

硅橡胶表面老化、改性与修复的研究

潘伟斌¹, 万小东², 南敬², 成保拓¹, 代思雨¹, 吴仲岷¹

(1. 武汉理工大学 材料科学与工程学院, 武汉 430070;

2. 电网环境保护国家重点实验室, 武汉 430074)

摘要: 主要探讨了硅橡胶表面产生电晕老化的原因和电晕老化的评估方法, 并介绍了氢氧化铝 (ATH) 等无机填料对硅橡胶表面抗电晕老化改性的影响, 归纳了硅橡胶表面紫外老化发生的机理以及相应的紫外老化评估手段。另外, 讨论了二氧化钛、二氧化铈等光屏蔽剂以及紫外线吸收剂对硅橡胶表面耐紫外辐照老化性能的作用, 总结了硅橡胶表面出现热老化的原因、相应的热老化评估方法以及当前国内外改善硅橡胶表面耐热老化性能常用的方法。论述了硅橡胶老化表面修复的最新研究进展。最后, 提出了目前国内外学者在硅橡胶表面老化研究方面存在的一些问题, 并对未来的发展方向进行了展望。

关键词: 硅橡胶; 电晕老化; 紫外老化; 热老化; 表面改性; 表面修复

中图分类号: TQ333.93 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2022)02-0108-08

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2022.02.010

Research on Aging, Modification and Repair of Silicone Rubber Surface

PAN Wei-bin¹, WAN Xiao-dong², NAN Jing², CHENG Bao-tuo¹, DAI Si-yu¹, WU Zhong-kui¹

(1. School of Materials Science and Engineering, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China;

2. State Key Laboratory of power grid environmental protection, Wuhan 430074, China)

ABSTRACT: This paper mainly discusses the causes of corona aging on the surface of silicone rubber and the corresponding evaluation methods of corona aging, and introduces the influence of inorganic fillers such as aluminum hydroxide (ATH) on the modification of anti corona aging of silicone rubber surface; The mechanism of UV aging on the surface of silicone rubber and the corresponding evaluation methods of UV aging are summarized. In addition, the effects of light-shielding agents such as titanium dioxide, cerium dioxide and ultraviolet absorbers on the UV radiation aging resistance of silicone rubber surface are discussed; the reasons for thermal aging on the surface of silicone rubber, the corresponding evaluation methods of thermal aging and the common methods to improve the surface heat aging performance of silicone rubber are summarized. The latest research progress of aging surface repair of silicone rubber is discussed. Finally, some problems existing in the research of aging of silicone rubber surface by domestic and foreign scholars are put forward, and the future development direction is prospected.

KEY WORDS: silicon rubber; corona aging; UV aging; thermal aging; surface modification; surface repair

收稿日期: 2021-03-15; 修订日期: 2021-06-07

Received: 2021-03-15; Revised: 2021-06-07

基金项目: 电网环境保护国家重点实验室开放基金 (GYW51201901305)

Fund: Open Fund of State Key Laboratory of Power Grid Environmental Protection (GYW51201901305)

作者简介: 潘伟斌 (1997—), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为高分子材料。

Biography: PAN Wei-bin (1997—), Male, Postgraduate, Research focus: polymer materials.

通讯作者: 吴仲岷 (1964—), 男, 博士, 教授, 主要研究方向为功能高分子。

Corresponding author: WU Zhong-kui (1964—), Male, Doctor, Professor, Research focus: functional polymer.

引文格式: 潘伟斌, 万小东, 南敬, 等. 硅橡胶表面老化、改性与修复的研究[J]. 表面技术, 2022, 51(2): 108-115.

PAN Wei-bin, WAN Xiao-dong, NAN Jing, et al. Research on Aging, Modification and Repair of Silicone Rubber Surface[J]. Surface Technology, 2022, 51(2): 108-115.

硅橡胶是一种以硅氧链为主链的高分子材料,其结构式如图 1 所示。按照其硫化机理可以分为室温硫化硅橡胶(RTV)和高温硫化硅橡胶(HTV)两大类^[1-4]。相比于其他类型的橡胶,硅橡胶具有耐高低温、耐气候、耐腐蚀、憎水性以及耐污闪等优点,在汽车、航空航天、公共卫生、医疗以及电子设备等领域得到了广泛的应用,逐渐成为现代工业不可或缺的一类重要材料。近年来,我国电力行业的快速发展,对硅橡胶的需求量逐年提升^[5-6]。高分子材料的表面老化问题一直以来都是限制其长久使用的关键因素,硅橡胶也不例外。在长期严苛的服役条件下,硅橡胶材料的表面可能出现电晕老化、紫外辐射老化以及热老化等现象,严重损害硅橡胶的力学和电气性能,使其逐渐丧失使用价值^[7-11]。因此,为了延长硅橡胶材料的使用寿命,需要对其表面进行抗老化改性和修复。研究硅橡胶表面的老化机理,能够对提高硅橡胶表面的抗老化性能以及老化硅橡胶表面的修复提供重要的理论依据。本文分别对硅橡胶表面的电晕老化、紫外辐射老化和热老化的老化机理和评估方法以及相应的抗老化改性的方法进行了论述,讨论了硅橡胶表面老化后的修复方法,并提出目前国内外硅橡胶表面老化研究存在的一些问题。

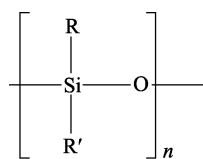


图 1 硅橡胶硅氧骨架的化学结构^[4]

Fig.1 Chemical structure of silica skeleton in silicone rubber^[4]

1 表面电晕老化与改性

电晕放电是硅橡胶表面老化中最重要、最常见和老化机理最复杂的影响因素^[12]。硅橡胶在长期的使用过程中,其表面会积污受潮,在外加电场的作用下,

产生电晕放电(如图 2 所示)。由电晕放电引起的硅橡胶表面老化问题通常是多种机制共同作用的结果。首先,电晕放电产生的高能粒子会轰击硅橡胶表面,使其分子链发生断裂。其次,电晕放电会产生诸如臭氧以及二氧化氮等强氧化性气体,促使硅橡胶表面发生氧化反应,进而破坏硅橡胶的化学结构。另外,由电晕放电引起的硅橡胶表面局部高温以及产生的紫外辐射都会加速硅橡胶的老化^[13-15]。

