

AC/ATH体系对绝缘子用硅橡胶复合材料性能的影响

孙晟杰^a, 赵梦娜^a, 陈风青^b, 武美霞^a, 王金合^{a,b}

(上海大学 a. 理学院 纳米科学与技术研究中心; b. 材料科学与工程学院, 上海 200444)

摘要: 使用偶氮二甲酰胺与氢氧化铝复合, 探究两者搭配使用对硅橡胶复合材料耐漏电起痕性能、力学性能及疏水性的影响。通过扫描电子显微镜、接触角测试等表征手段, 讨论了二者协同提升复合材料耐漏电起痕性能的可能原因。结果表明: 当单纯填充氢氧化铝时, 其填充量须达到100份, 硅橡胶复合材料的耐漏电起痕性能才能达1A4.5级, 而使用3份偶氮二甲酰胺与80份氢氧化铝复合填充时, 借助偶氮二甲酰胺分解产生的大量氮气、一氧化碳等气体的灭弧与气相阻燃作用, 硅橡胶复合材料的耐漏电起痕性能即可达到1A4.5级, 且较单纯填充氢氧化铝的硅橡胶复合材料具有更好的拉伸强度和疏水性, 该体系有望应用于复合材料绝缘子领域。

关键词: 耐漏电起痕性能; 偶氮二甲酰胺; 复合材料绝缘子

中图分类号: TM215 **DOI:**10.16790/j.cnki.1009-9239.im.2023.01.003

Effects of AC/ATH system on properties of silicone rubber composites for insulators

SUN Shengjie^a, ZHAO Mengna^a, CHEN Fengqing^b, WU Meixia^a, WANG Jinhe^{a,b}

(a. Nano-Science & Technology Research Center, College of Science; b. School of Materials Science and Engineering, Shanghai University, Shanghai 200444, China)

Abstract: The azodicarbonamide (AC) and aluminum hydroxide (ATH) were used to discuss the effect of their combination on the anti-tracking performance, mechanical properties, and hydrophobicity of silicone rubber composites. The possible reasons for AC and ATH synergistically improving the tracking resistance of the composites were discussed through scanning electron microscopy, contact angle, and other characterization methods. The results show that when the ATH is filled only, the filling amount must reach 100 phr, and the anti-tracking performance of silicone rubber composite can achieve grade 1A4.5. However, when the filling amount of AC and ATH are 3 phr and 80 phr respectively, with the help of the arc extinguishing and gas phase flame retardant effect of a large amount of nitrogen and carbon monoxide generated by the decomposition of AC, the anti-tracking performance of the silicone rubber composite also can achieve grade 1A4.5, and compared with the composite filled with pure ATH, it has better tensile strength and hydrophobicity, which is expected to be applied in the field of composite insulators.

Key words: anti-tracking performance; azodicarbonamide; composite insulator

0 引言

硅胶绝缘子具有耐臭氧、耐电晕特性, 且具有耐候性、电气绝缘性能、憎水性好等优点, 因此得到了广泛的应用^[1-3]。但是, 在运行过程中, 硅胶绝缘子表面可能会发生干带电弧放电, 即漏电起痕现象, 对材料产生破坏, 严重时会导致材料失效甚至危害设备安全。因此, 对硅橡胶复合材料耐漏电起痕性能的提升引发了研究者的广泛关注。

目前国内外广泛使用氢氧化铝(ATH)作为阻燃剂来提升硅橡胶复合材料的耐漏电起痕性能。干带电弧放电过程会使得硅橡胶复合材料的表面温度升高, 此时ATH受热分解, 吸收大量热量, 从而防

止硅橡胶复合材料表面过度积累热量而碳化。但是, 为达到较好的耐漏电起痕性能, 往往需填充大量的ATH, 这严重影响了材料的性能。因此近年来, 许多研究人员积极探索提升硅橡胶复合材料耐漏电起痕性能的新方法。L E SCHMIDT等^[4]通过添加磷酸盐或氨基阻燃剂, 并使用气相二氧化硅和15份三聚氰酸三聚氰胺替代100份ATH填料, 提高了硅橡胶的阻燃性和耐漏电起痕性能。DU B X等^[5]通过添加氮化硼纳米颗粒来提高试样的热导率, 以避免热量积聚, 从而限制放电区域的升温, 提高试样漏电起痕现象的引发阻力。N LOGANA-THAN等^[6]通过添加纳米级氧化铝来提高材料的热稳定性, 从而提高了材料的耐漏电起痕性能。

