

PMMA 短链接枝下 SiO₂与硅橡胶基体界面结合强度的分子模拟研究

王成江, 曾洪平, 郭鸣锐, 张 扬, 张 婧, 祝梦雅

(三峡大学 电气与新能源学院, 湖北 宜昌 443002)

摘 要:为改善 SiO₂与甲基乙烯基硅橡胶(MVSR)基体的结合强度,选取聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)作为 SiO₂的接枝链,以分子模拟为计算手段,通过结合能、分子重叠长度和均方位移的变化,研究在 PMMA 短链不同接枝密度和接枝链长下 SiO₂与 MVSR 基体界面结合强度的变化规律以及电场和温度对 SiO₂与 MVSR 基体界面结合强度的影响规律,并与 SiO₂未接枝和 KH570 接枝进行比较。结果表明:PMMA 作为接枝链对 SiO₂与 MVSR 界面结合强度的改善效果相较于常用硅烷偶联剂 KH570 更好。当接枝密度为 13% 或 16%,接枝链长为 5 时,PMMA 的接枝效果最佳。在负向电场下,界面结合强度随场强的增大而增大,而在正向电场下则随场强的增大而减小。温度的升高会导致 SiO₂与 MVSR 界面的结合强度持续降低。

关键词:PMMA; 温度; 电场; 界面结合强度; 分子模拟

中图分类号: TM215 文献标志码: A 文章编号: 1009-9239(2022)04-0062-09

DOI: 10.16790/j.cnki.1009-9239.im.2022.04.009

Molecular Simulation of Interfacial Bond Strength Between SiO₂ Grafting PMMA Short Link and Silicone Rubber Substrate

WANG Chengjiang, ZENG Hongping, GUO Mingrui, ZHANG Yang, ZHANG Jing, ZHU Mengya

(College of Electrical Engineering & New Energy, China Three Gorges University,

Yichang 443002, China)

Abstract: In order to improve the bonding strength of SiO₂ and methyl vinyl silicone rubber (MVSR) matrix, we selected poly(methyl methacrylate) (PMMA) as the graft chain of SiO₂. Molecular simulation was used to calculate the change of binding energy, molecular overlap length, and mean orientation shift. The change law of interface bonding strength between SiO₂ and MVSR matrix under different graft densities and lengths of PMMA short chains and the effects of electric field and temperature on the interface bonding strength were studied, and compared with SiO₂ ungrafted and KH570 grafted. The results show that as a graft chain, PMMA has a better improve effect on the interface bonding strength of SiO₂ and MVSR than the common silicone coupling agent KH570. When the graft density is 13% or 16%, and the graft chain length is 5, PMMA shows the best grafting effect. Under negative electric field, the interfacial bonding strength increases with the increase of the field intensity, while it decreases with the increase of the field intensity under the positive electric field. With the increase of temperature, the bonding strength between SiO₂ and MVSR interface decreases continuously.

Key words: PMMA; temperature; electric field; interfacial bonding strength; molecular simulation

0 引言

近年来复合绝缘子在运行过程中常出现开裂等现象,在恶劣环境中开裂情况更为严重,影响着

电网的安全运行^[1],因此复合绝缘子的改进对电网安全性能的提高具有重要意义。甲基乙烯基硅橡胶(MVSR)作为复合绝缘子的主要基体材料,其内聚能低、分子链柔顺、力学性能较差,需添加填料补强以增加其应用价值^[2]。气相纳米 SiO₂因其具有优异的稳定性、增强性及比表面积大等优点被广泛应用于增强硅橡胶^[3]。但纳米 SiO₂作为补强剂与硅橡

收稿日期:2021-07-01 修回日期:2021-08-10

作者简介:王成江(1971-),男(汉族),湖北宜昌人,教授,主要从事高电压与绝缘的研究。

胶的界面结合效果较差,二者相容性差^[4]。

目前,纳米 SiO₂表面化学改性的方法主要有偶联剂法、表面聚合接枝法和一步法^[5]。与偶联剂法相比,表面聚合接枝法的研究相对要少得多,但该方法具有特有的优势:接枝的长分子链可以和聚合物基体分子链形成较强的物理缠结,而且还可以通过调节其分子结构和分子量来控制和优化无机填料和基体材料之间的界面结构,进而调控复合材料的性能,所以表面聚合接枝法具有较高的研究价值^[6]。吴春蕾等^[7]采用聚合物苯乙烯和丙烯酸乙酯分别对 SiO₂接枝改性,发现聚丙烯基体的断裂伸长率及冲击强度增加尤为显著,并赋予了复合材料良好的拉伸韧性。王平华等^[8]采用溶液聚合的方法在 SiO₂纳米粒子表面进行接枝聚合,发现 SiO₂-g-PMMA 复合粒子改善了聚丙烯(PP)的力学性能,并增加了复合材料的韧性。范宗青^[9]将表面接枝 PMMA 的白炭黑添加到硅橡胶中制备了硅橡胶复合材料,发现当白炭黑的质量分数为 10% 时,复合材料的剪切模量提高了 15.6%,储能模量提高了 20.9%,断裂伸长率提高了 71.3%。现有针对聚合物接枝改性的研究主要集中在宏观实验和介观模拟方面,且技术成熟。但从微观角度研究聚合物接枝对 SiO₂与硅橡胶界面影响的报道较少,且从实验中难以揭示 SiO₂表面接枝与外部环境因素对二者结合的影响规律。

