

# 退役硅橡胶复合绝缘子胶粉填充改性 室温硫化硅橡胶的性能研究

曹宏伟<sup>1</sup>, 张雪盈<sup>1</sup>, 徐润华<sup>2</sup>, 郭洛伽<sup>3</sup>, 郭 阳<sup>3</sup>, 席智超<sup>3</sup>, 徐日炜<sup>2\*</sup>

(1. 国网河南省电力公司电力科学研究院, 河南 郑州 450052; 2. 北京化工大学, 北京 100029;  
3. 河南恩湃高科集团有限公司, 河南 郑州 450001)

**摘要:**退役硅橡胶复合绝缘子的合理处置是电力行业需要解决的重要问题。利用硅烷偶联剂表面处理退役硅橡胶绝缘子胶粉, 再将其填充室温硫化硅橡胶。利用红外光谱和热失重(TGA)分析表面处理效果, 利用万能材料试验机、TGA、动态力学热分析和扫描电镜对硫化胶性能和结构进行分析。结果表明, 硅烷偶联剂可有效地对退役硅橡胶复合绝缘子胶粉进行表面改性, 其中乙烯基三乙氧基硅烷是较佳的偶联剂; 在 5~35 份改性胶粉用量范围内, 所得硫化胶拉伸强度提高 7%~23%; 填充处理胶粉不影响硫化胶的玻璃化转变温度(-27~-23℃), 提高了硫化胶最大热分解速率温度(最高达到 532℃)和模量(30℃模量提高 7%~85%), 且在基体内分散均匀。因此, 退役硅橡胶复合绝缘子胶粉作为室温硫化硅橡胶的填充材料是实现其回收再利用的有效途径。

**关键词:**单组份室温硅橡胶; 硅橡胶复合绝缘子胶粉; 硅烷偶联剂; 补强; 力学性能

**中图分类号:**TQ333.93; TQ335+

**文献标志码:**A

**文章编号:**0253-4320(2019)04-0153-05

**DOI:**10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2019.04.034

## Study on properties of RTV modified by recycled composite silicone rubber insulator powder

CAO Hong-wei<sup>1</sup>, ZHANG Xue-ying<sup>1</sup>, XU Run-hua<sup>2</sup>, GUO Ming-jia<sup>3</sup>, GUO Yang<sup>3</sup>,  
XI Zhi-chao<sup>3</sup>, XU Ri-wei<sup>2\*</sup>

(1. The Electric Power Research Institute, State Grid Henan Company Limited, Zhengzhou 450052, China;  
2. Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China; 3. Henan EPRI Hitech Group Co., Ltd.,  
Zhengzhou 450001, China)

**Abstract:** It is an important issue for the power industry to deal rationally with a large number of spent silicone rubber composite insulators. In this paper, the surface of silicone rubber composite insulator powder is treated by silane coupling agent. The treated powder as a filling material is compounded with room temperature vulcanized silicone rubber (RTV). The effect of surface treatment is analyzed by infrared spectroscopy and thermal weight loss (TGA), and the properties and structures of the modified RTV are analyzed by universal material test machine, TGA, dynamic mechanical thermal analysis and scanning electron microscope. The experimental results show that silane coupling agents can perform effectively surface modification to silicone rubber composite insulator powder and vinyl triethoxysilane is a preferred silane coupling agent. The tensile strength of modified RTV is improved by 7%~23% when the adding amount of treated powder is in the range of 5%~35%. The glass transition temperature of the modified RTV remained unchanged in the range of -27℃ and -23℃, which is not affected by the powder. The temperature for maximum thermal decomposition rate of the modified RTV is increased to 532℃ and the modulus at 30℃ is increased by 7%~85%. The treated powder disperses evenly in the RTV matrix. Therefore, using spent silicone rubber composite insulator powder as filler for RTV is an effective way to recycle.

