

# 纳米 ZnO-RTV 复合材料的制备与抗紫外性能研究

骆守康<sup>1</sup>, 谢从珍<sup>1</sup>, 王 瑞<sup>1</sup>, 李立涅<sup>1</sup>, 杨 杰<sup>2</sup>

(1. 华南理工大学, 广东 广州 510641;

2. 广东电网有限责任公司 广州供电局电力试验研究院, 广东 广州 510410)

**摘要:** 为了提高室温硫化硅橡胶(RTV)抗紫外性能, 本文通过钛酸酯偶联剂(PN)对纳米氧化锌(ZnO)进行改性, 将其作为填料掺入 RTV 制备得到不同质量分数的纳米 ZnO-RTV 复合材料, 对纯 RTV 和纳米 ZnO-RTV 复合材料进行紫外光加速老化实验, 并对比分析纳米 ZnO 对 RTV 抗紫外性能的影响。结果表明: 纳米 ZnO 能有效改善 RTV 的紫外光屏蔽性能, 质量分数为 1.0% 的纳米 ZnO-RTV 复合材料紫外光屏蔽率的提升幅度高达 72.63%; 添加纳米 ZnO 后, RTV 的电气强度略微提高; 2 500 h 紫外老化后, 纯 RTV 表面静态接触角的下降幅度、表面微观形貌所反映的老化程度都远大于纳米 ZnO-RTV 复合材料, 这与老化前后 RTV 分子链 Si-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、Si-CH<sub>3</sub> 和 C=O 的变化情况相印证。同时, 2 500 h 紫外老化后, 纳米 ZnO-RTV 复合材料的热稳定性明显优于纯 RTV。

**关键词:** 纳米 ZnO; 室温硫化硅橡胶; 纳米复合材料; 抗紫外性能

中图分类号: TM215 文献标志码: A 文章编号: 1009-9239(2021)12-0038-10

DOI: 10.16790/j.cnki.1009-9239.im.2021.12.007

## Research on Preparation of Nano ZnO-RTV Composite Material and Its Ultraviolet Resistance

LUO Shoukang<sup>1</sup>, XIE Congzhen<sup>1</sup>, WANG Rui<sup>1</sup>, LI Licheng<sup>1</sup>, YANG Jie<sup>2</sup>

(1. South China University of Technology, Guangzhou 510641, China; 2. Electric Power Test Research Institute of Guangzhou Power Supply Bureau, Guangdong Power Grid Co., Ltd., Guangzhou 510410, China)

**Abstract:** To improve the UV resistance of room temperature vulcanized silicone rubber (RTV), we used titanate coupling agent (PN) to modify nano zinc oxide (ZnO), and then nano ZnO-RTV composites were prepared by doping different mass fraction of modified nano ZnO into RTV. The ultraviolet accelerated ageing experiments were conducted on pure RTV and nano ZnO-RTV composites, and the effect of nano ZnO on the ultraviolet resistance of RTV was compared and analyzed. The results show that nano ZnO can effectively improve the UV shielding performance of RTV, and the UV shielding rate of nano ZnO-RTV composite with 1.0% of ZnO can increase by 72.63%; after adding nano ZnO, the electrical strength of RTV is slightly improved. After UV ageing for 2 500 hours, the decreasing amplitude of static con-tact angle and the ageing degree which reflected by surface micro-morphology of pure RTV are far greater than that of nano ZnO-RTV composite, it is verified by the changes of Si-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Si-CH<sub>3</sub>, and C=O of RTV molecular chains before and after ageing. At the same time, after UV ageing for 2500 hours, the thermal stability of nano ZnO-RTV composite is significantly better than that of pure RTV.

**Key words:** nano ZnO; RTV; nano composites; ultraviolet resistance

收稿日期: 2021-02-01 修回日期: 2021-02-23

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51977084); 南方电网公司重点科技项目(080037KK52190040)

作者简介: 骆守康(1995-), 男(汉族), 广东河源人, 硕士生, 主要从事新型功能电介质材料研发及测试的研究; 通信作者: 谢从珍(1973-), 女(汉族), 陕西安康人, 教授, 主要从事新型功能电介质材料研发及测试、电力大数据及输配电线路防灾减灾技术的研究。

## 0 引言

室温硫化硅橡胶(room temperature vulcanized silicone rubber, RTV), 以其优异的憎水性和憎水恢复迁移特性, 常作为防污闪涂料被广泛应用于电力系统<sup>[1-4]</sup>。然而在实际服役过程中, 涂覆于瓷绝缘

子、玻璃绝缘子以及输变电设备的 RTV 材料受热、电、酸雨以及紫外辐射的影响,运行寿命严重缩短<sup>[5-6]</sup>。在我国南方地区,高湿热和强紫外辐射气候容易使 RTV 材料发生老化脱落,进而引发污闪事故<sup>[7]</sup>。因此,提高 RTV 材料的抗紫外性能对延长 RTV 材料紫外老化寿命尤为重要。

研究发现,纳米氧化锌(ZnO)作为一种带隙值约为 3.37 eV 的宽带隙半导体材料,具有优良的紫外线屏蔽效应<sup>[8-11]</sup>,与其他紫外光屏蔽剂相比,纳米 ZnO 不仅对中长波紫外线均有屏蔽作用,而且兼具良好的热稳定性。因此,纳米 ZnO 常作为紫外光屏蔽剂广泛应用于高分子材料中。近年来,为探究纳米 ZnO 对紫外光的屏蔽效应,国内外学者在纳米 ZnO/有机高分子复合材料领域开展了大量研究<sup>[12-15]</sup>。XU B 等<sup>[15]</sup>通过对纳米 ZnO-PP 复合材料进行紫外老化实验,发现纳米 ZnO 对聚丙烯材料有显著的抗紫外老化和成核作用;ZHANG C H 等<sup>[16]</sup>研究了纳米 ZnO-EP 复合涂料对 PBO 纤维抗紫外老化性能的影响,发现相同紫外老化时间下,PBO 复合纤维的抗张强度是纯 PBO 纤维的两倍;CUI C W 等<sup>[17]</sup>制备了一种紫外光高屏蔽的纳米 ZnO-PMMA 复合材料,研究发现紫外老化 200 h 后,纯 PMMA 的断裂伸长率降幅高达 52%,而纳米 ZnO-PMMA 复合材料只下降了 3%,依旧保持良好的力学性能。然而目前关于利用纳米 ZnO 提高 RTV 抗紫外性能的研究鲜见报道。

