

低温等离子体改性对芳纶1313纤维/纤维素复合绝缘纸性能的影响

邹田甜, 孙传聪, 熊秋菊, 甄珍, 刘威
(山东省药品食品职业学院, 山东 威海 264200)

摘要:在天然纤维素浆粕中掺杂不同含量的芳纶1313(PMTA)短切纤维,可降低复合绝缘纸的介电常数及介质损耗,但由于两种纤维的结合能力差,复合绝缘纸样品的力学性能会大幅降低。为解决这一问题,本文重点研究低温等离子体处理对两种纤维素结合能力的提升效果,并对制备得到的复合绝缘纸性能进行测试分析。结果表明:低温等离子体处理可有效提升两种纤维间的结合力,从而弥补力学性能的损失,而且对复合绝缘纸的介电及击穿特性影响不大。SEM和XPS分析结果表明,经低温等离子体处理后的PMTA纤维表面变得粗糙,且极性官能团数量增加,与纤维素基体的结合力增强,复合绝缘纸样品的孔隙明显减少。在天然纤维素浆粕中掺杂低温等离子体处理的PMTA制备的复合绝缘纸样品工频相对介电常数和介质损耗因数均有所降低,交/直流电气强度和体积电阻率基本保持不变,抗张强度和断裂伸长率得到较大补偿。

关键词:芳纶1313;低温等离子体;复合绝缘纸;介电性能;力学性能

中图分类号:TM215 文献标志码:A 文章编号:1009-9239(2022)05-0019-08

DOI:10.16790/j.cnki.1009-9239.im.2022.05.003

Effect of Low Temperature Plasma Modification on Properties of Aramid 1313 Fiber/Cellulose Composite Insulating Paper

ZOU Tiantian, SUN Chuancong, XIONG Qiuju, ZHEN Zhen, LIU Wei
(Shandong Drug and Food Vocational College, Weihai 264200, China)

Abstract: The dielectric constant and dielectric loss of composite insulating paper can be reduced by doping different content of aramid 1313 (PMTA) in the natural cellulose pulp, but the mechanical properties of composite insulating paper are greatly reduced due to the poor combining ability of two fibers. In order to solve this problem, we studied the improvement effect of low-temperature plasma treatment on the binding capacity of two kinds of cellulose emphatically, and tested and analyzed the properties of the prepared composite insulating paper. The results show that the low-temperature plasma treatment can effectively improve the binding force between the two kinds of fibers, so as to make up for the loss of mechanical properties, and it has little influence on the dielectric and breakdown characteristics of the composite insulating paper. The results of SEM and XPS show that the surface of PMTA fiber after low temperature plasma treatment become rough, the polarity functional group increases, the binding force with cellulose matrix increases, and the voids of composite insulating paper sample decreases significantly. The power frequency relative permittivity of the composite insulating paper prepared by doping low temperature plasma treated PMTA in natural cellulose pulp is reduced, while the AC/DC electric strength and volume resistivity remain unchanged, and the tensile strength and elongation at break are compensated to the maximum.

Key words: aramid 1313; low temperature plasma; composite insulating paper; dielectric properties; mechanical properties

收稿日期:2021-06-28 修回日期:2021-08-26

基金项目:国家市场监督管理总局科技计划项目(2019MK045)

作者简介:邹田甜(1991-),女(汉族),山东威海人,硕士生,研究方向为高压绝缘;通信作者:甄珍(1983-),女(汉族),河南信阳人,副教授,研究方向为工业自动化。

0 引言

由绝缘纸和绝缘油组成的复合绝缘是油浸式电力设备应用最广泛的内绝缘形式,其中天然纤维素绝缘纸因绝缘及力学性能好、环保可再生以及经济性等优点被广泛应用于油纸绝缘中^[1]。木质纤维素经打浆、成型等造纸工艺后制成绝缘纸板,经矿物绝缘油充分浸渍后的介电常数($\epsilon_{\text{board}}=4.1\sim 4.8$)为矿物绝缘油($\epsilon_{\text{oil}}\approx 2.2$)的两倍及以上^[2]。在交变场强下,绝缘油承担更高的场强,而其电气强度又远小于绝缘纸板,使得变压器中导体与垫块之间的楔形油隙成为内绝缘中一个典型的薄弱环节^[3]。降低绝缘纸板的介电常数可以相应减小油隙的场强,尤其对于变压器中 0.2 mm 左右的小油隙效果更为明显。研究表明^[4-5],当绝缘纸介电常数降低至 3.5 及以下时,油隙中的场强分布可得到明显的改善,电气强度及放电起始电压可得到较大的提高。

