

紫外辐照高温硫化硅橡胶的红外光谱分析和老化机理

李敬敬^{1,2}, 张辉辉¹, 李国芳¹, 张善刚³, 刘 颜¹, 董 鹏¹, 祖恩东¹, 虞 澜^{1*}

1. 昆明理工大学材料科学与工程学院, 云南 昆明 650093
2. 河北地质大学宝石与材料工艺学院, 河北 石家庄 050031
3. 南京电气(集团)有限责任公司, 江苏 南京 210046

摘 要 高温硫化(HTV)硅橡胶复合绝缘子广泛应用于特高压输电线路,其抗紫外老化性能越来越受到人们的关注。采用自行设计的可调式紫外老化试验箱对两个厂家的高温硫化硅橡胶样品进行了紫外辐照(0, 500和1 000 h)加速老化实验,辐照光波长范围为320~750 nm。对辐照前后试样进行傅里叶变换衰减全反射红外光谱(ATR-FTIR)测试,分析谱峰的变化与试样(表面)官能团的关系,辅以扫描电子显微镜(SEM)和憎水性、体积电阻率的测试来研究 HTV 硅橡胶的老化机理。结果表明:高温硫化硅橡胶 FTIR 全谱图中 1 260 cm^{-1} 处 Si—CH₃ 反射峰和 800 cm^{-1} 附近 Si—(CH₃)₂ 反射峰强度随辐照时间的增加而逐渐减弱,1 000~1 100 cm^{-1} 处的 Si—O—Si 反射峰强度随辐照时间的增加先减弱后增强;扫描电镜观察到辐照后的样品表面出现大颗粒和坑洞、粗糙度变大,其主要元素 O, Si 和 Al 重量百分比略增加;喷水分级法在表面形成的水珠随着样品辐照时间的延长由均匀分布变得不均匀且出现合并,憎水性有明确下降;体积电阻率略微降低。分析认为:辐照后紫外线切断了 HTV 硅橡胶部分 Si—C, C—C 和 C—H 键,对称排列的非极性甲基基团—CH₃ 从硅氧主链上脱落,减弱了对主链强极性的屏蔽作用,使 Si—O—Si 峰强度减弱,且少量侧链被氧化,形成 C—O 和—OH(COOH);而主链之间因裸露出来的自由基—Si·发生进一步的交联反应,使得 Si—O 键相对含量增加,使 Si—O—Si 峰强度再增强。二方面结果均导致高温硫化硅橡胶表面极性增强,憎水性下降。水本身具有微弱的电离,憎水性下降的高温硫化硅橡胶易吸收空气中的水使其表面载流子浓度增加体积电阻率略有下降。通过红外光谱分析,紫外线是通过切断高温硫化硅橡胶表面的部分 Si—C, C—C, C—H 键,使其生成新的自由基并发生交联和氧化而使其老化的。红外光谱的应用对于高温硫化硅橡胶复合绝缘子老化研究及其在特高压输电线路上的挂网应用均具有重要意义。

关键词 高温硫化硅橡胶;紫外辐射加速老化;傅里叶变换红外光谱;扫描电子显微镜;憎水性;体积电阻率

中图分类号: TM215.2 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2020)04-1063-08

引 言

绝缘子是高压输电线路中的重要组成部件,起着机械连接、导线支撑、绝缘等作用。其在恶劣复杂的户外环境下运行,外绝缘材料必须具备较高的性能要求。高温硫化(high temperature vulcanization, HTV)硅橡胶复合绝缘子自 1979 年德国首次使用以来,因其优异的电气绝缘性能、耐高低温、耐紫外老化、高强度、高绝缘性能等优点,在世界范围内得到了广泛的应用^[1-4]。但随着使用数量和运行年限的增

加,复合绝缘子在运行过程中发生损坏、掉串、闪络事故越来越多,其外套材料 HTV 硅橡胶容易受阳光紫外线、臭氧、工业污秽等环境因素的影响而出现憎水性、机械性能、电气性能下降等老化现象,严重影响输电线路的安全稳定运行。其中紫外辐射影响较为严重,因此 HTV 硅橡胶复合绝缘子紫外老化特性成为研究热点。但国内外相关研究主要集中于复合绝缘子整体、芯棒或端部金具连接方式对力学、电气性能的影响,而外套材料 HTV 硅橡胶老化的影响研究较少^[5-7]。我国高海拔地区分布面积广,紫外线辐照强度大,因此 HTV 硅橡胶复合绝缘子在高海拔地区特高压输电线路

收稿日期:2019-03-20,修订日期:2019-07-16

基金项目:国家自然科学基金项目(51462017)资助

作者简介:李敬敬,1981年生,昆明理工大学材料科学与工程学院博士研究生 e-mail: ljing1981@163.com

* 通讯联系人 e-mail: yulan000@hotmail.com

运行时,更容易受到紫外辐照而老化^[8-9]。研究紫外辐照前后 HTV 硅橡胶的成分、结构的变化规律,分析其老化机理,对于深入探讨特高压输电的安全运行具有重要意义。

采用课题组自行设计搭建的人工紫外辐照加速老化试验箱^[10],对 A 和 B 两个厂家的 HTV 硅橡胶样品进行了较系统(0, 500 和 1 000 h)的紫外辐照加速老化实验;对紫外辐照前后的试样进行了傅里叶变换衰减全反射红外光谱分析,辅以表面形貌及元素种类与含量分析、憎水性、体积电阻率的测试表征。分析了紫外辐照下 HTV 硅橡胶的表面官能团、分子链及表面化学成分的变化,及对憎水性、体积电阻率等相关特征的影响,探讨 HTV 硅橡胶的老化机理。