本研究以纳米 ZnO 作为无机填料,利用钛酸酯偶联剂进行表面化学修饰后添加到 RTV 基质中,制备得到质量分数为 0、0.5%、1.0%、2.0% 的纳米 ZnO-RTV 复合材料,并对各试样开展紫外光加速老化实验。对比不同含量的纳米 ZnO-RTV 复合材料的表面静态接触角、红外特征吸收峰、表面微观形貌及热分解特性随老化时间的变化规律,研究纳米 ZnO 对 RTV 抗紫外性能的影响机理。

## 1 实验

### 1.1 主要原材料

107 胶(SR, 107<sup>#</sup>B2000),深圳市红叶杰科技有限公司;二丁基二月硅酸锡(工业级),济南铭宇化工有限公司;正硅酸乙酯(分析纯)、纳米 ZnO(粒径为 30±10 nm),阿拉丁试剂有限公司;钛酸酯偶联剂(PN-105,工业级),常州久隆助剂有限公司;丙酮(分析纯),广州市同源化工科技有限公司;无水乙

醇(分析纯)、去离子水,麦克林试剂有限公司。

### 1.2 纳米 ZnO-RTV 复合材料的制备

称取 10 g 纳米 ZnO 干燥处理后,超声分散于 200 mL 丙酮中。将丙酮与去离子水以体积比 3:1 混合,称取 1 g 钛酸酯偶联剂倒入其中,混合均匀后加入纳米 ZnO 超声分散液中,再超声 20 min。将上述混合溶液在 70℃ 下搅拌回流反应 8 h 后于室温静置 24 h,再依次使用无水乙醇、丙酮和去离子水反复洗涤,最后在 100℃ 下真空干燥 12 h,得到的改性纳米 ZnO 记为 PN-ZnO。

为使纳米颗粒在 RTV 中分散均匀,先将 RTV 基体稀释于适量的丙酮中,再将 PN-ZnO 加入其中,在 40℃ 下机械搅拌 6 h。随后将上述混合物真空加热以除去丙酮,待其冷却至室温后,在氮气氛围下滴加 4.0% 正硅酸乙酯以及 0.5% 二丁基二月硅酸锡,真空搅拌均匀后迅速倒入模具,静置 8 h 后制得纳米 ZnO-RTV 复合材料。在性能测试前,使用无水乙醇清洗试样,然后置于 25℃ 的干燥器中干燥 24 h。

### 1.3 紫外光加速老化实验

为尽可能模拟 RTV 的户外曝晒过程<sup>[18]</sup>,本研究选用 QUV 型紫外加速老化试验机,美国 Q-Lab 公司,并根据 GB/T 14522—2008 试验方法,选用 UVA-340 灯管(辐照波长为 290~400 nm)进行试验,具体实验条件如表 1 所示。

表 1 荧光紫外灯暴露实验条件

Tab.1 Test conditions of fluorescent UV lamp exposure

暴露周期	紫外灯型号	辐照度 (W/m <sup>2</sup> ×nm)	波长/nm	黑板温 度/℃
8h 干燥	UVA-340	0.76±0.02	340	60±3
4h 冷凝		0		50±3

### 1.4 性能测试

采用 VERTEX 70 型傅里叶红外光谱(FTIR)装置,德国 Bruker 公司,测试纳米 ZnO 改性前后的化学结构,波数范围为 400~4 000 cm<sup>-1</sup>。通过 Merlin 型场发射扫描电镜(SEM),德国 Carl Zeiss AG 公司,观察纳米 ZnO 在 RTV 基质中的分散情况。利用 Lambda 950 型紫外-可见光分光光度计(UV-Vis),美国 PerkinElmer 公司,检测试样在紫外-可见光区的吸收特征光谱,扫描波长范围为 200~400 nm。采用自行搭建的交流电气强度测试平台对试样进行检测,将试样浸泡于变压器油中,以 0.5 kV/s 的升压速率对每种试样分别进行 7 次击穿实验。

紫外光加速老化实验完成后,对各试样老化前后的表面进行 FTIR 测试,以表征其特征基团的变化情况,波数范围为  $500\sim 3\,750\text{ cm}^{-1}$ 。通过 SEM 观察各试样老化前后的表面微观形貌。利用 OCA 40 Micro 型表面张力表面接触角测试仪,德国 Data-Physics 公司,检测各试样老化前后表面的静态接触角。采用 TG 209F1 Libra 型热重分析仪,德国 NETZSCH 公司,测试样品的热失重曲线,氮气氛围,升温速率为  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ ,温度范围为室温  $\sim 800^\circ\text{C}$ ,样品质量为  $10\text{ mg}$ 。

## 2 复合材料的性能分析

### 2.1 纳米 ZnO 化学结构

傅里叶红外光谱(FTIR)常用于化学官能团的表征分析,本文利用 FTIR 检测对纳米 ZnO 表面接枝效果进行研究。图 1 为纳米 ZnO、纳米 ZnO-PN 及钛酸酯偶联剂(PN)的红外光谱曲线。

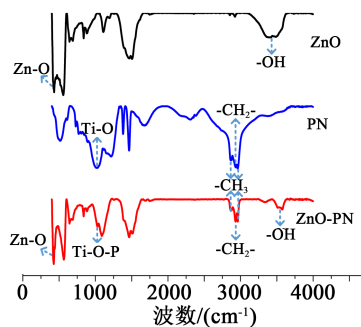


图 1 纳米 ZnO、纳米 ZnO-PN 和 PN 的红外图谱

Fig.1 FTIR spectra of nano ZnO, nano ZnO-PN, and PN

从图 1 可以看出,纳米 ZnO 分别在  $480\text{ cm}^{-1}$ 、 $3\,435\text{ cm}^{-1}$  处出现 Zn-O 和 -OH 特征吸收峰。经过 PN 改性后,纳米 ZnO-PN 的 Zn-O 吸收峰强度保持不变,但 -OH 吸收峰明显削弱,与此同时,还出现 PN 的特征吸收峰 Ti-O-P ( $1\,028\text{ cm}^{-1}$ )、 $-\text{CH}_3$  ( $2\,963\text{ cm}^{-1}$ 、 $2\,870\text{ cm}^{-1}$ ) 和  $-\text{CH}_2-$  伸缩振动峰 ( $2\,926\text{ cm}^{-1}$ ),表明纳米 ZnO 表面成功接枝上 PN。这是因为 PN 水解生成的烷羟基与纳米 ZnO 表面发生羟基反应,最终实现了纳米 ZnO 与 PN 的化学接枝。考虑到制备过程中,改性后的纳米颗粒用无水乙醇多次清洗,并在  $100^\circ\text{C}$  下真空干燥  $24\text{ h}$ ,因此可忽略改性后纳米颗粒表面物理吸附的偶联剂。