有研究通过将低介电常数的聚合物粉末、颗粒纤维或片层结构物质与纤维素纤维进行共混以制备更低介电常数的绝缘纸^[6],具有代表性的是日本三菱制纸株式会社于 20 世纪 90 年代开发的商品型号为 PB-T 和 PB-TC 的两种绝缘纸板,它们是由聚甲基戊烯(PMP)纤维和纤维素通过共混的方式制备而成,其相对介电常数为 3.5,与传统绝缘纸板垫片相比击穿电压提升了 30%^[7]。但由于 PMP 纤维与天然纤维质量以及亲水性的差异,导致抄造过程中在纤维均匀分散方面遇到较多问题,使得成纸的介质损耗较高,且力学性能难以满足要求^[8]。也有研究直接采用低介电常数的聚合物或人工合成纤维材料制备成绝缘纸,可完全替代纤维素绝缘纸^[9-10]。例如杜邦公司采用聚间苯二甲酰间苯二胺短切纤维通过人工制备 Nomex 纸(芳纶 1313, PMTA)^[11],其介电常数仅为 3.0 左右,且具有较好的力学性能和热稳定性,是一种非常有前景的绝缘材料,在油浸式电力设备中已经得到了应用,但由于成本较高仅在设备的集热点或重要部位有所应用,未得到大面积的推广。

由于人工合成 PMTA 纤维在绝缘、力学和热稳定性方面的优异表现,近年来受到广泛关注。可以将其作为一种增强材料,通过少量添加到基体中实现性能的提升。已有研究表明,在聚酰亚胺、橡胶等聚合物中掺杂少量 PMTA 可有效提高基体的热稳定性^[12]。由于 PMTA 纤维的极性较弱,也有学者尝试在天然纤维纸浆中添加少量 PMTA 以降低

成纸的介电常数或提高电气强度。然而,研究发现 PMTA 结构特殊(如图 1 所示),存在大量苯环,不易移动,使得酰胺基上的氢原子反应活性很差^[11],导致其与基体材料的界面结合性不好,在很大程度上影响了复合材料的力学性能。

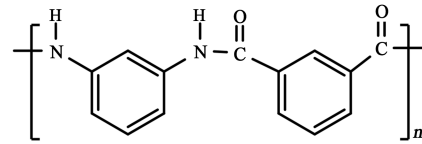


图1 PMTA 的分子结构式

Fig.1 Molecular structure formula of PMTA

提高 PMTA 纤维的表面活性,使其与基体材料更好地结合是当前的研究难点。目前对 PMTA 纤维的表面改性方法主要有化学法和物理法^[13]。化学法是通过化学反应在 PMTA 表面引入活性基团,如利用乙酸酐试剂的表面蚀刻法、利用硝化反应在苯环上引入硝基的表面接枝法等。然而化学法处理往往反应条件苛刻,尤其是反应时间难以控制,化学试剂的过度处理也会对纤维结构产生破坏,影响其性能的发挥^[13]。物理法则主要是通过高速粒子溅射作用,使 PMTA 表面变得粗糙,从而增大与基体材料间的结合力,常用的物理法有等离子体处理法、超声波法、 γ 射线法等^[14]。与化学法相比,物理法操作简单、无污染、不需要催化剂,更重要的是对纤维无损害,有利于保持 PMTA 自身的优异性能。

等离子体处理是目前研究最多的一种物理改性 PMTA 的方法,利用等离子体理化反应来实现 PMTA 功能的改变。其原理为在低压作用下,分子间距离及分子的自由运动距离会越来越长,同时在电场作用下,分子会发生碰撞形成等离子体,产生辉光放电^[15],一方面高速电子撞击 PMTA 表面产生蚀刻作用提高 PMTA 表面的粗糙度,另一方面高活性的自由基和离子会破坏 PMTA 表面的化学键,然后与断键结合形成新的基团,增大纤维的比表面积和表面自由能,从而提高纤维与基体间界面的粘结强度^[16]。该方法处理深度仅在数十纳米以内,在改性程度调控方面有独特优势。研究发现^[17-18],等离子体改性后的芳纶纤维与树脂、橡胶等材料间的界面抗剪切强度显著提高。这为通过等离子体改性来增大 PMTA 与纤维素纸基材料间的结合力提供了借鉴,然而目前关于这方面的研究较少。

本研究拟采用低温等离子体处理 PMTA,改善

其与纤维素基体掺杂时的界面不相容性,进而实现降低绝缘纸介电常数的目的。首先,分别制备低温等离子体处理 PMTA/纤维素和未处理 PMTA/纤维素复合纸,对比分析低温等离子体改性对增强两种纤维间结合性的有效性。然后,通过测试其性能变化初步研究掺杂对比对复合纸性能的影响,借助扫描电子显微镜(SEM)和X射线光电子能谱(XPS)对绝缘纸的微观形貌和化学元素进行表征,进一步分析低温等离子体处理对提升 PMTA 改性绝缘纸力学性能的作用机理。

1 试验

1.1 主要原材料

纤维素木浆为俄罗斯进口的未漂针叶木硫酸盐浆;PMTA 短切纤维,长度为 35 mm,直径约为 10 μm ,介电常数为 2.7(50 Hz),杜邦公司;25#绝缘油,美央环保科技有限公司;丙酮(98%)和乙醇($\geq 99.5\%$),上海阿拉丁生化科技有限公司;纸张制备过程中的用水均采用电阻率为 18.25 $\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$ 的去离子水。