**Key words:** single-component RTV; silicone rubber composite insulator powder; silane coupling agent; reinforcement; mechanical property

传统的绝缘子由玻璃或陶瓷制成,近 20 年,硅橡胶复合绝缘子因其优良的性能得到广泛应用<sup>[1-5]</sup>。但是硅橡胶复合绝缘子长期使用会老化,导致机械强度下降、憎水性下降、漏电等问题,退役后的硅橡胶复合绝缘子会造成资源浪费、环境污染

等问题。因此,退役的硅橡胶复合绝缘子的再利用是一个需要解决的问题,目前可行的方法是将回收的硅橡胶复合绝缘子通过化学裂解和物理粉碎的方法制成硅橡胶胶粉<sup>[6-8]</sup>,再对胶粉进行改性利用。常用的胶粉改性方法有化学改性和物理改性<sup>[9-14]</sup>。

收稿日期:2018-08-09;修回日期:2019-02-18

基金项目:国网公司科技项目(52170215000F/521702160003)

作者简介:曹宏伟(1980-),男,博士,研究方向为有机硅及其复合材料,caock@163.com;徐日炜(1971-),男,博士,副教授,研究方向为交联聚合物及其复合材料的合成与改性,通讯联系人,xurw@mail.buct.edu.cn。

曹宏伟等<sup>[15-16]</sup>对退役硅橡胶复合绝缘子表面污秽进行了分析,并且对表面污秽物的清洗工艺和退役硅橡胶复合绝缘子的热降解进行了研究。曹宏伟等<sup>[17]</sup>将退役的复合绝缘子硅橡胶进行改性,然后将其与聚磷酸铵复合用于阻燃聚乳酸(PLA),结果发现改性后的硅橡胶胶粉可以提升 PLA 的阻燃效果,但降低了阻燃聚乳酸体系的力学性能。曹宏伟等<sup>[18]</sup>将改性后退役的硅橡胶复合绝缘子胶粉与三元乙丙胶混合,改善了共混物的硫化性能和力学性能。

室温硫化硅橡胶是一种在室温就可以硫化的新型硅橡胶,不需要额外加热加压,使用方便。其用途包括胶黏密封剂和防护涂料,还可用于制模和灌封。但是未加填充材料的室温硫化硅橡胶的抗张强度很低,几乎没有使用价值,所以一般室温硫化硅橡胶均需要补强<sup>[19]</sup>。

考虑退役硅橡胶复合绝缘子胶粉包含填料和交联硅橡胶,其与硅橡胶具有一定的相容性。故笔者利用硅烷偶联剂表面处理退役硅橡胶绝缘子胶粉,再将其填充室温硅硫化硅橡胶(RTV-668),从而增强室温硅橡胶的力学性能。由此实现退役硅橡胶复合绝缘子的回收再利用。

## 1 实验部分

### 1.1 原料与试剂

单组分室温硫化硅橡胶(RTV-668),成都硅宝科技有限公司生产;退役硅橡胶复合绝缘子胶粉(简称胶粉),河南省电力公司电力科学研究院生产;硅烷偶联剂 3-氨基丙基三乙氧基硅烷(KH-550)、 $\gamma$ -(甲基丙烯酰氧)丙基三甲氧基硅烷(KH-570)、乙烯基三乙氧基硅烷(YDH-151)、无水乙醇,北京市通广精细化工公司生产。

### 1.2 主要设备

高速搅拌机、真空烘箱、哑铃型模具、橡胶硬度计,XY-1 型,上海化工机械厂生产;万能材料试验机(CMT4104)、动态机械分析仪,Q800 型,美国 TA 公司生产;同步热失重分析仪,TGA/DSC3 型,瑞典 Mettler Toledo 公司生产;扫描电子显微镜,S-4700 型,Hitachi 公司生产;傅里叶红外分析仪,Nicolet is 5 型,赛默飞生产。

