

# 多元共混改性绝缘纸的制备及绝缘性能

周远翔<sup>1,2</sup>, 王慧娟<sup>1</sup>, 黄欣<sup>2</sup>, 张兴晋<sup>1</sup>, 薛磊<sup>2</sup>

(1. 新疆大学 电气工程学院 电力系统及大型发电设备安全控制和仿真国家重点实验室风光储分室, 新疆 乌鲁木齐 830047; 2. 清华大学 电机工程与应用电子技术系 电力系统及发电设备控制和仿真国家重点实验室, 北京 100084)

**摘要:**为了研究有机填料和无机填料的共同作用对绝缘纸性能的影响,利用纳米原纤化纤维素包覆经盐酸多巴胺表面处理后的纳米二氧化钛( $\text{TiO}_2$ ),得到多元共混填料(PDA- $\text{TiO}_2$ @NFC),然后将多元共混填料填充到纤维素绝缘纸中,制备了不同多元共混填料浓度改性的三明治结构绝缘纸,探究了多元共混填料改性绝缘纸的最佳浓度,分析了不同多元共混填料浓度改性绝缘纸的抗张强度、直流体积电阻率、击穿特性和空间电荷。结果表明:当多元共混填料浓度为0.5%时,改性绝缘纸的抗张强度相对于未改性绝缘纸提升了17.90%,油浸纸的交、直流击穿强度均提升了17%以上,并且能有效抑制空间电荷的注入,对直流体积电导率的影响不甚明显。利用此种方法制备的三明治结构绝缘纸,力学性能和电气强度提升效果显著,为协同提升绝缘纸的各项性能提供了参考。

**关键词:**油纸;三明治结构;聚多巴胺;纳米 $\text{TiO}_2$ ;纳米原纤化纤维素

中图分类号:TM215;TM403.3 DOI:10.16790/j.cnki.1009-9239.im.2023.03.001

## Preparation and insulating properties of multiple mixed-modified insulating paper

ZHOU Yuanxiang<sup>1,2</sup>, WANG Huijuan<sup>1</sup>, HUANG Xin<sup>2</sup>, ZHANG Xingjin<sup>1</sup>, XUE Lei<sup>2</sup>

(1. The Wind Solar Storage Division of State Key Laboratory of Control and Simulation of Power System and Generation Equipment, School of Electrical Engineering, Xinjiang University, Urumqi 830047, China;  
2. State Key Laboratory of Control and Simulation of Power Systems and Generation Equipment, Department of Electrical Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

**Abstract:** In order to study the effect of organic and inorganic fillers on the performance of insulating paper, nano titanium dioxide ( $\text{TiO}_2$ ) treated with dopamine hydrochloride was coated with nano-fibrillated cellulose to get a multiple mixed filler (PDA- $\text{TiO}_2$ @NFC). Then the multiple mixed filler was filled into the cellulose insulating paper, and a sandwich structure insulating paper modified by different multiple mixed fillers was prepared. The optimal concentration of multiple mixed fillers was explored, and the tensile strength, DC volume resistivity, breakdown characteristics, and space charge of the modified insulating paper with different multiple mixed fillers were analyzed. The results show that when the multiple mixed fillers concentration is 0.5%, compared with the unmodified insulating paper, the tensile strength of the modified insulating paper increases by 17.90%, the AC and DC breakdown strength of oil-paper increase by more than 17%, and the injection of space charge can be effectively inhibited. The effect of multiple mixed fillers on the DC volume conductivity is not obvious. The mechanical properties and electric strength improvement of the sandwich structure insulating paper prepared using this method are significant, which provides reference for jointly improving the performance of insulating paper.

**Key words:** oil-paper; sandwich structure; polydopamine; nano- $\text{TiO}_2$ ; nano-fibrillated cellulose

## 0 引言

油纸绝缘体系作为油浸式变压器的内绝缘<sup>[1]</sup>,在变压器的实际运行过程中会受到热、电、水、酸等

基金项目:国家自然科学基金重点项目(52037009);国家自然科学基金面上项目(51977186);国家重点研发计划项目(2017YFB0902704)

因素的影响而发生绝缘失效<sup>[2]</sup>,变压器油可以通过换油、滤油以及净化的方法处理,但纤维素绝缘纸作为变压器中的一种固体绝缘材料,一经损坏,无法复原。因此,纤维素绝缘纸性能的好坏是决定变压器运行寿命的关键因素之一。由于纤维素绝缘纸的特殊用途,要求纤维素绝缘纸在变压器的运行过程中始终保持较好的绝缘能力,而纤维素绝缘纸

的绝缘能力不仅包括电学性能,还包括力学性能。近年来,随着电网高压、超特高压直流输电技术的快速发展,对变压器内绝缘提出了更高的绝缘性能和力学性能要求<sup>[3]</sup>。因此,提升绝缘纸的各项性能,对于提高变压器的使用寿命、保障电力设备的安全运行具有重要意义。

研究学者对绝缘纸进行了大量的改性研究来提高变压器的运行寿命。目前,利用纳米掺杂技术来提升绝缘纸的绝缘性能成为研究热点之一。文献[4-8]利用纳米电介质改性变压器油浸渍普通绝缘纸,可提升绝缘纸的工频电气强度;廖瑞金等<sup>[9-11]</sup>将纳米 TiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 加入到绝缘纸中,提升了绝缘纸的电气强度;池明赫等<sup>[12]</sup>发现在绝缘纸中掺杂纳米蒙脱土会使改性绝缘纸的电导率增加;廖瑞金等<sup>[13]</sup>在绝缘纸中加入纳米 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,发现其对空间电荷的抑制效果明显。由于无机纳米粒子与天然纤维素的不相容性,HUANG J W 等<sup>[14]</sup>在绝缘纸中加入纳米原纤化纤维素(NFC),并提出三明治结构的绝缘纸,认为 NFC 在不同夹层结构中的分布会影响绝缘纸的性能<sup>[15]</sup>;孔晓晓等<sup>[16]</sup>在绝缘纸中掺杂阳离子纳米原纤化纤维素,发现可提升绝缘纸的击穿性能以及抗热老化性能等。以上对绝缘纸改性的研究已取得了不少成果,且都关注了改性绝缘纸的电气性能和力学性能。这是由于电气性能是绝缘材料的基本要求,而绝缘纸在运行的变压器内部不但受到电场的作用,还会受到机械力等各种应力的作用,从而导致绝缘纸加速老化甚至是绝缘失效<sup>[17]</sup>。因此,改性绝缘纸的机械强度对变压器的安全运行同样十分重要。

