

短切纤维特性对间位芳纶纸电气绝缘性能的影响

阮浩鸥¹, 律方成¹, 孙凯旋¹, 宋景萱¹, 常小斌², 樊思迪¹

(1. 新能源电力系统国家重点实验室(华北电力大学), 北京 102206;

2. 赣州龙邦材料科技有限公司, 江西 赣州 341999)

摘要:本文研究了短切纤维特性对间位芳纶纸击穿强度、电导率、陷阱特性和力学相关性能的影响。结果表明,在参照样品(直径为25 μm、长度为6 mm、结晶温度为300℃、沉析纤维与短切纤维的配比为7:3)的基础上,纤维直径增加至45 μm会降低沉析对短切纤维的包覆程度,诱发界面孔隙,芳纶纸的击穿强度和拉伸强度降幅可达16%和24%;纤维长度增加至18 mm,会造成短切纤维翘曲并形成“硬质”界面,击穿强度降幅可达63%,拉伸强度则无明显变化;结晶温度降低至230℃,会降低短切纤维结构稳定性,导致其热压熔融,击穿强度和拉伸强度降幅可达36%和50%;当短切纤维配比增加时,芳纶纸的击穿强度随致密度呈先升后降趋势,拉伸强度则随短切纤维含量的增加单调递增,体现了短切纤维对芳纶纸稳定成型的必要性和过量短切纤维对绝缘的削弱作用。此外,低击穿强度芳纶纸会呈现电导率提高和电荷陷阱浅化的现象,可作为芳纶纸绝缘性能判别的参考指标。

关键词:间位芳纶纸;短切纤维;击穿强度;电荷陷阱

中图分类号:TM215 DOI:10.16790/j.cnki.1009-9239.im.2024.02.003

Effect of properties of chopped fibers on electrical insulating performance of meta-aramid paper

RUAN Haoou¹, LÜ Fangcheng¹, SUN Kaixuan¹, SONG Jingxuan¹, CHANG Xiaobin², FAN Sidi¹

(1. State Key Laboratory of Alternate Electrical Power System with Renewable Energy Sources (NCEPU),

Beijing 102206, China; 2. Ganzhou Longpont Material Technology Co., Ltd., Ganzhou 341999, China)

Abstract: In this paper, the effects of properties of chopped fiber on the breakdown strength, conductivity, trap characteristics, and mechanical properties of meta-aramid paper were studied. The results show that based on the reference sample of which the fiber diameter is 25 μm, fiber length is 6 mm, crystallization temperature is 300℃, and the ratio of precipitated fibrils and chopped fibers is 7:3, when the fiber diameter increases to 45 μm, the embedding degree of chopped fibers decreases, interface pores appear, and the breakdown and tensile strength of aramid paper can decrease by 16% and 24%, respectively. When the length of fiber increases to 18 mm, chopped fiber morphology shows coiling-type thus forming the "hard-form" interface, the breakdown strength of aramid paper decreases by 63%, while the tensile strength shows little change. When the crystallization temperature decreases to 230℃, the structural stability of chopped fibers reduces, which causes their melting under hot-pressing process, and the breakdown strength and tensile strength decreases by 36% and 50%, respectively. With the increase of proportion of chopped fiber, the breakdown strength of aramid paper increases at first and then decreases, which is along with the change of paper compactness, while the tensile strength of aramid paper increases monotonically with the increase of chopped fiber content, which reflects the necessity of chopped fibers for the stable molding of aramid paper and the weakening effect of excessive chopped fibers on electrical insulation. In addition, the aramid papers with low breakdown strength show a higher conductivity and a shallower trap depth, which can be regarded as reference indexes for the insulation performance of meta-aramid papers.

Key words: meta-aramid paper; chopped fiber; breakdown strength; carrier trap

0 引言

新能源电力系统中,间位芳纶被视为制作新型绝缘纸的理想材料^[1]。与纤维素纸相比,间位芳纶

基金项目:新能源电力系统国家重点实验室课题(LAPS 202103)。

纸具有更高的电气绝缘强度和热力学稳定性,可提升设备绝缘裕度与过载运行能力^[2]。目前,市面主流的间位芳纶纸产品是美国杜邦公司研发的Nomex绝缘纸,其中Nomex T410作为一款具有独特性能优势的纯间位芳纶纸,占据了高端绝缘纸市场。目前,承载人身安全和重大经济效益的变电设备如

