

温度对硅橡胶电树枝自恢复特性的影响机制

高建¹, 严智民¹, 李建英¹, 任志刚², 郭卫², 潘泽华²

(1. 西安交通大学电气工程学院, 710049, 西安; 2. 国网北京市电力公司电力科学研究院, 100075, 北京)

摘要: 针对目前硅橡胶电树枝自恢复特性与机理尚不明确的问题, 本文对不同温度(30℃~180℃)下硅橡胶(SiR)电树枝的自恢复特性及其机理展开研究。对SiR电树枝的自恢复与再生长过程进行观测, 结合电树枝自恢复过程中SiR试样力学性能以及交联密度的变化, 解释了SiR电树枝的自恢复机理。结果表明, 在没有外施电磁场以及修复助剂的干预下, SiR电树枝的部分分支会逐渐退化并消失。自恢复过程表现出阶段性变化特征: 第一阶段(0 h~72 h), 自恢复速率较高并与温度呈负相关; 第二阶段(72 h~432 h), 自恢复速率较低并与温度呈正相关; 第三阶段(432 h~600 h), 自恢复速率接近于0。不同阶段内自恢复速率的差异源于自恢复过程在不同阶段内主要驱动力的不同, 第一阶段内的自恢复过程主要源于树枝通道内气体的冷却收缩及侧枝气体向主通道的流动, 第二阶段内的自恢复过程主要源于树枝通道内气体的逸散以及通道壁的弹性收缩。温度升高会抑制树枝通道内气体的冷却收缩, 但会增强气体的流动性以及通道壁的弹性回复能力, 导致不同阶段内自恢复速率的温度特性有所差异。

关键词: 电缆附件; 硅橡胶; 电树枝; 自恢复; 温度; 交联密度

中图分类号: TM215 **文献标志码:** A

DOI: 10.7652/xjtuxb202209019 **文章编号:** 0253-987X(2022)09-0176-09



OSID 码

Temperature-Dependent Self-Recovery of Electrical Trees in Silicone Rubber

GAO Jian¹, YAN Zhimin¹, LI Jianying¹, REN Zhigang², GUO Wei², PAN Zehua²

(1. School of Electrical Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China;

2. Beijing Electric Power Research Institute, Beijing 100075, China)

Abstract: The self-recovery characteristics and mechanisms of electrical trees in silicone rubber (SiR) are still unclear, and are studied herein at different temperature (30℃—180℃). The self-recovery and regrowth of electrical trees in SiR are observed. The self-recovery mechanisms are explained in combination with the variation of mechanical characteristics and crosslinking density of electrical trees in SiR during the self-recovery. The results show that parts of branches in the electrical tree gradually degrade and finally disappear without the interventions of healing fillers and external electrical-magnetic fields. The self-recovery characteristics vary in different stages. In the first stage (0 h—72 h), the rate of self-recovery is relatively high and has a negative correlation with temperature. In the second stage (72 h—432 h), the rate of self-recovery is relatively low and has a positive correlation with temperature. In the third stage (432 h—600 h), the rate of self-recovery is close to zero. The rate difference in different stages results from the difference in the primary inducement of self-recovery. In the first stage, the self-recovery mainly

depends on the cooling shrinkage of gases in tree channels and the flow of gases from the side branches to the main channels. In the second stage, the self-recovery is mainly due to the loss of gases in channels and the elastic shrinkage of the channel walls. Increased temperature could hinder the cooling shrinkage of the gases in tree channels, while it can also intensify the flow of gases and elastic recovery of the channel walls, leading to the divergences in the temperature dependences of the self-recovery rate in different stages.

Keywords: cable accessories; silicone rubber; electrical tree; self-recovery; temperature; crosslinking density

硅橡胶(silicon rubber, SiR)凭借其优异的电学、力学以及热学性能,已被广泛应用于预制式高压电缆附件绝缘,但在电缆实际运行过程中,有超过70%的故障是由于电缆附件设备故障所造成的^[1-2],通过对设备解体分析,发现故障相电缆附件绝缘内部通常存在大量电树枝^[3]。电树枝的出现往往是绝缘材料击穿失效的预兆,因此普遍认为电树枝老化是 SiR 电缆附件绝缘性能劣化以及过早失效的主要原因之一。深入理解 SiR 电树枝老化特性,对于评估电缆附件的老化状态以及可靠性具有重要的意义。

目前国内外已针对 SiR 电树枝老化特性展开了大量的研究,认为 SiR 电树枝的形成过程主要为分子链断裂产生的挥发性环状硅氧烷小分子气体受热膨胀,对 SiR 基体产生撕裂作用并撑出中空通道^[4-5],伴随有高能电子对分子链段的破坏。影响 SiR 电树枝生长特性的因素众多,包含温度^[6-9]、水分^[10-11]、机械应力^[12]、电压频率^[13-14]、热老化^[15]以及硅脂溶胀^[16]等等,目前相关方面研究众多,对于实际复杂环境下电缆附件 SiR 绝缘电树枝劣化特性已有了较为全面的认识。

