

RTV涂层染污后憎水性迁移影响因素的研究

徐志钮, 律方成, 李 嫒, 李和明, 董 亮, 王亚男

(华北电力大学生物质发电成套设备国家工程实验室, 保定 071003)

摘要: 研究室温硫化(room temperature vulcanization, RTV)硅橡胶涂层染污后憎水性迁移及其影响因素对RTV的应用具有指导意义。笔者以盐和灰的混合物模拟现场污秽,通过静态/动态接触角法表征憎水性,研究了迁移时间、温度、湿度、盐类型、灰类型、盐密、灰密对RTV涂层憎水性迁移速度的影响。结果表明:随着迁移时间的增加憎水性逐渐变好,迁移完全样本的接触角大于洁净样本;随温度增加迁移速度变快,且温度越高速度增加越快;随相对湿度增加迁移速度减慢,迁移所需时间非线性增大; ZnSO_4 迁移速度最快, NaNO_3 、 NaCl 、 CaSO_4 相近;灰为硅藻土时污层的迁移速度快于高岭土的;随盐密/灰密(污秽度)的增加迁移速度有下降的趋势。

关键词: 室温硫化; 染污; 憎水性; 迁移; 影响因素

中图分类号: TM215.2

文献标志码: A

文章编号: 1001-1609(2011)04-0007-06

Study of Influencing Factors on Polluted RTV Coatings Hydrophobicity Migration

XU Zhi-niu, LÜ Fang-cheng, LI Man, LI He-ming, DONG Liang, WANG Ya-nan

National Engineering Laboratory for Biomass Power Generation Equipment,
North China Electric Power University, Baoding 071003, China

Abstract: It is important to study polluted room temperature vulcanization (RTV) silicone rubber coatings hydrophobicity migration and its influencing factors, which has guiding significance to RTV application. In the paper, mixture of salt and ash was used to simulate on-site pollution, and static contact angle/dynamic contact angle method is used to express hydrophobicity of RTV coatings. The influence of hydrophobicity migration duration time, temperature, humidity, salt type, ash type, salt deposition density (SD), non-soluble salt deposition density (NSDD) on RTV coatings hydrophobicity migration speed was studied. The result indicates that: hydrophobicity become well with the increase of migration duration time and the contact angle of migrated well sample will be larger than that of the clean one. Hydrophobicity migration speed becomes fast with the increase of temperature and the higher temperature the faster increasing speed. Hydrophobicity migration speed becomes slower and migration needed time nonlinear increases with the increase of relative humidity, and the higher relative humidity the longer migration time. ZnSO_4 has the fastest migration speed, and NaNO_3 , NaCl and CaSO_4 have close migration speed. Kieselguhr has faster migration speed than kaolin. The migration speed will decrease with the increase of SDD/NSDD (pollution degree).

Key words: room temperature vulcanization (RTV); pollution; hydrophobicity; migration; influencing factors

0 引言

电力系统中常用具有憎水性及其迁移特性^[1-2]

的硅橡胶来抑制污闪的发生,因此它在外绝缘领域有着广泛的应用^[3]。硅橡胶的憎水迁移^[4]性能对外绝缘的污闪特性^[5]有重大的影响,因此研究各种因素对憎水性迁移速度的影响对复合绝缘子和RTV涂层的运行具有一定的指导意义。

收稿日期:2010-11-20; 修回日期:2010-12-28

基金项目:国家重点基础研究发展计划项目(973项目)(2009CB724508)。

Project Supported by National Program on Key Basic Research Project of China(973 Program)(2009CB724508).

