

DOI: 10.19595/j.cnki.1000-6753.tces.241033

磁靶向相变微胶囊/纳米 Al_2O_3 /环氧树脂 复合绝缘材料的自修复特性

孙魄韬 王河飞 司马文霞 牛朝露 唐文旭

(重庆大学电气工程学院 重庆 400044)

摘要 环氧树脂等聚合物绝缘材料在长期电热老化以及机械应力作用下会产生微尺度损伤, 诱发绝缘失效, 严重威胁装备运行安全。针对此问题, 该文设计了一种由固体二十八烷作为修复剂的磁靶向相变微胶囊, 通过将微胶囊与常温固化型环氧树脂基体复合, 实现材料对微尺度损伤的靶向自主修复。首先在定向磁场作用下将微胶囊吸引至复合材料易损伤部位, 当微损伤发展到微胶囊时, 可在带电条件下人工施加红外辐射靶向加热损伤部位的微胶囊, 使其迅速熔化并修复损伤通道; 同时, 引入 Al_2O_3 纳米粒子作为基体填充介质, 可增强复合材料的绝缘性能与导热性能。研究表明: 微胶囊粒径分布均匀, 具有良好的热稳定性; 磁靶向诱导技术可在保持基材良好本征性能的同时提升材料的自修复效率; 纳米 Al_2O_3 粒子的掺杂使得复合材料对红外辐射靶向加热具有良好的热响应特性; 复合材料能够对机械划痕损伤自主修复, 绝缘强度可恢复至未损伤时的 90.78%。

关键词: 常温固化型环氧树脂 微损伤 自修复 磁靶向 相变微胶囊 纳米 Al_2O_3

中图分类号: TM215.1

0 引言

环氧树脂 (Epoxy Resins, EP) 等高分子绝缘材料作为电力装备与电子芯片封装绝缘的基石, 被广泛应用于电力能源、信息通信、轨道交通、航空航天等领域^[1-3]。然而, 在环氧树脂绝缘材料长期服役过程中, 不可避免地会受到光照、温度、电磁应力、机械应力等多种因素的作用, 导致其表面或内部产生微尺度损伤, 诱发材料劣化。这种微小的损伤通过现有传感技术无法精确检测^[4-11], 将会降低材料的电气性能与力学性能, 大大缩短设备的服役寿命, 严重时甚至会诱发装备、器件绝缘故障^[12-14]。

近年来, 国内外专家学者提出采用微胶囊技术自主修复环氧树脂等聚合物内的微裂纹等微损伤, 其修复机理是将液态修复剂包覆在由尿素、甲醛等制备的微胶囊囊壁内, 当损伤打破囊壁时, 修复剂

流出填补损伤通道, 经过紫外光、温度或催化剂等作用后固化, 完成对损伤的修复^[15-18]。

该技术可实现绝缘材料对微尺度损伤的自主修复, 对发展智能绝缘材料具有里程碑意义, 但受制于以下因素, 其至今尚未能实现工业化应用: ①填充在损伤通道中的液体愈合剂需要外部激励或者化学反应来诱导固化, 固化不可逆且只能进行单次修复^[19-20]; ②为包裹液态修复剂必须引入微胶囊壳体, 不仅会影响基体材料的本征性能, 而且壳体破裂需要由强大的外力被动触发^[15, 21], 导致微胶囊修复剂释放不及时和损伤修复率低等问题; ③目前的微胶囊自修复技术尚难以避免内部修复剂过早固化, 其自修复效能无法长期维持^[22-23]; ④微胶囊内部液体修复剂的电气性能和力学性能较弱, 导致复合材料的本征性能下降^[17, 24]。

针对上述问题, 本文以 $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2$ 纳米颗粒作为 Pickering 乳液稳定剂^[25-28]制备了一种由相变材料二十八烷构成的具有磁场靶向作用的微胶囊。该微胶囊可与常温固化型环氧树脂复合形成具备自修复功能的绝缘材料。镶嵌在固体二十八烷材料表面的 $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2$ 纳米颗粒具有响应定向磁场靶向迁

国家自然科学基金面上项目 (52377133, 52077014)、中央高校基本科研业务费 (2023CDJXY-028)、中国南方电网重点揭榜项目 (GZKJXM20222307) 和国家电网公司总部科技项目 (5108-202218280A-2-347-XG) 资助。

收稿日期 2024-06-17 改稿日期 2024-08-28

移以及聚焦红外线靶向加热的双重功能。同时,将适量硅烷偶联剂改性的 Al_2O_3 纳米颗粒引入环氧树脂基体中,可增强复合材料的导热性能与绝缘强度^[29-33]。当微损伤产生时,可以在带电条件下较为便捷地人工施加聚焦红外线对微胶囊靶向加热, $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2$ 纳米粒子将吸收的红外线能量转化为热能,诱使损伤区域相变微胶囊迅速融化以填补损伤通道,进而冷却固化实现材料的自主修复。本文所用二十八烷修复剂的固液转化是可逆的,能够在一定程度上解决传统修复剂固化不可逆且只能单次修复的缺点。本文通过试验研究了微胶囊的微观结构和热稳定性能,以及微胶囊/纳米 Al_2O_3 /环氧树脂复合材料的绝缘性能与导热性能,并对复合绝缘材料表面机械划痕损伤进行自修复性能测试,验证了复合材料优良的自修复特性。

1 试验制备及测试

1.1 试剂与仪器

二十八烷 ($\text{C}_{28}\text{H}_{58}$, 熔点 62°C)、球形氧化铝 ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, 粒径 100 nm, 分析纯)、3-氨丙基三乙氧基硅烷 (KH550, 生化试剂, 纯度 98%)、十四烷基三甲基溴化铵 (TTAB)、去离子水、无水乙醇购自上海易恩化学技术有限公司。E51 型常温固化环氧树脂和 593 固化剂购自上海奥屯化工科技有限公司。692 稀释剂 (苯基缩水甘油醚) 购自苏州七彩石材料科技有限公司。商用纳米三氧化二铁 (Fe_3O_4 , 粒径 100 nm, 分析纯)、浓氨水 ($\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$, 25%~28%)、硅酸四乙酯 (TEOS, 分析纯) 购自上海阿拉丁生化科技股份有限公司, 用来合成 $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2$ 纳米粒子。LUYOR-6100 油性荧光染色剂用于后续检测修复状态, 购自美国路阳仪器有限公司。若本文未加特殊说明, 所做试验均在室温 (20 ± 5) $^\circ\text{C}$ 下进行。

采用扫描电子显微镜 (Scanning Electron Microscope, SEM)、透射电子显微镜 (Transmission Electron Microscope, TEM) 观测相变微胶囊与复合材料的表面形貌。通过能量色散光谱仪 (Energy Dispersive Spectroscopy, EDS) 观测相变微胶囊组成成分的元素分布情况。采用激光图像粒度粒形分析仪测试微米级样品的粒径分布状态。采用傅里叶变换红外 (Fourier Transform Infrared, FTIR) 光谱仪对样品进行特征峰分析。采用同步热分析仪对样品材料的热重与差热信息进行分析。采用宽频介电谱仪测量复合材料在室温下的相对介电常数。采用荧光显微镜观察相变微胶囊添加荧光染色剂之后复合材

料表面划痕微损伤的自修复效果。

采用图 1 所示的工频交流击穿试验平台测量复合材料的击穿场强 (表征绝缘强度)。试验平台由交流调压器、试验变压器、耐压罐体、高压分压器、测量和控制部分等组成。根据标准 GB/T 1408.1—2016《绝缘材料 电气强度试验方法 第 1 部分: 工频下试验》^[34], 对样品施加工频电压, 升压速率为 1 kV/s 。样品击穿后静置 5 min, 重复 9 次。为防止试样发生沿面闪络放电, 将所有试样与加压柱状电极均浸入矿物绝缘油中^[35-36]。