目前,对于表面电晕老化的研究方法主要有宏观分析法和微观分析法两大类。宏观分析法包括直接观察、动态接触角测试、静态接触角测试、喷水分级测试、闪络电压以及超声检测等方法。微观分析法主要是指需要在实验室进行操作的,如 X 射线光电子能谱、傅里叶红外光谱分析、扫描电镜以及核磁共振等分析方法。上述方法可以很好地分析硅橡胶表面的老化机理和老化状态^[16-17]。董平等^[18]对 HTV 表面电晕老化的实验参数进行了研究。结果表明,当气压为 100 kPa、相对湿度为 90%时,起晕电压达到最大值(5.3 kV)。通过扫描电镜和闪络电压测试发现,当老化 100 h 时,表面会出现孔洞;老化 400 h 时,表面会出现裂纹;老化 800 h 时,硅橡胶表面有大量絮状物覆盖,此时湿闪电压下降 50%,老化严重。Zhu 等^[19]采用傅里叶变换红外光谱、扫描电镜和 X 光电子能谱等方法对电晕放电处理前后的硅橡胶表面进行了理化分析。结果表明,电晕老化后的硅橡胶表面可以形成亲水性羟基,电晕放电对疏水性的暂时性丧失起着重要作用。Wang 等^[20]通过慢正电子束和电化学阻抗测试,研究了硅橡胶的电晕老化过程。研究发现,电晕放电过程中,有机硅橡胶表面逐渐转变为脆性无机表面。无机表面层的进一步开裂,导致硅橡胶样品的孔隙率急剧增加,使其憎水性下降。热刺激电流技术(TSC)也是评估硅橡胶表面电晕老化的一种比较常用的手段,其测试装置如图 3 所示。梁英等^[21]利用 TSC 研究了不同老化阶段硅橡胶的陷阱特性变化,研究发现,硅橡胶表面的陷阱能级和密度

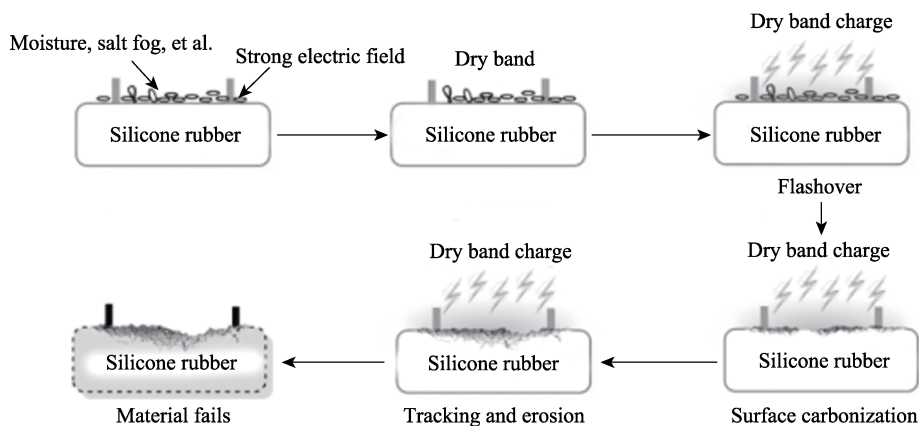


图 2 硅橡胶表面电晕老化的失效过程^[15]

Fig.2 Failure process of corona aging on silicone rubber surface^[15]

会随着电晕老化时间的延长而增大,并且陷阱能级在老化 1000 h 左右出现饱和的趋势。鲁大勇等^[22]用 TSC 和扫描电镜对电晕老化后的硅橡胶表面进行了分析。硅橡胶电晕老化后,陷阱能级和电荷量会

增大,电晕老化会破坏硅橡胶表面平整、光滑的结构,产生裂纹和孔洞等缺陷。这些物理缺陷发展到一定程度后,会进一步积污,从而加速硅橡胶表面的老化过程。

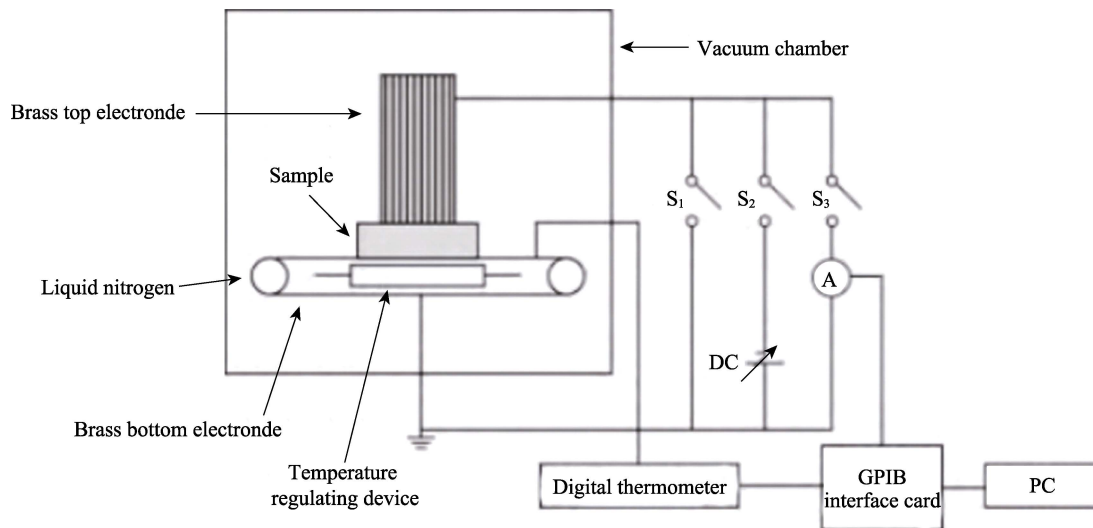


图3 TSC 测试的原理^[21]
Fig.3 Schematic diagram of TSC test^[21]