文 [6-7] 研究了温度、灰密、盐密、涂层厚度、附灰频度、老化时间、交联度、硅橡胶分子量、小分子等因素对憎水迁移特性的影响, 并分析讨论了硅橡胶材料产生憎水迁移特性的机理。文 [8-9] 用吸附和凝聚理论解释了染污后 RTV 憎水性迁移的机理, 并试验了基胶粘度、交联剂质量分数、盐密和灰密质量分数对憎水性迁移的影响且进行了分析。衡量 RTV 涂层的憎水性常用静态接触角法, 该方法能反映材料表面的憎水性, 试验和计算工作量小, 是检测硅橡胶表面憎水性的有效方法。笔者在采用静态接触角法的同时也采用了动态接触角法, 因为染污后涂层接触角测量存在滞后现象^[10], 尤其是憎水性尚未完全迁移时受注入水珠的方式、拍照延迟时间等因素影响略大, 静态接触角单次测量误差和不确定性有不同程度的增大。动态接触角中前进角反映材料表面的憎水性能, 后退角反映材料表面的亲水性能, 综合更能有效反映材料表面憎水性能。以上研究污层中多不含盐, 文 [11] 的研究表明盐与灰的迁移性能存在差异, 为了更接近现场实际, 文中污层均为盐与灰的混合物, 基于此研究了迁移时间、温度、湿度、盐类型、灰类型、盐密和灰密对 RTV 涂层憎水性迁移的影响。所得结果可用于指导现场实际。

1 动态接触角测量法

当材料表面粗糙或有其他物质存在时, 如果用微量进样器在液滴中增加少量液体则随着液滴的增加液滴底面积保持不变而接触角逐步增加, 直到液滴体积增加超过临界值时, 液滴的底面积变大, 接触角有所减少, 这一过程中得到的最大接触角即为前进角 θ_A ; 如果用微量进样器从液滴中抽取少量液体则随着液滴的减少液滴底面积也保持不变而接触角逐步减少, 直到液滴体积减少超过临界值则液滴的底面积减少, 接触角增大。

对于前进角不等于后退角的情况属于接触角的滞后现象, 造成这个现象的主要原因有: ①表面粗糙; ②表面染污; ③溶质在固体表面上的沉淀。染污时, 表面被溶质所覆盖同样也会导致粗糙不平和溶质沉积的情况。

滞后现象在憎水性尚未迁移完全时表现得最为明显。由于标准中并没有非常明确规定接触角测量的时间, 笔者考虑极端一些的情况, 选择滴水后 60 s 内对液滴接触角进行分析, RTV 涂层在污层憎水性尚未完全迁移和完全迁移情况下的静态接触角随时间的变化见图 1, 以 1 帧/s 的速度拍摄 60 帧, 在其表面上随机选择 5 个测试点。

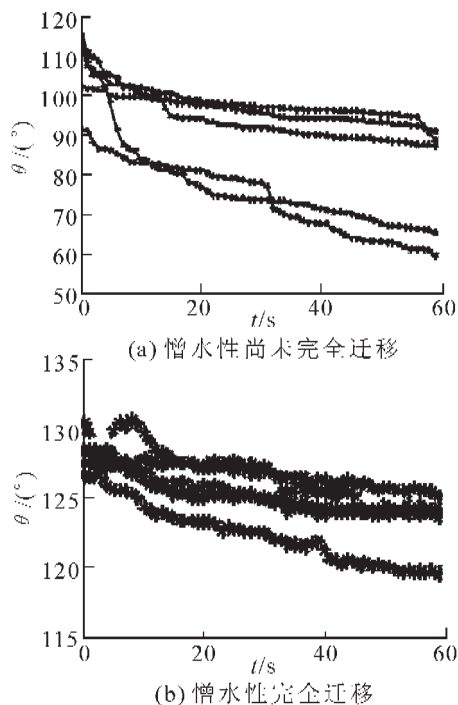


图 1 静态接触角随时间变化

Fig.1 Relation between static contact angle and time

图 1(a) 为憎水性未完全迁移的情况, 静态接触角在 60 s 内最大降幅达 57° , 在 20 s 内最大也有 35° 的降幅。但开始时刻 5 个点的静态接触角均大于 90° , 处于憎水性状态, 显然静态接触角对这种憎水性尚未迁移完全样本的表征能力不是很强。究其原因可能是滞后现象, 拍照延迟时间、液滴附着到硅橡胶表面的方式等其他因素导致的随机性增大, 因此, 对于同一材料多次测量结果可能会有较大差别, 这对操作者提出了一定的要求。动态接触角法中的前进角表示表面的憎水性状态, 后退角表示表面的亲水性状态, 动态接触角统计值见表 1, 用二者去表征表面的憎水性能, 对憎水性的表征更加细致。图 1(b) 为憎水性迁移完全的情况, 5 个点中 60 s 内接触角最大变化约为 10° , 且不同点同时刻的静态接触角差别较小, 约小于 8° , 此时用静态接触角方法效果不错。