分子模拟具有考察微观尺度的特点,在材料的微观研究方面有着广泛的运用^[10-11],本研究以甲基乙烯基硅橡胶(MVSR)为基体,SiO₂为改性填料,聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)为聚合物接枝链,并与常用的偶联剂 KH570 比较,通过分子动力学模拟,研究聚合物及其短链接枝 SiO₂ 时对 SiO₂与硅橡胶界面结合强度的改善效果,探究电场和温度对 SiO₂与硅橡胶界面结合强度的影响规律,并从微观角度分析和解释影响机理,为聚合物的接枝改性以及复合绝缘子的改进提供参考。

1 界面结合强度的表征

界面的结合强度可以在微观上反映 SiO₂对 MVSR 基体的改性效果。界面结合越强,SiO₂与 MVSR 的相容性越高,SiO₂的填充效果越好,复合材料的使用价值也就越高。本研究采用如下 3 个参量表征界面结合强度:结合能、分子重叠长度和均方位移。

(1) 结合能

分子界面的结合能可以衡量分子界面的连接紧密程度,也是表征 SiO₂与 MVSR 界面结合强度的重要参数。当结合能为正值时,数值越大,则说明两物质连接越紧密。结合能的计算如式(1)所示。

$$E_{\text{bind}} = (E_{\text{SiO}_2} + E_{\text{MVSR}}) - E_{\text{SiO}_2 - \text{MVSR}} \quad (1)$$

式(1)中: E_{bind} 为界面结合能; E_{SiO_2} 为模型中去掉 MVSR 后 SiO₂的总能量; E_{MVSR} 为模型中去掉 SiO₂后 MVSR 的总能量; $E_{\text{SiO}_2 - \text{MVSR}}$ 为 SiO₂和 MVSR 界面整体的总能量。

(2) 分子重叠长度

分子重叠长度可以反映 SiO₂和 MVSR 界面结构的连接程度,其定义是在纳米 SiO₂和 MVSR 的接触面上,两相物质结构重叠区域的长度,而重叠区域可以通过两相物质的相对浓度曲线得到。分子重叠长度的定义如式(2)所示。

$$D_{\text{ab}} = D_{\text{a}} - D_{\text{b}} \quad (2)$$

式(2)中: D_{ab} 表示分子重叠长度; D_{a} 表示两相物质重叠区域的起始位置; D_{b} 表示两相物质重叠区域的终止位置。

(3) 均方位移

均方位移(MSD)可以描述分子链的整体移动情况,可以反映出模型中 MVSR 分子链的运动能力。MSD 值越大,说明对 MVSR 的束缚能力越差,SiO₂和 MVSR 的相互作用越小,界面结合强度越弱。均方位移的计算式如式(3)所示。

$$MSD = \left\langle |r_i(t) - r_i(0)|^2 \right\rangle \quad (3)$$

式(3)中: $r_i(t)$ 和 $r_i(0)$ 分别代表 t 时刻和初始时刻 i 分子或原子的位置向量; $\langle \rangle$ 表示系综平均。

2 模型的建立与计算

2.1 PMMA 接枝过程

理论上,在 SiO₂表面接枝 PMMA 前,需先用偶联剂法在 SiO₂表面接枝有机官能团,才能进行下一步的聚合反应。根据以往研究者的实验研究^[12],对于 PMMA 接枝 SiO₂颗粒的大致过程可以归纳如下:首先,将 SiO₂与硅烷偶联剂 KH570 以及其他辅助试剂在室温条件下进行混合,并超声分散 1 h,这时的硅烷偶联剂 KH570 会水解形成低聚物,并通过氢键作用吸附于 SiO₂颗粒表面。其次,将混合溶液经过简单的加热脱水,KH570 便会以化学键的形式接枝在 SiO₂表面。最后,加入甲基丙烯酸甲酯单体

(MMA),其在 75℃ 以及少量引发剂偶氮二异丁氰 (AIBN) 的作用下开始在 KH570 端部聚合以形成 PMMA 分子链,并在持续 12 h 左右的机械搅拌后,便将 PMMA 接枝到了 SiO₂ 表面,完成了 PMMA 在 SiO₂ 表面的接枝,如图 1 所示。另外,KH570 除了作为 PMMA 接枝的过渡分子之外,其本身也是一种常用的偶联剂,在本研究与 PMMA 接枝时形成对照。

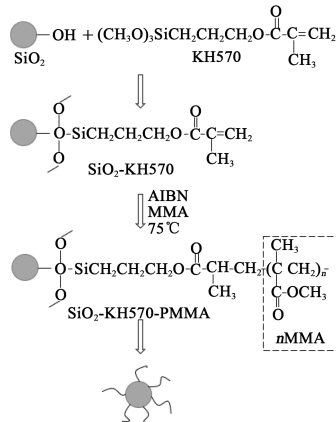


图1 PMMA 接枝 SiO₂ 示意图

Fig.1 Schematic diagram of PMMA grafting SiO₂

2.2 建模过程

本研究的仿真模型均通过 Material Studio 软件^[13]构建,建模流程如下:

第一步,建立 SiO₂ 的接枝模型。首先,“导入” SiO₂ 晶体模型,并应用 Morphology Tools 模块计算 SiO₂ 晶体各个晶面的活跃情况,得出(1-10)晶面最

为活跃。其次,使用 Cleave Surface 切割 SiO₂ 晶体,切面为(1-10),再通过 Supercell 建立 6 × 6 的超晶胞模型,而对于切面上的不饱和键采用 H 原子饱和,这时 SiO₂(1-10)面建模完成。然后,通过 Sketch Atom 绘出 PMMA 的单体模型,并建立不同长度的 PMMA 链。最后,手动将优化后的 PMMA 链接枝在 SiO₂(1-10)上,并再次使用 Forcite 模块进行分子动力学结构优化,使其能量最小化^[14]。

