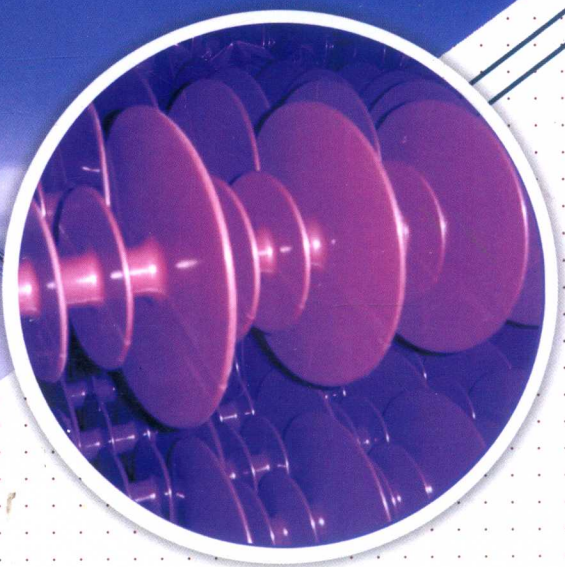
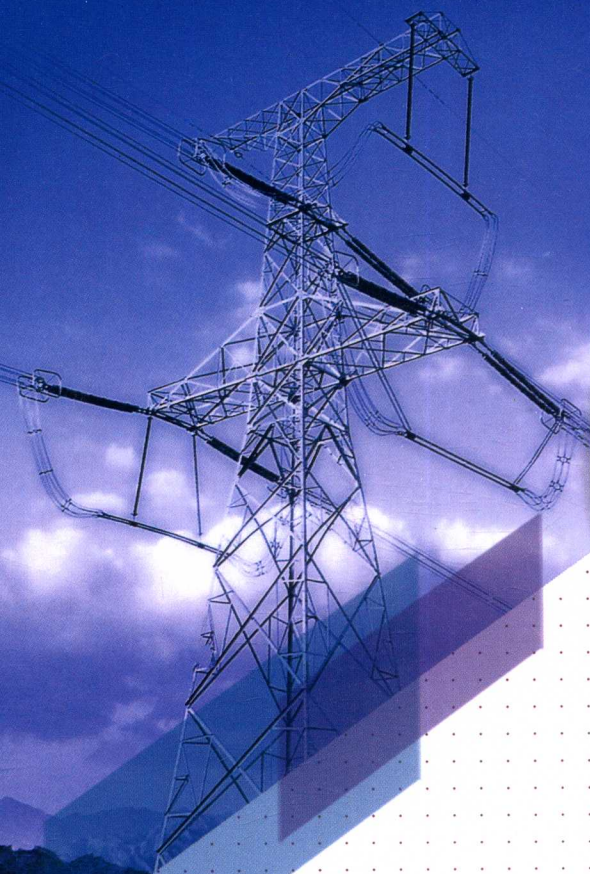




复合绝缘子

老化表征及微观诊断技术

彭向阳 方鹏飞 黄振 周华敏 何宏明 编著



中国电力出版社
CHINA ELECTRIC POWER PRESS

复合绝缘子

老化表征及微观诊断技术

彭向阳 方鹏飞 黄振 周华敏 何宏明 编著



内 容 提 要

复合绝缘子运行老化问题严重威胁电网输电线路的安全运行,基于外观检查和电气、机械性能检测的老化表征和宏观诊断技术存在一定局限性,对复合绝缘子的运行状态进行微观诊断和老化表征测试是近年国内外的研究热点。本书是结合南方电网公司“复合绝缘子老化表征及微观诊断技术研究与应用”等科技项目,系统研究和总结编写而成。

本书共 10 章,包含复合绝缘子硅橡胶配方组分分析、复合绝缘子老化的宏观表征、复合绝缘子老化的微观表征、热失重分析法研究主组分含量、显微红外光谱法研究表面老化深度、慢正电子束法研究表面无机层厚度、等离子体处理法研究憎水恢复性、气相色谱-质谱联用法研究小分子影响、复合绝缘子老化机理及老化评定、复合绝缘子其他老化测试技术等。全书内容新颖,并且较为系统和全面,指导性强,对于推动我国电网复合绝缘子老化表征及微观诊断技术研究与应用具有重要意义。

本书可供从事电力系统运行、电工制造及试验检测领域工程技术人员,以及高电压与绝缘、材料物理与化学、输电线路运行维护等方面的专业技术人员和管理人员使用,也可作为高等学校相关专业本科生和研究生参考用书。

图书在版编目(CIP)数据

复合绝缘子老化表征及微观诊断技术 / 彭向阳等编著. —北京:中国电力出版社, 2018.3
ISBN 978-7-5198-0375-9

I. ①复… II. ①彭… III. ①复合绝缘子-研究 IV. ①TM216

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2018)第 009151 号

出版发行:中国电力出版社

地 址:北京市东城区北京站西街 19 号(邮政编码 100005)

网 址:<http://www.cepp.sgcc.com.cn>

责任编辑:马 青(610757540@qq.com, 010-63412784)

