

纳米 SiO₂ 改性玻璃纤维增强树脂的耐湿热老化性能

杨 威¹, 颜丙越¹, 夏国巍², 尹国华², 段祺君², 谢 军²

(1. 先进输电技术国家重点实验室, 北京 102209;

2. 华北电力大学 河北省输变电安全防护重点实验室, 河北 保定 071003)

摘 要: 高压电气设备中广泛使用的玻璃纤维增强树脂(GFRP)材料易在长期运行条件下受到湿热环境侵蚀导致绝缘劣化, 影响电力系统的安全稳定运行。本文使用纳米 SiO₂ 改性玻璃纤维, 随后浸润环氧树脂制备了 GFRP 复合材料, 并对其加速湿热老化处理, 通过实验测试与仿真分析不同浓度纳米 SiO₂ 对 GFRP 内部水分侵入和抗老化特性的影响。结果表明: 当 SiO₂ 质量分数为 9.4% 时, GFRP 复合材料对水分侵入的抑制效果最好; 同时 SiO₂ 的加入可以使 GFRP 复合材料在老化前后都保持较高的表面绝缘性能。此外, 结合仿真计算结果从分子尺度揭示了 SiO₂ 对 GFRP 复合材料水分侵入的抑制作用及抗湿热老化特性的影响机制。

关键词: 玻璃纤维增强树脂; 湿热老化; 水分扩散; 沿面闪络; 分子动力学

中图分类号: TM215 DOI:10.16790/j.cnki.1009-9239.im.2023.10.007

Hygrothermal ageing resistance of nano SiO₂ modified glass fiber reinforced resin

YANG Wei¹, YAN Bingyue¹, XIA Guowei², YIN Guohua², DUAN Qijun², XIE Jun²

(1. State Key Laboratory of Advanced Power Transmission Technology, Beijing 102209, China;

2. Hebei Provincial Key Laboratory of Power Transmission Equipment Security Defense, North China Electric Power University, Baoding 071003, China)

Abstract: Glass fiber reinforced resin polymer (GFRP), which is widely used in high voltage electrical equipment, is easily to be eroded by hygrothermal environment under long-term operation conditions, resulting in insulation deterioration, which affects the safe and stable operation of power system. In this paper, glass fiber was modified by nano SiO₂, and GFRP composites were synthesized by infiltrating epoxy resin. Accelerated hygrothermal ageing treatment was carried out on the composites, and the influence of different concentrations of nano SiO₂ on water invasion and ageing resistance of GFRP was analyzed by experimental test and simulation. The results show that when the mass fraction of SiO₂ is 9.4%, GFRP has the best inhibition effect on water intrusion. At the same time, the addition of SiO₂ can make the GFRP composites maintain high surface insulation properties before and after ageing. In addition, combined with the simulation results, the inhibition effect of SiO₂ on water intrusion of GFRP composites and the influence mechanism of hygrothermal ageing resistance of GFRP are revealed from the molecular scale.

Key words: glass fiber reinforced resin; hygrothermal ageing; moisture diffusion; surface flashover; molecular dynamics

0 引言

近年来, 玻璃纤维增强树脂(glass fiber reinforced resin polymer, GFRP)材料因具有轻质高强、绝缘性能优良等特点, 被广泛应用于干式电抗器、干式变压器、复合绝缘子以及复合横担等电气设备绝缘中^[1-4]。这类设备在实际运行中往往会面临高温、高湿等严苛环境, 在这些环境的长期作用下, 水和溶质颗粒会侵入 GFRP 的内部, 导致玻璃纤维

(glass fiber, GF)和环氧树脂(epoxy resin, EP)之间的界面脱粘^[5-6]。同时液体粒子也会与 GFRP 发生反应, 造成材料腐蚀或水解。这些因素会诱发不可逆的绝缘劣化, 引发沿面闪络等故障^[7-9], 对电网的安全运行构成了威胁。因此, 增强 GFRP 复合材料的抗湿热老化特性对于提高电气设备的可靠性至关重要。

GFRP 在湿热环境下性能劣化的主要原因是纤维与树脂基体界面被水分破坏, 造成微裂纹、孔隙等缺陷, 为水分的吸附和渗透提供了路径, 加速了材料的老化与裂解^[10]。为了增强环氧复合材料对湿

基金项目: 先进输电技术国家重点实验室开放基金项目(GEIRI-SKL-2021-009)。

热环境的抗老化能力, 研究人员进行了大量探索。研究表明, 向聚合物中引入无机填料, 利用聚合物基体与填料之间的强界面相互作用可以使复合材料具有较高抗老化性能和绝缘性能^[11-13]。一方面, 向环氧复合材料中引入无机纳米填料可以有效增强基体与纤维之间界面的结合程度, 避免界面缺陷的形成, 加强复合材料对水分的阻隔作用。G JEFFERSON 等^[14]利用碳纳米纤维改性 GFRP, 使 GF 与 EP 结合更加紧密, 形成了水分屏蔽层, 降低了水分对环氧基体的破坏程度。P DITTANET 等^[15]利用纳米 SiO₂ 对两种不同的环氧树脂进行改性, 结果表明纳米颗粒与聚合物链具有较强的相互作用, 提高了复合材料的抗水分侵蚀能力。另一方面, 具有疏水特性的无机纳米填料也可以增强基体对水分的阻隔作用, 抑制水分的侵入。LUO L 等^[16]研究发现, 用纳米 SiO₂ 微球改性的环氧树脂表现出较低的吸水性。ZHAI Z 等^[17]制备了铝粉增强的环氧树脂复合材料, 金属铝对水分子的屏蔽作用增强了复合材料对水分的阻隔效应, 削弱了树脂中羟基对水分子的亲和性, 从而抑制了水分的侵入。

高压绝缘领域以往针对 GFRP 的湿热老化研究主要以实验为主, 缺少分子尺度下水分扩散行为的动态分析。近年来, 随着分子动力学 (molecular dynamics, MD) 仿真技术的发展^[18-19], 关于 GFRP 中水分扩散行为与其老化行为的研究得到了充分补充, 从分子水平加深了对水扩散行为和机理的认识。J MIJOVIC 等^[20]通过宽带介电弛豫光谱和傅里叶变换红外光谱 (FTIR) 揭示了氢键对水扩散的影响, 并结合 MD 模拟对氢键相互作用机理进行了详细的阐述。WANG X 等^[21]利用 MD 仿真分析了温度和水分对 GF 与 EP 界面粘附性的影响机理。通过 MD 模拟可以得到液体颗粒在 GFRP 基体和界面区域的迁移和聚集特性, 这对理解复合材料性能变化的微观机理具有重要意义。

