第 50 卷 第 11 期：5067-5077 高电压技术 Vol.50, No.11: 5067-5077
2024 年 11 月 30 日 High Voltage Engineering November 30, 2024
**DOI**: 10.13336/j.1003-6520.hve.20231267

# 高低温循环老化协同硅脂溶胀对 XLPE/SiR 复合介质界面电荷特性的影响

王 霞，陈润邦，陈宇奇，吴 超，吴 锴
（西安交通大学电工材料电气绝缘全国重点实验室，西安 710049）

**摘 要**：机车用电缆附件在运行过程中，不仅处于温度不断变换的环境，而且长期运行会受到界面涂敷硅脂的溶胀的作用，这些因素都会对其安全可靠运行造成一定威胁，但是相关的研究未见报道。为此根据实际机车运行的极端环境温度(−40~90 ℃)，选用性能优良的硅脂，研究了高低温循环老化协同硅脂的溶胀作用对交联聚乙烯和硅橡胶的分子结构、电学性能和复合界面的空间电荷分布的影响。结果表明：交联聚乙烯在高低温循环老化以及涂覆硅脂后内部结构被破坏，试样的电导率和介电常数在老化后有一定程度增大；硅橡胶在仅受高低温循环老化条件下，老化促进了分子链的再交联作用使得试样电导率下降，而老化同时使极性基团密度的增大，导致试样的介电常数有所增大；而涂敷硅脂的硅橡胶在高低温循环老化后，由于硅脂的溶胀作用分子结构被破坏，使得材料的电导率和介电常数增幅明显。交联聚乙烯和硅橡胶的极性和电导率决定了交联聚乙烯/硅橡胶(crosslinked polyethylene/silicon rubber，XLPE/SiR)夹层界面电荷的性质，涂覆硅脂的硅橡胶老化后的电导率高、极性强、界面电荷积累显著，并且由于硅脂的溶胀作用硅橡胶内部电荷累积现象明显。

**关键词**：电缆附件；高低温循环老化；硅脂；溶胀；空间电荷

## Effect of High- and Low-temperature Cycle Aging Combined with Slicone Grease Swelling on the Interface Charge Characteristics of XLPE/SiR

WANG Xia, CHEN Runbang, CHEN Yuqi,WU Chao, WU Kai
(State Key Laboratory of Electrical Insulation and Power Equipment, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

**Abstract**：During the operation of cable accessories for locomotives, they are not only in an environment where the temperature is constantly changing, but also affected by the swelling of the interface coated with silicone grease for long-term operation. These factors will pose a certain threat to their safe and reliable operation, however, the related research has not been found in the literature. In this paper, according to the extreme ambient temperature (−40~90 ℃) of the actual locomotive operation, the silicone grease with excellent performance was selected. The effects of high- and low-temperature cycle aging combined with the swelling effect of silicone grease on the molecular structure, electrical properties and space charge distribution of cross-linked polyethylene and silicone rubber were studied. The results show that the internal structure of crosslinked polyethylene is destroyed after high- and low-temperature cycle aging and coating silicone grease, and the conductivity and dielectric constant of the sample increase to a certain extent after aging. Under the condition of only high and low-temperature cycle aging, aging promotes the re-crosslinking of molecular chains, which reduces the conductivity of the sample, while aging also increases the density of polar groups, resulting in an increase in the dielectric constant of the sample. After the silicone rubber coated with silicone grease is aged at high- and low-temperatures, the molecular structure is destroyed due to the swelling effect of silicone grease, which enables the conductivity and dielectric constant of the material to increase significantly. The polarity and conductivity of cross-linked polyethylene and silicone rubber determine the properties of the interfacial charge of the interlayer of crosslinked polyethylene/silicon rubber(XLPE/SiR). The silicone rubber coated with silicone grease has high conductivity, strong polarity and significant interfacial charge accumulation after aging, and the internal charge accumulation of silicone rubber is obvious due to the swelling effect of silicone grease.

**Key words**：cable accessories; high and low temperature cycle aging; silicone grease; swelling; space charge

**基金资助项目**：国家自然科学基金(52077171)。
Project supported by National Natural Science Foundation of China (52077171).

## 0 引言

近年来我国铁路建设发展迅猛，铁路机车组用连接器、终端和接头等电缆附件在维持可靠的电气连接方面发挥着至关重要的作用，高水平的电气化程度对机车端电气设备的可靠性提出了更加严格的要求。由于我国幅员辽阔、南北地区温差大，加之地理环境复杂，在高速运行过程中铁路机车端电缆终端会暴露在高低温往复的环境下，这对电缆终端的可靠性带来了潜在的风险[1-2]。

目前国内外专家普遍认为在电缆与附件的复合界面处是运行故障的典型部位，大量研究表明电缆及附件界面在长期老化过程中更容易发生局部放电甚至击穿等事故[3]。周远翔等通过长期对硅橡胶进行高温老化，发现硅橡胶分子结构在老化后呈现交联度先升高后降低的特性，老化会使得材料的起树电压不断降低[4]。S. Ito 等通过对热老化后的硅橡胶性能的研究，发现老化后硅橡胶机械性能下降，长时间老化会破坏材料的绝缘性能[5]。周益扬等通过对硅橡胶高低温循环协同湿热老化，发现试样的机械性能有所下降并且材料内的陷阱密度随老化累积逐渐增大[6]。另外，电缆附件在实际安装中界面会涂敷润滑硅脂。而硅脂对硅橡胶的溶胀作用会加速电缆与附件界面的劣化[7-8]，对电缆附件的可靠运行造成威胁。而高低温老化后涂敷硅脂的电缆与附件界面劣化机理未见报道。

本文基于前期对优良涂敷硅脂筛选的研究[9-12]，通过对涂覆性能优良硅脂的交联聚乙烯(crosslinked polyethylene，XLPE)和硅橡胶(silicon rubber，SiR)试样进行静置或高低温循环老化试验，测量其红外光谱、电导率、宽带介电谱以及复合介质的界面电荷特性，研究了高低温循环老化对涂覆硅脂的 XLPE/SiR 界面特性的影响规律。研究结果对极端环境下电缆附件的界面故障机理及其长期运行可靠性有重要意义[13-14]。

## 1 试验内容

### 1.1 试样选择与制备

1）硅橡胶试片

采用深圳沃尔电缆附件厂提供的甲基乙烯基硅橡胶试样，尺寸为 8 cm×8 cm，厚度约为 0.3 mm。试验前以上硅橡胶试品在 180 ℃高温烘箱中静置 4 h 完成二次硫化。

2）交联聚乙烯试片

采用北欧化工公司提供的 200 kV 可交联聚乙烯粒料，在 175 ℃、15 mPa 的条件下，用平板硫化机加压制成直径为 10 cm、厚度约为 0.3 mm 的试样。在高温硫化冷却后，在 80 ℃的烘箱中进行 24 h 静置处理。

3）硅脂

选取性能优良、抗溶胀作用好的硅脂，其类型为高黏度二甲基类硅脂[9]。本文所用的硅脂标称密度约为 1 g/cm$^3$，为保证硅脂的厚度保持均匀一致，首先用精密分析天平测量硅橡胶的质量($m_1$)，随后，然后用棉签将少量硅脂涂抹在硅橡胶样品上，此时测量样品的质量($m_2$)。对于尺寸为 8 cm×8 cm 的试样，$m_2-m_1$ 在 0.96 g 左右，此时硅脂的厚度为 150 μm。

### 1.2 老化试验

静置处理：将 1 组涂有硅脂的交联聚乙烯和硅橡胶样品和另 1 组未涂有硅脂的交联聚乙烯和硅橡胶样品放入温度为 25 ℃的烤箱中进行静置处理，用以去除样品中的静电荷。试验时取样为涂覆 1 组，未涂 1 组。

