

基于飞行时间二次离子质谱的 硅橡胶老化机理分析

查方林¹, 万涛¹, 巢亚锋¹, 罗运柏², 吴俊杰¹

(1. 国网湖南省电力有限公司电力科学研究院, 湖南 长沙 410007;

2. 武汉大学 化学与分子科学学院, 湖北 武汉 430072)

摘要:针对南方地区湿热气候条件下复合绝缘子硅橡胶快速老化的问题,在实验室对硅橡胶进行了300、500、1 000 h的盐雾老化试验。采用飞行时间二次离子质谱检测了不同老化程度硅橡胶表面小分子基团的含量,结合憎水性测试与扫描电镜结果分析了硅橡胶的老化机理。结果表明:在硅橡胶表面检测到 Si^+ 、 C_2H_5^+ 、 SiCH_3^+ 、 SiC_3H_9^+ 、 H^- 、 CH^- 、 O^- 和 OH^- 等离子,硅橡胶的憎水性与烷基类小分子的含量正相关,盐雾的淋洗消耗了硅橡胶表面的烷基类小分子,导致憎水性下降。在盐雾气氛中,硅橡胶发生氧化与水解反应, Si-O 、 Si-C 键发生断裂生成 Si-OH ,羟基化使硅橡胶的三维网状结构坍塌,分子聚合度下降。老化反应产生的 H_2 、 CH_4 等气体在硅橡胶表面形成空隙,使硅橡胶表面粉化、龟裂。

关键词:复合绝缘子;硅橡胶;飞行时间二次离子质谱;盐雾老化;憎水性

中图分类号:TM215;TQ333.93 文献标志码:A 文章编号:1009-9239(2021)05-0072-06

DOI:10.16790/j.cnki.1009-9239.im.2021.05.011

Analysis on Ageing Mechanism of Silicone Rubber based on Time-of-flight Secondary Ion Mass Spectrometry

ZHA Fanglin¹, WAN Tao¹, CHAO Yafeng¹, LUO Yunbai², WU Junjie¹

(1. State Grid Hunan Electric Power Company Limited Research Institute, Changsha 410007, China;

2. College of Chemistry and Molecular Sciences, Wuhan University, Wuhan 430072, China)

Abstract: In order to study the ageing process of composite insulator silicone rubber in the hot and humid climate in the southern region, we conducted 300 h, 500 h, and 1 000 h salt spray ageing tests on silicone rubber in the laboratory. The concentration of small molecule groups on the surface of silicone rubber with different degrees was detected by time-of-flight secondary ion mass spectrometry (TOF-SIMS), and the ageing mechanism was analyzed combining the hydrophobicity and scanning electron microscope test results. The results show that Si^+ , C_2H_5^+ , SiCH_3^+ , SiC_3H_9^+ , H^- , CH^- , O^- , and OH^- were detected on the surface of silicone rubber. The hydrophobicity of silicone rubber is positively correlated with the content of small alkyl molecules. The content of small alkyl molecules on the surface of silicone rubber is consumed by drip washing of salt spray, which lead to the decrease of hydrophobicity. In the salt spray atmosphere, oxidation and hydrolysis reactions are reacted on the surface of silicone rubber, which results in the broken of Si-O and Si-C bonds, and Si-OH bonds are formed. The hydroxylation lead to the collapse of silicone rubber three-dimensional network structure and the decrease of polymerization degree. The gases such as H_2 and CH_4 , generated by the ageing reaction, would form voids on the surface of silicone rubber, which would cause powders and cracks on the surface of silicone rubber.

Key words: composite insulator; silicone rubber; time-of-flight secondary ion mass spectrometry (TOF-SIMS); salt spray ageing; hydrophobicity

收稿日期:2020-07-14 修回日期:2020-08-28

基金项目:国网湖南省电力有限公司科技项目(5216A5180015)