本研究构筑不同配比的纤维搭载纳米 SiO₂ 结构, 合成 GFRP 试样并对其进行加速湿热老化处理。通过测试不同老化阶段试样的吸湿率, 分析改性 GFRP 对水分的抑制效果, 并研究材料在不同老化阶段的沿面闪络电压变化规律。进一步结合微观表征和 MD 仿真解释纤维搭载纳米 SiO₂ 对 GFRP 抗湿热老化特性的影响机制。

1 实验

1.1 材料与设备

双酚 A 二缩水甘油醚 (DGEBA, 牌号为 E51)、

甲基四氢苯酚 (MTHPA, 牌号为 504)、2,4,6-三(二甲氨基甲基)苯酚 (DMP-30), 上海树脂厂; E 级无碱玻璃纤维, 安朗密封材料有限公司; 纳米 SiO₂, 粒径为 15 nm, 上海超威纳米公司; 水性环氧树脂、水性固化剂, 阿拉丁试剂有限公司。

DF-101S 型集热式恒温磁力搅拌器, 巩义市予华仪器有限责任公司; XLB-D 型热压成型机, 青岛锦九洲橡胶机械有限公司; HT-H-1000L 型恒温恒湿试验箱, 汇泰机械有限公司; ZEISS sigma500 型场发射扫描电子显微镜 (SEM), 德国蔡司集团。

1.2 试样制备及老化试验

首先使用纳米 SiO₂ 改性 GF, 取 2 g 水性固化剂与 10 g 去离子水混合搅拌 20 min 得到固化剂水溶液。再按照表 1 中设计的用量取适量纳米 SiO₂ 置于烧杯中, 加入适量去离子水, 搅拌 10 min 形成 SiO₂ 悬浊液, 并将悬浊液加入固化剂水溶液中, 搅拌 20 min。然后, 向上述混合溶液滴加 2 g 水性环氧树脂, 并搅拌 30 min, 使纳米 SiO₂ 均匀分散。最后, 取玻璃纤维布并将其完全浸没在纳米 SiO₂ 均匀分散后的混合液内, 静置 30 min 后纳米 SiO₂ 会沉积在纤维布表面, 此时将其取出并置于真空干燥箱中在 40℃ 下充分干燥 3 h, 即得到 SiO₂ 改性 GF (SiO₂-GF)。

表 1 不同质量分数 SiO₂ 改性 GF 的配方

Tab.1 Formula of GF modified by SiO₂ with different mass fraction

编号	SiO ₂ 用量/g	SiO ₂ 混合液浓度/%	SiO ₂ 浓度/%
0 [#] GF	0	0	0
1 [#] GF	1.0	20	2.3
2 [#] GF	1.4	25	3.3
3 [#] GF	2.0	30	4.7
4 [#] GF	2.7	40	6.4
5 [#] GF	4.0	50	9.4

进一步对 SiO₂-GF 浸润环氧树脂制备复合材料, 其中 SiO₂-GF 纤维与环氧树脂的质量比为 6:4。控制 3 种环氧树脂基材 DGEBA、MTHPA、DMP-30 的质量比为 100:80:1。在 60℃ 油浴加热条件下充分搅拌后, 将 SiO₂-GF 逐层均匀浸润环氧树脂, 并在 140℃、10 MPa 的条件下热压固化 20 min, 随后在 120℃ 下继续固化 12 h, 得到 GFRP 复合材料^[22-23], 最后将其裁剪为尺寸为 50 mm×50 mm×1 mm 的试样备用。不同质量分数纳米 SiO₂ 改性 GF 的配方如表 1 所示, 对应制备的 GFRP 复合材料试样编号为 0[#]、1[#]、2[#]、3[#]、4[#]、5[#]。

本文利用恒温恒湿试验箱对得到的 GFRP 复合

材料试样进行加速湿热老化处理。因为本研究所用环氧树脂材料的玻璃化转变温度为 90~120℃, 所以老化温度不得高于 90℃, 同时根据阿伦尼乌斯方程, 材料的运行温度每升高 10℃, 其寿命会减少一半, 设计 GFRP 材料的加速老化温度为 80℃, 老化时间为 0、7、14、21、28 d, 分别相当于材料在 60℃ 下运行 0、28、56、84、112 d 的状态^[24-25]。此外, 为了尽可能获得充分老化后的试样, 本研究设置恒温恒湿箱内的湿度为 80℃ 下的最大值, 即相对湿度为 95%。老化前记录试样初始质量为 m_0 , 之后每隔 1 d 对试样进行一次质量监测, 记为 m_t , 根据式(1)计算复合材料的吸湿率 η 。

$$\eta = \frac{m_t - m_0}{m_0} \times 100\% \quad (1)$$

1.3 直流沿面闪络测试

直流电场下绝缘材料表面容易积累电荷导致局部电场畸变, 进而诱发沿面闪络放电^[26-27]。本研究采用均匀升压法^[28]对 GFRP 试样进行负极性直流沿面闪络试验表征材料表面绝缘的劣化规律。实验在 25℃、相对湿度为 30% 的密封不锈钢圆柱形腔体中进行, 采用针-针电极模拟极不均匀电场, 电极尖端的曲率半径为 0.2 mm, 电极间距为 7 mm。测试过程中通过高压直流电源匀速加压直至发生闪络放电, 加压速率为 -100 V/s。当示波器检测到闪络电压波形时, 立即停止加压并读取电压值。每组试样测试 100 次, 取闪络瞬间电压的平均值作为最终结果。

1.4 电荷消散测试及陷阱分布计算

沿面闪络与电荷输运行为密切相关, 而影响空间电荷的关键因素是材料的陷阱分布特性。本研究测试了材料表面的电位衰减特性, 并基于等温表面电流衰减法 (isothermal surface potential decay, ISPD)^[29] 计算陷阱分布特性。首先利用电晕针在 -7 kV 直流电压下对试样表面进行充电, 时长为 1 min。然后通过有源电容探头 (Trek 3455ET 型) 对试样表面动态电位数据进行实时监测, 采样时间为 1 800 s, 即可得到表面电位的指数型衰减函数曲线。进一步基于 ISPD 法计算材料表面的陷阱分布情况^[30-31], 利用 Matlab 软件对表面电位和消散时间进行曲线拟合, 拟合表达式如式(2)所示。

$$U(t) = ae^{-xt} + be^{-yt} \quad (2)$$

式(2)中: $U(t)$ 为表面电位衰减函数; t 表示时间, s; e 为元电荷量; a 、 b 、 x 、 y 表示不同陷阱能级的密度峰值, 两项均存在时, 说明该陷阱曲线同时存在深陷阱和浅陷阱。