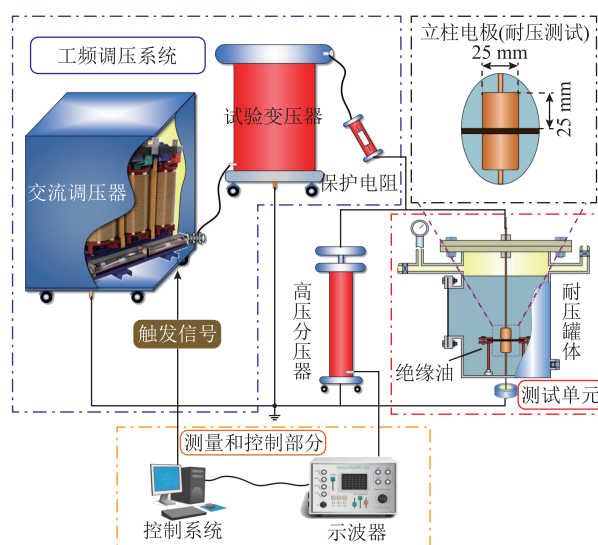


图 1 工频交流击穿试验平台

Fig.1 AC industrial frequency breakdown strength test platform

1.2 $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2$ 纳米颗粒的合成方法

首先将 Fe_3O_4 纳米颗粒在装有无水乙醇的烧杯中超声分散获得分散液, 再将其适量滴加到装有定量无水乙醇和浓氨水的斜三口烧瓶中; 水浴 40°C 加热上述斜三口烧瓶, 匀速搅拌至混合均匀; 使用移液枪将正硅酸乙酯缓慢地滴入斜三口烧瓶内, 匀速搅拌 10 h 使其充分反应, 固液分离后即可得到具有核壳结构的 $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2$ 固体纳米颗粒, 使用 75% 乙醇溶液超声清洗过滤 3~4 次; 将制备的 $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2$ 颗粒保存在培养皿中自然风干; 最后, 将颗粒适当研磨后待用。

1.3 改性 Al_2O_3 纳米颗粒的合成方法

首先称量 3 g $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 纳米粒子、100 mL 75% 乙醇溶液、9 mL KH550 溶液并加入 500 mL 烧杯中, 对混合物超声搅拌 1 h; 搅拌完毕后冷却 20 min, 对混合物进行 0.5 h 高速离心处理, 取出硅烷偶联化后的 Al_2O_3 ; 然后用去离子水离心洗涤 3 次, 去除未反应的 KH550; 最后在真空干燥箱中干燥 9 h,

得到改性的 Al_2O_3 球形纳米颗粒。

1.4 自修复相变微胶囊的制备方法

称取 0.6 g $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2$ 纳米颗粒作为 Pickering 乳化剂, 加入 100 mL 浓度为 0.06 mmol/L 的 TTAB 溶液中超声分散 30 min, 即可得到 Pickering 乳液。称取 3.2 g 二十八烷加入上述分散液中, 并保持 90°C 水浴加热; 待二十八烷完全熔融后, 高速搅拌 8 min; 然后停止搅拌, 将混合物转移至一个新烧杯中冷却静置。超细的 $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2$ 纳米颗粒可用作水包油型乳化剂, 在形成相变微胶囊的过程中, $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2$ 纳米颗粒处在水与油(熔化的二十八烷)交界区域, 待二十八烷冷却至室温时, $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2$ 纳米颗粒包裹镶嵌在固体的二十八烷外表面, 从而形成相变微胶囊。在外加磁场的帮助下, 微胶囊能够发生定向移动, 实现磁场靶向作用。然后用永磁铁分离二十八烷相变微胶囊, 采用去离子水反复清洗 3~5 次, 以去除多余的二十八烷以及未镶嵌到二十八烷上的 $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2$ 纳米颗粒。最后, 样品经真空抽滤后, 保存在培养皿中自然风干待用。

1.5 微胶囊/ Al_2O_3 /环氧树脂复合材料的制备方法

称取适量微胶囊与改性纳米 Al_2O_3 均匀分散在 100 份 E51 型常温固化环氧树脂中, 倒入 12 份 692 稀释剂在 50°C 恒温下磁力搅拌约 20 min, 搅拌均匀后冷却至室温。在上述混合溶液中加入 24 份 593 固化剂, 室温下以均匀低速磁力搅拌约 10 min。进行真空脱气后, 将复合材料倾倒入定制的不锈钢模具中, 利用高密度磁场定向诱导二十八烷相变微胶囊向易损伤区域(本文选取样品的上表面作为易损伤区域, 即“靶区”)运动, 约 20 min 后相变微胶囊靶向迁移完成。分别在 40°C 和室温 20°C 固化 4 h 和 20 h, 脱模后即可得到微胶囊/ Al_2O_3 /环氧树脂复合材料样品。

2 自修复相变微胶囊性能表征

2.1 微胶囊形貌

通过透射电子显微镜观测制备的 $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2$ 纳米颗粒如图 2 所示。可以看出, 纳米颗粒具有核壳结构, 其中黑色区域为颗粒内核纳米 Fe_3O_4 , 灰色区域为颗粒外壳纳米 SiO_2 , 证明纳米 Fe_3O_4 已被 SiO_2 包裹。另外, 通过激光图像粒度分析仪(型号 NanoBrook Omni)检测得到, $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2$ 纳米颗粒的平均粒径为 146.46 nm, 颗粒内核 Fe_3O_4 的平均粒径为 103.98 nm, 颗粒外壳 SiO_2 的平均厚度为 21.24 nm。通过电阻率测试仪测得 Fe_3O_4 纳米颗粒的

体积电阻率约为 $6.16 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{m}$, 而 $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2$ 纳米颗粒的体积电阻率约为 $1.69 \times 10^7 \Omega \cdot \text{m}$, 可知在 SiO_2 壳层的包裹下, $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2$ 纳米颗粒的体积电阻率相较于 Fe_3O_4 纳米颗粒得到了大幅度的提升, 这能够抑制磁性 Fe_3O_4 纳米颗粒对复合材料电气性能造成负面影响。通过扫描电子显微镜观测得到微胶囊的形貌及分布如图 3a 所示, 可以清楚地看出, 以 $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2$ 纳米颗粒作为 Pickering 乳液稳定

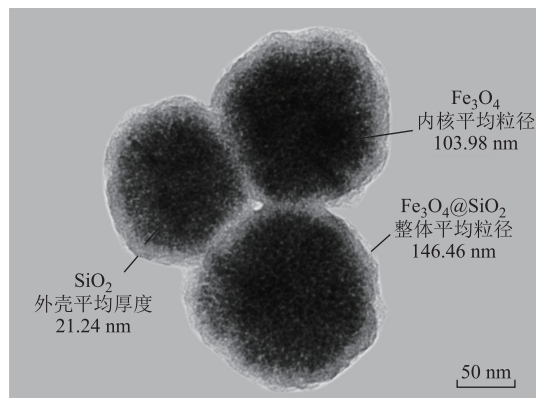
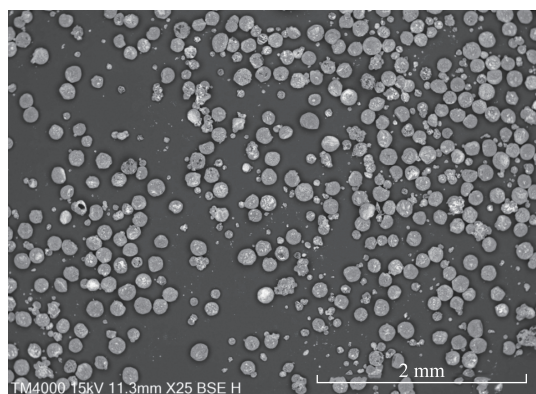
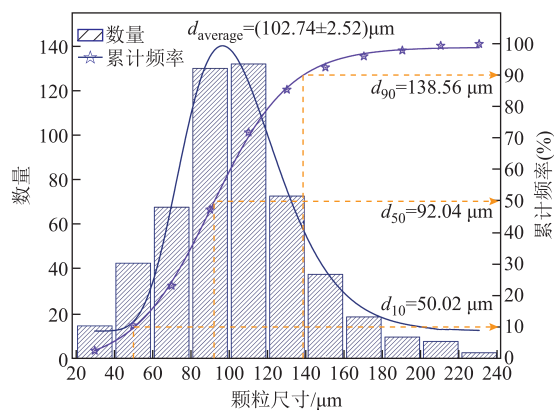


图 2 $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2$ 纳米颗粒 TEM 图像

Fig.2 TEM image of $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2$ nanoparticles



(a) 微胶囊分布 SEM 图像



(b) 微胶囊粒径分布

图 3 微胶囊分布 SEM 图像和粒径分析

Fig.3 SEM image of microcapsule distribution and particle size analysis

剂制备得到的相变微胶囊成功率较高, 绝大部分微胶囊的分散性较好, 并且呈现较为规则的球形。采用粒度粒形图像分析仪测得微胶囊的粒径分布如图 3b 所示, 可以看出, 微胶囊粒径大小均一、分布均匀, 累计 80% 频率范围均集中在 $50.02 \sim 138.56 \mu\text{m}$ 内, 统计得到微胶囊的平均颗粒直径为 $102.74 \mu\text{m}$ 。