高低温循环老化：将 2 组涂覆硅脂的交联聚乙烯、硅橡胶试样和 2 组未涂覆硅脂的交联聚乙烯、硅橡胶试样放入烘箱中。基于我国实际气候环境，设定温度范围为−40~90 ℃[15]，在每个循环过程中升温、降温速率为 1 ℃/min，在最高温度为 90 ℃和最低温度为−40 ℃时保持 1 h，温度设定如图 1 所示。

选取持续时间为 15 d 和 30 d，分别取样为涂覆 2 组、涂覆 3 组；未涂 2 组和未涂 3 组。其中第 1

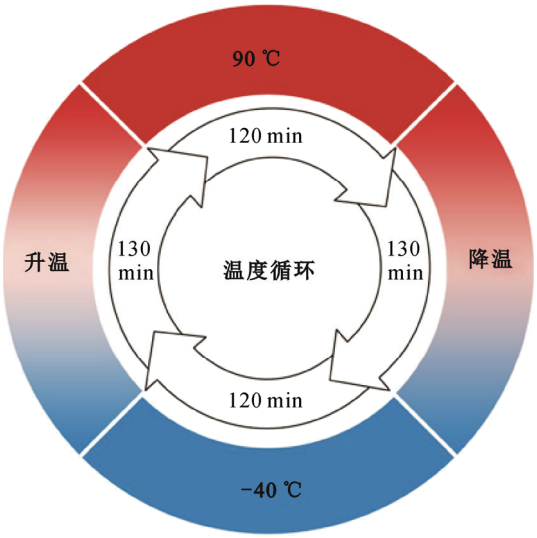



图 1 高低温循环周期

Fig.1 High and low temperature cycle

组和第 2 组作为第 3 组的对照试验。

### 1.3　红外光谱试验

采用 Nicolet FT-IR 傅里叶红外光谱仪，设定反射模式，试验设定的波数范围为 500~3 500 $cm^{-1}$。测量交联聚乙烯、硅橡胶表面的分子基团的变化，在测量之前先用无水乙醇擦除硅橡胶表面的硅脂。

### 1.4　直流电导率测量

采用 Keithley 6517B 高阻计，利用自制三电极系统，在 25 ℃环境温度下测量了 XLPE 和 SiR 试样在 5~40 kV/mm 电场强度下的直流电导[16]。测试前用无水乙醇将硅橡胶表面涂覆的硅脂擦除干净，为减少杂散电容的影响以及电磁干扰，试验中保证鼓风干燥箱的良好接地并使测试系统远离强电磁场。

### 1.5　宽带介电谱测试

介电常数是绝缘材料的一个重要参数，其主要用来表征介质的介电性能[16]。利用 Concept80 宽带介电谱测试系统对 XLPE 和硅橡胶片状试样在室温条件下(25 ℃)进行宽带介电谱的测量，设置频率范围为 0.1~$10^6$ Hz。

### 1.6　空间电荷测量

采用电声脉冲法(pulsed electro-acoustic，PEA)测量 XLPE/SiR 复合试样的空间电荷，具体测量方法见文献[17]。试验测试设定为 20 kV/mm 直流场强在加压 1 h 后短路 10 min 测量试样波形。在 PEA 测试系统中，高压上电极使用半导体(SC)电极，测量下电极采用铝(Al)电极，使用硅油作为声耦合剂。纳秒脉冲宽度为 10 ns，幅值 1 kV。

## 2　试验结果

### 2.1　红外测试结果

交联聚乙烯和硅橡胶这 2 种材料的主要红外吸收峰对应的基团如表 1、2 所示。图 2—图 3 为未涂硅脂和涂覆硅脂的交联聚乙烯在不同老化程度的红外光谱图。可以看出主链的相对吸光度与老化时间呈反比的关系，这是由于主链在高低温循环老化过程中发生断裂。对比涂敷硅脂的 XLPE 与未涂敷硅脂的 XLPE 红外吸光度，可以发现硅脂对于试样热解产生官能团羰基和醚键有一定的抑制作用，并且在老化中对 XLPE 的主链也有一定的保护作用，但整体影响较小。

图 4—图 5 为未涂硅脂和涂覆硅脂硅橡胶在高低温循环老化后的红外光谱图。涂覆硅脂的硅橡胶在高低温循环 15 d 和 30 d 后，可以看到 $Si(CH_3)_2$ 和 Si—O—Si 的相对吸光度有明显的下降，$Si(CH_3)_3$ 键的吸光度大幅上升，这表明硅橡胶在涂覆硅脂经过高低温循环老化后的主链侧链都有断裂。而未涂覆硅脂的硅橡胶在高低温循环老化之后 $Si(CH_3)_2$ 和 Si—O—Si 的相对吸光度略微下降，$Si(CH_3)_3$ 键的相对吸光度有小幅上升，这表明涂覆硅脂对硅橡胶的主链和侧链断裂影响程度较大。

表 1　XLPE 的红外光谱特征峰

Table 1　Infrared spectrum characteristic peaks of XLPE

| 波数/$cm^{-1}$ | 基团 |
|---|---|
| 2 937 | $CH_2$ 伸缩振动 |
| 2 856 | $CH_2$ 弯曲振动 |
| 1 720 | C═O 伸缩振动峰 |
| 1 471 | $CH_3$、$CH_2$ 剪式振动和反对称变角振动 |
| 720 | $CH_3$、$CH_2$ 摇摆振动峰 |
| 1 000~1 300 | C—O—C |

表 2　SiR 的红外光谱特征峰

Table 2　Characteristic peaks of SiR infrared spectrum

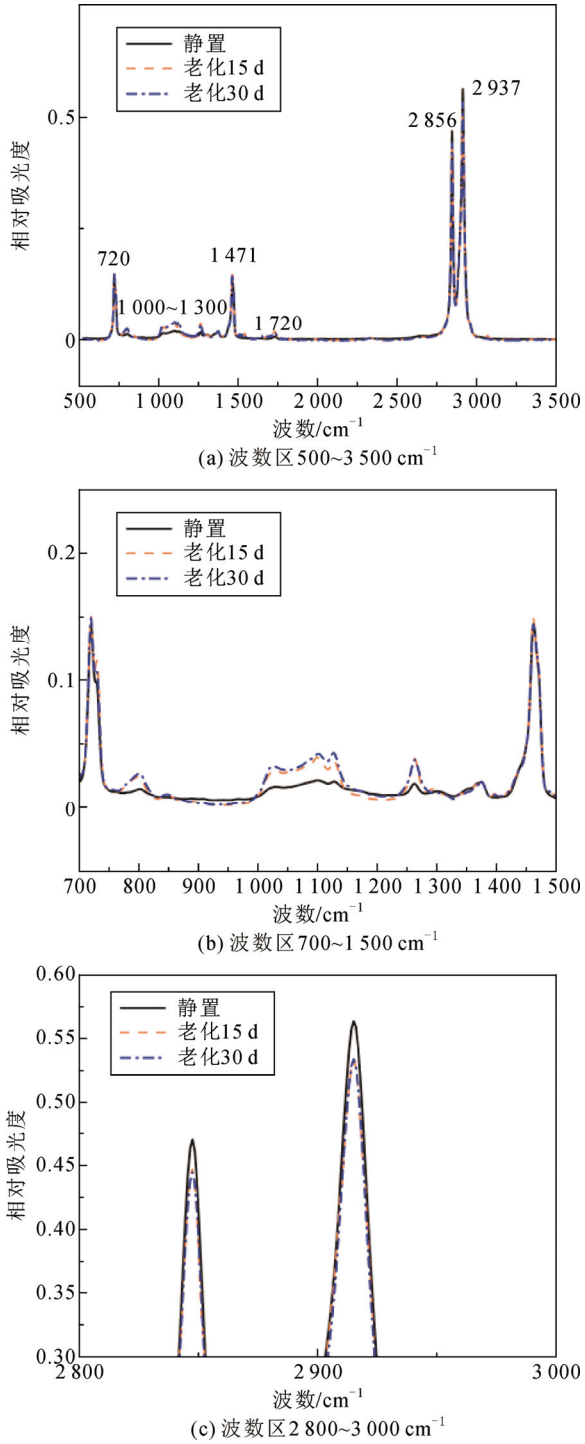
| 波数/$cm^{-1}$ | 基团 |
|---|---|
| 2 960 | $CH_3$ 中的 C—H |
| 1 280~1 240 | Si—$CH_3$ |
| 1 100~1 000 | Si—O—Si |
| 840~780 | $Si(CH_3)_2$ |
| 700 | $Si(CH_3)_3$ |
| 2 923、2 856 | 烷基、环烷以及芳香烃 |