### 2.2 复合材料的微观形貌分析

采用 SEM 观察纳米 ZnO-RTV 复合材料液氮脆断面的微观形貌,以判断纳米 ZnO 是否均匀分散于 RTV 基质,测试结果如图 2 所示。从图 2 可以看出,

经改性后的纳米 ZnO 均匀分散在 RTV 基质中,粒径为  $20\sim 40\text{ nm}$ 。在图 2(c)中,质量分数为  $1.0\%$  的 ZnO 绝大部分颗粒粒径在纳米级别范围内,并未出现团聚现象,颗粒形貌为不规则球状。纳米 ZnO 质量分数增大至  $2.0\%$  后(图 2(d)),部分颗粒会发生明显的团聚现象,此时团聚颗粒的粒径已达微米级别。总体来说,在低填充量下,改性后的纳米 ZnO 能均匀分散于 RTV 基质中,但填充量持续增大后,纳米颗粒又难以避免发生团聚。

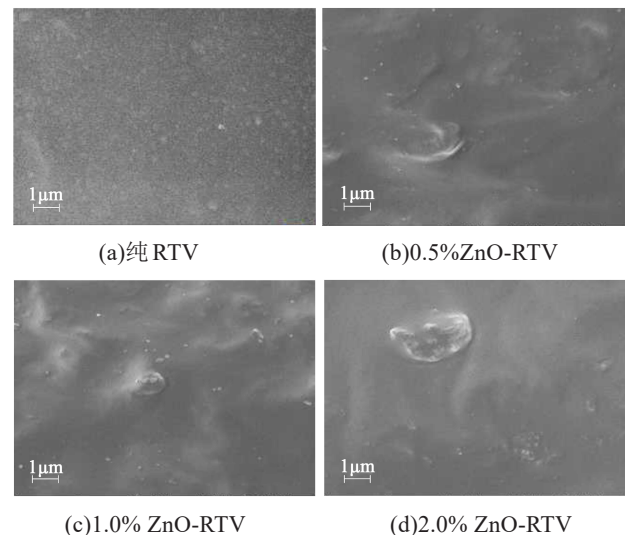


图 2 不同质量分数纳米 ZnO-RTV 复合材料的 SEM 图  
Fig.2 SEM images of nano ZnO-RTV composite with different mass fractions

### 2.3 复合材料的紫外屏蔽性能

为表征纳米 ZnO-RTV 复合材料的紫外光屏蔽性能,利用紫外-可见分光光度计(UV-Vis)对各试样进行检测,所得紫外光透射光谱图如图 3 所示。此外,为进一步量化试样的紫外屏蔽率,利用式(1)~(2)求解试样在紫外光加速老化实验辐照波段( $290\sim 400\text{ nm}$ )的透射比算术平均值。

$$T(UV)_i = \frac{1}{m} \sum_{\lambda=290}^{400} T_i(\lambda) \quad (1)$$

$$A(UV) = 1 - T(UV) \quad (2)$$

式(1)~(2)中: $m$ 为  $290\sim 400\text{ nm}$  波段间的测定次数; $T_i(\lambda)$ 为试样  $i$  在波长  $\lambda$  时的光谱透射比; $T(UV)$  为紫外光透射比; $A(UV)$  为紫外光屏蔽率。

根据式(1)~(2),可得各填充量纳米 ZnO-RTV 复合材料的紫外光屏蔽率变化规律,如图 4 所示。

从图 4 可以看出,纯 RTV 的紫外光屏蔽率仅为  $25.22\%$ ,随着纳米 ZnO 填充量的增大,试样的紫外

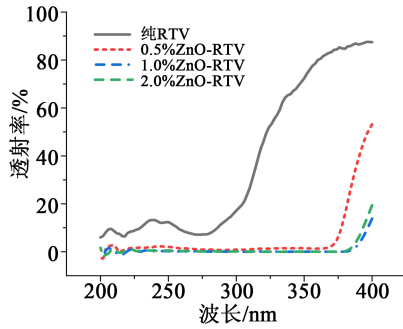


图3 纳米 ZnO-RTV 复合材料的 UV-Vis 透射光谱

Fig.3 UV-Vis transmission spectra of nano ZnO-RTV composite

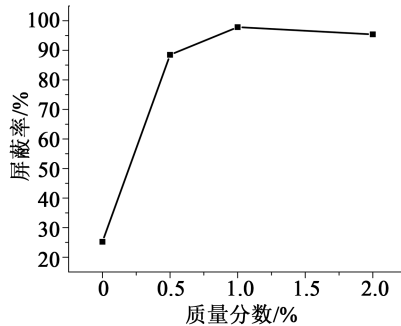


图4 不同质量分数的纳米 ZnO-RTV 复合材料的紫外光屏蔽率

Fig.4 The UV shielding rate of nano ZnO-RTV composite with different mass fractions

光屏蔽率迅速提高,并在质量分数为1.0%时,试样的屏蔽率达到最大值,即97.85%,随后又出现下降趋势。可见,纳米 ZnO 的加入能显著提升 RTV 对紫外光的屏蔽效率,提升幅度高达72.63%。分析认为,纳米 ZnO-RTV 之所以能表现出显著的紫外屏蔽性能,主要是因为纳米 ZnO 对紫外光具有强吸收、易折射和散射作用。一方面,纳米 ZnO 作为宽带隙半导体材料,在室温下的带隙宽度约为3.37 eV,激子束缚能高达60 meV,与之对应的自由激子的响应吸收带始于387 nm,有利于吸收紫外光<sup>[19]</sup>。另一方面,纳米 ZnO 粒径极小且具有优良的界面反射性能。入射光照射到纳米 ZnO 时,在纳米 ZnO-RTV 基体的界面会不断产生漫反射现象<sup>[20]</sup>。此外,纳米 ZnO 尺寸小于紫外光波长,因此紫外光绕过粒子朝各个方向发生散射,进一步削弱了入射紫外光强度。然而当纳米 ZnO 的质量分数达到2.0%时,纳米 ZnO-RTV 的紫外光屏蔽率不升反降,这可能是由于纳米 ZnO 团聚成微米颗粒而无法有效吸收或散射紫外光,这一点与上述 SEM 测试结果相一致。

