

硅烷偶联剂种类对纳米TiO₂/间位芳纶复合绝缘纸电气性能的影响

律方成¹, 朱玫盈¹, 阮浩鸥¹, 路修权¹, 宋景莹¹, 常小斌², 谢庆¹

(1. 华北电力大学 新能源电力系统国家重点实验室, 北京 102206;

2. 赣州龙邦材料科技有限公司, 江西 赣州 341000)

摘要: 为了进一步提高间位芳纶纸的绝缘性能, 分别采用KH550、KH560、KH580、KH151硅烷偶联剂对纳米TiO₂进行处理, 制得了纳米TiO₂/间位芳纶复合绝缘纸。主要研究了偶联剂种类对复合绝缘纸电气性能的影响, 包括电气强度、体积电导率、电荷陷阱特性等, 此外还探究了复合绝缘纸热学和力学性能的变化。对不同硅烷偶联剂接枝的TiO₂/间位芳纶界面进行了分子动力学模拟, 从界面结合能和均方位移参数方面阐述了硅烷偶联剂对填料-基体界面的改善作用。结果表明: 以电气绝缘性能为最主要的指标, 硅烷偶联剂对复合绝缘纸改性效果从高到低依次为KH550、KH151、KH560、KH580; 合适种类的硅烷偶联剂可有效改善纳米填料在基体中的分散性, 提高复合绝缘纸的击穿电压和体积电阻率, 并对芳纶纤维的耐温性和机械强度有一定的增强作用。

关键词: 间位芳纶; 纳米TiO₂; 硅烷偶联剂; 绝缘性能

中图分类号: TM215 DOI:10.16790/j.cnki.1009-9239.im.2023.06.002

Effect of silane coupling agent types on electrical properties of nano-TiO₂/PMIA composite insulating paper

LÜ Fangcheng¹, ZHU Meiyang¹, RUAN Haoou¹, LU Xiuquan¹,
SONG Jingxuan¹, CHANG Xiaobin², XIE Qing¹

(1. State Key Laboratory of Alternate Electrical Power System with Renewable Energy Sources,
North China Electric Power University, Beijing 102206, China;

2. Ganzhou Longpont Material Technology Co., Ltd., Ganzhou 341000, China)

Abstract: In order to further improve the insulation performance of meta-aramid paper, we modified nano-TiO₂ by four kinds of silane coupling agents KH550, KH560, KH580, and KH151, respectively, and then prepared modified nano-TiO₂/PMIA composite paper. The influence of coupling agent types on the electrical properties of composite paper, including electrical strength, bulk conductivity and charge-trap characteristics were mainly studied. In addition, the changes in thermal and mechanical properties of different paper were also concerned. based on the molecular dynamic method, the TiO₂-PMIA interface grafted with different silane coupling agents was simulated, and the improvement effect of silane coupling agents on the filler-matrix interface was expounded. The results show that with the electrical insulation performance as the main concern index, the modification effect is ranked as KH550, KH151, KH560, KH580 from the optimal order. The suitable type of silane coupling agent can effectively improve the dispersion of nano-fillers in the matrix, enhance the breakdown voltage and volume resistivity of composite materials, and maintain the temperature resistance and mechanical strength of PMIA fibers.

Key words: meta-aramid fiber; nano-TiO₂; silane coupling agent; insulation performance

0 引言

间位芳纶^[1] (poly-*m*-phenyleneisophthalamide, PMIA) 具有优异的电绝缘性能和化学稳定性, 应用前景广阔。在电工绝缘领域, 间位芳纶纸常用于牵引电机、变压器等电气设备。

纳米改性是提高聚合物材料综合性能的有效方法。金红石相纳米TiO₂是一种兼具热稳定性和

优异电学性能的半导体材料^[2-3], 通过对合理调控TiO₂的参数进行合理调控, 可以提高聚合物基体的绝缘、耐热、耐老化特性, 其改性效果在环氧树脂^[4-8]、聚乙烯^[9-11]和纤维素材料^[12-16]中得到了验证。廖瑞金等^[14]讨论了纳米TiO₂的质量分数对纤维素纸板工频电气强度和介电性能的影响, 结果表明, 当TiO₂的质量分数为3%时, 其与纤维素之间的接触

界面具有较强的电子捕获能力,可提高纤维素纸板的击穿电压。李亚莎等^[15]通过分子动力学模拟研究了在有水环境下纳米SiO₂掺杂对间位芳纶纸均方位移、弹性模量、玻璃化转变温度等性能的影响。何恩广^[16]通过实验验证了纳米TiO₂层具有电场均匀化效应,能在绝缘表面形成电子屏障,捕获电荷。JIA Y^[17]等用十二烷基苯磺酸钠改性的TiO₂提高了环氧树脂的介电常数,所得复合材料的导热性能也有所提高。

然而,纳米填料小尺寸带来的高表面能容易引发团聚,使其在基体中的分散性变差,进而削弱改性效果。廖瑞金等^[18]研究表明,当纳米SiO₂含量较高时易形成微米级杂质,影响芳纶纸的空间电荷密度,从而限制电气性能的提升。硅烷偶联剂接枝是一种有效的填料表面处理,降低填料表面能,将有机相和无机相“偶联”起来。SONG R G^[19]等通过实验表明经KH560修饰能有效提高纳米颗粒的疏水性。查俊伟^[20]对比了KH550和KH570修饰的TiO₂对聚酰亚胺材料耐电晕特性和耐老化特性的提升效果,结果表明,KH550是制备聚酰亚胺/无机材料的最佳偶联剂。LIU L等^[21]发现用硅烷偶联剂改性的TiO₂比未改性TiO₂能进一步提升聚偏氟乙烯的膜通量。因此,采用硅烷偶联剂对纳米TiO₂填料进行处理,并对硅烷偶联剂种类进行甄选,是实现间位芳纶复合纸张性能提升的关键。