### 2.2　直流电导测试结果

图 6 为交联聚乙烯的直流电导率-电场强度的关系，从图 6 中可以看到交联聚乙烯的电导率在老化之后有一定程度上升，涂覆硅脂的 XLPE 整体较未涂的试样电导率更高。

XLPE 在经历高低温循环老化过程时，内部发生了热氧化反应，形成醚键和羰基类极性基团。由于本征解离的作用极性基团产生导电离子。但与此同时高低温循环老化也会促进分子链的再交联，使得内部的自由体积减小，离子迁移率减小，综合作用下 XLPE 的电导率在老化后的电导基本保持在同一数量级。

而 XLPE 在涂覆硅脂后，电导率相较于未涂的试样有所增加。这是由于小分子的硅脂在 XLPE 老化过程中会进入试样中，虽然试验前用无水乙醇擦拭试样，但最后试验的试样是 XLPE 和残余硅脂材料的等效电导，由于硅脂比 XLPE 导电率高，所以导致 XLPE 的电导有所增大。




(a) 波数区500~3 500 cm$^{-1}$

(b) 波数区700~1 500 cm$^{-1}$

(c) 波数区2 800~3 000 cm$^{-1}$

图 2 未涂硅脂的 XLPE 红外光谱

Fig.2 Infrared spectra of XLPE without silicone grease

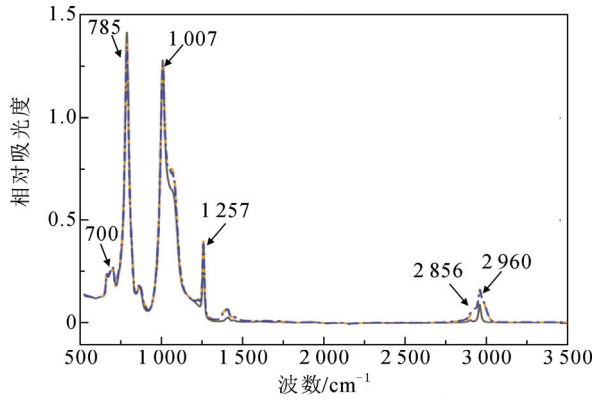
图 3 涂覆硅脂的 XLPE 红外光谱

Fig.3 Infrared spectra of XLPE coated with silicone grease

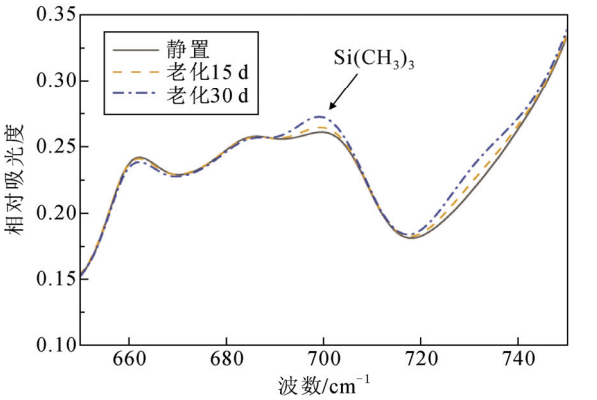
图 7 为老化后硅橡胶直流电导测量结果，可以看到场强越高则电导越大，这是由于在较低场强下，认为硅橡胶中电流的产生是由于杂质离子的迁移，而在较高场强下，电极注入的载流子占据主导，且电荷的注入量随着电场的增大而增加[18]。

并且从图 7 中可以看到涂覆硅脂的试样老化程度越深，电导升高越多；而未涂覆的硅橡胶老化时间越久，电导率下降越多，并且在相同电压等级下，相同老化程度涂覆硅脂的硅橡胶电导要高于未涂硅脂的试样。

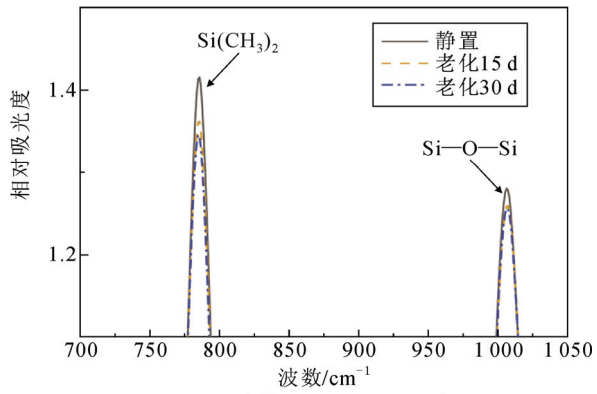
未老化的试样在涂敷硅脂后，尽管用酒精将试样擦拭干净，但仍有部分硅脂会残留在材料表面。残留的硅脂提供了杂质离子和电子，增大载流子密度，因此在相同场强下涂敷硅脂的试样电导试验结