2.2 微胶囊化学成分分析

通过扫描电子显微镜观测得到相变微胶囊表面的微观形貌如图 4a 所示, 镶嵌到微胶囊表面的 $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2$ 纳米颗粒分布均匀, 微胶囊内部为修复剂固体二十八烷, 微胶囊整体呈现“地球状”的均匀球形。同时, 通过能量色散光谱仪对微胶囊表面的 Fe、Si 元素进行面扫描分析如图 4b 和图 4c 所示, 可以看到微胶囊表面主要分布着 Fe、Si 两种特征元素, 表示 $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2$ 纳米颗粒已成功制备且镶嵌到微胶囊表面。图 3d 为样品表面 C 元素的 EDS 分析结果, 测试时作为支撑的含碳胶带区域呈现较为明亮的红色。由于受到 $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2$ 纳米颗粒的遮挡, 二十八烷特征 C 元素的信号强度有所减弱, 但其分布形态仍明确指示了微胶囊的球形轮廓。

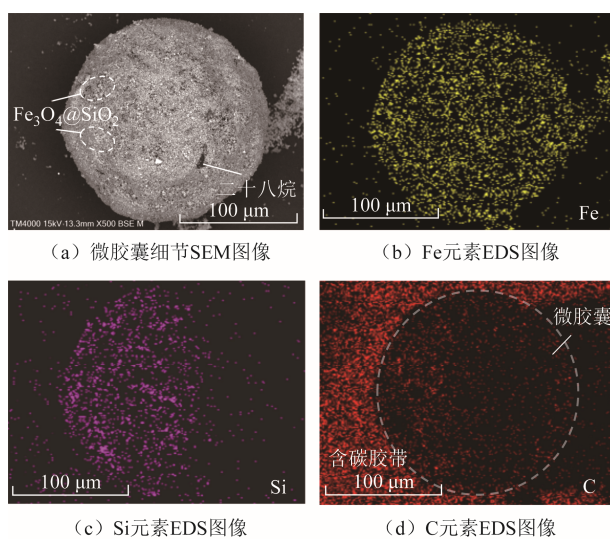


图 4 微胶囊细节 SEM 图像和 EDS 分析图像

Fig.4 SEM and EDS analysis images of microcapsule details

通过型号为 Nicolet iS50 的傅里叶变换红外光谱仪对微胶囊样品的化学结构定性分析, 其傅里叶红外光谱如图 5 所示。在图 5 中可以看出, 3442.85 cm^{-1} 处较宽的吸收峰代表氢键 $\text{O}-\text{H}$ 特征吸收峰, 2957.04 cm^{-1} 处出现 $-\text{CH}_3$ 的特征吸收峰, 2917.43 cm^{-1} 与 2848.75 cm^{-1} 附近为 $-\text{CH}_2-$ 的特征吸收峰, 1462.77 cm^{-1} 和 1378.03 cm^{-1} 为 $-\text{CH}_3$ 的面内弯曲特征吸收峰^[37-38], 上述均为二十八烷的红外特

征吸收峰; 1104.42 cm^{-1} 处的吸收峰为 $\text{Si}-\text{O}$ 的非对称伸缩振动吸收峰, 729.34 cm^{-1} 和 719.43 cm^{-1} 代表 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 的对称伸缩振动吸收峰, 这三个吸收峰表明 SiO_2 的存在; 571.01 cm^{-1} 处的吸收峰代表 $\text{Fe}-\text{O}$ 官能团的伸缩振动吸收峰, 表明 Fe_3O_4 的存在^[39-40]。上述傅里叶红外光谱分析结果与前文 EDS 分析结果共同证明了 $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2$ 已形成了嵌套的核壳结构纳米粒子, 并成功地镶嵌到二十八烷相变微胶囊的表面。

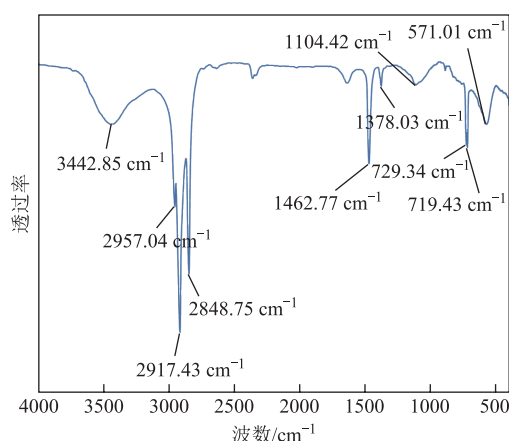


图 5 微胶囊的傅里叶红外光谱

Fig.5 FTIR spectra of the microcapsules

2.3 微胶囊的热稳定性分析

通过同步热分析仪得到相变微胶囊在 $30 \sim 800 \text{ }^\circ\text{C}$ 温度范围内的热重分析 (Thermo Gravimetric Analyzer, TGA) 曲线与差示扫描量热 (Differential Scanning Calorimeter, DSC) 曲线如图 6 所示。

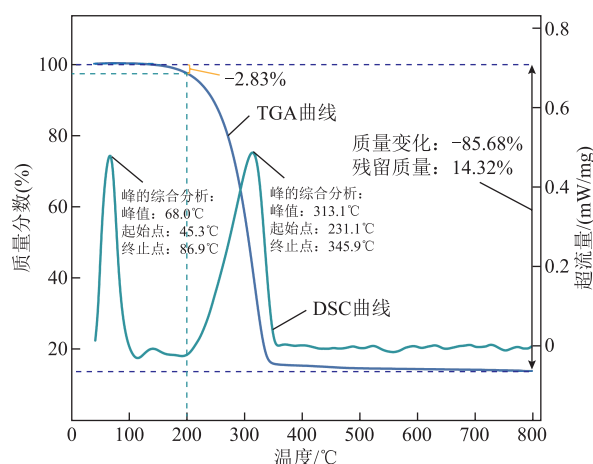


图 6 微胶囊的热稳定性分析

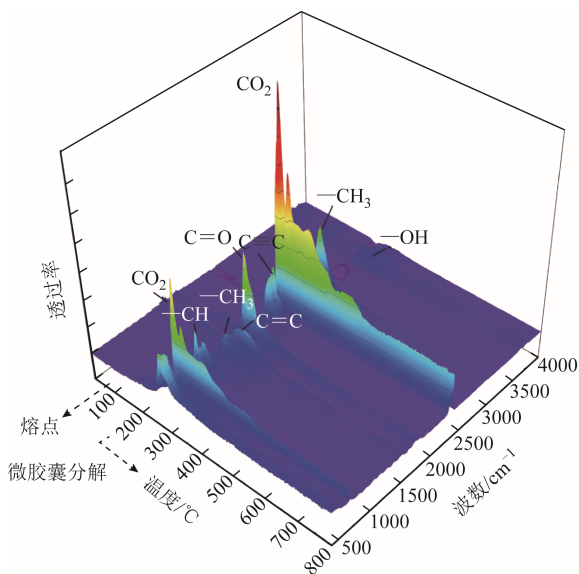
Fig.6 Thermal stability analysis graph of microcapsules

对图 6 中 DSC 曲线的第一个峰进行综合分析可知, 在 $45.3 \sim 86.9 \text{ }^\circ\text{C}$ 范围内, 微胶囊中的二十八烷吸收热量, 逐渐由固态熔化成液态, 且在 $68.0 \text{ }^\circ\text{C}$ 时吸热速率最快, 证明此时微胶囊中的二十八烷发

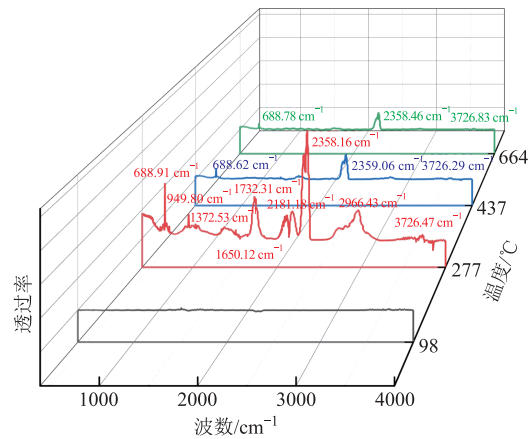
生显著熔化,该温度与二十八烷的熔点几乎吻合。由图6中的TGA曲线可知,相变微胶囊样品在外界温度达到200℃时出现了小幅的失重,质量分数损失约为2.83%,这可能是由于样品中残留的水分以及未完全反应的小分子物质受热挥发所致。对图6中的TGA曲线与DSC曲线的第二个峰进行综合分析可知,相变微胶囊在231.1~345.9℃范围内出现了较为明显的热失重,这主要是由微胶囊中二十八烷的气化和分解所造成的。其中313.1℃时吸热速率和热失重速率最快,证明此时微胶囊中的二十八烷出现了严重的热分解。在345.9~800℃范围内,相变微胶囊的热失重变化较小,质量最终稳定在最初的14.32%,这是残留的 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 纳米颗粒的质量占比;相变微胶囊中二十八烷占的比重计算约为82.85%。上述结果表明,相变微胶囊在200℃以下具有良好的热稳定性,能够适应电气绝缘材料的正常运行工况,这也为后续进行聚焦红外线靶向加热微胶囊试验提供了前提条件。