由于纳米粒子 TiO<sub>2</sub> 和 NFC 的制备工艺都比较成熟,且价格较低,已被广泛用于聚合物的改性研究。本文采用盐酸多巴胺对纳米 TiO<sub>2</sub> 表面进行修饰,并将 NFC 固定在纳米 TiO<sub>2</sub> 表面,然后用三明治结构的层叠设计方法将多元共混填料(PDA-TiO<sub>2</sub>@NFC)分散穿插于天然纤维素的骨架网络中,抄造出三明治结构改性绝缘纸。最后对含不同浓度多元共混填料绝缘纸的抗张强度及浸油后的电气强度、直流体积电导率以及空间电荷进行测试。

## 1 试验

### 1.1 绝缘纸试样制备

材料的选取:试验用浆板为明斯克针叶木浆;选用的纳米 TiO<sub>2</sub>(锐钛型)由北京德科岛金科技有限公司生产,平均粒径为 30 nm;纳米原纤化纤维素(NFC)由天津科技大学提供。盐酸多巴胺、三(羟甲

基)氨基甲烷(Tris)均由阿拉丁试剂(上海)有限公司生产。

纳米粒子的处理:采用盐酸多巴胺对纳米 TiO<sub>2</sub> 表面进行修饰。将纳米 TiO<sub>2</sub> 配制成为纳米 TiO<sub>2</sub> 水溶液后置于超声仪中超声 25 min,超声结束后置于恒温搅拌水浴锅中,在纳米 TiO<sub>2</sub> 水溶液中加入三(羟甲基)氨基甲烷后配制得到 pH 约为 8.5 的 Tris 缓冲液,加入盐酸多巴胺,在室温下转速为 2 000 r/min 搅拌 12 h 后加入同等质量的 NFC 继续搅拌 12 h。最后,将混合物高速离心,收集纳米原纤化纤维素包覆的经多巴胺表面修饰的纳米 TiO<sub>2</sub> (PDA-TiO<sub>2</sub>@NFC)于离心管中,密封置于冰箱中冷藏,保存备用。

纸张的制备:将明斯克针叶木浆板浸泡 12 h 以上;调节好打浆机的时间和压力,对浆板进行疏解、打浆,使叩解度达到 36~38 左右,最后在自动抄片机中脱水,抄造、热压后得到未改性绝缘纸(BY)。三明治结构改性绝缘纸由三层脱水成型纸热压而成,包括上、下表面层以及中间层。制备的具体方法:首先将疏解、打浆好的浆液等分成 3 份,在其中两份浆液中加入 PDA-TiO<sub>2</sub>@NFC 悬浊液作为三明治结构的上、下表面层,且用高速搅拌器将浆液与 PDA-TiO<sub>2</sub>@NFC 悬浊液旋转搅拌 5 min,使纤维与多元共混填料混合均匀;另一份原始浆液作为中间层;然后对 3 份浆液分别进行抄造定型,最后将抄造好的湿纸页进行热压,得到上、下表面层添加多元共混填料,中间层未添加多元共混填料的三明治结构改性绝缘纸,制备流程如图 1 所示。多元共混填料 PDA-TiO<sub>2</sub>@NFC 的浓度以其中添加纳米 TiO<sub>2</sub> 的质量浓度来进行标定,分别制备了多元共混填料浓度为 0.25%、0.5%、1%、2% 的绝缘纸样品。

### 1.2 绝缘油纸试样预处理

在测试电气性能之前,首先将绝缘纸样品在 105℃ 的真空干燥箱中干燥 24 h,然后用干燥好的变

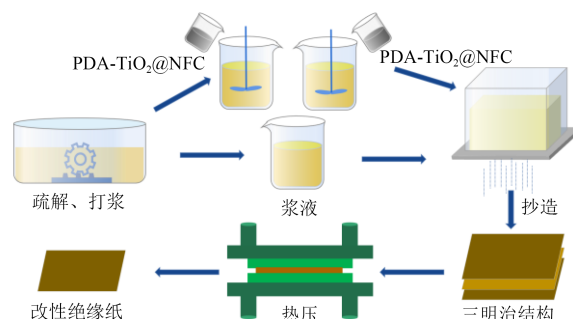


图1 三明治结构改性绝缘纸样品制备  
Fig.1 Sample preparation of sandwich structure-modified insulating paper

压器油在 80℃ 下充分浸渍绝缘纸样品 48 h, 最后将预处理好的油纸试样放在玻璃干燥器内密封保存。

### 1.3 性能测试

#### 1.3.1 抗张强度

抗张强度的测量采用常州三丰仪器有限公司的 MIT-05 型电子万能试验机, 最大拉力为 5 kN。根据 GB/T 22898—2008, 将绝缘纸裁剪成尺寸为 150 mm×15 mm 的矩形条, 拉伸速度为 100 mm/min。夹具的位置要仔细检查, 保证夹头两端的初始距离为 100 mm。对每种测试样进行 10 次有效拉断, 结果取平均值。