作者简介:查方林(1988-),男(汉族),江西九江人,高级工程师,主要从事复合绝缘子老化检测与评估的研究。

0 引言

绝缘子是实现架空输电线路与杆塔之间连接、支撑与绝缘的重要构件。其中,复合绝缘子因其优异的憎水性和防污闪能力,在特高压及重污秽地区输电线路被广泛应用^[1-3]。然而,随着运行年限的增长,复合绝缘子的伞裙、护套(成分为硅橡胶)逐渐发生老化,材料的各项性能逐年下降。近年来,硅橡胶的老化已成为考验架空线路输电的可靠性的问题之一^[4-6]。在南方地区,由于特殊的湿热气候,硅橡胶的老化问题尤其突出^[7-9]。根据湖南电网历年的抽检结果显示,运行6年的复合绝缘子,伞裙、护套出现粉化的比例超过50%,憎水性丧失的比例约35%。硅橡胶老化甚至还间接导致了复合绝缘子芯棒的断裂掉串,对电网安全运行产生了不利的影响。

分析硅橡胶的老化反应过程与机理是实现硅橡胶老化状态评估与寿命预测的前提。采用表面检测技术来检测硅橡胶老化过程中化学成分、分子结构的变迁是当前主要的研究方向。傅里叶红外光谱是目前硅橡胶老化研究采用最多的方法之一^[10-12],通过检测特征吸收峰峰面积能准确地评价硅橡胶中特定基团的含量变化。但红外光谱对样品的探测深度为微米级,硅橡胶老化初期,反应主要发生在材料表层的若干分子层厚度中。因此红外光谱检出的特征峰中,基体化学基团产生的背景会降低检测的精度,老化反应产生的含量较低的以及对红外光无特征吸收的反应产物不能被有效检出。

飞行时间二次离子质谱(TOF-SIMS)是目前最灵敏的表面分析方法之一。通过收集、分析被离子束轰击后从样品表面溅出的二次离子碎片,可对样品表面的微量成分进行定量分析^[13]。其样品探测深度为纳米级,能对材料最表层的单分子层进行精确检测。李红等^[14]利用TOF-SIMS准确分析了北京大气中气溶胶的化学成分。黄雁华等^[15]采用TOF-SIMS对航天污染物中的元素、化合物等成分进行了指纹识别。另外,TOF-SIMS还被广泛应用于矿物浮选、加工等领域^[15]。

针对湖南的湿热气候特征,本研究在盐雾气氛中对硅橡胶进行老化试验,采用TOF-SIMS分析硅橡胶表面的老化产物,结合扫描电镜(SEM)、憎水性测试等手段研究硅橡胶的老化机理。

1 试验与方法

1.1 复合绝缘子老化试验

试验样品:硅橡胶试验样品是由国内某厂家按其供货产品相同配方、工艺生产的方形试块,尺寸为100 mm×200 mm×5 mm。

盐雾老化试验:老化装置采用XDS-600型智能盐雾试验机,南京环科试验设备有限公司。试验条件参照IEC 62217-2012:NaCl浓度为55 g/L,喷雾量为1.5 mL/80 cm²/h,压力桶温度为47℃,试验室温度为35℃,盐水桶温度为35℃,循环模式为8 h喷雾+16 h干燥循环。

1.2 测试方法

飞行时间二次离子质谱分析(TOF-SIMS):TOF-SIMS的仪器示意图如图1所示^[16],离子源产生一次离子,经过一次离子光学系统加速后形成高速离子束,之后轰击样品表面。样品表面分子碎片受激发溅射,形成质荷比各不相同的二次离子,经过二次提取系统和离子飞行管道后进入质谱仪,最终形成各自的质谱峰。通过分析质谱峰的分子量和峰高即可对样品表面的成分进行精确的定量分析。

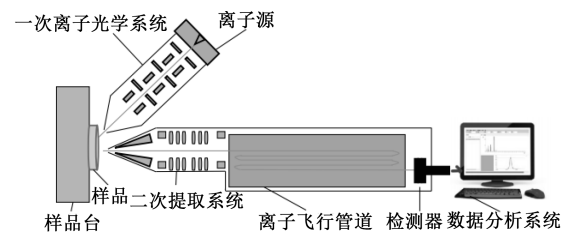


图1 TOF-SIMS 仪器结构示意图

Fig.1 TOF-SIMS instrument structure diagram

TOF-SIMS 仪器型号为ION TOF-SIMS 5,德国ION TOF公司。将样品制作成10 mm×10 mm的方块进行测试。测试前,样品经过分析源Bi源直流模式溅射去除表面吸附杂质,然后进行飞行时间二次离子质谱检测,测试样品区域尺寸为0.3 mm×0.3 mm。