第二步,建立 MVSR 分子链无定型模型。甲基乙烯基分子链主要由两部分组成:甲基和乙烯基。不同生产厂家的 MVSR 中乙烯基的含量不同。在本研究中甲基与乙烯基的数量比定为 66:1。与建立 PMMA 分子链类似,分别建立聚合度之比为 66:2 的甲基与乙烯基分子链,再通过手动连接,并进行结构优化,建立了 MVSR 分子单链模型。最后,使用 Amorphous Cell 模块建立包含 3 条 MVSR 分子单链的硅橡胶无定型模型,并通过分子动力学的优化计算,使其结构合理化,得出此体系密度为 1.036 g/cm³,与它的理论范围 1.1~1.2 g/cm³ 接近,说明所建模型准确度较高^[15-16]。

第三步,建立 PMMA 接枝下 SiO₂ 与 MVSR 界面模型。使用 Build Layer 工具将已建好的 SiO₂(1-10) 表面模型和 MVSR 无定型模型组合起来(如图 2 所示),并在 MVSR 上方设置 40Å 的真空层。除此之外,根据同样的方法再分别建立未接枝的界面模型和 KH570 接枝的界面模型。最后,通过分子动力学进行结构优化,使其能量最小化。至此,3 种接枝情况下的 SiO₂ 与 MVSR 界面模型建成^[11,14-15]。

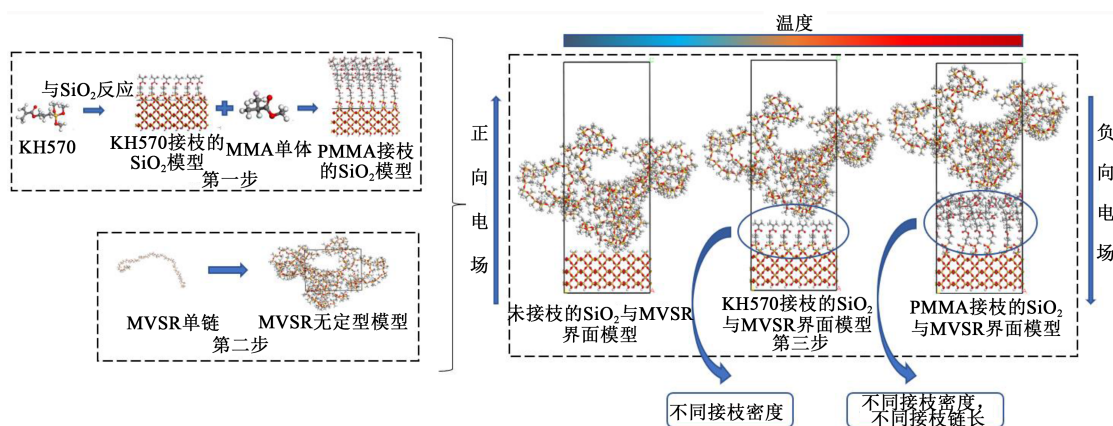


图2 SiO₂ 与 MVSR 界面建模流程及计算示意图

Fig.2 Modeling process and calculation diagram of SiO₂ and MVSR interface

2.3 模型计算过程及设置

本研究中的计算均是基于分子动力学方法,其基本原理是通过牛顿经典力学计算物理系统中各

个原子或分子的运动轨迹,然后使用一定的统计方法计算出系统的力学、热力学和动力学性质,而 MS 中的 Forcite 模块可完成对分子动力学的计算,其中

包括能量计算、几何优化、动力学模拟等^[17-18]。计算过程如下:首先,对 SiO₂与 MVSR 界面模型进行几何优化,消除结构中的明显错误。其中,选用 Smart 算法,为了减少计算时间,使用 Medium 计算精度,每次优化过程中的最大迭代次数设为 500 000 次。其次,对界面模型进行退火处理,使所建模型更合理。其中,退火循环周期为 5,初始温度设为 200 K,半周期温度为 500 K,加热斜坡为 12。最后,在合理模型下进行分子动力学计算,得出模型的能量结果及分子链的运动轨迹并在此基础之上进行分析。

针对不同温度的研究,只需设置不同的温度值,再重复计算便可。而电场下的计算不同,需借助 Perl 脚本并编辑程序。本研究计算中均采用 Compass 力场^[11,13-15,17-19],NVT 系综,时间步长设为 1 fs,仿真时间定为 100 ps^[11],并采用 Nose 恒温控制器^[14,19],基于静电 Ewald 求和法^[11,15,19]和范德华 Atom based 求和法^[14,19]对体系进行计算。另外,为了使结果准确性更高,本研究中所用数据均是经过多次重复计算所求的平均值,并且选择模拟计算 50 ps 后的模型进行界面稳定性分析。

3 SiO₂与 MVSR 界面结合强度的变化规律

3.1 PMMA 接枝下界面结合强度的变化规律

相关资料显示,填料颗粒在不同的接枝状态下,填充改性效果不一样^[19-20],对此,本节在未考虑电场和温度变化的情况下对 PMMA 短链接枝密度和接枝链长进行研究,其中模拟计算时保持电场强度为 0,温度为 298 K。本研究中接枝密度(M)的计算如式(4)所示。

$$M = \frac{m_1}{m_2} \times 100\% \quad (4)$$

式(4)中: m_1 为 SiO₂表面分子链接枝的数量; m_2 为 SiO₂表面分子链可接枝位的总数。

为了降低接枝分子链在 SiO₂表面的分布对界面结合强度的影响,不同接枝密度下的分子链都均匀地接枝在 SiO₂表面。而接枝链长则用分子链的聚合度(N)表征,现针对聚合物接枝的研究主要集中在宏观实验和介观模拟方面,其接枝链的聚合度达到上千甚至更高,分子链较长,而在本文微观研究中 PMMA 接枝链长远短于现已普遍研究的聚合物接枝长度,为了进行区分,便引入“短链”的概念。