1.2 样品制备

为了探究低温等离子体改性处理后的 PMTA 短切纤维对绝缘纸性能的影响,在实验室中分别制备低温等离子体处理 PMTA/纤维素绝缘纸和未处理 PMTA/纤维素绝缘纸进行对比。常用的等离子体处理气体包括 O_2 、 H_2 、 NH_3 和惰性气体等^[18-19]。因为惰性气体仅对纤维表面有蚀刻作用,不能引入新的官能团,因此本研究不予考虑;而 O_2 环境下会在 PMTA 中引入 $-\text{COOH}$,对其长期热稳定性造成影响; H_2 的强还原性则多适用于金属表面的处理,因此综合考虑本研究采用 NH_3 作为处理气体^[20]。处理过程如下^[17-18]:首先用丙酮在 75 $^{\circ}\text{C}$ 下浸泡 PMTA 短切纤维 24 h,去除纤维表面的附着物,取出后用无水乙醇洗涤,去除纤维表面的灰尘、油污等杂质,然后放入 100 $^{\circ}\text{C}$ 的真空烘箱中干燥 3 h。将干燥后的 PMTA 短切纤维放入低温等离子体处理腔内,抽压至 3~4 Pa 后以 30 L/min 的流量通入 NH_3 ,再抽真空,如此重复以上操作 3 次,以保证腔体内无其他气体杂质,然后再次向腔体中通入 NH_3 ,并保持腔体中的压力恒定为 30 Pa。因为处理时间过长或功率过大,等离子体的刻蚀作用会将先前产生的沟槽或引入的极性基团剥离掉;处理时间过短或功率过小,改性效果不明显,所以本研究选择在 200 W 放电功率下处理 15 min。处理完毕后打开射频电源进行放电,

取出 PMTA 备用。

将处理前后的 PMTA 短切纤维分别与纤维素浆粕按照一定的配比共混,通过解离、过滤、烘干等步骤抄造复合绝缘纸^[21],考虑到 PMTA 掺杂量过低时,对介电性能影响效果较小,而过高时,又会造成力学性能的大幅下降,本研究选择 PMTA 的质量分数为 5%~40%,样品编号及配方如表 1 所示。制备的绝缘纸手抄片直径为 20 cm,平均厚度约为 0.13 mm,纤维的密度约为 120 g/cm^2 。

表 1 绝缘纸样品编号及配方

Tab.1 Insulating paper sample numbers and formula

编号	样品配方
P_0	0%PMTA+100%纤维素
P_1	5%未改性 PMTA+95%纤维素
P_2	10%未改性 PMTA+90%纤维素
P_3	20%未改性 PMTA+80%纤维素
P_4	40%未改性 PMTA+60%纤维素
P_5	5%改性 PMTA+95%纤维素
P_6	10%改性 PMTA+90%纤维素
P_7	20%改性 PMTA+80%纤维素
P_8	40%改性 PMTA+60%纤维素

1.3 性能测试

为避免样品受潮后极性水分子对电气性能的影响,在测试前对样品进行干燥及真空浸渍等预处理^[21]:将直径为 3.5 cm 的绝缘纸样品在 90 $^{\circ}\text{C}$ 、100 Pa 条件下脱气干燥 48 h,同时将 25#绝缘油在 60 $^{\circ}\text{C}$ 、100 Pa 下脱气干燥 24 h,随后将绝缘油和纸绝缘按照质量比为 20:1 混合后在 60 $^{\circ}\text{C}$ /100 Pa 真空干燥箱中浸渍 24 h,备用。

按照 IEC 60250-1969,采用 Concept 80 型宽频介电谱仪测试样品的相对介电常数和介质损耗因数;按照 ISO 1924/3:2005 采用 AT-L-1 型拉力试验机测试样品的抗张强度和断裂伸长率;按照 IEC 60243-1:2013,采用 DRK218 型固体绝缘材料电压击穿测定仪测试样品的交/直流电气强度;按照 IEC 60093:1980,采用 Keithley 6517B 型静电计测试样品的体积电阻率。

利用 FPMRC-SEM-200 型电子显微镜观测和比较 PMTA 短切纤维在低温等离子体处理前后的形

貌变化以及复合绝缘纸的微观形貌。在观察之前,需对所有样品喷镀厚度为 25 nm 的金层。

利用 X 射线光电子能谱分析经低温等离子体处理及未经处理的 PMTA 纤维表面化学成分。用单色 Al-K X 射线源($H=1\ 486.6\ \text{eV}$, 瓦数为 250 W), 在 $1.33\times 10^{-11}\ \text{Pa}$ 的分析室中加压获得 XPS 光谱。