扫描电镜分析(SEM):对老化后的硅橡胶进行SEM分析,观察其表面微观状况。SEM仪器型号为SUPRATM 55,德国蔡司公司。

憎水性:采用人工喷水分级法,按照DL/T 1474—2015中5.2.1进行测试。

2 结果与分析

硅橡胶的主要成分为聚二甲基硅氧烷(PDMS),另外会添加一定比例的白炭黑、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 等填料^[17],用以增强材料的机械强度和耐高温性能。其中PDMS分子式如图2所示^[6]。PDMS分子呈长链状,分子间相互交织聚合,形成具有一定弹性的三维网状结构。PDMS分子末端的 $-\text{CH}_3$ 为非极性基团,具有较强的疏水性,使得硅橡胶整体呈良好的憎水性。

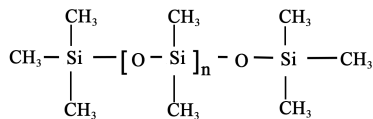


图2 聚二甲基硅氧烷(PDMS)分子结构式

Fig.2 Molecular structure of PDMS

图3、图4分别是硅橡胶盐雾老化0、300、500、1 000 h后的正、负离子TOF-SIMS质谱,各质谱峰对应的离子及峰高统计见表1。从表1可以看出,未老化硅橡胶表面的正离子有 H^+ 、 Si^+ 、烷基类小分子

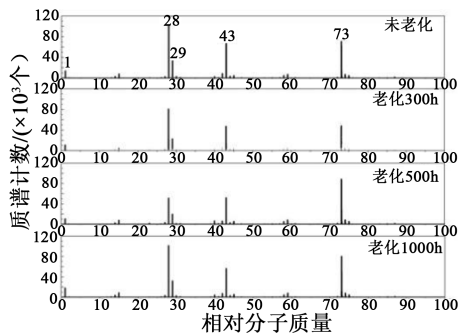


图3 硅橡胶盐雾老化后的正离子质谱

Fig.3 Positive ion mass spectrometry of silicone rubber after salt spray ageing

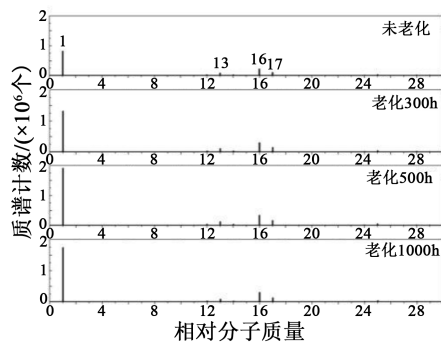


图4 硅橡胶盐雾老化后的负离子质谱

Fig.4 Negative ion mass spectrometry of silicone rubber after salt spray ageing

表1 硅橡胶盐雾老化前后质谱峰统计

Tab.1 Statistics of mass spectrum peaks of silicone rubber before and after salt spray ageing

离子	老化时间/h			
	0	300	500	1 000
H^+	13 873	11 280	10 554	18 250
CH_3^+	8 093	6 443	7 663	8 739
Na^+	757	2 408	1 919	540
Al^+	2 680	3 417	3 285	3 532
Si^+	102 725	80 876	48 647	101 261
C_2H_5^+	33 679	22 984	19 744	32 104
SiCH_3^+	66 851	48 036	52 004	56 228
SiC_2H_6^+	5 158	3 663	5 182	4 662
OSiCH_3^+	6 781	5 472	8 519	7 988
SiC_3H_9^+	70 659	48 479	88 136	77 496
H^-	815 291	1 309 289	1 901 940	1 731 096
C^-	23 309	32 585	34 427	25 300
CH^-	77 429	108 863	118 751	84 291
CH_2^-	22 732	33 401	36 781	22 161
O^-	217 401	295 111	335 343	297 868
OH^-	103 631	146 814	159 046	125 246
C_2H^-	27 333	44 053	47 567	31 456
CO^-	12 907	17 242	15 517	10 447