3.1.1 PMMA 接枝下界面结合能的变化规律

根据建立的模型,计算出未接枝情况下 SiO₂与

MVSR 界面的结合能 E_{bind} 为 116.46 kcal/mol,分子重叠长度 D_{ab} 为 3.52 Å。图 3 为 PMMA 不同接枝密度与链长下 SiO₂和 MVSR 界面的结合能变化规律。从图 3 可以看出,相比未接枝情况, SiO₂表面接枝可以明显提升 SiO₂与 MVSR 界面的结合能,并且在一定的接枝密度与链长范围内,PMMA 接枝下的界面结合能高于 KH570 接枝下的界面结合能。

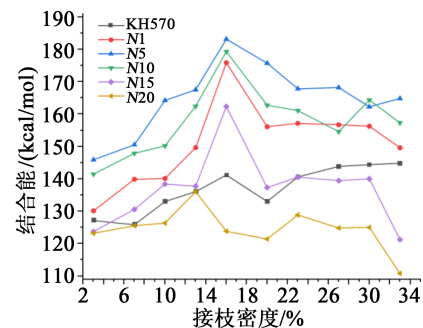


图 3 PMMA 不同接枝密度和链长下 SiO₂与 MVSR 界面的结合能

Fig.3 The binding energy of SiO₂ and MVSR interface at different graft densities and chain lengths of PMMA

随着 PMMA 接枝密度的增加,PMMA 与 MVSR 间的范德华力逐渐增大,微观缠结互锁效应增强^[14],使得 SiO₂与 MVSR 界面间的结合能增大。当 PMMA 接枝密度为 13% 或 16% 时,界面结合能基本达到最大值。之后,随着接枝密度的继续增加,虽然 PMMA 与 MVSR 间的范德华力依旧在增大,但是二者间的互锁效应减弱,并且 SiO₂表面对 MVSR 的吸引力明显降低^[21],导致 SiO₂与 MVSR 界面的结合能开始降低。

PMMA 接枝链长亦是如此,随着 PMMA 接枝链长的增加,PMMA 与 MVSR 分子链间缠结互锁效应增强,界面结合能增大,在接枝链长为 5 时,二者互锁程度最高。继续增大接枝链长,PMMA 链将因自由度太大而伏倒在 SiO₂表面,使得 SiO₂表面对 MVSR 的吸引力降低,导致结合能同样开始降低,甚至 PMMA 接枝链长达到一定程度时,对界面结合强度的改善效果低于 KH570。

3.1.2 PMMA 接枝下界面分子重叠长度的变化规律

分子重叠长度直接表征界面中接枝链与 MVSR 分子链的重叠程度,可以反映出 SiO₂与 MVSR 的结合强度,其值越大,结合得越紧密。图 4 为 PMMA 不同接枝密度和链长下 SiO₂和 MVSR 界面的分子重叠长度变化规律。从图 4 可以看出,相比于未接

枝情况, KH570 与 PMMA 接枝下分子重叠长度大幅增长, 其中 PMMA 接枝 SiO₂ 时, SiO₂ 与 MVSR 界面的分子重叠长度更大, 说明 PMMA 接枝对 SiO₂ 与 MVSR 结合强度的改善效果优于 KH570。

随着 PMMA 接枝密度的增加, PMMA 与 MVSR 分子间微观缠结互锁效应增强, 分子重叠长度增大, 当接枝密度为 13% 或 16% 时, 分子重叠长度达到峰值, 之后, 随着接枝密度的继续增加, 互锁效应开始减弱, 分子重叠长度缩短。而 PMMA 接枝链长则有所不同, 随着接枝链长的增加, 互锁效应逐渐增强, 界面的分子重叠长度持续增长, 但当 PMMA 链长达到 5 之后, 缠结互锁效应渐渐达到最大程度, 分子重叠长度的增长幅度大幅减缓, 仅出现小范围的增长。

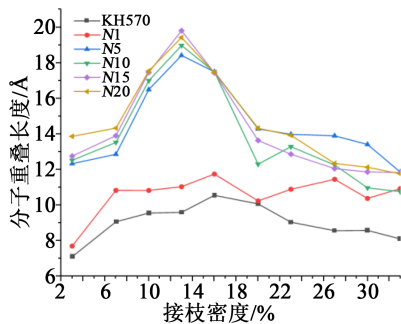


图4 PMMA 不同接枝密度和链长下 SiO₂ 与 MVSR 界面的分子重叠长度

Fig.4 Molecular overlap length of SiO₂ and MVSR interface at different graft densities and chain lengths of PMMA

3.1.3 PMMA 接枝下界面稳定性的变化规律

均方位移可以描述链的运动能力, 在本研究中, MVSR 分子链的均方位移不但可以反映 SiO₂ 与 MVSR 界面结合的紧密程度, 而且可以表征界面的稳定性。为了探究 PMMA 接枝 SiO₂ 对界面稳定性的影响, 结合 3.1.1 和 3.1.2 的计算结果, 分别研究 PMMA 在接枝密度为 13% 时不同接枝链长与接枝链长为 5 时不同接枝密度下 MVSR 分子链均方位移的变化规律, 结果如图 5~6 所示。