FANG W Z等^[7]合成多种含脲基硅氧烷并添加到硅橡胶中,通过其分解产生的氮化合物等气体和异氰酸化合物,产生灭弧和抑制硅橡胶分子链降解的作用。这些都能有效提升硅橡胶复合材料的耐漏电起痕性能,减少ATH用量,而目前暂无研究偶氮二甲酰胺(AC)与ATH配合使用以减少ATH用量对硅橡胶复合材料耐漏电起痕性能的影响。

AC稳定性好,具有自熄性且不会助燃,分解过程中会产生大量气体,广泛用于制备发泡材料。AC分解机理较为复杂,前人已有一定的研究及总结,如图1所示^[8-9]。

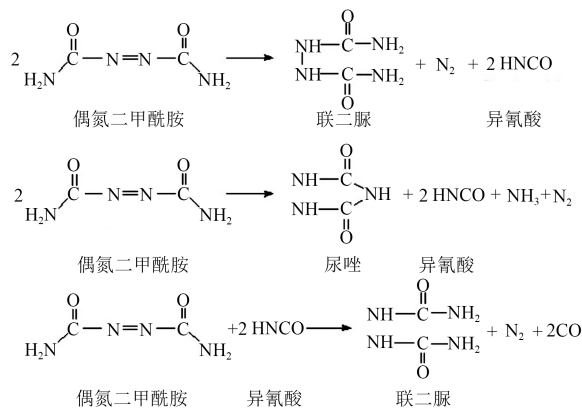


图1 AC分解机理

Fig.1 Decomposition mechanism of AC

关于AC产气气体组分比例也说法众多,普遍认为气相组成为大量氮气、适量一氧化碳及少量二氧化碳等气体^[10]。顾培基^[11]研究发现气体组分及相应体积分数如下: N_2 (约65%)、CO(约25%)、 CO_2 (约5%)、 NH_3 (约5%)。张婕等^[12]利用TG-MS等现代分析手段对AC分解机理进行了进一步研究,得出产气组分及体积分数如下: N_2+CO (74.1%)、HNCO(10.34%)、 NH_3 (10.16%)、 CO_2 (5.4%)。

可以发现,AC产生的气体中包含有可作为灭弧介质的气体与具有气相阻燃作用的气体。这些灭弧气体可用作气体绝缘介质,如绝缘开关设备和气体断路器中的灭弧介质等^[13-17]。因此,推测可以通过AC与ATH复配,实现减少ATH用量的同时保证硅橡胶材料的耐漏电起痕性能。

本研究将AC与ATH复合,探究两者搭配使用对硅橡胶复合材料耐漏电起痕性能、力学性能及疏水性的影响。通过扫描电子显微镜、接触角测试等表征手段,讨论二者协同提升硅橡胶复合材料耐漏电起痕性能的可能原因。

1 实验

1.1 主要原材料

甲基乙烯基硅橡胶(PMVS,平均分子量为

680 000 g/mol,乙烯基摩尔分数为0.16),东爵有机硅集团有限公司;气相白炭黑(SiO_2 ,比表面积为 $200 m^2/g$),美国卡博特公司;氢氧化铝(ATH,平均粒径为 $2 \mu m$),工业级,中铝山东有限公司;偶氮二甲酰胺(AC,平均粒径为 $10 \mu m$),工业级,上海盼得国际贸易有限公司;羟基硅油,工业级,山东万成化工有限公司;双二五硫化剂(DBPMH),天津阿克苏诺贝尔过氧化物有限公司。

1.2 试样制备

首先,将PMVS、 SiO_2 和羟基硅油在捏合机(NHZ-0.5型,江苏如皋锋光捏合机械有限公司)中充分混合3 h,再将ATH和AC添加到混合物中并在 $100^\circ C$ 下捏合1 h,然后,从捏合机中取出有机硅化合物并冷却至室温,再通过双辊开炼机(TY7007-B型,江苏天源试验设备有限公司)将DBPMH掺入胶料中。最后,使用平板硫化机(HZ-7014型,上海恒准仪器科技有限公司)在10 MPa和 $170^\circ C$ 下硫化胶料,保温保压15 min,获得AC/ATH/SiR试样。不同AC/ATH/SiR试样的PMVS、AC、ATH用量列于表1中,其他组分固定如下: SiO_2 30份、羟基硅油4份和DBPMH 1份。