针对硅橡胶表面的电晕老化现象,有研究表明,在硅橡胶中加入传统无机填料或者纳米无机填料,可以改善其表面耐漏电、耐电晕的性能。无机氢氧化物是一种能够提高硅橡胶耐电晕老化的填料,以 ATH 为例,ATH 在干弧放电过程中会分解产生水和氧化铝,产生的水可以吸收热量,降低硅橡胶材料表面的温度。另外,ATH 可以与游离碳反应,阻碍导电通路的形成^[23-24]。Ansorge 等^[25]探究了 ATH 对 HTV 表面耐漏电、耐电晕性能的影响,研究发现,当 ATH 的质量分数超过 57% 时,HTV 硅橡胶表面的耐漏电性能可通过 1A 4.5 级。汪宁等人^[26]发现,当 ATH 的填充量为 115~125 份时,硅橡胶表面的耐漏电起痕能够达到 1A 4.5 级。氮化硼是一种新型的二维材料,其微结构类似于常见的石墨烯,具有良好的电绝缘性。Liu 等^[27]探究了氮化硼纳米填料对 HTV 表面耐漏电起痕性能的影响,研究结果表明,经过 4.5 kV 耐漏电起痕测试,未填充氮化硼样品表面的腐蚀深度为 0.6 mm,而填充 6% (质量分数) 氮化硼试样表面的腐蚀深度为 0.3 mm。

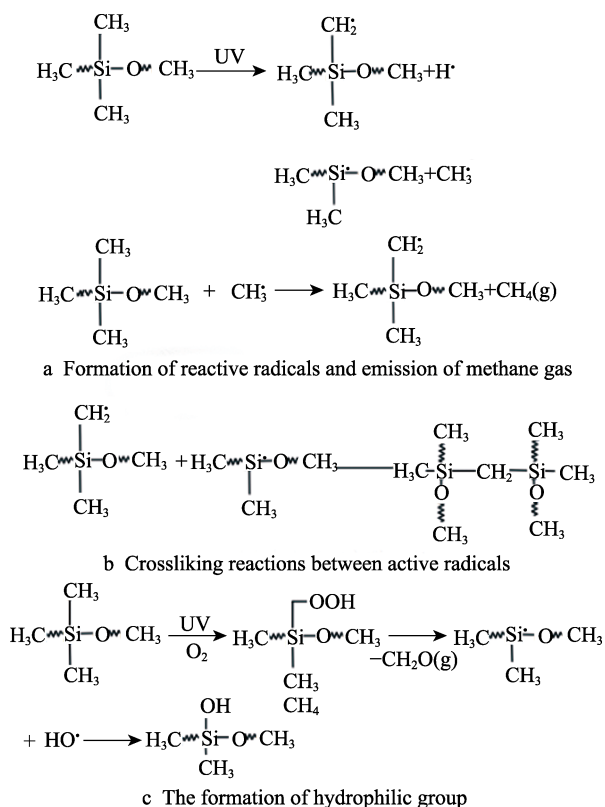
电晕老化作为硅橡胶表面最常见、最重要的老化现象,当下用于提升其表面耐电晕老化性能的填料或添加剂种类不多。另外,传统无机填料的用量过多,会损害硅橡胶的力学性能。未来应当探索出更多适用于改善硅橡胶表面耐漏电、耐电晕性能,且效率高、低成本的填料或添加剂。

2 表面紫外辐照老化与改性

紫外辐射是造成硅橡胶表面老化的另一重要因

素,它会使硅橡胶平整光滑的表面变得粗糙,并产生空洞和裂纹等物理缺陷,使硅橡胶的力学性能、憎水性以及电绝缘性遭到破坏,缩短硅橡胶寿命,逐渐失去使用价值。紫外辐射也称紫外线,是一种频率介于可见光和 X 射线之间,与可见光性质相似的,波长较短、能量较高的电磁辐射。可以根据其波长的长短,将紫外线分为长波紫外线、中波紫外线、短波紫外线和真空紫外线四大类,对应的波长分别为 400~315 nm、315~280 nm、280~200 nm、200~100 nm^[28-29]。硅橡胶表面紫外辐射老化的开始阶段主要是以大分子链的断裂为主,此时硅橡胶的表面发黏,且硬度降低。随着紫外辐射时间的增加,断链和氧化会产生活泼的自由基,它们之间会发生交联反应,如图 4 所示。此时,交联反应占据主导地位,硅橡胶表面变硬、变脆,内部的填料暴露出来,使其表面的疏水性和绝缘性下降^[30-31]。

近年来,国内外的学者对硅橡胶表面的紫外辐射老化进行了相关的研究。左坤等^[32]研究了紫外辐射对 RTV 的影响,研究表明,延长紫外辐射的时间,会使硅橡胶试样表面变粗糙,并且随着紫外辐射的时间增加,静态水接触角先增大、后减小。紫外老化后,试样表面甲基和羟基的含量下降,说明在硅橡胶的紫外老化过程中,表面发生了氧化和交联反应。Stathi 等^[33]通过扫描电镜测试发现,紫外老化后,硅橡胶表面的粗糙度明显增加。Sounak 等^[34]采用相对湿度为 40%~85%、1 W/m² 的紫外线来模拟太阳辐射,发现 1000 h 的紫外辐射会使得硅橡胶表面发生交联反应,破坏大分子链的结构,使得硅橡胶的断裂伸长率降

图 4 硅橡胶表面紫外老化的反应机理^[30]Fig.4 Reaction mechanism of UV aging on silicone rubber surface^[30]