### 1.3 退役复合绝缘子胶粉的表面处理

选取 KH-550、KH-570、YDH-151 三种硅烷偶联剂对胶粉进行表面处理。以硅烷偶联剂 YDH-151 处理胶粉为例:取 1 g 硅烷偶联剂 YDH-151 加到 9 g 无水乙醇中配成溶液,把上述溶液分 5 次喷

洒到 100 g 胶粉中,高速搅拌 10 min,然后真空干燥 48 h,备用。其他偶联剂处理胶粉的操作过程同硅烷偶联剂 YDH-151。

### 1.4 硫化胶样条的制备

以添加 10 份硅烷偶联剂 YDH-151 处理的胶粉的样条为例(以总室温胶的质量为 100 份计)。首先称取室温液体硅橡胶 140 g 和 14 g 硅烷偶联剂 YDH-151 处理的胶粉,把他们先混合在一起,然后用高速搅拌机搅拌 10 min 左右,控制搅拌温度低于 30℃,每次大约搅拌 1 min。搅拌完后,将加入了胶粉的液体硅橡胶加入到哑铃型模具中,在室温条件下硫化 24 h 后脱模,再于室温条件下固化 7 d。其他样条的制作方法同上。

### 1.5 测试方法和条件

傅里叶红外光谱(FT-IR)分析:赛默飞 Nicolet is 5, KBr 压片,扫描范围:400~4 000  $\text{cm}^{-1}$ ,测试温度:25℃。

热失重分析(TGA):瑞典 Mettler Toledo 公司生产的 TGA/DSC3 型热重分析仪, $\text{N}_2$  环境,升温速率 10℃/min,温度范围:室温~800℃。

力学性能分析:采用 CMT4104 型万能试验机,测定标准为 GB/T 13477—2017,拉伸速率为 500 mm/min。

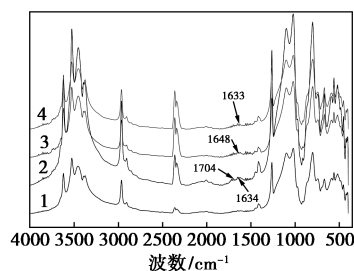
动态力学热分析(DMTA):采用美国 TA 公司生产的 Q800 型动态机械分析仪,升温速度 10℃/min,温度范围:-140~50℃。

扫描电镜(SEM)分析:Hitachi 公司生产的 S-4700 型扫描电子显微镜,液氮淬断喷金,测试温度为 25℃。

## 2 结果与讨论

### 2.1 表面处理前/后胶粉的 FT-IR 与 TGA 分析

表面处理前/后胶粉的 FT-IR 红外光谱图如图 1 所示。

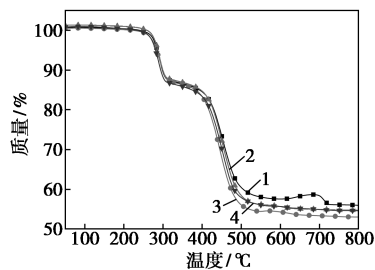


1—未处理胶粉;2—KH-570;3—KH-550;4—YDH-151

图 1 表面处理前/后胶粉的 FT-IR 红外光谱谱图

由图1可以看出,在788、1 007、1 259、2 962、3 700~3 200  $\text{cm}^{-1}$ 处分别对应 $-\text{CH}_3$ 、 $\text{Si}-\text{C}$ 、 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 、 $\text{Si}-\text{CH}_3$ 、 $\text{C}-\text{H}$   $\text{Al}(\text{OH})_3$ 羟基的特征峰,与文献[13-14]中的报道一致。YDH-151表面处理的胶粉的红外谱图可以看出,在1 633  $\text{cm}^{-1}$ 处产生了吸收谱带,对应YDH-151中 $\text{C}=\text{C}$ 的伸缩振动;KH-570表面处理的胶粉的红外谱图中1 704  $\text{cm}^{-1}$ 和1 634  $\text{cm}^{-1}$ 分别是KH-570中的 $\text{C}=\text{O}$ 和 $\text{C}=\text{C}$ 的伸缩振动峰;KH-550处理的胶粉的红外谱图中 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 羟基伸缩振动峰掩盖了 $-\text{NH}_2$ 在3 100~3 500  $\text{cm}^{-1}$ 的伸缩振动吸收峰,但是在1 648  $\text{cm}^{-1}$ 有一 $-\text{NH}_2$ 的变形振动吸收峰。而未处理的胶粉在这几处没有吸收谱带,这种变化表明3种硅烷偶联剂已经成功引入到了胶粉表面。