对拟合后的曲线通过式(3)和式(4)进行求解, 可以得到陷阱能级 D 和陷阱密度 I 的关系式。

$$D = k_B T \ln(v_{ATE} t) \quad (3)$$

$$I = t \frac{dU}{dt} \quad (4)$$

式(3)~(4)中: k_B 为玻尔兹曼常数; T 为测试时环境温度, K; v_{ATE} 为电子逃逸速率, 计算式为式(5)。

$$v_{ATE} = \frac{(k_B T)^3}{dh^3 v^2} \quad (5)$$

式(5)中: d 为缺陷移动的自由度, 取值为 6; h 为普朗克常量; v 为移动方向的正交平面处缺陷点周围的自然振动频率。

2 结果与讨论

2.1 纳米 SiO₂ 改性纤维的微观形貌

图 1 是搭载不同质量分数 SiO₂ 的 GF 微观形貌。

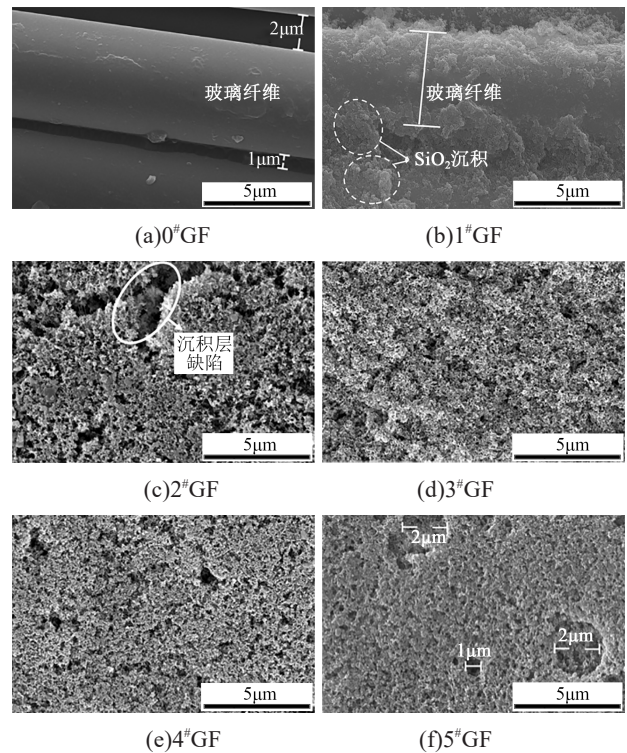


图 1 纳米 SiO₂ 改性 GF 表面 SEM 图

Fig.1 Surface SEM images of nano-SiO₂ modified GF

从图 1 可以看出, 未改性的 GF 表面较为光滑, 且纤维之间存在宽度为 1~2 μm 的空隙, 这不利于 GF 对水分侵入的阻隔效应。经过改性的 GF 表面形成了凹凸结构的 SiO₂ 附着层, 增大了 GF 表面的粗糙程度。CASSIE 理论认为毛细效应会使水滴与粗糙表面的空气膜形成 180° 的水接触角, 因此通过调控材料表面的粗糙程度, 可以提高表面的疏水特性^[32-33]。通过图 1 的表征结果可以看出, SiO₂ 附着层

可以填充纤维间空隙,形成水分的屏蔽层。1#GF 中纳米颗粒含量较少,水性环氧树脂的成膜特性起主要作用,有效地填充了纤维间的空隙。当 SiO₂ 浓度继续提升时, SiO₂ 附着结构开始显现,水性环氧树脂的成膜特性受到限制,但此时的 SiO₂ 层存在“沟壑”状缺陷结构。随着 SiO₂ 的浓度持续上升, GF 表面的 SiO₂ 附着层开始呈现出明显的凹凸结构,填料层结构也趋于完整,这不仅在 GF 表面形成了良好的疏水层,也能填充复合材料内部纤维界面处的孔隙,增强了 GFRP 材料的水分抑制能力。

2.2 GFRP 复合材料的吸湿特性

图 2 为 GFRP 复合材料吸湿率随老化时间变化的变化曲线。从图 2 可以看出,随着 SiO₂ 浓度的升高, GFRP 复合材料吸湿率增加的速率和饱和吸湿率整体呈现下降趋势。在老化初期,所有 GFRP 复合材料的吸湿量均增加较为明显,这近似满足 Fick 扩散定律,即材料中的水分含量与老化时间的平方根成线性关系。但随着老化时间增加,吸湿率增加逐渐变慢直至达到饱和。5# 试样的饱和吸湿率为 0.57% 左右,比未改性的 GFRP 复合材料饱和吸湿率降低了约 0.2%。这说明在 GF 表面附着一定浓度的 SiO₂ 层能有效增强环氧树脂与玻璃纤维之间的结合程度,纳米 SiO₂ 颗粒具备的疏水性质会增加水分子向 GFRP 内部扩散的难度,降低 GFRP 复合材料的饱和吸湿率,这同时也降低了水分对 GFRP 复合材料界面间的破坏作用。

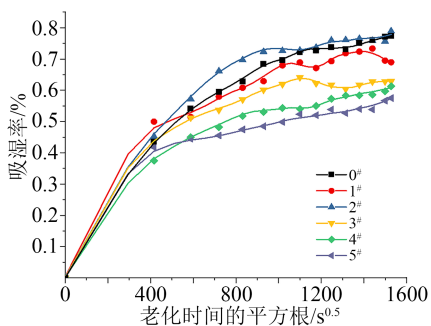


图 2 改性前后 GFRP 复合材料吸湿率变化

Fig.2 Moisture absorption rate of GFRP composites before and after modification

2.3 GFRP 复合材料的闪络特性

环氧基复合材料在湿热老化后,水分的扩散行为会导致其内部电场分布极不均匀而产生闪络放电^[34]。不同老化阶段 GFRP 复合材料的直流沿面闪络测试结果如图 3 所示。从图 3 可以看出,随着老化时间的增加,试样 0# 的闪络电压先上升后下降、再上升再下降,试样 1# 的闪络电压先上升后下降,试样

2# 的闪络电压先下降后上升再下降,试样 3#、4#、5# 的闪络电压先略微下降后明显上升。综合分析上述老化试样的闪络电压变化规律可以发现,在老化初期,水分大多吸附在 GFRP 复合材料表面,这会一定程度上加快表面电荷的消散速率,减少电荷的积累效应,因此闪络电压有所升高。但随着老化时间的延长,在持续高温的作用下,水分开始破坏 GFRP 复合材料表面,使玻璃纤维与环氧树脂基体分离,降低了表面绝缘强度,水分对电荷的加速作用与材料老化导致的绝缘性能下降交替占据主导,使得闪络电压呈现出波动性下降的趋势。不同型号改性试样由于对材料的老化延缓程度不同,因此其闪络电压随老化时间的变化规律呈现出差异。