低。傅佳等^[35]对 HTV 表面进行了 248 nm 紫外激光辐射实验, 经过紫外辐射后, 硅橡胶表面出现浅坑, 内部的填料暴露出来, 粗糙度增加。通过傅里叶变换红外和 X 射线光电子能谱测试发现, 试样中部分的 C—H、Si—O—Si 和 Si—C 键被破坏, 生成自由基, 同时生成了亲水的羧基和醇羟基。刘云鹏等^[36]探究了干燥环境下紫外光辐射对硅橡胶表面老化性能的影响, 硬度测试发现, 紫外老化后的硅橡胶表面变硬, 红外光谱中 Si—C 和 Si—O—Si 峰的面积都减少。静态水接触角测试结果显示, 接触角由原来的 98°降为 65°, 硅橡胶的憎水性有所下降。Bok-Hee 等^[37]研究了 HTV 在 5000 h 紫外辐照条件下的老化性能, 老化后, 硅橡胶试样的水接触角由原来的 108°下降为 98°, 疏水性能有一定的降低。另外, 随着紫外辐射时间的延长, 硅橡胶表面电荷的衰减程度增加。

根据有机聚合物表面的光氧老化机理, 目前改善硅橡胶表面抗紫外辐射老化性能的途径主要是在硅橡胶中加入一些具有光屏蔽和紫外线吸收作用的添加剂或者填料, 以此来减少紫外辐射对硅橡胶表面化学结构的破坏^[38]。Zhang 等^[39]研究了掺二氧化钛纳米粒子硅橡胶在紫外辐射下的紫外老化行为。扫描电镜结果表明, 在紫外光老化 1000 h 后, 含 2 份纳米二氧化钛的硅橡胶, 表面仍然光滑, 而不含纳米二氧化钛的硅橡胶, 表面出现严重裂纹。与未添加纳米二氧

化钛的硅橡胶相比, 添加纳米二氧化钛的硅橡胶, 在拉伸性能, 尤其是断裂伸长率方面, 表现出较高的保留率, 由 7%提升到 83%, 说明纳米二氧化钛是一种良好的紫外光稳定剂。李麟等^[40]首先对纳米二氧化钛进行改性, 发现将其加入到 RTV 可以提高硅橡胶表面的抗紫外老化性能。进行 560 h 的紫外老化测试发现, 添加了 1.5%纳米二氧化钛的硅橡胶, 表面的水接触角由原来的 100.8°降为 99.2°, 接触角仅仅变化了 1.6°, 而未添加纳米二氧化钛的硅橡胶, 表面的水接触角由原来的 100.8°降为 92.4°, 接触角变化 8.4°, 说明纳米二氧化钛对硅橡胶表面具有优异的抗紫外老化作用。

除了添加各种抗紫外老化的填料和添加剂外, 还可以根据硅橡胶表面紫外老化过程中的作用机制, 来提高其抗紫外辐射老化的性能。Lin 等^[41]研究了紫外老化后液体硅橡胶 (LSR) 的表面结构, 基于 X 射线光电子能谱和傅里叶变换红外的测试结果, 发现随着紫外辐射老化时间的增加, LSR 多孔表面的面积和疏松层的深度都会增加。通过傅里叶变换红外光谱检测发现, CH₃ 中的 C—H 和 Si—CH₃ 中的一CH₃ 增加, LSR 表面老化过程中产生的残余亚甲基与含氢硅油中的氢原子反应, 从而产生甲基, 导致 LSR 表面的交联密度增加, 表面变硬、变脆。因此, 可以通过减少含氢硅油的含量, 减少被紫外辐射破坏的硅碳键, 从而提高 LSR 表面抗紫外老化的性能, 延长 LSR 产品的使用寿命。

从上述研究中不难发现, 针对硅橡胶表面紫外辐射老化的改性, 主要以添加单一填料 (如纳米二氧化钛、二氧化钛等) 为主, 并没有探究添加 2 种或 2 种以上的添加剂或填料对其抗紫外辐射老化性能的影响。今后国内外的科研学者应进一步探索各种填料之间对其抗紫外老化特性的协同效应, 以期达到事半功倍的效果。

3 表面热老化与改性

热老化是硅橡胶表面较为常见的老化现象之一, 尤其是在我国气候较为湿热的南方地区。在高温和氧气的作用下, 硅橡胶 Si—O—Si 主链会被破坏, 同时侧基发生氧化反应, 使得硅橡胶表面大分子发生降解, 分子量降低。另外, 硅橡胶分子链断裂的同时, 伴随着自由基的产生, 比如硅碳键和碳氢键会断裂生成 Si·、·CH₃ 和 ·H。这些自由基会与相邻的化学键发生交联反应, 使硅橡胶大分子链的柔顺性大大降低, 材料表面变硬、变脆。在硅橡胶表面的热老化过程中, 内部的填料会发生分解反应, 并暴露在硅橡胶表面^[42]。甘永叶等^[43]通过傅里叶变换红外光谱、扫描电镜和热重分析等手段测试发现, HTV 在热老化过程中, 内部的 ATH 会分解为氧化铝和水, 白炭黑表面的 Si—OH

发生缩合反应,生成无机颗粒 SiO_2 和水,暴露在材料表面,使表面的粗糙度增加,且随着热老化时间的延长,材料表面的填料颗粒物也会增多。Zhou 等^[44]探究了阻燃硅橡胶表面热老化 2000 h 后的力学性能,发现硅橡胶的拉伸强度由老化前的 8 MPa 降为 3 MPa,断裂伸长率由原来的 300%降为 40%,如图 5 所示。吕鸿等^[45]在 225 °C 下对硅橡胶表面进行了 720 h 的热老化测试,发现试样的介质损耗因数由原来的 0.005 增大到 0.023,硅橡胶表面的劣化程度严重,热老化后的硅橡胶的电气强度也逐渐降低,这归因于分子链的裂解和侧基的消除。