#### 1.3.2 电气强度

交、直流电气强度测量参照 GB/T 1408.2—2016, 测试时, 采用不锈钢球板电极, 高压电极采用直径为 20 mm 的球电极, 平板电极的直径为 25 mm, 并将电极完全浸入变压器油盒中。裁剪油浸纸试样尺寸为 5 cm×5 cm, 该尺寸可以有效避免击穿过程中的沿面滑闪。将试样置于变压器油盒中, 温度保持在 30℃, 试验过程中以 500 V/s 的速率升压, 每种试样至少进行 15 次有效击穿。

#### 1.3.3 空间电荷

利用电声脉冲技术法 (PEA) 研究油浸纸在 30℃ 下施加 20 kV/mm 直流电场作用 60 min 的直流空间电荷分布。裁剪试样尺寸为 5 cm×5 cm, 将试样置于两个平板电极之间, 直流高压电极采用铝电极, 电极直径为 15 mm, 电极外包覆半导体层。高压脉冲幅值为 400 V, 脉冲频率为 1 kHz, 脉宽为 5 ns, 对试样进行 3 次测量, 避免试验结果的偶然性。

## 2 结果与讨论

### 2.1 热失重分析

绝缘纸内部有大量的空气间隙, 通过引入无机纳米粒子  $\text{TiO}_2$  以及 NFC 至绝缘纸中形成无机-有机复合填料, 可以综合无机纳米粒子和有机纳米粒子各自的优点, 弥补添加单一纳米粒子导致的缺陷和不足。为探究无机、有机之间的表面修饰情况, 对表面修饰前后的纳米  $\text{TiO}_2$  粒子进行了热失重 (TGA) 分析, 图 2 为纳米  $\text{TiO}_2$ , PDA- $\text{TiO}_2$  和 PDA- $\text{TiO}_2$ @NFC 的 TGA 曲线图。

由图 2 可知, 纳米粒子的失重分为两个阶段, 第 1 阶段发生在 30~250℃ 内, 同纳米颗粒中物理吸附水的解吸有关。用盐酸多巴胺修饰前后的纳米  $\text{TiO}_2$  在 30~250℃ 失重都很小, 两者几乎没有差别, 纳米  $\text{TiO}_2$  在这个温度范围内十分稳定, 不会被氧化, 而 PDA- $\text{TiO}_2$  也没有表现出明显的失重, 说明用

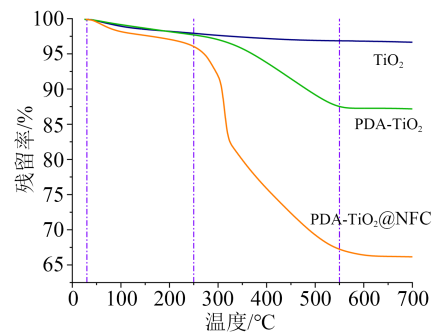


图 2 多元共混填料表面修饰前后 TGA 曲线图

Fig.2 TGA curves of multiple mixed filler before and after surface modification

盐酸多巴胺修饰  $\text{TiO}_2$  后在其表面形成的聚多巴胺没有发生大规模的分解。PDA- $\text{TiO}_2$ @NFC 与纳米  $\text{TiO}_2$  和 PDA- $\text{TiO}_2$  的 TGA 曲线明显分离, 质量损失更多, 这是由于改性后的材料具有更好的亲水性, 且 NFC 发生轻微热解。

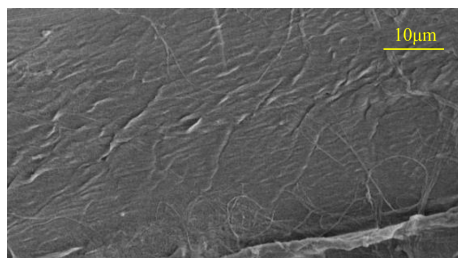
失重的第 2 阶段发生在 250~550℃ 内, 由图 2 可以看出, 3 条曲线明显分离。纳米  $\text{TiO}_2$  的质量在失重的第 2 阶段略有损失, 到 700℃ 时损失量约为 3.3%。PDA- $\text{TiO}_2$  在 250℃ 后发生显著的质量损失, 这是由于包覆在纳米  $\text{TiO}_2$  表面的聚多巴胺在此温度范围内发生大规模分解所致, 到 700℃ 时损失量约为 12.8%, 并且趋于平缓, 可以认为聚多巴胺此时已经完全分解, 氧化成为气体。PDA- $\text{TiO}_2$ @NFC 的质量损失明显高于 PDA- $\text{TiO}_2$ , 不仅聚多巴胺在此温度范围内发生大规模的分解, NFC 也发生剧烈的热分解, 导致质量损失严重, 到 700℃ 时损失量约为 33.8%。取修饰前后质量损失百分数的差, 可得包覆在纳米  $\text{TiO}_2$  表面的聚多巴胺含量 (质量分数) 约为 9.5%, 同样可得包覆在 PDA- $\text{TiO}_2$  表面的 NFC 含量约为 21%。TGA 的测试结果表明, 聚多巴胺对纳米颗粒表面具有良好的修饰作用, 且以聚多巴胺作为二级反应平台黏附 NFC 的效果明显, 可以在后续纳米改性绝缘纸制备时有效减少团聚现象。

### 2.2 表面微观结构

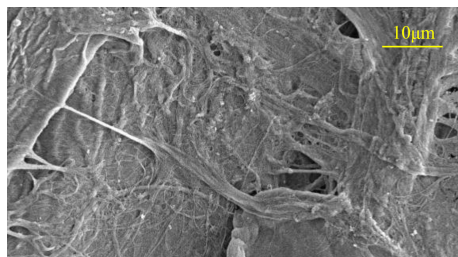
图 3 为多元共混填料浓度为 0.5% 以及 2% 时改性绝缘纸的扫描电镜图 (SEM)。由图 3(a) 可知, 当多元共混填料浓度为 0.5% 时, 多元共混填料在绝缘纸中的分散情况较为理想, 绝大部分沉积于绝缘纸的空隙中或与纤维素交错叠加, 多元共混填料分散均匀; 从图 3(b) 可以看出, 多元共混填料浓度为 2% 时, 出现团聚现象。