1 实验部分

1.1 试样的准备

样品为国内 A 和 B 两个厂家生产的 HTV 硅橡胶片。该橡胶片以高分子量的线型聚甲基乙烯基硅氧烷为生胶,混入补强材料(各种类型的白炭黑)、硫化剂(有机过氧化物等)、其他添加剂,在加热加压下硫化而成。试样尺寸为 100 mm×100 mm×2 mm(长×宽×厚);分别用无水乙醇和去离子水擦洗试样表面、晾干、置于标准实验室环境下保存备用。

1.2 紫外辐照加速老化试验

课题组参照国际电工委员会标准 IEC-61109—2008 的实验方法及参数,探究了高海拔地区(云南,平均海拔约 1 900 m)日光中的光谱能和辐射强度,设计搭建了可调式 365 nm 紫外老化试验箱^[10]。该试验箱以 1 kW 紫外线高压汞灯(北京天脉恒辉光源电器有限公司生产,型号 GY-1000)为光源,以 4 mm 厚的普通玻璃和石英玻璃组合为滤光片。紫外线高压汞灯的光谱见图 1 曲线 a。普通玻璃的辐射光透过率见图 1 曲线 b,可完全阻挡 320 nm 以下的短波和中波紫外光(图 1 直线 c),石英玻璃可吸收(65%~80%)的红外光(图 1 直线 d),故经调制后可获得以 365 nm 为紫外主波峰的 320~750 nm 波长范围的长波紫外和可见光。

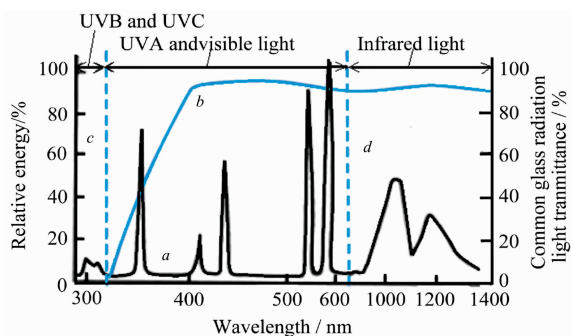


图 1 高压汞灯光谱

Fig. 1 Spectrum of high-pressure mercury lamp

将 HTV 硅橡胶试片置于紫外老化试验箱的样品台,样品台至光源的距离为 41 cm,样品台处的功率密度为 (57 ± 5) mW·cm⁻²。计算可知试验箱内紫外照射 500 h 的总辐射量约为 720 MJ·m⁻²,与户外一年的紫外和可见光辐射量 732

MJ·m⁻²相当。前期实验研究表明,在有效辐射量相当条件下,紫外加速老化和户外自然老化的规律一致、老化程度相当。紫外老化试验箱可以较好的模拟太阳光紫外对 HTV 硅橡胶的老化作用^[11]。

1.3 测试项目及仪器

衰减全反射(attenuated total reflection, ATR)光谱是红外光谱测试中应用十分广泛的一种技术,该技术不需对样品进行任何处理,对样品不会造成损坏。采用德国布鲁克(Bruker)公司生产的 TENSOR27 型红外光谱仪,波数范围 4 000~400 cm⁻¹,光谱分辨率 4 cm⁻¹,扫描次数 10 次。取尺寸约为 5 mm×5 mm 的小块试样,将被紫外线照射的一面对准红外光源孔,利用反射法获得其红外光谱。

扫描电子显微镜(scanning electron microscope, SEM)是研究材料表面形貌的有力工具。采用荷兰 Philips XL30ESEM-TMP 型扫描电镜对辐照前后的 HTV 硅橡胶试样进行表面微观结构和状态的观察,并进行元素成分分析。仪器分辨率 3.5 nm,放大倍数为 6~120 000。试验前切取尺寸为 0.5~2 cm² 的块状试样,紫外辐照的一面朝上放在样品台,观察样品表面微观形貌,是否有污浊、硬化现象,是否出现裂纹、孔洞等。并分析微区主要元素的变化规律。

瑞典输电研究所提出的喷水分级法是现场测量材料憎水性的主要手段。采用该方法研究 HTV 硅橡胶试样的憎水性特征。测试前用无水乙醇清洗试片表面,再用去离子水或蒸馏水冲洗,干燥备用。试片与水平面呈 30°倾角,喷水设备距试片 25 cm,喷射方向尽量垂直于试片表面,每秒一喷,共喷 25 次,喷水完成后将试样表面形成的水滴与分级参考图对比,30 s 内完成试样憎水性的特征描述和 HC 分级。

按国家标准 GB/T 1692—2008 测量试样的体积电阻率,每组取三个试样,尺寸均为 100 mm×100 mm×2 mm,采用上海第六电表厂的 PC68 型数字式高阻计,对 A 和 B 两个厂家的试样在未辐照及辐照 500 和 1 000 h 后进行体积电阻 R_v 的测量,测量范围 $1 \times 10^3 \sim 1 \times 10^{17} \Omega$,测量误差 ±1%~±10%,结果取三个试样测试数据的中位数。

