橡胶或热塑性橡胶热空气加速老化和耐热试验》^[12],使用箱式马弗炉进行热空气加速老化。老化前,通过温度控制器调节箱内温度约为200℃,然后将LSR样品放入老化箱中并使箱内的样品分散放置,让样品的表面充分与空气接触。整个加速老化的过程全长30天共720 h,分别在第3、10、15、22、30天从老化箱中各取出一批样品,进行宏观力学性能的测量和微观材料特性的测试。

1.2 分析及测试方法

分别从宏观和微观两个层面对热老化LSR进行性能的表征。主要测试方法如下:

1)拉伸性能。参照GB/T 528—2009《硫化橡胶或热塑性橡胶拉伸应力应变性能的测定》^[13],用万能拉力机测量样品断裂拉伸强度和拉断伸长率。

2)撕裂性能。参照GB/T 529—2008《硫化橡胶或热塑性橡胶撕裂强度的测定(裤形、直角形和新月形试样)》^[14],用万能拉力机测量样品的撕裂强度。

3)硬度。参照GB/T 531.1—2008《硫化橡胶或热塑性橡胶压入硬度试验方法 第1部分:邵氏硬度计法(邵尔硬度)》^[15]用A型邵氏硬度计测量样品硬度。

4)交联密度。采用平衡溶胀法^[11-16]测试样品的交联密度和化学交联密度,溶胀试验采用甲苯作为溶剂,整体装置见图1。

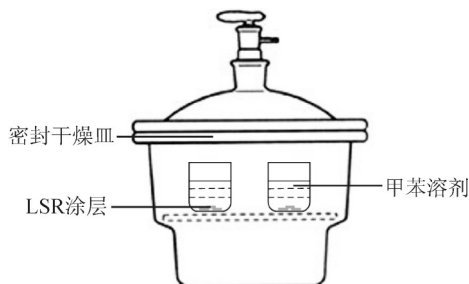


图1 交联密度测试装置

Fig. 1 Diagram of the crosslink density test

通过称量样品前后的质量、样品密度和硅氧烷百分比计算交联密度 D 的变化为:

$$v = \frac{w_0 \mu / \rho_s}{w_0 \mu / \rho_s + (w - w_0) / \rho_t} \quad (1)$$

$$-[\ln(1-v) + v + \chi v^2] = \rho_s \frac{V_1}{Mc} (v^{1/3} - \frac{v}{2}) \quad (2)$$

$$D = \frac{1}{2Mc} \quad (3)$$

式(1)–(3)中: w_0 是涂层样品初始质量; w_s 是饱和溶胀后涂层样品的质量; μ 是涂层样品中的硅氧烷质量百分比; ρ_s 是涂层样品的密度; ρ_t 是甲苯溶液的密度; v 是甲苯溶液中涂层样品的体积百分率; ρ_s 是涂层样品的密度; V_1 是溶剂甲苯的摩尔体积; χ 是样品与甲苯溶剂的相互作用参数,选择 $\chi=0.454$ 。

K. E. Polmanteer^[13]提出可以用平衡溶胀法进行化学交联密度的测量,采用饱和和溶解了氨水的甲苯溶液来进行溶胀试验,利用氨水破坏硅橡胶中的物理吸附,然后按照上述方法测量和计算得到的交联度就是物理交联度 D_c ,而物理交联密度 D_p 可以用总交联密度和物理交联密度的作差计算。

$$D_p = D - D_c \quad (4)$$

5)微观形貌分析。采用扫描电镜观测样品表面的形貌。

6)元素含量。使用EDS分析样品表层的元素及相对含量。

7)官能团组成。使用FTIR分析表层的官能团组成和相对含量。

2 宏观性能变化

2.1 拉伸性能

参照GB/T 528—2009,用裁刀将LSR样品裁成I型哑铃型样品,总长度115 mm,端部宽度25 mm,窄部分宽度6 mm,伸长率测试部分初始长度25 mm。老化过程中LSR的断裂拉伸强度和拉断伸长率变