2 介电性能和力学性能结果与分析

2.1 PMTA/纤维素复合绝缘纸性能

图 2 为 $P_0\sim P_4$ 样品的介电性能测试结果。从图 2 可以看出, 添加 PMTA 纤维后的绝缘纸相对介电常数均低于未添加 PMTA 纤维的绝缘纸, 并且随着 PMTA 短切纤维质量分数的增加呈现逐渐降低的趋势。表 2 给出了工频(50 Hz)下 $P_0\sim P_4$ 样品的相对介电常数和介质损耗因数。从表 2 可知, 当 PMTA 纤维的质量分数为 5%、10%、20%、40% 时, 与未添加 PMTA 纤维的绝缘纸相比, 复合绝缘纸的介电常数依次降低了 3.5%、11.4%、14.4%、22.6%, 介质损耗因数的变化趋势与介电常数表现出相似的规律。这是由于一定量低极性 PMTA 的添加会导致复合绝缘纸内分子转向极化率减少, 从而使其介电常数和介质损耗因数降低。

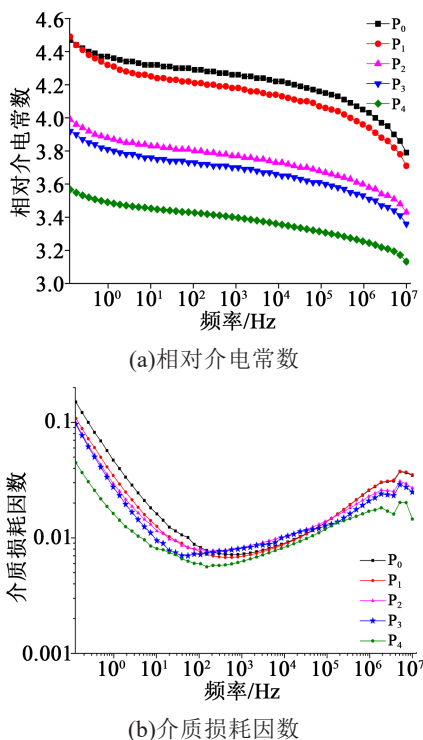


图2 PMTA/纤维素复合绝缘纸的介电性能
Fig.2 Dielectric properties of PMTA/cellulose composite insulating papers

表2 PMTA/纤维素复合绝缘纸的
相对介电常数和介质损耗因数(工频 50 Hz)

Tab.2 Relative permittivity and dielectric loss factor of PMTA/cellulose composite insulating papers (50 Hz)

样品	ϵ_r	$\tan\delta/(\times 10^{-2})$
P_0	4.30	1.008
P_1	4.15	0.879
P_2	3.81	0.821
P_3	3.68	0.699
P_4	3.33	0.628

图 3 为 $P_0\sim P_4$ 样品的抗张强度及断裂伸长率测试结果。从图 3 可以看出, 与未添加 PMTA 纤维的绝缘纸相比, PMTA 纤维的添加造成复合绝缘纸的抗张强度和断裂伸长率均有不同程度的下降, 且添加量越高, 下降幅度越大。结果表明, 单纯将 PMTA 和天然纤维进行物理复合, 虽然低极性的 PMTA 降低了复合绝缘纸的介电常数及介质损耗因数, 但由于两种纤维无法有效结合, 纸的机械强度明显下降, 无法满足工程需求。

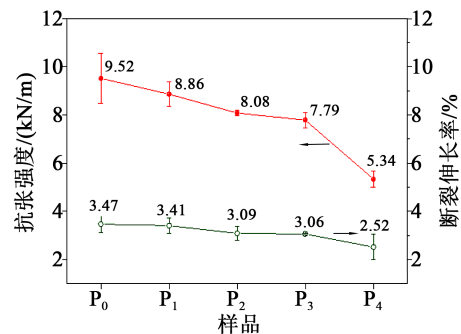


图3 PMTA/纤维素复合绝缘纸的力学性能
Fig.3 Mechanical properties of PMTA/cellulose composite insulating papers

2.2 低温等离子体处理 PMTA/纤维素复合绝缘纸性能

图 4 为 $P_5\sim P_8$ 样品的介电性能测试结果, 表 3 给出了工频(50 Hz)下 $P_5\sim P_8$ 样品的相对介电常数和介质损耗因数。从图 4 可以看出, 低温等离子体处理后的 PMTA/纤维素绝缘纸的介电常数和介质损耗因数随 PMTA 含量的变化呈现逐渐降低的趋势。对比表 2 和表 3 发现, 在 50 Hz 下, 两种复合绝缘纸的 ϵ_r 相差不大, 但是 $\tan\delta$ 有较大差异, 低温等离子体处理 PMTA 后的复合绝缘纸介质损耗因数相比未

处理时有不同程度下降,掺杂量越高,下降幅度越大,这可能是因为经低温等离子体处理后 PMTA 表面的活性官能团增多,与纤维素在界面处的结合强度提高,在电场作用下,两种纤维交界处的界面极化降低,从而使介质损耗降低。