多元共混填料的团聚会影响改性绝缘纸的各项性能, 但纳米团聚体仍然具有界面效应, 当界面

效应明显时,有利于聚合物的理化特性提升<sup>[10]</sup>。最终,团聚作用和界面效应决定了改性绝缘纸的整体性能。由于添加的多元共混填料浓度过高会发生团聚,导致三明治结构改性绝缘纸的各项性能劣化,包括抗张强度、电气强度、体积电导率以及空间电荷注入等情况。因此,绝缘纸中添加多元共混填料的浓度及其在绝缘纸中的分散情况决定了改性绝缘纸的性能。



(a)多元共混填料浓度为0.5%



(b)多元共混填料浓度为2%

图3 不同多元共混填料浓度改性绝缘纸的SEM

Fig.3 SEM of modified insulating paper with different concentration of multiple mixed filler

进一步测量不同多元共混填料浓度油浸绝缘纸的紧度和吸油率,结果如图4所示,吸油率和紧度的测试根据GB/T 19264.2—2013进行,以浸油前后绝缘纸的质量差与浸油前绝缘纸质量的比值百分数 $\omega$ 表示吸油率,如式(1)所示。

$$\omega = \frac{m_2 - m_1}{m_1} \times 100\% \quad (1)$$

式(1)中: $m_1$ 表示浸油前绝缘纸的质量; $m_2$ 表示充分浸油后,用吸油纸吸去绝缘纸表面多余的变压器油之后油浸纸的质量。

一般来讲,普通绝缘纸的吸油率与厚度有关,随着厚度的增加,吸油率降低,紧度基本不变<sup>[18]</sup>。H SEHAQUI等<sup>[19]</sup>提出添加到绝缘纸中的NFC可以在纤维网络的现有孔隙中形成多孔膜,而绝缘纸的多孔结构可以采用孔隙率来描述。HUANG X等<sup>[15]</sup>研究表明改性绝缘纸的孔隙率随着NFC的增加而增加,孔隙率的增加有助于提高吸油率。由图4可知,BY的吸油率为17.74%,紧度为1.01 g/cm<sup>3</sup>。而改性绝缘纸的吸油率明显升高,当多元共混填料浓度为

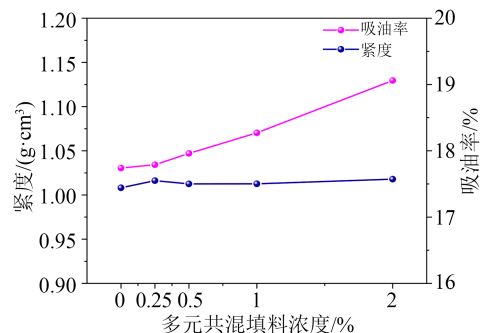


图4 不同多元共混填料浓度改性绝缘纸的紧度、吸油率  
Fig.4 Tightness and oil absorption rate of insulating paper modified by different concentration of multiple mixed filler

2%时,吸油率达到最大值19.06%,这是由于多元共混填料的加入增加了绝缘纸的孔隙率,且三明治结构疏松的中间层可以提高吸油率。另外,改性绝缘纸的紧度相对BY来讲变化小,紧度范围为1.01~1.02 g/cm<sup>3</sup>,表明纳米改性不会显著影响绝缘纸的整体致密性。

### 2.3 抗张强度

抗张强度可以表征绝缘纸力学性能和耐热性能的好坏,抗张强度越大,性能越好<sup>[20-21]</sup>。图5为多元共混填料浓度对绝缘纸抗张强度的影响。从图5可以看出,BY的抗张强度约为93.68 MPa,不同多元共混填料浓度改性绝缘纸的抗张强度均明显高于BY。以浓度为0.5%的多元共混填料为分界点,当浓度为0.25%、0.5%时,改性绝缘纸的抗张强度相对于BY有明显的上升趋势,当多元共混填料浓度为0.5%时,抗张强度达到最大值110.44 MPa,相对于BY提升了约17.90%;当浓度超过0.5%时,抗张强度开始降低然后趋于平缓,但仍明显高于BY,浓度为2%时的抗张强度相对于BY提升了约13.67%。

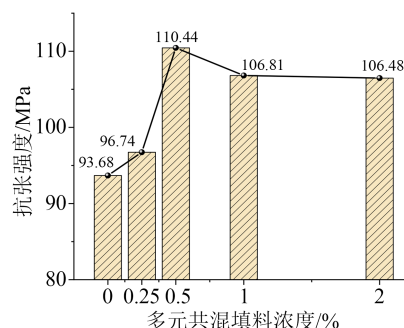


图5 不同多元共混填料浓度改性绝缘纸的抗张强度

Fig.5 The tensile strength of insulating paper modified by different concentration of multiple mixed filler

多元共混填料的加入能提升三明治结构改性绝缘纸的力学性能,减缓体系中纤维素链运动,增大分子间的相互作用,提高相容性<sup>[22]</sup>。纤维素绝缘

纸中的纤维素之间有空隙存在,在造纸的抄造、热压过程中,纳米填料总是倾向于交织、沉积到绝缘纸的纤维空隙中<sup>[14-15]</sup>。试验中利用盐酸多巴胺表面修饰纳米 TiO<sub>2</sub>后,在其表面形成聚多巴胺涂层,聚多巴胺涂层具有良好的黏附性,可以附着在几乎所有材料的表面,以聚多巴胺涂层为二级反应平台,将 NFC 黏附在无机纳米粒子 TiO<sub>2</sub>表面,使得 PDA-TiO<sub>2</sub>外部包覆的 NFC 能够成为空隙处纤维与纤维之间连接的桥梁。同时,多元共混填料表面有丰富的羟基,有利于 NFC 与针叶木纤维之间形成氢键,使得纤维之间的相对结合面积增大。纸张的抗张强度是由单根纤维的强度和纤维之间结合的强度决定的<sup>[23]</sup>。当多元共混填料分散理想时,由于针叶木纤维总数不变,纤维间结合面积增大,纤维间应力传递得到改善,对于给定的施加负载,纤维能够承受的外力增大,从而提高了三明治结构改性绝缘纸的抗张强度。