表 1 动态接触角统计值

Tab.1 Statistical value of dynamic contact angle ($^\circ$)			
角类型	最小值	最大值	标准差
前进角	90.05	104.47	5.56
后退角	17.28	23.89	2.70

2 实验仪器及步骤

某型号 RTV 固化后得到厚度为 3 mm、面积为 100 cm^2 左右的涂层。迁移是在巨贸仪器(北京)有限公司的 ETH-100-20-SP-SD 程式恒温恒湿试验机中进行, 该箱温度在 $-20 \sim 150^\circ\text{C}$ 、相对湿度在 20%

~98%内可调。用梅特勒公司的 AB 204 电子天平称量盐和灰,可读性为 0.1 mg,最大称量值为 220 g,重复性(s)为 0.1 mg。采用美国科诺工业有限公司生产的型号为 SL 200 B 系列的动态/静态接触角测量仪测量静态接触角、前进角及后退角。

实验时,对每个试样取 3 个点来验证可重复性,每个点上都测量静态/动态接触角,静态接触角的测量方法是在水滴滴下后以 1 帧/s 的速度拍摄 3 帧,水珠体积约 5 μL 。然后将进样器针管插入到水珠中以一定速度注入去离子水,这个过程中以 4 帧/s 的速度拍摄 20 帧,控制注水速度和拍摄时间使这个过程中出现前进角;然后通过针管以一定的速度吸水,同样拍摄频率是 4 帧/s,帧数是 20,控制抽水速度和拍摄时间使实验过程中出现后退角。注意在拍摄后退角时,为了使测量更加准确,先将水珠注水到约 20 μL ,然后用微量进样器吸水,但此时不应立刻进行拍摄,因为开始这段时间内底面积并没有发生变化,不会出现后退角,直到底面积快开始减少时才开始拍摄,这样在拍摄尽量少的张数时能较清楚地找到后退角,增加了试验结果的准确性。不同试样的抽水和注水速度要尽量保持不变,这样可以增加试验结果的可对比性。

将 RTV 固化样本用去离子水清洗、防尘干燥,染污时采用固体层法,由于涂刷时,刷子上不可避免吸附污液,为了减少误差,配置 2 份盐/灰比相同的污液,用第 1 份污液先将刷子吸够一定量的污液,该污液等同于涂刷涂层后刷子上剩余的污液。由于新的 RTV 涂层憎水性很强,污液很难涂刷上去,先用刷子沾少许干燥硅藻土涂刷洁净样本表面,使样本容易涂污^[12]。

默认参数:盐和灰分别选择 NaCl 和硅藻土,附盐密度为 0.4 mg/cm^2 ,附灰密度为 2 mg/cm^2 、温度和湿度分别为 20 $^{\circ}\text{C}$ 和 40%,因为 60 min 内不同因素对污层憎水性的影响已经有明显的区分,而笔者主要侧重研究短时间内染污 RTV 涂层的迁移性能,故将待观测样本放入恒温恒湿箱中 60 min,测量时间点分别为 $t=15、30、45、60 \text{ min}$ 。

3 憎水性迁移的影响因素

为了验证规律的可重复性,所有试验都进行了 2 遍。为了更好与前人的结果相比较,文中不仅给出了 RTV 涂层动态接触角随各种因素的变化,也给出了静态接触角随各种因素的变化情况。为了减少拍摄延迟对接触角测量的干扰,实际使用静态接触角测量时选择水珠滴下后经过几秒再拍摄,保证多次