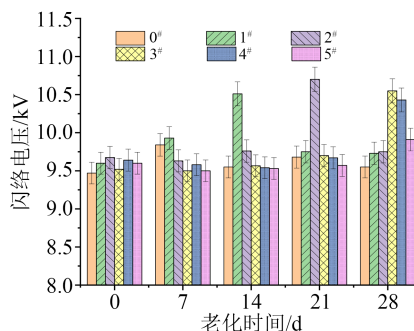


图 3 不同老化阶段的 GFRP 复合材料沿面闪络电压

Fig.3 Surface flashover voltage of GFRP composites at different ageing stages

随着 SiO₂ 纳米填料浓度的增加,试样 1# 和 2# 的闪络电压出现降低趋势的时间明显推迟,且闪络电压值相比未改性试样也有所提升。而试样 3#、4# 与 5# 的闪络电压在老化 28 d 时仍未出现明显下降趋势。分析认为, GF 表面 SiO₂ 层的存在增强了对水分的阻隔作用,降低了材料的吸湿量,使得水分扩散与材料裂解作用导致的表面电导率升高效应发展滞后,延缓了湿热老化初期产生的对材料表面电荷消散的加速效应,因此其沿面闪络电压峰值出现的时间也得到延长^[19]。因此可以认为,纤维搭载纳米 SiO₂ 体系使 GFRP 复合材料的抗湿热老化性能得到增强。

2.4 GFRP 复合材料的电荷消散与陷阱分布特性

为了分析湿热老化对 GFRP 复合材料闪络特性的影响机理,对改性前后 GFRP 复合材料的表面电荷消散特性进行了测试,如图 4 所示,并计算了材料陷阱分布特性。从图 4 可以看出,随着老化时间的增加,改性前复合材料的表面电荷消散速率逐渐加快。而经过改性后的 GFRP 复合材料在未老化时表面电荷消散速率并无明显变化,但随着老化时间的

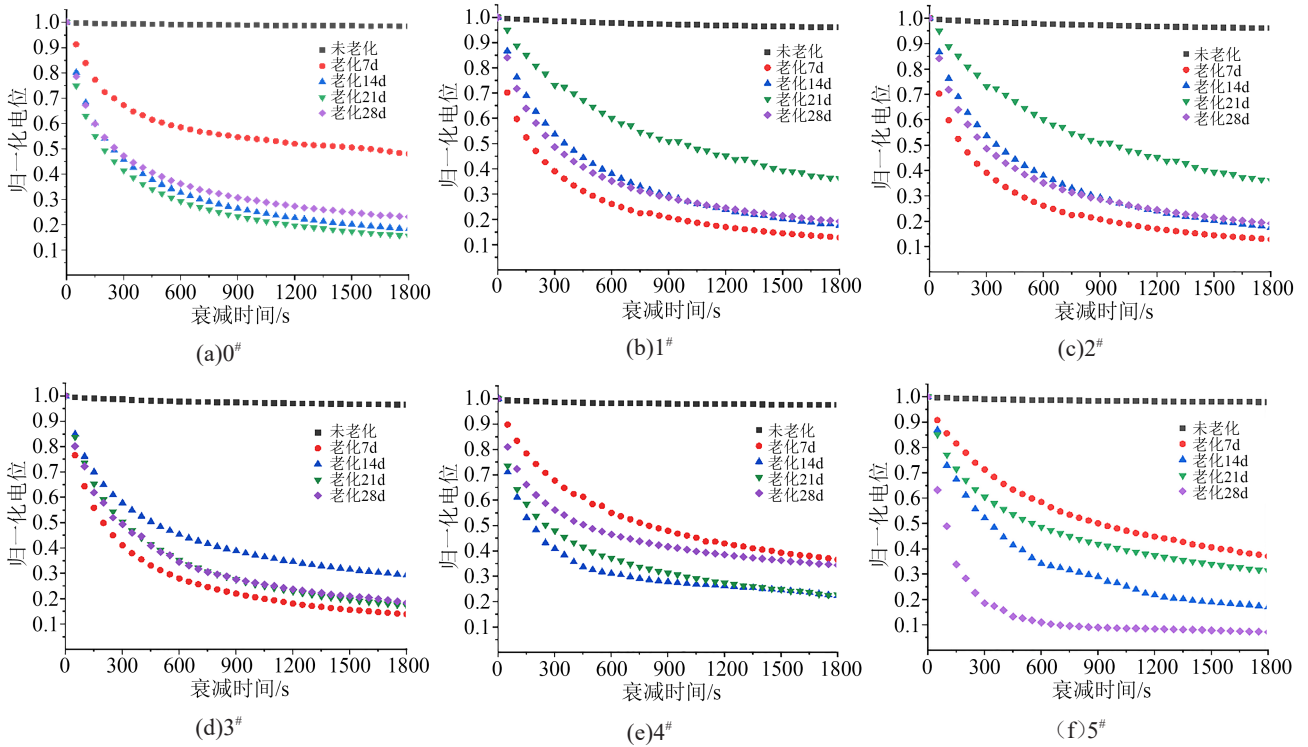


图4 不同老化阶段GFRP复合材料表面电荷消散曲线

Fig. 4 Surface charge dissipation curves of GFRP composites at different ageing stages

增加,电荷消散速率开始出现不同程度的加快。文献[35]表明,在一定程度上加快表面电荷消散速率能缓解表面电荷积聚效应,提高复合材料的沿面闪络电压。

改性前后GFRP的表面陷阱分布如图5所示。从图5可以看出,随着老化时间的增加,材料内部深陷阱能级逐渐变小,密度逐渐降低,浅陷阱明显增加。分析认为,随着水分子的扩散与EP的分解反应