责任校对:马 宁

装帧设计:赵姗姗

责任印制:邹树群

印 刷:三河市万龙印装有限公司

版 次:2018 年 3 月第一版

印 次:2018 年 3 月北京第一次印刷

开 本:787 毫米×1092 毫米 16 开本

印 张:14.75

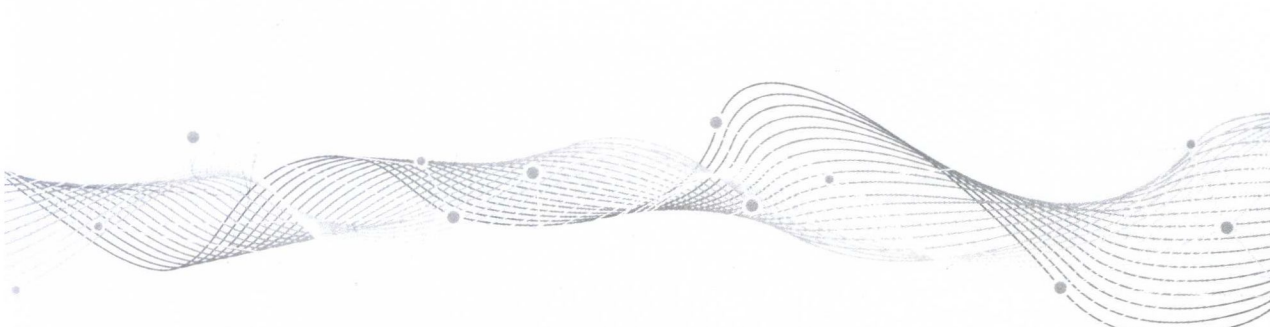
字 数:326 千字

印 数:0001—1000 册

定 价:78.00 元

版 权 专 有 侵 权 必 究

本书如有印装质量问题,我社发行部负责退换



前 言

复合绝缘子以重量轻、机械强度高、憎水性和憎水迁移性强、耐污闪电压高、安装维护方便等优势在国内外得到了广泛应用。目前我国电网运行复合绝缘子超过 700 万支，是世界上复合绝缘子使用量最大的国家之一。但复合绝缘子在运行环境下易发生老化，这一问题引起了绝缘子生产、运行和科研部门的高度关注。

2010 年以来，南方电网连续发生输电线路复合绝缘子运行中恶性断串及异常发热、放电事件，严重影响电网的安全稳定运行。全国其他电网也多次发生复合绝缘子运行故障，这不是局部偶然现象，而是涉及全国范围内电网复合绝缘子老化失效、性能下降的普遍问题。因此，开展复合绝缘子运行检测、状态评估、寿命预测和老化诊断显得尤为重要，但是，现有基于外观检查和电气、机械性能检测的宏观诊断方法具有局限性，在复合绝缘子老化失效的早期诊断方面存在困难。

针对我国南方地区高温高湿、强紫外辐照环境下复合绝缘子运行老化的现状，现有宏观检测技术在绝缘子状态诊断、运行维护和质量管控方面的局限性和技术发展需求，2012 年开始广东电网公司电力科学研究院联合国内相关高校和主流厂家，连续开展复合绝缘子老化表征和微观诊断技术研究与应用，开展长效强憎水性和耐老化复合绝缘子硅橡胶配方组分及其对绝缘子性能影响研究，开展复合绝缘子环境适应性研究，连续六年在广东电网规模化开展运行复合绝缘子抽样检测，提出了多种复合绝缘子状态检测和老化诊断新技术、新方法，已在南方电网应用并取得了良好效果，对遏制复合绝缘子恶性事故发挥了重要作用。相关研究成果已经获得南方电网公司科技进步一等奖。

本书在介绍复合绝缘子宏观老化表征和状态评估技术基础上，首次提出了五种复合绝缘子微观老化表征和状态诊断技术：采用热失重分析法研究复合绝缘子硅橡胶主组分含量，采用显微红外光谱法研究硅橡胶表面老化深度，采用慢正电子束法研究复合绝缘子表面无机层厚度，采用等离子体处理法研究复合绝缘子憎水恢复性，采用气相色谱-质谱联用法研究硅氧烷小分子种类与含量；详细介绍了每种技术的基础原理、试验方法，以及针对运行绝缘子、新出厂绝缘子和故障绝缘子的实际应用与效果。

在本书最后章节，部分引用国内其他学者的研究结果，对目前常用的复合绝缘子其他老化测试方法进行了简单介绍，供读者参考。在此对上述学者的辛勤劳动表示诚挚感谢，对他们的研究成果表示由衷钦佩。

本书系统研究和总结了基于宏观和微观检测的复合绝缘子老化表征技术，建立一种灵敏高效、全新的诊断模式，有助于实现复合绝缘子老化失效的早期诊断。从微观尺度分析

了复合绝缘子硅橡胶老化失效机理，建立了纳米-微米多尺度结构老化失效模型，尝试提出了复合绝缘子状态评估和老化等级评定标准。希望本书工作及内容对提高我国电网复合绝缘子安全运行水平、推动我国电力系统复合材料技术研究和应用具有一定的借鉴作用。