测量手法尽量一致,同时选择多个点的均值以提高接触角表征的准确性。

3.1 温度的影响

调节温度为 20 $^{\circ}\text{C}$,其他参数和试验步骤同第 2 节。然后将温度分别设置为 40 $^{\circ}\text{C}$ 、60 $^{\circ}\text{C}$ 、100 $^{\circ}\text{C}$ 重复以上过程得静态接触角、前进角和后退角随时间的变化见图 2。

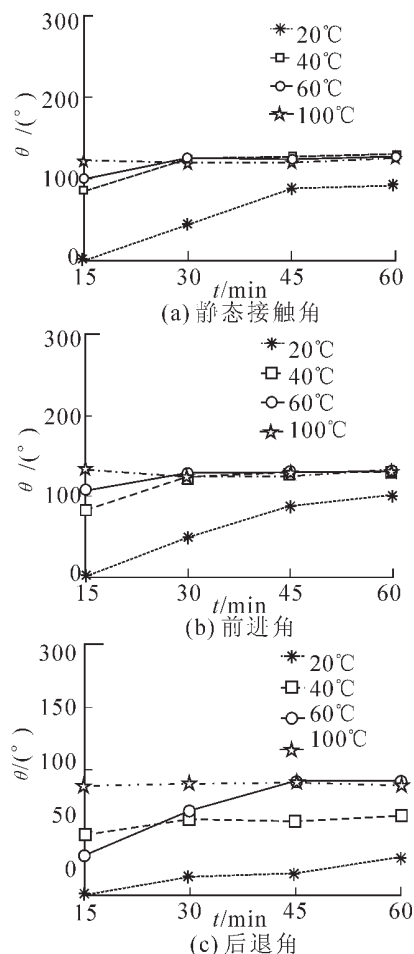


图 2 温度对憎水迁移性速度的影响

Fig.2 Influence of temperature on hydrophobicity migration speed

由图 2 可知,随迁移时间的增加表面憎水性逐渐变好。20 $^{\circ}\text{C}$ 经过 15 min 的迁移,污层滴水后完全铺开,其表面仍处于完全浸润^[13]状态。随着迁移的进行憎水性迅速变好,到 60 min 时静态接触角、前进角和后退角分别为 91.9 $^{\circ}$ 、99.6 $^{\circ}$ 和 29.6 $^{\circ}$ 。60 $^{\circ}\text{C}$ 迁移 60 min 时静态接触角、前进角和后退角分别为 125.0 $^{\circ}$ 、129.3 $^{\circ}$ 和 90.0 $^{\circ}$,随着温度的升高憎水性迁移速度明显变快,在 100 $^{\circ}\text{C}$ 经过 15 min 的迁移污层表面已完全处于憎水性状态,静态接触角、前进角和后退角分别为 121.2 $^{\circ}$ 、132.9 $^{\circ}$ 和 86.1 $^{\circ}$,它的憎水性与 60 $^{\circ}\text{C}$ 迁移 60 min 的状态相当。而且高温时(100 $^{\circ}\text{C}$)迁移一定时间(15 min)后憎水性就趋于稳定,随迁移

时间的增加憎水性没有明显变化。对于 60 ℃ 样本, 15~60 min 内静态角变化程度远小于后退角变化程度, 实际上在此过程中污层表面的憎水性发生了明显变化, 可见后退角表征憎水性能更好。随温度升高憎水迁移速度变快, 且温度越高增速越快。无论是小分子迁移理论还是聚合物理论^[4], 温度越高则分子的热运动越剧烈, 都会导致憎水性迁移速度越快。迁移完全后, 静态接触角、前进角和后退角分别约为 125°、130°和 90°, 而洁净表面三者分别约为 110°、115°和 86°, 因此憎水性迁移很好的情况下静态接触角、前进角和后退角均比洁净状态更大, 其原因是因为染污后表面变粗糙, 根据 Wenzel 方程^[13]可知表面接触角将比光滑、平整状态的要大。