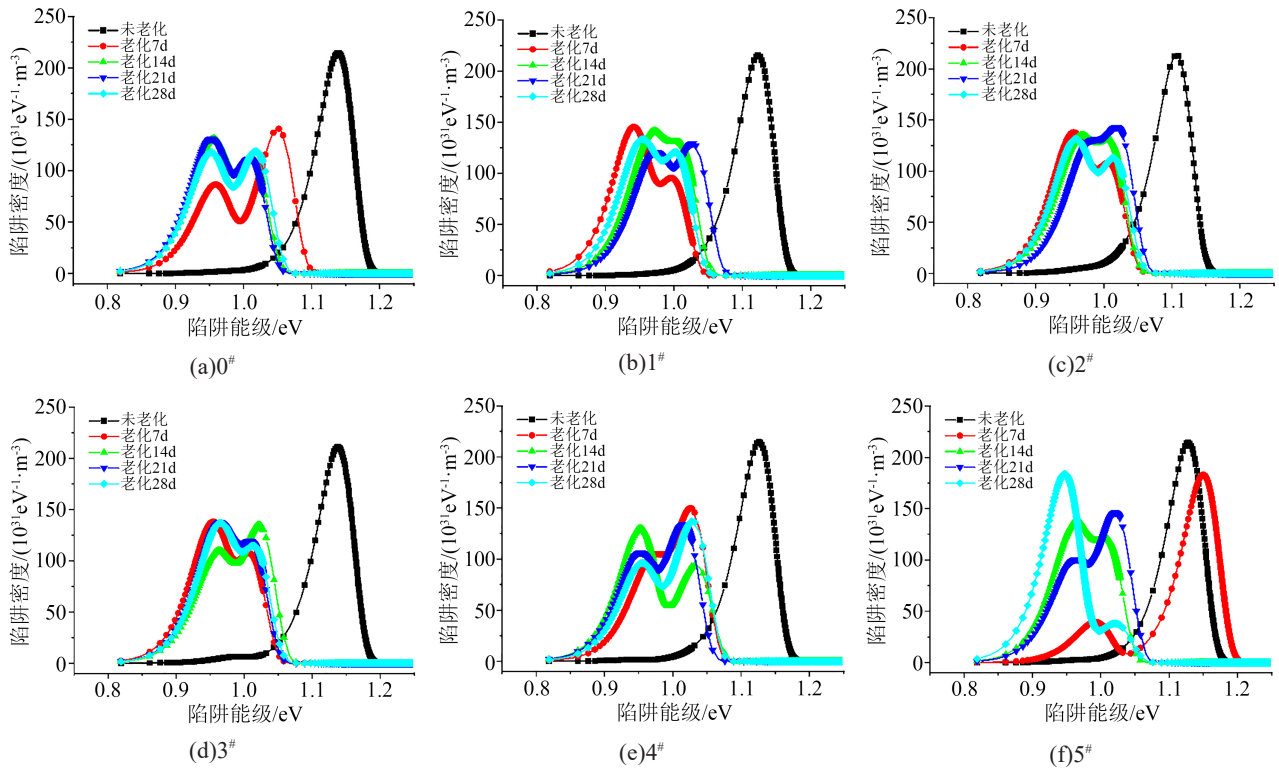


图5 不同老化阶段GFRP复合材料的陷阱分布情况

Fig.5 Trap distribution of GFRP composites at different ageing stages

逐步加深,大量的极性分子进入材料内部,形成了易于捕获和释放电荷的定域态,即为浅陷阱能级^[36]。而原本高度固化的环氧树脂材料与无机填充物均具有较高的俘获能级,但随着老化程度加深,材料逐步出现更多的缺陷,因此表现为深陷阱能级与密度的降低^[19]。当材料受到外部电场作用时,载流子会不断地在这些俘获能级中入陷与脱陷,从而加速了电荷的传输速率。当老化时间大于 14 d 时,复合材料中的浅陷阱密度开始大于深陷阱,随后深浅陷阱的能级与密度基本保持不变。结合吸湿量的变化情况发现在 14 d 左右时 GFRP 复合材料的质量变化趋于稳定,这说明水分的侵入大幅增强了复合材料表面电荷的传输能力,这对 GFRP 复合材料的抗老化特性是不利的。

进一步对比不同 SiO₂ 浓度 GFRP 复合材料的陷阱分布特性发现,调节 SiO₂ 含量可以调控 GFRP 中深陷阱和浅陷阱的密度。1[#]与 2[#]复合材料中主要以浅陷阱为主,随着老化时间的延长陷阱能级有所增加,浅陷阱有向深陷阱转变的趋势。而随着 SiO₂ 浓度增加,4[#]表面的陷阱基本由高密度深陷阱和低密度的浅陷阱组成,可以保证复合材料对表面电荷具有较好的调控能力,从而达到较高的闪络电压。结合吸湿量的变化曲线,本研究认为纤维搭载纳米 SiO₂ 结构可以有效阻隔水分的侵入,降低水分对复合材料表面绝缘结构的破坏程度,这有利于 GFRP 复合材料在湿热老化后还能维持较高的表面电气绝缘性能。

2.5 老化前后 GFRP 复合材料的微观表征

为了更好地观察湿热环境中水分对 GFRP 复合材料的破坏作用,对老化前后的试样进行了表面 SEM 测试和 FTIR 测试。图 6、图 7 是分别 GFRP 复合材料老化前后的表面 SEM 测试结果。从图 6 可以看出,未老化的 GFRP 表面树脂基体与纤维连接紧密,随着 SiO₂ 浓度的增加,复合材料表面 GF 被环氧树脂包覆的效果得到改善;而老化后的复合材料表面开始出现裂纹、孔洞等缺陷。分析认为,纤维搭载纳米 SiO₂ 体系的水分抑制机理可以参考图 8 进行解释。未改性的 GFRP 表面缺陷是纤维与树脂基体之间出现脱粘现象造成的,而改性后的 GFRP 表面裂纹主要是由于 SiO₂ 层被破坏导致^[5]。水分子由于扩散作用会向复合材料内部渗透,使其发生吸湿膨胀,由于树脂基体与玻璃纤维的吸湿膨胀系数不同,在纤维与树脂界面间会产生切应力^[37],导致纤维与树脂基体之间界面结合强度降低,随着复合材料吸湿率的不断增大,树脂与纤维便会脱粘。此外,

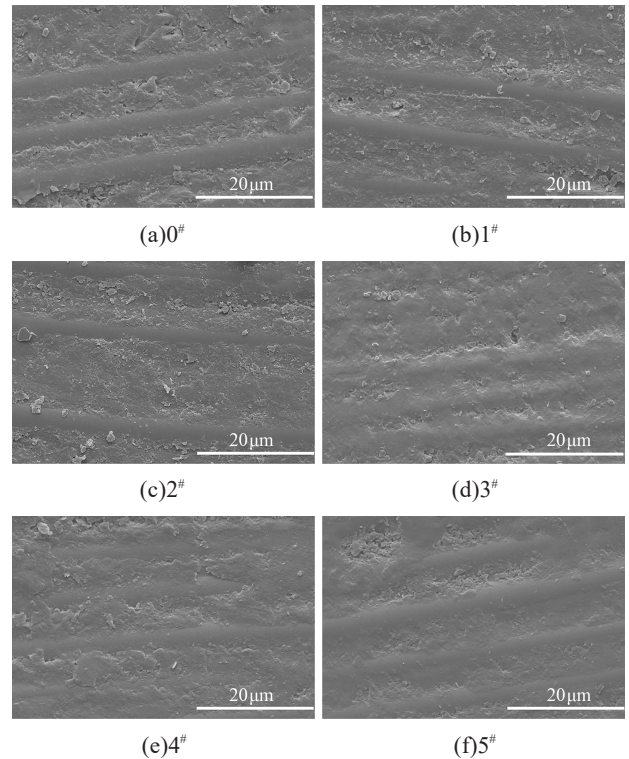


图 6 老化前 GFRP 复合材料表面 SEM 图
Fig.6 Surface SEM images of GFRP composites before ageing