(CH_3^+ 、 C_2H_5^+ 、 SiCH_3^+ 、 SiC_2H_6^+ 、 SiC_3H_9^+)以及少量的小分子硅氧烷(OSiCH_3^+)和金属离子 Al^+ 、 Na^+ 。负离子主要有 H^- 、 CH^- 、 O^- 和 OH^- 等。未老化硅橡胶表面的离子一方面来自生产制造过程中原料不完全反应残留的分子碎片^[18],另一方面来自硅橡胶在运输、储存过程中缓慢老化产生的老化产物。质谱结果中含量较高的7种离子的峰高随老化时间的变化曲线如图5所示。为方便对比离子含量的变化趋势,图5中以未老化样品中离子的峰高为基准进行了归一化处理,纵坐标为老化后峰高 h_1 与未老化峰高 h_0 的比值 h_1/h_0 。从图5可以看出,正离子含量随老化时间的变化趋势为先下降后上升。 SiCH_3^+ 和 SiC_3H_9^+ 的含量与硅橡胶的憎水性密切相关,其含量越高,憎水性越强。

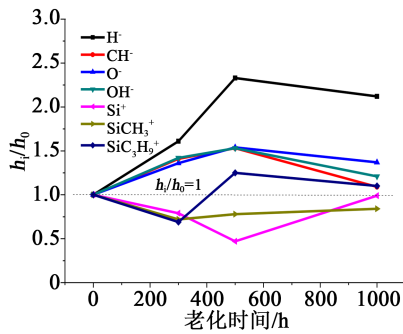


图5 硅橡胶离子质谱峰高随老化时间的变化曲线

Fig.5 Variation curve of mass spectrum peak height of silicone rubber ion with ageing time

图6为老化不同时间后硅橡胶的憎水性试验照片。从图6可以看出,未老化的硅橡胶憎水性为HC1级,水滴在其表面为分散的球状;老化300 h后憎水性下降至HC4级,水滴呈扁平斑状;老化500 h后憎水性恢复至HC3级;老化1 000 h恢复至HC2级。憎水性的变化趋势与 SiCH_3^+ 、 SiC_3H_9^+ 含量的变化规律一致。

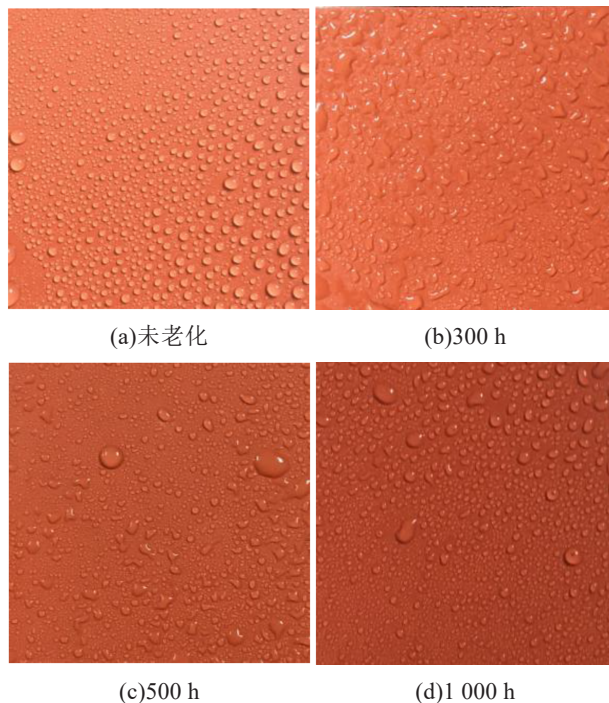


图6 老化不同时间后硅橡胶憎水性照片

Fig.6 Hydrophobicity photograph of silicone rubber with different ageing time

硅橡胶表层烷基类小分子的来源有两方面:一是硅橡胶在炼制过程中部分PDMS分子发生断裂产生链长不等的硅氧烷^[18],分子量较小的 SiCH_3^+ 、

SiC_3H_9^+ 等分子受硅氧烷立体网状结构的束缚小,能扩散到达硅橡胶表层形成憎水性表面,硅橡胶特有的憎水迁移性即源于此^[19];二是在氧气作用下PDMS分子发生降解,分子中典型化学键的键能从高到低排序为Si-O(447 kJ/mol)、C-H(413 kJ/mol)、Si-C(318 kJ/mol)^[19],Si-C最容易发生断裂产生 CH_3^+ ,游离的 CH_3^+ 重新成键形成 C_2H_5^+ ,或与 Si^+ 形成 SiCH_3^+ 等硅烷基小分子。盐雾气氛中,表面烷基类小分子主要依靠本体对外的扩散,老化降解产生的含量较低。