未处理胶粉和3种不同偶联剂处理的胶粉的热失重曲线如图2所示,相应的TGA数据如表1所示。



1—胶粉;2—KH-570;3—KH-550;4—YDH-151

图2 表面处理前/后胶粉的TGA曲线

表1 未处理胶粉和处理过的胶粉TGA数据

偶联剂种类	起始降解温度/ °C	失重5% 时的温 度/°C	失重10% 时的温 度/°C	最大降 解速率 温度/°C	800°C 残留/ %
—	231	284	297	293	56.0
KH-550	223	282	297	293	53.0
KH-570	239	287	299	293	54.7
YDH-151	231	280	294	288	54.6

从图2和表1中可以看出,偶联剂处理后胶粉的热失重明显增大,800°C残留减少(减少1.24%~3.0%),说明胶粉表面的有机基团数量增加,有利于改善胶粉与聚合物的相容性。

## 2.2 偶联剂对胶粉改性室温固化硅橡胶力学性能的影响

未添加胶粉的室温胶RTV-668、添加30份未处理胶粉的室温胶RTV-668和添加3种不同的偶

联剂处理胶粉的室温胶RTV-668等5种胶的硫化胶的力学性能对比数据如表2所示。从表2可以看出,加入未处理的或处理后的胶粉可以提高硫化胶的硬度和定伸应力,却使断裂伸长率有所下降,拉伸强度保持或提升,符合填料补强橡胶的一般规律。其中乙烯基三乙氧基硅烷(YDH-151)表面处理胶粉所得硫化胶具有更好的填充补强效果。后续均采用YDH-151进行表面处理。

表2 未处理(表面处理的)胶粉/RTV-668硫化胶力学性能(胶粉份数均为30份)

胶粉种类	拉伸强度/ MPa	断裂伸长 率/%	定伸应力 (Se100)/MPa	邵尔A 硬度/度
未加胶粉	1.3	291	0.5	24
未处理的胶粉	1.3	175	0.7	32
YDH-151处理胶粉	1.5	254	0.6	34
KH-550处理胶粉	1.3	209	0.7	36
KH-570处理胶粉	1.3	256	0.5	30

## 2.3 表面处理胶粉用量对室温固化硅橡胶性能的影响

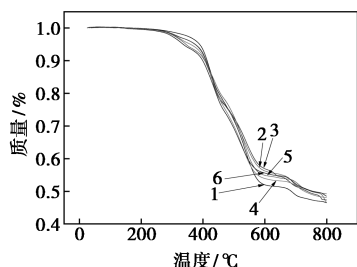
表面处理胶粉的用量对其填充RTV-668前后硫化胶力学性能的影响如表3所示。从表3中可以看出,当改性胶粉添加量在5~35份之间时,添加处理胶粉可以显著提高硫化胶的拉伸强度,但是定伸应力变化规律不明显;胶粉用量在2~35份范围内,硬度随着胶粉用量的增大而提高;当加入5~10份表面处理胶粉的硫化胶且硬度变化不明显情况下,其断裂伸长率明显提高。说明在5~35份用量范围内,YDH-151处理胶粉对室温硫化硅橡胶具有良好的填充补强效果。