### 2.4 复合材料的电气强度

利用纳米改性技术对 RTV 填充纳米 ZnO 以增强 RTV 紫外屏蔽性能的同时,也需要探究纳米 ZnO 对 RTV 电气强度的影响,以确保纳米 ZnO-RTV 复合材料适用于电力系统。因此,对试样进行电气强度测试,并结合威布尔统计<sup>[21-23]</sup>(3)~(4)对电气强度数据进行拟合分析,得到如图5所示的电气强度威布尔分布图。

$$F(U; \alpha, \beta) = 1 - \exp\left\{-\left(\frac{U}{\alpha}\right)^\beta\right\} \quad (3)$$

式(3)中:  $U$  为试样的电气强度;  $\alpha, \beta$  分别为威布尔分布曲线的尺度参数和形状参数。

$$F(i, n) = \frac{i - 0.44}{n + 0.25} \times 100\% \quad (4)$$

式(4)中:  $i$  为试样的测试序号;  $n$  为试样测试次数。

根据威布尔统计分布,常以  $F(t)=63.2\%$  作为试样的电气强度,具体数据如表2所示。

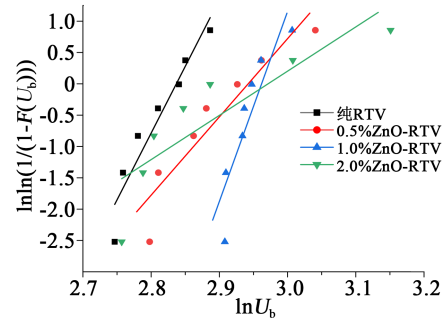


图5 纳米 ZnO-RTV 复合材料的电气强度威布尔统计分布

Fig.5 The Weibull statistical distribution of electric strength of nano ZnO-RTV composite

表2 纳米 ZnO-RTV 复合材料的电气强度

Tab.2 The electric strength of nano ZnO-RTV composite

质量分数/%	电气强度/(kV/mm)
0	17.06
0.5	18.96
1.0	19.33
2.0	19.52

由表2可以看出,纯 RTV 的电气强度为17.06 kV/mm,纳米 ZnO-RTV 的电气强度随纳米 ZnO 填充量的增加而逐步增大,且在质量分数为2.0%时,达到最大值,即19.52 kV/mm。分析认为,可能是纳米 ZnO 作为 RTV 预聚体固化过程中的促进剂<sup>[24]</sup>,使得纳米 ZnO-RTV 复合材料形成更为致密的交联体

系,而且纳米 ZnO 在 RTV 中分散较为均匀,因此,复合材料中的电子需要克服更高的势垒才能发生跃迁,其载流子定向迁移活动受到约束,进而表现为更大的电气强度。由此可见,适量的纳米 ZnO 填充,可以增大 RTV 的电气强度。

### 3 老化实验结果与分析

#### 3.1 老化试样的 FTIR 分析

为研究紫外老化对纳米 ZnO-RTV 复合材料表层化学结构的影响,采用 FTIR 对老化前后纳米 ZnO-RTV 复合材料表层的重要特征官能团进行表征分析。图 6~7 为各老化试样的全波段 FTIR 光谱,因为各曲线波形较为相似而难以直观比较,所以将老化后 RTV 的特征官能团图单独放大进行对比分析,其中 RTV 特征吸收峰及其对应基团如表 3 所示。

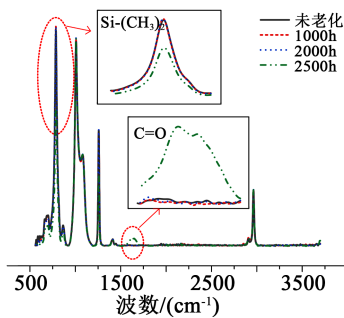


图 6 不同老化时间下纯 RTV 的 FTIR 光谱图

Fig.6 FTIR spectra of pure RTV under different ageing time

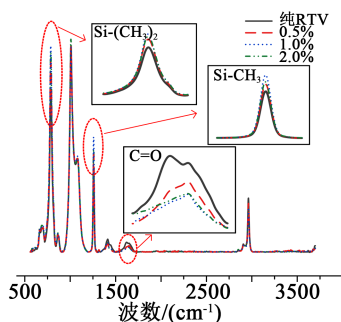


图 7 纳米 ZnO-RTV 复合材料老化 2 500 h 后的 FTIR 光谱图

Fig.7 FTIR spectra of nano ZnO-RTV composite after ageing for 2 500 h

在图 6 的部分基团放大光谱图中,可知纯 RTV 在老化 0~2 000 h 过程中,所有特征官能团均未发生明显变化。然而,在老化 2 500 h 后,纯 RTV 的 Si-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 吸收峰强度明显变弱。此外,与其他老化阶

表 3 RTV 特征吸收峰及对应基团

Tab.3 The characteristic absorption peak and corresponding group of RTV

吸收峰波数/(cm <sup>-1</sup> )	基团
717~846	Si-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
1 200~1 300	Si-CH <sub>3</sub>
916~1 212	Si-O-Si
1 563~1 707	C=O

段不同的是,老化 2 500 h 的纯 RTV 试样红外光谱图出现 C=O 吸收峰,这反映了氧气参与到 RTV 老化过程中,与紫外光辐射引发生成的 RTV 碳链自由基发生氧化反应。单从分子链上的官能团变化情况来看,纯 RTV 在 2 500 h 时的紫外老化效应最为明显。

从图 7 可以看出,经过 2 500 h 紫外老化后,不同质量分数的纳米 ZnO-RTV 复合材料表层的红外特征吸收峰强度有所差异。其中, Si-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 和 Si-CH<sub>3</sub> 吸收峰强度随着纳米 ZnO 填充量的增大而增强,且在质量分数为 1.0% 时,吸收率最强。分析认为,虽然紫外光能使 Si-C 键发生断裂,但纳米 ZnO 吸收了大部分紫外光,一定程度上避免紫外光直接辐照 RTV,从而抑制了侧甲基 Si-C 的脱落。此外,老化 2 500 h 后,不同质量分数的纳米 ZnO-RTV 复合材料的 Si-O-Si 特征吸收峰强度几乎相同,分析认为紫外光加速老化实验的紫外光主波峰(340 nm)能量为 352 kJ/mol,低于 RTV 中 Si-O 的平均键能(447 kJ/mol),导致紫外光无法切断 RTV 主链的 Si-O。与此同时,对比 4 种试样在 2 500 h 紫外老化后的 C=O 变化情况,发现随着纳米 ZnO 填充量增大,试样的 C=O 峰强度呈现减弱趋势,这说明纳米 ZnO 可有效地抑制 RTV 碳链自由基的产生,进而削弱 RTV 的光氧化效应。