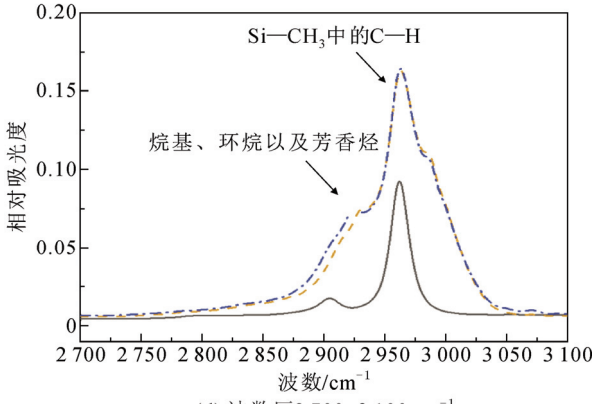
(a) 波数区500~3 500 cm$^{-1}$



(b) 波数区650~750 cm$^{-1}$



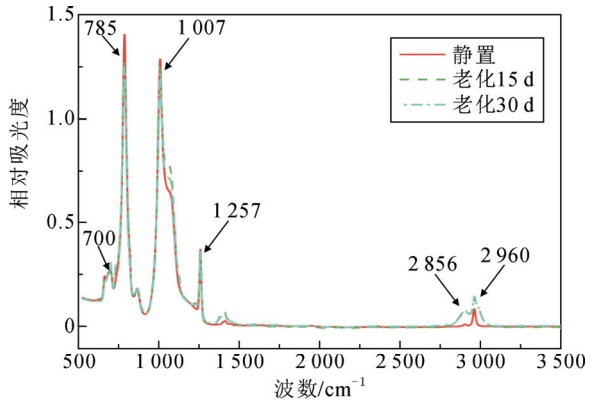
(c) 波数区700~1 050 cm$^{-1}$



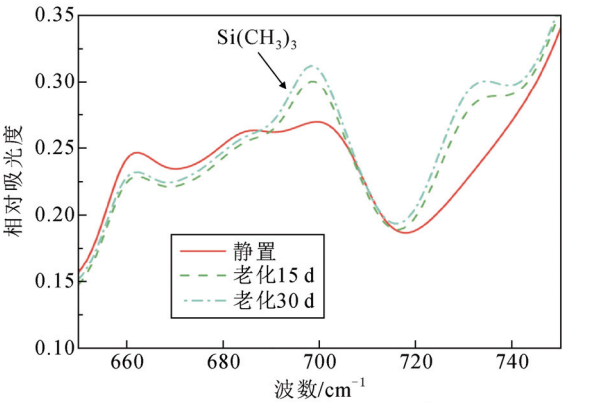
(d) 波数区2 700~3 100 cm$^{-1}$

图 4　未涂硅脂的硅橡胶红外光谱

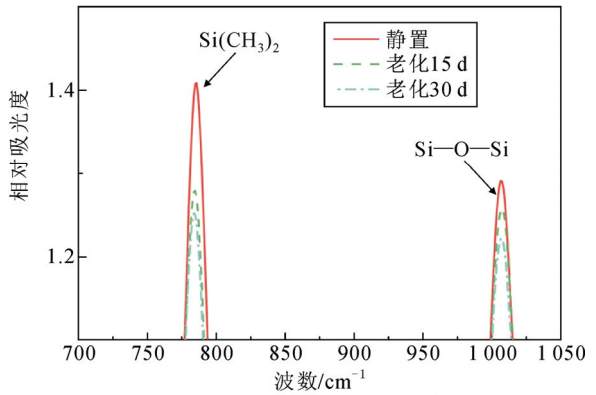
Fig.4　Infrared spectra of silicone rubber without silicone grease



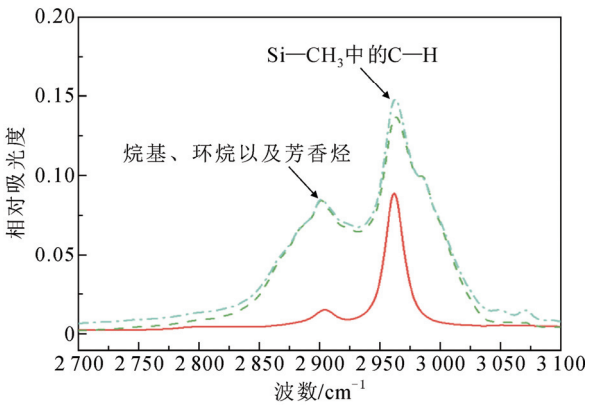
(a) 波数区500~3 500 cm$^{-1}$



(b) 波数区650~750 cm$^{-1}$



(c) 波数区700~1 050 cm$^{-1}$



(d) 波数区2 700~3 100 cm$^{-1}$

图 5　涂覆硅脂的硅橡胶红外光谱

Fig.5　Infrared spectra of silicone rubber coated with silicone grease

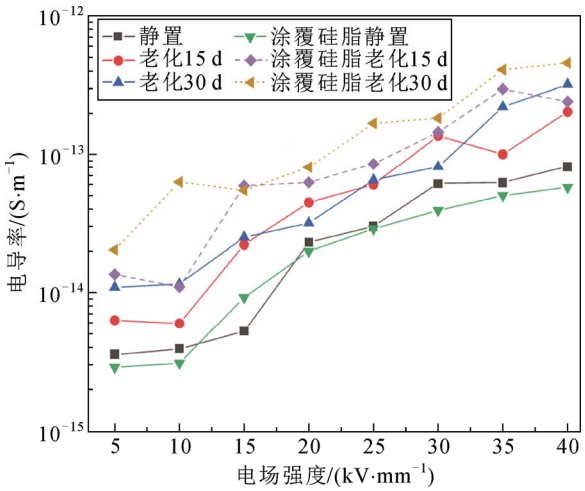



图 6 交联聚乙烯老化后直流电导率

Fig.6 DC conductivity of cross-linked polyethylene after aging

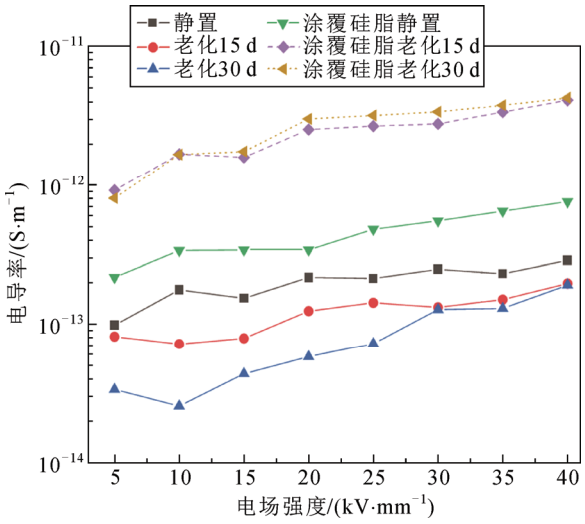



图 7 硅橡胶老化后直流电导率

Fig.7 DC conductivity of silicone rubber after aging

果较未涂硅脂的试样有一定增加。

在高低温循环老化过程中，硅橡胶材料发生热裂解和再交联作用，但再交联反应占据主导地位。因此，老化后的硅橡胶的电导率较未老化时的要低；而涂覆硅脂后，由于硅脂的溶胀作用，硅橡胶主链之间的间隙变大，使载流子的通过更加容易，并且老化时间越久，硅脂溶胀程度越强，所以涂覆硅脂的硅橡胶电导率高于硅橡胶的值，并与老化时间成正比。

### 2.3 宽带介电谱测试结果

根据图 8 中所示的 XLPE 相对介电常数测试结果，可以观察到随着老化时间的累积，试样的相对介电常数也逐渐增大，对比可以看出涂覆硅脂的试样增幅更大。XLPE 的相对介电常数主要以极性基

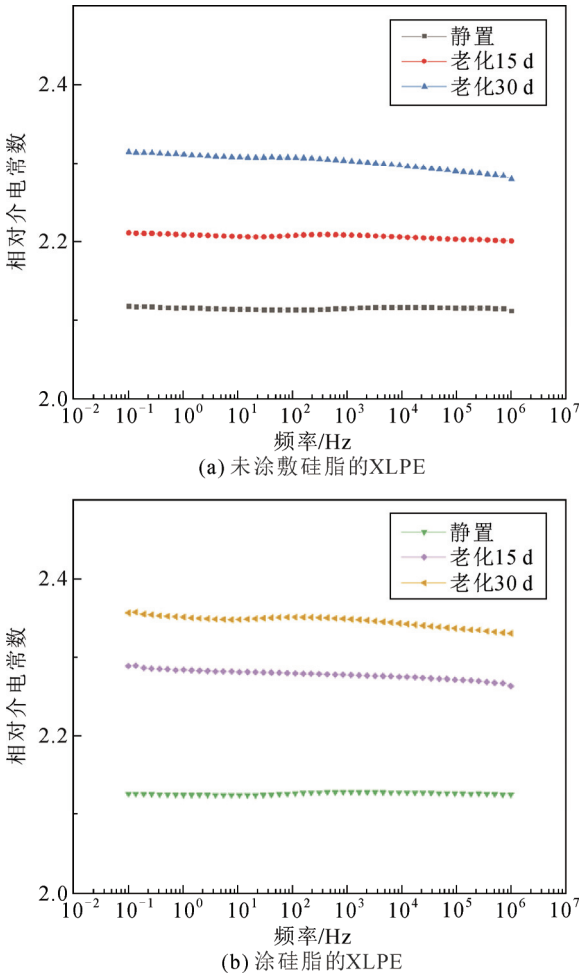



图 8 XLPE 宽带介电谱测试结果

Fig.8 XLPE broadband dielectric spectrum test results

团偶极子取向为主，试样在老化过程中会被破坏分子链，生成小分子极性基团，从而增大试样的相对介电常数。而小分子的硅脂在老化过程中会进入试样内部，在分子链间起到填充作用，促进极性基团的自由移动，从而进一步引起相对介电常数增加。