针对芳纶材料而言,改性研究多集中于硅烷偶联剂直接对芳纶纤维进行接枝^[22-24]以及利用分子动力学方法分析改性接枝的纳米颗粒对芳纶绝缘纸性能的影响^[25-26],实验数据相对较少。例如,廖瑞金等^[27]研究了间位芳纶短切纤维和浆粕的配比对芳纶纸介电性能的影响。受纳米填料独特的尺寸限制,无机颗粒和芳纶基体之间形成的界面区对于复合材料性能至关重要,TiO₂在芳纶纤维中的分散情况会影响纸张的界面结合能力以及空间电场的畸变程度,进而将影响电导率、电气强度等绝缘性能,因此硅烷偶联剂的有机基团对TiO₂分散性和界面特性的影响应作为改性时首要考虑的因素。此外,即使相同的硅烷偶联剂在不同基材中的改性效果也有优劣,目前仍缺乏以芳纶为基材的硅烷偶联剂种类筛选相关的研究工作。

基于上述研究,本研究筛选4种适用于不饱和树脂的硅烷偶联剂,分别为乙烯基类(KH151)、环氧基类(KH560)、氨基类(KH550)和巯基类(KH580),对TiO₂填料进行处理,制备改性TiO₂/间位芳纶复合

绝缘纸。然后对粉末功能化效果与复合绝缘纸的结构、性能进行测试表征,并从分子动力学模拟的角度阐述偶联剂的界面改善机制,以期获得纳米TiO₂掺杂的最佳微添加量和改性配方,为实现芳纶纸性的再提升奠定基础。

1 实验

1.1 主要原材料

间位芳纶沉析纤维与短切纤维,赣州龙邦材料科技有限公司;纳米TiO₂(粒径为5 nm,金红石相),河北凡觉焊接材料有限公司;95%乙醇溶液,山东卓健医疗科技股份有限公司;NaOH、HCL标准滴定溶液(0.1 mol/L),广州和为医药科技有限公司;硅烷偶联剂KH550、KH560、KH580、KH151,南京创世化工助剂有限公司;去离子水,自制。

1.2 粉末功能化

称取4 g原始TiO₂置于装有200 mL无水乙醇的烧杯中,搅拌均匀后以1 200 r/min的速度在剪切机下乳化剪切20 min,调节pH至9,在烧杯中6 000 r/min隔水超声分散30 min,得到TiO₂悬浊液;另取90 mL去离子水、10 mL无水乙醇和质量分数为4%的KH560混合,在60℃下反应30 min后加入上述TiO₂悬浊液;然后将混合溶液于80℃下磁力搅拌3 h,用去离子水多次洗涤、抽滤,最后在120℃真空环境下烘焙2 h,得到经KH560改性后的TiO₂,记为KH560@TiO₂。基于相同的方法采用其他硅烷偶联剂对TiO₂进行改性,得到的样品分别记为KH550@TiO₂、KH580@TiO₂、KH151@TiO₂。

硅烷偶联剂的通用分子式为RSi(OMe)₃, Si(OMe)₃基团初步水解生成硅醇,少部分硅烷偶联剂分子之间自聚合,通过Si-O-Si相连,再与TiO₂发生脱水缩合反应,生成Si-O-Ti共价键。按有机基团将硅烷偶联剂分为:乙烯基类(KH151)、环氧基类(KH560)、氨基类(KH550)和巯基类(KH580)。各反应方程式如图1所示。

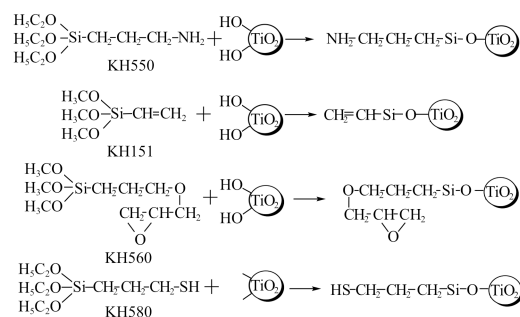


图1 硅烷偶联剂与TiO₂反应过程

Fig.1 The reaction process of silane coupling agent and TiO₂

1.3 芳纶复合绝缘纸的制备

称取2.8 g沉析纤维、1.2 g短切纤维和适量改性TiO₂，倒入2 000 mL去离子水中疏解打浆20 min，然后基于湿法非织造平台抄造厚度为(0.18±0.02) mm、直径为(20±0.02) mm的芳纶复合绝缘纸，最后采用平板硫化机将纸基材料热压成型，热压压力设置为10 MPa，温度设置为270℃，热压时间为30 s。分别记为P-550、P-560、P-580、P-151。

芳纶复合绝缘纸的制备流程如图2所示。

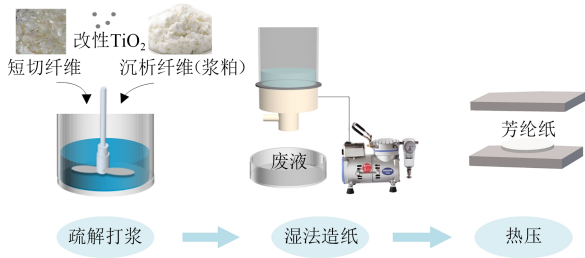


图2 造纸流程图

Fig.2 The papermaking flowchart

1.4 性能表征

1.4.1 微观表征

采用赛默飞世尔科技公司 Nicolet IS5 型傅里叶变换红外光谱 (FTIR) 仪对样品进行红外光谱测试，扫描范围为 450~4 000 cm⁻¹，定性测定样品分子结构特征变化。采用赛默飞世尔科技公司 Thermo SCIENTIFIC ESCALAB 250Xi 型 X 射线光电子能谱仪 (XPS) 测量样品元素组成，并实现价态鉴定。采用英国马尔文仪器有限公司 Zetasizer Nano S90 型纳米粒度电位仪测量粉体的分散程度。采用日本 Hitachi 公司 TG/DTA7200 型热重分析仪对样品进行热失重分析，测试时将样品置于氧化铝坩埚，在 N₂ 气氛中以 20℃/min 升温速率从 40℃ 升温至 800℃，观察样品质量随时间的变化，获取失重比例、失重温度以及分解残留量等相关信息。采用 Quanta FEG 250 型扫描电子显微镜 (SEM)，观察纸样表面的 3D 微观形貌。

1.4.2 力学性能测试

根据 GB/T 22898—2008 将成纸裁成尺寸为 150 mm×10 mm 的矩形，采用汇泰机械有限公司生产的万能拉力试验机进行拉伸测试，拉伸速度设为 20 mm/min，测量 5 次后取计算平均值得到应力-应变拉伸曲线。