化和线性拟合得到拉伸性能的变化趋势见图2。

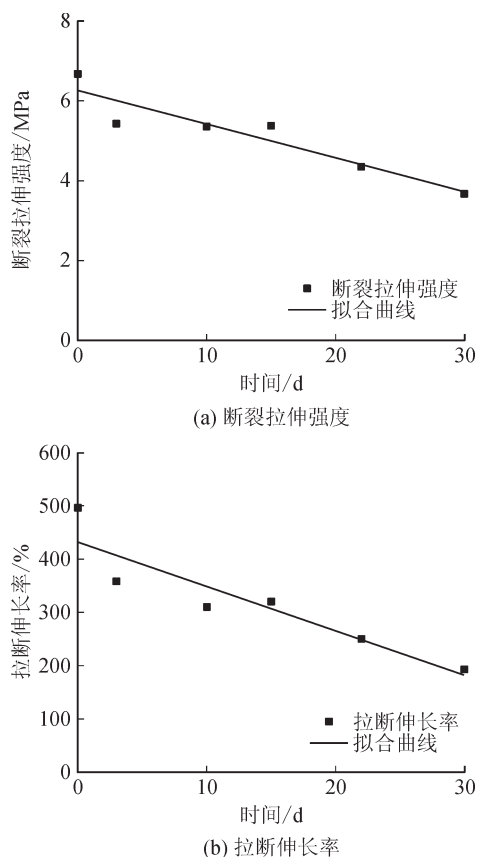


图2 LSR拉伸性能的变化

Fig. 2 The change of LSR's tensile property

通过拟合发现,在200℃热空气老化30 d过程中,LSR断裂拉伸强度和拉断伸长率的变化与时间存在较好的相关性,即随着老化时间增加,涂层拉伸性能逐渐下降。

2.2 撕裂性能

撕裂性能在GB/T 529—2008中称为无割口直角形撕裂强度,以下简称撕裂强度。参照标准将厚度约2 mm的LSR样品裁成直角形的标准试样,用万能拉力机测试样品的撕裂强度,得到老化过程中LSR的撕裂强度及其线性拟合关系见图3。

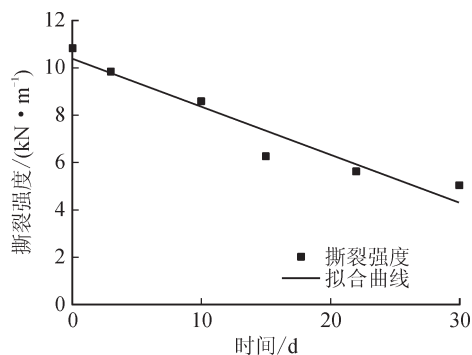


图3 LSR撕裂强度变化

Fig. 3 The change of LSR's tear strength

通过一阶线性拟合发现,在200℃和30 d的热

空气老化过程中,LSR和RTV涂层撕裂强度随时间的变化存在比较好的相关性,即随着老化时间的增加,撕裂强度下降。

2.3 硬度

参照标准GB/T 531.1—2008将3层2 mm厚的涂层样品叠起来,使其厚度达到6 mm,然后测量3层样品的邵氏硬度。测量得到老化过程中LSR的硬度变化及其线性拟合见图4。

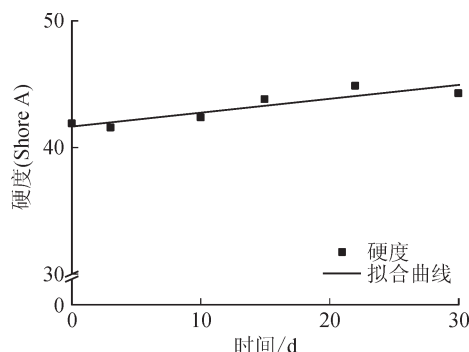


图4 LSR邵氏硬度变化

Fig. 4 The change of LSR's Shore hardness

在200℃热空气老化过程中,LSR的硬度有小幅的增加,而且硬度和老化时间有比较好的相关性,随着老化时间增加,涂层硬度上升,表面有变硬和变脆的现象。

2.4 交联密度

硅橡胶的交联分为化学交联和物理交联,化学交联是通过加聚和缩聚反应形成新的共价键,其中物理交联是填料和硅氧烷之间以物理吸附等弱于化学键的作用形成的交联,因此总交联密度也包含了物理交联密度和化学交联密度。