2 结果与讨论

2.1 憎水性和体积电阻率结果及分析

憎水性检测是判断 HTV 硅橡胶复合绝缘子性能优劣的主要手段之一。喷水分级法将憎水性分为 HC1—HC7 共七个等级,HC1—HC3 为憎水性状态。观察喷水分级法在 A 和 B 两个系列试样表面形成的水珠特征,见图 2,对比憎水性评级图,得出 HTV 硅橡胶憎水性分级见表 1。

从图中可以看出,紫外辐照前, A 和 B 两个系列试样表面均形成较均匀分布、孤立的大小水珠[图 2(a, d)];辐照 500 h 后, A 和 B 两个试样表面出现合并长条状的水珠,分布变得不均匀,水珠的静态接触角有所减小[图 2(b, e)];辐照 1 000 h 后,在 A 系列试样表面水珠显著长大,不再是圆形,大小水珠的分布更不均匀,且静态接触角进一步减小[图 2(c)]. B 系列样品表面的水珠形貌未发生明显的变化,但可看到水珠流过的长条状路径[图 2(f)].

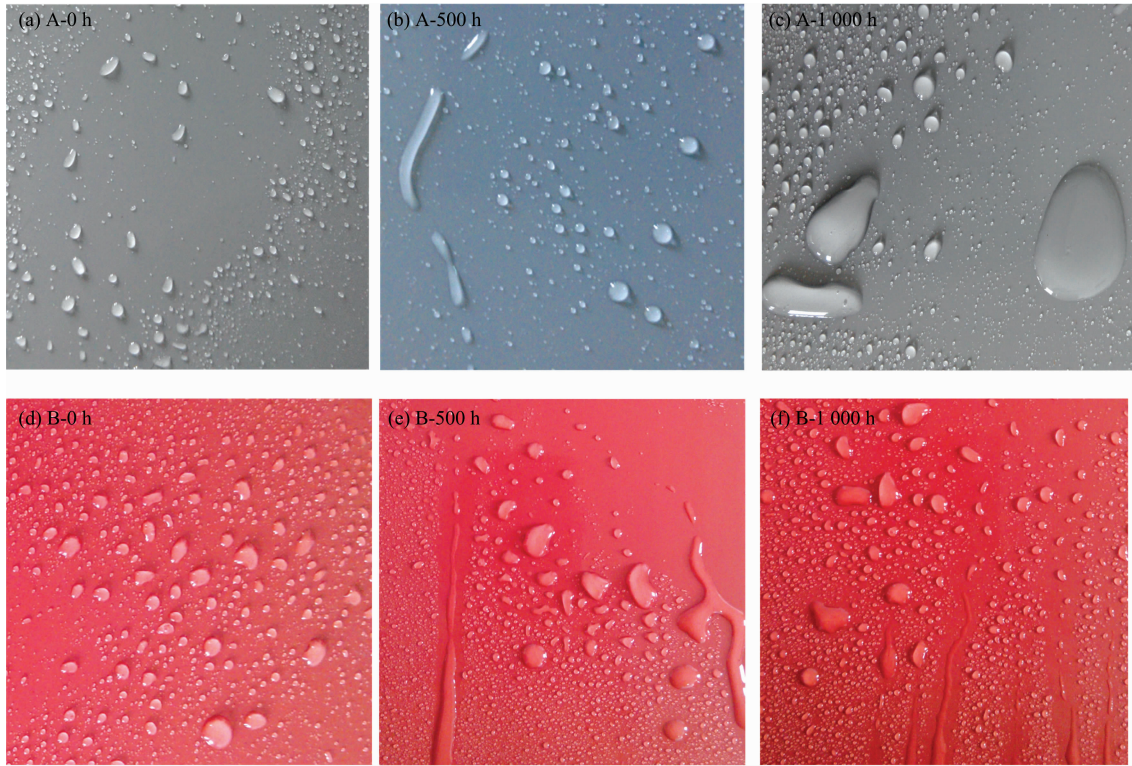


图 2 紫外辐照前后 A 和 B 系列试样的喷水图像

Fig. 2 Water spray images of A and B samples before & after ultraviolet irradiation

表 1 紫外辐照前后 A 和 B 试样憎水性分级及电气性能表

Table 1 Hydrophobic classification and electrical properties of A, B samples before and after ultraviolet radiation

试样编号	憎水性分级	体积电阻率 $\rho_v \times 10^{13} / (\Omega \cdot \text{cm})$
A-0 h	HC1	1.1
A-500 h	HC2	1.1
A-1 000 h	HC3	1.0
B-0 h	HC1	4.3
B-500 h	HC2	4.2
B-1 000 h	HC2	3.7

从表 1 中可以看出两组试样经紫外辐照后憎水性均下降。A 系列试样下降明显，辐照 1 000 h 后下降到 HC3 级，B 系列试样经辐照后憎水性下降至 HC2 级。根据电力行业标准 DL/T 376—2010 规定的 HTV 硅橡胶材料的憎水性指标要求，A 系列经 1 000 h 辐照后不能满足指标要求，B 系列仍能满足。

同时测量了 A 和 B 系列样品的体积电阻 R_v ，利用式(1)计算体积电阻率 ρ_v ，结果见表 1。

$$\rho_v = R_v \frac{S}{d} \quad (1)$$

式中， S 为电极有效面积 (cm^2)， d 为试样厚度 (cm)。

从表 1 可以看出，不论辐照前后，B 系列试样体积电阻率均明显大于 A 系列试样。经辐照后，两组试样的体积电阻率均略有减少，其中 B 系列试样的体积电阻率的减小程度相对 A 较大。根据电力行业标准 DL/T 376—2010 对 HTV 硅