王建国、许志海、王康、郑峰、王锐、汪政、李子健、林宏升、罗义、周宇明、张妮、陈龙等同志在本书编写过程中提供了热情帮助和支持，在此一并致以衷心感谢。

本书可供从事电力系统运行、电工制造及试验检测领域工程技术人员，以及高电压与绝缘、材料物理与化学、输电线路运行维护等方面的专业技术人员和管理人员使用，也可作为高等学校相关专业本科生和研究生参考用书。

由于编者的水平、时间以及本书的篇幅有限，书中难免存在错漏和不足之处，恳请读者进行批评指正。

编 者

2017年11月

目 录

前 言

第 1 章 复合绝缘子硅橡胶配方组分分析	1
1.1 复合绝缘子应用现状及老化问题	1
1.2 运行环境对复合绝缘子老化的影响	3
1.3 复合绝缘子硅橡胶的配方组分	4
1.4 硅橡胶主组分对其性能的影响	6
1.4.1 生胶	6
1.4.2 白炭黑	9
1.4.3 氢氧化铝	13
1.5 结构助剂	15
1.5.1 硫化剂	15
1.5.2 结构控制剂	17
1.5.3 表面改性剂	17
1.6 功能助剂	21
1.6.1 紫外吸收剂	21
1.6.2 憎水添加剂	29
1.6.3 小分子硅氧烷	31
第 2 章 复合绝缘子老化的宏观表征	35
2.1 抽样检测方法	35
2.1.1 试验方案及标准	35
2.1.2 抽检样品	36
2.2 抽样检测结果	37
2.2.1 外观检查	37
2.2.2 憎水性检查	38
2.2.3 伞裙耐漏电起痕试验	39

2.2.4	芯棒耐应力腐蚀试验	40
2.2.5	水煮后干工频电压温升试验	40
2.2.6	芯棒带护套水扩散试验	41
2.2.7	机械破坏负荷试验	41
2.2.8	芯棒和护套粘接强度试验	42
2.2.9	检测结果讨论	42
2.3	老化状态评估	44
2.4	宏观层面老化等级评定	45

第3章 复合绝缘子老化的微观表征 47

3.1	硅橡胶主组分含量测试	47
3.2	表面老化深度测试	50
3.3	表面无机层厚度测试	57
3.4	憎水恢复性测试	59
3.5	硅氧烷小分子测试	63

第4章 热失重分析法研究主组分含量 68

4.1	新出厂复合绝缘子主组分分析	69
4.1.1	复合绝缘子样品	69
4.1.2	测试取样	69
4.1.3	测试结果	70
4.2	运行复合绝缘子主组分分析	73
4.2.1	伞裙不同深度的老化情况	73
4.2.2	不同位置伞裙的老化情况	77
4.2.3	不同憎水级别复合绝缘子老化情况	79
4.2.4	不同粉化程度复合绝缘子老化情况	80
4.2.5	不同运行年限复合绝缘子老化情况	81
4.2.6	复合绝缘子护套老化情况	84
4.3	故障复合绝缘子主组分分析	85
4.3.1	500kV 榕茅甲线	85
4.3.2	500kV 调港乙线	88

第5章 显微红外光谱法研究表面老化深度 92

5.1	线扫描法	92
5.1.1	同一复合绝缘子不同伞裙的老化深度	92

5.1.2	不同运行时间复合绝缘子的老化深度	97
5.2	面扫描法	98
5.2.1	运行复合绝缘子的老化深度	98
5.2.2	故障复合绝缘子的老化深度	102

第6章 慢正电子束法研究表面无机层厚度 109

6.1	运行复合绝缘子无机层测试	110
6.1.1	紫外线辐照加速老化	110
6.1.2	等离子体加速老化	114
6.2	硅橡胶自由体积与憎水恢复性的关系	117
6.2.1	小分子含量对憎水恢复性的影响	117
6.2.2	白炭黑含量对憎水恢复性的影响	120
6.2.3	氢氧化铝含量对憎水恢复性的影响	123

第7章 等离子体处理法研究憎水恢复性 125

7.1	小分子扩散模型及扩散系数	125
7.2	温湿度对憎水恢复性的影响	128
7.2.1	实验条件	129
7.2.2	温湿度影响分析	130
7.3	新出厂复合绝缘子的憎水恢复性	137
7.4	运行复合绝缘子的憎水恢复性	141
7.4.1	绝缘子不同伞裙	141
7.4.2	不同运行时间复合绝缘子	142
7.4.3	不同憎水级别复合绝缘子	143
7.4.4	不同粉化程度复合绝缘子	145
7.5	故障复合绝缘子的憎水恢复性	146

第8章 气相色谱-质谱联用法研究小分子影响 150

8.1	小分子对憎水恢复性的影响	150
8.1.1	不同 D4 添加量对小分子的影响	150
8.1.2	不同 D4 添加量对憎水恢复性的影响	153
8.2	新出厂复合绝缘子小分子种类与含量	156
8.2.1	新出厂复合绝缘子样品	156
8.2.2	GC-MS 分析	156
8.3	运行复合绝缘子小分子含量	158