各项交联密度的测量可以采用1.2小节中的平衡溶胀法,老化过程中LSR交联密度的变化及其线性拟合见图5。

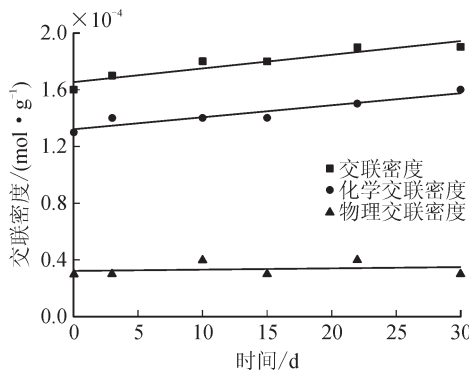


图5 LSR交联密度变化

Fig. 5 The change of LSR's crosslink density

通过拟合发现,LSR总交联密度 D 随着老化时间的增加而增加,而测量得到的化学交联密度 D_c 也随着总交联密度而增加, D 和 D_c 的变化趋势一致,而

物理交联密度 D_p 在老化过程中呈现波动变化,但是变化的趋势不明显。

3 微观性能变化

3.1 微观形貌

利用扫描电镜(SEM)可以观察硅橡胶样品表面毫米和微米尺寸区域的形貌,形貌的变化可以直观对比表面老化的情况,用于老化过程的定性判别。分别选取老化前、老化15 d和老化30 d的样品,在扫描电镜中观察其形貌特征,选择的放大倍数为100倍和1 000倍。LSR老化前后微观形貌变化见图6。

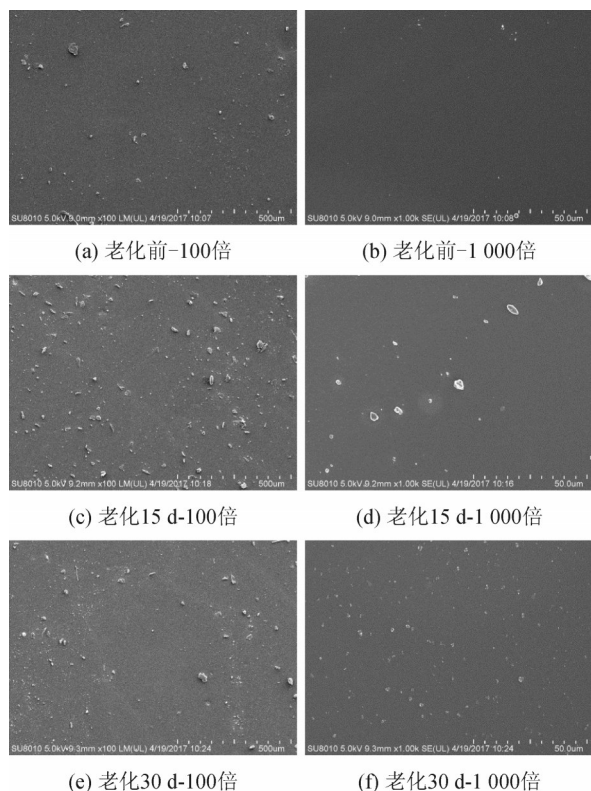


图6 LSR老化前后微观形貌变化

Fig. 6 The microtopography of LSR before/after thermal aging

随着老化过程的发生,从100倍和1 000倍的微观形貌观察可以发现,表面的形貌没有明显的变化,没有开裂和粉化等现场老化的迹象。采用扫描电镜配套的X射线能谱(EDS)对老化的涂层表面进行元素分析,在材料表面3个不同区域分别测试样品的元素含量,然后求其平均值。LSR老化前后元素含量对比见表1。

表1 LSR老化前后元素含量对比

Table 1 Elemental percentages of LSR

老化时间/d	Si/%	C/%	O/%
0	44.20	27.19	28.61
15	44.02	28.25	27.73
30	44.50	27.13	28.37

EDS元素分析表明LSR样品中只含有Si, C, O元素,并且在老化不同阶段,主要元素含量的比例变化比较小。

3.2 官能团组成

傅里叶变换红外光谱是一种对样品表层官能团及其相对含量进行分析的手段,通过检测不同样品的红外光谱及其强度可以判断老化过程中官能团组成及相对含量。分别测试了老化前,老化15 d和老化30 d的红外光谱得到吸收强度和波数的关系见图7。