通过热重-红外联用技术(Thermo Gravimetric-Infrared, TG-IR)在30~800℃连续温度条件下,获得空气氛围内相变微胶囊热分解气体产物的傅里叶红外光谱图像,如图7所示。

在200℃以下,红外光谱图像并没有出现明显的特征吸收峰,这代表相变微胶囊在200℃以下并未发生热分解,具有较好的热稳定性。在200~350℃温度范围内,红外光谱图像出现了多个明显的特征吸收峰,这代表相变微胶囊发生了显著的气体热分解。277℃条件下,949.80 cm^{-1} 附近为醛基中的



(a) 三维红外光谱图像



(b) 不同温度阶段的傅里叶红外光谱

图7 微胶囊热分解产物的傅里叶红外光谱

Fig.7 FTIR spectra of thermal decomposition products of microcapsules

—CH的面外弯曲特征吸收峰,1650.12 cm^{-1} 附近为C=C的伸缩振动特征吸收峰,1732.31 cm^{-1} 附近为C=O的伸缩振动特征吸收峰,2181.18 cm^{-1} 附近为C≡C键的伸缩振动特征吸收峰,688.91 cm^{-1} 和2358.16 cm^{-1} 附近主要为 CO_2 的特征吸收峰,1372.53 cm^{-1} 和2966.43 cm^{-1} 附近为—CH₃的特征吸收峰,3726.47 cm^{-1} 附近宽峰为水分子中的—OH伸缩振动特征吸收峰^[40-43]。以上结果证明在此温度段,二十八烷发生裂解反应,产生了不饱和烯烃、炔烃,同时在空气中发生氧化反应,生成 CO_2 和醛类等物质。继续升高温度,红外光谱图像中的特征吸收峰明显减少并趋于稳定,这代表相变微胶囊气体热分解产物种类趋于稳定,通过特征峰可知后期主要分解产物是 CO_2 和 H_2O 。

3 复合材料本征性能测试

3.1 复合材料的磁靶向性能

通过1.5节所述的磁靶向诱导迁移方法,可以利用永磁体定向诱导微胶囊迁移到设定的靶区,本文以复合材料上表面作为靶区。未经磁靶向诱导的复合材料截面SEM图像如图8a所示,可见掺杂质量分数为2%的微胶囊随机分布在材料中。经磁靶向诱导的复合材料截面SEM图像如图8b所示,可见掺杂质量分数为2%的微胶囊均匀地分布在材料上表面(靶区),定向磁场成功地起到诱导微胶囊靶向运动的作用,并且保证靶区存在较多微胶囊,降低了掺杂总量。另外,不同磁靶向微胶囊掺杂含量复合材料的拉伸强度如图9所示。可以看到,复合材料的机械拉伸性能随着微胶囊的掺杂含量的提高而

不断降低。当微胶囊掺杂质量分数为 2% 时，复合材料拉伸强度为纯环氧树脂 (0%) 的 91.33%，复合材料力学性能保持良好；当微胶囊掺杂质量分数超过 3% 后，复合材料力学性能显著下降。因此，为保证复合材料良好的本征性能并兼顾其自修复效率，本文选择磁靶向微胶囊掺杂质量分数为 2% 的复合材料进行其他性能研究。

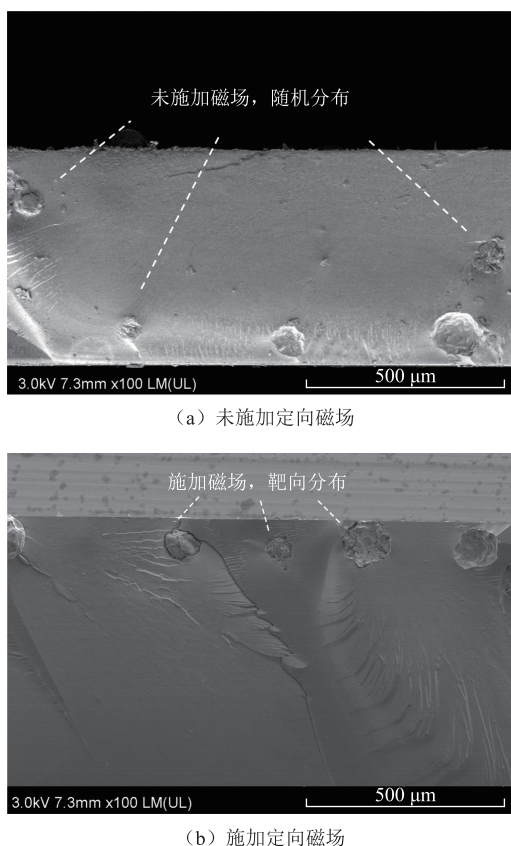


图 8 施加定向磁场前后的复合材料截面 SEM 图像

Fig.8 SEM image of composite cross section before and after application of magnetic targeting

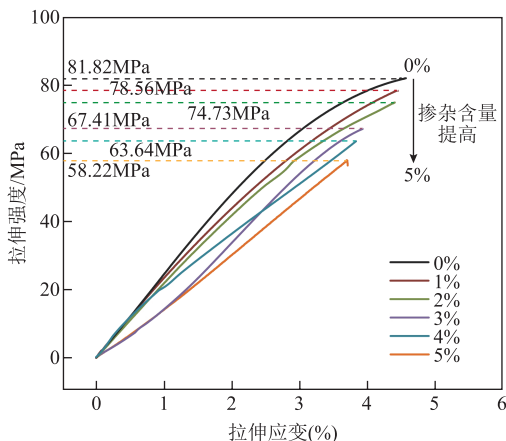


图 9 不同磁靶向微胶囊掺杂含量复合材料的拉伸强度

Fig.9 Tensile strength of composites with different microcapsule doping concentrations

3.2 复合材料的绝缘性能

采用 Novocontrol Concept 80 宽频介电谱仪分析厚度为 1 mm 的复合材料的相对介电常数。检测频率范围为 10⁻¹~10⁷ Hz，相对湿度为(62±3)%。测得纯环氧树脂、掺杂 2%微胶囊/EP 复合材料、掺杂 1%Al₂O₃/EP 复合材料与 2%微胶囊/1%Al₂O₃/EP 复合材料的介电特性如图 10 与表 1 所示。由图 10 及表 1 数据可知，仅掺杂 2%微胶囊会导致环氧基体的介电性能有一定程度的下降，主要原因是微胶囊表面镶嵌的 Fe₃O₄@SiO₂ 纳米粒子自身介电性能较差 (SiO₂ 相对介电常数约为 3.8~4.2, Fe₃O₄ 相对介电常数约为 18~20) [28]，且其也会引入较多的极性基团。但是，掺杂 1%改性 Al₂O₃ 则会显著改善环氧树脂的介电性能。这是因为引入经硅烷偶联剂改性的 Al₂O₃ 后，其将会与环氧树脂分子链中的环氧基团产生交联作用，构成相互交联的互穿网络 [27]，从而抑制偶极子的取向极化。

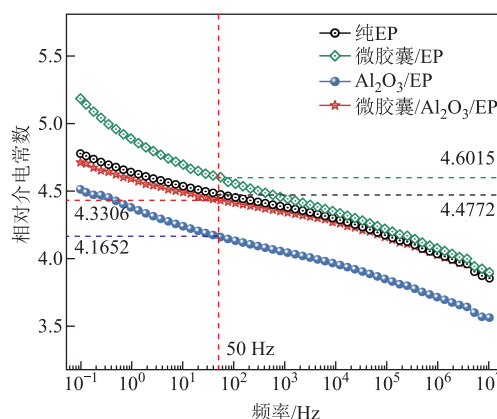


图 10 复合介质的介电特性

Fig.10 Dielectric properties of composites

表 1 工频下不同复合材料的相对介电常数

Tab.1 Relative dielectric constants of different composite materials at power frequency

材料类型 (厚度为 1 mm)	相对介电常数 (工频)
纯环氧树脂 (EP)	4.477 2
2%微胶囊/EP 复合材料	4.601 5
1%Al ₂ O ₃ /EP 复合材料	4.165 2
2%微胶囊/1%Al ₂ O ₃ /EP 复合材料	4.330 6

针对如表 1 所示的四种复合材料，本文采用如图 1 所示的工频耐压试验平台测量四种厚度为 1 mm 的复合材料样品的击穿场强，并采用双参数 Weibull 分布计算，计算式为

$$P(E) = 1 - \exp\left[-\left(\frac{E}{\eta}\right)^\beta\right] \times 100\% \quad (1)$$