3.2 湿度的影响

湿度分别调节为 40%、70%、80% 和 100%, 其他参数和试验步骤同第 2 节, 观察随时间变化时憎水性的变化, 得接触角见图 3。

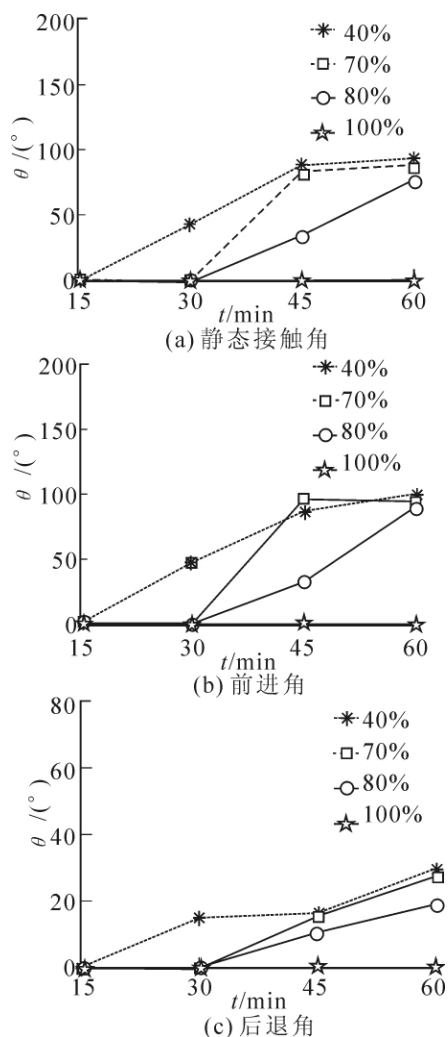


图 3 湿度对憎水性迁移速度的影响

Fig.3 Influence of humidity on hydrophobicity migration speed
由图 3 可知, 在相对湿度为 40% 时, 经过 15 min

迁移后表面仍然为完全浸润状态, 经过 60 min 的迁移, 静态接触角、前进角和后退角分别为 91.9°、99.6°和 29.6°。在相对湿度为 70%/80% 时经过 30 min 迁移后涂层表面均处于完全浸润状态, 60 min 内, 70%、80% 样本的迁移速度都要慢于 40% 的样本, 80% 更慢于 70%。到相对湿度为 100% 时, 即使经过 60 min 的迁移污层表面仍处于完全浸润状态, 而且继续增加时间仍无迁移迹象, 速度一直为 0。因此, 随着湿度增加憎水性迁移速度减慢, 迁移所需时间非线性增加。

3.3 盐类型的影响

不同区域污层中盐的主要类型将会不同^[14], 有必要研究盐类型对憎水性迁移速度的影响。选择 4 种主要盐类型, 分别为 CaSO_4 、 NaCl 、 NaNO_3 、 ZnSO_4 , 其他参数和试验步骤同第 2 节。接触角随时间的变化见图 4。

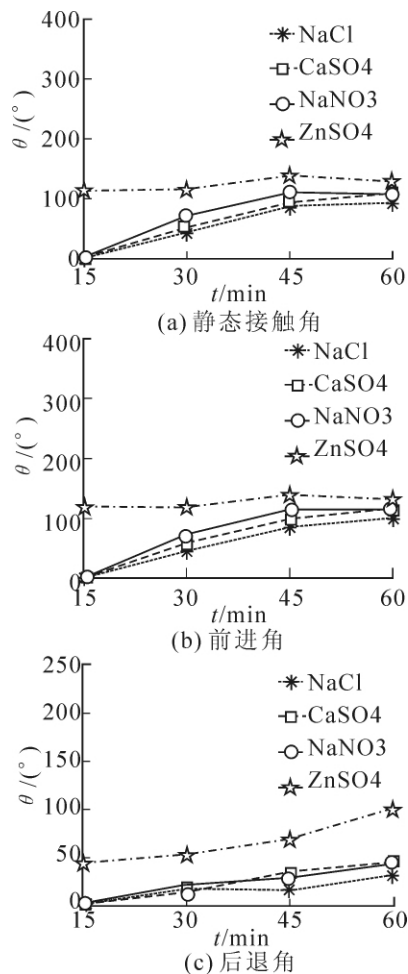


图 4 盐类型对憎水性迁移速度的影响

Fig.4 Influence of salt type on hydrophobicity migration speed

由图 4 可知, 不同的盐类型具有不同的憎水迁移速度。 NaNO_3 、 NaCl 、 CaSO_4 类似, 它们在迁移 15 min 后仍为完全浸润状态, 但 30 min 及以后表面则具备