橡胶体积电阻率的规定，A 和 B 两个系列试样的体积电阻率经辐照 1 000 h 后仍能满足指标要求。

2.2 FTIR 测试结果及分析

傅里叶变换红外光谱 (Fourier transform infrared spectroscopy, FTIR) 是通过测量干涉图和对干涉图进行傅里叶变化的方法来测定红外光谱，检测灵敏度高、分辨率高、精确度高、测量速度快、范围广，应用广泛^[12]。

对辐照前后 A, B 试样的 FTIR 测试结果 [见图 3(a) 和图 4(a)] 分析可知 HTV 硅橡胶的特征红外反射峰有 5 个，近似反射峰波数和相应的官能团见表 2。

表 2 HTV 硅橡胶反射峰及对应官能团

Table 2 Reflection peaks and functional groups of HTV silicoee rubber

近似反射峰波数/ cm^{-1}	官能团
~ 800	$\text{Si}-(\text{CH}_3)_2$
$1\ 000 \sim 1\ 100$	$\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$
$\sim 1\ 260$	$\text{Si}-\text{CH}_3$
$2\ 360 \sim 2\ 400$	COOH 中的 C—OH
$2\ 960 \sim 2\ 962$	CH_3 中的 C—H

从图 3(b) 和 (c) 可以看出，A 系列试样 $1\ 260\ \text{cm}^{-1}$ 处 $\text{Si}-\text{CH}_3$ 反射峰和 $800\ \text{cm}^{-1}$ 附近 $\text{Si}-(\text{CH}_3)_2$ 反射峰强度随辐照时间的增加而逐渐减弱，说明紫外线切断了硅橡胶中部分的 Si—C 键；从图 3(d) 可以看出， $1\ 000 \sim 1\ 100\ \text{cm}^{-1}$ 处 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 反射峰强度随辐照时间的增加先减弱后增强，分