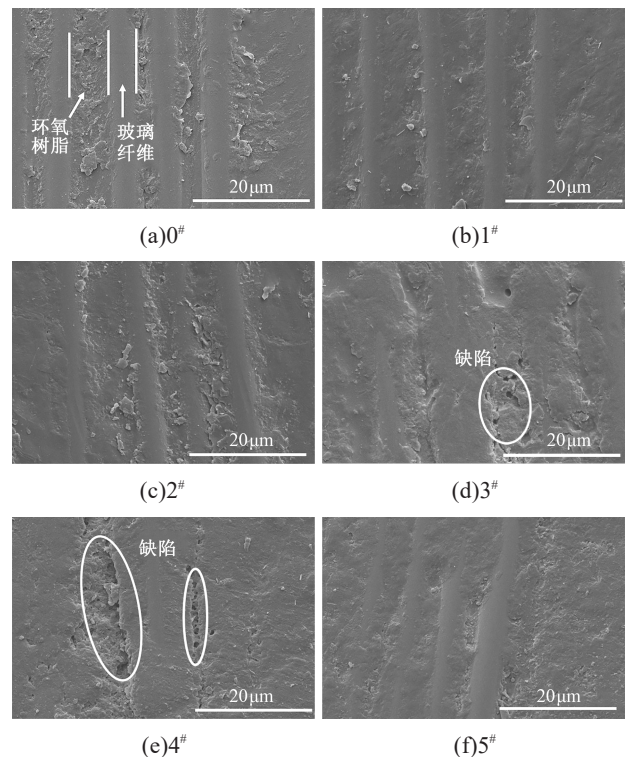


图 7 老化后 GFRP 复合材料表面 SEM 图
Fig.7 Surface SEM images of GFRP composites after ageing

当水分子与玻璃纤维接触时,从树脂基体溶解进水里的成分会在玻璃纤维表面形成酸性或者碱性的环境^[38],破坏玻璃纤维的 Si-O-R 键,使得复合材料

的界面能下降,此时水分子在复合材料内部的扩散作用会促进界面裂纹的进一步扩张。而纤维搭载纳米SiO₂结构一方面提升了GF表面的粗糙程度,增强了其疏水特性,同时SiO₂对水分也有较强的阻隔作用,形成了水分屏蔽层,使得环氧基体与玻璃纤维之间的界面不易被破坏,提高了抗老化特性。另一方面,当老化时间足够长时,水分会首先侵蚀破坏SiO₂层,从而延缓对环氧基体和玻璃纤维的破坏,使GFRP复合材料的抗老化特性增强^[19]。

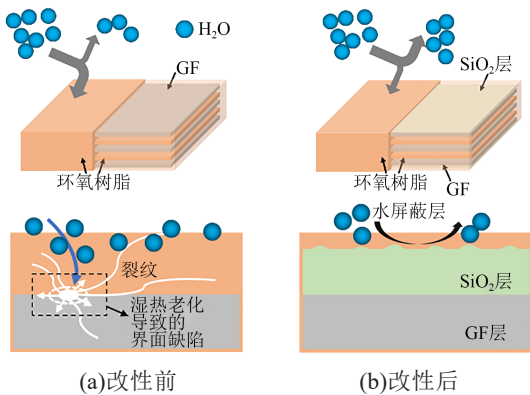


图8 改性前后GFRP复合材料水分抑制机理

Fig. 8 Moisture inhibition mechanism of GFRP composite before and after modification

图9为试样0#和5#老化0、14、28 d的FTIR测试结果。从图9可以看出,1720 cm⁻¹处表征羰基(C=O)的吸收峰随着老化时间的增加呈现先降低后升高的变化趋势,这是因为材料老化导致化学键分解,C-H键断裂以及EP和二氧化硅表面的羟基氧化都会产生羰基,且EP分子侧链同样易氧化生成羰基,补充了羰基的数量。1500 cm⁻¹附近为芳香族结构和脂肪族结构对应的吸收峰,1250 cm⁻¹处为醚键(C-O-C)的伸缩振动吸收峰,在老化初期强度明显减少,这也是由于化学键断裂导致的。而随着热老化的进行,其吸收峰面积增大,推测可能发生了羟基之间的脱水缩合反应,导致醚键增加,这表明环氧基体发生了降解。470 cm⁻¹和800 cm⁻¹附近为Si-O键的对称伸缩振动吸收峰,随着老化时间的增加也有所降低,表明玻璃纤维发生了离子交换和水解^[19]。

从图9还可以看出,未改性GFRP复合材料表面官能团的吸收峰强度随着老化时间增加均有不同程度的下降,而5#复合材料表面官能团吸收峰强度受老化影响的程度弱于未改性试样。这说明利用SiO₂改性可以有效地阻隔水分向复合材料内部扩散,抑制了水分对材料表面和基体内部的腐蚀作用,增强了GFRP复合材料的抗湿热老化特性。

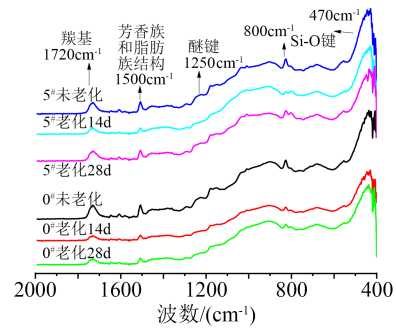


图9 老化前后GFRP复合材料FTIR结果

Fig. 9 FTIR of GFRP composite before and after ageing

2.6 分子动力学仿真分析

水分子的扩散行为伴随着环氧基复合材料的塑化、溶胀与腐蚀,研究人员在分析环氧树脂中水分子扩散行为时将其分为两种主要类型,即结合水分子与自由水分子。结合水分子与基体材料间形成了氢键等相互作用,这对于水分子的扩散具有明显的促进效应,而自由水分子则依赖热运动在聚合物材料内部迁移,两种类型的水分子频繁进行相互转化,导致水分子的扩散行为研究变得十分复杂^[40]。本文通过分子动力学(MD)仿真从分子角度对水分子的扩散行为以及SiO₂对水分扩散行为的影响进行解释。

首先,构建DGEBA、MTHPA、一次交联的DGEBA-MTHPA分子单体以及半径为8Å的球形SiO₂颗粒,并对每个单体进行几何优化和动力学优化。然后通过Amorphous Cell模块将单体分子放置在一个初始密度为0.6 g/cm³、初始温度为580 K的周期性晶胞中,保证DGEBA与MTHPA的摩尔比为1:2。对该晶胞在COMPASS II力场下进行几何优化和50 ps的NPT优化。利用交联程序进行多级交联处理,得到交联度为90%的环氧树脂模型和SiO₂改性环氧树脂模型。通过退火脚本^[41]对交联后的模型进行600~300 K的退火处理,使分子链充分松弛,释放材料的内应力。最后选取350 K时的模型进行后续计算。此时的分子结构比较稳定,便于后续进行参数计算。

随后,利用Adsorption Locator Calculation模块在350 K的模型中加入100个几何优化后的H₂O分子。并进行1000 ps的NVT优化,用以模拟湿热老化实验中水分子在复合材料中的扩散行为,模型如图10所示。基于平衡模型,研究SiO₂的存在对水分子扩散行为的影响。