1.4.3 击穿性能测试

采用柱-板电极测试样品的直流击穿特性，柱电极通过保护电阻连至高压电源，板电极接地。升压速度维持在 0.2 kV/s，用示波器串连电压探头记

录击穿全过程的电压幅值波动，每个样品重复测试 8 次。采用 Weibull 模型拟合数据。

1.4.4 电导率测试

通过三电极法测试样品的体积电导率，将纸样放入绝缘测试电极箱中，在高压端施加 1 800 V 电压，180 s 后记录皮安表上的数据。每个样品重复测试 10 次，温度保持 25℃。体积电导系数的计算公式为式(1)。

$$\sigma = \frac{L}{\pi r^2} \cdot \frac{I_v}{U} \quad (1)$$

式(1)中：*L*为纸样厚度；*r*为柱电极半径；*I_v*为读取的电流；*U*为施加的电压。

1.4.5 电荷与陷阱计算方法

采用针电极在绝缘纸上方 5 mm 处施加 5 kV 电压，120 s 后将纸样移至静电探头下方 2 mm 处测量表面电位。根据公式(2)~(3)可由电位数据算得陷阱密度(*I_t*)及深度(*E_T*)。

$$I_t = \frac{t\epsilon_0\epsilon_r}{eL} \cdot \frac{dU}{dt} \quad (2)$$

$$E_T = k_B T \ln(vt) \quad (3)$$

式(2)~(3)中：*ε_r*为介电常数；*e*是元电荷；*L*是纸样厚度；*dU/dt*为电位衰减频率；*k_B*是玻尔兹曼常数；*T*为温度，取室温 298.15 K；*v*为电荷逃逸频率；*t*为时间。

2 实验结果

2.1 改性 TiO₂ 表征

2.1.1 FTIR 分析

图3给出了硅烷偶联剂改性前后 TiO₂ 的 FTIR 测试结果。

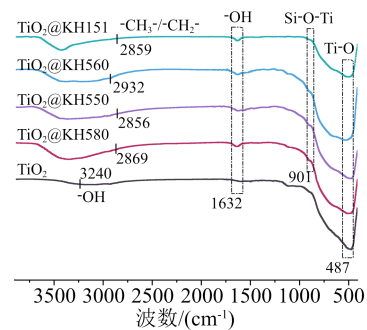


图3 TiO₂改性前后的FTIR谱图

Fig.3 FTIR spectra of TiO₂ before and after modification

从图3可以看出，原始TiO₂在波数为3 240 cm⁻¹和1 632 cm⁻¹附近的吸收峰对应表面羟基(-OH)，487 cm⁻¹处的吸收峰可认为是Ti-O键的特征峰。接枝不同硅烷偶联剂后，羟基峰左移，且强度和宽度有所增大，表明纳米颗粒表面羟基数量增多，这为

后续改性提供了更多的反应活性位点。接枝后,波数为901 cm⁻¹左右的新增峰对应Si-O-Ti共价键,表明4种偶联剂都与TiO₂发生了脱水缩合反应。TiO₂@KH560在2 932 cm⁻¹处的吸收峰对应甲基(-CH₃)基团, TiO₂@KH550、TiO₂@KH580、TiO₂@KH151在2 856、2 869、2 859 cm⁻¹的吸收峰对应亚甲基(-CH₂-)基团中C-H的伸缩振动,因含量较少故特征峰较弱。

2.1.2 XPS分析

图4是TiO₂改性前后的XPS全扫描测试结果。参考结合能对照表可知,35.7、457.7、1 105.3 eV处分别为Ti 3p、Ti 2p特征峰和Ti元素的俄歇电子峰,530.9 eV和984 eV处为O元素的特征峰。C 1s峰的存在是由于扫描时碳粉的标记。在TiO₂@KH550、TiO₂@KH560、TiO₂@KH151的测量谱中,100.3 eV处新增了Si元素的特征峰,而该峰在TiO₂@KH580的扫描图谱中并不明显。另外在接枝处理后,400.7 eV处出现了N 1s峰,198.9 eV处新增了S 2p峰,进一步表明硅烷偶联剂成功连接在TiO₂表面。根据各分峰的面积,计算得到接枝改性前后纳米TiO₂各元素的质量分数,如表1所示。通过Si元素以及各硅烷偶联剂特有元素的质量分数能判断出4种硅烷偶联剂均已经成功接枝在纳米TiO₂表面。

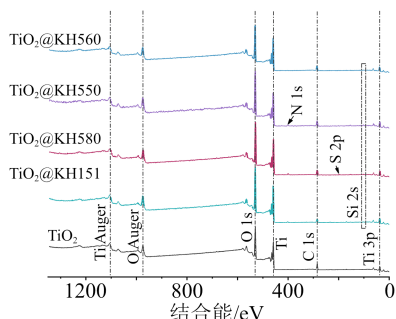


图4 TiO₂改性前后XPS图

Fig.4 XPS test diagram of TiO₂ before and after modification

表1 不同粉末元素含量

Tab.1 Content of different powder elements

粉体	TiO ₂	KH550	KH560	KH580	KH151	
		@TiO ₂	@TiO ₂	@TiO ₂	@TiO ₂	
C	3.11	16.69	20.24	18.92	13.42	
Ti	31.14	25.15	24.90	25.86	27.36	
元素组成	O	65.75	52.05	53.36	52.9	57.76
%	Si	—	3.07	1.49	1.98	1.46
	S	—	—	—	0.34	—
	N	—	3.04	—	—	—