8.3.1 运行复合绝缘子样品	158
8.3.2 GC-MS 分析	159

第 9 章 复合绝缘子老化机理及老化评定

9.1 紫外加速老化	165
9.2 电晕加速老化	172
9.3 化学加速老化	182
9.3.1 酸的老化作用	184
9.3.2 碱的老化作用	187
9.3.3 酸碱作用机理	190
9.4 老化模型	192
9.5 老化失效机理	194
9.6 微观层面老化等级评定	195
9.6.1 老化评定判据	196
9.6.2 老化评定应用	198

第 10 章 复合绝缘子其他老化测试技术

10.1 热刺激电流 (TSC) 法	202
10.1.1 测试原理	202
10.1.2 测试过程	202
10.1.3 测试结果	203
10.2 固体核磁共振 (NMR) 法	206
10.2.1 测试原理	206
10.2.2 测试结果	206
10.3 衰减全反射 (ATR) 红外光谱法	208
10.3.1 测试原理	208
10.3.2 测试结果	209
10.4 超声波法	212
10.4.1 测试原理	212
10.4.2 测试过程和结果	212
10.5 红外/紫外成像法	214
10.5.1 测试原理	214
10.5.2 测试结果	214
10.6 X 射线成像法	215
10.6.1 测试原理	215
10.6.2 测试结果	216

10.7 微波测试法216

10.7.1 测试原理216

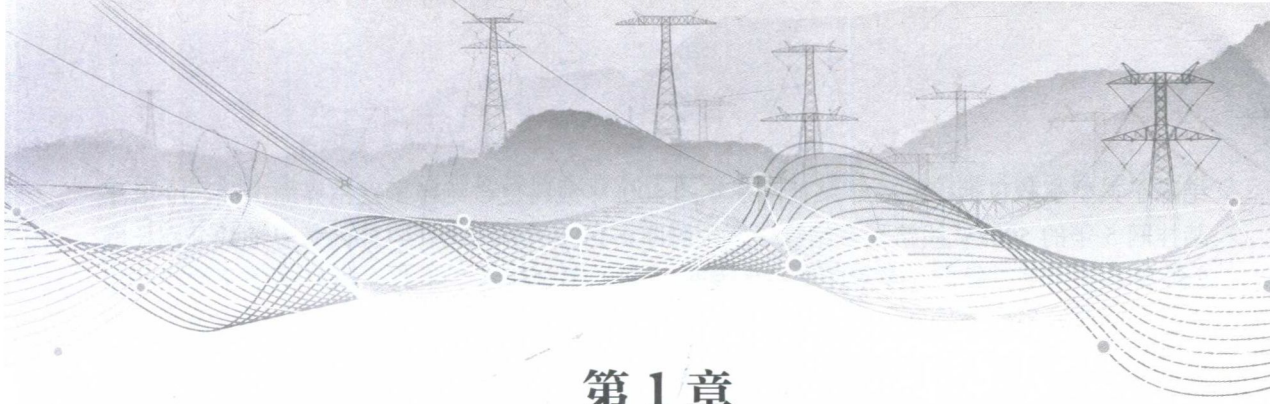
10.7.2 测试过程和结果.....217

10.8 太赫兹（THz）测试法218

10.8.1 测试原理218

10.8.2 测试过程和结果.....220

■ 参考文献222



第 1 章

复合绝缘子硅橡胶配方组分分析

1.1 复合绝缘子应用现状及老化问题

复合绝缘子具有重量轻、机械强度高、憎水性和憎水迁移性强、耐污闪电压高、制造工艺简单、维护方便等优势,使用后能有效遏制电网污闪事故的发生,在国内外得到了广泛应用。我国自 20 世纪 90 年代开始大量使用复合绝缘子以来,使用规模逐年增长,目前我国挂网运行的复合绝缘子已超过 700 万支,是世界上复合绝缘子使用量最大的国家之一。南方电网公司复合绝缘子应用规模巨大,据不完全统计,目前超过 5000 回 110kV 及以上线路使用了复合绝缘子,使用量超过 100 万支。其中直流复合绝缘子超过 5 万支,交流复合绝缘子超过 95 万支。在交流复合绝缘子中,110kV、220kV、500kV 使用量分别占 54%、72%和 15%。广东电网公司 110kV 及以上电压等级线路复合绝缘子使用规模约为 50 万支,约占绝缘子使用量的 50%。复合绝缘子正日益成为我国输电线路重要的绝缘支撑设备,在保证电网输电线路安全稳定运行方面发挥着重要作用。

复合绝缘子硅橡胶作为一种通过共价键结合而成的高分子聚合物,随着使用年限的增加,在长期户外运行过程中受到光照、潮湿、污秽、电晕放电、闪络、机械等因素的综合影响,均会表现出不同程度的老化问题。复合绝缘子发生老化后,对其运行性能和运行寿命会造成影响。国内外运行经验表明,部分挂网复合绝缘子出现较为严重的粉化、发白、银纹等外观老化及憎水性、机械强度下降、耐污闪性能变差等现象,进而导致绝缘子内绝缘击穿、断串等恶性故障,对电网安全运行构成重大威胁。复合绝缘子老化从外观和运行后果方面,主要表现为憎水性下降、伞裙变色、变硬、变脆、粉化、开裂、漏电起痕、护套蚀孔、电蚀损、端部密封失效、不明原因闪络甚至断裂等现象。复合绝缘子在运行过程中出现的老化问题,逐渐成为国内外关注的焦点^[1-3]。