图 9 为硅橡胶试样的相对介电常数测试结果。从图 9 中可以观察到随频率升高，硅橡胶的相对介电常数降低。这是因为硅橡胶的极化类型包括电子位移极化、杂质等电离的离子位移极化和分子链断裂形成的偶极子转向极化等，其中试样的相对介电常数主要由极性分子链的转向极化决定。在低频区域各种极化都可以及时建立，而在高频区主要由位移极化所贡献，其他各类极化逐渐来不及建立。因此相对介电常数随频率的升高而逐渐减小[15]。

从图 9 中可知，硅橡胶试样的相对介电常数随老化时间的累积而逐渐增大，并且涂覆硅脂的试样相对介电常数要明显大于未涂硅脂的硅橡胶试样的

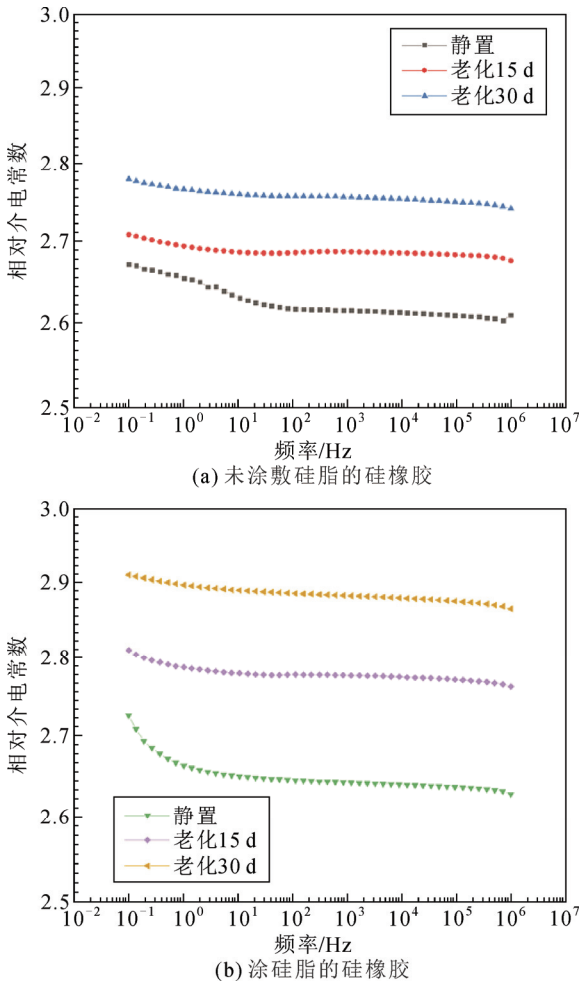



图 9　硅橡胶宽带介电谱测试结果

Fig.9　Silicone rubber broadband dielectric spectrum test results

值。根据本文 2.1 节红外测试可知主要原因是高低温循环老化使得硅橡胶分子链结构断裂、产生小分子自由基，同时侧基脱落产生游离基。在外部电场的作用下，这些极性基团容易被极化，导致硅橡胶的相对介电常数增加。由于涂覆硅脂的溶胀效用随着老化时间累积，硅脂溶胀程度加深，强极性基团数量增加，因此其相对介电常数相较于未涂覆硅脂的试样有大幅增加。

### 2.4　空间电荷测试结果

图 10 为未老化、高低温循环老化 15 d、30 d XLPE/硅橡胶(未涂覆硅脂)和 XLPE/硅橡胶(涂覆硅脂)在 20 kV/mm 场强下加压 1 h 和短路 10 min 的空间电荷分布。

由图 10 可见，由于界面未涂覆硅脂，导致 XLPE/SiR 界面可能存在气隙缺陷，形成难跃迁的深陷阱位。因此，未涂覆的 XLPE/SiR 试样的界面电荷主要由正负电荷形成的异极性电荷组成，随着加压时间的增加，界面处的异极性电荷量不断累积。由于硅橡胶的电导率高于 XLPE 的值，因此硅橡胶侧界面积聚的负电荷略多。此外，XLPE 侧的 Al 电极界面明显发生了同极性电荷注入现象，而且随着老化时间的延长，注入深度越浅，但注入负电荷量越多。同时，由短路图可见，老化时间越长，残余电荷量越多且衰减越慢，这均表明老化过程对材料分子链结构具有破坏作用。

当界面涂覆硅脂后，未老化的 XLPE/SiR(涂覆硅脂)的界面电荷极性呈现与电导率较高的 SiR 侧电极极性一致。随着老化时间的延长，涂覆硅脂的界面出现了明显的负极性双峰现象，并逐渐向硅橡胶体内迁移。此双峰现象的出现也表明了老化过程中硅脂对硅橡胶的深入溶胀作用。另外，XLPE 侧的 Al 电极界面依旧存在明显的同极性电荷注入，但老化 30 d 后 XLPE 侧电极未看到同极性负电荷，这可能是由于涂覆硅脂后界面势垒的降低，协同老化 30 d 后 XLPE 和 SiR 更低的电导率，诱发大量界面正电荷向 XLPE 体内的迁移与注入的负电荷发生复合所致(见短路图 11(f))。

## 3　分析与讨论

在高低温循环老化下，交联聚乙烯老化机理为高温阶段的热氧化过程，而在低温阶段则未发生分子链的进一步破坏，其中热氧化过程的热裂解和交联双重反应产生极性基团，材料的介电常数和电导率有一定程度升高，但整体老化的影响较小。对比持续高温老化对 XLPE 的影响，老化前期发生热裂解破坏分子内部化学键，分子链内部交联网络破坏，产生较长的分子链结构，而在老化后期则发生热氧降解，在这过程中分子主链断裂生成密度较大的极性基团，加速材料的性能劣化[19]。

在高低温循环老化下，硅橡胶老化机理为高温阶段的分子链侧基脱离与主链的氧化交联协同低温分子链冷缩受力进一步促进再交联反应。对比持续高温老化硅橡胶过程，材料内部结构通过长期分子热运动的影响，分子结构被破坏，分子链间也呈现出交联度先增大后减小的特性，对材料的绝缘性能造成影响[20]。