2.1.3 Zeta电位分析

原始TiO₂溶于中性水溶液,其流动电势呈负极性,为-4.4 mV,如图5所示。从图5可以看出,

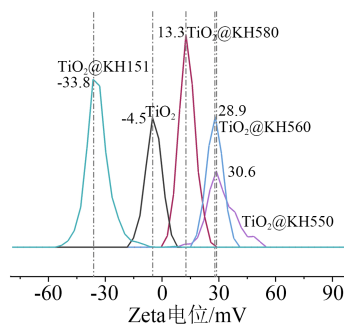


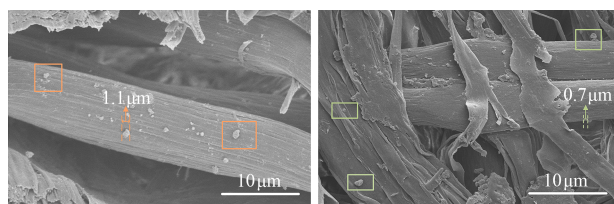
图5 Zeta电位

Fig.5 Zeta potential

TiO₂@KH550、TiO₂@KH560、TiO₂@KH580和TiO₂@KH151在相同环境中的Zeta电位分别是+30.6、+28.9、+13.3、-33.8 mV。KH550、KH560、KH580改性后,TiO₂的Zeta电位变为正值,这是由这3种偶联剂中-CH₃、-NH₂、-SH等基团所致,减弱了纳米颗粒表面羟基之间的相互缩聚作用。同时也可以发现,相对未改性TiO₂,偶联剂改性增大了Zeta电位的幅值,使得相邻粒子间静电斥力增大,粒子之间不易相互粘连,从而使填料在纸浆中的分散性大幅提升。

2.1.4 SEM分析

图6展示了PMIA-TiO₂复合绝缘纸截面的扫描电镜图(左)和P-560纸样的扫描电镜图(右)。



(a)PMIA-TiO₂

(b)P-560

图6 PMIA-TiO₂的截面SEM图和P-560纸样的SEM图

Fig.6 Cross-sectional SEM image of PMIA-TiO₂ and SEM image of P-560 paper sample

从图6可以看出,原始TiO₂聚集密集,芳纶和填料之间的氢键相互作用和库仑力限制了聚合物的链段运动,纳米TiO₂不可避免地在芳纶纤维上团聚,形成了较大直径的沉降体。接枝处理后,TiO₂团聚体的平均粒径显著减小,平均直径减小至0.7 μm左右,减小了36.4%。硅烷偶联剂通过Si-O-Ti共价键连接至TiO₂表面,可以减弱纳米颗粒表面羟基之间的相互缩聚作用,分子链缠绕现象缓解,减小了颗粒尺寸。相比于PMIA-TiO₂,P-560在PMIA中分布也更加均匀。

2.2 热失重分析

干式变压器常运行于高压、高温等恶劣环境下,绝缘纸的寿命很大程度上受短时间内过电压、

过电流产生的热量影响。因此,变压器对绝缘材料的热稳定性要求极高。图7和图8是各纸样的TGA和DTG曲线。

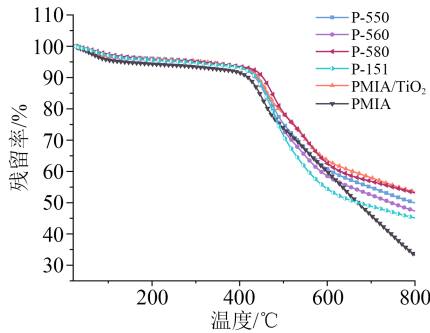


图7 各纸样TGA曲线

Fig.7 TGA curves of the samples

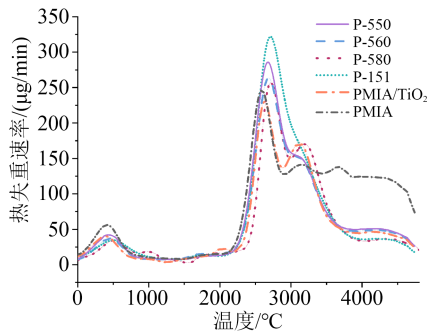


图8 各纸样DTG曲线

Fig.8 DTG curves of the samples

从图7可以看出,纯间位芳纶纸的热分解过程分为3个阶段:第一个阶段,芳纶纸在80℃左右开始失重,主要是由纸张从空气中吸收的水分吸热蒸发而引起的。第二个阶段发生在400~500℃,间位芳纶纸的质量有严重损失,对应DTG曲线上的峰。温度的升高加剧了分子热运动,氧气、水分子进入到芳纶纸内部,与其发生水解反应,C-N、C-O等化学键断裂,释放出CO₂、CO、NO₂等气体。第三个阶段,随着温度的升高,芳纶分子内旋转更加自由,不稳定的链段逐步分解成小分子链,直至800℃时残留率为31.2%。纳米TiO₂的加入使得芳纶纸第二、第三阶段的降解速率减小,尤其在600~800℃显著缓解了芳纶纤维的分解,DTG峰值右移。硅烷偶联剂处理后,各芳纶复合绝缘纸的TGA曲线趋势相同,P-580和P-560的热稳定性均优于纯间位芳纶纸,剩余质量增加。但在500℃左右,P-550和P-151的分解速率快于PMIA,热稳定性较差。

2.3 拉伸性能

纸基材料的机械强度是保证绝缘性能的同时必须要考虑的力学性能指标。拉伸强度被定义为拉伸时材料能承受的最大拉力。杨氏模量(E)可表

征弹性限度内纸条的抗拉程度,杨氏模量的值越大,材料越不容易发生形变,其计算公式为式(4)。

$$E = \sigma/\epsilon \tag{4}$$

式(4)中: σ 是单位面积上受到的力; ϵ 是外力作用下的相对形变。

图9给出了由应力-应变曲线计算出各芳纶复合绝缘纸的杨氏模量和拉伸强度。从图9可以看出,P-550、P-560、P-580、P-151的拉伸强度相比于纯PMIA分别提升了58.6%、6.1%、10.5%、24.0%,杨氏模量分别增加了450.5%、327.9%、232.6%、316.5%。其中,P-550样品的拉伸强度达到108.3 MPa,杨氏模量为4.86 GPa,机械强度显著提高。纸张的机械强度反映了高分子链在微观层面的结构稳定性,与高聚物分子链间氢键的相互作用有关^[26]。本研究中粒径为5 nm的TiO₂填补在短切纤维和浆粕的空隙中,改善了物理结构,其表面含有的大量羟基增强了与芳纶纤维之间的氢键作用。另外,硅烷偶联剂进一步促进了TiO₂和芳纶的界面结合,有助于填料的均匀分散。但相比于P-550和P-151,P-560和P-580在外界应力作用下更容易断裂。