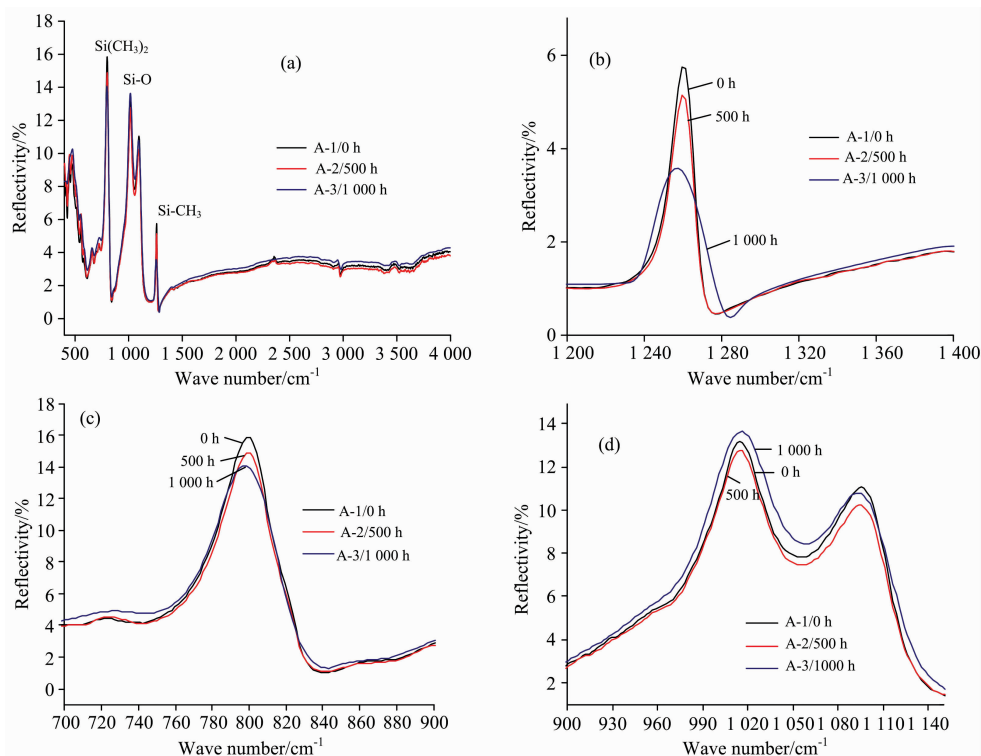


图 3 紫外辐照前后 A 系列试样 FTIR 全谱和特征峰谱图

(a): 全谱; (b): Si-CH₃ 特征峰; (c): Si(CH₃)₂ 特征峰; (d): Si-O-Si 特征峰

Fig. 3 FTIR spectra of A samples before & after ultraviolet irradiation

(a): Full spectra; (b): Si-CH₃ peak; (c): Si(CH₃)₂ peak; (d): Si-O-Si peak

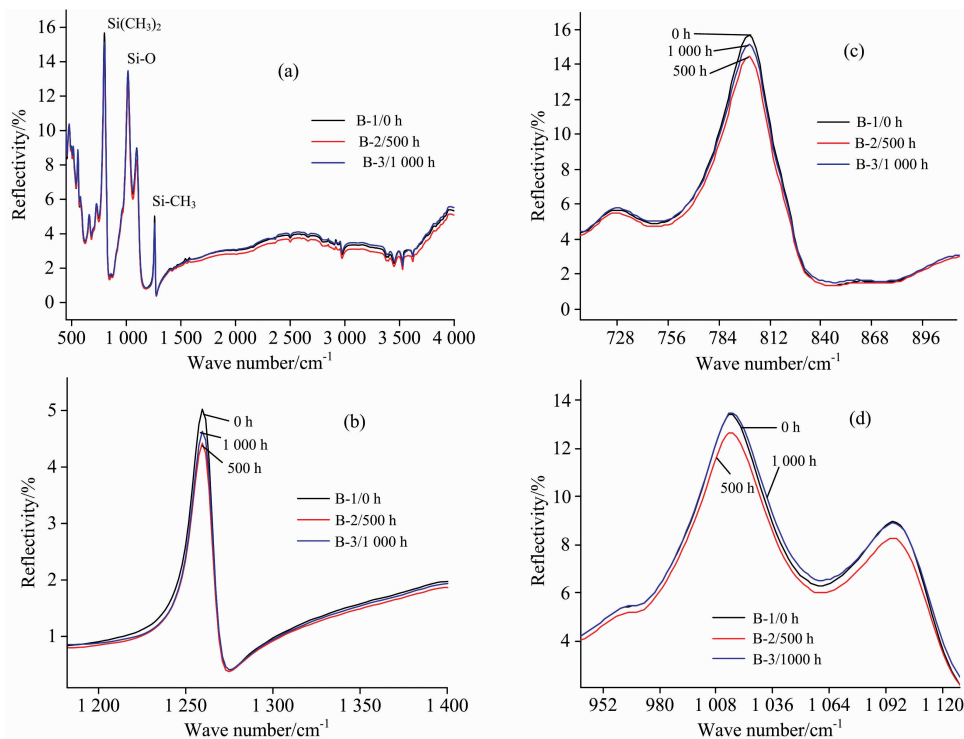


图 4 紫外辐照前后 B 系列试样 FTIR 全谱和特征峰谱图

(a): 全谱; (b): Si-CH₃ 特征峰; (c): Si(CH₃)₂ 特征峰; (d): Si-O-Si 特征峰

Fig. 4 FTIR spectra of B samples before & after ultraviolet irradiation

(a): Full spectrum; (b): Si-CH₃ peak; (c): Si(CH₃)₂ peak; (d): Si-O-Si peak

析认为紫外辐照使主链两侧对称分布的非极性甲基基团 ($-\text{CH}_3$) 从硅氧主链上脱落, 使 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 峰强度减弱, 而主链之间发生进一步的交联反应, 使得 $\text{Si}-\text{O}$ 键相对含量增加, $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 峰强度增强。部分甲基基团的脱落和主链之间的交联均导致 HTV 硅橡胶表面极性增强, 憎水性降低, 与喷水分级法得到的憎水性的结果吻合。从全谱图中可以看到两个试样 $2\ 360\sim 2\ 962\ \text{cm}^{-1}$ 范围内的反射峰强度先减弱后增强。

从图 4(a)–(d) 可以看出, 随辐照时间的增加, B 系列试样 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 反射峰强度的变化规律与 A 系列试样基本一致, 先减弱后增强, 辐照 1 000 h 后的峰值强度超过未辐照样品。但变化幅度低于 A 样品, 与辐照 1 000 h 后 B 样品的憎水性分级高于 A 样品的变化规律相吻合。 $\text{Si}-\text{CH}_3$ 和 $\text{Si}-(\text{CH}_3)_2$ 反射峰强度先减弱后略有回增, 整体减小。分析认为紫外辐射切断了 HTV 硅橡胶的 $\text{Si}-\text{C}$ 键, 产生 $-\text{CH}_3$ 和 $-(\text{CH}_3)_2$ 等低分子游离基之间进行交联反应, 使 $\text{Si}-\text{C}$ 键相对增多。 $\text{Si}-\text{CH}_3$ 和 $\text{Si}-(\text{CH}_3)_2$ 官能团的回增, 使非

极性甲基基团对 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 大分子链强极性的屏蔽作用增强, 与照射 1 000 h 后 B 比 A 表面憎水性好这一结果相吻合。

2.3 SEM 测试结果及分析

鉴于紫外辐照对 A 试样的影响较为显著, 所以仅对未辐照的和紫外辐照 500 h 后的 A 试样进行表面形貌的观察, 并使用能谱仪 (energy dispersive spectrometer, EDS) 进行成分元素分析, 结果见图 5。由 SEM 图可知除了几个外来杂质造成的点状颗粒特征外, 未辐照样品表面平整, 结构均匀。紫外辐照 500 h 后, 试样表面粗糙度增加, 出现较大颗粒及大小不等的坑洞。EDS 结果表明辐照后样品中 O, Si 和 Al 重量百分比分别由 35.43, 29.49 和 16.11 略增至 36.18, 31.58 和 16.46。分析认为紫外辐射使 HTV 硅橡胶表面部分化学键断裂, 产生的各种气体从表面逸出从而出现孔洞, 平整度下降; HTV 硅橡胶生产过程中加入的填充物如 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 等, 由于基体硅橡胶表层被破坏而外露。这些高温硫化硅橡胶表面特征和化学成分的演变与 FTIR、憎水性研究结果一致。