CIGRE 和 IEEE 于 1994 年对运行复合绝缘子的失效问题开展专门调查研究,认为老化、机械和电气问题是造成复合绝缘子失效的主要原因,伞裙老化占复合绝缘子故障的 64%。1999 年 CIGRE 统计显示,复合绝缘子损坏的事故率为 0.035%,其中芯棒断裂占 55%,界面击穿占 28%,伞裙劣化占 14%,芯棒脱出占 2%,金属附件破坏占 1%。我国电网输电线路复合绝缘子总体运行情况较好,但也出现了不少问题。

2007 年国家电网公司调查复合绝缘子年损坏率约为 0.005%,近 20 年来我国电网复合

绝缘子典型事故包括：1996 年某挂网 3 年的 500kV 线路复合绝缘子发生界面击穿，1998 年某挂网 5 年的 500kV 线路复合绝缘子发生脆断，1999 年和 2001 年 500kV 惠汕线分别挂网 2 年和 4 年的进口复合绝缘子连续发生脆断，2001 年某挂网 7 年的 500kV 绝缘子和某挂网 5 年 220kV 复合绝缘子发生界面击穿，2002 年某挂网 3 年的 500kV 线路复合绝缘子芯棒断裂，2002 年某挂网 4 年的 500kV 复合绝缘子发生脆断等。此外，我国各地检测发现不同程度存在复合绝缘子老化现象，如青海某 330kV 复合绝缘子挂网 4 年后伞裙出现明显硬化和电蚀，内蒙古挂网 3 年及 6 年的 500kV 复合绝缘子伞裙粉化龟裂，华北某挂网 9 年的 500kV 复合绝缘子憎水性严重下降，广东某水泥厂地区挂网 2 年的 110kV 绝缘子伞裙严重蚀损等。

南方地区高温高湿、强紫外辐照气候条件，以及积污、酸雨较多的运行环境，使得复合绝缘子运行老化问题更为突出。近年南方电网有 160 回线路发生缺陷及故障，占全网使用复合绝缘子线路的 3.41%。这些缺陷及故障主要包括：老化、伞裙损坏、绝缘子断裂、温度异常等。其中共计 115 条线路发现老化缺陷，占总体缺陷的 72%。此外，共有 14 条线路发生伞裙破损，广州、深圳、东莞等地多回线路出现大量复合绝缘子异常温升现象，涉及复合绝缘子 514 串。广东电网自 2012 年以来发生 10 起 220kV 及以上复合绝缘子断串事故，其中 220kV 线路 5 起、500kV 线路 5 起。复合绝缘子老化问题构成电网安全运行的重大隐患。

复合绝缘子硅橡胶材料老化问题引起了绝缘子生产、运行和科研部门的高度关注，目前国内外针对复合绝缘子老化诊断尚缺乏成熟的方法和指标，可供参考的试验标准包括 GB/T 19519《架空线路绝缘子 标称电压高于 1000V 交流系统用悬垂和耐张复合绝缘子定义、试验方法及接收准则》、DL/T 864—2004《标称电压高于 1000V 交流架空线路用复合绝缘子使用导则》（已被 DL/T 1000.3—2015 代替）。针对运行复合绝缘子试验检测的仅有这一项电力行业标准，其检测项目及方法存在一些局限性，无法有效指导现有的老化评估工作。

从本质上讲，复合绝缘子老化失效是在外界环境因素、污秽、电晕电弧放电、紫外辐射、潮气、温度变化以及化学因素等作用下硅橡胶微观结构发生变化的表现形式^[4-6]。现有评价指标主要是从复合绝缘子性能变化来进行评判，一方面某些特性需要在老化到一定程度才可以观察到，且大多数指标只能在老化进程加速到一定程度后才能作为诊断判据，对老化变化过程不够敏感，不利于老化的早期判断以及及时发现存在潜在危险的劣化复合绝缘子。因此发展和完善以复合绝缘子微观结构变化为评价标准的、对其老化过程进行诊断与监测的新技术和方法，会更灵敏和规范，有利于保证电网安全稳定运行。

我国复合绝缘子配方经过了从武汉大学、清华大学研发成功的第一代配方，厂家进行的第二代或第三代改进配方等阶段，第一代配方着眼于高漏电起痕指标而柔韧性稍不足，第二代及第三代配方不同厂家改进不一，一般稍降低了抗漏电起痕指标，改进了柔韧性和增加了憎水性，选取了较好的进口的硅橡胶母料及填料。但由于我国幅员辽阔，各地气候条件和运行环境差别较大，不同地区运行的复合绝缘子老化现象、老化特征和老化进程存在明显的地区差异。南方地区高温高湿、强紫外辐照的严酷运行环境，会对复合绝缘子运行老化产生严重影响，复合绝缘子运行状态不容乐观，运行寿命和运行性能低于国内其他