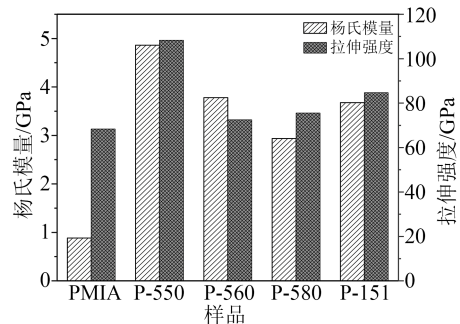


图9 各纸样拉伸性能

Fig.9 Tensile properties of the samples

2.4 绝缘性能

2.4.1 陷阱特性

当纳米填料掺杂量较低时,陷阱机理是影响复合材料界面特性的重要因素^[27-28]。表2和图10是各纸样的深浅陷阱分布特性数据和分布曲线。

从表2可以看出,纯芳纶纤维的浅阱、深阱密度分别为0.94eV和0.99eV。不同硅烷偶联剂改性后的纳米TiO₂的加入改变了绝缘纸的局域态能级和密度,进而对宏观电气性能产生了影响。由于界面区深陷阱捕获载流子并对其进行长期限制作用,导致载流子迁移率降低,电荷注入减少,从而抑制了空间电荷的积聚,缓解了内部电场畸变。而纳米填料的分散程度决定了界面区的陷阱势垒分布^[29-30]。当纳米填料均匀分散时,相邻颗粒间距较大,陷阱能

表2 纸样的陷阱分布特性

Tab.2 Trap distribution characteristics of paper patterns

样品	浅陷阱		深陷阱	
	密度 /eV	深度 /($\times 10^{12} \text{ eV}^{-1} \cdot \text{m}^{-3}$)	密度 /eV	深度 /($\times 10^{12} \text{ eV}^{-1} \cdot \text{m}^{-3}$)
PMIA	0.937	3.526	0.995	4.650
PMIA-TiO ₂	0.958	1.954	1.026	6.246
P-550	—	—	1.038	9.479
P-560	0.954	1.944	1.020	5.149
P-580	0.961	1.475	1.044	4.243
P-151	0.953	1.054	1.046	8.022

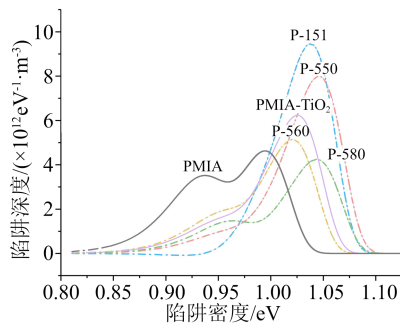


图10 绝缘陷阱分布曲线

Fig.10 Trap characteristics of paper samples

级深化,载流子需要克服更大的陷阱势垒实现脱陷,不能参与后续的传导过程。相比PMIA-TiO₂纸样,功能化的复合材料其深陷阱密度和深度有不同程度的增加,浅陷阱密度不同程度的减少。KH550和KH151处理后,填料Zeta电位提升明显,在芳纶纤维基体中分散性良好,深陷阱密度和深度都显著增加,尤其是P-550纸样的陷阱深度增至 $9.479 \times 10^{12} \text{ eV}^{-1} \cdot \text{m}^{-3}$,界面捕获效应明显。然而TiO₂-KH560和TiO₂-KH580的有机长链空间位阻效应明显,填料的分散性没有得到很好地改善,两相界面叠加,深陷阱向浅陷阱转化,所以KH580和KH560接枝处改性后芳纶纸的绝缘水平甚至低于未改性前。

2.4.2 击穿特性

电气强度用于预测在变压器实际运行中间位芳纶绝缘纸的使用寿命^[31-34]。为了获得最佳改性效果,在使用硅烷偶联剂接枝前通过绝缘耐压试验进行填料浓度初步筛选是非常必要的。将TiO₂质量分数为1%~5%的纸样分别记为T-1、T-2、T-3、T-4、T-5,击穿测试结果如图11所示。短切纤维和浆粕之间粘性差,在抄造过程引入了空气,成纸在热压后存在透明的孔隙。加压后,孔隙处因介电常数低首先参与放电,伴随着芳纶纤维的断裂,通道进一步发展,直至贯穿芳纶纸,在表面留下炭黑色的击穿痕迹^[35]。从图11可以看出纯间位芳纶纸样的击

穿电压为21.9 kV/mm,掺杂纳米粒子的各纸样耐压性能均有一定程度的提升,并随着浓度的增加呈先增后减的趋势。T系列绝缘纸在TiO₂质量分数为2%~4%时击穿电压几乎没有明显变化,5%时下降显著。最高的绝缘强度出现在质量分数为3%时,T-3纸样的击穿电压为25.6 kV/mm,相较于纯芳纶提高了38%。因此,本试验选取了含量为3%作为硅烷偶联剂改性时掺杂的最佳配比。

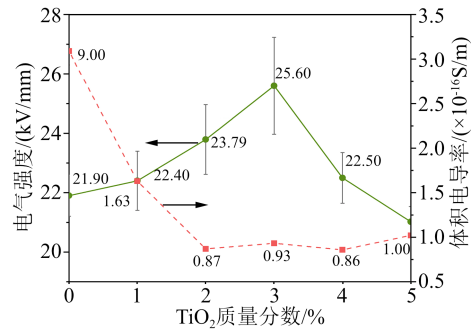


图11 TiO₂质量分数为0%~5%的复合绝缘纸的绝缘性能

Fig.11 Insulation properties of composite insulating paper containing TiO₂ with the mass fraction of 0%~5%

不同硅烷偶联剂改性的芳纶纳米复合材料电气强度的Weibull分布结果如图12所示。双参数的Weibull分布函数如式(5)所示。

$$F(t) = 1 - e^{-(t/\alpha)^\beta} \quad (5)$$

式(5)中: α 为尺度参数,表征介质累计失效概率为63.2%时的特征值,kV/mm; β 为形状参数,与数据的分散性呈负相关。分布模型由 α 和 β 唯一确定,其值列于表3中。