由图 3(a)可知,多元共混填料浓度为 0.5% 时的分散性较为理想,此时改性绝缘纸的抗张强度最大。由图 3(b)可以看到,浓度增加,多元共混填料分散性发生变化,部分发生团聚,推断是由于多元共混填料的分散情况影响了纤维之间的接触,导致抗张强度降低。

#### 2.4 直流体积电导率

直流体积电导率是评价绝缘性能的另一个重要指标,通过电导电流的测试,选取电导电流达到稳定时的数值来计算油浸绝缘纸的直流体积电导率,试验结果如图 6 所示。从图 6 可以看出, BY 的直流体积电导率为  $7.38 \times 10^{-15}$  S/m,随着多元共混填料浓度的增加,直流体积电导率呈现先升高后降低的趋势。当多元共混填料浓度为 0.5% 时,直流体积电导率达到最大值  $8.80 \times 10^{-15}$  S/m。由图 6 还可知,无论是 BY 还是不同多元共混填料浓度的改性绝缘

纸,其电导率都在  $10^{-15}$  S/m 数量级,说明多元共混填料添加到纤维素绝缘纸中并不会严重影响绝缘纸的直流体积电导率。由文献[24]可知,聚合物中添加无机纳米粒子后,通常其电阻率会降低。由测试结果可知,在多元共混填料分散均匀时,直流体积电导率最高。这是因为在 BY 内部,相对浅的陷阱在载流子输运中起辅助传导的作用,而空气孔隙尺寸较大,导致相邻晶体区域之间的势垒高且宽,对载流子有阻碍作用,使载流子无法通过<sup>[25]</sup>。M TAKAHASHI 等<sup>[26]</sup>探究了分子内和分子间氢键方向上的各向异性电导率,发现沿纤维方向的电导率约为垂直方向的 10 倍。当添加多元共混填料于疏松多孔的绝缘纸中时,多元共混填料主要存在于纤维素基体的自由体积中。NFC 与纤维素的相容性使纤维之间的联结相对紧密,导致不同浓度多元共混填料改性绝缘纸的紧度均稍稍大于 BY。同时,由于绝缘纸中的离子倾向于沿着纤维移动,使得载流子更容易实现在不同纤维之间的迁移。当多元共混填料分散均匀时,三明治结构绝缘纸中的离子传输更容易。因此,当多元共混填料浓度为 0.5% 时,改性绝缘纸具有较高的直流体积电导率,而电阻率较低;之后由于多元共混填料浓度增加,导致其分散不均,使改性绝缘纸的直流体积电导率逐渐降低,电阻率升高。

#### 2.5 电气强度

油纸绝缘组合时,油填充了纸中薄弱点的空气间隙,纸在油中起到屏障作用,使总体的耐电强度提高。图 7 为 BY 和不同多元共混填料浓度改性油浸绝缘纸的交、直流击穿特性。由于每种绝缘纸进行了 15 次有效击穿,为减小数据样本偏少对参数估计的影响, Weibull 分析过程中采用了 IEC 62539-2007 推荐的 White 方法,将总计  $n$  次的电气强度从小到大排序,则第  $i$  次击穿场强对应的累积概率值如式(2)所示。

$$F(i,n) = \frac{i - 0.44}{n + 0.25} \times 100\% \quad (2)$$

由图 7 可知,无论是交流击穿特性还是直流击穿特性,不同多元共混填料浓度改性绝缘纸的击穿特性都优于 BY。

图 7 给出了电气强度 Weibull 分布以及其尺度参数,尺度参数对应于击穿概率为 63.2% 的场强值。从图 7 可以看出,电气强度随着多元共混填料浓度的增加先增大后减小。对于 BY,其交流击穿特性的尺度参数为 44.78 kV/mm,直流击穿特性的尺度参数为 209.66 kV/mm。对于不同多元共混填料浓

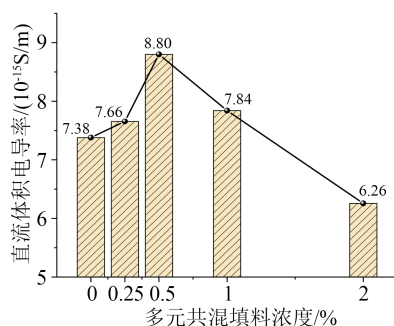


图 6 不同多元共混填料浓度改性绝缘纸的直流体积电导率

Fig.6 DC volume conductivity of insulating paper modified by different concentration of multiple mixed filler

度改性绝缘纸,在多元共混填料浓度为0.5%时,其交、直流击穿特性的尺度参数均达到最大,交流击穿特性的尺度参数为52.56 kV/mm,直流击穿特性的尺度参数为246.25 kV/mm。相对于BY,交流击穿场强提升了17.37%,直流击穿场强提升了17.45%。