省份。受制于目前复合绝缘子硅橡胶配方和工艺等原因，目前复合绝缘子特殊环境适应性不足，运行寿命和综合性能不能有效满足运行环境要求。

但是，长期以来生产单位和科研部门较少开展针对不同运行条件的差异性配方研究，致使复合绝缘子硅橡胶配方同质化。复合绝缘子三十余年的运行情况表明，这种趋同化配方越来越不能满足电网发展需求。此外国内复合绝缘子生产厂家众多，产品质量参差不齐，且近年来招标过程中的激烈竞争导致采购价格大幅下降，又影响到部分供应商压缩原材料成本，如降低硅树脂用量并相应加入较多的氢氧化铝，这有可能导致硅橡胶性能无法满足长时间带电运行要求。因此，有必要研究复合绝缘子特殊环境的运行适应性，揭示硅橡胶配方组分对复合绝缘子性能的影响规律，加强入网复合绝缘子质量管控和运行复合绝缘子状态评估^[7-9]，提高复合绝缘子安全运行水平。

1.2 运行环境对复合绝缘子老化的影响

复合绝缘子老化与其运行环境密切相关，不同地区运行的复合绝缘子老化现象、老化特征和老化进程存在明显的地区差异。通过对广东、广西、河北等地区运行复合绝缘子进行试验研究后发现，广东、广西地区与河北地区运行复合绝缘子在外观特征、盐密、灰密值、相对介电常数、拉伸强度、断裂伸长率、体积电阻率、憎水性能上都有明显区别。

广东、广西地区运行抽样复合绝缘子伞裙外观老化主要以发白、粉化、银纹、伞裙变硬变形、破损等现象为主，如图 1-1 所示。河北等北方地区运行抽样的复合绝缘子伞裙外观很少出现发白，无粉化，突出特点就是积污比较重，如图 1-2 所示。



图 1-1 广东及广西地区抽样复合绝缘子伞裙粉化、发白、银纹等老化特征

将广东、广西及河北等地区运行复合绝缘子的伞裙性能参数进行比较，如表 1-1 所示。可见，河北地区复合绝缘子体积电阻率保持良好。广西地区复合绝缘子相对介电常数比河北地区的大，但拉伸强度及断裂伸长率不及河北地区，广西地区复合绝缘子体积电阻率普遍下降，而河北地区复合绝缘子体积电阻率保持良好。伞裙材料的力学性能和电气性能的变化与运行地域和积污放电水平密切相关，而与单纯的运行年限长短没有明显关系。



图 1-2 河北地区抽样复合绝缘子伞裙外观特征

表 1-1 桂冀粤地区复合绝缘子性能参数比较

伞裙性能对比	广东地区	广西地区	河北地区
外观特征	伞裙发白较多 粉化银纹 伞裙变硬变形	伞裙发白较多 粉化银纹 伞裙变硬变形	积污严重 颜色变暗 无粉化银纹
盐密值/($\text{mg} \cdot \text{cm}^{-2}$)	0.018~0.103	0.006~0.032	0.023~0.422
灰密值/($\text{mg} \cdot \text{cm}^{-2}$)	0.105~1.152	0.059~1.141	0.201~1.068
硬度/HA	62~83	64~78	61~79
阻燃性	FV—0	FV—0	FV—0
$\tan\delta$	0.05~0.30	0.03~0.2	0.05~0.24
ϵ_r	4.02~13.86	3.94~9.26	1.21~6.77
拉伸强度/MPa	2.77~6.68	2.34~5.71	2.74~7.19
断裂伸长率/%	70~350	85.09~273.44	111~407
体积电阻率/($\Omega \cdot \text{cm}$)	$(1.08 \sim 11.56) \times 10^{13}$	$(1.43 \sim 21.87) \times 10^{13}$	$(1.03 \sim 10.72) \times 10^{14}$

上述差别反映了不同地区气候环境会对复合绝缘子老化产生重要影响，绝缘子表面污秽和湿润共存导致的表面放电、电晕放电以及紫外、盐雾等的侵蚀是影响老化的主要因素^[10-12]。

1.3 复合绝缘子硅橡胶的配方组分

高温硫化硅橡胶（HTV）是一种以线性的链节数为 5000~10 000 个硅氧烷链节的聚有机硅氧烷为生胶，添加各种配合剂如补强填料、阻燃剂、着色剂、脱模剂等，再通过硫化剂进行交联反应后得到的一种三维立体网状结构的弹性体。高温硫化硅橡胶的制备过程包括原料的混炼和捏合，胶料的开炼、硫化、二次硫化、挤出成型等工艺，这其中既有物理变化，又有化学反应，赋予了高温硫化硅橡胶优异的性能。

1. 硅橡胶生胶

高温硫化硅橡胶使用的生胶一般是由聚二甲基硅氧烷改性而来，比较常用的生胶有甲

基乙烯基硅橡胶，是甲基乙烯基硅氧烷链节与二甲基硅氧烷链节的共聚物。高温硫化硅橡胶使用的生胶绝大部分是甲基乙烯基硅橡胶。通常共聚物中每 1 万个硅氧烷链节中含有约 5~50 个甲基乙烯基硅氧烷链节。这些不饱和基团能有效地提高硅橡胶的硫化活性，提高硅橡胶制品的耐高温性能，对于工业生产来说更可以简化生产工艺，扩大过氧化物硫化剂的使用范围。