综上所述,RTV 在紫外老化过程中,不仅会发生侧甲基 Si-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、Si-CH<sub>3</sub> 脱落现象,还会因氧化反应产生 C=O,而纳米 ZnO 的添加能明显抑制上述的紫外老化效应,使纳米 ZnO-RTV 复合材料表现出优异的抗紫外性能。

#### 3.2 老化试样的 SEM 分析

利用 SEM 对不同质量分数的纳米 ZnO-RTV 复合材料表层微观形貌进行检测,以探究紫外老化对各组试样表层微观形貌的影响,并验证纳米 ZnO 对 RTV 表面紫外老化效应的削弱作用。

在 0~2 500 h 紫外老化条件下,纯 RTV 表层微观形貌图如图 8 所示。从图 8 可以看出,未老化的 RTV 表面较为平整光滑,但存在少许微米级别的团状物,可能是在 RTV 制备过程中,附着在试样表面的灰尘。紫外老化 1 000 h 后,纯 RTV 试样表面开始出现少许凸起的片状硅橡胶,但该现象不是特别明显。当紫外老化时间达 2 000 h 时,试样表面不仅出现块状硅橡胶脱落,还有蜷缩的条状硅橡胶,表明 RTV 紫外老化效应更为明显。直至老化时间达到 2 500 h 时,试样表面裸露着更多细碎的块状物。分析认为,长时间的紫外光辐射是造成 RTV 试样表层脱落老化现象的根本原因,这与 FTIR 表征中 RTV 侧甲基的断键与脱落解释相符。

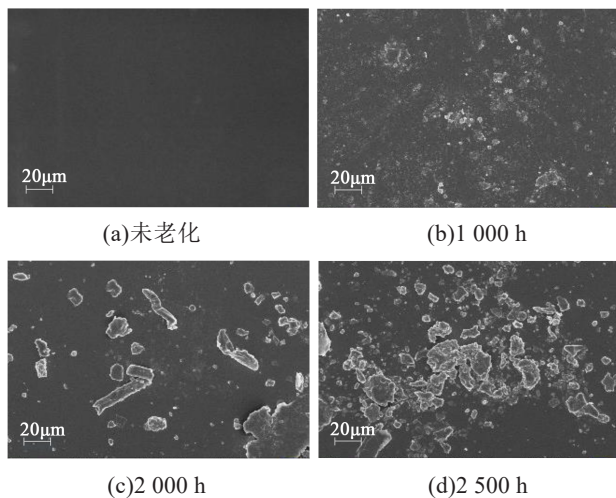


图 8 纯 RTV 在不同老化时间下的 SEM 图  
Fig.8 SEM images of pure RTV under different ageing time

老化 2 500 h 后,不同质量分数的纳米 ZnO-RTV 复合材料表层微观形貌如图 9 所示。从图 9 可以看出,与纯 RTV 试样表面形貌不同的是,质量分数为 0.5% 的纳米 ZnO-RTV 试样表面块状脱落物有所减少,并出现少许裸露的纳米颗粒。当纳米 ZnO 的质量分数增大至 1.0% 和 2.0% 时,试样微观表面的块状物与球状纳米颗粒均逐渐减少。总体上看,在 2 500 h 老化时间下,随着纳米 ZnO 填充量的增大,RTV 表面微观形貌的老化效应逐渐减弱,这与 3.1 节 FTIR 测试中,纳米 ZnO-RTV 复合材料的 Si-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 和 C=O 含量的变化规律相印证。

### 3.3 老化试样的表面静态接触角分析

为研究紫外老化对不同质量分数的纳米 ZnO-RTV 复合材料表面憎水性的影响,对各组试样进行

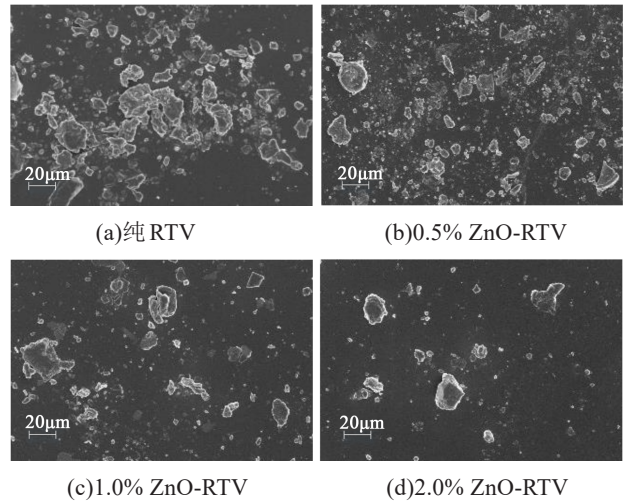


图 9 不同质量分数的纳米 ZnO-RTV 复合材料老化 2 500 h 后的 SEM 图

Fig.9 SEM images of nano ZnO-RTV composite with different mass fraction after ageing for 2 500 h

表面静态接触角测试,结果如图 10 所示。

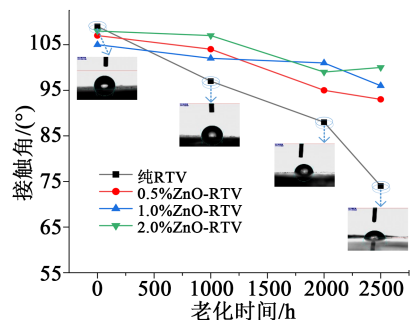


图 10 纳米 ZnO-RTV 复合材料在不同老化时间的表面静态接触角

Fig.10 Surface static contact angle of nano ZnO-RTV composite with different ageing time

从图 10 可知,未老化的纳米 ZnO-RTV 复合材料表面憎水性优良,其静态接触角均在 107° 左右;经紫外老化后,各组试样表面静态接触角均有不同程度的下降。其中,纯 RTV 下降趋势最为明显,紫外老化 2 500 h 后,其静态接触角减小至 74°,比初始状态的静态接触角小了 30%;紫外老化 2 500 h 后,各组纳米 ZnO-RTV 复合材料试样的静态接触角分别为 93°、96°、100°,仍保持较为良好的憎水性。总体而言,紫外老化后,纯 RTV 憎水性的丧失程度远大于纳米 ZnO-RTV 复合材料。