从图 5 可以看出, 当 PMMA 的接枝密度为 13% 时, 随着 PMMA 接枝链长的增加, PMMA 与 MVSR 间的互锁效应增强, 但是 SiO₂ 表面对 MVSR 的吸引力降低, 所以当接枝链长为 1 和 5 时, MVSR 分子链的运动能力相近。随着接枝链长继续增加, SiO₂ 表面与 MVSR 间的吸引力逐渐占据主导作用, 并持续降低, 对 MVSR 分子链的束缚作用减弱, 运动能力增强, 导致 SiO₂ 与 MVSR 的界面稳定性降低。

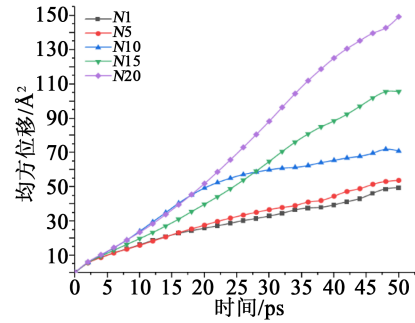


图5 接枝密度为 13% 时不同接枝链长下 MVSR 分子链的均方位移

Fig.5 The mean square displacement of MVSR molecular chain with different graft chain lengths at 13% of graft density

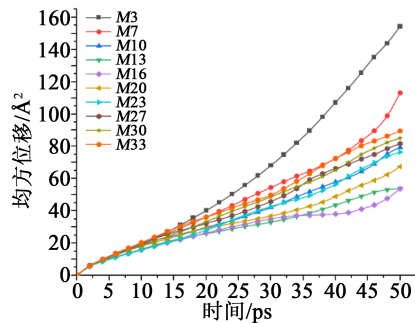


图6 接枝链长为 5 时不同接枝密度下 MVSR 链的均方位移

Fig.6 The mean square displacement of MVSR chain with different graft densities at 5 of graft chain length

从图 6 可以看出, 当 PMMA 的接枝链长为 5 时, 随着 PMMA 接枝密度的增加, PMMA 与 MVSR 分子链间范德华力增大, 微观缠结互锁效应增强, MVSR 分子链的均方位移降低, 且变化幅度较大。当接枝密度为 13% 或 16% 时, 界面稳定性最高。之后, 随着接枝密度的继续增大, PMMA 与 MVSR 分子链间缠结互锁效应减弱, SiO₂ 表面对 MVSR 分子链的吸引力降低, 导致对 MVSR 分子链的束缚作用减弱, 均方位移逐渐增大, 但是变化幅度大幅减缓, MVSR 分子链的运动能力增强, 界面稳定性降低。

综上所述, 结合界面结合能、分子重叠长度和均方位移的计算结果分析, 在未考虑温度和电场的情况下, SiO₂ 的表面接枝会明显改善 SiO₂ 与 MVSR 界面的结合强度, 而且在一定程度上, PMMA 接枝比 KH570 接枝界面结合更为紧密, 其接枝改性效果更好。同时发现可以通过改变 SiO₂ 表面接枝的接枝密度与接枝链长来改善 SiO₂ 与 MVSR 界面的结合强度, 当接枝密度为 13% 或 16%, 接枝链长为 5 时, PMMA 的接枝效果最佳。在接下来的计算中, 便以此为基础, 分别研究温度和电场对界面结合强

度的影响规律。

3.2 电场对SiO₂与MVSR界面结合强度的影响规律

复合绝缘子因其优良的绝缘性能在输电线路运用广泛,然而由于复合绝缘子的绝缘距离较长,使得局部场强较大。持续的高场强会使得硅橡胶高分子结构变形以致裂解,并且电场会影响填料SiO₂与硅橡胶间的结合,严重影响复合绝缘子的使用性能。本节就电场对SiO₂与MVSR界面结合强度的影响规律进行研究。

3.2.1 电场对界面结合能与分子重叠长度的影响规律

为了研究电场对界面结合强度的影响规律,以复合绝缘子的实际运行情况以及相关标准为依据,选取场强为0~0.12 V/Å,再考虑电场的方向,所以本节选择在-0.12~+0.12 V/Å的电场范围内进行模拟计算^[15-16]。结合3.1节的计算结果,保持PMMA和KH570的接枝密度为13%,PMMA接枝链长为5,温度为298 K,在未接枝、KH570接枝和PMMA接枝3种接枝情况下,SiO₂与MVSR界面的结合能和分子重叠长度随电场的变化规律分别如图7、图8所示。

从图7~8可以看出,SiO₂的表面接枝可以明显改善SiO₂与MVSR界面在电场下的结合情况,而且相比于KH570,PMMA接枝下界面结合更为紧密。另外,还发现SiO₂在表面接枝的情况下,界面结合能和分子重叠长度随场强的变化趋势更大,其中PMMA接枝下变化趋势更明显,这是因为SiO₂的表面接枝链本身受电场的影响较大。

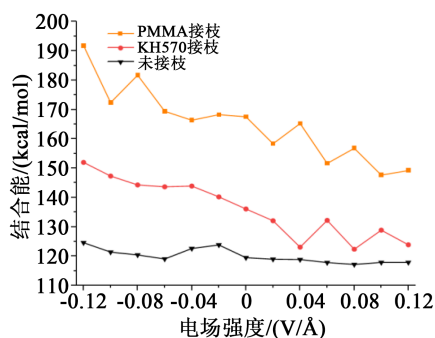


图7 不同接枝情况下界面结合能随场强的变化规律

Fig.7 The variation of interface binding energy with field strength at different graft conditions