表1 硅橡胶复合材料的配方组成

Tab.1 The formulation of silicone rubber composites

试样名称	PMVS添加量/份	AC添加量/份	ATH添加量/份
ATH ₇₀ /SiR	100	0	70
ATH ₈₀ /SiR	100	0	80
ATH ₉₀ /SiR	100	0	90
ATH ₁₀₀ /SiR	100	0	100
AC ₁ /ATH ₇₀ /SiR	100	1	70
AC ₃ /ATH ₇₀ /SiR	100	3	70
AC ₁ /ATH ₈₀ /SiR	100	1	80
AC ₃ /ATH ₈₀ /SiR	100	3	80

1.3 性能表征

使用斜板法测试AC/ATH/SiR试样的耐漏电起痕性能,通过高压漏电起痕测试仪(AST-LDQ-06型,上海埃提森仪器有限公司)基于GB/T 6553—2014^[18]使用恒定电痕化电压法测试,试验电压为4.5 kV。使用光学接触角测量仪(Attension-ThetaFlex型,瑞典百欧林公司)测量试样的接触角。采用扫描电子显微镜(SEM, JSM-7500F型,日本电子株式会社)观察试样的微观形貌。根据GB/T 528—2009和GB/T 529—2008^[19-20],采用冲片试验机将AC/ATH/SiR试样分别使用哑铃状试样裁刀与直角形试样裁刀裁切成标准测试试样,使用万能试验机(TY8000型,江苏天元测试仪器有限公司)测量试样的拉伸强度和撕裂强度。

2 结果与讨论

2.1 对硅橡胶复合材料耐漏电起痕性能的影响

图2为经过斜板法测试后硅橡胶复合材料试样的数码照片。从图2可以看出,仅ATH₁₀₀/SiR与AC₃/ATH₈₀/SiR试样通过了6 h 4.5 kV斜板法测试。

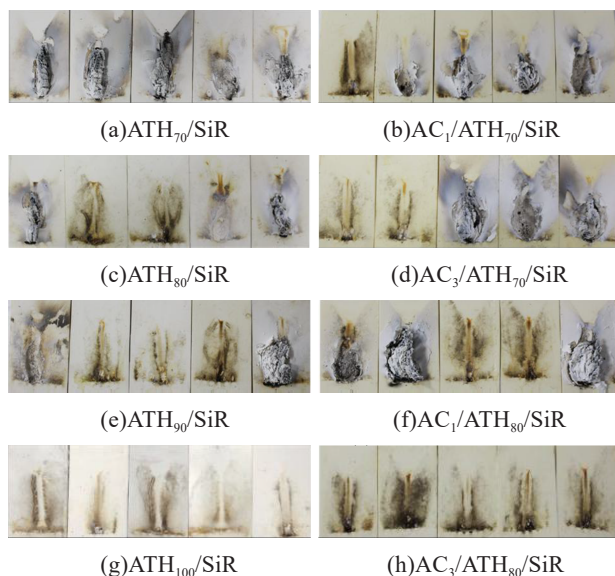


图2 斜板法测试后硅橡胶复合材料数码照片

Fig.2 Digital photos of silicone rubber composites after IP test

图3为斜板法测试后硅橡胶复合材料试样的扫描电镜图。从图3可以看出,ATH₇₀/SiR在电侵蚀路径下有大量裂纹,这主要是由ATH分解产生的水蒸气造成,表面侵蚀的残余物由大量的颗粒物组成;相比之下,AC₃/ATH₇₀/SiR在电侵蚀路径下有密集的泡孔,表面侵蚀的残余物也有大量的泡孔,且较为完整,这是由AC分解造成的。对比通过6 h 4.5 kV斜板法测试的ATH₁₀₀/SiR与AC₃/ATH₈₀/SiR试样可以发现,AC₃/ATH₈₀/SiR试样表面有由AC分解所产生的泡孔结构。

综上所述,AC与ATH复配能够提升硅橡胶的

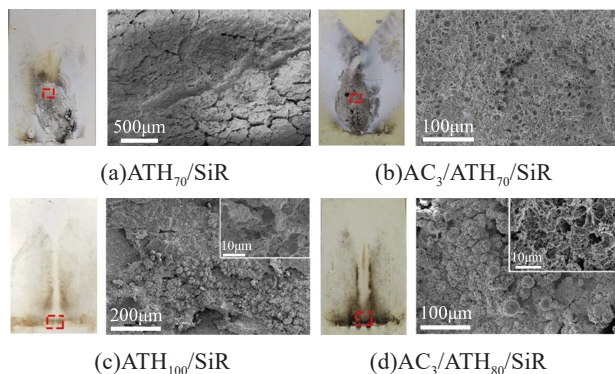


图3 斜板法测试后硅橡胶复合材料扫描电镜照片

Fig.3 SEM images of silicone rubber composites after IP test

耐漏电起痕性能,这可能由两方面原因导致:一方面由于AC分解,释放大量气体,能起到气相阻燃的作用^[21];另一方面,分解产生的气体等具有灭弧作用,可抑制漏电起痕过程中电弧的产生。