然而,过去普遍认为电树枝劣化是绝缘材料的一种无法逆转的永久性损伤,但已有学者利用修复助剂以及电磁场等外界干预手段,成功实现了绝缘材料电树枝的自修复,加深了人们对电树枝劣化的认识。Lesaint 等^[17]采用二环戊二烯修复液、Grubbs 催化剂以及脲醛胶囊在环氧树脂中构建了微胶囊自修复体系,实现了电树枝的局部自修复;Bian 等^[18]通过对环氧树脂引入氢键自修复材料,实现了电树枝的局部自修复;Gao 等^[19]通过对环氧树脂基体添加包覆修复液的光屏蔽微胶囊,利用电树枝生长过程中产生的电致发光来触发修复液的固化,实现了电树枝的自修复;Yang 等^[20]在热塑性聚丙烯材料中添加超顺磁纳米颗粒,并通过施加外部振荡磁场使纳米颗粒发热产生高温,对热塑性聚丙烯材料的电树枝损伤部位进行熔融重塑,实现了电

树枝自修复,并恢复了聚丙烯基体的电气绝缘性能。

同时,研究发现如硅橡胶以及硅凝胶等^[21]绝缘材料在没有修复助剂以及电磁场的干预下,其本身就具有电树枝自恢复能力,相比于上述借助外界修复助剂以及电磁场干预的电树枝自修复手段具有更高的智能化程度以及实际应用价值。因此,深入研究在无外界干预手段下硅橡胶等材料的电树枝自恢复机理及其在不同环境下的适应能力,对于发展可适应实际复杂环境的电树枝自恢复智能绝缘材料,提升电力设备的耐老化能力以及可靠性具有重要意义。已有研究表明,硅凝胶的电树枝自恢复能力主要源自其液相组分^[21],但 SiR 电树枝的自恢复特性目前仅停留在现象阶段,其内部涉及的具体物理与化学变化认识不清,且关于 SiR 电树枝自恢复过程在不同环境条件下的适应机制尚不明确,有待深入研究。

本文针对 SiR 在不同温度下的电树枝自恢复特性展开研究。对不同温度下 SiR 电树枝自恢复过程进行监测,并对自恢复后的 SiR 试样进行电树枝的再生长实验,结合力学性能与微观结构测试,对 SiR 电树枝自恢复过程机理进行解释,分析了温度对自恢复过程的影响机理。

1 实验过程

1.1 试样制备

SiR 试样采用商用 R629 型双组份高温硫化硅橡胶(中蓝晨光化工研究设计院有限公司),原料中包含纳米二氧化硅等功能性填料。制备了两种不同厚度的样品,厚度为 3 mm 的块状样品用于电树枝实验测试,而厚度为 1 mm 的薄膜样品用于机械性能测试。块状样品的制备流程如下:首先按质量比 1:1 称取 A、B 两相 SiR 原料,在高速离心机中均匀混合 20 min;接着将原料放入真空烘箱中真空处理 10 min 以去除原料中的气泡;最后将原料注入预埋有针电极的模具中,放在平板硫化机上保持 120 ℃

的温度硫化 30 min 获得电树枝实验试样,其中针电极曲率半径为 3 μm ,针尖距地电极 3 mm。

薄膜试样采用热压法制备,将混合均匀的原料倒入厚度为 1 mm 的模具中,在硫化过程中采用平板硫化机施加 15 MPa 的压力,其余硫化条件与块状试样相同。

1.2 电树枝生长与自恢复实验

电树枝实验平台由工频交流电源、显微成像系统、可控光源以及 PC 端构成,采用相同的实验条件对所有 SiR 试样进行电树枝生长。实验过程中,对针电极施加幅值 10 kV 的工频高压,背电极经铜板接地,在 30 $^{\circ}\text{C}$ 下加压 10 min 后撤去电压,记录电树枝形貌,接着将生长有电树枝的 SiR 试样放置于 30 $^{\circ}\text{C}$ 烘箱中进行电树枝的自恢复实验。每个温度点下设置 10 个样品,定期取样观测并记录其内部电树枝的形貌变化。当电树枝形貌不再发生变化时,将 SiR 试样取出,在 30 $^{\circ}\text{C}$ 下对其施加相同的实验条件 (AC-10 kV/10 min) 进行电树枝的再生长实验,并记录其形貌。

1.3 力学性能测试

采用 5KNCMT-4503 型万能拉伸机对 SiR 试样进行拉伸实验获得材料的弹性模量,将试样加工为标准哑铃形,颈部长度 20 mm,宽度 4 mm,试样厚度 1 mm,设置拉伸速率为 200 mm/min,共测试 5 个样品。

1.4 交联密度测试

采用平衡溶胀法测试 SiR 试样的交联密度。首先将初始质量 m_0 的 SiR 试样放入甲苯溶剂中,密闭并在室温下静置,定期取样称量 SiR 试样的质量,直到其质量不再发生变化,得到试样达到溶胀平衡时质量 m_1 ,最后通过下式计算试样的交联密度 D_{total} [22]

$$D_{\text{total}} = \frac{1}{2M_C} \quad (1)$$

$$M_C = -\frac{\rho_0 V_m \varphi^{1/3}}{\ln(1-\varphi) + \varphi + X\varphi^2} \quad (2)$$

$$\varphi = \frac{1}{1 + (\rho_0/\rho_1)(m_1/m_0 - 1)(1/\varphi_0)} \quad (3)$$

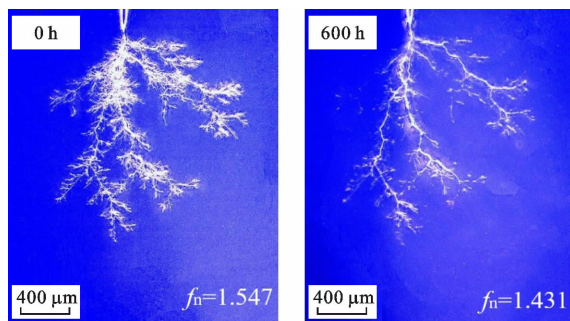
式中: M_C 为相邻交联点间的平均分子质量; ρ_0 为 SiR 试样溶胀前的密度; ρ_1 为甲苯溶剂的密度; V_m 为甲苯溶剂的摩尔体积,约为 107 mL/mol; X 为表征 SiR 材料与溶剂之间相互作用的常数,此处 X 为 0.465; φ_0 为溶胀前 SiR 中橡胶相的体积分数; φ 为溶胀后 SiR 中橡胶相的体积分数。