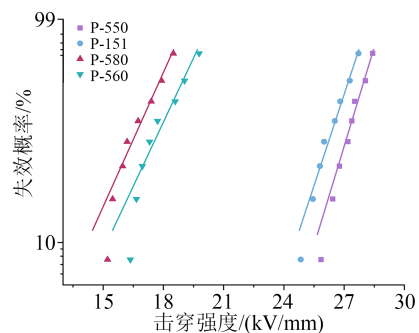


图12 各纸样Weibull击穿分布图

Fig.12 Weibull breakdown distribution of paper samples

表3 Weibull模型尺度参数及形状参数

Tab.3 Scale parameters and shape parameters of Weibull model

参数	P-550	P-560	P-580	P-151
α /(kV/mm)	30.096	18.177	14.481	21.458
β	39.598	25.353	24.243	37.631

从图12可以看出, KH550、KH560、KH580、KH151接枝改性后, 芳纶复合绝缘纸的电气强度分别为38.7、23.9、23.5、35.6 kV/mm, 相比于纯PMIA芳纶纸分别提高了76.7%、9.1%、7.3%和62.6%。可以看出, 纸样P-550和P-151的绝缘特性优异, 接枝改性效果明显, 而P-560和P-580的击穿阈值提升有限, 甚至低于T-3纸样的电气强度。从表3可以看出, P-550、P-560、P-580、P-151的 β 值分别为39.598、25.353、24.243、37.631, 形状参数值较大表明各纸样的击穿数据波动性小, 整体绝缘提升/下降规律明显, 结论有效性强。TiO₂@KH550和TiO₂@KH151抄造的绝缘纸的电气强度高于TiO₂@KH560、TiO₂@KH580抄造的绝缘纸, 分散性也更小。这是因为氨基和亚甲基使得纳米颗粒在间位芳纶中的分散性得到增强, 纸张的内部结构更均匀, 填料与基体结合更紧密。

这与测得的微观陷阱特性一致, 相同浓度掺杂下, 比起PMIA-TiO₂样品, 功能化的复合材料深陷阱密度和深度有不同程度的增大, 浅陷阱密度不同程度的减小。由于深陷阱捕获载流子并对其进行长时间限制作用, 导致载流子迁移率降低, 电荷注入减少, 从而抑制了空间电荷的积聚, 缓解了内部电场畸变。KH550和KH151处理后, 深陷阱密度和深度都显著增大, 界面捕获效应明显, 而KH580和KH560处理后芳纶纸的绝缘水平甚至低于改性前, 这可能是TiO₂-KH560和TiO₂-KH580的有机长链空间位阻效应明显, 填料的分散性没有得到很好的改善, 两相界面叠加, 深陷阱向浅陷阱转化。

2.4.3 体积电导率

体积电导率直接反映了介质内部载流子的浓度和迁移率。图11是未改性复合纸样的体积电导率。从图11可以看出, 纯芳纶纸的体积电导率为 3.089×10^{-16} S/m, 随着纳米颗粒质量分数从0增加到5%, 体积电导率明显下降, 掺杂TiO₂的纸样饱和式递减。样品T-4的电导率为 8.58×10^{-17} S/m, 比纯芳纶纸参数低72%, 这意味着TiO₂的掺入限制了载流子在芳纶纸表面的迁移。图13是PMIA和4种硅烷偶联剂改性后芳纶复合绝缘纸的体积电导率。从图13可以看出, PMIA的体积电导率为 3.09×10^{-16} S/m, 接枝后, 纸样P-550、P-560、P-580、P-151的体积电导率分别为 7.26×10^{-17} 、 2.91×10^{-16} 、 2.50×10^{-16} 、 1.44×10^{-16} S/m, 相比于PMIA分别下降了77%、6%、19%、53%。结合前文分析, 硅烷偶联剂改变了界面区陷阱的密度和深度, 通过增强深陷阱的捕获效应减少了自由迁移载流子的密度和数量, 降低了平均

自由程, 宏观表现为体积电导率降低。

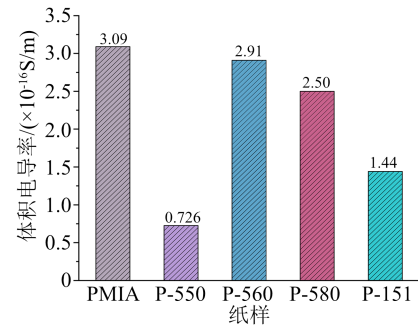


图13 各纸样体积电导率

Fig.13 Volume conductivity of paper samples

3 改性TiO₂-芳纶界面作用计算

为了进一步探究硅烷偶联剂的作用机制, 本研究从微观层面采用分子动力学模拟的方法研究纳米TiO₂和间位芳纶基体的相互作用机理。金红石相TiO₂属于四方晶系。Ti原子位于晶格中心, 周围有6个O原子, 构成八面体结构。4个TiO₂分子组成一个晶胞。金红石相的(110)晶面含有大量氧空位缺陷, 常用于表面研究。为避免接枝位置不同造成的影响, 反应点位都选择(110)晶面的同一个Ti原子。接枝4种硅烷偶联剂后, 利用Build Layer模块搭建与间位芳纶非晶区的界面模型, 真空层厚度设为50 Å, 如图14所示。然后在Dreiding力场下进行几何优化, 直至能量收敛于 1×10^{-4} kcal/mol。本研究针对298、348、398、448 K温度下进行NVT正则系综分子动力学模拟。整个计算过程基于Materials Studio软件完成, 评价指标为界面结合能和均方位移。

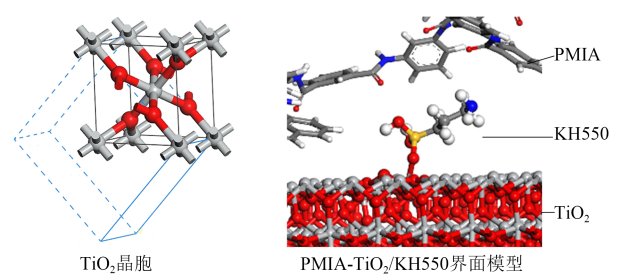


图14 TiO₂晶胞及PMIA-TiO₂/KH550界面模型

Fig.14 Model of TiO₂ cell and PMIA-TiO₂/KH550 interface

3.1 界面相互作用能

纳米氧化物和芳纶基体之间的界面相互作用可以用相互作用能来反映, 其数值越高, 分子间联系越紧密, 越有能力承受外部的静载或动载。相互作用能的计算公式为式(6)。

$$E_{\text{Interaction}} = E_{\text{Total}} - E_{\text{Layer1}} - E_{\text{Layer2}} \quad (6)$$