了一定的憎水性,从随时间变化曲线上看它们的迁移速度差别不大。而 ZnSO_4 作为盐的污层在迁移 15 min 表面已具有了一定的憎水性,静态接触角、前进角和后退角分别为 113.0° 、 118.4° 和 43.1° 。可见染污后在这 4 种类型的盐中 ZnSO_4 的憎水迁移性最快, NaCl 、 NaNO_3 、 CaSO_4 差别不大。15~60 min 内 ZnSO_4 样本污层表面的憎水性发生了明显的变化,但静态角和前进角变化程度远小于后退角变化程度,可见此种情况下后退角表征憎水性能更好。

3.4 灰类型影响

文中污层中添加了盐,灰分别选择高岭土和硅藻土,其他参数和试验步骤同第 2 节,灰为高岭土时接触角随时间的变化见图 5。

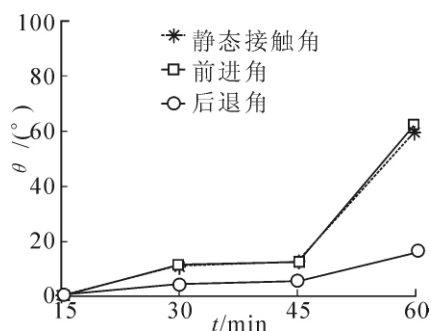


图 5 不同灰密的高岭土时的憎水性迁移速度

Fig.5 Influence of kaolin quantity on hydrophobicity migration speed

比较图 5 与图 2 可知,高岭土的污层迁移 15 min 后表面仍处于完全浸润状态,迁移 30 min 和 45 min 时滴的 3 滴水中有 2 滴快速铺开处于完全浸润状态,而硅藻土的污层在迁移 30 min 已经有一定的憎水性。迁移 60 min 后,硅藻土的污层静态接触角、前进角和后退角分别为 91.9° 、 99.6° 和 29.6° ,对应高岭土的污层静态接触角、前进角和后退角分别为 59.9° 、 62.1° 和 15.9° 。因此,含硅藻土污层的迁移速度明显要快于高岭土,其原因是硅藻土结构疏松,有多孔的微观物质结构,而高岭土则是致密的层状结构^[9]。

3.5 盐密和灰密的影响

考虑盐密的影响时,盐密分别选择 0.1、0.2、0.3、0.4 mg/cm^2 ,考虑灰密的影响时,灰密分别选择 0.5、1.0、1.5 和 2 mg/cm^2 ,其他参数选择默认值。考虑灰密/盐密变化时接触角随时间的变化见图 6。

由图 6 可知,盐密为 0.1/0.2 mg/cm^2 时经过 15 min 迁移后污层已具有一定的憎水性,到 0.3/0.4 mg/cm^2 时经过 15 min 迁移后污层仍为完全浸润状态。随着迁移时间的增加憎水性逐渐变好,但在试验时间内