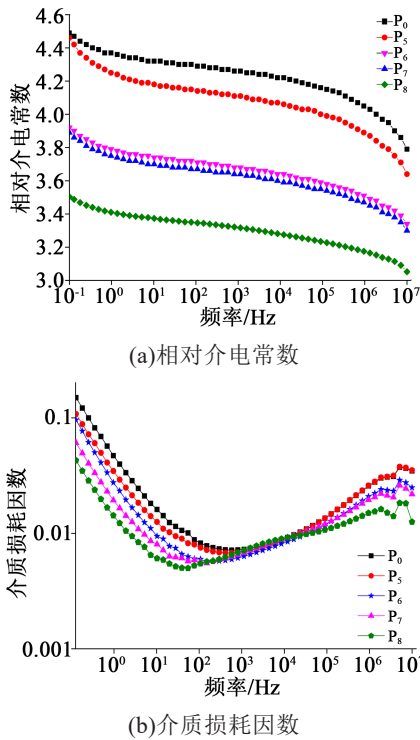


图4 低温等离子体处理PMTA/纤维素复合绝缘纸的介电性能

Fig.4 Dielectric properties of PMTA/cellulose composite insulating papers treated by low temperature plasma

表3 低温等离子体处理PMTA/纤维素复合纸的相对介电常数和介质损耗因数(工频 50 Hz)

Tab.3 Relative permittivity and dielectric loss factor of PMTA/cellulose composite insulating papers treated by low temperature plasma (50 Hz)

样品	ϵ_r	$\tan\delta/(\times 10^{-2})$
P ₀	4.30	1.008
P ₅	4.15	0.820
P ₆	3.68	0.628
P ₇	3.72	0.573
P ₈	3.33	0.499

图5为PMTA改性前后复合绝缘纸的抗张强度和断裂伸长率对比图。从图5可以看出,与未改性PMTA/纤维素复合绝缘纸相比,改性后的PMTA/纤维素复合绝缘纸在力学性能上得到了一定的提高。

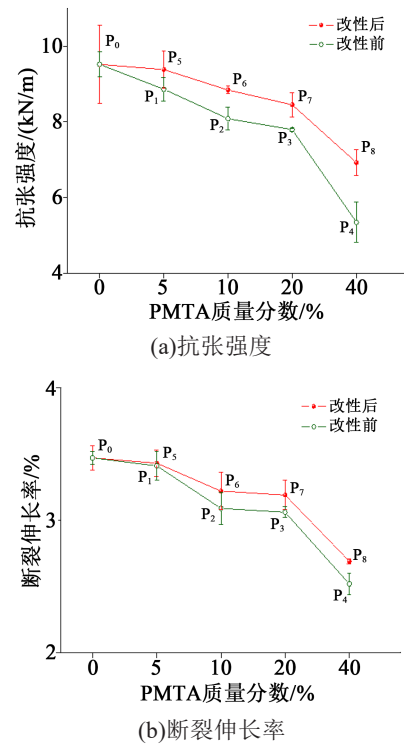


图5 PMTA 改性前后复合绝缘纸力学性能对比

Fig.5 Comparison of mechanical properties of composite insulating paper before and after PMTA modification

当PMTA的质量分数为10%、20%时,抗张强度分别提升了9.4%、8.5%,断裂伸长率则分别提升了4.2%、4.2%,尽管当PMTA的质量分数达到40%时,力学性能提升幅度更大,但此时复合绝缘纸的力学性能较未添加PMTA纤维的绝缘纸降低太多,已不能满足复合绝缘纸的要求。因此,通过低温等离子体对PMTA改性,可以在不提升绝缘纸介电常数和介质损耗的前提下,在一定程度上补偿力学性能的损失,当改性PMTA质量分数为10%时,复合绝缘纸的抗张强度和断裂伸长率得到了较好的补偿。

2.3 体积电阻率和交/直流电气强度测试结果与分析

体积电阻率和电气强度是表征绝缘纸绝缘性能的重要参数,为进一步探究复合绝缘纸绝缘性能的优劣,对P₀、P₅~P₈样品的体积电阻率和交/直流电气强度进行测试,结果分别如图6和图7所示。从图6可以看出,随着改性PMTA纤维掺杂量的增多,样品的体积电阻率呈现先增大后减小的趋势,在改性PMTA的质量分数为5%时,复合绝缘纸比未添加PMTA纤维的绝缘纸具有更高的体积电阻率,且此时介电常数和介质损耗因数下降不明显;当改性PMTA的质量分数为10%和20%时,相比未添加

PMTA 纤维的绝缘纸, 体积电阻率分别降低了 3.7% 和 6.4%, 下降幅度较小; 当改性 PMTA 的质量分数超过 20% 后, 体积电阻率下降速率开始变快, 下降幅度变大。