分析认为,RTV 分子链上的侧甲基 Si-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 作为强极性基团,对主链具有屏蔽作用,赋予了 RTV 优异的憎水性能。然而 Si-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 中的 C-H 键能较

小,长时间紫外辐射导致C-H键容易发生断裂生成 $\text{CH}_2\cdot$ 等自由基,并进一步与氧气反应产生C=O等亲水基团,导致其对主链的屏蔽效应逐渐丧失,进而宏观表现为RTV静态接触角大幅减小,憎水性能显著削弱,这与3.1节FTIR分析中纯RTV的侧甲基 $\text{Si}-(\text{CH}_3)_2$ 和C=O特征基团含量的变化规律相佐证。此外,紫外老化2 500 h后,各组纳米ZnO-RTV复合材料的表面静态接触角均远高于纯RTV,与3.2节SEM测试结果相吻合,这是因为纳米ZnO作为紫外光屏蔽剂,能够吸收或散射部分紫外光,这不仅削弱了紫外光直接辐射对RTV侧甲基的破坏,还抑制了亲水基团C=O的生成。

### 3.4 老化试样的热性能

采用热重分析法对不同质量分数的纳米ZnO-RTV复合材料的热降解性能进行检测分析,以研究紫外老化对各组试样热稳定性的影响。其中, $T_{\text{initial}}$ 为初始裂解温度(即10%质量损失对应的温度), $T_{\text{max}}$ 为最大降解速率时的温度, $M\%$ 为热重测试后试样的残留率。

0~2 500 h紫外老化过程中,纯RTV的热失重(TGA)曲线与微分热重(DTG)曲线如图11所示,表4为对应的数据。

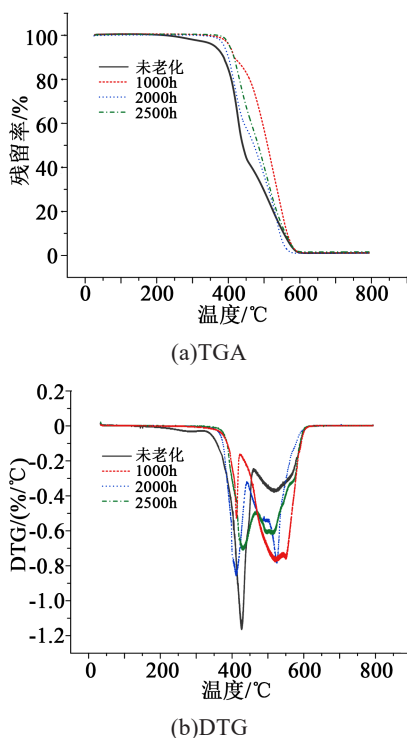


图11 纯RTV在不同老化时间下的TGA及DTG曲线  
Fig.11 TGA and DTG curves of pure RTV under different ageing time

表4 纯RTV在不同老化时间下的热性能

Tab.4 Thermal properties of pure RTV under different ageing time

老化时间/h	$T_{\text{max}}/^\circ\text{C}$		
	第1阶段	第2阶段	第3阶段
0	423.15	521.37	—
1 000	411.13	517.61	558.27
2 000	408.02	487.92	535.68
2 500	420.46	491.16	540.31

由图11和表4可知,未老化的纯RTV试样热降解过程可分为两个阶段,第1阶段(300~430 $^\circ\text{C}$ )主要是交联副产物和残余催化剂的裂解释放,并在相应DTG曲线中出现一个小驼峰(423.15 $^\circ\text{C}$ ),随后第2阶段在521.37 $^\circ\text{C}$ 出现最大降解速率,对应的降解物是RTV分子链。与未老化RTV试样热失重特性不同,紫外老化后RTV试样的热降解过程可分为3个阶段,分析认为长时间紫外光辐射作用,能使RTV制备过程中所残余的副产物几乎完全分解,因此第1阶段对应RTV紫外老化产生的小分子链段的热分解,第2阶段和第3阶段对应RTV长链自由基交联产物的分解释放。此外,随着老化时间的延长,3个阶段的 $T_{\text{max}}$ 均有所下降,但老化2 500 h试样的 $T_{\text{max}}$ 略微上升,这可能是因为2 500 h紫外辐射会使小分子自由基进一步聚合成较大分子量的硅氧烷。

经2 500 h紫外老化后,不同质量分数的纳米ZnO-RTV复合材料的TGA与DTG曲线如图12所示,表5为相应的数据。从表5可知,与纯RTV热失重特性不同的是,纳米ZnO-RTV复合材料的热降解过程只有两个阶段,且对应的 $T_{\text{max}}$ 随着纳米ZnO填充量的增大而升高,这说明纳米ZnO-RTV复合材料因紫外老化生成的小分子链段含量较低,因此其老化程度弱于纯RTV。此外,纳米ZnO-RTV复合材料的 $T_{\text{initial}}$ 、 $M\%$ 均比纯RTV高,且随着纳米ZnO填充量的增大而有所升高,这是因为纳米ZnO具备屏蔽紫外光的作用,从而抑制紫外光辐射对RTV分子链的切断,削弱纳米ZnO-RTV复合材料的紫外老化效应。

综上所述,紫外老化会破坏RTV的热稳定性,且随着老化时间的延长,RTV的 $T_{\text{max}}$ 下降;但纳米ZnO的添加提高了RTV的热稳定性,且同在2 500 h紫外老化时间下,RTV的 $T_{\text{initial}}$ 、 $T_{\text{max}}$ 以及 $M\%$

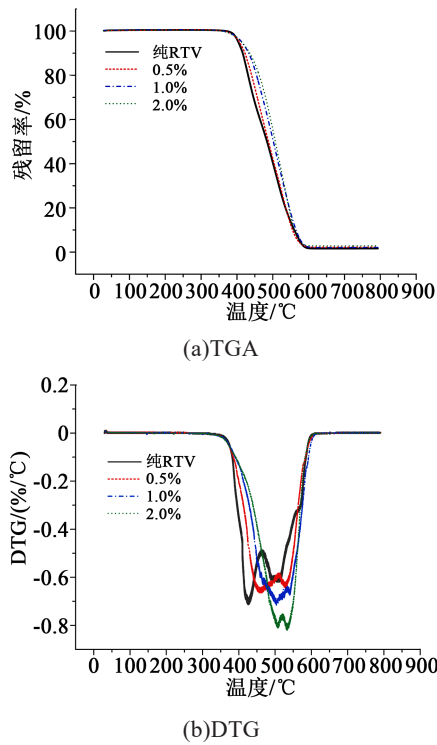


图 12 不同质量分数的纳米 ZnO-RTV 复合材料老化 2 500 h 后 TGA 及 DTG 曲线

Fig.12 TGA and DTG curves of nano ZnO-RTV composite with different mass fraction after ageing for 2 500 h