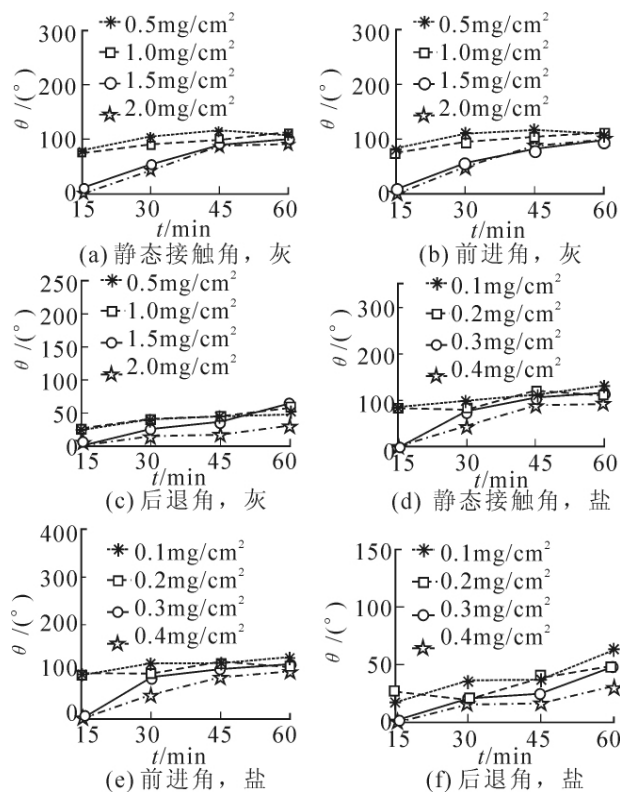


图 6 灰密/盐密对憎水性迁移速度的影响

Fig.6 Influence of NSDD/SDD on hydrophobicity migration speed

随着盐密的增加憎水性迁移速度变慢。

灰密为 0.5~1.0 mg/cm^2 时,迁移 15 min 后污层已有一定憎水性;1.5 mg/cm^2 时,迁移 15 min 后大部分区域仍为完全浸润;2.0 mg/cm^2 时,迁移 15 min 后属于完全浸润的情况。显然,随着灰密的增加憎水性迁移速度变慢,随着迁移时间的增加表面憎水性变好,试验时间范围内随着灰密的增加憎水性迁移速度变慢。

随着盐密/灰密的增加污层变厚,可以想像越厚的污层小分子迁移到其表面经过的路程更长,阻碍更多,故需要花费的时间就更长。

4 结论

1)染污后 RTV 表面存在滞后现象,尤其是憎水性部分迁移时,动态接触角法比静态接触角法能更有效反映表面憎水性。

2)硅橡胶涂层的憎水迁移性随时间增加而变好,憎水性随时间增加有饱和趋势。

3)随温度升高憎水迁移速度变快,且温度越高速度增加越快;随相对湿度增加憎水性迁移速度减慢,迁移时间非线性增加;低温且潮湿气候下憎水性恢复速度大大下降,此时更易发生闪络。

4)4 种盐相比较, ZnSO_4 时憎水迁移的速度最

快, NaCl、NaNO₃、CaSO₄ 相近; 硅藻土的迁移速度明显要快于高岭土。

5) 0.1~0.4 mg/cm² 内随着盐密的增加迁移速度变慢, 0.5~2.0 mg/cm² 内随着灰密的增加迁移速度变慢。

6) 染污样本憎水性充分迁移时, 静态接触角、前进角、后退角均比洁净样本更大。

参考文献:

- [1] 张福林, 王黎明. 复合绝缘子外绝缘材质憎水迁移的稳定性[J]. 高压电器, 2002, 38(1): 35-37.
ZHANG Fu-lin, WANG Li-ming. The hydrophobicity migrating stability of the external insulating material of composite insulator[J]. High Voltage Apparatus, 2002, 38(1): 35-37.
- [2] 贺博, 万军, 张刚, 等. 自然老化硅橡胶材料表面憎水性及耐受特性的研究[J]. 高压电器, 2009, 45(5): 16-19.
HE Bo, WAN Jun, ZHANG Gang, et al. Study on hydrophobicity and withstand characteristics of natural aging silicone rubber[J]. High Voltage Apparatus, 2009, 45(5): 16-19.
- [3] 邵俊, 赵耀明, 杨崇岭. 硅橡胶绝缘子的性能及其在高电压中的应用[J]. 高压电器, 2009, 45(5): 155-158.
SHAO Jun, ZHAO Yao-ming, YANG Chong-ling. Properties of silicone rubber of insulator and its application in high voltage transmission line[J]. High Voltage Apparatus, 2009, 45(5): 155-158.
- [4] 郑知敏, 任长玉, 蒋舰, 等. 硅橡胶憎水性的恢复机理研究进展[J]. 高压电器, 2000, 36(4): 38-41.
ZHENG Zhi-min, REN Chang-yu, JIANG Jian, et al. Research progress of silicone rubber hydrophobicity restoration mechanism [J]. High Voltage Apparatus, 2000, 36(4): 38-41.
- [5] 袁检, 张建荣, 吴经锋, 等. 复合绝缘子两种污秽试验方法的对比[J]. 高压电器, 2002, 38(6): 23-24.
YUAN Jian, ZHANG Jian-rong, WU Jing-feng, et al. Comparison of two kinds of pollution test methods for composite insulators[J]. High Voltage Apparatus, 2002, 38(6): 23-24.
- [6] 关志成, 于素竹, 贾志东. RTV 硅橡胶涂层耐污闪性能及憎水迁移特性[J]. 绝缘材料通讯, 1994, 27(6): 21-26.
GUAN Zhi-cheng, YU Su-zhu, JIA Zhi-dong. RTV coatings pollution flashover and migration of hydrophobicity characteristics[J]. Insulating Material Communication, 1994, 27(6): 21-26.
- [7] 贾志东, 谢恒堃, 关志成. 室温硫化硅橡胶涂层憎水性迁移机理的研究[J]. 高电压技术, 1999, 25(1): 7-9.
JIA Zhi-dong, XIE Heng-kun, GUAN Zhi-cheng. A study on the hydrophobicity migration of the room temperature vulcanized silicone rubber coating[J]. High Voltage Engineering, 1999, 25(1): 7-9.
- [8] JIA Zhi-dong, GAO Hai-feng, GUAN Zhi-cheng, et al. Study on hydrophobicity transfer of RTV coatings based on a modification of absorption and cohesion theory[J]. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 2006, 13(6): 1317-1324.
- [9] 关志成, 刘瑛岩, 周远翔, 等. 绝缘子及输变电设备外绝缘[M]. 北京: 清华大学出版社, 2006.
GUAN Zhi-cheng, LIU Ying-yan, ZHOU Yuan-xiang, et al. Insulator and external insulation of electric transmission and transformation equipment[M]. Beijing: Press of Tsinghua University, 2006.
- [10] 王晓东, 彭晓峰, 闵敬春, 等. 接触角滞后现象的理论分析[J]. 工程热物理学报, 2002, 23(1): 67-70.
WANG Xiao-dong, PENG Xiao-feng, MIN Jing-chun, et al. Hysteresis of contact angle at liquid-solid interface[J]. Journal of Engineering Thermophysics, 2002, 23(1): 67-70.
- [11] 关志成, 陈原, 梁曦东, 等. 合成绝缘子憎水性迁移机理的研究[J]. 高电压技术, 1998, 24(2): 13-15.
GUAN Zhi-cheng, CHEN Yuan, LIANG Xi-dong, et al. Hydrophobicity-migration mechanism of composite insulators[J]. High Voltage Engineering, 1998, 24(2): 13-15.
- [12] 王永强, 律方成, 刘孝义. 新型 RTV 涂料防污闪性能的实验研究[J]. 高压电器, 2004, 40(6): 457-459.
WANG Yong-qiang, LÜ Fang-cheng, LIU Xiao-yi. Experimental study on new type RTV coating's capability to prevent contamination flashover[J]. High Voltage Apparatus, 2004, 40(6): 457-459.
- [13] 黄祖洽, 丁鄂江. 表面浸润和浸润相变[M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1994.
HUANG Zu-qia, DING E-jiang. Surface wetting and wetting transition[M]. Shanghai: Shanghai Scientific & Technical Publishers, 1994.
- [14] 张仁豫. 绝缘污秽放电[M]. 北京: 水利电力出版社, 1993.
ZHANG Ren-yu. Pollution discharge of insulation[M]. Beijing: Publishing House of Water Power, 1993.

徐志钮(1979—), 男, 博士研究生, 讲师, 主要从事电力系统外绝缘、电气设备状态监测与故障诊断、电力系统谐波分析方面的研究。