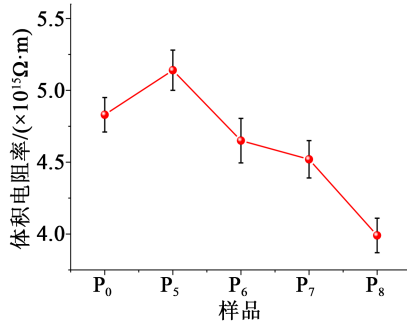
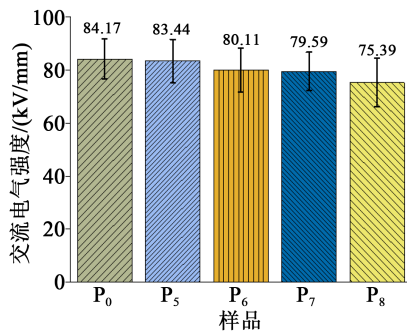
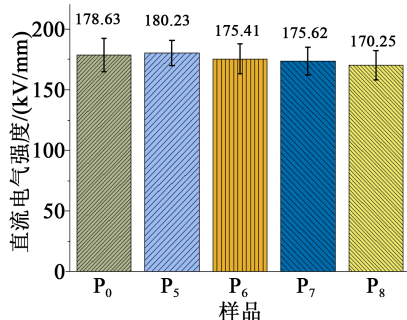


图6 复合绝缘纸的体积电阻率

Fig.6 Volume resistivity of composite insulating papers



(a)交流



(b)直流

图7 复合绝缘纸的交/直流电气强度

Fig.7 AC/DC electric strength of insulating papers

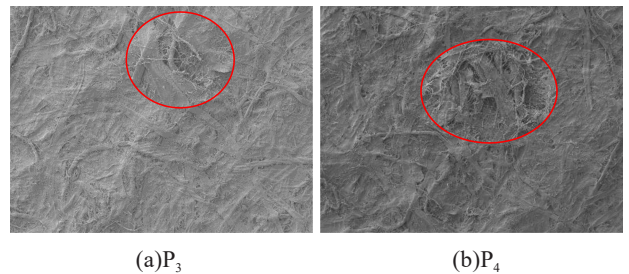
从图7可以看出, 复合绝缘纸的交流电气强度随着改性 PMTA 纤维掺杂量的增加呈下降趋势, 与未添加 PMTA 纤维的绝缘纸 P₀ 相比, P₃~P₈ 复合绝缘纸的交流电气强度依次降低了 0.9%、4.8%、5.4%、10.4%。随着改性 PMTA 纤维掺杂量的增加, 复合绝缘纸的直流电气强度呈先升高后降低的趋势, 其中 P₃ 样品的直流电气强度上升了 0.9%, P₆~P₈ 样品的直流电气强度分别降低了 1.8%、1.7%、4.7%。由

此可知在低掺杂量时, 与未添加 PMTA 纤维的绝缘纸相比, 复合绝缘纸的交/直流电气强度均稍有下降但降幅不大, 而当掺杂量超过 20% 后, 交流电气强度下降幅度较明显。

综上, 结合 2.2 中介电常数、介质损耗因数和力学性能的测试结果可知, 当改性 PMTA 的质量分数为 5% 时, 复合绝缘纸的介电常数和介质损耗因数与未添加 PMTA 纤维的绝缘纸相比降低不显著; 当改性 PMTA 的质量分数为 40% 时, 复合绝缘纸的力学性能急剧下降, 不能满足绝缘纸应用要求; 当改性 PMTA 的质量分数为 10% 和 20% 时, 复合绝缘纸的介电常数和介质损耗因数均有较大幅度的下降, 当改性 PMTA 的质量分数为 10% 时, 复合绝缘纸具有更优的力学性能且此时复合绝缘纸的体积电阻率和电气强度与未添加 PMTA 纤维的绝缘纸基本相同。因此, 掺杂质量分数为 10% 的低温等离子体改性 PMTA 纤维对复合绝缘纸的改性效果较优。

3 低温等离子体处理对复合绝缘纸力学性能补偿作用的机理

图8为未处理 PMTA/纤维素复合绝缘纸 P₃ 和 P₄ 的 SEM 图。



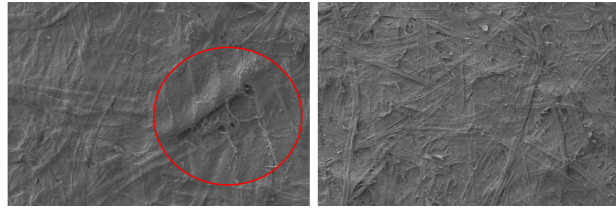
(a)P₃

(b)P₄

图8 未处理 PMTA/纤维素复合绝缘纸的 SEM 图像

Fig.8 SEM images of untreated PMTA/cellulose insulating papers

从图8中圆圈内可以看到, 纤维素簇及其周围杂散分布着细且短的 PMTA 纤维, 清晰可见两种纤维的边界, 且纤维间存在很多大的孔隙, 说明两种纤维的界面相容性很差, 这是造成力学性能大幅下降的主要原因。进一步观测改性后 PMTA/纤维素复合绝缘纸 P₆ 的微观形貌, 如图9(a)所示, 发现尽管与未添加 PMTA 纤维的绝缘纸(图9(b))相比, 复合绝缘纸内纤维素间仍可以看到部分分散的 PMTA 纤维边界, 但与图8相比, 此时复合纸表面更加平整, 纤维交界处的孔隙变小, 说明经过低温等离子体处理后, PMTA 与纤维素间的相容性得到改善。