表3 胶粉用量对YDH-151表面处理胶粉/RTV-668硫化胶性能的影响

序号	份数/ 份	拉伸强 度/MPa	断裂伸 长率/%	定伸应力 (Se100)/MPa	邵尔A 硬度/度
1	0	1.3	291	0.5	24
2	2	1.2	242	0.6	19
3	5	1.6	561	0.4	23
4	10	1.4	418	0.5	23
5	20	1.4	260	0.6	28
6	30	1.5	254	0.6	34
7	35	1.5	181	1.0	34
8	40	1.2	207	0.7	32

### 2.4 改性胶粉填充室温固化硅橡胶材料的热分解行为

不同份数 YDH-151 表面处理胶粉填充 RTV-668 所得硫化胶的 TGA 曲线如图 3 所示,具体数据如表 4 所示。由图 3 和表 4 可以看出,随着胶粉用量增大,硫化胶受热失重 5% 或 10% 的温度下降明显,最大降解速率的温度有所提升,800℃ 的残炭率略有提高。说明改性胶粉影响硅橡胶的交联反应,从而影响硫化胶的热分解行为。但是考虑该室温硫化胶通常使用温度范围低于 300℃,在 5~35 份用量范围内,表面处理胶粉的加入对该室温胶的应用没有显著影响。



1—0 份;2—5 份;3—10 份;4—20 份;5—30 份;6—35 份

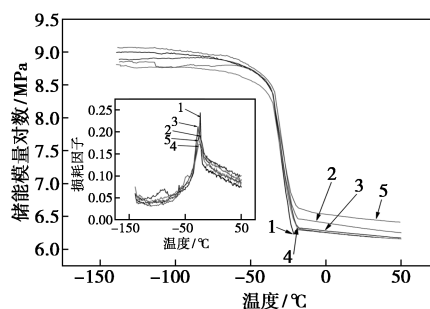
图 3 表面处理胶粉填充 RTV-668 硫化胶的 TGA 曲线

表 4 胶粉用量对处理胶粉填充 RTV-668 硫化胶热分解行为的影响

YDH-151 处理 胶粉份数/份	失重 5% 温度/°C	失重 10% 温度/°C	最大降解速 率温度/°C	800℃ 残留/%
0	388	413	418	46.6
5	373	409	417	46.7
10	375	409	425	47.3
20	359	405	438	48.3
30	345	404	532	49.2
35	335	400	441	48.4

### 2.5 改性胶粉填充室温固化硅橡胶材料的动态力学性能

添加不同份数处理胶粉 RTV-668 硫化胶的储能模量( $E'$ )和损耗因子  $\tan \delta$  曲线如图 4 所示。从图 4 中可以看出,在  $-25 \sim +50^\circ\text{C}$  范围内,改性胶粉的填充显著提高了硫化胶的储能模量( $E'$ );损耗因子  $\tan \delta$  曲线中可以看到改性胶粉的填充,保持或降低了硫化胶的玻璃化转变温度(与未填充硫化胶相比)。



1—0 份;2—5 份;3—10 份;4—20 份;5—30 份

图 4 硫化胶的储能模量和损耗因子曲线

根据公式  $N_0 = E'/3RT$  从硫化胶的橡胶平台的储能模量  $E'$  估算固化样条的交联密度  $N_0$ <sup>[20]</sup>,由  $\tan \delta$  峰值温度估算固化样条的玻璃化转变温度(图 4)。得到的数据如表 5 所示。填料通常会阻碍链段运动(特别是高填充份数时),从而降低交联度;但是改性胶粉自身也具有交联结构,因此填充改性胶粉的硫化胶的交联密度包括填充胶粉和基体硅橡胶交联的贡献。在低填充量(5 份)时,填料不影响硅橡胶的交联反应( $T_g$  不变),填料的补强效果显著,导致填充胶粉的硫化胶模量增大;随着胶粉用量增大,填料影响硅橡胶的交联(10~30 份),导致  $T_g$  降低,硅橡胶的交联度降低,但是填料补强效果依然显著,最终模量增大(与纯硫化胶比较),此时总交联密度主要依靠填料提供。这也间接证实处理胶粉是室温硫化硅橡胶的优良补强填料。