式中, $P(E)$ 为击穿场强数据的累积概率; E 为击穿场强, kV/mm ; η 为尺度参数, 代表特征击穿场强, kV/mm ; β 为形状参数, 是与数据分散性有关的系数。

经过耐压测试, 复合材料绝缘强度的 Weibull 分布如图 11 所示。由于纳米掺杂改变了复合材料的相对介电常数, 相较于纯环氧树脂的击穿场强, 微胶囊/环氧树脂复合材料的击穿场强下降了 9.74%, 纳米 Al_2O_3 /环氧树脂复合材料的击穿场强上升了 6.34%, 微胶囊/纳米 Al_2O_3 /环氧树脂复合材料的击穿场强略微上升了 2.32%。从图 11 中可以看出, 微胶囊的引入会导致环氧基体的绝缘强度下降, 这可能是由于微胶囊在与环氧树脂的复合过程中引入了较多缺陷, 使载流子在微胶囊区域更易发生脱陷^[44-45]。而 1%改性纳米 Al_2O_3 的引入可以改善复合材料的绝缘性能, 采用 T. Tanaka 等的多壳模型^[44]解释如下: 改性 Al_2O_3 无机纳米粒子的引入会影响复合材料内部载流子的迁移, 从而缩短载流子自由程, 降低其在强电场作用下获得的能量, 减弱其对复合材料基体分子的破坏, 进而提高了复合材料的击穿场强。

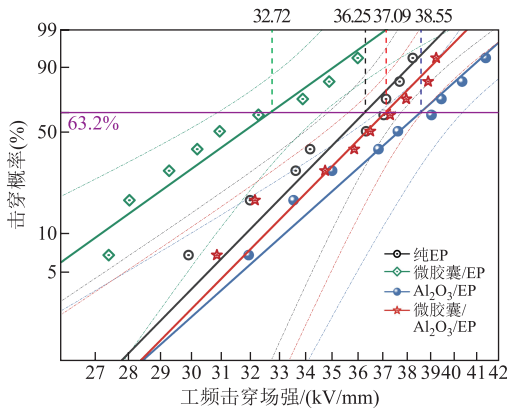


图 11 复合材料绝缘强度的 Weibull 分布

Fig.11 Weibull distribution of the insulation strength of composite materials

3.3 复合材料的导热性能

为系统地表征 2%微胶囊/1% Al_2O_3 /EP 复合材料的导热性能, 本文首先通过透射电子显微镜 (TEM) 观测改性前后的球形 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的微观形貌, 如图 12 所示。基于上述分析, 进一步采用扫描电子显微镜 (SEM) 结合能谱分析 (EDS) 对复合材料的断裂截面进行多尺度表征, 重点考察经 KH550 表面修饰的球形 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 颗粒在环氧基体中的均匀分散状态及其元素分布特征, 如图 13 所示, 以评估其界面相容性及分散均匀性对构建导热通路的影响。

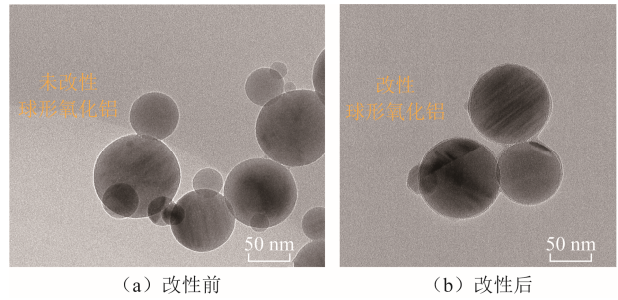


图 12 改性前后的球形 Al_2O_3 的 TEM 图像

Fig.12 TEM images of spherical Al_2O_3 before and after modification

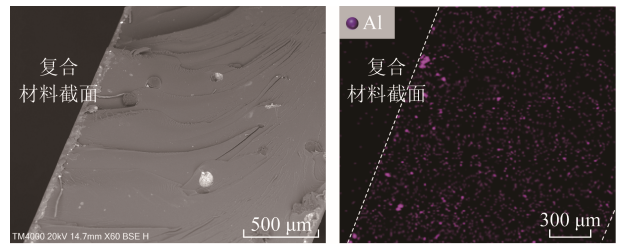


图 13 掺杂 Al_2O_3 复合材料的截面 SEM 图像和 EDS 分析图像

Fig.13 Cross-sectional SEM image and EDS analysis of the Al_2O_3 -doped composite material

图 12 中, 相比于未改性的球形 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 颗粒, 改性球形 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 表面形成了致密的层状结构, 并且其在微观上呈现更为分散的分布状态。综合图 13a 和图 13b 的复合材料截面 SEM 图像和 EDS 元素分析图像可知, Al 元素在基体中分布均匀, 改性后球形 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 并未发生明显的团聚现象。同时, 经过激光导热仪测试得到, 纯环氧树脂的热导率为 $0.2168 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$, 而 2%微胶囊/1% Al_2O_3 /EP 复合材料的热导率为 $0.2871 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$, 复合材料热导率相对于纯环氧树脂提升了 32.43%。这主要是因为经硅烷偶联剂表面改性处理后的球形氧化铝与聚合物基体的界面粘附性得到了改善, 减少了纳米粒子之间的团聚。另外, 改性球形 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 得益于其较低的比表面积和较好的流动性, 能够进入无规则、粒径大的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 颗粒无法进入的空间^[46-47]。这样使得 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 颗粒之间能够致密搭连, 形成相互交联的导热网链, 提高复合材料的导热性能。综上所述图 10~图 13 所述, 改性 Al_2O_3 纳米粒子的引入不仅可以使复合材料保持良好的绝缘性能, 而且使复合材料的导热性能得到提升, 有利于后续的靶向加热试验。

利用 150 W 聚焦红外线加热烤灯对 $2 \text{ cm} \times 2 \text{ cm} \times 1 \text{ mm}$ 的 2%微胶囊/1% Al_2O_3 /EP 复合材料进行靶向加热, 在距离样品 10 cm 的位置加热 2 min, 获

得热红外成像结果如图 14 所示。分析图 14 可以得到, 样品在聚焦红外加热 2 min 后中心区域最高温度达到 97.3°C , 环境温度为 29.8°C , 样品平均温度达到 72.5°C , 超过了二十八烷的熔点。当复合材料靶向加热后, 二十八烷能够迅速熔化并流入微损伤通道, 冷却至室温时, 二十八烷固化修复损伤通道。上述结果表明, 2%微胶囊/1% Al_2O_3 /EP 复合材料对红外线靶向加热具有良好的响应特性。

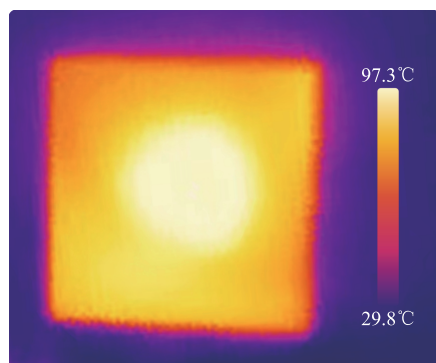


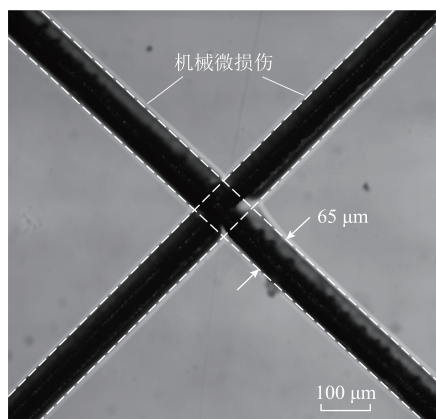
图 14 经过靶向加热的复合材料热红外成像

Fig.14 Thermal infrared imaging of composites after targeted heating

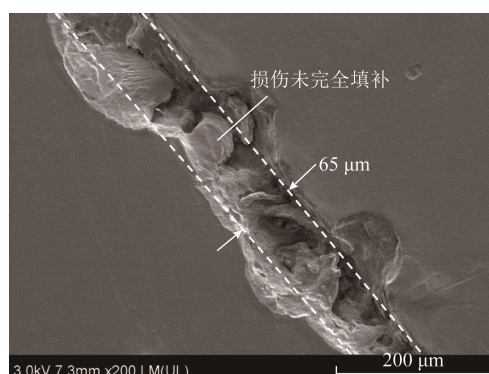
4 复合材料的自修复性能

本文使用医用无菌外科手术刀(23号)划过 2%微胶囊/1% Al_2O_3 /EP 复合材料上表面(易损伤的“靶区”), 以模拟材料所受的微裂纹损伤, 并通过扫描电子显微镜观测复合材料的自修复特性。纯环氧树脂样品上表面的划痕损伤如图 15a 所示, 微损伤通道呈现“沟壑状”, 损伤通道宽度为 $(65\pm 3)\mu\text{m}$ 。