2.2 对硅橡胶复合材料力学性能的影响

AC与ATH复配对硅橡胶复合材料力学性能的影响如图4所示。从图4可以看出,随着ATH添加量的增加,硅橡胶复合材料试样的拉伸强度呈下降趋势,撕裂强度呈上升趋势。在ATH份数相同的情况下,添加1份和3份AC均能在一定程度上提高材料的拉伸强度。由上文可知,AC₃/ATH₈₀/SiR和ATH₁₀₀/SiR的耐漏电起痕性能均达到1A4.5级,其中AC₃/ATH₈₀/SiR材料的拉伸强度为3.83 MPa,撕裂强度为15.76 kN/m,与单独填充100份ATH的ATH₁₀₀/SiR试样相比,有着较好的拉伸强度。

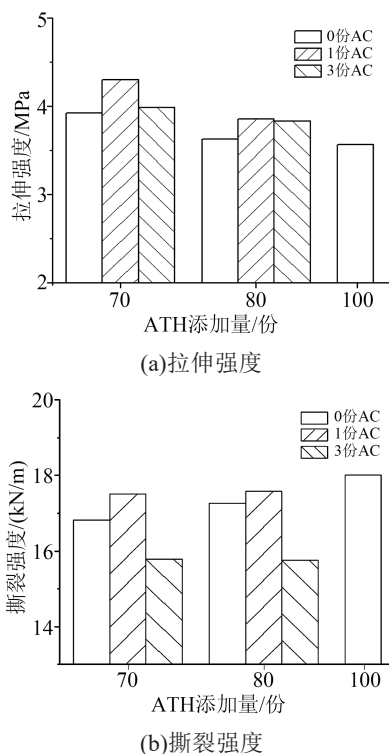


图4 AC与ATH复配对硅橡胶复合材料力学性能的影响

Fig.4 The effect of AC/ATH combination on the mechanical properties of silicone rubber composites

2.3 对硅橡胶复合材料疏水性影响

图5为硅橡胶复合材料试样的接触角测试结果。从图5可以看出,当ATH填充量超过70份时,硅橡胶复合材料的接触角随着ATH添加量的增加而减小。这是由于当添加大量ATH时,部分亲水性ATH会暴露在材料表面,使得材料接触角减小。同时可以发现,AC的添加对硅橡胶复合材料的疏水性影响不大。当AC的添加量为3份,ATH的添加量为80份时,接触角为120°,大于添加100份ATH

试样的接触角(103°),这得益于ATH添加量的减少。疏水性的提升使得污秽液体不易于在材料表面积累,有利于提升材料的耐漏电起痕性能。

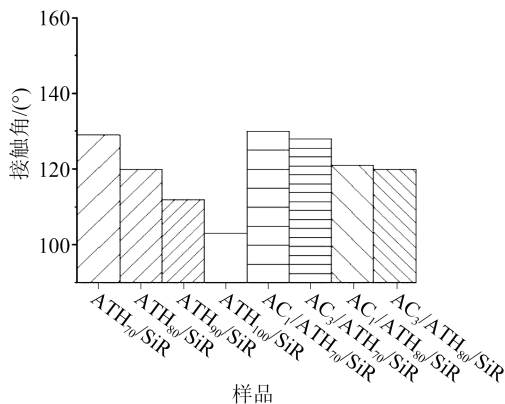


图5 硅橡胶复合材料试样接触角

Fig.5 Water contact angles of silicone rubber composites

2.4 AC/ATH的耐漏电起痕机理

图6为AC/ATH共同提升硅橡胶耐漏电起痕性能的可能机理。在初始阶段,干带电弧放电产生热量使得材料表面温度升高。当表面温度到达AC分解温度时,AC受热分解,一方面释放出阻燃及灭弧气体有效淬灭电弧,抑制材料表面电弧放电;另一方面其分解产生的热量能被硅橡胶基体内的ATH吸收。通过AC/ATH两者的协同作用,材料的耐漏电起痕性能有效提高。