甲基乙烯基硅橡胶赋予了高温硫化硅橡胶优异的憎水性，侧链呈对称分布的非极性甲基屏蔽了主链 Si—O 键的极性，使硅橡胶表面呈现憎水性。此外，主链 Si—O 键的键角为 140° ，键长为 0.164nm，分别比 C—C 键的键角 (109°) 与键长 (0.154nm) 都大，并且 Si—O 键的转动能为 0.8kJ/mol，远小于 C—O 键的转动能 11.3kJ/mol 与 C—C 键的转动能 15.1kJ/mol，这赋予了硅橡胶分子链以柔顺性，使硅橡胶对外表现出高弹性和低玻璃化转变温度。再者，Si—O 键的键能为 444kJ/mol，远高于一般有机聚合物中 C—C 键的 356kJ/mol 以及 C—O 键的 339kJ/mol，因而具有良好的热稳定性。但与此同时，Si—O 键具有一定的极性，使得其易受到极性物质（如酸、碱等）的进攻而发生降解。

2. 无机填料

由于生胶的机械性能和抗老化能力很差，为了延长硅橡胶的使用寿命，需要向硅橡胶基体中加入一些具有特殊性能的填料如白炭黑、氢氧化铝等，同时也能降低制作成本。一般来说，填料的添加量、颗粒大小、结构、分散度以及和硅橡胶基体的相容性都会影响最终的产品性能^[13-16]。填料的添加量越大，硅橡胶的抗漏电起痕能力越强，但与此同时接触角下降越明显。为了提高填料的分散度，可向硅橡胶基体中加入表面活性剂，能显著提高其他填料的分散度，但是表面活性剂的加入量有一个阈值，超过这个阈值之后会降低硅橡胶基体的力学性能。

填料按性能分类可分为两大类：增强型和扩展型。增强型填料指能提高材质的拉伸强度、撕裂强度、模数和损耗因子的填料，常见的增强剂有气相法白炭黑、湿法白炭黑以及炭黑。扩展型填料指具有半增强或无增强型的材料，一般用于获得某些特定功能，或者是扩展配方，常见的扩展剂有石英粉、二氧化钛、黏土、氢氧化铝以及氧化锌。在电力行业中，一般常用的填料有白炭黑、氢氧化铝和氧化锌。

白炭黑作为补强剂能改善基体的硬度、断裂伸长率、拉伸强度和撕裂强度，提高复合绝缘子的机械性能。白炭黑是一类硅酸和硅酸盐产品的总称，多为人工合成的水合二氧化硅，其补强机理可用物理吸附和氢键作用来解释。白炭黑能使硅橡胶拉伸强度提高 40 倍，有学者研究了白炭黑的加入量对硅橡胶拉伸强度、撕裂强度、邵氏硬度的影响，发现白炭黑同生胶的质量比超过 0.4 后，硅橡胶的机械性能开始下滑。由于小尺寸效应，白炭黑表面具有高自由能，易附着结晶水，在高温下可使硅橡胶主链的硅氧键通过水解作用而发生断裂，因此，实际使用之前有必要利用硅氧烷偶联剂、聚合物等对白炭黑表面实行改性处理。

氢氧化铝作为抗漏电起痕和阻燃剂被加入硅橡胶中，当电晕放电、干区电弧放电产生的热能使硅橡胶表面局部区域温度超过 220°C 时，氢氧化铝受热分解成水和氧化铝，水以蒸汽形式溢出并带走大量热量，从而降低该表面区域温度；而三氧化二铝则会在硅橡胶表面形成惰性阻隔层，阻止热和氧进入硅橡胶，使其继续分解。人们还研究了 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 的添加量

对硅橡胶抗漏电起痕和耐电腐蚀特性的影响，发现硅橡胶中加入 100~130 份（按生胶的添加量为 100 份计）氢氧化铝时硅橡胶的抗漏电起痕和耐电蚀损性能最佳。但是， $\text{Al}(\text{OH})_3$ 的添加量过多还将导致硅橡胶机械性能下降。同时，氢氧化铝的粒径大小同样影响硅橡胶的性能：粒径过小，氢氧化铝容易团聚；粒径过大，分散度又不够。姚喜年等人的研究表明^[17]，氢氧化铝的最优粒径为 1~2 μm 。

氧化锌能提高硅橡胶的透气率和传热率，显著改善材料的力学性能和传热性。白仁斗等人认为氧化锌比氢氧化铝更能提高硅橡胶的热学性能和机械强度^[18]。

3. 结构助剂和功能助剂

结构助剂包括为了减小硅橡胶硫化过程中白炭黑的结构化影响及提高粉末添加剂在生胶中的分散性而添加的小分子硅油。这些控制剂通常是端羟基聚二甲基硅氧烷、二苯基硅二醇、二甲基二烷氧基硅氧烷、六甲基二硅氧烷或它们的混合物。结构控制剂的种类和用量对硅橡胶制品的力学性能及生产工艺有很大影响，正确选择结构控制剂及合理使用工艺是配制高品质硅橡胶料的关键。功能助剂则包括紫外吸收剂、热稳定剂、憎水添加剂等，它们的加入是为了改善硅橡胶的功能如憎水性和憎水恢复性、抗紫外老化性能等^[19]。