### 3.1　高低温协同硅脂溶胀对 XLPE 的影响

XLPE 在高低温循环老化以及涂覆硅脂的试验中由于发生热解作用，试样内部的分子主链在老化后吸

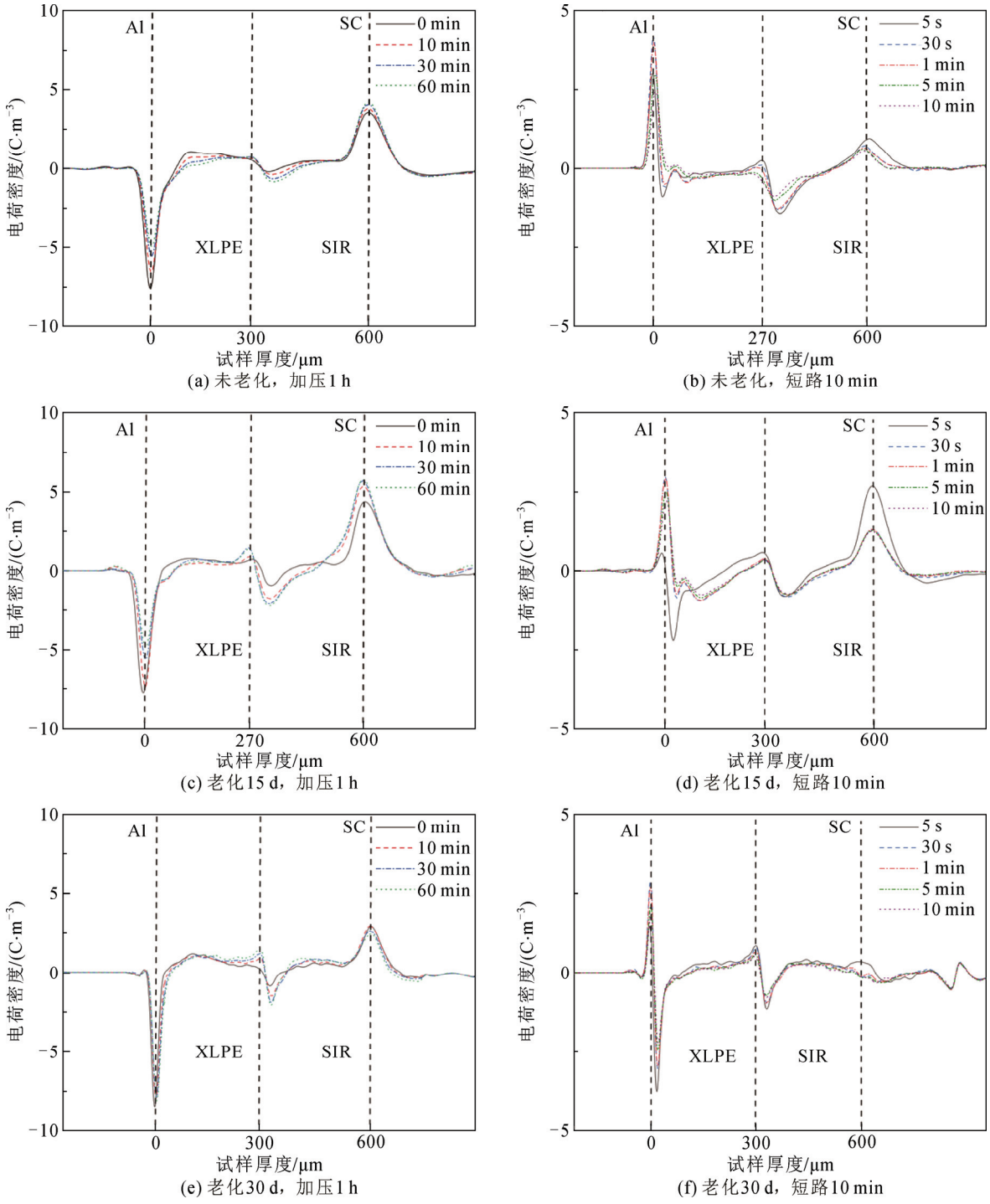



图 10 XLPE/SiR(未涂覆硅脂)空间电荷分布

Fig.10 Space charge distribution of XLPE/SiR ( uncoated silicone grease )

光度也有所降低，产生的主要官能团为羰基(C=O)(1 720 $cm^{-1}$)和醚键(C—O—C)(1 000~1 300 $cm^{-1}$)。这说明老化使得 XLPE 试样内部的极性基团密度有所增加，并且小分子的硅脂会在老化过程中进入材料的内部，而硅脂相较于 XLPE 的介电常数、电导率更高，因此老化后材料的介电常数、电导率随老化程度加深而逐渐增大。

### 3.2 高低温协同硅脂溶胀对 SiR 的影响

在高低温循环老化过程中，硅橡胶材料高温阶段硅橡胶除了硫化阶段发生的化学交联之外，分子链会发生热分解作用，使得主链的侧基脱落，而主链的氧原子和其他分子链会继续发生再交联作用[21]。低温阶段硅橡胶主链由于受冷收缩，分子链间距离减小并产生结晶，分子链间的应力增加。在

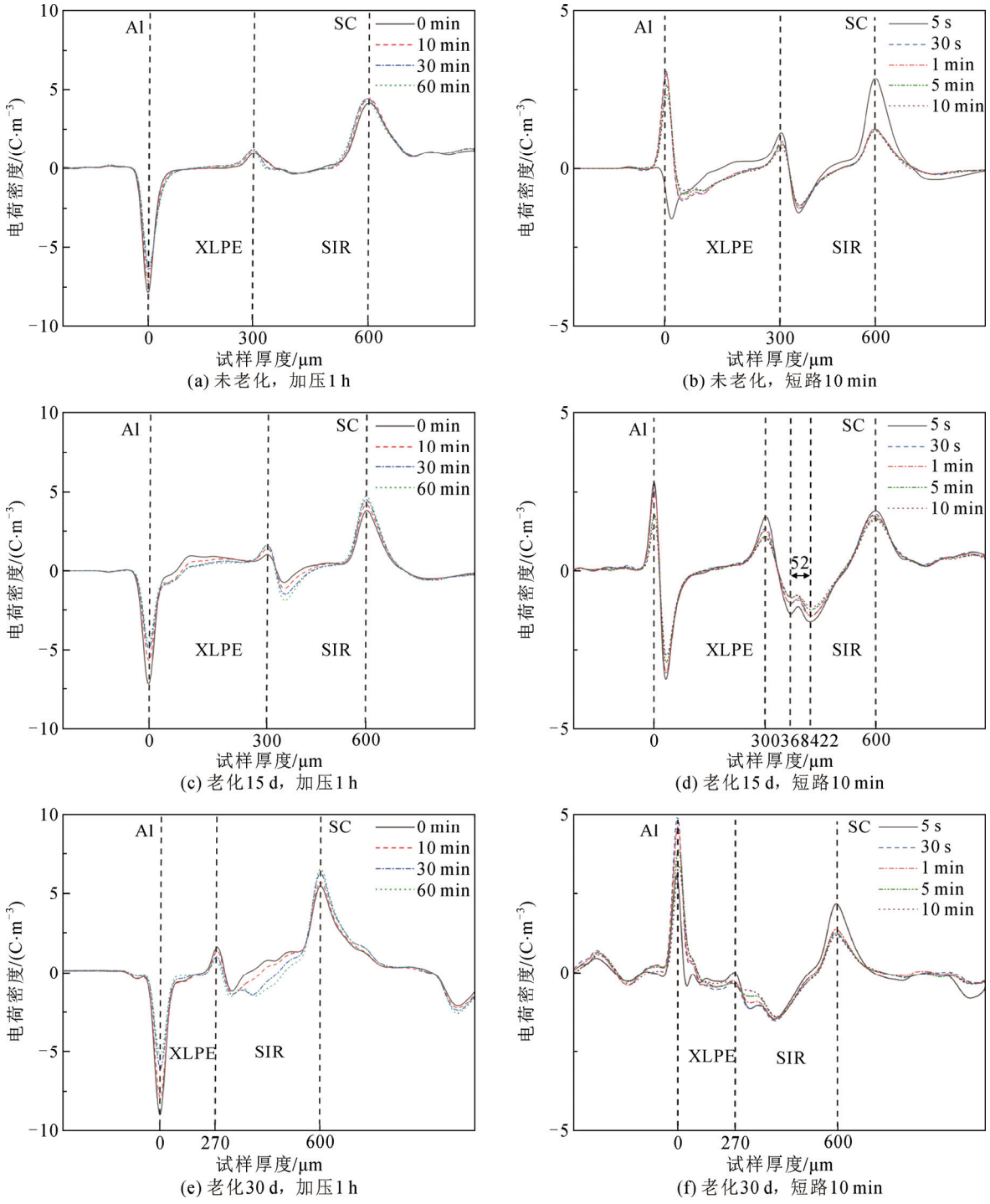



图 11　XLPE/SiR(涂覆硅脂)空间电荷分布

Fig.11　Space charge distribution of XLPE/SiR (coated silicone grease)