SiR 中的交联网络通常由化学交联结构和物理交联结构组成 [23], 其中化学交联为经由共价键所形成的交联结构,而物理交联则包括分子链间的缠结以及纳米 SiO_2 与分子链间的氢键键合。通过上述方法获得的是 SiR 试样总的交联密度 D_{total} , 可以采用甲苯氨溶剂替换甲苯溶剂进行平衡溶胀测试的方法获得试样的化学交联密度 D_{chem} [23], 进一步通过 D_{total} 与 D_{chem} 之间的差值获得物理交联密度 D_{phys} 。

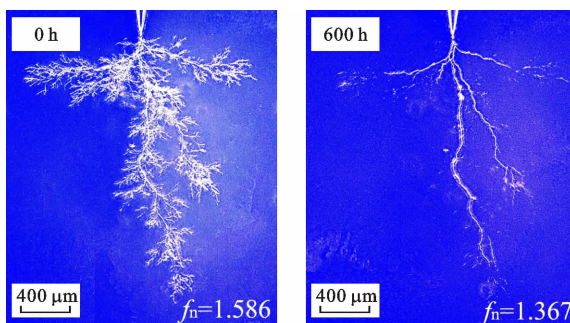
2 实验结果

2.1 不同温度下 SiR 电树枝的自恢复特性

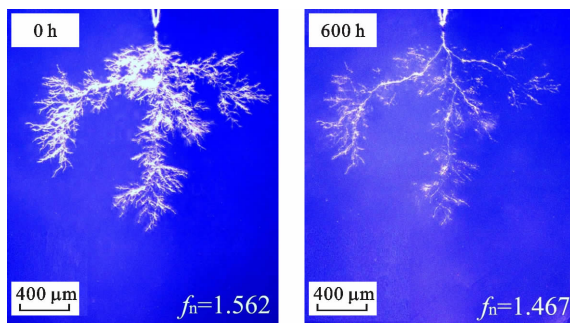
不同温度下 SiR 试样电树枝的自恢复过程如图 1 所示。可以看出,在没有修复助剂以及电磁场等外界手段干预下,撤去电压后, SiR 电树枝部分分支逐渐退化并最终消失,且主通道变化不明显,分形维数逐渐降低。为了定量分析不同温度下 SiR 电树枝



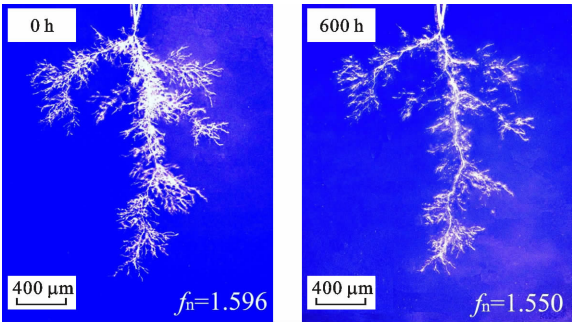
(a) 30 $^{\circ}\text{C}$



(b) 60 $^{\circ}\text{C}$



(c) 100 $^{\circ}\text{C}$



(d) 180 °C

图 1 不同温度下 SiR 电树枝自恢复过程

Fig. 1 Self-recovery of electrical trees in SiR under different temperature

的自恢复特性,对不同温度下电树枝分形维数进行统计并作归一化处理,由于二维图形的分形维数介于 1 到 2 之间,因此采用下式进行归一化处理

$$f_n = \frac{f_t - 1}{f_0 - 1} \tag{4}$$

式中: f_n 为自恢复过程中任意时刻的归一化分形维数; f_t 为自恢复过程中任意时刻的电树枝分形维数; f_0 为自恢复前电树枝初始形貌的分形维数。不同温度下电树枝 f_n 随自恢复时间的变化关系如图 2 所示,可以看出,不同温度下 SiR 电树枝的 f_n 均随恢复时间逐渐减小,同时衰减速率也逐渐降低。采用双指数函数对 f_n 数据进行拟合,可以看出不同温度下 f_n 的衰减曲线存在较大差异,表明温度会显著影响 SiR 电树枝的自恢复过程。

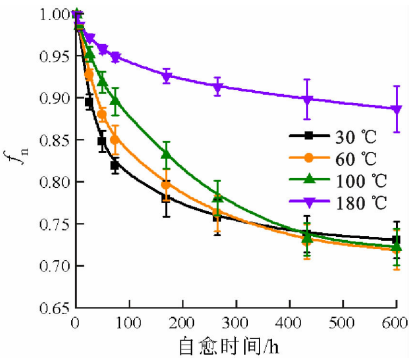


图 2 自恢复过程中温度对归一化分形维数 f_n 的影响

Fig. 2 Effect of temperature on the normalized fractal dimension f_n in the self-recovery process