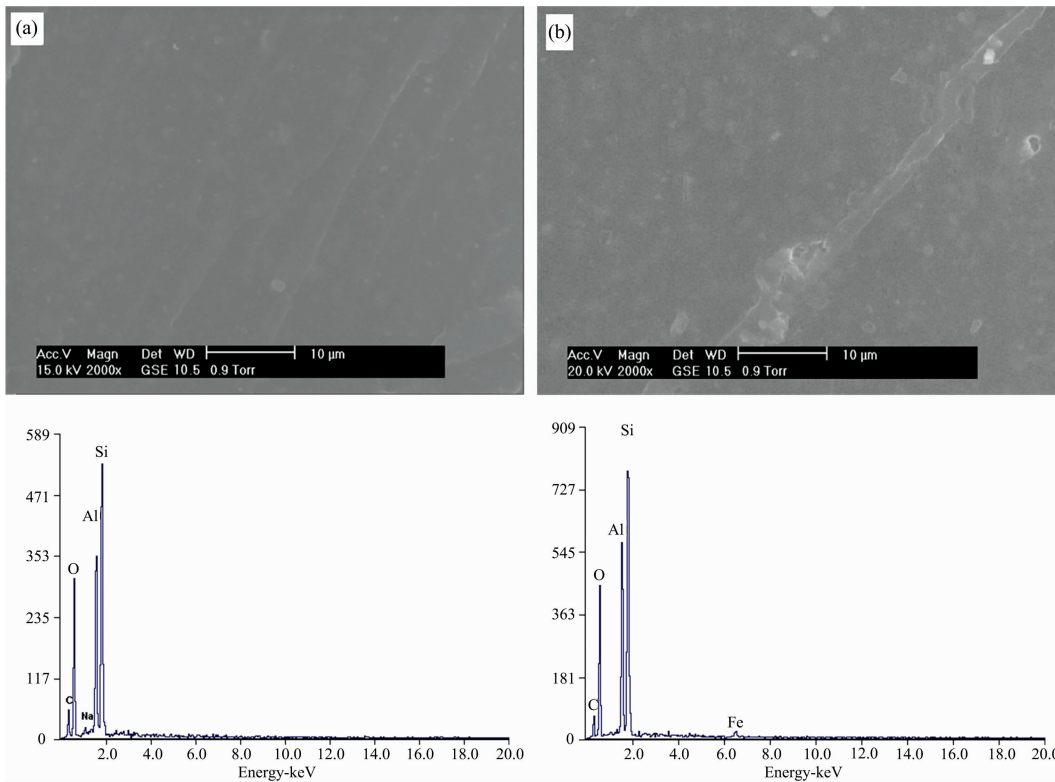
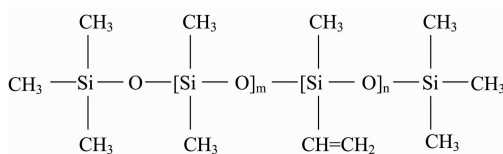


图 5 未辐照 (a) 和紫外照射 500 h 后 (b) A 试样的 SEM (上) 和 EDS (下) 图

Fig. 5 SEM images (upper) and EDS patterns of A samples without (a) and with (b) ultraviolet irradiation



其中 $m \gg n$, $m \approx 5\ 000\sim 10\ 000$, $n \approx 10\sim 20$

图 6 甲基乙烯基硅橡胶分子结构

Fig. 6 The molecular structure of methyl vinyl silicon rubber

2.4 HTV 硅橡胶老化机理探讨

高温硫化硅橡胶的主要成分为聚甲基乙烯基硅氧烷 (methyl vinyl polysiloxane), 其分子结构如图 6 所示^[13], 其中典型化学键的平均键能见表 3^[14]。

甲基乙烯基硅橡胶以 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 为主链, 对称分布的甲基为侧链, 并引入少量活性乙烯基提供交联点。乙烯基团的引入可使硅橡胶的硫化活性提高, 使得线型分子链之间通过化学键或短支链相链接, 如图 7 所示, 从而成为一个三维网

表 3 甲基乙烯基硅橡胶中典型化学键的平均键能

Table 3 Average band energy of typical chemical band of methyl vinyl silicon rubber