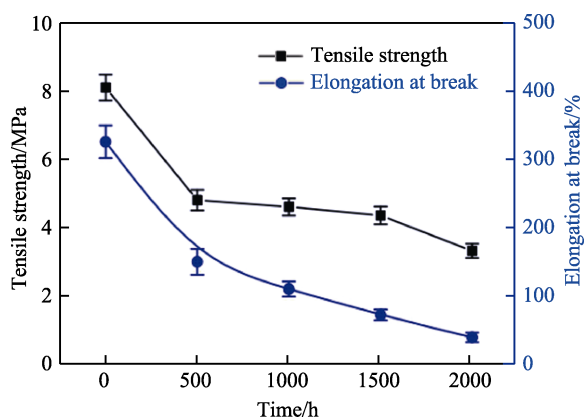


图5 表面热老化时间对硅橡胶力学性能的影响^[44]
Fig.5 Effect of surface thermal aging time on mechanical properties of silicone rubber^[44]

目前常用的改善硅橡胶表面热老化现象的方法是向硅橡胶中加入某种耐热的填料或添加剂。除此之外,也可以对硅橡胶分子链的化学结构进行改性,从而提高硅橡胶表面的耐热老化性能。Tariq 等^[46]用微米级的氮化铝/纳米二氧化硅填充硅橡胶,并探究了填充后硅橡胶表面的热稳定性。测试结果表明,当氮化铝的质量分数为 30%时,硅橡胶损失 5%质量所对应的温度较填充前升高了 60 °C。采用微米级的氮化铝/纳米二氧化硅共填充硅橡胶,可以显著提高硅橡胶表面的热稳定性。Chen 等^[47]探究了铂催化剂和含氮硅烷对硅橡胶表面热稳定性的影响,当引入 6.67 mg/L 的铂和 1.4PHR (Professional in Human Resources) 的含氮硅烷时,在氮气氛围下质量损失 10%和 20%的温度分别提高了 36 °C 和 119 °C。铂和含氮硅烷的协同作用可以保护硅氧烷链免受氧化,有效地抑制有机硅链的降解。Gao 等^[48]通过在 RTV 的分子链中引入不完全缩合的三硅烷醇-苯基-多面体低聚倍半硅氧烷 (SSOH),来提高硅橡胶表面的热稳定性。当 SSOH 的质量分数为 5%时,5%质量损失的降解温度从 364.78 °C 升高到 379.50 °C,它与硅烷醇的反应可以减少羟基端引发的降解。

上述文献所提到的对表面热老化改性后硅橡胶热稳定性的表征主要集中在热失重温度方面,表征手段比较单一。在未来的研究中,学者们需要开发出更

多用于表征硅橡胶表面热稳定的方法,从多个方面体现其热稳定性的好坏,从而更具有说服力。

4 老化硅橡胶表面的修复

近年来,国内外的学者对硅橡胶的研究主要集中在表面老化和抗老化改性方面,而对老化后硅橡胶表面修复方面的研究却很少。硅橡胶在户外长期的使用过程中,不可避免地受到日晒、雨淋、高温和严寒等恶劣气候的侵蚀,导致硅橡胶表面老化变硬,出现粉化层和深度裂纹,使其电气、力学性能逐渐下降,甚至不满足使用要求。由于硅橡胶的老化绝大多数情况下只发生在表面,而其内部没有遭到破坏^[49-52],所以目前对于老化硅橡胶的修复方法主要是在老化的硅橡胶表面喷涂一层修复材料。广东电网公司东莞供电局变电管理二所的周锡球等^[53]在老化的硅橡胶复合套管表面复涂一层 RTV,并对修复后的硅橡胶复合套管表面的憎水性、绝缘性以及漏电性进行了研究。利用喷水分级法对修复前后硅橡胶伞裙的憎水性进行了测试,发现其憎水性由原来的 HC6 级提高到了 HC1 级,伞套表面的交流泄漏电流从修复前的 25 mA 下降至修复后的 38 μA ,表现出较好的绝缘性。李秋鹏等^[54]在老化的硅橡胶复合绝缘子表面复涂了 RTV 修复材料,并研究了 RTV 涂层厚度对修复老化硅橡胶复合绝缘子力学性能的影响。研究发现,随着涂层厚度的增加,复合绝缘子的力学性能在一定程度上得到改善。当涂层的厚度为 3.597 mm 时,其拉伸强度达到 0.116 MPa,断裂伸长率达到 101.168%,说明 RTV 涂层对裂纹开口处进行了粘接密封,起到了一定的修复作用。

当下国内外的科研人员对老化硅橡胶表面修复的研究还处于初始阶段,关于这方面的研究还不是很多,对老化硅橡胶表面与修复材料之间的相互作用机理还没有得到准确的解释。在今后的科研工作中,应加深这方面的研究,这对未来解决老化硅橡胶的循环再利用问题具有十分重要的实际应用价值。

5 结论

硅橡胶凭借其优异的耐候性、耐高低温、电绝缘性、憎水性和生物相容性等特点,在许多领域得到了广泛的应用。在实际的应用过程中,硅橡胶材料会面临比较恶劣的服役环境,这就使得硅橡胶表面在使用过程中或多或少地发生老化现象,从而缩短硅橡胶的服役寿命。本文重点论述了硅橡胶表面电晕老化、紫外老化以及热老化 3 种老化机理及其抗老化改性方法,并对老化硅橡胶表面的修复问题进行了阐述。由于硅橡胶表面的老化机理比较复杂,现在还没有明确解释,因此未来相关学者应加深对硅橡胶表面老化机理的探究。有机高分子材料表面的老化问题一直以来

都是人们研究的热点,国内外的许多学者对于硅橡胶表面老化方面进行了大量研究,但是仍然存在一些问题需要解决:

1) 目前对于硅橡胶表面老化状态的评估与测试,还是主要集中在实验室内进行,并且测试前需要对硅橡胶进行切取等一系列预处理工作,测试流程比较复杂,会耗费大量的时间,而用于现场评估硅橡胶材料老化的方法不多,且不够完善。因此,需要进一步探索出更多适用于现场评估硅橡胶表面老化的手段,为现场的施工人员提供便利。