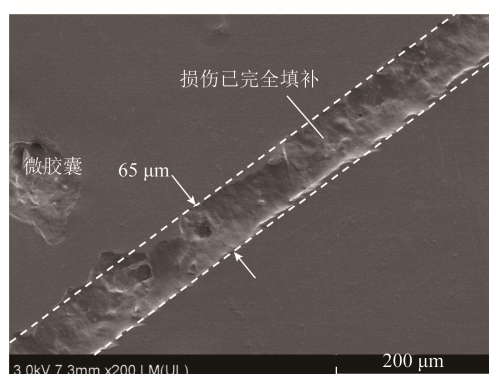
图 15b 为未经磁靶向作用的复合材料表面划痕损伤自修复后的 SEM 图像。从图 15b 中可以看出, 此时复合材料机械微损伤通道受红外加热后未能完全填补。这是因为未经磁靶向作用的微胶囊在基体内随机分布, 未集中分布在上表面(设定的靶区),



(a) 纯环氧树脂表面划痕 SEM 图像



(b) 未经磁靶向作用的复合材料微损伤自修复图像



(c) 经过磁靶向作用的复合材料微损伤自修复图像

图 15 自修复前后复合材料 SEM 图像

Fig.15 SEM images of the composite material before and after self-healing

导致材料微损伤未能有效自修复。图 15c 为经过磁靶向作用的复合材料表面划痕损伤自修复后的 SEM 图像。从图 15c 中可以看出, 磁靶向作用后的相变微胶囊在聚焦红外线靶向加热后变为液态修复剂流入划痕损伤通道, 撤去加热并冷却至室温后, 相变的二十八烷变成固态并显著填补微损伤通道。从图 15c 可以看出, 微损伤几乎完全消失, 由此证明磁靶向作用可显著地提高较低含量微胶囊掺杂时的环氧树脂复合材料的自修复效率。

为了更好地观测复合材料的微损伤自修复效果, 在微胶囊合成过程中时添加 2~3 滴 LUYOR-6100 油性荧光染色剂, 获得复合材料划痕微损伤修复前后在荧光显微镜下的形貌如图 16 所示。如图 16a 所示, 未施加红外线靶向加热作用时, 添加荧光剂的相变微胶囊未受热熔化, 损伤通道内部没有荧光指示剂流入, 从而证明损伤通道未被填补。如图 16b 所示, 施加红外线靶向加热作用 2 min 后, 添加荧光剂的相变微胶囊受热熔化, 二十八烷由固态受热熔化成液态修复剂并流入微损伤通道, 待撤去红外线靶向加热并冷却至室温后, 二十八烷由液态重新变成固态从而填补微损伤通道。并且在荧光显微

镜下可以看出,微损伤通道内部发出明显的绿色荧光,证明微损伤通道与固态二十八烷修复剂交联紧密,从而可以实现环氧树脂复合材料微损伤自修复状态的可视化。

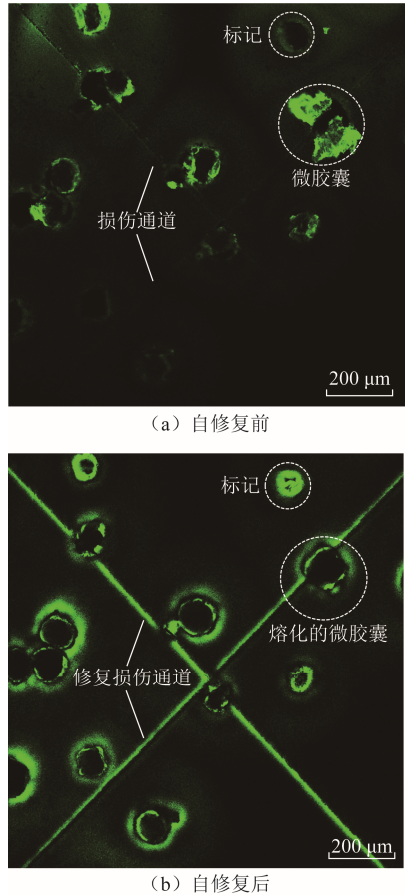


图 16 自修复前后层扫荧光图像

Fig. 16 Layer-scan fluorescence images before and after self-healing

最后,对 2%微胶囊/1%Al₂O₃/EP 复合材料在损伤修复前后的击穿电压进行研究,样品厚度为 1 mm,结果如图 17 所示。当微损伤产生时,材料

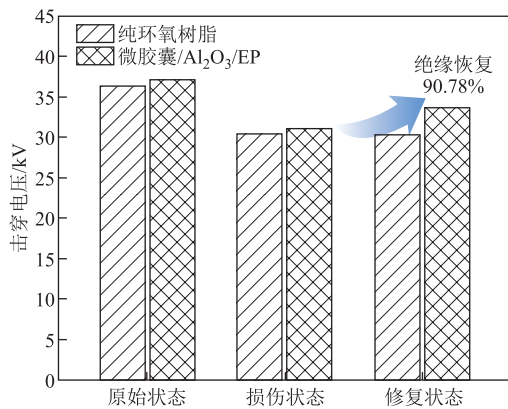


图 17 损伤自修复前后的击穿电压

Fig. 17 Breakdown voltage before and after self-healing

的结构缺陷造成损伤缺陷处电场集中,导致纯环氧树脂和复合材料的击穿电压均大幅下降。复合材料自修复后,减少了微损伤带来的结构缺陷。经过工频耐压试验后得到,自修复后复合材料的击穿电压为 33.67 kV,其绝缘损伤恢复率为纯环氧树脂的 92.88%、复合材料的 90.78%。因此,该工作有望提高电工绝缘材料的服役寿命,有利于电气设备的长期稳定运行。

5 结论

本文制备了一种由 Fe₃O₄@SiO₂ 纳米颗粒与固体二十八烷构成的磁靶向相变微胶囊,将该微胶囊与改性纳米 Al₂O₃ 掺杂到常温固化型环氧树脂基体中构成具有自修复功能的复合绝缘材料。通过对复合材料的磁靶向作用、绝缘性能、导热性能以及自修复效率的研究,得到如下结论:

1) 磁靶向作用能够显著降低环氧树脂掺杂微胶囊的总量,质量分数为 2%微胶囊的掺杂可以保持环氧树脂复合材料良好的本征性能。

2) 2%微胶囊/1%Al₂O₃/EP 复合材料的相对介电常数与纯环氧树脂近似相等,且工频击穿场强为 37.09 kV/mm,相对于纯环氧树脂绝缘强度提升了 2.32%。

3) 2%微胶囊/1%Al₂O₃/EP 复合材料热导率为 0.287 1 W/(m·K),相对于纯环氧树脂提升了 32.43%,可在受到红外加热后促进微胶囊迅速熔化并固化,保证了复合材料自修复的反应活性。

4) 2%微胶囊/1%Al₂O₃/EP 复合材料表现出了优良的损伤自修复能力,能够充分填补材料表面划痕损伤通道,其绝缘性能的自恢复率可达 90.78%。

参考文献

- [1] 刘贺晨,孙章林,刘云鹏,等.基于酯交换的可回收类玻璃化环氧树脂制备与性能研究[J].电工技术学报,2023,38(15):4019-4029.
Liu Hechen, Sun Zhanglin, Liu Yunpeng, et al. Preparation and properties of recyclable vitrified epoxy resin based on transesterification[J]. Transactions of China Electrotechnical Society, 2023, 38(15): 4019-4029.
- [2] 蒋起航,王威望,钟禹,等.环氧树脂高频松弛的交流电导与双极性方波击穿特性[J].电工技术学报,2024,39(4):1159-1171.
Jiang Qihang, Wang Weiwang, Zhong Yu, et al. AC conductivity with high frequency relaxation and