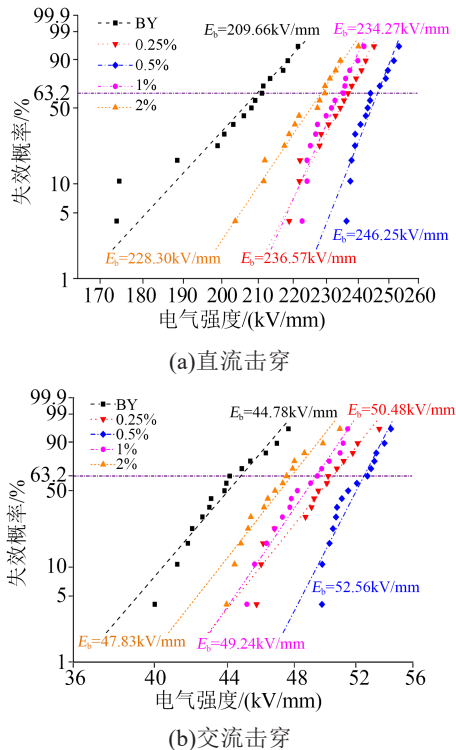


图7 BY和不同多元共混填料浓度改性油浸绝缘纸的电气强度

Fig.7 Electric strength of BY and oil-immersed insulating paper modified by different concentration of multiple mixed filler

电气强度的分布情况用形状参数( $\beta$ )表征,一般 $\beta$ 值越大,电气强度的分布越窄,材料的可靠性越好。表1为BY和不同多元共混填料浓度改性油浸绝缘纸的形状参数。由表1可知,施加直流电压时,BY的形状参数( $\beta=24.36$ )和多元共混填料浓度为2%的形状参数( $\beta=27.59$ )相似,明显低于多元共混填料浓度为0.5%( $\beta=52.40$ )和浓度为1%( $\beta=41.93$ )的形状参数,表明当多元共混填料浓度为0.5%时,改性绝缘纸的可靠性较好。

对于绝缘纸这类固体绝缘材料的短时击穿,主要理论包括电击穿、热击穿、电-机械击穿等。无论哪种击穿,介质中气隙或低密度区的形成被认为是击穿的起始,在这些区域,电子自由行程呈显著增加,电子在外电场作用下积累的能量能够使分子链电离,形成电子崩<sup>[24]</sup>。适当条件下,电子崩进一步发展,最终引起电介质材料击穿。而绝缘纸作为空气与纤维的复合材料,内部含有大量孔隙,这些孔隙

表1 BY和不同多元共混填料浓度改性油浸绝缘纸的形状参数

Tab.1 Shape parameters of BY and oil-immersed insulating paper modified by different concentration of multiple mixed filler

油浸纸试样	形状参数	
	直流电压	交流电压
BY	24.36	22.14
改性绝缘纸	0.25%	23.84
	0.50%	36.74
	1.00%	27.96
	2.00%	24.19

对电场造成畸变,导致绝缘纸的击穿电压降低。添加多元共混填料使原始空隙中填充纳米填料,多元共混填料占据了大孔隙的一部分,减小了原始孔隙的内部尺寸,新形成的空气空隙击穿时需要更高的外加电场<sup>[15]</sup>,从而改善了内部放电特性。同时,添加多元共混填料后,多元共混填料与天然纤维素之间形成了较强的相互作用,在电场作用下,改性绝缘纸中的电子被多元共混填料所吸引,使电树枝更倾向于向多元共混填料附近发展。当多元共混填料浓度增加并在绝缘纸中分布广泛、均匀时,对电子运动的束缚作用增强,导致绝缘纸的电气强度升高。

另外,多元共混填料引入了大量的界面区域,不仅有纳米颗粒与基体的界面,还有相邻层之间的界面。多元共混填料浓度较低时,填料分布均匀,界面体积明显增大,受到界面的影响,更多的陷阱被引入体系。当多元共混填料在绝缘纸中的浓度为0.5%时,一方面,多元共混填料与绝缘纸的接触面积变大,均匀分散于纤维素网络中的多元共混填料使电树枝分枝增多,消耗树枝发展的能量;另一方面,电子与多元共混填料之间的碰撞,使电子的自由行程减小,在电场中积聚能量变得困难,击穿难以发展。当多元共混填料在绝缘纸中的浓度超过0.5%时,过多的多元共混填料在纤维素网络中易发生团聚,形成大尺寸的团聚体,其比表面积、表面能以及界面效应降低,破坏了绝缘纸的结构,减小了NFC与天然纤维素之间的接触面积,增加了改性绝缘纸的损耗,导致三明治结构改性绝缘纸的形状参数变小,电气强度降低。

进一步对比了实验室制备所得BY和商业绝缘纸的关键性能,绝缘纸试样的平均厚度为400  $\mu\text{m}$ ,结果显示,BY的紧度、吸油率、抗张强度均符合QB/T 2688—2005《绝缘纸板》的要求。对于油浸绝缘纸的击穿特性如表2所示,其中商业绝缘纸的交流、直流击穿数据均来自实验室测量。由表2可知,与商

业绝缘纸相比,未改性绝缘纸BY的交流击穿提升了1.08%,直流击穿提升了18.65%,性能更加优越。

表2 不同绝缘纸在油中的击穿特性

Tab.2 The breakdown properties of different insulating paper in oil

试样	尺度参数/(kV/mm)	
	交流击穿	直流击穿
商业绝缘纸	44.30	176.70
未改性绝缘纸	44.78	209.66
提升率/%	1.08	18.65

由于改性纸与绝缘油的相容性可视作评判绝缘纸改性效果的重要因素之一,还测试了变压器油浸渍BY和不同多元共混填料浓度改性绝缘纸后绝缘油的介质损耗因数( $\tan\delta$ ),结果如表3所示。由表3可以看出,未改性的油纸组合,其绝缘油的 $\tan\delta$ 为0.249%;随着多元共混填料浓度的增加,绝缘油的 $\tan\delta$ 呈现先降低后升高的趋势,表明掺杂的多元共混填料过多,会导致改性绝缘纸和绝缘油的相容性变差,引起绝缘油的 $\tan\delta$ 偏大。当多元共混填料浓度为0.5%时,其 $\tan\delta$ 最小,表明此时改性绝缘纸与绝缘油的相容性良好。