2) 目前来看,提高硅橡胶表面抗老化性能的方法主要是加入抗老化的填料或者添加剂,但是用于硅橡胶表面抗老化改性的填料种类繁多,它们的结构和化学性质各不相同,如何解决填料在硅橡胶中的团聚或者分散不良的问题,使填料的改性效果达到最佳,以及探索各种改性填料之间的协同效应或相互抑制作用,来降低硅橡胶表面抗老化改性的成本,都是亟待解决的问题。

3) 老化后硅橡胶表面的修复及循环再利用的问题同样需要引起人们的关注。有的企业单位选择将老化后的硅橡胶直接丢弃,这种做法不仅造成了资源的浪费,还给环境保护带来了压力。因此,科研院所应进一步加深对老化硅橡胶表面修复方面的研究,降低使用成本并实现资源的再利用。

我国的硅橡胶工业已经进入高速发展的阶段,硅橡胶产业应加快表面改性、修复技术创新的步伐,相信未来性能更加优异的硅橡胶材料会进一步推动军事、电子设备以及生物医药等领域的发展。

参考文献:

- [1] JAMALUDIN F A, AB-KADIR M Z A, IZADI M, et al. Effects of RTV Coating on the Electrical Performance of Polymer Insulator under Lightning Impulse Voltage Condition[J]. PLoS One, 2017, 12(11): e0187892.
- [2] CHEN Ping, WANG Xi-lin, LI Xun, et al. A Quick Classifying Method for Tracking and Erosion Resistance of HTV Silicone Rubber Material via Laser-Induced Breakdown Spectroscopy[J]. Sensors (Basel, Switzerland), 2019, 19(5): 1087.
- [3] SAKODA T, MINAMI E, MIYAKE T, et al. Study on Degradation Diagnostic Method for Silicone Rubber[J]. Journal of Electrostatics, 2020, 107: 103479.
- [4] EDUOK U, FAYE O, SZPUNAR J. Recent Developments and Applications of Protective Silicone Coatings: A Review of PDMS Functional Materials[J]. Progress in Organic Coatings, 2017, 111: 124-163.
- [5] XUE Yang, LI Xiao-fei, ZHANG Dong-hai, et al. Comparison of ATH and SiO₂ Fillers Filled Silicone Rubber Composites for HTV Insulators[J]. Composites Science and Technology, 2018, 155: 137-143.
- [6] ZHAO Yu-shun, XIANG Yi-tong, GU Shan-qiang, et al. Effect of Surface Roughness on Flashover Characteristics of Silicone Rubber[J]. Journal of Electrostatics, 2019, 99: 41-48.
- [7] ZHU Yong. Influence of Corona Discharge on Hydrophobicity of Silicone Rubber Used for Outdoor Insulation[J]. Polymer Testing, 2019, 74: 14-20.
- [8] GOLISZEK M, PODKOŚCIELNA B, SEVASTYANOVA O, et al. Investigation of Accelerated Aging of Lignin-Containing Polymer Materials[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2019, 123: 910-922.
- [9] DI Ming-wei, HE Shi-yu, LI Rui-qi, et al. Resistance to Proton Radiation of Nano-TiO₂ Modified Silicone Rubber[J]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 2006, 252(2): 212-218.
- [10] LENG Lin, HAN Qing-yuan, WU You-ping. The Aging Properties and Phase Morphology of Silica Filled Silicone Rubber/Butadiene Rubber Composites[J]. RSC Advances, 2020, 10(34): 20272-20278.
- [11] ZHANG Hui, YANG Hao, SHENTU Bao-qing. Effect of Surface Modification of Titanium Dioxide on the UV-C Aging Behavior of Silicone Rubber[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2019, 136(10): 47170.
- [12] 张妮. 人工加速老化对硅橡胶微结构及憎水恢复性影响研究[D]. 武汉: 武汉大学, 2018.
- [12] ZHANG Ni. Study on Microstructure Evolution and Hydrophobicity Recovery of Silicone Rubber by Artificial Accelerated Aging Test[D]. Wuhan: Wuhan University, 2018.
- [13] 张血琴, 高润明, 郭裕钧, 等. 基于高光谱的复合绝缘子电晕老化状态评估[J]. 西南交通大学学报, 2020, 55(2): 442-449.
- [13] ZHANG Xue-qin, GAO Run-ming, GUO Yu-jun, et al. Hyperspectral-Based Corona Aging Evaluation for Composite Insulators[J]. Journal of Southwest Jiaotong University, 2020, 55(2): 442-449.
- [14] BASHIR M, BASHIR S, KHAN H U. Deposition of Polyacrylic Acid Films on PDMS Substrate in Dielectric Barrier Corona Discharge at Atmospheric Pressure[J]. Surface and Interface Analysis, 2018, 50(9): 879-888.
- [15] 郭燕霞, 赖学军, 曾幸荣, 等. 耐漏电起痕硅橡胶的制备及应用研究进展[J]. 高分子材料科学与工程, 2017, 33(4): 168-173.
- [15] GUO Yan-xia, LAI Xue-jun, ZENG Xing-rong, et al. Progress in the Preparation and Application of Tracking and Erosion Resistant Silicone Rubber[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2017, 33(4): 168-173.
- [16] 刘琛浩. 绝缘油对高温硫化硅橡胶电晕老化特性影响研究[D]. 成都: 西南交通大学, 2018.
- [16] LIU Chen-hao. Influence of Transformer Oil on Corona Aging Characteristics of High-Temperature Vulcanized Silicone Rubber[D]. Chengdu: Southwest Jiaotong University, 2018.