- breakdown characteristics of epoxy resin under bipolar square wave voltage[J]. Transactions of China Electrotechnical Society, 2024, 39(4): 1159-1171.
- [3] 伍云健, 丁大霖, 林慧, 等. 基于动态双硫键的本征自修复环氧绝缘材料性能研究[J]. 电工技术学报, 2024, 39(3): 836-843.
Wu Yunjian, Ding Dalin, Lin Hui, et al. Properties of intrinsic self-healing epoxy insulating materials based on dynamic disulfide bond[J]. Transactions of China Electrotechnical Society, 2024, 39(3): 836-843.
- [4] Sima Wenxia, Yang Yuhang, Sun Potao, et al. Self-reporting microsensors inspired by noctiluca scintillans for small-defect positioning and electrical-stress visualization in polymers[J]. Advanced Materials, 2024, 36(24): e2313254.
- [5] 王有元, 王施又, 黄炎光, 等. 干式变压器环氧树脂热老化特性研究[J]. 高电压技术, 2018, 44(1): 187-194.
Wang Youyuan, Wang Shiyu, Huang Yanguang, et al. Study on thermal aging characteristics of epoxy resin of dry-type transformer[J]. High Voltage Engineering, 2018, 44(1): 187-194.
- [6] 孙文杰, 张磊, 毛佳乐, 等. 电力设备绝缘损伤形式及自修复材料研究进展[J]. 电工技术学报, 2022, 37(8): 2107-2116.
Sun Wenjie, Zhang Lei, Mao Jiale, et al. Types of insulation damage and self-healing materials of power equipment: a review[J]. Transactions of China Electrotechnical Society, 2022, 37(8): 2107-2116.
- [7] 张莹, 宋慧欣, 王冬梅, 等. 机械应力影响环氧树脂绝缘电树枝劣化研究进展[J]. 高压电器, 2024, 60(4): 24-32.
Zhang Ying, Song Huixin, Wang Dongmei, et al. Research progress on influence of mechanical stress on electrical tree deterioration of epoxy resin insulation [J]. High Voltage Apparatus, 2024, 60(4): 24-32.
- [8] Sima Wenxia, Tang Xinyu, Sun Potao, et al. Nondestructive 3D imaging of microscale damage inside polymers-based on the discovery of self-excited fluorescence effect induced by electrical field[J]. Advanced Science, 2023, 10(25): e2302262.
- [9] 杜伯学, 姚航, 梁虎成, 等. 时变温差工况下直流 GIL/GIS 盆式绝缘子动态电场畸变抑制[J]. 电工技术学报, 2024, 39(9): 2851-2859.
Du Boxue, Yao Hang, Liang Hucheng, et al. Electric field relaxation of basin spacer under variable temperature gradient in DC-GIL/GIS[J]. Transactions of China Electrotechnical Society, 2024, 39(9): 2851-2859.
- [10] 姚璇, 南振乐, 杜文娟, 等. ±550kV 直流气体绝缘金属封闭开关设备长期带电试验研究[J]. 电气技术, 2024, 25(3): 46-52.
Yao Xuan, Nan Zhenle, Du Wenjuan, et al. Study on long-term live test for ±550kV DC gas insulated switchgear[J]. Electrical Engineering, 2024, 25(3): 46-52.
- [11] Xiao Meng, Du Boxue. Review of high thermal conductivity polymer dielectrics for electrical insulation [J]. High Voltage, 2016, 1(1): 34-42.
- [12] Dehlinger N, Stone G. Surface partial discharge in hydrogenerator stator windings: causes, symptoms, and remedies[J]. IEEE Electrical Insulation Magazine, 2020, 36(3): 7-18.
- [13] Saxén C, Gamstedt E K, Afshar R, et al. A micro-computed tomography investigation of the breakdown paths in mica/epoxy machine insulation[J]. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 2018, 25(4): 1553-1559.
- [14] Takahashi T, Okamoto T, Ohki Y, et al. Breakdown strength at the interface between epoxy resin and silicone rubber—a basic study for the development of all solid insulation[J]. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 2005, 12(4): 719-724.
- [15] White S R, Sottos N R, Geubelle P H, et al. Autonomic healing of polymer composites[J]. Nature, 2001, 409(6822): 794-797.
- [16] 梁琛, 司马文霞, 孙魄韬, 等. 单组分光敏微胶囊/纳米 SiO₂/环氧树脂复合绝缘介质的自修复特性[J]. 电工技术学报, 2022, 37(6): 1564-1571.
Liang Chen, Sima Wenxia, Sun Potao, et al. Self-healing property of one-component photosensitive microcapsule/nano-SiO₂/epoxy composite dielectric[J]. Transactions of China Electrotechnical Society, 2022, 37(6): 1564-1571.
- [17] Xie Jiaye, Gao Lei, Hu Jun, et al. Self-healing of electrical damage in thermoset polymers via anionic polymerization[J]. Journal of Materials Chemistry C, 2020, 8(18): 6025-6033.
- [18] 张艳芳, 王有元, 郑荣亮. 自修复环氧树脂中防收缩固化微胶囊芯材的选择[J]. 中国电机工程学报,

- 2022, 42(4): 1252-1260.
- Zhang Yanfang, Wang Youyuan, Zheng Rongliang. Election of anti-shrinkage curing microcapsule core material in self-healing epoxy resin[J]. Proceedings of the CSEE, 2022, 42(4): 1252-1260.
- [19] Jin Henghua, Mangun C L, Griffin A S, et al. Thermally stable autonomic healing in epoxy using a dual-microcapsule system[J]. *Advanced Materials*, 2014, 26(2): 282-287.
- [20] Wu Kaiyun, Chen Yaxin, Luo Jing, et al. Preparation of dual-chamber microcapsule by Pickering emulsion for self-healing application with ultra-high healing efficiency[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2021, 600: 660-669.
- [21] Caruso M M, Blaiszik B J, Jin Henghua, et al. Robust, double-walled microcapsules for self-healing polymeric materials[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2010, 2(4): 1195-1199.
- [22] Dong Biqin, Fang Guohao, Wang Yanshuai, et al. Performance recovery concerning the permeability of concrete by means of a microcapsule based self-healing system[J]. *Cement and Concrete Composites*, 2017, 78: 84-96.
- [23] Gao Lei, Yang Yang, Xie Jiaye, et al. Autonomous self-healing of electrical degradation in dielectric polymers using in situ electroluminescence[J]. *Matter*, 2020, 2(2): 451-463.
- [24] Zhang Ying, Liu Qichang, Wang Mingwei, et al. Natural light-triggered microcapsules for non-contact and autonomous healing of surface damages on insulating materials[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2024, 141(44): e56168.
- [25] 罗东琴. 响应型乳液构建及其在制备功能材料方面的应用[D]. 淄博: 山东理工大学, 2021.
- Luo Dongqin. Construction of responsive emulsion and its application in the preparation of functional materials[D]. Zibo: Shandong University of Technology, 2021.
- [26] 万洋, 余剑英, 何鹏, 等. 基于微波加热的热膨胀微球/石蜡/石墨自修复功能材料的制备及其在砂浆中的应用[J]. *硅酸盐通报*, 2022, 41(3): 757-765.
- Wan Yang, Yu Jianying, He Peng, et al. Preparation of thermally expandable microspheres/paraffin/graphite self-healing functional material based on microwave heating and its application in mortar[J]. *Bulletin of the Chinese Ceramic Society*, 2022, 41(3): 757-765.
- [27] Li Caifu, Liu Qian, Mei Zhen, et al. Pickering emulsions stabilized by paraffin wax and Laponite clay particles[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2009, 336(1): 314-321.
- [28] Sun Potao, Zhao Mingke, Sima Wenxia, et al. Microwave-magnetic field dual-response raspberry-like microspheres for targeted and repeated self-healing from electrical damage of insulating composites [J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2022, 10(28): 10262-10270.
- [29] 刘衍, 周求宽, 赵晶轩, 等. 交互区对纳米 Al_2O_3 -环氧树脂复合电介质短时击穿特性的影响[J]. *西安交通大学学报*, 2016, 50(12): 18-23, 154.
- Liu Yan, Zhou Qiukuan, Zhao Jingxuan, et al. Effect of interaction zone on short-time breakdown of Nano Al_2O_3 -epoxy composites[J]. *Journal of Xi'an Jiaotong University*, 2016, 50(12): 18-23, 154.
- [30] 程显, 李文博, 陈硕, 等. 纳米 SiO_2/Al_2O_3 复合改性对环氧树脂绝缘性能的影响[J]. *高分子材料科学与工程*, 2020, 36(11): 86-92.
- Cheng Xian, Li Wenbo, Chen Shuo, et al. Effect of nano- SiO_2/Al_2O_3 on the insulation properties of epoxy resin[J]. *Polymer Materials Science & Engineering*, 2020, 36(11): 86-92.
- [31] Khan M Z, Wang Feipeng, He Li, et al. Influence of treated nano-alumina and gas-phase fluorination on the dielectric properties of epoxy resin/alumina nanocomposites[J]. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, 2020, 27(2): 410-417.
- [32] 赵玉顺, 闫程, 王学培, 等. APTES 对环氧树脂/ Al_2O_3 复合材料填料沉降和性能的影响[J]. *高电压技术*, 2022, 48(3): 848-856.
- Zhao Yushun, Yan Cheng, Wang Xuepei, et al. Effect of APTES on sedimentation and properties of epoxy resin/ Al_2O_3 composites fillers[J]. *High Voltage Engineering*, 2022, 48(3): 848-856.
- [33] Bian Wancong, Yao Tong, Chen Ming, et al. The synergistic effects of the micro-BN and nano- Al_2O_3 in micro-nano composites on enhancing the thermal conductivity for insulating epoxy resin[J]. *Composites Science and Technology*, 2018, 168: 420-428.