表 5 胶粉用量对硫化胶储能模量、玻璃化转变温度和交联密度的影响

处理胶粉 份数/份	30℃ 的储能 模量 $E'$ /MPa	玻璃化转变 温度/°C	30℃ 的交联密度/ ( $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$ )
0	1.57	-23	211
5	2.07	-23	274
10	1.69	-27	224
20	1.62	-24	214
30	2.91	-26	385

### 2.6 改性胶粉填充室温固化硅橡胶材料断面的 SEM 图像

添加不同份数表面处理胶粉的硫化胶样条在液氮中脆断后所得断面的 SEM 图如图 5 所示。从图 5 中可以看出,加入表面处理胶粉填充的硫化胶样条的断裂面呈片层状,胶粉颗粒分散均匀,断面粗糙度增大。

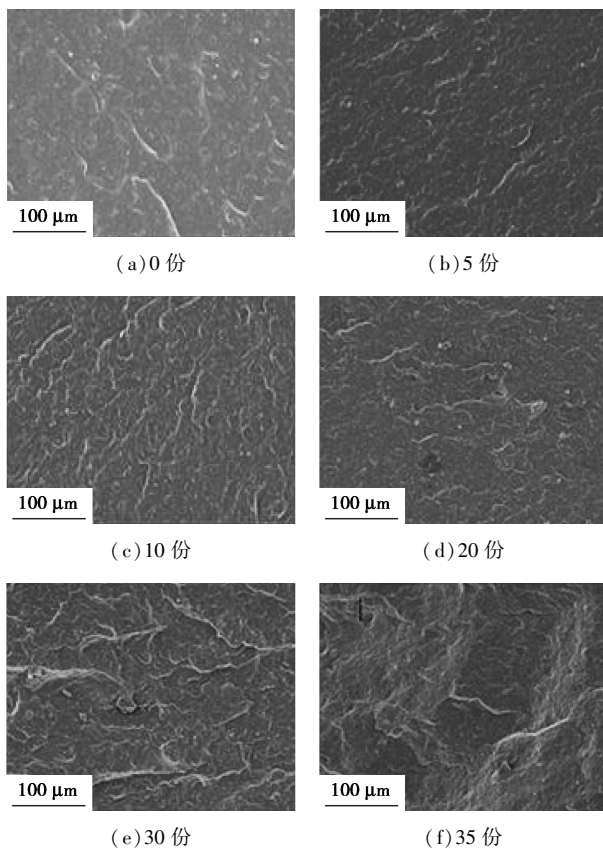


图5 处理胶粉填充室温固化硅橡胶硫化胶样品的断裂面的SEM图

### 3 结论

利用3种偶联剂对退役硅橡胶复合绝缘子胶粉进行表面改性处理,红外光谱和TGA分析表明,表面处理后的胶粉表面的有机基团密度增大,有效提高了胶粉与室温硫化硅橡胶基体的相容性。通过硫化胶力学性能比较发现,乙烯基三乙氧基硅烷(YDH-151)改性胶粉填充室温胶所得硫化胶的综合性能有显著提高。在5~35份用量范围内,填充处理后的胶粉显著改善了硫化胶的力学性能,拉伸强度提高7%~23%;TGA分析表明,填充处理胶粉提高了硫化胶最大热分解速率温度,最高可达532℃;动态力学性能分析表明,填充处理胶粉不影响硫化胶的玻璃化转变温度(-27~-23℃),但是显著提高其模量(硫化胶30℃时模量提高7%~85%);对胶粉填充硫化胶断面的SEM分析表明,胶粉与基体相容性较好,分布均匀。因此,退役硅橡胶复合绝缘子经过粉碎、表面处理所得表面改性胶粉可以用作单组分室温硫化硅橡胶的填充材料,具有很好的实际应用前景。为实现退役复合硅橡胶绝缘子循环利用提供了一条有效途径。今后还可以探索