- [17] 郝璐, 李秀广, 张明虎, 等. 交直流电晕老化对室温硫化硅橡胶的性能影响研究[J]. 电瓷避雷器, 2018(6): 216-220.
HAO Lu, LI Xiu-guang, ZHANG Ming-hu, et al. Study on the Effect of AC and DC Corona Aging on the Performance of Room Temperature Vulcanized Silicone Rubber[J]. Insulators and Surge Arresters, 2018(6): 216-220.
- [18] 董平平, 杨茹, 陈永明, 等. 高温硫化硅橡胶电晕加速老化试验参数研究[J]. 高压电器, 2019, 55(1): 143-148, 156.
DONG Ping-ping, YANG Ru, CHEN Yong-ming, et al. Study on Corona Accelerated Aging Test Parameters of High Temperature Vulcanized Silicone Rubber[J]. High Voltage Apparatus, 2019, 55(1): 143-148, 156.
- [19] ZHU Yong, OTSUBO M, HONDA C, et al. Loss and Recovery in Hydrophobicity of Silicone Rubber Exposed to Corona Discharge[J]. Polymer Degradation and Stability, 2006, 91(7): 1448-1454.
- [20] WANG Zheng, LI Jing-jing, ZHOU Yu-ming, et al. Investigation of the Surface Microstructure Evolution of Silicone Rubber during Corona Discharge via Slow Positron Beam and Electrochemical Impedance Spectroscopy[J]. Plasma Processes and Polymers, 2019, 16(8): 1900057.
- [21] 梁英, 靳哲, 张君成. 硅橡胶电晕老化后的陷阱对其闪络电压的影响[J]. 高电压技术, 2017, 43(7): 2309-2315.
LIANG Ying, JIN Zhe, ZHANG Jun-cheng. Influence of Trap on Flashover Voltage of Silicone Rubber after Corona Aging[J]. High Voltage Engineering, 2017, 43(7): 2309-2315.
- [22] 鲁大勇, 李朝伟, 史敬天, 等. 电晕老化对硅橡胶材料热刺激电流和表面情况影响研究[J]. 高压电器, 2014, 50(8): 93-98.
LU Da-yong, LI Chao-wei, SHI Jing-tian, et al. Study of the Corona Aging Effect to TSC and SEM of Silicone Rubber Materials[J]. High Voltage Apparatus, 2014, 50(8): 93-98.
- [23] 刘天, 王岩, 周长伟, 等. 硅橡胶的老化现象、评价方法及其改性研究进展[J]. 弹性体, 2020, 30(6): 84-90.
LIU Tian, WANG Yan, ZHOU Chang-wei, et al. Aging Phenomena, evaluation Methods and Research Progress on Modification of Silicone Rubber[J]. China Elastomerics, 2020, 30(6): 84-90.
- [24] 代志祥, 谢荣斌, 贡玉圭. 耐漏电起痕硅橡胶的研究进展[J]. 有机硅材料, 2017, 31(6): 474-477.
DAI Zhi-xiang, XIE Rong-bin, GONG Yu-gui. Progress of the Tracking and Erosion Resistance of Silicone Rubber[J]. Silicone Material, 2017, 31(6): 474-477.
- [25] ANSORGE S, SCHMUCK F, PAPAILIOU K O. Impact of Different Fillers and Filler Treatments on the Erosion Suppression Mechanism of Silicone Rubber for Use as Outdoor Insulation Material[J]. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 2015, 22(2): 979-988.
- [26] 汪宁, 陈延辉, 史鸿威, 等. 氢氧化铝对复合绝缘子用硅橡胶的性能影响研究[J]. 弹性体, 2013, 23(3): 44-47.
WANG Ning, CHEN Yan-hui, SHI Hong-wei, et al. Effect of Aluminium Hydroxide on the Property of Silicone Rubber for Composite Insulators[J]. China Elastomerics, 2013, 23(3): 44-47.
- [27] LIU Ping-yuan, LI Li-cheng, WANG Li-ming, et al. Effects of 2D Boron Nitride (BN) Nanoplates Filler on the Thermal, Electrical, Mechanical and Dielectric Properties of High Temperature Vulcanized Silicone Rubber for Composite Insulators[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2019, 774: 396-404.
- [28] EHSANI M, BORSI H, GOCKENBACH E, et al. Modified Silicone Rubber for Use as High Voltage Outdoor Insulators[J]. Advances in Polymer Technology, 2005, 24(1): 51-61.
- [29] TAN Jing-hua, CHEN Cheng-liang, WU Ju-ying, et al. The Effect of UV Radiation Ageing on the Structure, Mechanical and Gas Permeability Performances of Ethylene-Propylene-Diene Rubber[J]. Journal of Polymer Research, 2021, 28(3): 1-10.
- [30] 张会. 消毒柜密封条用耐紫外/臭氧老化硅橡胶的制备与性能[D]. 杭州: 浙江大学, 2018.
ZHANG Hui. Preparation and Properties of UV and Ozone Resistant Silicone Rubber for Sealing Strip of Disinfection Cabinet[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2018.
- [31] GALLO M, RINALDI R G. The Effect of Pre-Curing UV-Irradiation on the Crosslinking of Silicone Rubber[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2021, 138(6): 49807.
- [32] 左坤, 申巍, 张伟, 等. 紫外辐射对室温硫化硅橡胶性能的影响[J]. 绝缘材料, 2020, 53(6): 36-40.
ZUO Kun, SHEN Wei, ZHANG Wei, et al. Effect of Ultraviolet Radiation on Properties of Room Temperature Vulcanized Silicone Rubber[J]. Insulating Materials, 2020, 53(6): 36-40.
- [33] STATHI K, TARANTILI P A, POLYZOIS G. The Effect of Accelerated Ageing on Performance Properties of Addition Type Silicone Biomaterials[J]. Journal of Materials Science Materials in Medicine, 2010, 21(5): 1403-1411.
- [34] NANDI S, SUBBA REDDY B, SHARMA D. Performance of Composite Insulators Used for Electric Transmission under Extreme Climatic Conditions[J]. Journal of Materials Engineering and Performance, 2019, 28(10): 5959-5969.
- [35] 傅佳, 覃永雄, 王勇, 等. 248nm 紫外激光照射高温硫化硅橡胶实验及老化机理探讨[J]. 电网技术, 2012, 36(11): 277-282.
FU Jia, QIN Yong-xiong, WANG Yong, et al. 248 nm Ultraviolet Laser Radiation Experiment of High Temperature Vulcanized Silicone Rubber and Its Accelerated Ageing Mechanism[J]. Power System Technology, 2012, 36(11): 277-282.
- [36] 刘云鹏, 石倩, 梁英. 干燥环境下紫外辐射对硅橡胶老化性能的影响[J]. 高压电器, 2015, 51(4): 129-132, 138.
LIU Yun-peng, SHI Qian, LIANG Ying. Effect of UV