矿用隔爆变压器、高铁牵引变压器、城市枢纽变压器等,须以较大经济代价进口该款绝缘纸^[3]。因此,间位芳纶纸的国产化和高性能化成为绝缘材料领域的重要课题。

制备工艺是影响芳纶纸性能的重要因素。从芳纶纸全链条生产路径来看,已有学者对部分关键造纸工艺开展了实验研究。原料调控方面,YAO L等^[4]对间位芳纶溶液的沉析工艺进行了探讨,系统地给出了凝固浴浓度、剪切转速等参数对沉析纤维结构及成纸特性的影响规律;杨军等^[5]研究了不同分子量的沉析纤维对芳纶纸性能的影响,发现增加沉析纤维分子量对抗张强度、撕裂强度、断裂伸长率和介电强度有益。湿法抄纸方面,王佩瑶等^[6]研究了聚乙烯分散剂对芳纶纤维悬浮液的屈服流变特性及其与成纸均匀度的关系,探索了悬浮液达到临界流态化的条件,提出了高稳定性芳纶纸浆的分散剂调配策略;本课题组^[7]研究了纸浆杂质残留对芳纶纸性能的影响,从本征能带和电荷陷阱两个层面揭示了离子型、难溶性及其混合杂质对芳纶纸绝缘性能的削弱机制。热压处理方面,南通大学的YAO L等^[8]讨论了热压参数对芳纶纸性能的影响,发现随着热压温度提高,芳纶纸的力学性能呈现先升后降的趋势,揭示了热压温度择优的必要性。陆赵情等^[9]研究了热压中的水分残留对芳纶纸性能的影响,发现适当的含水量有助于提升芳纶纸致密度与绝缘性能。已有研究揭示了多项原料方面与造纸方面参数对芳纶纸绝缘及其他性能的影响规律^[10-11],却鲜见针对关键芳纶造纸原料——短切纤维的讨论。

短切纤维被视为间位芳纶纸的骨架。为了满足绝缘与力学性能的双向需求,间位芳纶纸被设计为类似“纤维增强树脂(FRP)^[12]”的工程结构。短切纤维形态规整,具有高结晶度,可发挥“增强相”的作用,为芳纶纸提供坚韧的支撑骨架。而另一种造纸原料——沉析纤维具有热压易软化、产物致密性好的特点,可保障芳纶纸的基本电气阻隔^[13]。借助沉析纤维的软化,可以达成两类纤维的界面粘合,从而制备出以间位芳纶为物质基础,以“短切增强沉析”为结构特征的复合芳纶纸。目前,芳纶造纸工艺难以有效处理短切纤维与沉析纤维的界面缺陷问题,从而导致芳纶纸性能有所下降^[14]。在这一技术背景下,短切纤维的制造参数选取显得尤为重要。短切纤维由芳纶聚合溶液通过干喷、湿纺、拉伸、结晶、切割工艺制成,之后以一定配比与沉析纤维混合作为纸浆原料^[15]。因此其制造参数主要为纤维

直径、长度、结晶温度和配比,探究这些参数对芳纶纸性能的影响规律,对实现芳纶纸绝缘性能的提升具有重要意义。

本文采用控制变量法,研究短切纤维直径、长度、结晶温度和对比对间位芳纶纸结构与性能的影响。从击穿强度、电导率、电荷陷阱3个方面,对间位芳纶纸的电气绝缘性能进行考量。然后根据芳纶纸微观结构特征和力学性能指标,对短切纤维参数引起的电气绝缘性能变化进行阐释。希望研究结果能为国产间位芳纶纸改性提供理论和实验参考。

1 试验

1.1 主要原材料

间位芳纶短切纤维和沉析纤维由赣州龙邦材料科技有限公司提供,涉及9种不同类型的短切纤维,具体命名与短切纤维参数见表1。制备实验中,选取直径25 μm、长度6 mm、结晶温度300℃的短切纤维以30%的质量分数制备而成的芳纶纸为参照样品C0,采用控制变量法开展制备实验,纤维直径取25、35、45 μm,纤维长度取6、12、18 mm,纤维结晶温度取300、290、270、250、230℃,短切纤维质量占比取100%、90%、80%、70%、60%、50%。无水乙醇、聚乙烯分散剂购自阿拉丁生化科技有限公司。