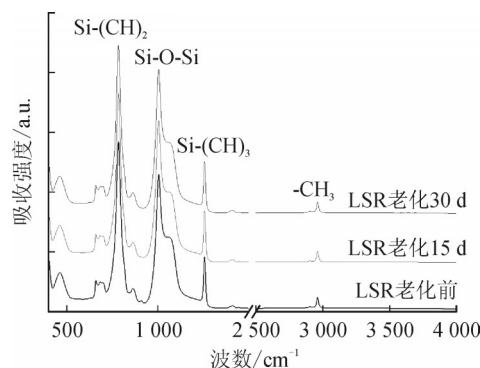


图7 LSR老化前后FTIR曲线

Fig. 7 FTIR spectrum of LSR before/after aging

通过老化前后的FTIR曲线可以看出,不同老化阶段LSR各吸收峰基本重叠。老化中虽然LSR表面和空气充分接触,但是主链基团Si-O-Si和Si-(CH)₂和侧链基团-CH₃的变化比较小,说明氧化反应的程度比较低。

4 讨论及分析

通过上述试验结果发现,LSR在200 ℃的热空气老化中,以拉伸性能和撕裂性能为代表的机械性能明显下降,而硬度有小幅增加,直观反映出LSR有变硬和变脆的特点,这和橡胶的热老化具有相似的特点^[17-19]。而通过SEM、EDS和FTIR分析表明,表面微观形貌,元素比例和官能团组成都没有明显的变化,说明热老化虽然导致了机械性能的改变,但是没有发生明显的主链和侧链基团的氧化反应,所以LSR主要的基团及其含量都没有明显的改变。

LSR成型过程是在高温的作用下,由乙烯基硅油和含氢硅油在催化剂的作用下发生交联反应,从线型硅氧烷通过交联反应变成三维的网状结构,其机械性能和交联情况相关^[20-21]。通过对LSR机械性能和交联密度的关系进行拟合得到的相关关系曲线见图8。

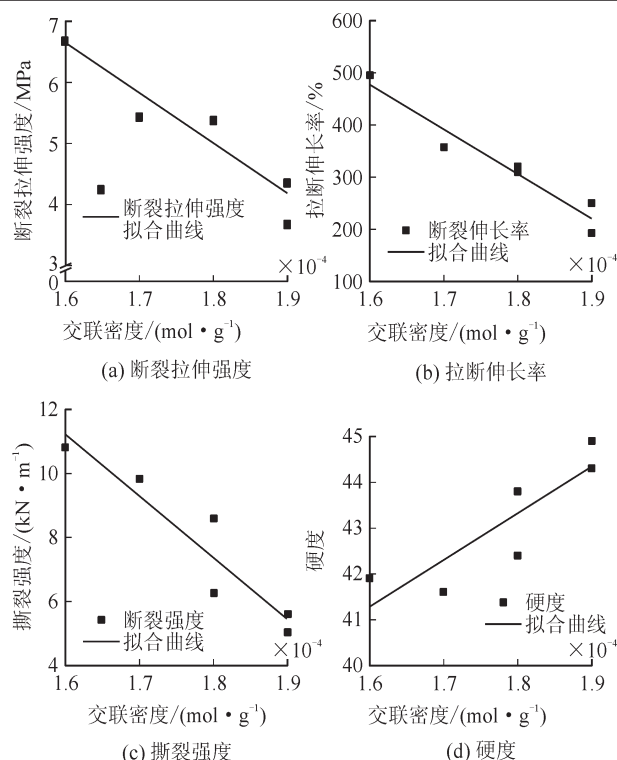


图8 LSR老化中机械性能和交联密度的关系

Fig. 8 Relationship between mechanical properties and crosslink density of LSR during the aging process

从图8的分析中可以看出,断裂拉伸强度、拉断伸长率和撕裂强度与交联密度呈现负相关的关系,而硬度与交联密度呈现正相关的关系。说明在热老化过程中,交联密度是引起各项机械性能变化的主要因素,交联密度的增加引起了拉伸性能和撕裂性能的下降和硬度的增加。