表 5 不同质量分数的纳米 ZnO-RTV 复合材料老化 2 500 h 后的热性能

Tab.5 Thermal properties of nano ZnO-RTV composite with different mass fraction after ageing for 2 500 h

质量分数/%	$T_{initial}/^{\circ}\text{C}$	$T_{max}/^{\circ}\text{C}$			$M\%$
		第 1 阶段	第 2 阶段	第 3 阶段	
0	415.91	420.46	491.16	540.31	1.618
0.5	422.20	461.00	536.26	—	2.182
1.0	432.47	485.33	548.65	—	2.052
2.0	435.69	495.57	542.60	—	2.802

随纳米 ZnO 填充量的增大而明显提升,可见纳米 ZnO-RTV 复合材料具有良好的抗紫外性能。

### 3.5 纳米 ZnO-RTV 复合材料的紫外老化机理探讨

RTV 的主要成分是聚二甲基硅氧烷(PDMS),其分子结构如图 13 所示,相对应的化学键能如表 6 所示。在紫外光加速老化实验后,RTV 发生了不同程度的光氧老化,其根本原因是紫外线能量大于许多化学键能而切断 PDMS 的化学键,产生不同类型

的自由基,并在氧气的作用下,发生进一步的自由基反应而生成新的化学态物质,具体老化反应式如图 14 所示。

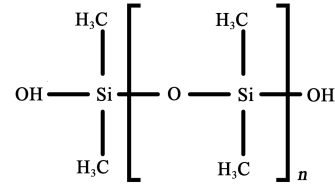


图 13 聚二甲基硅氧烷分子结构

Fig.13 The molecular structure of polydimethylsiloxane

表 6 聚二甲基硅氧烷化学键能

Tab.6 The chemical bond energy of polydimethylsiloxane

化学键	键能/(kJ/mol)
Si-O	447
O-H	463
C-H	413
Si-C	318

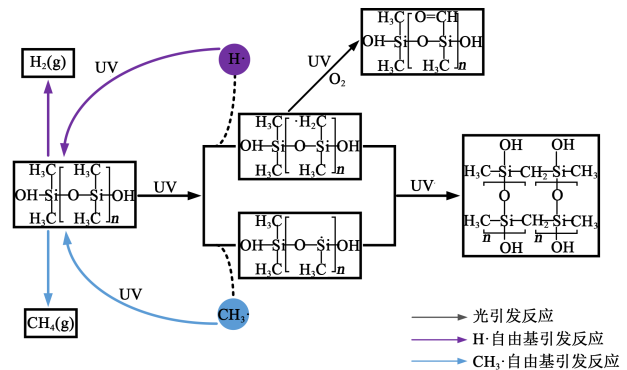


图 14 RTV 老化机理

Fig.14 The ageing mechanism of RTV

320~400 nm 紫外线的光子能量为 380~299 kJ/mol(波长越短,光子能量越大),且照射光主波峰 340 nm 光子能量为 352 kJ/mol,根据表 6 可知,紫外老化实验的辐射波段能量与 Si-C、C-H 和 O-H 的键能相近,因此长时间的紫外辐照可以切断 PDMS 分子链上的 Si-C 和 C-H。

图 14 的光引发反应中,紫外光会引发 RTV 主链的自由基反应。随着自由基反应的触发,上述化学键逐渐减弱甚至断裂,PDMS 分子链发生部分裂解,生成活泼自由基团~Si-CH<sub>2</sub>·、~Si·、H·和 CH<sub>3</sub>·,这在侧甲基 Si-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、Si-CH<sub>3</sub> 红外特征吸收峰强度明显减弱的结论中得到验证。此外,在 CH<sub>3</sub>· 夺取 PD-

MS 侧甲基的氢原子生成  $\sim\text{Si}-\text{CH}_2\cdot$  时,还会产生硅氧烷小分子链段和  $\text{CH}_4$  气体,导致 RTV 微观形貌发生变化,如试样表面出现诸多块状脱落物,这一点在 3.2 节 SEM 分析中得到充分证明。

图 14 反映了自由基引发的一系列反应。自由基反应初始阶段积累的长链自由基首先发生交联反应,该反应生成的  $\sim\text{Si}-\text{CH}_2-\text{Si}\sim$  低分子量聚合物不仅拓宽了 RTV 的分子量分布,还降低了 RTV 主链的平均分子量,最终导致 RTV 热稳定性下降,这与 3.4 节热稳定性能分析结论相一致。此外,  $\sim\text{Si}-\text{CH}_2\cdot$  在紫外辐照条件下与氧气继续发生光氧化反应,生成  $\text{C}=\text{O}$  亲水基团,微观表现为 RTV 表层红外特征吸收峰  $\text{C}=\text{O}$  显著增强,宏观表现为 RTV 表面接触角明显下降,这已在 3.1 节 FTIR 和 3.3 节静态接触角分析中得到相应证明。

图 15 为纳米 ZnO-RTV 复合材料抗紫外辐射机理示意图。如图 15 所示,纳米 ZnO 能够吸收紫外光并以热量形式发散,减少了紫外光对 RTV 主链的直接辐射,从而抑制了图 14 中的自由基反应。与此同时,纳米 ZnO 还能清除 RTV 主链自由基反应产生的光反应自由基,抑制主链的进一步光反应。因此,纳米 ZnO 的填充能够显著增强 RTV 的抗紫外性能。

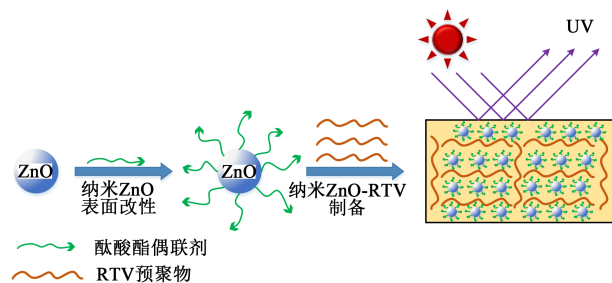


图 15 纳米 ZnO-RTV 复合材料抗紫外辐射机理

Fig.15 The anti-UV mechanism of nano ZnO-RTV composite

## 4 结论

针对电力设备中 RTV 涂料抗紫外性能差的问题,本文利用钛酸酯偶联剂对纳米 ZnO 进行表面改性,成功制备纳米 ZnO-RTV 复合材料,并进行了紫外光加速老化实验,从试样的红外特征吸收峰、表面微观形貌、表面静态接触角以及热稳定性方面,研究了纳米 ZnO 对 RTV 性能的影响,主要有以下结论:

(1) 纳米 ZnO 能有效改善 RTV 的紫外光屏蔽性能,质量分数为 1.0% 的纳米 ZnO-RTV 复合材料的

紫外光屏蔽率的提升幅度高达 72.63%;复合材料的紫外光屏蔽率随纳米 ZnO 填充量的增加先升高后下降;而且掺杂适量的纳米 ZnO 有助于提高 RTV 的电气强度。

(2) 长时间紫外老化后,RTV 的疏水基团  $\text{Si}-(\text{CH}_3)_2$ 、 $\text{Si}-\text{CH}_3$  不仅会发生断裂,还会进一步氧化成亲水基团  $\text{C}=\text{O}$ ,这导致 RTV 表层脱落块状物,最终宏观表现为 RTV 憎水性显著下降;而纳米 ZnO 的添加能明显削弱纳米 ZnO-RTV 复合材料的老化特征吸收峰强度,抑制 RTV 表层老化脱落,并使纳米 ZnO-RTV 复合材料的表面静态接触角仍保持在  $90^\circ$  以上。

(3) 紫外老化后,纳米 ZnO-RTV 复合材料的热稳定性明显优于纯 RTV,且复合材料的初始裂解温度、最大裂解速度时温度以及残留率随着纳米 ZnO 填充量的增大而升高。

## 参考文献:

- [1] YOSHIMURA N, KUMAGAI S, NISHIMURA S. Electrical and environmental aging of silicone rubber use in outdoor insulation [J]. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 1999,6(5):632-650.
- [2] 关志成,于素竹,贾志东,等. RTV 硅橡胶涂层耐污闪性能及憎水迁移特性[J]. 高电压技术,1993,19(4):28-32.
- [3] 曾凡辉,姜其斌,陈红梅,等. 双组分室温硫化硅橡胶防污闪涂层的研制[J]. 绝缘材料,2005,38(4):10-13.
- [4] 梁曦东,高岩峰,王家福,等. 中国硅橡胶复合绝缘子快速发展历程[J]. 高电压技术,2016,42(9):2888-2896.
- [5] 王天,卢明,景冬冬,等. RTV 防污闪涂层老化分析方法[J]. 绝缘材料,2014,47(1):26-30.
- [6] 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.
- [7] 石倩. 不同湿度条件下 HTV 硅橡胶材料的紫外老化特性研究[D]. 保定:华北电力大学,2014.
- [8] SOCI C, ZHANG A, XIANG B, et al. ZnO nanowire UV photo-detectors with high internal gain. [J]. Nano Letters, 2007, 7(4): 1003-1009.
- [9] XIONG M N, GU G X, YOU B, et al. Preparation and characterization of poly (styrene butylacrylate) latex/nano-ZnO nanocomposites[J]. Journal of Applied Polymer Science,2010,90(7):1923-1931.
- [10] BECHERI A, DÜRR M, NOSTRO P L, et al. Synthesis and characterization of zinc oxide nanoparticles: Application to textiles as UV-absorbers[J]. Journal of Nanoparticle Research,2008, 10(4):679-689.
- [11] TANG E J, CHENG G X, PANG X S, et al. Synthesis of nano-ZnO/poly (methyl methacrylate) composite microspheres through emulsion polymerization and its UV-shielding property[J]. Col-

- loid and Polymer Science,2006,284(4):422-428.
- [12] 王久亮,刘宽,秦秀娟,等. 纳米氧化锌的应用研究展望[J]. 哈尔滨工业大学学报,2004,36(2):226-230.
- [13] 陈忠伟,余爱萍,罗美芳,等. 抗紫外纳米 ZnO 粉体的表面改性与脂肪酸改性机理探讨[J]. 化学世界,2002,43(5):3-5.
- [14] 陈国新,赵石林. 纳米紫外屏蔽透明涂料[J]. 化工新型材料,2003,31(1):3-4.
- [15] XU B, ZHONG M Q, SUN L, et al. UV ageing resistance and crystallization of PP/nano-TiO<sub>2</sub> or nano-ZnO composites[J]. Polymer Materials Science & Engineering,2007,23(1):137-140.
- [16] ZHANG C H, HUANG Y D, YUAN W J, et al. UV aging resistance properties of PBO fiber coated with nano-ZnO hybrid sizing[J]. Journal of Applied Polymer Science,2015,120(4):2468-2476.
- [17] CUI C W, YANG C, BAO J, et al. Monodispersed ZnO nanoparticle-poly (methyl methacrylate) composites with visible transparency for ultraviolet shielding applications[J]. ACS Applied Nano Materials,2020,3(9):9026-9034.
- [18] FEDOR G R. 自然老化试验和荧光紫外曝晒试验的对比: UVA-340 灯管曝晒试验结果[J]. 上海涂料,2018,56(6):43-49.
- [19] PARK W I, JUN Y H, JUNG S W, et al. Excitonic emissions observed in ZnO single crystal nanorods[J]. Applied Physics Letters,2003,82(6):964-966.
- [20] 徐航天,屈庆. 无机纳米抗紫外涂料的研究进展[J]. 现代涂料与涂装,2014,17(2):16-21.
- [21] PELISSOU S, BENCA P, GROSS L H. Electrical properties of metallocene polyethylene[C]//Proceedings of the 2004 IEEE International Conference on Solid Dielectrics. Toulouse, France: IEEE,2004.
- [22] KAUERAUF T, DEGRAEVE R, CARTIER E, et al. Low Weibull slope of breakdown distributions in high-k layers[J]. IEEE Electron Device Letters,2002,23(4):215-217.
- [23] MONTANARI G C, MAZZANTI, MACCIARI M, et al. In search of convenient techniques for reducing bias in the estimation of Weibull parameters for uncensored tests[J]. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation,1997,4(3):306-313.
- [24] QIN X, XU H S, ZHANG G G, et al. Enhancing the performance of rubber with nano ZnO as activators[J]. ACS Applied Materials & Interfaces,2020,12(42):48007-48015.