(a)P₆ (b)P₀

图9 P₆和P₀绝缘纸的SEM图像

Fig.9 SEM images of P₆ and P₀ insulating papers

图10为低温等离子体处理前后PMTA纤维的XPS图谱,光谱中的3个主要峰分别对应纤维的C、N、O元素,依次出现在284、400、532 eV附近,表5为等离子体处理前后PMTA表面化学成分变化。

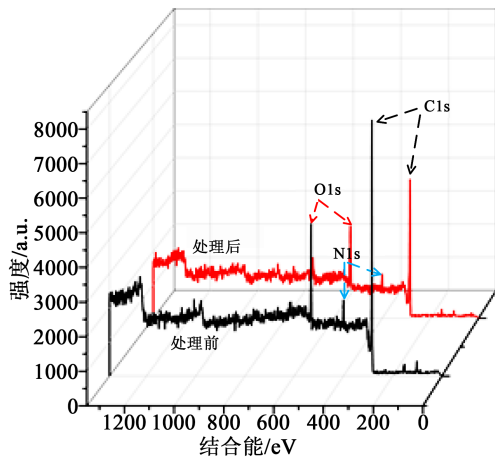


图10 低温等离子体处理前后PMTA表面的XPS光谱

Fig.10 XPS spectra of PMTA surface before and after low temperature plasma treatment

表5 低温等离子体处理前后PMTA表面化学成分

Tab.5 Surface chemical composition of PMTA before and after low temperature plasma treatment

样品	化学组成/%			浓度比	
	C	O	N	O和C	N和C
未处理PMTA纤维	73.93	13.26	7.45	0.179	0.101
处理的PMTA纤维	68.45	15.54	12.39	0.227	0.181

从图10可以看出,经NH₃环境的低温等离子体处理后,纤维中C元素的特征峰强度减弱,而N元素的特征峰强度增强。从表5可知,处理后PMTA纤维中的C元素浓度从73.93%下降到68.45%,N元素浓度则显著升高,从7.45%上升至12.39%,且N和C的浓度比从0.101增大至0.181,O和C的浓度比从0.179增大至0.227。结合图1中PMTA结构式可以

看出,C1s由C-C、C=O、C=C、C-N、C-H键组成,N1s由C-N、N-H键组成,改性后C1s降低,而N1s升高,说明C1s中有键断开,如C=O、C-H键等,然后与低温等离子体处理中产生的H⁺和NH₄⁺重新形成新键,如H-O和N-H,即在PMTA表面引入了新的活性官能团-OH和-NH。纤维素中存在的大量-OH,与改性的PMTA间的活性基团间可以形成氢键,纤维素和PMTA间通过氢键结合在一起,如图11所示。因此,PMTA纤维与纤维素间的结合力得到增强。

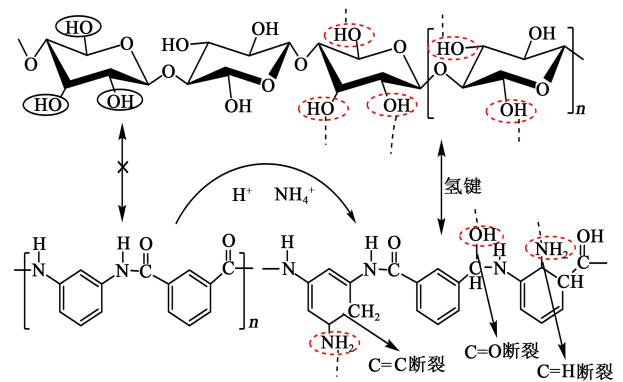


图11 改性PMTA和纤维素的结合过程

Fig.11 The binding process of modified PMTA and cellulose

由XPS和SEM的结果可知,NH₃环境的低温等离子体处理可以对PMTA表面进行蚀刻,使其表面变得粗糙,同时引入N元素使其表面的极性官能团数量增加,均在一定程度上提升了PMTA与纤维素间的相容性,增大了两种纤维边界处的结合力,补偿了一部分复合绝缘纸力学性能的损失,因此经低温等离子处理后的PMTA/纤维素复合纸的力学性能较未处理时有所提高。