LSR交联之前的硅油分子量小,粘度低,交联过程中形成三维网状结构才提高了其机械性能,但是机械性能和交联密度的关系并不是简单的线型,文献指出,随着交联密度的增加,机械性能先是增加并且存在一个最优值,如果交联密度继续增加,机械性能反而会有不同程度的下降^[20-21]。LSR正常固化的温度在200℃以下,生产中会通过合理的时间和温度控制使LSR成型后性能尽量达到最优值。在200℃中进行老化时,环境因素会引起LSR进一步的化学交联反应,使交联密度增加,机械性能下降。

化学交联反应的发生伴随化学键的变化,也会引起交联密度的变化,理论上从宏观或者微观的角度都可以解释。而通过对比平衡溶胀法和FTIR发现,200℃热空气老化过程中交联密度的变化比表面官能团组成的变化更敏感,交联密度和机械性能的变化相关关系也更明显,在热老化的分析中,交联密度是反应LSR性能变化更有效的指标。

5 结论

对外绝缘用的LSR材料进行200℃的热空气老化试验,得到关于LSR热老化的相关结论如下:

1) LSR拉伸性能、撕裂性能明显下降,而硬度和交联密度增加;

2) LSR的微观形貌,元素比例和官能团组成均没有明显变化,侧链基团的氧化反应不明显;

3) LSR进一步发生交联反应引起各项力学性能下降,化学交联是导致交联密度增加的主要因素,物理交联不明显。

4) 相比FTIR的微观分析,热老化中交联密度的变化更敏感,可以有效反映LSR的性能变化。

参考文献:

- [1] 黄文润. 液体硅橡胶[M]. 四川: 四川科学技术出版社, 2009.
HUANG Wenrun. Liquid silicone rubber[M]. Sichuan: Sichuan Science and Technology Press, 2009.
- [2] 焦芳, 申雪, 张巧莉, 等. 液体硅橡胶复合外套产品成型工艺的研究[J]. 电瓷避雷器, 2007(1):6-8.
JIAO Fang, SHEN Xue, ZHANG Qiaoli, et al. Study on molding process of LSR composite hollow insulator[J]. Insulators and Surge Arresters, 2007(1):6-8.
- [3] 许永现, 陈石刚, 袁喜良. 高压电力电气用液体注射成形硅橡胶的制备[J]. 有机硅材料, 2007, 21(5):279-283.
XU Yongxian, CHEN Shigang, YUAN Xiliang. Preparation of injection molding liquid silicone rubber for high voltage electrical equipment[J]. Silicone Material, 2007, 21(5): 279-283.
- [4] 陈灿, 王希林, 贾志东, 等. 基于高分子结晶分析方法的液体硅橡胶老化机制研究[J]. 中国电机工程学报, 2014, 34(9):1462-1470.
CHEN Can, WANG Xilin, JIA Zhidong, et al. A polymer crystallization based study on the degradation mechanism of liquid silicone rubber[J]. Proceedings of the CSEE, 2014, 34(9): 1462-1470.
- [5] 朱孟周, 李成钢, 刘洋, 等. 复合套管液体硅橡胶伞群老化现象的微观特性研究[J]. 电力与能源, 2015(1):68-73.
ZHU Mengzhou, LI Chenggang, LIU Yang, et al. Micro structural characterization of liquid silicone rubber's aging phenomenon used for composite bushing[J]. Power & Energy, 2015(1):68-73.
- [6] YAN Z, HAO J, TIAN L, et al. Micro characterization of aged liquid silicone rubber used for 220 kV current transformer jacket[C]//Proceedings of IEEE 11th International Conference on the Properties and Applications of Dielectric Materials (ICPADM). [S.l.]: IEEE, 2015:716-719.