对 f_n 衰减曲线进行一阶微分后获得其衰减速率曲线,如图 3 所示,衰减速率的大小反映了电树枝自恢复的快慢程度。可以看出, f_n 的衰减速率表现出了阶段性变化,且温度在不同阶段内对 f_n 的衰减速率影响不同。第一阶段(0 h~72 h),衰减速率较

大,衰减速率与温度呈负相关关系,即在此阶段温度升高会抑制电树枝的自恢复过程;第二阶段(72 h~432 h),衰减速率相对较低,除了 180 °C 下的特殊情况外,衰减速率与温度呈正相关关系,即在此阶段温度升高可以促进电树枝的自恢复过程;第三阶段(432 h~600 h),衰减速率接近于 0,表明自恢复过程基本停止。此外,180 °C 下 f_n 的衰减速率始终低于其他 3 个温度点,在此温度下电树枝的自恢复过程十分缓慢。

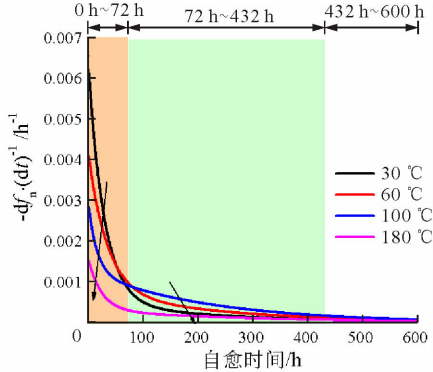
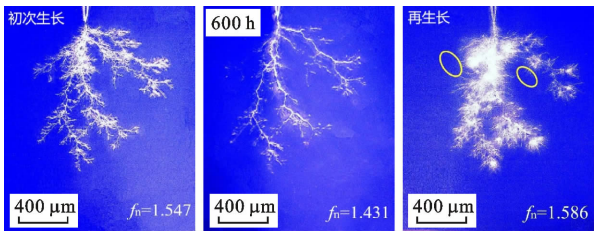


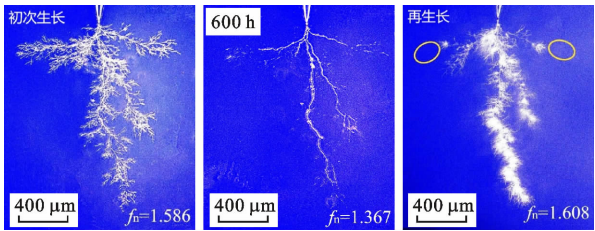
图 3 自恢复过程中温度对 f_n 衰减速率的影响

Fig. 3 Effect of temperature on the decay rate of f_n in the self-recovery process

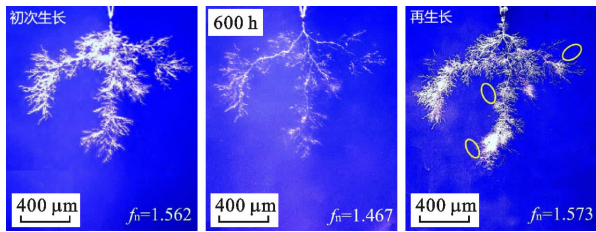
图 4 给出了自恢复后的 SiR 试样再次生长电树枝后的典型形貌,还给出了电树枝初次生长及自恢复后的典型形貌作为对照。可以看出,再生长后的电树枝长度没有发生明显增大,但许多细小的分支沿着主通道侧壁生长出来,形成了密集的局部丛林状形貌。对比初次生长与再生长的电树枝分形维数,可以看出,虽然再生长后形成了许多细小的分支,但其分形维数并未发生大幅度提升。这是由于



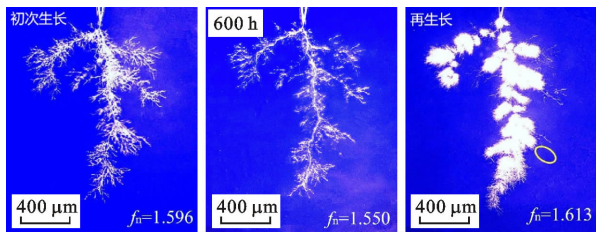
(a) 30 °C



(b) 60 °C



(c) 100 °C



(d) 180 °C

图 4 SiR 电树枝初次生长、自恢复后及再生长形貌
Fig. 4 Morphology of electrical tree in SiR after primary growth, self-recovery and re-growth

在部分区域中,因自恢复过程而消失的电树枝通道,并未在再生长过程中重新出现,如图中圆圈所示。

2.2 电树枝自恢复过程中 SiR 的力学性能变化

SiR 的力学性能是影响其电树枝特征的重要参量。为了分析不同温度下 SiR 电树枝自恢复过程中的差异,对不同温度下 SiR 试样的弹性模量随自恢复时间的变化进行表征,如图 5 所示。可以看出,30、60 和 100 °C 下 SiR 试样的弹性模量在整个自恢复过程中并未发生太大变化,100 °C 下放置 600 h 后弹性模量由 0.964 MPa 增大至 1.059 MPa,仅提升了 9.9%;在 180 °C 下自恢复后试样的弹性模量发生了大幅度提升,放置 600 h 后,由 0.964 MPa 剧增至 1.694 MPa,提升幅度达到 76%。