式(6)中: $E_{\text{Interaction}}$ 、 E_{Total} 、 E_{Layer1} 、 E_{Layer2} 分别为界面模

型、总系统、TiO₂ 晶胞模型、PMIA 模型的相互作用能。

图 15 给出了各界面模型的结合能计算结果。从图 15 可以看出,能量收敛后,纯 PMIA 界面模型的结合能为 $-0.075 \text{ eV}/\text{\AA}^2$ 。PMIA-TiO₂ 的结合能为 $-0.109 \text{ eV}/\text{\AA}^2$,证实了纳米掺杂对 PMIA 性能的提升。P-550、P-560、P-580、P-151 的结合能分别为 -0.142 、 -0.116 、 -0.118 、 $-0.142 \text{ eV}/\text{\AA}^2$,表明硅烷偶联剂对改善基体和填料相容性起到了积极的影响。在各偶联剂的作用下,TiO₂和 PMIA 间的相互作用能有了明显提升,这可能是分子间作用力引起的。结合能力最佳的为 KH550 和 KH151 接枝的界面模型,这与实验结果一致。

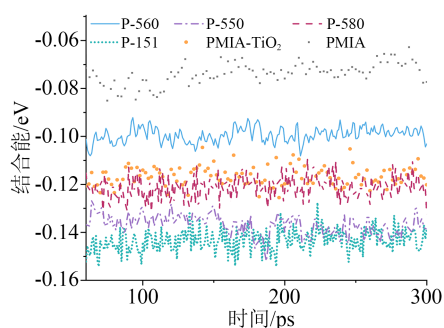


图 15 各界面模型结合能计算结果

Fig.15 Calculation results of binding energy of interface models

3.2 均方位移(MSD)

均方位移(mean square displacement, MSD)是粒子随时间移动后的位置相对于参考位置偏差的量度,表征高分子链段的运动能力,计算公式为式(7)。MSD 值越大,表明芳纶纤维的链段运动越剧烈,模型结构越不稳定。

$$\text{MSD} = \langle |\mathbf{r}_{it} - \mathbf{r}_{i0}|^2 \rangle \quad (7)$$

式(7)中: \mathbf{r}_{it} 为 t 时刻原子的位置向量; \mathbf{r}_{i0} 为初始时刻原子的位置向量。

图 16 给出了 6 种界面模型在 298 K 条件下的 MSD 曲线。从图 16 可以看出,纯 PMIA 非晶区的分子链段运动最剧烈。仿真结果表明,TiO₂的加入促进了氢键的形成,界面模型连接更紧密,体系更稳定。接枝硅烷偶联剂后,聚合物分子链段运动进一步被抑制,MSD 曲线增长率降低,粒子扩散速度下降,抑制程度从高到底排序为:P-550、P-151、P-580、P-560。因此,PMIA 的玻璃化转变过程发生在较高的温度范围内,相关的物理性能也得到相应的调节,印证了芳纶纸在改性后热分解被缓解的结论。

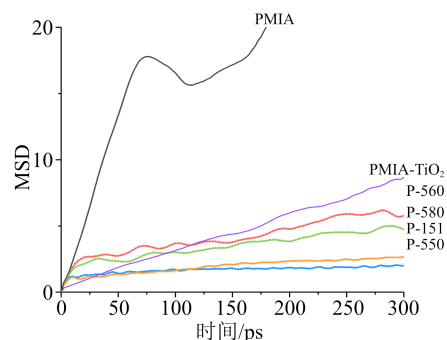


图 16 各界面模型 MSD 计算结果

Fig.16 MSD calculation result of interface models

4 结论

(1)通过 FTIR、XPS、Zeta 电位、SEM 等表征方法认 4 种硅烷偶联剂均已成功接枝在纳米 TiO₂ 表面。接枝改性提高了纳米 TiO₂ 在芳纶基体中的分散性,增强了界面相容性。

(2)从芳纶复合绝缘纸的电气绝缘性能而言,接枝改性效果最佳的硅烷偶联剂为 KH550,改性效果最差的硅烷偶联剂为 KH580。

(3)硅烷偶联剂掺杂缓解了间位芳纶绝缘纸的热分解,提升了热稳定性;另外增强了纳米 TiO₂ 与芳纶纤维之间的氢键作用,增加了绝缘纸的力学性能。其中,P-550 样品的拉伸强度相比纯芳纶纸提升了 58.6%,杨氏模量达到 4.86 GPa。

(4)硅烷偶联剂改性 TiO₂ 通过调控界面陷阱特性,影响载流子的迁移和注入,从而降低复合绝缘纸的体积电导率,提高了电气强度。其中,P-550 样品的体积电导率降至 $7.26 \times 10^{-17} \text{ S/m}$,电气强度提升至 38.7 kV/mm。

参考文献:

- [1] 阮浩鸥,谢庆,宋景萱,等. 纸浆杂质对间位芳纶纸直流绝缘特性的影响[J]. 中国电机工程学报,2022(21),8025-8033.
- [2] 贺亚娜,徐任信. TiO₂ 纳米颗粒增强 LDPE 复合电介质的绝缘性能研究[J]. 绝缘材料,2017,50(7):26-30.
- [3] 黄旭炜,李庆民,邹亮. 聚酰亚胺纳米复合绝缘体系中 TiO₂ 颗粒团聚现象的微观作用机制研究[J]. 绝缘材料,2020,53(2):14-21.
- [4] PINTO D, BERNARDO L, AMARO A, et al. Mechanical properties of epoxy nanocomposites using titanium dioxide as reinforcement - A review[J]. Construction and Building Materials,2015,95: 506-524.
- [5] 杨青,兰逢涛,何州文,等. 纳米 TiO₂ 和水分子对环氧树脂电性能影响的分子模拟研究[J]. 绝缘材料,2015,48(11):40-43.
- [6] DU B X, XIAO M. Influence of surface charge on DC flashover characteristics of epoxy/BN nanocomposites[J]. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation,2014,21(2):529-536.
- [7] 曹万荣,符开斌,狄宇宇,等. 无机纳米粒子增韧改性环氧树脂的研究进展[J]. 绝缘材料,2009,42(6):31-35.