表3 不同油纸组合绝缘油的介质损耗因数

Tab.3 Dielectric loss factor of insulating oil under different oil-paper combinations

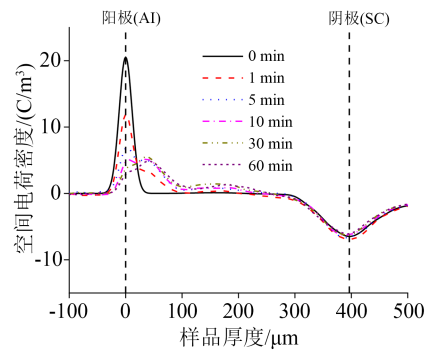
试样	介质损耗因数/%
BY	0.249
0.25%	0.225
0.50%	0.197
改性绝缘纸	0.393
2.00%	0.531

## 2.6 空间电荷

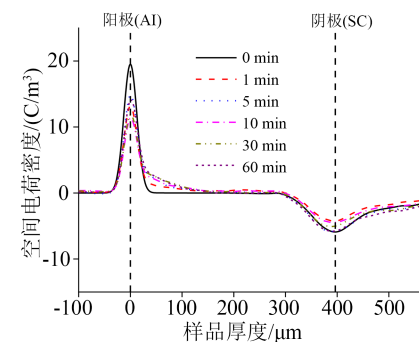
绝缘纸的主要成分是纤维素,在绝缘纸的制备过程中会产生许多缺陷,同时也会掺杂部分杂质,从而存在一些陷阱,在电场的作用下电荷进入陷阱被束缚成为空间电荷<sup>[27]</sup>。空间电荷的注入、运输、积聚和耗散等过程会直接导致局部电场分布的畸变,影响局部电场,引起绝缘材料的击穿破坏、加速老化<sup>[28]</sup>。因此,抑制空间电荷的注入对绝缘材料具有重要意义。

图8为BY和多元共混填料浓度为0.5%的改性绝缘纸试样在外施20 kV/mm的直流电场作用下,不同时刻的空间电荷分布曲线图,其中极化时间为60 min。图8中左右两条虚线分别代表阳极和阴极,中间即为绝缘纸介质内部(浸油处理后绝缘纸厚度约为0.4 mm)。在施压过程中,两种绝缘纸都出现了空间电荷的注入,且电荷极性相同,但两者

的注入程度不同,空间电荷积累量也明显不同。



(a)BY



(b)多元共混填料浓度为0.5%的油浸纸

图8 BY与改性油浸纸的空间电荷分布特性

Fig.8 Space charge distribution characteristics of BY and modified oil-immersed paper

从图8(a)可以看出,20 kV/mm直流电场施加在油纸介质两端时,BY对应的阳极、阴极处的初始电荷密度分别为 $20.5 \text{ C/m}^3$ 和 $-6.6 \text{ C/m}^3$ ,随着加压时间的增加,电极处电荷密度显著减小,阳极、阴极处发生了明显的同极性空间电荷注入,电荷呈现向绝缘纸内部迁移的趋势,并在邻近阳极附近的绝缘纸内部积聚,与多元共混填料浓度为0.5%的改性绝缘纸相比,空间电荷积累严重。由图8(b)可以看出,含多元共混填料浓度为0.5%的油浸纸在加压初始时刻,阳极、阴极处的初始电荷密度分别为 $19.4 \text{ C/m}^3$ 和 $-6.0 \text{ C/m}^3$ ,随着加压时间的增加,阳极、阴极处的电荷密度稍微下降,说明多元共混填料的加入减少了绝缘纸中空间电荷的积累。对比图8(a)、8(b)可知,多元共混填料浓度为0.5%时,三明治结构改性绝缘纸的空间电荷注入现象得到抑制,极化结束时空间电荷分布稳定。

纳米粒子可以在一定程度上抑制材料内部空间电荷的积聚,但纳米粒子分布的随机性、不确定性及纳米粒子的团聚会使材料的电性能降低<sup>[29-31]</sup>。研究表明,由纳米 $\text{TiO}_2$ 改性变压器油浸渍而成的油浸纸板有较低的陷阱能级,提升了表面电荷的迁移速率,使油浸纸板表面电荷消散得更快,且三明治结构中NFC的加入可以有效减少油浸绝缘纸中的

空间电荷积累<sup>[15]</sup>。本文通过三层热压制备的三明治结构改性绝缘纸,其存在一定的界面作用区,界面结构连续且易积累大量电荷,能阻碍电荷进一步向样品内部转移。同时多元共混填料可以通过这些界面移动,使载流子迁移率增加,从而减少空间电荷积累,抑制空间电荷向绝缘纸内部注入,减小了内部场强畸变。

### 3 结论

以PDA作为二级反应平台,在纳米TiO<sub>2</sub>的表面引入纳米原纤化纤维素形成多元共混填料(PDA-TiO<sub>2</sub>@NFC),然后以现有天然微米级纤维素绝缘纸作为基本相,采用三明治结构的层叠设计方法将多元共混填料作为增强相,分散穿插填充于天然纤维素的骨架网络中,综合三明治结构的层叠设计以及多元共混填料的优点,制备了不同浓度多元共混填料改性的三明治结构绝缘纸,得到以下结论:

(1)通过在三明治结构绝缘纸的上、下表面两层中加入多元共混填料,制备了不同多元共混填料浓度的改性绝缘纸。当填料浓度为0.5%时,改性绝缘纸的抗张强度可达到110.44 MPa,相对于未改性绝缘纸提升了17.90%;直流电气强度为246.25 kV/mm,交流电气强度可达52.56 kV/mm,与未改性绝缘纸相比,交、直流电气强度均提升了17%以上。