化学键	键能/(kJ·mol ⁻¹)
Si—O	447
Si—C	318
C—C	345
C=C	615
C—H	413
O—H	463

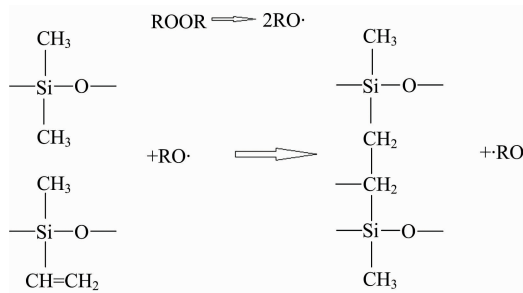


图 7 HTV 硅橡胶分子链间硫化反应式

Fig. 7 Vulcanization reaction of HTV silicone rubber chain

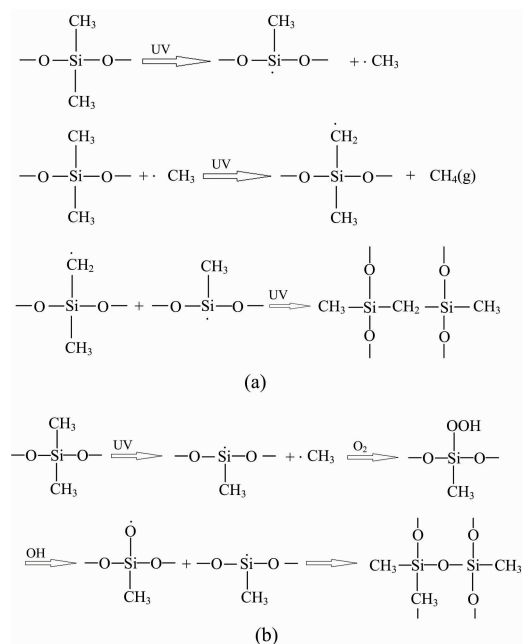


图 8 HTV 硅橡胶老化反应式

Fig. 8 Aging chemical reactions of HTV silicone rubber

状结构的大分子,使力学强度、尺寸稳定性增加。硅橡胶侧链上非极性的甲基基团向表面取向,屏蔽了硅氧键的强极性作用,从而使硅橡胶表现出优异憎水性。硅橡胶中主链 Si—O 键能较高,不容易断裂,侧链上 Si—C 和 C—C 键能较低,容易受紫外辐照而断裂,从而使硅橡胶中甲基基团,乙烯基团减少,宏观性能受到影响^[3]。

320~400 nm 紫外线(光子能量为 380~299 kJ·mol⁻¹)照射硅橡胶可能的老化反应式见图 8。图 8(a)描述在紫外辐照下产生—Si·,·CH₃,—Si—CH₂·,同时·H 和·CH₃ 反应放出了 CH₄ 气体,使得材料表面出现孔洞、凹凸不平,导致憎水性下降;图 8(b)中试样表面部分 Si—C 结合键减弱或断裂,生成新的自由基,并在氧或少量臭氧的作用下,形成亲水基团(—OH);主链之间进一步交联及氧化,使得 Si—O 相对含量增加,导致非极性甲基基团对硅氧主链强极性的屏蔽作用减弱,从而使憎水性下降。而憎水性下降会使 HTV 硅橡胶容易吸收空气中的水分,水的微弱电离将使载流子的浓度增加,使体积电阻率下降;HTV 硅橡胶中亲水基团增加,容易吸附空气中的二氧化碳或其他盐类,也会使体积电阻率降低。

3 结 论

对 A 和 B 两个厂家辐照前后(0, 500 和 1 000 h)的高温硫化硅橡胶样品进行了系统的傅里叶变换衰减全反射红外光谱测试,分析谱峰的变化与试样(表面)官能团的关系,辅以扫描电子显微镜(SEM)和憎水性、体积电阻率的测试得出紫外辐照致 HTV 硅橡胶老化的机理,主要结论如下:

FTIR 分析结果表明,高温硫化硅橡胶 Si—CH₃ 和 Si—(CH₃)₂ 反射峰强度随辐照时间的增加而逐渐减弱, Si—O—Si 反射峰强度随辐照时间的增加先减弱后增强。原因是紫外线切断了 HTV 硅橡胶部分 Si—C, C—C 和 C—H 键,甲基基团—CH₃ 从硅氧主链上脱落使 Si—CH₃ 反射峰强度减弱;主链之间因裸露出来的自由基—Si· 发生进一步的交联反应,使 Si—O—Si 峰强度增强。

硅橡胶表面甲基基团部分脱落,减弱对主链强极性的屏蔽作用;裂解产生 CH₄ 等气体,使得材料表面出现孔洞、凹凸不平从而使憎水性降低,与喷水分级法得到的紫外辐照后 HTV 硅橡胶憎水性下降的结论一致。与辐照后试样表面出现大颗粒和孔洞、粗糙度增加等 SEM 表面形貌特征研究结果吻合。

憎水性下降使 HTV 硅橡胶易于吸收水分,水本身微弱的电离使载流子浓度增加,导致体积电阻率下降。

紫外辐照下高温硫化硅橡胶的老化的机理研究对于高温硫化硅橡胶复合绝缘子老化研究及其在特高压输电线路上的挂网应用均具有重要意义。

References

- [1] WANG Teng, TIAN Yu, YANG Pan(王腾, 田雨, 杨璠, 等). Chemical Industry and Engineering Progress(化工进展), 2016, 35(S2): 209.
- [2] Zhang R B, Han Q T, Xia Y, et al. Plasma Science and Technology, 2017, 19(10): 79.
- [3] LI Guo-fang, YU Lan, QIN Yong-xiong(李国芳, 虞澜, 覃永雄, 等). Journal of Radiation Research and Radiation Processing(辐射研究与辐射工艺学报), 2015, 33(4): 20.
- [4] ZHOU Kun, LIU Jie, ZHAO Yu(周堃, 刘杰, 赵宇). Journal of Materials Engineering(材料工程), 2018, 46(08): 163.
- [5] LIU Yun-peng, SHI Qian, LIANG Ying(刘云鹏, 石倩, 梁英). High Voltage Apparatus(高压电器), 2015, 51(4): 129.
- [6] KANG Jun, YUAN Xiao-qing, WEN Xi-shan(康钧, 袁小清, 文习山, 等). Insulating Materials(绝缘材料), 2017, 50(6): 12.
- [7] Song Wei, Shen Wenwei, Zhang Guan-jun, et al. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 2015, 22(2): 961.
- [8] SUN Wen-jian, LI Ya-wei, LIU Xuan-dong(孙文健, 李亚伟, 刘轩东, 等). Power System Technology(电网技术), 2018, 42(3): 996.
- [9] DING Ling, LI Zhi-hui, YANG Hui, et al(丁玲, 李志辉, 杨慧, 等). Polymer Materials Science & Engineering(高分子材料科学与工程), 2018, 34(5): 76.
- [10] YU Lan, QIN Yong-xiong, FU Jia, et al(虞澜, 覃永雄, 傅佳, 等). Chinese Patent(中国专利). CN201120519108.3[P], 2012-09-05.
- [11] LI Guo-fang, YU Lan, QIN Yong-xiong(李国芳, 虞澜, 覃永雄, 等). Journal of Radiation Research and Radiation Processing(辐射研究与辐射工艺学报)2015, 33(3): 37.
- [12] WU Cheng-li, WANG Pei-pei, TAO Ran(武成利, 王蓓蓓, 陶然, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2018, 38(7): 2296.
- [13] ZHOU Ning-lin(周宁琳). Introduction to Silicone Polymers(有机硅聚合物导论). Beijing: Science Press(北京: 科学出版社), 2005.
- [14] LI Hua-chang, FU Bin(李华昌, 符斌). Practical Chemistry Manual(实用化学手册). Beijing: Chemical Industry Press(北京: 化学工业出版社), 2006.