盐雾老化过程中,水雾凝结成水流不断冲刷硅橡胶表面,造成 SiCH_3^+ 、 SiC_3H_9^+ 等憎水性小分子流失,盐雾中的NaCl能有效降低水滴在硅橡胶表面的表面张力,使水对憎水小分子的冲刷消耗更容易进行,因此在老化300 h后硅橡胶憎水性快速下降至HC4级。随着硅橡胶表面的烷基类小分子含量降低,表面与本体间形成浓度差,本体的烷基类小分子不断扩散至表面,使得硅橡胶的憎水性逐步恢复,到老化1 000 h时憎水性恢复至HC2级。在湿热多雨的气候环境中运行一定年限,当本体中的憎水性烷基类小分子被消耗殆尽后,则硅橡胶的憎水性逐步丧失。正离子中 Si^+ 来自PDMS分子的裂解以及白炭黑增强剂(即 SiO_2)的分解。 Al^+ 则来自于阻燃剂 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 的分解。

含量较高的4种负离子 H^- 、 CH^- 、 O^- 和 OH^- 随老化时间的延长均呈先升高后微降的变化趋势。 Si-O-Si 分子键在盐雾环境中发生断裂并与水反应形成 Si-OH ,该过程称为PDMS分子的羟基化。羟基化破坏了PDMS分子柔顺的长链结构,并有少量的 Si-OH 进一步被 Na^+ 取代形成硅醇盐($-\text{Si-ONa}$),使分子封端。与羟基相比,硅醇盐无法重新交联成键,导致硅橡胶的三维立体结构崩塌,宏观表现为硅橡胶变硬^[20],颜色变暗淡(如图6所示)。羟基化还会使硅橡胶表面亲水性增强,使水分和 Na^+ 更容易侵入材料内部。老化产生的 O^- 和 OH^- 等离子还能与 Si^+ 结合形成 SiO_2 和 Si-OH ,因此老化500 h内, Si^+ 的含量逐步下降。而随着硅橡胶立体结构的塌陷,材料本体中的 Si^+ 不断扩散补充到表面,到老化1 000 h时, Si^+ 已基本恢复至老化前水平。

在负离子质谱中还检测到大量的 H^- 和 O^- 离子,需要说明的是, H^- 和 O^- 在硅橡胶中可能以氢键、共价键等形式存在,与 Si-C 、 Si-O 等化学键不同,它们的成键较弱不稳定,可能为硅橡胶老化反应的中间

产物。在老化 300 h、500 h 后, H 和 O⁻ 含量明显增加, 表明老化反应在加速进行。老化 1 000 h 后, H 和 O⁻ 含量有小幅下降, 这是由于表层硅橡胶已老化到一定程度, 可供反应的 PDMS 分子减少, 产生的 H 和 O 随之减少。而且, H 和 O⁻ 具有强氧化性, 会继续反应生成其他反应产物。其中 H 可与 H⁺、CH₃⁺ 等正离子结合产生 H₂、CH₄ 等气体, 这些气体在积聚、逸出时会在硅橡胶表面形成空洞结构, 导致复合绝缘子伞裙的表面出现起粉、龟裂等老化现象。图 7 为未老化和老化 1 000 h 后硅橡胶的断面 SEM 照片。从图 7 可以看出, 未老化硅橡胶断面平整致密, 老化 1 000 h 后, 硅橡胶表层出现了大量的孔隙, 结构疏松^[21-22]。