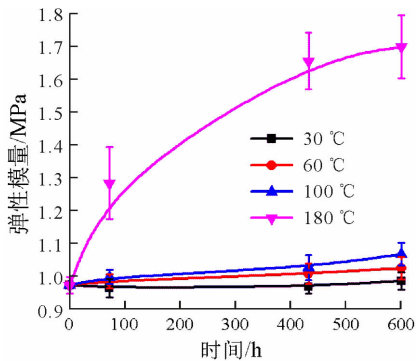


图 5 不同温度下 SiR 试样弹性模量与自恢复时间的关系
Fig. 5 Relationship between elastic modulus and self-recovery time of SiR samples under different temperatures

SiR 电树枝的本征自恢复特性可能与其弹性回复力相关,图 6 所示为 SiR 试样在恒定 100% 拉伸形变率下收缩应力与温度的关系,可以看出随着温度的升高 SiR 试样的收缩应力逐渐增大,当温度由 30 °C 提升至 180 °C 时,收缩应力由 5.93×10^5 Pa 增至 7.05×10^5 Pa。采用双指数函数对实验数据进行拟合,可以看出拟合效果良好。

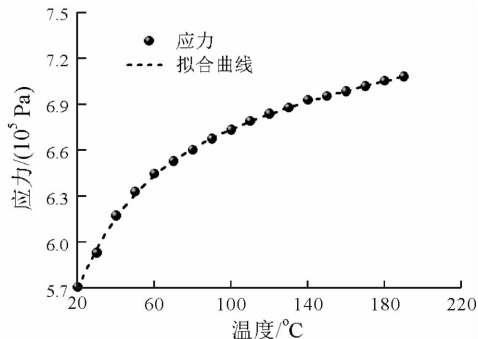


图 6 SiR 试样收缩应力与温度的关系
Fig. 6 Relationship between retractive stress of SiR and temperatures

2.3 电树枝自恢复过程中 SiR 的交联密度

SiR 的力学性能与其交联结构密切相关,图 7 所示为不同温度下 SiR 试样的交联密度与自恢复时间的关系,可以看出交联密度随自恢复时间的变化规律与弹性模量十分相似,在 30、60 和 100 °C 下 SiR 交联密度基本不变或仅轻微增大,而在 180 °C 下放置 600 h 后, SiR 交联密度由 $1.886 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{g}^{-1}$ 增大至 $2.185 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{g}^{-1}$,提升了 15.9%。

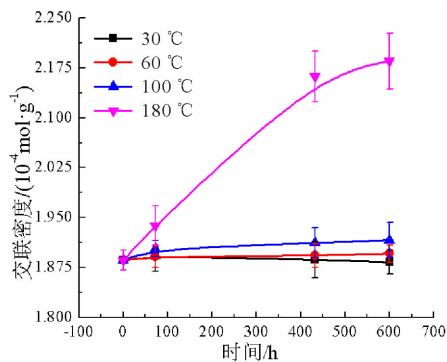


图 7 不同温度下 SiR 试样交联密度与自恢复时间的关系
Fig. 7 Relationship between crosslinking density and self-recovery time of SiR samples under different temperatures

已有研究表明,长时间的高温处理会促进 SiR 分子链的进一步交联^[24]。因此, SiR 试样的交联密度在 180 °C 下的自恢复过程中剧烈增大,在其分子

链间形成新交联键,从而导致 SiR 弹性模量的显著增大。

进一步对 30 ℃ 下的 SiR 试样在自恢复前后电树枝所在微小区域内的物理与化学交联密度变化进行测试,结果如图 8 所示。可以看出,电树枝生长后,电树枝所在区域内的化学交联密度 D_c 增大,而物理交联密度 D_p 减小。 D_c 的增大表明电树枝生长过程中可能会产生高温,导致通道周围分子链段发生进一步交联。 D_p 的减小表明 SiR 中电树枝主要沿着物理交联区域进行生长,而当电树枝自恢复后,电树枝所在区域内的物理交联密度 D_p 产生了一定的提升。研究表明,硅橡胶材料中的物理交联主要由纳米 SiO_2 粒子与硅橡胶主链之间的氢键所形成^[23,25-26],因此电树枝自恢复过程可能伴随有氢键的重建。

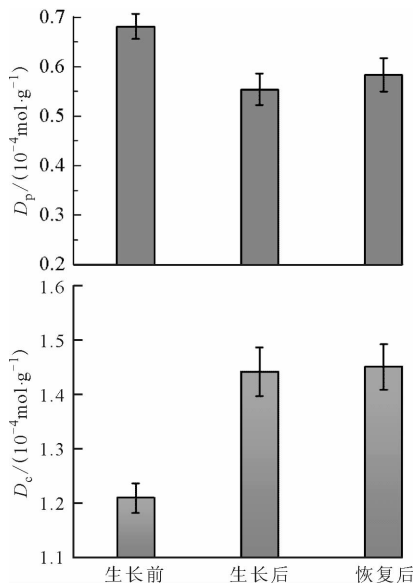


图 8 不同阶段电树枝区域内物理与化学交联密度的变化
Fig. 8 Variation of physical and chemical crosslinking density in the region of electrical trees in different stages

3 分析与讨论

3.1 SiR 电树枝的自恢复机理

SiR 电树枝的自恢复过程可通过其电树枝的生长过程进行分析。在电树枝生长过程中,其分子链段在高温无氧的条件下会裂解生成挥发性的环状小分子硅氧烷气体^[3],在局部放电产生的高温的作用下,这部分气体会受热膨胀对电树枝通道内壁产生挤压力,当挤压力超过分子链段的伸缩极限时,会导致部分分子链段断裂,撕裂 SiR 并使得电树枝向前发展。所以, SiR 中电树枝的本质是在高能电子破