PMMA接枝链与MVSR分子链之间的相互作用力除了范德华力之外,还有静电力,且随着电场强度的增大而增大。另外,电场的方向决定MVSR分子链的受力方向,且二者方向一致。当电场方向

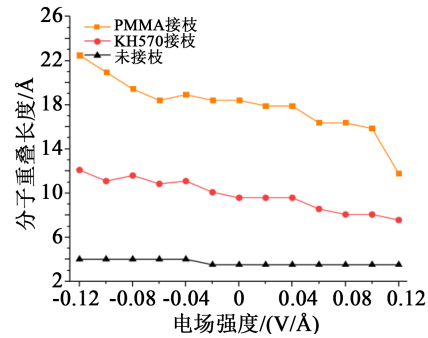


图8 不同接枝情况下分子重叠长度随场强的变化规律

Fig.8 The variation of molecular overlap length with field intensity at different graft conditions

为负时,MVSR分子链受到垂直于SiO₂表面向下的静电力,所以结合能随场强的增大而增大;当电场方向为正时,MVSR分子链受到垂直于SiO₂表面向上的静电力,则结合能随场强的增大而减小。另外,电场会影响SiO₂表面接枝链的形态^[22],在负向电场的作用下,其会逐渐脱离SiO₂表面的“控制”,随着场强的增大,逐渐从“伏地式”向“直立式”转变,接枝分子链逐渐伸展,使得分子重叠长度增长,而在正向电场下,情况则相反。

3.2.2 电场对界面稳定性的影响规律

电场会改变分子链的结构以及运动状态,影响界面的稳定性。MVSR分子链的均方位移随电场的变化规律如图9所示。从图9可以看出,3种接枝情况下,MVSR分子链的运动能力相近,且均方位移变化规律类似,表明PMMA接枝SiO₂不会降低SiO₂与MVSR界面在电场中的稳定性。当负向场强增大时,MVSR分子链受到垂直SiO₂表面向下的静电力和接枝链的伸展程度增大,对MVSR分子链的束缚增强,均方位移降低,链的运动能力减弱,界面稳定性提高。而当正向场强增大时,MVSR分子链受到垂直SiO₂表面向上的静电力增大,接枝链的伸展程度降低,对MVSR分子链的束缚减弱,界面稳定性降低。在负向电场下,MVSR分子链的均方位移普遍更低,对MVSR分子链的束缚作用更强,界面稳定性更高。

综上所述,结合界面结合能、分子重叠长度和均方位移的计算结果发现,SiO₂表面接枝可以明显改善SiO₂与MVSR在电场下的结合强度,其中PMMA接枝下的改善效果更好,但是电场对界面结合强度的影响程度会更大。另外,电场可以影响复合绝缘子中SiO₂与MVSR界面的结合强度,当电场方向为负时,界面结合强度随场强的增大而增大,当

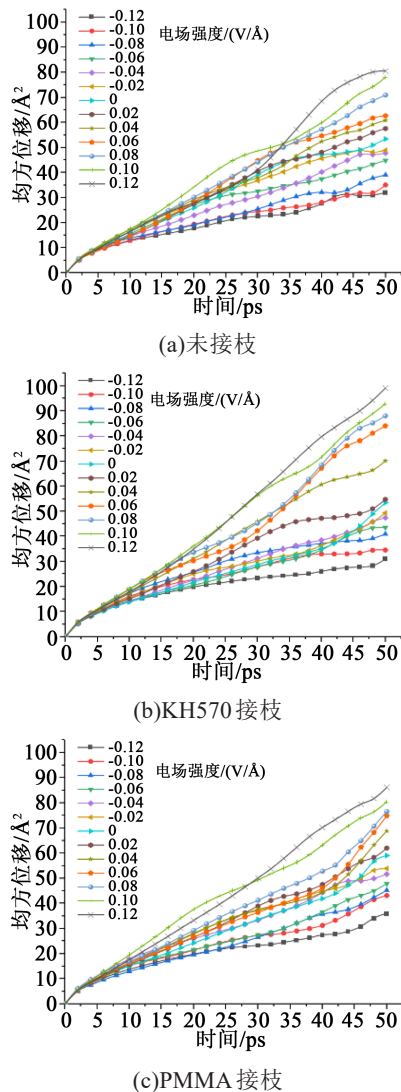


图9 不同电场强度下MVSR分子链的均方位移

Fig.9 The mean square displacement of MVSR molecular chain at different electric field intensities

电场方向为正时,界面结合强度则随场强的增大而减小,并且在负向电场下 SiO₂与MVSR的结合更为紧密。

3.3 温度对 SiO₂与MVSR界面结合强度的影响规律

我国地域辽阔,复合绝缘子面临的气候条件各异,其中高寒地区的极寒运行条件对复合绝缘子的性能要求更高。另外,在其他非极寒地区,复合绝缘子在持续承受工作电压时会发热,相关研究表明,温度可直接影响硅橡胶材料的闪络电压和憎水性等相关特性。从微观来看,温度会改变分子动能以及分子结构,影响分子间的结合程度,进而影响复合绝缘子的使用性能。本节就温度对 SiO₂与MVSR界面结合强度的影响规律进行研究。

3.3.1 温度对界面结合能与分子重叠长度的影响规律

为了研究温度对界面结合强度的影响规律,以复合绝缘子在现实生活中的运行环境为依据,本节选择在 218~458 K 进行模拟计算^[15]。结合 3.1 节的计算结果,保持 PMMA 和 KH570 的接枝密度为 13%,PMMA 接枝链长为 5,电场强度为 0, SiO₂与MVSR界面的结合能和分子重叠长度随温度的变化规律分别如图 10、图 11 所示。