温度升高的过程结晶逐渐融化，随着主链的侧基脱落，在更窄的分子链间隙中，再交联作用占据优势地位。所以经过老化处理之后的未涂硅脂的硅橡胶电导率与老化时间成反比。但在高温老化下，分子热运动对分子链和分子链交联的破坏使得材料的电导率呈现先降低后升高的现象，试验结果不同。高低温循环老化作用下硅橡胶内部结构作用示意图如图 12 所示。

硅橡胶电导率关系式[22]为：

$$\sigma = en\mu_e \tag{1}$$

式中：$\sigma$ 为电导率；$e$ 为电子电荷量；$n$ 为载流子(电子)的浓度；$\mu_e$ 为电子迁移率。由于硅脂和硅橡胶都是聚有机硅氧烷，它们的分子基团相似。根据相似相溶原理，可以得知硅脂在硅橡胶中更容易发生溶

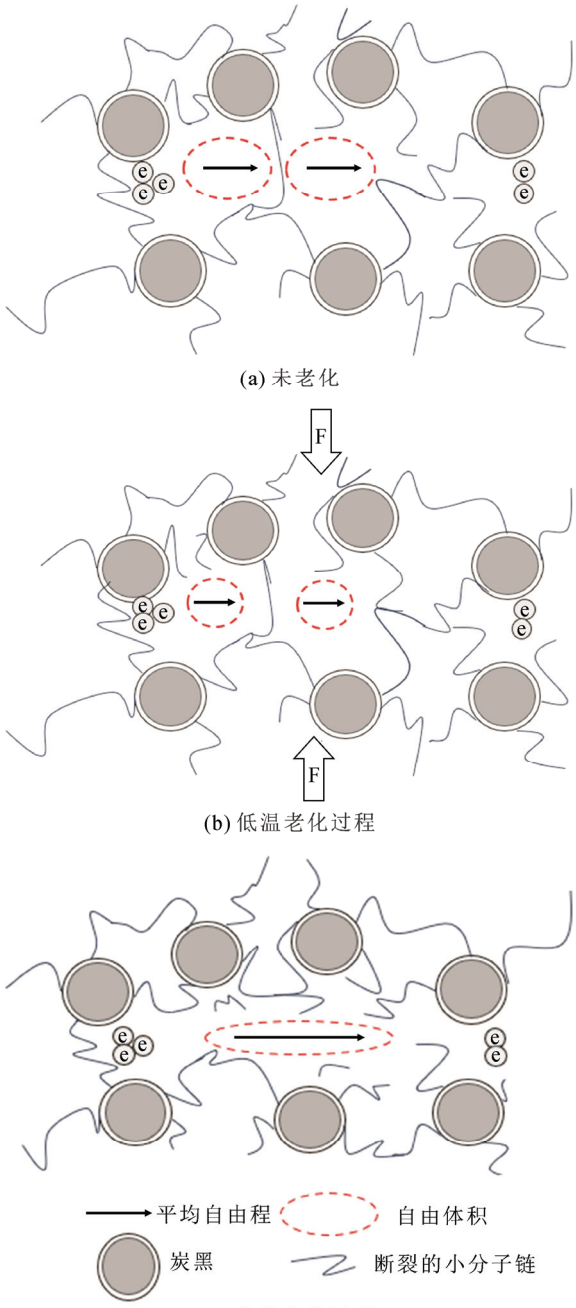



图 12 老化过程中硅橡胶内部结构变化

Fig.12 Changes of internal structure of silicone rubber during aging process

胀现象。涂覆硅脂后，根据本文 2.1 节红外测试结果，硅橡胶材料在高低温循环老化环境下分子链由于硅脂的溶胀作用而断裂，试样的载流子浓度增大；分子链的主链断裂导致硅橡胶内部形成了更多的浅陷阱，这进而提高了载流子的迁移率。载流子的浓度和电子迁移率随溶胀程度的加深而增大，故试样的电导率在涂覆硅脂老化后增幅明显。所以，涂覆硅脂的硅橡胶电导率和介电常数与老化时间成正比，这种溶胀效应也导致硅橡胶的绝缘性能下降。

### 3.3 高低温协同硅脂溶胀对 XLPE/SiR 复合界面的影响

根据 Maxwell-Wagner 界面极化原理，界面电荷极性与高电导率侧电极极性相同[23]。分析本文 2.4 节界面电荷性质，根据直流电导测试结果可知，在 20 kV/mm 场强下涂敷硅脂的硅橡胶电导率高于硅橡胶和 XLPE 的值，故界面电荷峰为正电荷，与空间电荷结果一致，并且电导率越高则短路后电荷衰减速度越快。

硅脂与硅橡胶的主链结构相似，小分子的硅脂通过溶胀作用进入硅橡胶中，硅脂主链上的氧原子会占据了硅橡胶主链上氧原子的位置，从而造成硅橡胶内部长分子链的断裂，进而破坏了硅橡胶分子链的物理交联结构[21]；与此同时硅脂的短链会与硅橡胶发生化学反应，进一步破坏了硅橡胶的化学交联结构。进而分子链之间的间隙变大，材料内的自由体积增大，使载流子密度更大并且通过更加容易。因此老化时间越久，硅脂溶胀程度越深，加深材料的深陷阱，硅脂的溶胀深度由老化 15 d 的 52 μm 加深到老化 30 d 的 82 μm，因此老化程度越高则硅橡胶材料内电荷的迁移程度越深，见图 11(d)、(f)。

## 4 结论

1）高低温循环老化会对 XLPE 分子结构有所影响，分子主链吸光度降低并产生新的极性官能团；老化程度越高、介电常数越大、电导率越高。而涂覆的硅脂对 XLPE 基本没有影响。

2）高低温循环老化会对硅橡胶的分子结构产生一定影响，但对材料的再交联作用有一定促进作用。而涂覆硅脂由于其溶胀作用则会破坏硅橡胶的分子结构，使得材料的介电常数和电导率增幅更大，不利于材料的运行安全。

3）硅橡胶和 XLPE 的电导率决定了复合介质界面电荷的极性和电荷衰减速率；高低温循环老化协同硅脂溶胀后复合界面更容易累积电荷，并且由于硅脂对硅橡胶的溶胀作用，使得材料内部的电荷量有显著积累，对复合界面的安全可靠性造成威胁。

## 参考文献 References

[1] 严 璋，朱德恒. 高电压绝缘技术[M]. 3 版. 北京：中国电力出版社，2015.
YAN Zhang, ZHU Deheng. High voltage insulation technology[M]. 3rd ed. Beijing, China: China Electric Power Press, 2015.

[2] 高国强. 高速列车运行状态暂态过电压机理与抑制方法的研究[D].