该处理胶粉在其他类型有机硅橡胶中的填充改性效果,进一步拓宽其应用范围。

### 参考文献

- [1] 吴光亚.我国绝缘子的发展现状及应考虑的问题[J].电力技术,2010,19(5):7-11.
- [2] 王香爱,张洪利.硅橡胶的研究进展[J].中国胶粘剂,2012,21(9):44-48.
- [3] 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.
- [4] 邵俊,赵耀明,杨崇岭.硅橡胶绝缘子的性能及其在高电压中的应用[J].高压电器,2009,45(5):155-158.
- [5] 刘建铭,陈文伟,付函.硅橡胶高压复合绝缘子的应用现状及发展[J].中国橡胶,2004,20(14):26-27.
- [6] Kumar R, Wyman C E. The impact of dilute sulfuric acid on the selectivity of xylooligomer depolymerization to monomers[J]. Carbohydrate Research, 2008, 343(2):290-300.
- [7] Oku A, Huang W, Ikeda Y. Monomer recycling for vulcanized silicone rubbers in the form of cyclosiloxane monomers. Role of acid buffers[J]. Polymer, 2002, 43(26):7289-7293.
- [8] Ikeda Y, Huang W, Oku A. Recycling of monomers and fillers from high-temperature-vulcanized silicone rubber using tetramethylammonium hydroxide[J]. Green Chemistry, 2003, 5(5):508-511.
- [9] Chaudhury M K, Whitesides G M. Direct measurement of interfacial interactions between semispherical lenses and flat sheets of poly(dimethylsiloxane) and their chemical derivatives[J]. Langmuir, 1991, 7:1013-1025.
- [10] Graubner V M, Jordan R, Nuyken O, et al. Incubation and ablation behavior of poly(dimethylsiloxane) for 266 nm irradiation[J]. Applied Surface Science, 2002, S1:786-790.
- [11] Graubner V M, Jordan R, Nuyken O, et al. Wettability and surface composition of poly(dimethylsiloxane) irradiated at 172 nm[J]. International Journal of Polymeric Materials, 2003, 88:488-489.
- [12] Efmaenko K, Crowe J A, Manias E, et al. Rapid formation of soft hydrophilic silicone elastomer surfaces[J]. Polymer, 2005, 46:9329-9341.
- [13] Baglieri R, Williams M A, Pearson R A. Use of surface modified recycled rubber particles for toughening of epoxy polymers[J]. Polymer Engineering & Science, 1997, 37:245-251.
- [14] Sui G, Wang J, Lee C C, et al. Solution-phase surface modification in intact poly(dimethylsiloxane) microfluidic channels[J]. Analytical Chemistry, 2006, 78:5543-5551.
- [15] 曹宏伟,张炜婕,郭洛伽,等.退役复合绝缘子污秽成分分析及清洗工艺研究[J].应用化工,2017,46(12):2403-2407.
- [16] 曹宏伟,王迪,郭洛伽,等.退役硅橡胶复合绝缘子热降解行为的研究[J].北京化工大学学报(自然科学版),2018,45(2):38-42.
- [17] 曹宏伟,张艳,李晓楠,等.废弃绝缘子硅橡胶的改性及在阻燃聚乳酸中的应用[J].高分子材料科学与工程,2017,33(11):119-124.
- [18] 孙斌,曹宏伟,杜琳娟,等.改性废旧硅橡胶复合绝缘子胶粉与三元乙丙橡胶(EPDM)共混物的性能研究[J].北京化工大学学报(自然科学版),2017,44(3):33-38.
- [19] 郎明伟,张丽新,何世禹,等.室温硫化硅橡胶的增强改性研究进展[J].中国胶粘剂,2005,14(3):36-40.
- [20] Shaw M T, MacKnight W J 著,李怡宁译.聚合物黏弹性引论:原著第三版[M].上海:华东理工大学出版社,2012:139. ■