坏分子链段的基础上, SiR 分子链段热裂解生成的气体受热膨胀后撕裂并撑开的中空通道。因此, SiR 中电树枝的自恢复过程可能主要源于树枝通道的弹性收缩,并且与通道周围分子链以及通道内气体的运动密切相关。

自恢复速率呈阶段性变化,如图 3 所示,其原因可能为不同阶段内主导自恢复过程的驱动力不同。从图 1 可以看出,发生自恢复的主要为电树枝分支,而电树枝主通道在整个自恢复过程中基本不发生明显的变化。这是由于在电树枝生长过程中,主通道是发生局部放电最为剧烈的区域,局部放电产生的能量严重地破坏了主通道周围的分子链段,使得主通道基本丧失弹性回复力。因此,在撤去电压后, SiR 树枝通道内的小分子气体迅速冷却收缩,对通道内壁的挤压力降低,导致树枝通道的迅速收缩。由于主通道破坏严重,气体收缩后在主通道中会留下一定的空间,分支中的气体在通道壁弹性回复力的作用下逐渐被挤出,并向主通道流动。因此,在第一阶段,电树枝自恢复速率较快,此阶段内电树枝自恢复的主要驱动力是通道内气体的冷却收缩和流动。

当主通道中的剩余空间被分支气体占据后,通道内气体压力与通道的弹性回复力趋于平衡,导致电树枝的自恢复速率显著降低,自恢复过程进入第二阶段。此时,通道内的气体在通道内壁弹性回复力的挤压作用下,同时沿着针电极处以及 SiR 内部逐渐向通道外扩散,使得通道内气压逐渐减小,树枝通道逐渐收缩。由于气体扩散过程相对缓慢,并且随着 SiR 分子链的逐渐收缩,分子链应变逐渐减小,弹性回复力也逐渐减小^[25-27],因此在第二阶段,电树枝的自恢复速率大幅度降低,此阶段内电树枝自恢复的主要驱动力是 SiR 的弹性回复力以及气体的扩散过程。当通道内的气体基本扩散完全,且树枝通道达到收缩极限时,整个自恢复过程结束。因此,在第三阶段,电树枝的形貌基本不再发生变化。

另外值得注意的是,部分自恢复后的区域在再生长时未重新形成电树枝通道。图 8 所示交联密度实验结果表明,电树枝自恢复后该区域内纳米 SiO_2 与硅橡胶主链之间可能会产生氢键重建,导致物理交联密度会有所提升,使得该区域的介电强度提高,从而抑制了电树枝的再生长。氢键重建过程主要存在于 SiO_2 粒子与 SiR 分子主链之间。在电树枝自恢复前, SiR 分子链段及物理交联结构在高能电子的作用下发生断裂,树枝通道的形成使得这些断裂

的分子链段相互分离。同时,由于物理交联结构的破坏,相互之间形成氢键的纳米 SiO₂ 粒子与 SiR 分子主链也被通道所分隔开。电树枝自恢复后,树枝通道发生收缩,原先被树枝通道分隔开的纳米 SiO₂ 粒子与 SiR 分子主链相互靠近,已有研究指出 SiR 中的氢键结合位点是一个伴随着形成与解离的动态系统,而不是稳定不变的刚性晶格^[28]。因此,当通道收缩使得纳米 SiO₂ 粒子与 SiR 分子主链相互接近后,氢键会在二者之间重新形成。另外,电树枝生长后会在末端形成电荷屏蔽层,也可能会抑制电树枝的再生长。

3.2 温度对 SiR 电树枝自恢复过程的影响机理

不同阶段内 SiR 电树枝自恢复速率的温度特性存在明显差异,如图 3 所示。在自恢复的第一阶段,电树枝的自恢复速率随着温度的升高而逐渐降低。这是因为该阶段内电树枝自恢复的主要驱动力是通道内气体的运动,温度升高不利于气体的冷却收缩,温度越高通道内气体热膨胀的体积越大,导致电树枝自恢复速率越慢。

在自恢复过程的第二阶段,电树枝的自恢复速率随着温度的升高而逐渐增大,这是由于此阶段主导电树枝自恢复过程的是 SiR 的弹性回复力以及通道内气体的逸散过程。一方面,温度升高会促进气体分子的运动,加速通道内气体向外逸散的速率;另一方面,如图 6 所示,温度的升高会增大 SiR 的弹性回复力,有利于 SiR 电树枝的自恢复。因此,在自恢复第二阶段,温度越高自恢复速率越大。

温度对第二阶段内自恢复速率的影响机理还可以从热力学的角度进行定量解释。橡胶的热力学方程如下式所示^[29]

$$f = \left(\frac{\partial U}{\partial l}\right)_{T,V} - T\left(\frac{\partial S}{\partial l}\right)_{T,V} = \left(\frac{\partial U}{\partial l}\right)_{T,V} + T\left(\frac{\partial f}{\partial T}\right)_{l,V} \tag{5}$$

式中: f 为橡胶体系受到的外部拉应力; U 为系统的内能; l 为橡胶沿着应力方向的长度; V 为橡胶的体积; T 为温度; S 为构象熵。通过此式可将无法直接通过实验测量的熵变 $(\partial S/\partial l)_{T,V}$ 转换为可直接测量的 $(\partial f/\partial T)_{l,V}$,即将橡胶拉伸至恒定长度,改变温度测量其拉伸应力随温度的变化率。