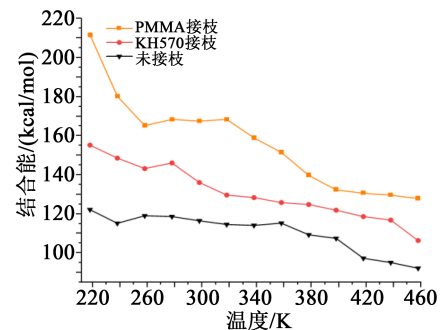


图 10 不同接枝情况下界面结合能随温度的变化规律

Fig.10 The variation of interface binding energy with temperatures at different graft conditions

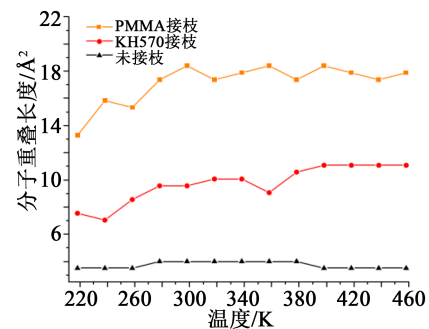


图 11 不同接枝情况下分子重叠长度随温度的变化

Fig.11 The variation of molecular overlap length with temperatures at different graft conditions

从图 10~11 可以看出,在未接枝、KH570 接枝和 PMMA 接枝 3 种接枝情况下, SiO₂的表面接枝均会改善 SiO₂与MVSR界面在不同温度下的结合情况,而且 PMMA 接枝下二者结合得更为紧密。另外,在 SiO₂表面接枝 PMMA 和 KH570,界面结合能和分子重叠长度随着温度的降低,变化的趋势会更大,其中 PMMA 接枝下更明显。这与 SiO₂表面接枝的分子链有关,分子链越长,温度对分子链运动及结构的影响越大。

随着温度升高,MVSR 分子链的能量增大,而且 PMMA 与 MVSR 分子链间的非键作用力被削弱,

导致 SiO₂与 MVSR 界面的结合能降低,而分子重叠长度的变化规律与结合能不同。图 12 是接枝链的均方回转半径随温度的变化情况。从图 12 可以看出,温度越高,均方回转半径越大,接枝链伸展得越开,伸展程度也就越高。温度的升高加剧了接枝链的运动,导致 SiO₂表面对接枝链的吸引力减弱,使得接枝链从“弯曲伏地式”逐渐转为“直立式”,接枝链的伸展程度增大,进而使得分子重叠长度有所增加。

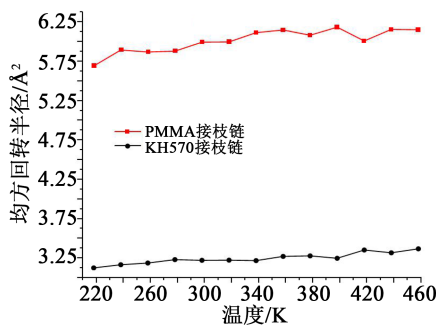


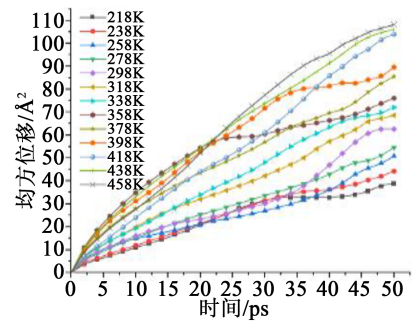
图 12 不同接枝链的均方回转半径随温度的变化规律

Fig.12 The variation of mean square radius of rotation of different graft chains with temperatures

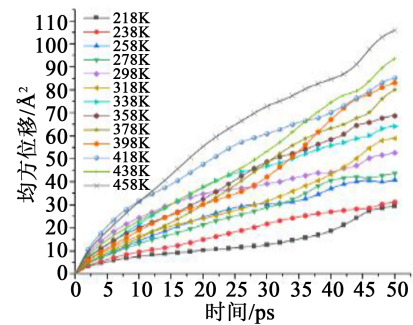
3.3.2 温度对界面稳定性的影响规律

温度会影响分子链的状态,在固体中,温度的变化会改变分子链的运动能力,导致界面的不稳定性增大。MVSR 分子链的均方位移随温度的变化规律如图 13 所示。从图 13 可以看出,在 3 种接枝情况下,三者之间的均方位移相近,且变化规律类似,说明 PMMA 对 SiO₂的表面接枝不会降低 SiO₂与 MVSR 界面在温度下的稳定性。正如 3.3.1 节分析结果,随着温度升高,MVSR 分子链能量增大,分子链间的非键作用力被削弱,导致对 MVSR 分子链的束缚作用减弱,运动能力增强,均方位移增大,界面稳定性持续降低。但是相比于高温情况, SiO₂与 MVSR 界面在低温下更稳定。

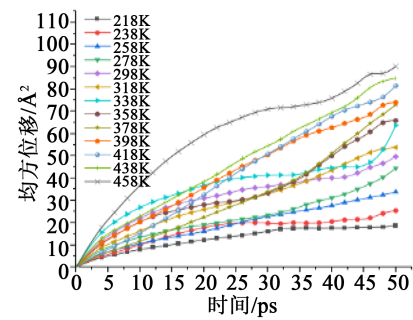
综上所述,虽然分子重叠长度随温度的变化趋势与界面结合能和均方位移相反,但结合三者的计算结果可知, SiO₂表面接枝可以明显改善 SiO₂与 MVSR 在不同温度下的结合强度,其中 PMMA 接枝下的改善效果更好,但是温度对界面结合强度的影响程度会更大。另外,温度的升高会引起界面结合强度降低,所以在低温下 SiO₂与 MVSR 的结合强度更高。