自由体积分数(fractional free volume, FFV)是表示物质中未被分子占据的体积占总体积的比例。它是指分子间的间隙大小,即链段运动空间的大

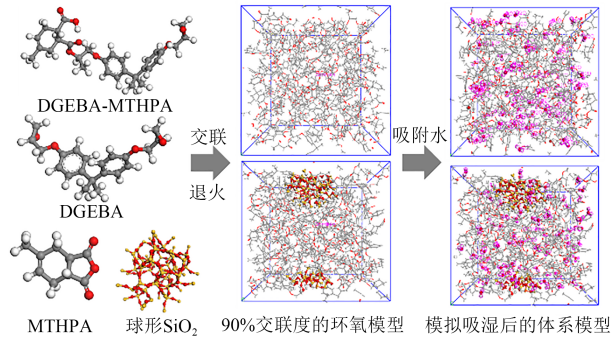


图 10 环氧树脂交联模型的构建

Fig.10 Construction of epoxy resin crosslinking model

小^[42]。分子的均方位移(mean square displacement, MSD)可以用来表征分子在模型中的运动能力。两个特征量对应函数表达式分别为式(6)和式(7)。

$$\alpha_{FFV} = \frac{V_f}{V_f + V_o} \times 100\% \quad (6)$$

$$\alpha_{MSD} = \left\langle |r_i(t) - r_i(0)|^2 \right\rangle \quad (7)$$

式(6)~(7)中： α_{FFV} 为自由体积份数； α_{MSD} 为均方位移； V_f 为自由体积； V_o 为实际占有体积； $r_i(0)$ 和 $r_i(t)$ 分别代表原子*i*在初始时刻和*t*时刻的坐标，尖括号表示对在动力学轨迹内初始时间内所有原子(或者在给定子集内的所有原子)的均方位移求平均值。

MD 仿真结果如图 11 所示，通过对模型的微观参数计算可以发现，在环氧树脂体系中引入纳米 SiO₂可以降低体系的 FFV。自由体积空间的减小可以减少水分子的侵入量，同时限制自由水在环氧基

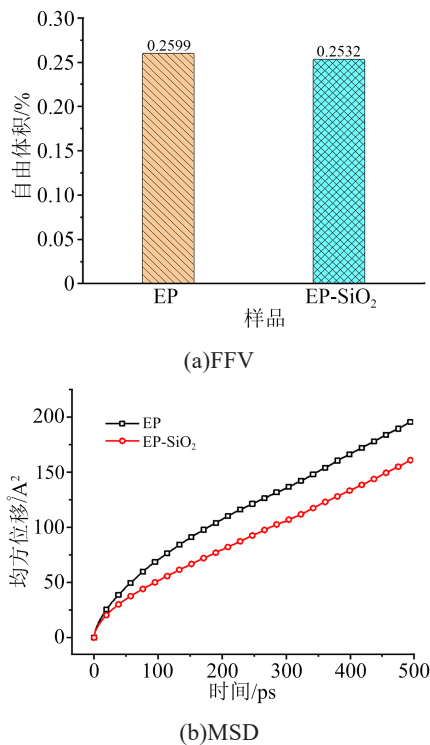


图 11 MD 仿真结果

Fig.11 MD simulation results

体内部的扩散行为^[20,40]。MSD 的计算结果也表明体系内部的纳米 SiO₂降低了水分子的运动能力，增加了水分向环氧复合材料内部扩散的难度，这说明改性后的 GFRP 复合材料对水分的阻隔作用，仿真结果与实验结果具有较好的一致性。

3 结论

(1) 纳米 SiO₂能在 GF 表面形成 SiO₂附着层，提高了 GF 表面粗糙程度，增大了纤维的比表面积，有利于纤维与树脂基体间形成咬合效应，增强纤维与环氧基体间的界面结合强度。

(2) 经过改性的 GFRP 水分侵入速率与饱和吸湿率均明显下降，当纳米 SiO₂浓度为 9.4% 时，GFRP 复合材料对水分侵入的抑制效果最优，说明纳米 SiO₂的加入提升了 GFRP 对水分的阻隔作用。GFRP 的直流沿面闪络电压也得到提升，且随老化时间延长，绝缘性能的下降趋势得到抑制。

(3) 结合微观表征和 MD 仿真发现，纳米 SiO₂改性 GF 形成了良好的水分阻隔层，且纳米 SiO₂能降低 GFRP 复合材料中自由体积占比，减小水分迁移的有效空间，从而限制水分子的扩散运动。

参考文献：

- [1] FUJII Y, MURAKAMI A, KATO K, et al. Study of the stress corrosion cracking of GFRP: Effect of the toughness of the matrix resin on the fatigue damage and stress corrosion cracking of GFRP[J]. Journal of Materials Science, 1994, 29(16): 4279-4285.
- [2] 易伟, 袁金. 全 GFRP 输电塔头用环氧 BMC 绝缘紧固件制备与性能[J]. 绝缘材料, 2021, 54(7): 47-52.
- [3] REN L, TANG Y, SHI J, et al. Design of a termination for the HTS power cable[J]. IEEE Transactions on Applied Superconductivity, 2012, 22(3): 5800504.
- [4] 张志斌, 任明, 宋波, 等. 冷绝缘超导电缆终端用环氧玻璃钢材料绝缘劣化机制研究[J]. 中国电机工程学报, 2022, 42(5): 1690-1701.
- [5] BALGIS D, BEKAS D, TSIRKA K, et al. Multi-scaled carbon epoxy composites underwater immersion: A durability study[J]. Composites Science and Technology, 2020, 199(20): 108373.
- [6] D'ANTINO T, PISANI M, POGGI C. Effect of the environment on the performance of GFRP reinforcing bars[J]. Composites Part B: Engineering, 2018, 141(15): 123-136.
- [7] 梁曦东, 高岩峰. 复合绝缘子酥朽断裂研究(一): 酥朽断裂的主要特征、定义及判据[J]. 中国电机工程学报, 2016, 36(17): 4778-4786.
- [8] YANG S, LIU W, FANG Y, et al. Influence of hygrothermal aging on the durability and interfacial performance of pultruded glass fiber-reinforced polymer composites[J]. Journal of Materials Science, 2018, 54(3): 2102-2121.
- [9] MAHMOODI J, MIRZAIE M, SHAYEGANI A. Effect of accumulated surface charges on DC flashover of SiR insulators under