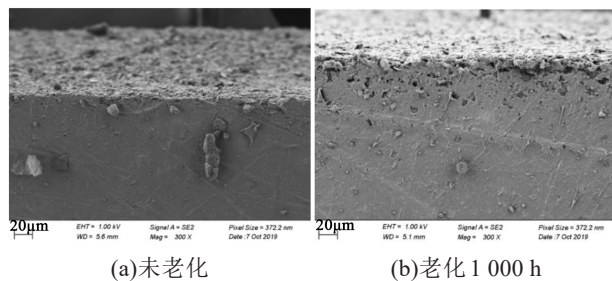


图 7 硅橡胶断面 SEM 照片
Fig.7 SEM images of silicone rubber section

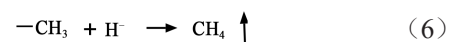
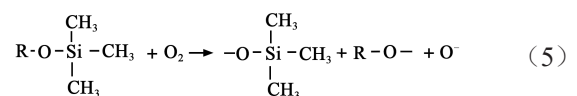
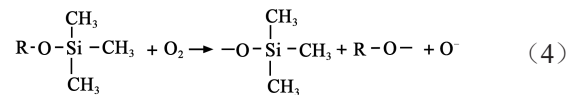
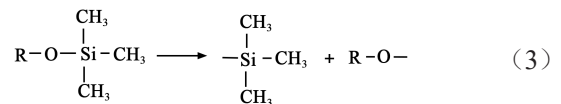
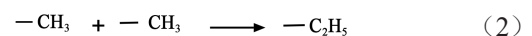
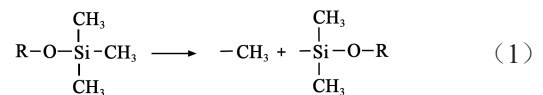
3 硅橡胶老化机理

硅橡胶在混炼过程中 PDMS 分子间相互碰撞、缠绕撕裂, 键能相对较低的 Si-C 发生断裂形成甲基小分子 CH₃⁺。游离状态的 CH₃⁺ 反应活度高, 会进一步结合生成 C₂H₅⁺, 或重新与 Si 成键。PDMS 分子末端的 Si-O 键受其他分子的吸引较弱, 空间位阻小, 发生分子间碰撞的概率大。因此末端的 Si-O 更容易发生断裂, 生成 SiCH₃⁺、SiC₂H₆⁺、SiC₃H₉⁺、OSiCH₃⁺ 等小分子。硅橡胶制造时产生的上述烷基类小分子残留在材料基体内并扩散到硅橡胶或者污秽层外表面, 形成可迁移的憎水保护层。

与紫外线、加热等老化方式不同, 盐雾老化不存在高能的老化源, 在盐雾气氛中, 硅橡胶的老化反应主要依靠氧气的氧化作用和 PDMS 分子的水解反应, 反应过程如式(1)~(6)所示。-OH 为极性基团, 有较强的亲水性, 老化生成的 R-Si-OH 会导致硅橡胶憎水性下降^[23]。O-H 键能为 463 kJ/mol, 化学键结合稳定, 致使 PDMS 分子封端, 无法与其他分子重新成键聚合。羟基化后, PDMS 分子聚合度

下降, 硅橡胶的网状架构被破坏, 其宏观表现为伞裙的抗撕裂强度降低。老化反应产生的 H 具有强还原性, 会与 H⁺、CH₃⁺、C₂H₅⁺ 等结合生成 H₂、CH₄、C₂H₆ 等气体, 这些气体在硅橡胶内不断聚集, 最终从结构坍塌的表层向外逸出, 在硅橡胶内部留下孔隙。上述老化反应导致硅橡胶分子间隙增大, 表面粉化, 高电压电离空气产生的 NO₂^[24] 以及 O₂、H₂O 等分子能更容易渗透护套到达芯棒表面, 引起芯棒的腐蚀与断裂。

彭向阳等^[25]通过研究发现, 运行复合绝缘子表层硅橡胶中的 SiO₂ 含量比内层高约 2%。这一方面是由于 PDMS 分子降解后有机成分消耗逸散, SiO₂ 相对含量升高; 另一方面是老化产生的 O 和 Si⁺ 重新结合生成了 SiO₂。SiO₂ 在硅橡胶表面的富集会使材料硬度上升, 因此运行一定年限后, 复合绝缘子伞裙普遍变硬, 颜色变深。



4 结论

(1) 在硅橡胶表面检测到的离子主要包括 C₂H₅⁺、SiCH₃⁺、SiC₃H₉⁺、Si⁺、H⁻、CH⁻、O 和 OH 等。硅橡胶老化试验前后的离子种类并无差异, 盐雾环境未改变硅橡胶的老化反应机理。

(2) 硅橡胶基体内残留了大量生产制造过程中裂解产生的烷基类小分子, 烷基类小分子扩散至硅橡胶表面形成憎水层, 但雨水的冲刷使硅橡胶的憎水性下降。

(3) PDMS 分子在盐雾气氛中发生氧化和水解反应, 生成亲水性的羟基。反应产生的 H⁻、O⁻、CH₃⁺

等活性基团之间结合形成气体分子,在硅橡胶材料中形成空隙,使硅橡胶表面起粉、硬化,力学性能下降。

(4)飞行时间二次离子质谱方法具有检测精度高、检测深度浅等优点,是一种高精密的表面检测手段,该方法在检测硅橡胶表面成分方面具有显著的优势。

参考文献:

- [1] 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.
- [2] 巢亚锋,王成,黄福勇,等. 中国输电线路复合绝缘子运行状况分析[J]. 高压电器,2015,51(8):119-124.
- [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.
- [4] 成立,梅红伟,王黎明,等. 复合绝缘子用硅橡胶护套长时间老化特性及其影响因素[J]. 电网技术,2016,40(6):1901-1907.
- [5] 晏年平,房子祎,万华,等. 高温硫化硅橡胶老化状况及表征技术研究进展[J]. 绝缘材料,2017,50(12):1-9.
- [6] 黄成才,李永刚. 复合绝缘子老化状态评估方法研究综述[J]. 电力建设,2014,35(9):28-34.
- [7] 巢亚锋,罗正平,张晓沅,等. 输电线路合成绝缘子运行多年后憎水性能评估[J]. 湖南电力,2014,34(2):4-6,10.
- [8] 巢亚锋,高俊伟,岳一石,等. 湖南电网复合绝缘子带电自然积污特性[J]. 高电压技术,2018,44(9):2799-2806.
- [9] 周军,方泳皓,邓禹,等. 东南沿海地区复合绝缘子用硅橡胶老化特性研究[J]. 绝缘材料,2020,53(3):14-21.
- [10] 梁英,郭兴五. 基于 FTIR 的硅橡胶绝缘材料的老化程度评估[J]. 高压电器,2015,51(8):62-67.
- [11] 李欣,桂德,徐一伦,等. 基于 FTIR 的复合绝缘子硅橡胶伞裙在不同酸碱环境下老化性能分析[J]. 绝缘材料,2020,53(4):70-75.
- [12] 汪佛池,律方成,杨升杰,等. 基于 FTIR 的 110kV 复合绝缘子硅橡胶伞裙老化性能分析[J]. 电工技术学报,2015,30(8):297-303.
- [13] 孙立民. 飞行时间二次离子质谱在生物材料和生命科学中的应用(上)[J]. 质谱学报,2014,35(5):385-396.
- [14] 李红,柴发合,鲁德凤,等. 北京大气气溶胶表面无机组分的静态飞行时间二次离子质谱研究[J]. 环境科学研究,2010,23(5):619-626.
- [15] 黄雁华,王光普,陈旭,等. 用当代飞行时间二次离子质谱分析航天器污染[J]. 真空科学与技术学报,2006,26(5):348-352.
- [16] 高钦,葛英勇,管俊芳. 飞行时间二次离子质谱(TOF-SIMS)在矿物加工中的应用进展[J]. 金属矿山,2019(12):113-117.
- [17] 王康,王建国,郑峰,等. 氢氧化铝含量对硅橡胶结构及憎水恢复性的影响[J]. 高电压技术,2015,41(2):468-473.
- [18] 黄振,彭向阳,汪政,等. 运行复合绝缘子中的小分子硅氧烷研究[J]. 高电压技术,2018,44(9):2822-2827.
- [19] 莫小向,董平平,高丽娟. 运行条件对复合绝缘子红外光谱的影响研究[J]. 高压电器,2018,54(3):86-92.
- [20] 蔡晶,陈灿,石海珍,等. 外绝缘硅橡胶材料硬化褪色现象分析及机理研究[J]. 绝缘材料,2017,50(10):72-76.
- [21] 杨滴,周凯,刘燕,等. 硅橡胶绝缘子粉化层憎水性变化的研究[J]. 绝缘材料,2019,52(4):19-22.
- [22] 李敬敬,张辉辉,李国芳,等. 紫外辐照高温硫化硅橡胶的红外光谱分析和老化机理[J]. 光谱学与光谱分析,2020,40(4):1063-1070.
- [23] 陈龙,汪政,罗义,等. 运行复合绝缘子表面憎水特性及微观结构研究[J]. 绝缘材料,2020,53(4):19-26.
- [24] 罗义,汪政,陈龙,等. NO₂对复合绝缘子硅橡胶表面结构的影响[J]. 绝缘材料,2019,52(3):40-45.
- [25] 彭向阳,李子健,黄振,等. 基于 TG-DSC 法的复合绝缘子硅橡胶主组分含量研究[J]. 南方电网技术,2017,11(1):36-44.