- [8] 夏彦卫, 庞先海, 魏成梅, 等. 环氧树脂/功能化氮化硼纳米片复合电介质的制备及性能研究[J]. 绝缘材料, 2022, 55(7): 27-33.
- [9] HOSONO T, KATO K, MORITA A, et al. Surface charges on alumina in vacuum with varying surface roughness and electric field distribution[J]. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 2007, 14(3): 627-633.
- [10] LU Q, YU B, HU Z, et al. Surface roughness evolution induced low secondary electron yield in carbon coated Ag/Al substrates for space microwave devices[J]. Applied Surface Science, 2020, 501: 144236.
- [11] XUE J, WANG H, CHEN J, et al. Effects of surface roughness on surface charge accumulation characteristics and surface flashover performance of alumina-filled epoxy resin spacers[J]. Journal of Applied Physics, 2018, 124(8): 083302.
- [12] 刘道生, 郭正阳, 赵子明, 等. 纳米TiO₂改性纤维素绝缘纸板热老化特性[J]. 高电压技术, 2021, 47(9): 3134-3143.
- [13] 郭正阳. 纳米TiO₂改性纤维素绝缘纸板的电气特性与热老化特性研究[D]. 赣州: 江西理工大学, 2021.
- [14] 廖瑞金, 吕程, 吴伟强, 等. 纳米TiO₂改性绝缘纸的绝缘性能[J]. 高电压技术, 2014, 40(7): 1932-1939.
- [15] 李亚莎, 孟凡强, 章小彬, 等. 纳米SiO₂掺杂对有水环境下间位芳纶绝缘纸性能影响的研究[J]. 原子与分子物理学报, 2020, 37(3): 371-377.
- [16] 何王成, 刘玉斌, 梅侣松, 等. TiO₂掺杂粒度对纤维素强度和热稳定性影响的分子模拟研究[J]. 原子与分子物理学报, 2019, 36(6): 969-975.
- [17] JIA Y, YANG J, DONG W, et al. The dielectric properties and thermal conductivities of epoxy composites reinforced by titanium dioxide[J]. Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials, 2021, 32, 4(19): 1206-1212.
- [18] 廖瑞金, 柳海滨, 柏舸, 等. 纳米SiO₂/芳纶绝缘纸复合材料的空间电荷特性和介电性能[J]. 电工技术学报, 2016, 31(12): 40-48.
- [19] SONG R G, CHEN L, LU H. Effects of nanoparticles on the corrosion resistance of fluoropolymer coatings on mild steel[J]. Engineering, 2017, 33(6): 451-459.
- [20] 查俊伟. 耐电晕聚酰亚胺/无机纳米复合薄膜的制备与电性能研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2010.
- [21] LIU L, CHEN H, YANG F. Enhancing membrane performance by blending ATRP grafted PMMA-TiO₂ or PMMA-PSBMA-TiO₂ in PVDF[J]. Separation and Purification Technology, 2014, 133: 22-31.
- [22] 冯阳宁, 吴宇, 郝同辉, 等. 芳纶纤维增强聚氨酯的制备及研究[J]. 胶体与聚合物, 2021, 39(4): 153-156.
- [23] 刘龙, 梁森, 王得盼, 等. 硅烷偶联剂及氧化石墨烯二次改性对芳纶纤维界面性能的影响[J]. 材料工程, 2022, 50(1): 145-153.
- [24] 王彦杰, 孟家光, 张永锋. 硅烷偶联剂改性芳纶工艺研究[J]. 合成纤维, 2017, 46(1): 30-33.
- [25] 李亚莎, 孟凡强, 章小彬, 等. SiO₂表面改性对间位芳纶绝缘纸性能的影响[J]. 绝缘材料, 2019, 52(7): 22-28.
- [26] 殷飞. 水分及酸对PMIA绝缘纸微观特性影响的分子模拟研究[D]. 重庆: 西南大学, 2019.
- [27] 廖瑞金, 李萧, 杨丽君, 等. 间位芳纶短切纤维/浆粕的对比对芳纶绝缘纸性能的影响[J]. 高电压技术, 2015, 41(2): 364-373.
- [28] KUMARA S, SERDYUK Y, GUBANSKI S. Simulation of surface charge effect on impulse flashover characteristics of outdoor polymeric insulators[J]. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 2010, 17(6): 1754-1763.
- [29] 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.
- [30] IMAI T, SAWA F, OZAKI T, et al. Comparison of insulation breakdown properties of epoxy nanocomposites under homogeneous and divergent electric fields[C]// 2006 IEEE Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena. Kansas City, USA: IEEE, 2006.
- [31] 姚德贵, 张洋, 王飞鹏, 等. 热老化油浸绝缘纸在脉动直流电压作用下的击穿电压特性及影响因素研究[J]. 绝缘材料, 2021, 54(5): 78-84.
- [32] 周远翔, 寇晓适, 杨颖, 等. 纳米改性变压器油制备与绝缘特性研究现状[J]. 绝缘材料, 2016, 49(11): 26-35.
- [33] LI S, MIN D, WANG W. Linking traps to dielectric breakdown through charge dynamics for polymer nanocomposites[J]. IEEE Transactions on Electrical Insulation, 2016, 23(5): 2777-2785.
- [34] 任广振, 吴健儿, 李翔翔, 等. 高压电缆交联聚乙烯绝缘长期服役后的性能变化研究[J]. 绝缘材料, 2020, 53(7): 51-56.
- [35] 柏舸, 廖瑞金, 刘娜, 等. 纳米氮化铝改性对芳纶1313绝缘纸介电特性的影响[J]. 高电压技术, 2015, 41(2): 461-467.

收稿日期: 2022-05-24 修回日期: 2022-07-28

作者简介: 律方成(1963-), 男(汉族), 内蒙古赤峰人, 教授, 主要从事高电压与绝缘材料的研究。