成都：西南交通大学，2012.
GAO Guoqiang. Study on the over-voltage mechanism and suppressing method for high-speed train[D]. Chengdu, China: Southwest Jiaotong University, 2012.
[3] 李国倡，王家兴，魏艳慧，等. 高压直流电缆附件 XLPE/SIR 材料特性及界面电荷积聚对电场分布的影响[J]. 电工技术学报，2021，36(14)：3081-3089.
LI Guochang, WANG Jiaxing, WEI Yanhui, et al. Effect of material properties of XLPE/SIR and interface charge accumulation on electric field distribution of HVDC cable accessory[J]. Transactions of China Electrotechnical Society, 2021, 36(14): 3081-3089.
[4] 周远翔，张云霄，张　旭，等. 热老化时间对硅橡胶电树枝起始特性的影响[J]. 高电压技术，2014，40(4)：979-986.
ZHOU Yuanxiang, ZHANG Yunxiao, ZHANG Xu, et al. Influence of thermal aging time on electrical tree initiation of silicone rubber[J]. High Voltage Engineering, 2014, 40(4): 979-986.
[5] ITO S, HIRAI N, OHKI Y. Changes in mechanical and dielectric properties of silicone rubber induced by severe aging[J]. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 2020, 27(3): 722-730.
[6] 周益扬. 高低温循环及湿热对硅橡胶材料性能影响研究[D]. 北京：华北电力大学，2015.
ZHOU Yiyang. Effects of temperature cycling and humidity on silicone rubber material[D]. Beijing, China: North China Electric Power University (Beijing), 2015.
[7] 王子康，周　凯，朱光亚，等. 硅脂溶胀对 XLPE-SiR 复合界面气隙缺陷局部放电的影响及作用机理[J]. 高电压技术，2021，47(12)：4245-4254.
WANG Zikang, ZHOU Kai, ZHU Guangya, et al. Effect and mechanism of silicone grease swelling on partial discharge at air-gap defects of XLPE-SiR interface[J]. High Voltage Engineering, 2021, 47(12): 4245-4254.
[8] 孟祥龙，尚瑞琦，樊浩楠，等. 湿热环境下脂环族环氧树脂绝缘子和硅橡胶复合绝缘子芯棒-护套界面老化特性研究[J]. 电网技术，2023，47(1)：396-403.
MENG Xianglong, SHANG Ruiqi, FAN Haonan, et al. Aging characteristics of core rod-sheath interface of alicyclic epoxy insulator and silicone rubber composite insulator under humid and hot environment[J]. Power System Technology, 2023, 47(1): 396-403.
[9] 王　霞，姜泉旭，崔伯男，等. 电缆与附件界面涂敷料的性能可靠性及选型方法研究[J]. 高电压技术，2022，48(12)：4707-4718.
WANG Xia, JIANG Quanxu, CUI Bonan, et al. Study on reliability and selection of silicone grease used for coating at the interface between cable and accessory[J]. High Voltage Engineering, 2022, 48(12): 4707-4718.
[10] 王　霞，姚　航，吴　锴，等. 交联聚乙烯与硅橡胶界面涂抹不同硅脂对其电荷特性的影响[J]. 高电压技术，2014，40(1)：74-79.
WANG Xia, YAO Hang, WU Kai, et al. Effect of different coating silicone grease on space charge characteristics at XLPE / SR interface[J]. High Voltage Engineering, 2014, 40(1): 74-79.
[11] 王　霞，朱有玉，张宇巍，等. 界面涂敷料对 XLPE 和 SIR 复合绝缘界面空间电荷特性的影响[J]. 高电压技术，2016，42(8)：2382-2387.
WANG Xia, ZHU Youyu, ZHANG Yuwei, et al. Influence of interfacial coating on charge property of XLPE and SIR composite insulation[J]. High Voltage Engineering, 2016, 42(8): 2382-2387.
[12] 许庆重，李秀峰，邓繁盛，等. 交联行为对 XLPE/OMMT 纳米复合材料结构和介电性能的影响[J]. 中国电机工程学报，2022，43(2)：843-852.
XU Qingzhong, LI Xiufeng, DENG Fansheng, et al. Effect of cross-linking behavior on the structure and dielectric properties of XLPE/OMMT nanocomposites[J]. Proceedings of the CSEE, 2022, 43(2): 843-852.
[13] 柳　松，彭嘉康，王　霞，等. 不同涂覆条件对 XLPE/硅橡胶界面击穿强度的影响[J]. 绝缘材料，2013，46(5)：66-69.
LIU Song, PENG Jiakang, WANG Xia, et al. Effects of different coating conditions on the breakdown strength of XLPE/silicone rubber interface[J]. Insulating Materials, 2013, 46(5): 66-69.
[14] 王华楠，王　霞，陈飞鹏，等. 硅脂溶胀协同电晕老化对硅橡胶性能和 XLPE/SR 界面电荷特性的影响[J]. 高电压技术，2020，46(5)：1639-1648.
WANG Huanan, WANG Xia, CHEN Feipeng, et al. Effect of silicone grease swelling with corona aging on properties of silicone rubber and interfacial charge characteristics between XLPE and SR[J]. High Voltage Engineering, 2020, 46(5): 1639-1648.
[15] 中国气象局国家气候中心. 中国气候公报(2022)[R]. 北京：中国气象局，2022.
National Climate Center of China Meteorological Administration. China climate bulletin (2022)[R]. Beijing, China: China Meteorological Administration, 2022.
[16] 殷之文. 介质物理学[M]. 2 版. 北京：科学出版社，2003.
YIN Zhiwen. Dielectric physics[M]. 2nd ed. Beijing, China: Science Press, 2003.
[17] HIBMA T, ZELLER H R. Direct measurement of space-charge injection from a needle electrode into dielectrics[J]. Journal of Applied Physics, 1986, 59(5): 1614-1620.
[18] LAURENT C, MASSINES F, MAYOUX C. Optical emission due to space charge effects in electrically stressed polymers[J]. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 1997, 4(5): 585-603.
[19] 霍瑞美，刘　飞，江平开. 交联聚乙烯 TG 快速热寿命评估方法的研究[J]. 绝缘材料，2013，46(6)：19-24.
HUO Ruimei, LIU Fei, JIANG Pingkai. TG rapid evaluation method research of thermal life of cross-linked polyethylene[J]. Insulating Materials, 2013, 46(6): 19-24.
[20] 张云霄，周远翔，张征辉，等. 温度梯度叠加极性反转电压下硅橡胶电荷输运及电树枝特性[J]. 中国电机工程学报，2022，42(11)：4266-4276.
ZHANG Yunxiao, ZHOU Yuanxiang, ZHANG Zhenghui, et al. Charge transportation and electrical tree characteristics in silicone rubber under temperature gradient superimposed polarity reversal voltage[J]. Proceedings of the CSEE, 2022, 42(11): 4266-4276.
[21] 周远翔，张征辉，张云霄，等. 热-力联合老化对硅橡胶交联网络及力学和耐电特性的影响[J]. 电工技术学报，2022，37(17)：4474-4486.
ZHOU Yuanxiang, ZHANG Zhenghui, ZHANG Yunxiao, et al. The effect of combined thermal-mechanical aging on the cross-linking network and mechanical and electrical properties of silicone rubber[J]. Transactions of China Electrotechnical Society, 2022, 37(17): 4474-4486.
[22] 金维芳. 电介质物理学[M]. 北京：机械工业出版社，1997.
JIN Weifang. Dielectric physics[M]. Beijing, China: Mechanical Industry Press, 1997.
[23] SEANOR D A. Electrical properties of polymers[M]. Amsterdam, Netherlands: Elsevier, 1982.



**王　霞**
1976—，女，博士，教授，博导
主要从事聚合物绝缘材料和测试方法的研究工作
E-mail: wxflying@mail.xjtu.edu.cn

WANG Xia
Ph.D., Professor



**陈润邦**(通信作者)
2000—，男，硕士生
主要从事高电压绝缘材料的测试和分析研究工作
E-mail: Growls3@163.com

CHEN Runbang
Corresponding author

收稿日期　2023-07-14　修回日期　2024-02-19　　编辑　曾文君