因此,可以通过对图 7 曲线进行一阶微分,对应温度点处导数的相反数即为该温度点下 SiR 发生单位形变时的构象熵变化,计算结果如表 1 所示。可以看出, $(\partial S/\partial l)_{T,V}$ 的值为负数,说明在拉伸过程中 SiR 的构象熵逐渐减小。这是因为应力会使得 SiR

分子链段沿着拉伸方向进行取向,破坏了 SiR 分子链段的无序性,使其构象熵减小。此外, $(\partial S/\partial l)_{T,V}$ 的绝对值随着温度的升高逐渐减小,表明温度越高, SiR 发生单位形变时构象熵的变化越小,即 SiR 被拉伸至相同形变量时其构象熵的变化量越小,在撤去外施应力时, SiR 分子链段越容易回复到拉伸前的蜷曲构象。因此,在自恢复的第二阶段,电树枝的自恢复速率随着温度的升高而逐渐增大。

表 1 不同温度下的 $\partial f/\partial T$ 和 $\partial S/\partial l$

Table 1 The value of $\partial f/\partial T$ and $\partial S/\partial l$ at different temperature

$T/^\circ\text{C}$	$\partial f \cdot (\partial T)^{-1} /$ (Pa · K ⁻¹)	$\partial S \cdot (\partial l)^{-1} /$ (J · K ⁻¹ · m ⁻¹)
30	2 283	-2 283
60	1 068	-1 068
100	542	-542
180	304	-304

相比于其他温度点,180 °C 下不同阶段内电树枝的自恢复速率均为最低。这可能是因为高温会导致 SiR 分子链间产生过度交联,使其分子链弹性显著降低,导致自恢复过程缓慢。

4 结 论

本文研究了不同温度下 SiR 绝缘的电树枝自恢复过程。结合 SiR 力学性能及微观交联结构的变化,对 SiR 电树枝的自恢复过程机理进行解释,并分析了温度对自恢复过程的影响机理,主要结论如下。

(1) SiR 表现出电树枝自恢复特性,即在没有修复填料以及外部电磁场的干预下, SiR 电树枝的部分分支会逐渐退化并消失。 SiR 电树枝自恢复过程表现出了阶段性变化:第一阶段(0 h~72 h),自恢复过程较快,自恢复速率随温度的升高而下降;第二阶段(72 h~432 h),自恢复过程较慢,自恢复速率随温度的升高而增大;第三阶段(432 h~600 h),自恢复过程基本结束,自恢复速率接近于 0。

(2) 对 SiR 电树枝自恢复过程的机理进行了解释。自恢复过程主要源于树枝通道内的气体流动以及树枝通道弹性收缩。不同阶段内主导自恢复过程的驱动力不同,导致自恢复速率在不同阶段有所差异。第一阶段内的自恢复过程主要归因于通道内气体的冷却收缩,以及侧枝气体向主通道的流动;第二阶段内的自恢复过程主要源于通道内气体的逸散,以及通道周围分子链构象转变所驱动的弹性收缩。

(3)温度会对不同阶段内 SiR 电树枝的自恢复过程产生不同的影响。第一阶段内,温度升高会抑制气体的冷却收缩,导致自恢复速率与温度呈现负相关关系;第二阶段内,温度升高会同时增大 SiR 弹性收缩力与气体逃逸速率,并减小 SiR 发生单位形变时构象熵变化,导致链段易恢复至初始的蜷曲状态,使得自恢复速率与温度呈现正相关关系。过高温度下自恢复速率较低可能是由于分子链间的过度交联所致。

参考文献:

- [1] JIANG Yun, MIN Hong, LUO Junhua, et al. Partial discharge pattern characteristic of HV cable joints with typical artificial defect [C]// 2010 Asia-Pacific Power and Energy Engineering Conference. Piscataway, NJ, USA; IEEE, 2010; 1-4.
- [2] 王霞, 王陈诚, 吴锴, 等. 一种新型高压电缆附件优化设计方法 [J]. 西安交通大学学报, 2013, 47(12): 102-109.
WANG Xia, WANG Chencheng, WU Kai, et al. New optimal design scheme for high voltage cable accessory [J]. Journal of Xi'an Jiaotong University, 2013, 47(12): 102-109.
- [3] 刘畅. 电缆接头运行历史对硅橡胶预制件材料性能的影响 [D]. 西安: 西安交通大学, 2017.
- [4] YAN Zhimin, YANG Kai, WANG Shihang, et al. Electrical tree in silicone rubber: roles of silicone grease and switching impulses [J]. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 2020, 27(3): 829-836.
- [5] ZHANG Yunxiao, ZHOU Yuanxiang, LIU Rui, et al. Three-dimensional morphology and spherical growth mechanisms of electrical trees in silicone rubber [J]. Journal of Electrostatics, 2015, 76: 83-88.
- [6] ZHANG Yunxiao, ZHANG Ling, ZHOU Yuanxiang, et al. Temperature dependence of DC electrical tree initiation in silicone rubber considering defect type and polarity [J]. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 2017, 24(5): 2694-2702.
- [7] 周远翔, 侯非, 聂琼, 等. 温度对硅橡胶电树枝老化特性的影响 [J]. 高电压技术, 2012, 38(10): 2640-2646.
ZHOU Yuanxiang, HOU Fei, NIE Qiong, et al. Temperature effects on electrical tree aging characteristics of silicone rubber [J]. High Voltage Engineering, 2012, 38(10): 2640-2646.
- [8] AHMAD M H, BASHIR N, BUNTAT Z, et al. Temperature effect on electrical treeing and partial discharge characteristics of silicone rubber-based nanocomposites [J]. Journal of Nanomaterials, 2015, 2015: 962767.
- [9] DU Boxue, MA Zongle, GAO Yu, et al. Effect of ambient temperature on electrical treeing characteristics in silicone rubber [J]. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 2011, 18(2): 401-407.
- [10] TANABE K, MURAMOTO Y, SHIMIZU N. Effect of H₂O molecule on electrical tree initiation voltage of silicone rubber [C]// 2013 IEEE International Conference on Solid Dielectrics (ICSD). Piscataway, NJ, USA; IEEE, 2013; 760-763.
- [11] MUROGA S, MURAMOTO Y, SHIMIZU N. Influence of H₂O molecules on electrical tree initiation in silicone rubber [C]// 2011 Annual Report Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena. Piscataway, NJ, USA; IEEE, 2011; 784-787.
- [12] DU Boxue, SU Jingang, LI Jin, et al. Effects of mechanical stress on treeing growth characteristics in HTV silicone rubber [J]. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 2017, 24(3): 1547-1556.
- [13] NIE Qiong, ZHOU Yuanxiang, CHEN Zhengzheng, et al. Effect of frequency on electrical tree characteristics in silicone rubber [C]// 2009 IEEE 9th International Conference on the Properties and Applications of Dielectric Materials. Piscataway, NJ, USA; IEEE, 2009; 513-516.
- [14] DU Boxue, MA Zongle, GAO Yu, et al. Effects of frequency on treeing phenomena in Silicone rubber [C]// Proceedings of 2011 International Symposium on Electrical Insulating Materials. Piscataway, NJ, USA; IEEE, 2011; 474-477.
- [15] ZHOU Yuanxiang, ZHANG Yunxiao, ZHANG Ling, et al. Electrical tree initiation of silicone rubber after thermal aging [J]. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 2016, 23(2): 748-756.
- [16] 严智民, 杨凯, 王诗航, 等. 硅脂对硅橡胶电树枝劣化特性的影响机制研究 [J]. 中国电机工程学报, 2019, 39(2): 604-611.
YAN Zhimin, YANG Kai, WANG Shihang, et al. Study on the mechanism of silicone grease on electrical tree degradation of silicone rubber [J]. Proceedings of the CSEE, 2019, 39(2): 604-611.
- [17] LESAINT C, RISINGGÅRD V, HØLTO J, et al. Self-healing high voltage electrical insulation materials

- [C] // 2014 IEEE Electrical Insulation Conference (EIC). Piscataway, NJ, USA: IEEE, 2014: 241-244.
- [18] BIAN Wancong, WANG Wenxuan, YANG Ying. A self-healing and electrical-tree-inhibiting epoxy composite with hydrogen-bonds and SiO₂ particles [J]. *Polymers*, 2017, 9(9): 431.
- [19] GAO Lei, YANG Yang, XIE Jiaye, et al. Autonomous self-healing of electrical degradation in dielectric polymers using in situ electroluminescence [J]. *Material*, 2020, 2(2): 451-463.
- [20] YANG Yang, HE Jinliang, LI Qi, et al. Self-healing of electrical damage in polymers using superparamagnetic nanoparticles [J]. *Nature Nanotechnology*, 2019, 14(2): 151-155.
- [21] DODD S J, SALVATIERRA L, DISSADO L A, et al. Electrical trees in silicone gel: a combination of liquid and solid behaviour patterns [C] // 2013 Annual Report Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena. Piscataway, NJ, USA: IEEE, 2013: 1018-1021.
- [22] FLORY P J, REHNER J. Statistical mechanics of cross-linked polymer networks: I Rubberlike elasticity [J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1943, 11(11): 512-520.
- [23] CHEN Can, JIA Zhidong, YE Wei'an, et al. Thermo-oxidative aging analysis of HTV silicone rubber used for outdoor insulation [J]. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, 2017, 24(3): 1761-1772.
- [24] CAMINO G, LOMAKIN S M, LAGEARD M. Thermal polydimethylsiloxane degradation: part 2 The degradation mechanisms [J]. *Polymer*, 2002, 43(7): 2011-2015.
- [25] 马宗乐. 硅橡胶中电树枝的生长机理与抑制方法研究 [D]. 天津: 天津大学, 2012.
- [26] 郭玲梅, 汪洋, 徐伟芳. 硅橡胶拉伸行为的应变率相关性测试和表征 [J]. *高压物理学报*, 2019, 33(5): 91-97.
- GUO Lingmei, WANG Yang, XU Weifang. Experimental investigation and modeling of strain-rate dependence on tensile behavior of silicone rubbers [J]. *Chinese Journal of High Pressure Physics*, 2019, 33(5): 91-97.
- [27] 周远翔, 刘睿, 张云霄, 等. 硅橡胶电树枝的引发与生长过程 [J]. *高电压技术*, 2014, 40(12): 3656-3664.
- ZHOU Yuanxiang, LIU Rui, ZHANG Yunxiao, et al. Initiation and propagation processes of electrical tree in silicone rubber [J]. *High Voltage Engineering*, 2014, 40(12): 3656-3664.
- [28] COHEN-ADDAD J P, ROBY C, SAUVIAT M. Characterization of chain binding to filler in silicone-silica systems [J]. *Polymer*, 1985, 26(8): 1231-1233.
- [29] TRELOAR L R G. The physics of rubber elasticity [M]. Oxford, UK: Clarendon Press, 1975.

(编辑 荆树蓉 亢列梅)