- Radiation on Aging Performance of HTV-Silicone Rubber in Dry Conditions[J]. High Voltage Apparatus, 2015, 51(4): 129-132, 138.
- [37] YOUNG B H, HUH C S. Surface Characterization of Silicone Polymer Used as an Outdoor Insulator by the Measurement of Surface Voltage Decay[J]. Surface and Interface Analysis, 2002, 33(12): 954-959.
- [38] 韩颖. 纳米抗紫外线氧化物在颌面颊硅橡胶中的应用研究[D]. 西安: 第四军医大学, 2012.
- HAN Ying. Study of the Effects of Surface Modified Nano-Oxides on Maxillofacial Elastomers[D]. Xi'an: The Fourth Military Medical University, 2012.
- [39] ZHANG Hui, YANG Hao, SHENTU Bao-qing, et al. Effect of Titanium Dioxide on the UV-C Ageing Behavior of Silicone Rubber[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2018, 135(14): 46099.
- [40] 李麟, 隋意, 韩建锋, 等. 纳米CeO₂对室温硫化硅橡胶涂料抗老化性能的影响[J]. 稀土, 2020, 41(1): 70-77.
- LI Lin, SUI Yi, HAN Jian-feng, et al. Effect of Nano-CeO₂ on Ageing Resistant of Room-Temperature Vulcanization Silicone Rubber Coating[J]. Chinese Rare Earths, 2020, 41(1): 70-77.
- [41] LIN Ying, YIN Fang-hui, LIU Yu-hao, et al. Effect of Ultraviolet-a Radiation on Surface Structure, Thermal, and Mechanical and Electrical Properties of Liquid Silicone Rubber[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2019, 136(24): 47652.
- [42] KANEKO T, ITO S, MINAKAWA T, et al. Degradation Mechanisms of Silicone Rubber under Different Aging Conditions[J]. Polymer Degradation and Stability, 2019, 168: 108936.
- [43] 甘永叶. 复合绝缘子运行发热及热老化机理研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2017.
- GAN Yong-ye. Study on Mechanism of Abnormal Temperature Rise and Thermal Aging of Composite Insulator[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2017.
- [44] ZHOU Cheng, WANG Juan, LI Jian-xi, et al. Thermal Aging Properties of Flame Retardant Silicone Rubber Based on Melamine Cyanurate[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2021, 138(9): 49919.
- [45] 吕鸿, 马佳伟, 杨贤, 等. 热老化对220 kV硅橡胶电缆接头绝缘材料介电性能的影响[J]. 绝缘材料, 2019, 52(2): 47-51.
- LV Hong, MA Jia-wei, YANG Xian, et al. Influence of Thermal Ageing on Dielectric Properties of Insulating Materials in 220 kV Silicone Rubber Cable Joint[J]. Insulating Materials, 2019, 52(2): 47-51.
- [46] NAZIR M T, PHUNG B T, HOFFMAN M, et al. Micro-AlN/Nano-SiO₂ Co-Filled Silicone Rubber Composites with High Thermal Stability and Excellent Dielectric Properties[J]. Materials Letters, 2017, 209: 421-424.
- [47] CHEN Wan-juan, ZENG Xing-rong, LAI Xue-jun, et al. Synergistic Effect and Mechanism of Platinum Catalyst and Nitrogen-Containing Silane on the Thermal Stability of Silicone Rubber[J]. Thermochimica Acta, 2016, 632: 1-9.
- [48] GAO Xiao-xiao, LIU Han-chao, WEI Hai-tao, et al. Effect of Incompletely Condensed Tri-Silanol-Phenyl-POSS on the Thermal Stability of Silicone Rubber[J]. Polymer Bulletin, 2019, 76(6): 2835-2850.
- [49] SHAIK M G, KARUPPAIYAN V. Investigation of Surface Degradation of Aged High Temperature Vulcanized (HTV) Silicone Rubber Insulators[J]. Energies, 2019, 12(19): 3769.
- [50] GHAZWAN H, KHOI L W, RAHUL G, et al. Prediction of the Aging of HTV Silicone Rubber Using Chemical Concentration and Polynomial Interpolation Approach[J]. Journal of Energy and Power Engineering, 2015, 9(5): 473-478.
- [51] 胡萍, 姜明, 黄畴, 等. 硅烷偶联剂的界面性能研究[J]. 表面技术, 2004, 33(5): 19-21.
- HU Ping, JIANG Ming, HUANG Chou, et al. Research on Interface Property of Silicon Coupling Agent[J]. Surface Technology, 2004, 33(5): 19-21.
- [52] 朱哲, 吴仲岩, 胡伟, 等. 硅橡胶涂料的研究进展[J]. 表面技术, 2020, 49(10): 118-125.
- ZHU Zhe, WU Zhong-kui, HU Wei, et al. Research Progress of Silicone Rubber Coatings[J]. Surface Technology, 2020, 49(10): 118-125.
- [53] 周锡球, 吴轲, 曾宪文, 等. 复合套管材料老化及修复新技术[J]. 电子世界, 2013(19): 108-109.
- ZHOU Xi-qiu, WU K, ZENG Xian-wen, et al. Composite Casing Material Aging and New Repair Technology[J]. Electronics World, 2013(19): 108-109.
- [54] 李秋鹏, 吴兴全, 高婷, 等. RTV涂层厚度对修复老化复合绝缘子机械性能的影响[J]. 高压电器, 2019, 55(8): 205-211, 217.
- LI Qiu-peng, WU Xing-quan, GAO Ting, et al. Effect of RTV Coating Thickness on Mechanical Properties of Repairing Aged Composite Insulators[J]. High Voltage Apparatus, 2019, 55(8): 205-211, 217.