- [34] 国家质量监督检验检疫总局, 国家标准化管理委员会. 绝缘材料 电气强度试验方法 第 1 部分: 工频下试验: GB/T 1408.1—2016[S]. 北京: 中国标准出版社, 2017.
- [35] Sun Potao, Li Chuang, Sima Wenxia, et al. Super electrical insulating materials based on honeycomb-inspired nanostructure: high electrical strength and low permittivity and dielectric loss[J]. *Advanced Electronic Materials*, 2022, 8(4): 2100979.
- [36] Sun Potao, Liu Fengqi, Sima Wenxia, et al. A novel UV, moisture and magnetic field triple-response smart insulating material achieving highly targeted self-healing based on nano-functionalized microcapsules [J]. *Nanoscale*, 2022, 14(6): 2199-2209.
- [37] 蔡迪, 李静. 硬脂醇改性的氧化石墨烯/正十八烷复合相变材料的热物性研究[J]. *化工学报*, 2020, 71(10): 4826-4835.
Cai Di, Li Jing. Study on thermal properties of stearyl alcohol modified graphene oxide/n-octadecane composite phase change materials[J]. *CIESC Journal*, 2020, 71(10): 4826-4835.
- [38] Sun Potao, Niu Chaolu, Sima Wenxia, et al. Magnetic field dual responsive blueberry-like microsphere achieving targeted, multiple-cyclic, long-term self-healing against electrical damage in insulating materials [J]. *Progress in Organic Coatings*, 2023, 183: 107752.
- [39] 刘一凡, 林兴, 王勃东, 等. 正十八烷储能复合材料的制备与表征[J]. *化工新型材料*, 2024, 52(6): 98-102, 107.
Liu Yifan, Lin Xing, Wang Bodong, et al. Preparation and characterization of n-octadecane energy storage composites[J]. *New Chemical Materials*, 2024, 52(6): 98-102, 107.
- [40] 刘冰, 王德平, 黄文岳, 等. 溶胶-凝胶法制备核壳 $\text{SiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 复合纳米粒子的研究[J]. *无机材料学报*, 2008, 23(1): 33-38.
Liu Bing, Wang Deping, Huang Wenhai, et al. Preparation of core-shell $\text{SiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ nanocomposite particles via sol-gel approach[J]. *Journal of Inorganic Materials*, 2008, 23(1): 33-38.
- [41] Granada E, Eguía P, Vilan J A, et al. FTIR quantitative analysis technique for gases. Application in a biomass thermochemical process[J]. *Renewable Energy*, 2012, 41: 416-421.
- [42] 牛朝露, 李泽浩, 司马文霞, 等. 用于储能电站热失控预警的热敏涂层材料研究[J]. *南方能源建设*, 2023, 10(5): 106-115.
Niu Chaolu, Li Zehao, Sima Wenxia, et al. Research on thermosensitive coatings for thermal runaway warning in energy storage power station[J]. *Southern Energy Construction*, 2023, 10(5): 106-115.
- [43] 蔡迪, 李静, 焦乃勋. 纳米石墨烯片-正十八烷复合相变材料制备及热物性研究[J]. *物理学报*, 2019, 68(10): 18-26.
Cai Di, Li Jing, Jiao Naixun. Preparation and thermophysical properties of graphene nanoplatelets-octadecane phase change composite materials[J]. *Acta Physica Sinica*, 2019, 68(10): 18-26.
- [44] Tanaka T, Kozako M, Fuse N, et al. Proposal of a multi-core model for polymer nanocomposite dielectrics[J]. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, 2005, 12(4): 669-681.
- [45] 何金良, 彭思敏, 周垚, 等. 聚合物纳米复合材料的界面特性[J]. *中国电机工程学报*, 2016, 36(24): 6596-6605, 6911.
He Jinliang, Peng Simin, Zhou Yao, et al. Interface properties of polymer nanocomposites[J]. *Proceedings of the CSEE*, 2016, 36(24): 6596-6605, 6911.
- [46] Li Shengtao, Yin Guilai, Chen G, et al. Short-term breakdown and long-term failure in nanodielectrics: a review[J]. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, 2010, 17(5): 1523-1535.
- [47] 王好盛, 张冬海, 薛杨, 等. α -氧化铝粒径和形貌对 GIS 用环氧树脂复合材料介电性能和热性能影响的研究[J]. *化工新型材料*, 2016, 44(7): 43-45.
Wang Haosheng, Zhang Donghai, Xue Yang, et al. Influence of size and morphology of α - Al_2O_3 on the dielectric and thermal properties of epoxy resin composite[J]. *New Chemical Materials*, 2016, 44(7): 43-45.

作者简介

孙毓韬 男, 1989 年生, 教授, 博士生导师, 研究方向为功能电介质材料研发与应用等。

Email: sunpotao@cqu.edu.cn

司马文霞 女, 1965 年生, 教授, 博士生导师, 研究方向为电力系统过电压与绝缘配合等。

Email: cqsmwx@cqu.edu.cn (通信作者)

Self-Healing Property of Magnetic-Targeted Phase Change Microcapsules/Nano- Al_2O_3 /Epoxy Composite Insulating Materials

Sun Potao Wang Hefei Sima Wenxia Niu Chaolu Tang Wenxu

(School of Electrical Engineering Chongqing University Chongqing 400044 China)

Abstract Polymer insulation materials such as epoxy resins generate micro-scale damage under long-term electrical-thermal aging and mechanical stress, which induces insulation failure and seriously threatens equipment operation safety. Microcapsule technology realizes the independent repair of micro-scale damage of insulating materials, however, most of the existing microcapsule self-repairing technology adopts liquid repairing agent, which has the problems of irreversible curing and only single repairing, and also needs a strong external force to be triggered passively. In this paper, microcapsules with magnetic field targeting effect composed of the phase change material octacosane were prepared by using $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2$ nanoparticles as Pickering emulsion stabilizers, which were composited with normal temperature curing epoxy resin to form an insulating material with self-repair function. The solid-liquid transformation of the phase change material octacosane repair agent is reversible, which gives the composite material the property of being able to be repaired repeatedly.

Ultrafine $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2$ nanoparticles were used as the oil-in-water emulsifier. During the formation of phase change microcapsules, $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2$ nanoparticles were at the junction of water and oil (melted eicosanoids), and when the eicosanoids were cooled down to room temperature, the $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2$ nanoparticles were wrapped around and embedded in the outer surface of solid eicosanoids, thus forming phase change microcapsules. The $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2$ nanoparticles embedded on the surface of the solid eicosanoids reparative material have the dual functions of targeted migration in response to a directional magnetic field and focused infrared targeted heating, which can attract the microcapsules to the damage-prone parts of the composite material under the action of a directional magnetic field. At the same time, an appropriate amount of silane coupling agent-modified Al_2O_3 nanoparticles were introduced into the epoxy resin matrix to enhance the thermal conductivity and insulation strength of the composite material. When microdamage was generated, focused infrared light was applied artificially and conveniently under charged conditions to target heating of the microcapsules, which induced the phase change microcapsules in the damaged area to melt and flowed out rapidly to fill the damaged channels. Upon cooling and solidification, the material realized autonomous repair. In this paper, the microstructure and thermal stability of the microcapsules and the insulating and thermal conductivity of microcapsules/nano- Al_2O_3 /epoxy composites were experimentally investigated, and finally the self-repairing performance of the composite insulating material was tested on the surface of the mechanical scratch damage to verify the self-repairing characteristics of the composite material.

The following conclusions can be reached from test analysis: (1) The particle size of the microcapsules is uniformly distributed, and the cumulative 80% frequency range is concentrated in $50.02 \sim 138.56 \mu\text{m}$. Additionally, they maintain stability and do not decompose thermally below 200°C . (2) The magnetic targeting induction technology can improve the self-repairing efficiency of the material and reduce the doping amount of the microcapsules, so as to maintain the good intrinsic performance of the substrate; The doping of nano- Al_2O_3 particles endows the composite material with excellent thermal response characteristics for targeted infrared radiation heating. (3) The relative dielectric constant of the 2% microcapsules/1% Al_2O_3 /EP composites is approximately equal to that of the pure epoxy resin, and the dielectric strength has been improved by 2.32%. The composites are capable of repairing mechanical scratch damage autonomously, and can fully fill the scratch damage channels on the material surface. The insulation strength can be restored to 90.78% of the undamaged one.

Keywords: Normal temperature curing epoxy resin, micro-damage, self-healing, magnetic-targeted, phase change microcapsules, nano- Al_2O_3

(编辑 李 冰)