(a)未接枝



(b)KH570接枝



(c)PMMA接枝

图 13 不同温度下 MVSR 分子链的均方位移

Fig.13 The mean azimuth shift of MVSR molecular chain at different temperatures

4 结论

(1)PMMA 作为短链接枝 SiO₂时,可以改善 SiO₂与 MVSR 基体间的界面结合强度,并且在一定程度上相较于常用硅烷偶联剂 KH570 的改善效果更好。

(2)通过改变 PMMA 接枝链的接枝密度与接枝链长可以改善 SiO₂与 MVSR 界面的结合强度,当接枝密度为 13% 或 16%,接枝链长为 5 时,PMMA 的接枝效果最佳。

(3)当电场方向为正时,界面结合强度随着场强的增大而减小,当电场方向为负时,界面结合强度随着场强的增大而增大,并且负向电场下 SiO₂与 MVSR 结合得更为紧密。

(4)随着温度不断升高, SiO₂与 MVSR 界面的结合强度持续降低。

参考文献:

- [1] 朱正一,贾志东,马国祥,等. 强风区 750kV 复合绝缘子伞裙破坏机制分析研究[J]. 中国电机工程学报,2015,35(21):5648-5655.
- [2] 陈莉,黄旭,方显力,等. 纳米 SiO₂对甲基乙烯基硅橡胶结构和性能的影响[J]. 南京工业大学学报(自然科学版),2009,31(6):1-6.
- [3] SONG Y Z, SONG L X, LU A, et al. Surface grafting vinyl on silica white surface and its effect on curing behavior of silicone rubber [J]. Journal of the Chinese Ceramic Society,2013,41(5):674-678.
- [4] 梁鹏,石耀刚,李晓. 纳米 SiO₂表面化学改性补强硅橡胶的研究进展[J]. 化工新型材料,2012,40(12):12-14.
- [5] 陈凯玲,赵蕴慧,袁晓燕. 二氧化硅粒子的表面化学修饰——方法、原理及应用[J]. 化学进展,2013,25(1):95-104.
- [6] 夏茹. 陶瓷纳米粉体的表面修饰及其橡胶复合材料的研究[D]. 合肥:中国科学技术大学,2008.
- [7] 吴春蕾,章明秋,容敏智. 纳米 SiO₂表面接枝聚合改性及其聚丙烯基复合材料的力学性能[J]. 复合材料学报,2002(6):61-67.
- [8] 王平华,严满清,唐龙祥. 纳米粒子表面修饰与改性—SiO₂纳米粒子表面接枝聚合[J]. 高分子材料科学与工程,2003,19(5):183-186.
- [9] 范宗青. 白炭黑表面构筑高分子刷及其应用研究[D]. 绵阳:西南科技大学,2016.
- [10] 王成江,周文戟,范正阳,等. 六方氮化硼纳米掺杂增强环氧树脂热学和力学性能分子动力学模拟[J]. 绝缘材料,2021,54(1):78-83.
- [11] 王成江,范正阳,赵宁,等. 硅烷偶联剂修饰下 SiO₂-甲基乙烯基硅橡胶分子界面的粘结性[J]. 复合材料学报,2020,37(12):3079-3090.
- [12] 史建新. 无机纳米粒子表面接枝包覆 PMMA 的制备研究[D]. 兰州:兰州理工大学,2007.
- [13] 方伟锋. LM-S 改性剂提高石油沥青与石料的粘附性能研究[D]. 上海:华东理工大学,2018.
- [14] 王小波. 硅烷偶联剂修饰纳米 SiO₂对其改性纤维素绝缘纸性能的微观机理研究[D]. 重庆:西南大学,2019.
- [15] 高婷. 复合绝缘子用硅橡胶在电场和温度作用下的微观结构演化进程研究[D]. 北京:华北电力大学,2019.
- [16] 梁英,高婷,刘超. 基于分子模拟法的电场强度对甲基乙烯基硅橡胶微观结构演化的影响[J]. 高电压技术,2019,45(11):3547-3553.
- [17] 任华. 分子模拟在界面相互作用计算中的应用[D]. 西安:西北工业大学,2007.
- [18] 殷开梁. 分子动力学模拟的若干基础应用和理论[D]. 杭州:浙江大学,2006.
- [19] 杨路,庞锴,王栋,等. 纳米 SiO₂表面 KH550 接枝密度对改性纤维素绝缘纸力学性能与热稳定性的影响[J]. 绝缘材料,2021,54(1):25-30.
- [20] 张洪文,张杨,姜彦,等. 接枝形大分子偶联剂的合成及其对 ABS/SiO₂复合材料性能的影响[J]. 高校化学工程学报,2016,30(2):459-465.
- [21] 贾雷. 环氧分子在碳纤维表面相互作用的分子模拟研究[D]. 哈尔滨:哈尔滨工业大学,2008.
- [22] KWOK S C T, YUEN M M F. Molecular dynamics simulation of adhesion performance and conformation transition of SAM-modified Cu/epoxy interface under electric field[C]//2014 15th International Conference on Thermal, Mechanical and Multiscale Physics Simulation and Experiments in Microelectronics and Microsystems. Ghent, Belgium:IEEE,2014.