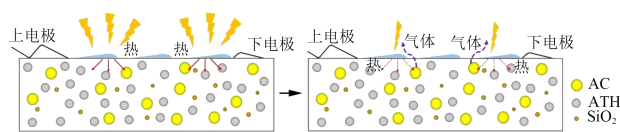


图6 AC/ATH提升硅橡胶耐漏电起痕性能的可能机理

Fig.6 Possible mechanism of AC/ATH improving anti-tracking performance of SiR

3 结论

适量的AC与ATH配合使用可以减少ATH填充量的同时,还能有效提升硅橡胶复合材料的耐漏电起痕性能,且制备的硅橡胶复合材料具有较好的力学性能和疏水性。当AC填充量为3份、ATH填充量为80份时,硅橡胶复合材料的耐漏电起痕性能达到1A4.5级。添加AC后,由于ATH用量的减少,硅橡胶复合材料的拉伸强度及疏水性得到提升,在硅橡胶绝缘子领域具有一定的应用潜力。

参考文献:

[1] 张秀敏,张晓东. 高压户外复合绝缘子外绝缘材料的研究与应用进展[J]. 绝缘材料,2006,39(1):46-51.
[2] 晏年平,房子祎,邓静伟,等. 在运硅橡胶复合绝缘子耐电弧性能变化研究[J]. 绝缘材料,2018,51(3):46-52.

[3] 陈奇. 高压复合绝缘子应用及老化状态研究综述[J]. 绝缘材料,2016,49(4):7-13,18.
[4] SCHMIDT L E, KORNMAN X, KRIVDA A, et al. Tracking and erosion resistance of high temperature vulcanizing ATH-free silicone rubber[J]. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation,2010,17(2):533-540.
[5] DU B X, XU H. Effects of thermal conductivity on DC resistance to erosion of silicone rubber/BN nanocomposites[J]. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation,2014,21(2):511-518.
[6] LOGANATHAN N, CHANDRASEKAR S. Analysis of surface tracking of micro and nano size alumina filled silicone rubber for high voltage AC transmission[J]. Journal of Electrical Engineering and Technology,2013,8(2):345-353.
[7] FANG W Z, ZENG X, LAI X, et al. Thermal degradation mechanism of addition-cure liquid silicone rubber with urea-containing silane[J]. Thermochemica Acta,2015,605:28-36.
[8] REED R. New blowing agents for foaming plastics[J]. British Plastics,1960,33(10):468-472.
[9] REYES-LABARTA J A, OLAYA M M, MARCILLA A. DSC study of transitions involved in thermal treatment of foamable mixtures of PE and EVA copolymer with azodicarbonamide[J]. Journal of Applied Polymer Science,2006,102(3):2015-2025.
[10] 陈立军,陈焕钦. 活性物质对AC发泡剂性能的影响研究及其活化机理[J]. 绝缘材料,2005,38(1):30-32.
[11] 顾培基. 偶氮二甲酰胺的生产现状、合成及用途[J]. 上海化工,1998(6):40-42.
[12] 张婕,史翎,张军营. 偶氮二甲酰胺热分解机理及氧化锌对其分解的影响[J]. 北京化工大学学报(自然科学版),2011,38(3):39-43.
[13] 吴振跃. 低压力N₂的绝缘特性研究[D]. 上海:上海交通大学,2015.
[14] 肖登明. 环保型绝缘气体发展前景[J]. 高电压技术,2016,42(4):1035-1046.
[15] 陆军,马飞. 非圆柱形电极下纯氮气绝缘性能试验研究[J]. 电气,2019(10):47-50,71.
[16] 张俊鹏,袁端磊,李美,等. 不同绝缘气体对内部故障电弧压力效应的影响[J]. 高压电器,2017,53(8):100-104.
[17] 雷玉成,李彩辉,郁雯霞,等. 氮氩气体保护TIG焊接电弧数值分析[J]. 焊接学报,2006(11):25-28,114.
[18] 全国电气绝缘材料与绝缘系统评定标准化技术委员会. 严酷环境条件下使用的电气绝缘材料评定耐电痕化和蚀损的试验方法:GB/T 6553—2014[S]. 北京:中国标准出版社,2014.
[19] 全国橡胶委橡胶物理和化学试验方法分技术委员会. 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]. 北京:中国标准出版社,2009.
[20] 全国橡胶委橡胶物理和化学试验方法分技术委员会. 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]. 北京:中国标准出版社,2008.
[21] 孙艺,姜润韬,金晶,等. 高分子材料阻燃与抑烟的分立设计思想[J]. 化工学报,2022,73(1):18-31.

收稿日期:2022-02-02 修回日期:2022-03-17

作者简介:孙晟杰(1996-),男(汉族),山东潍坊人,硕士生,研究方向为复合绝缘子用硅胶材料;通信作者:王金合(1982-),男(汉族),河北唐山人,副研究员,研究方向为功能高分子复合材料。