4 结论

(1)通过简单物理混合PMTA纤维可以实现复合绝缘纸介电常数和介质损耗因数的降低,但同时也会造成其力学性能的大幅度下降。

(2)NH₃环境下的低温等离子体处理提高了PMTA纤维表面的粗糙度和极性基团浓度,有利于增强PMTA纤维与纤维素基体的结合,在一定程度上补偿了复合绝缘纸力学性能的损失。

(3)10%低温等离子体改性PMTA+90%纤维素制备的复合绝缘纸具有较低的介电常数和介质损耗因数,力学性能损失得到较大补偿,同时兼具较

高的交/直流电气强度和体积电阻率。

综上,经低温等离子体改性处理后,PMTA 纤维能使复合绝缘纸在保持良好的力学性能、电气强度下,使其介电常数和介质损耗因数大幅下降。但如何在此基础上进一步实现体积电阻率、电气强度和力学性能的提升等问题仍有难度,未来有待进一步展开研究。

参考文献:

- [1] 廖瑞金,王季宇,袁媛,等. 换流变压器下新型纤维素绝缘纸特性综述[J]. 电工技术学报,2016,31(10):76-81.
- [2] KAMATA Y, OHE E, ENDOH K, et al. Development of low-permittivity pressboard and its evaluation for insulation of oil-immersed EHV power transformer[J]. IEEE Transactions on Electrical Insulation,1991,26(4):819-825.
- [3] DU D Y, TANG C, ZHANG J W. Effects of hydrogen sulfide on the mechanical and thermal properties of cellulose insulation paper: A molecular dynamics simulation[J]. Materials Chemistry and Physics,2020,26(4):819-825.
- [4] 张福州,廖瑞金,袁媛,等. 低介电常数绝缘纸的制备及其击穿性能[J]. 高电压技术,2012,38(3):691-696.
- [5] 贾盼,刘泽华. 纸基绝缘材料的研究进展[J]. 天津造纸,2017(3):2-8.
- [6] 查俊伟,董晓迪. 多孔聚酰亚胺低介电材料研究现状[J]. 高电压技术,2020,46(9):3164-3176.
- [7] 王树森. 变压器绝缘材料[J]. 变压器,2003,40(4):42-46.
- [8] 陈磊,宋欢,李正胜,等. 芳纶纤维材料在电气绝缘和电子领域中的应用进展[J]. 绝缘材料,2018,51(10):10-15.
- [9] LI M J, ZHU Y F, TENG C Q. Facial fabrication of aramid composite insulating paper with high strength and good thermal conductivity[J]. Composites Communications,2020,21(10):156-164.
- [10] YANG B, ZHANG M Y, LU Z Q, et al. Toward improved performances of para-aramid(PPTA) paper-based nanomaterials via aramid nanofibers(ANFs) and ANFs-film[J]. Composites Part B: Engineering,2018,16(154):166-174.
- [11] 李梦洁,董杰,赵昕,等. 纳米芳纶增强芳纶浆粕绝缘复合纸的制备及性能研究[J]. 绝缘材料,2020,53(9):13-18.
- [12] YANG M, CAO K Q, SUI L, et al. Dispersions of aramid nanofibers: A new nanoscale building block[J]. ACS Nano,2011,40(6):1301-1315.
- [13] 沈道安,王晓映,夏光美,等. 芳纶的发展现状及其表面改性研究进展[J]. 合成纤维,2020,50(1):20-25.
- [14] 张素凤. 芳纶纤维/浆粕界面及结构与成纸性能相关性研究[D]. 西安:陕西科技大学,2010.
- [15] 雷卫华,陈可平. 短切芳纶纤维/聚硅氧烷-甲基丙烯酸锌复合材料的结构与性能[J]. 复合材料学报,2021,38(5):1398-1406.
- [16] 向坤,李扬,陆轴,等. 低温等离子体处理芳纶复合材料界面性能研究进展[J]. 工程塑料应用,2020,48(6):145-149.
- [17] 李铨喆,李爽,荣怀苹,等. 低温氨气等离子体对芳纶表面的改性[J]. 合成纤维,2013,40(3):12-15.
- [18] FENG D W, YONG L, XU W, et al. Surface modification of aramid fiber III by the atmospheric-pressure air plasma treatment [J]. Materials Science Forum,2017,893(83):318-322.
- [19] 向坤,熊德永,陆轴,等. 等离子体改性高性能纤维材料反应机理研究进展[J]. 工程塑料应用,2020,48(7):148-153.
- [20] 梁宁川. 基于胺类化合物与纳米氧化铝复合的新型抗热老化绝缘纸的制备与性能研究[D]. 重庆:重庆大学,2018.
- [21] 周远翔,聂皓,张云霄,等. 打浆参数对绝缘纸力学和电气性能的影响[J]. 绝缘材料,2020,53(12):32-38.
- [22] YANG L J, ZOU T T, DENG B F. Assessment of oil-paper insulation aging using frequency domain spectroscopy and moisture equilibrium curves[J]. IEEE Access,2019,12(7):45670-45678.