- pollution and aging conditions[J]. *Electrical Engineering*, 2020, 102(4):2123-2133.
- [10] 高坤,史汉桥,孙宝岗,等. 湿热老化对玻璃纤维/环氧树脂复合材料性能的影响[J]. *复合材料学报*, 2016, 33(6):1147-1152.
- [11] LI B, ZHONG W. Review on polymer/graphite nanoplatelet nanocomposites[J]. *Journal of Materials Science*, 2011, 46(17): 5595-5614.
- [12] 曾磊磊,张宇,缪雪梅,等. 复合绝缘子芯棒湿热老化与吸湿特性研究[J]. *绝缘材料*, 2020, 53(1):58-63.
- [13] WANG C, ZHAO M, LI J, et al. Silver nanoparticles/graphene oxide decorated carbon fiber synergistic reinforcement in epoxy-based composites[J]. *Polymer*, 2017, 131(22):263-271.
- [14] JEFFERSON G, FARAH B, HEMPOWICZ M, et al. Influence of hygrothermal aging on carbon nanofiber enhanced polyester material systems[J]. *Composite Part B: Engineering*, 2015, 78: 319-323.
- [15] DITTANET P, PEARSON R, KONGKACHUICAY P. Thermo-mechanical behaviors and moisture absorption of silica nanoparticle reinforcement in epoxy resins[J]. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 2017, 78(1):74-82.
- [16] LUO L, MA Q, WANG Q, et al. Study of a nano-SiO₂ microsphere-modified basalt flake epoxy resin coating[J]. *Coatings*, 2019, 9(3):154.
- [17] ZHAI Z, FENG L, LIU Z, et al. Water absorption and mechanical property of an epoxy composite coating containing unoxidized aluminum particles[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2015, 87:106-111.
- [18] VALIULLIN R, NAUMOV S, GALVOSAS P, et al. Exploration of molecular dynamics during transient sorption of fluids in mesoporous materials[J]. *Nature*, 2006, 443(7114):965-968.
- [19] XIE Q, DUAN Q, XIA G, et al. Effect of liquid diffusion and segregation on GFRP insulation performance in typical hygrothermal environment[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2022, 244:110152.
- [20] MIJOVIC J, ZHANG H. Local dynamics and molecular origin of polymer network-water interactions as studied by broadband dielectric relaxation spectroscopy, FTIR, and molecular simulations[J]. *Macromolecules*, 2003, 36(4):1279-1288.
- [21] WANG X, JIAN W, BUYUKOZTURK O, et al. Degradation of epoxy/glass interface in hygrothermal environment: An atomistic investigation[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2021, 206: 108534.
- [22] TANG L, HE M, NA X, et al. Functionalized glass fibers cloth/spherical BN fillers/epoxy laminated composites with excellent thermal conductivities and electrical insulation properties[J]. *Composites Communications*, 2019, 16:5-10.
- [23] LI Z, ZHOU W, YANG L, et al. Glass fiber-reinforced phenol formaldehyde resin-based electrical insulating composites fabricated by selective laser sintering[J]. *Polymers*, 2019, 11(1):135.
- [24] WILLIAMS M, LANDEL R, FERRY J. The temperature dependence of relaxation mechanisms in amorphous polymers and other glass-forming liquids[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1995, 77:3701-3707.
- [25] BIAN B, XIA G, LI J, et al. Thermal-aging characteristics of epoxy/glass fiber composite materials for dry-type air-core reactors [J]. *Polymer Composites*, 2021, 42(8):3773-3785.
- [26] 谢庆,段祺君,邵帅,等. BTO 纳米纤维及其等离子体氟化对 EP 复合材料表面绝缘特性的影响[J]. *中国电机工程学报*, 2020, 40(12):4051-4062.
- [27] SHAO T, YANG W, ZHANG C, et al. Enhanced surface flash-over strength in vacuum of polymethylmethacrylate by surface modification using atmospheric-pressure dielectric barrier discharge[J]. *Applied Physics Letters*, 2014, 105(7):071607.
- [28] 李大雨,张贵新,王天宇. 交流电压下绝缘子表面电荷对闪络电压影响的主导因素[J]. *高电压技术*, 2021, 47(12):4199-4206.
- [29] 薛建议,王涵,王艺博,等. 直流电压下 SF₆ 中环氧复合绝缘的表面电荷积聚与衰减特性[J]. *高电压技术*, 2018, 44(12):3824-3832.
- [30] 欧阳本红,赵健康,周福升,等. 基于等温表面电位衰减法的直流电缆用低密度聚乙烯和交联聚乙烯陷阱电荷分布特性[J]. *高电压技术*, 2015, 41(8):2689-2696.
- [31] 王永宁,鲁轩,闫立东,等. 氨基化改性 BN 纳米片对环氧表面绝缘特性的影响[J]. *绝缘材料*, 2021, 54(9):48-54.
- [32] CASSIE A, BAXTER S. Wettability of porous surfaces[J]. *Transactions of the Faraday Society*, 1944, 40:546-551.
- [33] 胡云浩,石晓凯,马小凡,等. 硅橡胶表面原位生长 ZnO 纳米花构筑坚固超疏水表面[J]. *复合材料学报*, 2022, 39(4):1638-1647.
- [34] 李亚丰,姚学玲,孙晋茹,等. 绝缘封装用环氧树脂固化物的湿热老化特性[J]. *高电压技术*, 2021, 47(10):3600-3607.
- [35] YIN K, XIE Q, RUAN H, et al. Causation of ultra-high surface insulation of Bi_{0.95}Y_{0.05}FeO₃/epoxy composites: Simultaneous sine-variations of dielectric and trap properties with filler content [J]. *Composites Science and Technology*, 2020, 197:108199.
- [36] 丁立健. 真空中绝缘子沿面预闪络和闪络现象的研究[D]. 北京:华北电力大学, 2001.
- [37] 马国爽,刘兆宸,闫纪源,等. 纳米 SiO₂/聚酰胺网超疏水复合材料沿面闪络特性研究[J]. *绝缘材料*, 2022, 55(6):60-63.
- [38] 管清宇,李卫平. 湿热环境对 7781/CYCOM 7701 玻璃纤维/环氧复合材料典型力学性能的影响[J]. *复合材料学报*, 2018, 35(12):3288-3297.
- [39] MONTESINOS J, GORUR R, MOBASHER B, et al. Mechanism of brittle fracture in nonceramic insulators[J]. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, 2002, 9(2): 236-243.
- [40] PANDIYAN S, KRAJNIAK J, SAMAIEY G, et al. A molecular dynamics study of water transport inside an epoxy polymer matrix[J]. *Computational Materials Science*, 2015, 106:29-37.
- [41] FU K, XIE Q, LÜ F, et al. Molecular dynamics simulation and experimental studies on the thermomechanical properties of epoxy resin with different anhydride curing agents[J]. *Polymers*, 2019, 11(6):975.
- [42] KOJIO K, FURUKAWA M, MATSUMURA S, et al. The effect of cross-linking density and dangling chains on surface molecular mobility of network polyurethanes[J]. *Polymer Chemistry*, 2012, 3(8):2287-2292.

收稿日期:2022-11-03;修回日期:2022-12-23。

作者简介:杨威(1986-),男(汉族),湖南益阳人,工程师,主要从事电绝缘材料的研究;颜丙越(1987-),男(汉族),河北沧州市,工程师,主要从事电绝缘材料的研究。