(2)添加多元共混填料对油浸绝缘纸的直流空间电荷特性具有显著影响。当多元共混填料浓度为0.5%时,油浸改性纸在20 kV/mm电场作用下,具有优异的空间电荷抑制效果。

### 参考文献:

- 胡婷,柳欢欢,周竹君,等. 纳米SiO<sub>2</sub>复合改性绝缘纸的制备[J]. 绝缘材料,2017,50(6):22-26.
- 刘睿,张宗喜,聂鸿宇,等. 矿物油与植物油对绝缘纸热老化特性的影响研究[J]. 绝缘材料,2020,53(6):65-69.
- 马军,周月梅,朱正国,等. 高耐热等级绝缘纸的制备及短时热老化性能快速评价研究[J]. 绝缘材料,2017,50(3):43-48.
- 陈鑫. 纳米粒子类型和微观特性对变压器油纸绝缘的改性研究[D]. 北京:华北电力大学,2017.
- 彭能,周游,隋三义,等. 纳米改性技术在变压器油纸介质上应用的研究现状与未来展望[J]. 绝缘材料,2019,52(11):17-24.
- 周游. 雷电冲击电压下纳米粒子改变变压器油纸绝缘特性的机理[D]. 北京:华北电力大学,2015.
- 刘君,周利军,吴广宁. 纳米改性变压器油-纸复合绝缘频率响应特性[J]. 中国电机工程学报,2011,31(28):144-153.
- 韦国,刘继午,彭佳,等. 纳米改性变压器油的击穿及油纸复合绝缘频率响应特性[J]. 高电压技术,2013,39(12):3082-3087.
- 廖瑞金,吕程,吴伟强,等. 纳米TiO<sub>2</sub>改性绝缘纸的绝缘性能[J]. 高电压技术,2014,40(7):1932-1939.
- 廖瑞金,项敏,袁媛,等. 纳米Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>掺杂对绝缘纸的空间电荷及陷阱能级分布特征的影响[J]. 高电压技术,2019,45(3):681-690.
- 莫洋,杨丽君,鄢水强,等. 掺杂纳米Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>对纤维绝缘纸电寿命的影响及机理[J]. 电工技术学报,2018,33(19):4618-4626.
- 池明赫,陶可鹏,陈庆国,等. 纳米蒙脱土改性绝缘纸板的介电特性[J]. 高电压技术,2017,43(9):2842-2848.
- 廖瑞金,刘团,杨丽君,等. 纳米改性纤维素绝缘纸在直流场中的空间电荷分布特性[J]. 高电压技术,2015,41(9):3006-3013.
- HUANG J W, ZHOU Y X, DONG L Y, et al. Enhancement of mechanical and electrical performances of insulating presspaper by introduction of nanocellulose[J]. Composites Science and Technology,2017,138:40-48.
- HUANG X, ZHOU Y X, ZHANG L, et al. Construction of nanocellulose sandwich-structured insulating paper and its enhancement for mechanical and electrical properties[J]. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation,2021,28(4):1127-1135.
- 孔晓晓,杜伯学,姜金鹏,等. 纳米纤维素掺杂改善油浸纸介电性能的研究[J]. 高电压技术,2022,48(5):2020-2027.
- 祁一信,周竹君,吴义华,等. 改性绝缘纸的制备及其短期耐热性研究[J]. 绝缘材料,2015,48(9):25-28,33.
- 周远翔,黄建文,沙彦超,等. 绝缘纸厚度对油纸绝缘电气特性的影响[J]. 高电压技术,2015,41(9):3014-3020.
- SEHAQUI H, ALLAISM, ZHOU Q, et al. Wood cellulose bio-composites with fibrous structures at micro- and nanoscale[J]. Composites Science and Technology,2011,71(3):382-387.
- 全国绝缘材料标准化技术委员会. 确定电气绝缘材料耐热性的导则 第2部分:试验判断标准的选择:GB/T 11026.2—2012[S]. 北京:中国标准出版社,2012.
- 全国造纸工业标准化技术委员会. 纸和纸板抗张强度的测定:GB/T 12914—2008[S]. 北京:中国标准出版社,2009.
- 杨路,庞锴,王栋,等. 纳米SiO<sub>2</sub>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.
- HUBBE M A. Prospects for maintaining strength of paper and paperboard products while using less forest resources: A review [J]. Bioresources,2014,9(1):1634-1763.
- NELSON J K. Dielectric polymer nanocomposites[M]. New York: Springer US,2010.
- CHEN Q G, LIU H Q, CHI M H, et al. Experimental study on influence of trap parameters on dielectric characteristics of nanomodified insulation pressboard[J]. Materials,2017,10(1):90.
- TAKAHASHI M, TAKENAKA H. DC electrical conductivity of cellulose[J]. Polymer Journal,1983,15(9):625-629.
- 周远翔,戴超,黄猛,等. 电老化过程中直流电场对油纸绝缘空间电荷特性的影响[J]. 高电压技术,2016,42(12):3861-3867.
- 周远翔,黄猛,陈维江,等. 直流电场下油纸绝缘介质界面处的空间电荷特性[J]. 高电压技术,2011,37(10):2417-2423.
- 陶可鹏. 纳米改性绝缘纸板空间电荷特性研究[D]. 哈尔滨:哈尔滨理工大学,2018.
- 王思蛟,查俊伟,王颖,等. 三明治结构氧化铝/低密度聚乙烯纳米复合材料的电性能研究[J]. 绝缘材料,2016,49(11):21-25.
- 李俊明,虞鑫海,罗道明. 导热填料在绝缘高分子材料中的应用[J]. 绝缘材料,2013,46(2):25-37.

收稿日期:2022-03-08 修回日期:2022-04-25

作者简介:周远翔(1966-),男(汉族),福建莆田人,教授,主要从事高电压与绝缘技术的教学与科研工作。