- [7] 贾志东,曾智阳,陈 灿,等.特殊污秽条件下复合绝缘材料的性能[J]. 高压电技术,2016,42(3):885-892.
JIA Zhidong, ZENG Zhiyang, CHEN Can, et al. Properties of composite insulating materials under special contamination[J]. High Voltage Engineering, 2016, 42(3):885-892.
- [8] 王红卫,谢 强,要粮安,等.高压互感器液体硅橡胶绝缘护套修复工艺及性能研究[J]. 环境技术,2014(2):44-48.
WANG Hongwei, XIE Qiang, YAO Liang'an, et al. Study on the repairing and reinforcement technology of hollow core composite insulators of current transformers[J]. Environmental Technology, 2014(2):44-48.
- [9] 刘世涛,郭 飞,王 博,等.液体硅橡胶伞裙电蚀损修复方法及修复后性能研究[J]. 绝缘材料,2016,49(10):76-79.
LIU Shitao, GUO Fei, WANG Bo, et al. Repairing method of erosion defect on liquid silicon rubber umbrella skirt and its performance[J]. Insulating Materials, 2016, 49(10):76-79.
- [10] 章 涛,李国伟,王俊波.硅橡胶复合套管用FB-PRTV修复后性能分析[J]. 高压电器,2011,47(10):63-68.
ZHANG Tao, LI Guowei, WANG Junbo. Performance evaluation for RTV composite casing after renovated by FB-PRTV[J]. High Voltage Apparatus, 2011, 47(10):63-68.
- [11] 陈 灿.输电线路硅橡胶绝缘材料老化机理及运行状态表征方法研究[D]. 北京:清华大学,2015.
CHEN Can. Research on degradation mechanism and condition characterization of silicone rubber used for outdoor insulation[D]. Beijing: Tsinghua University, 2015.
- [12] 硫化橡胶或热塑性橡胶热空气加速老化和耐热试验:GB/T 3512—2014[S]. 2014.
Accelerated ageing and heat resistance tests. Air - oven method:GB/T 3512—2014[S]. 2014.
- [13] 硫化橡胶或热塑性橡胶拉伸应力应变性能的测定:GB/T 528—2009 [S]. 2009.
Determination of tensile stress - strain properties: GB/T 528—2009 [S]. 2009.
- [14] 硫化橡胶或热塑性橡胶撕裂强度的测定(裤形、直角形和新月形试样):GB/T 529—2008[S]. 2008.
Determination of tear strength(trouser, angle and crescent test pieces):GB/T 529—2008[S]. 2008.
- [15] 硫化橡胶或热塑性橡胶 压入硬度试验方法 第1部分:邵氏硬度计法(邵尔硬度):GB/T 529—2008[S]. 2008.
Determination of indentation hardness, Part 1:Durometer method(Shore hardness):GB/T 529—2008[S]. 2008.
- [16] 王作龄.橡胶的交联密度与测定方法[J]. 世界橡胶工业,1998(4):41-46.
WANG Zuoling. Crosslink density of rubber and its test method[J]. World Rubber Industry, 1998(4):41-46.
- [17] POLMANTEER K E, LENTZ C W. Reinforcement studies-effect of silica structure on properties and crosslink density [J]. Rubber chemistry and technology, 1975, 48(5): 795-809.
- [18] 曾宪奎,褚福海.热氧老化对氯丁橡胶交联密度和力学性能的影响[J]. 弹性体,2016,26(4):20-23.
ZENG Xiankui, CHU Fuhai. Influence of thermal oxidative aging on crosslink density and mechanical properties of CR [J]. China Elastomerics, 2016, 26(4):20-23.
- [19] 刘高君,孙爱玲,葛国杰,等.热空气老化对丁基橡胶交联密度和力学性能的影响[J]. 特种橡胶制品,2013(3):14-17.
LIU Gaojun, SUN Ailing, GE Guojie, et al. Influence of thermal oxidative aging on crosslink density and mechanical properties of IIR[J]. Special Purpose Rubber Products, 2013(3):14-17.
- [20] 董慧民,李敏婷,刘晓丹,等.交联密度对氢化丁腈橡胶热性能的影响[J]. 特种橡胶制品,2010,31(5):19-21.
DONG Huimin, LI Minting, LIU Xiaodan, et al. Effect of crosslink density on thermal property of HNBR[J]. Special Purpose Rubber Products, 2010, 31(5):19-21.
- [21] 刘晓博,明长城,毕文军,等.天然橡胶/再生胶共混胶的交联密度与力学性能[J]. 弹性体,2012,22(4):52-56.
LIU Xiaobo, MING Changcheng, BI Wenjun, et al. Crosslink density and mechanical properties of NR/RR blends[J]. China Elastomerics, 2012, 22(4):52-56.
- 晏年平(1985—),男,博士研究生,主要从事高压电气设备状态评价与故障诊断分析以及相关科研工作。