1.4 硅橡胶主组分对其性能的影响

复合绝缘子硅橡胶各配方组分中，生胶、白炭黑、氢氧化铝三种组分所占的比例较高，对硅橡胶伞裙及护套性能的影响也较大，通常把它们视为硅橡胶的主组分。以下分别讨论了这三种主组份物质的种类及含量对复合绝缘子硅橡胶性能的影响，本节内容引用了陈延辉、史鸿威等的研究成果^[20-21]。

1.4.1 生胶

1. 生胶分子量

高温硫化硅橡胶所使用的生胶绝大部分是甲基乙烯基硅橡胶共聚物，这些共聚物的分子量以及乙烯基含量对硅橡胶的硫化活性及包括抗老化性能在内的综合性能有重要的影响。学者研究了四种不同规格的生胶对硅橡胶性能的影响，生胶具体的参数如下：乙烯基含量 0.16%、分子量分别为 600 000 及 700 000 的两种生胶 A 与 B 复配，两者共计 100 份。C 胶，分子量 600 000，乙烯基含量 0.06%；D 胶，分子量 700 000，乙烯基含量 0.06%。

(1) 对力学性能的影响。

表 1-2 为两种分子量生胶复配后混炼胶的力学性能。可以看出，随着生胶 B 增加，硅橡胶硬度略有增加，完全采用生胶 B 比完全采用生胶 A 的混炼胶的硬度提高 5 度；拉伸强度随生胶 B 的增加而略有提高，断裂伸长率则下降。这是因为随着分子量的增加，硫化混炼胶的储能模量及损耗模量增大，导致其刚性增强，表现出硬度、拉伸强度及断裂伸长率的变化。值得注意的是，撕裂强度随 A、B 胶的配比呈现先提高后降低现象，在 A、B 胶配比为 40/60 时最佳，撕裂强度达到 12.8kN/m，这可能是由于长短分子链的搭配，有效分散撕裂过程中的应力。

表 1-2 两种分子量生胶复配后混炼胶的力学性能

复配比例 A : B	硬度/邵氏 A	拉伸强度/MPa	扯断伸长率/%	撕裂强度/(kN · m ⁻¹)
100 : 0	69	3.8	208	11.0
80 : 20	69	4.0	199	11.1
60 : 40	70	3.9	197	12.3
40 : 60	71	4.0	201	12.8
20 : 80	73	4.1	192	11.9
0 : 100	74	4.1	190	10.7

(2) 对加工性能的影响。

图 1-3 为不同分子量生胶复配对混炼胶加工性能的影响，其中门尼黏度测试条件为采用大转子 100℃预热 1min，试验时间 4min。由图可以看出，随着生胶 A 比例的增大，门尼黏度逐渐降低，混炼胶的门尼黏度值从 34 降低到 28 以下，可见，分子量是影响混炼胶加工性能的一个重要因素。其主要原因是随着分子量增大，生胶的缠结度高，从而导致混炼胶的门尼黏度大，加工流动性差。

2. 生胶中乙烯基含量

将乙烯基含量 0.16%、分子量 600 000 的两种生胶 A 与生胶 C 进行复配，将乙烯基含量 0.16%、分子量 700 000 的两种生胶 B 与生胶 D 进行复配，分别制得混炼胶 1 和混炼胶 2，并测试相关性能。

(1) 对硫化性能的影响。

表 1-3 为乙烯基含量对混炼胶 1 硫化性能的影响。可以看出，随着乙烯基含量 0.16%的生胶 A 含量逐渐减少，混炼胶 1 的焦烧时间 (t10) 及正硫化时间 (t90) 都有所增加。说明在同一分子量下，乙烯基含量增加时，硫化速度增加。其原因是乙烯基含量增加，硅橡胶网络体系的交联点增加。

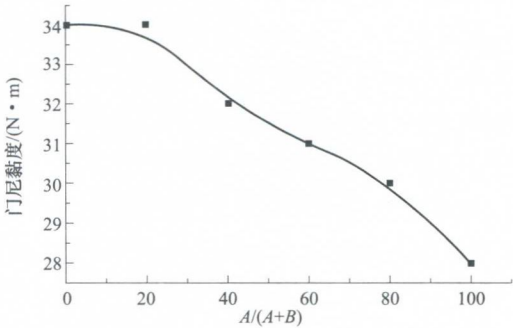


图 1-3 不同分子量生胶复配对混炼胶加工性能的影响

表 1-3 乙烯基含量对混炼胶 1 硫化性能的影响

A : C	t10/s	t90/s	A : C	t10/s	t90/s
100 : 0	53	369	40 : 60	70	511
80 : 20	55	406	20 : 80	69	519
60 : 40	62	435	0 : 100	82	538

(2) 对力学性能的影响。

图 1-4 为乙烯基含量对硬度的影响，图 1-5 为乙烯基含量对断裂伸长率的影响，图 1-6