Aging Mechanism Analysis of High Temperature Vulcanization Silicone Rubber Irradiated by Ultraviolet Radiation Based on Infrared Spectra

LI Jing-jing^{1,2}, ZHANG Hui-hui¹, LI Guo-fang¹, ZHANG Shan-gang³, LIU Yan¹, DONG Kun¹, ZU En-dong¹, YU Lan^{1*}

1. Faculty of Materials Science and Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China

2. Faculty of Gemstone and Material Technology, Hebei GEO University, Shijiazhuang 050031, China

3. Nanjing Electric (Group) Co. Ltd., Nanjing 210046, China

Abstract High temperature vulcanized (HTV) silicone rubber composite insulators are widely used in UHV transmission lines, and more and more attention has been paid to their ultraviolet aging resistance. In this paper, the samples of high temperature vulcanized silicone rubber come from two manufacturers, and the testing instrument is a self-designed adjustable ultraviolet aging test chamber, with 320~750 nm ultraviolet radiation as experiment condition. Then aging test by ultraviolet radiation (0, 500, 1 000 h) was carried out. Fourier transform attenuated total reflection infrared spectroscopy (ATR-FTIR) was used to analyze the relationship between the change of spectral peak and the functional group of sample (surface) before and after radiation, which was supplemented by SEM, hydrophobicity and volume resistivity measurement. Thus the aging mechanism of HTV silicone rubber was studied. The results showed that with the increase of ultraviolet radiation time, the reflection peak intensity of HTV silicone rubber side chain Si—CH₃ and Si—(CH₃)₂ decreases, and the main chain Si—O—Si reflection peak intensity increases, the hydrophobicity decreases clearly, and the volume resistivity decreases slightly. Scanning electron microscope (SEM) showed that large particles and potholes appear on the surface of the irradiated, and the weight percentage of Al, O, Si increases. The results showed that ultraviolet light cut off the part of Si—C bond of HTV silicone rubber and removed the nonpolar methyl group from the main chain of Si—O—Si, which weakened the shielding effect on the strong polarity of the main chain. The exposed free radical —Si· was further oxidized and crosslinked, which enhanced the binding of Si—O—Si, enhanced the polarity of molecular chains, and decreased the hydrophobicity. The decrease of hydrophobicity made HTV silicone rubber easy to absorb water in the air, and the weak ionization of water itself increased the carrier concentration, resulting in a slight decrease in volume resistivity. According to the infrared spectrum analysis, the following conclusions were drawn: ultraviolet ray

accelerated the aging of high temperature vulcanized silicone rubber by cutting off the functional groups on the surface of high temperature vulcanized silicone rubber; The application of infrared spectroscopy is of great significance to the study of aging of silicone rubber composite insulators at high temperature and its application in UHV transmission lines.

Keywords High temperature vulcanization silicone rubber; Ultraviolet radiation accelerated aging; Fourier transform infrared spectroscopy; Scanning electron microscope; Hydrophobicity; Volume resistivity

(Received Mar. 20, 2019; accepted Jul. 16, 2019)

* Corresponding author

关于《光谱学与光谱分析》调整审稿费收费标准的通知

尊敬的《光谱学与光谱分析》广大作者、读者：本刊自 2018 年 7 月 1 日以后登记的稿件向投稿作者收取审稿费 200 元/篇，在您投稿之前，为免受经济损失，请您必须考虑：

1. 没有创新的一般性稿件，请您不要投稿。
2. 没有国家级基金资助的稿件，请您不要投稿。
3. 不是光谱专业的稿件，请您不要投稿。
4. 与其他文章重合率超过 10% 的稿件，请您不要投稿。

所投稿件经初审通过后，作者会收到缴纳审稿费的通知。请作者及时从我刊网站(<http://www.gpxygpx.com>)查询稿件是否处于交审稿费状态，在收到通知后，请及时缴纳审稿费；如在 10 天之内没有收到您的审稿费，被视为自动放弃，本刊不再受理。交费后本刊开据增值税电子普通发票，并传至作者提供的电子邮箱，作者可自行打印。

联系电话：010-62181070, 62182998

电子邮箱：chngpxygpx@vip.sina.com

感谢您多年来对《光谱学与光谱分析》的支持和厚爱！

《光谱学与光谱分析》期刊社

2018 年 6 月 30 日