表1 短切纤维参数信息
Tab.1 The details of chopped fibers

纤维命名	芳纶纸命名	直径/μm	长度/mm	结晶温度/℃
FC0	C0	25.0	6	300
FD1.5	D1.5	35.0	6	300
FD2	D2	45.0	6	300
FL12	L12	25.0	12	300
FL18	L18	25.0	18	300
FT290	T290	25.0	6	290
FT270	T270	25.0	6	270
FT250	T250	25.0	6	250
FT230	T230	25.0	6	230

1.2 间位芳纶纸的制备

取1 940 mL去离子水、2.8 g沉析纤维和60 mL质量分数为0.05%的聚乙烯水溶液,混合于剪切分散机中,以900 r/min的转速分散30 min。之后将浆料转移至纤维疏解器,加入1.2 g短切纤维,以2 500 r/min的转速疏解30 min。将纸浆倒入造纸机筒进行抄造和压榨处理,然后将芳纶纸移至烘箱,在80℃下干燥30 min。最后采用平板硫化机和镀

铬钨钢模具，以 270℃、10 MPa、15 s 的参数热压 3 次，进行压实处理。上述造纸工艺下，芳纶纸的质量损失率控制在 5% 以下，芳纶纸厚度为(0.13±0.02) mm，定量控制在 32 g/m²。

1.3 芳纶纸结构与性能表征

采用扫描电子显微镜(SEM, Zeiss Gemini 300 型)观测芳纶纸的微观形貌，制样时，采用尺寸为 1 mm×1 mm 的方形冲片模具对芳纶纸进行取样，并在测试前分别按照横向、竖向粘贴，以观测芳纶纸的表面与截面，同时喷镀 Pt 以增强成像。采用标准直径分别为 25 mm 和 75 mm 的柱、板电极和交流电压源测试芳纶纸的交流击穿强度，将击穿电压除以击穿点厚度获得击穿强度，每个芳纶纸重复测试 9 次并进行 Weibull 拟合^[16]。

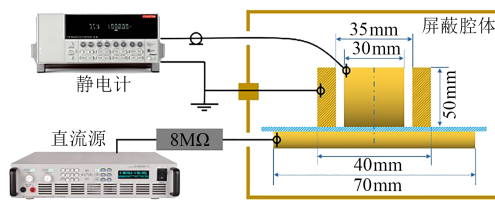
采用三电极法^[17]测试芳纶纸的电导率，测试平台如图 1(a)所示。测量时下电极电压 U 为 1 kV，加压 5 min 待电流稳定后读数，据式(1)计算电导率。

$$\delta_v = T_h I_v / (\pi r^2 U) \quad (1)$$

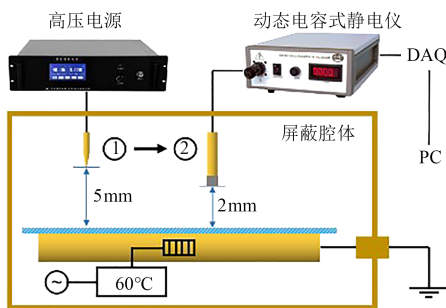
式(1)中： I_v 为皮安表读数； T_h 为芳纶纸厚度； r 为柱电极半径。

采用等温表面电位衰减法^[18]测试芳纶纸的电荷陷阱特性，测试平台如图 1(b)所示。测试时芳纶纸置于 60℃ 接地铝箔上，通过 5 kV 针电晕充电 2 min，然后将芳纶纸移至串接静电仪(Trek 3455ET)的探头下(Trek P0864)，用数采卡监测表面电位 720 s，通过式(2)~(3)推算陷阱曲线参数，包括陷阱深度 E_T 和陷阱密度 $I(t)$ 。

$$E_T = k_B T \ln(vt) \quad (2)$$



(a)电导率测试平台



(b)电荷陷阱测试平台

图1 电气性能测试平台

Fig.1 Platforms of electrical performance

$$I(t) = (\epsilon_0 \epsilon_r / e T_h) \cdot t dU/dt \quad (3)$$

式(2)~(3)中： t 为时间； k_B 为玻尔兹曼常数； T 为绝对温度； v 为电荷逃逸频率，在直流电场中取 $4.17 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$ ； ϵ_r 和 ϵ_0 分别为相对介电常数和真空介电常数。

采用恒速拉伸法测试芳纶纸的拉伸强度和杨氏模量，测试时将芳纶纸裁剪为尺寸为 150 mm×25 mm 的样条，采用万能试验机(DR-LL-2J型，广东德瑞检测设备有限公司)，以 100 mm 的夹持距离、100 mm/min 的拉伸速率进行测试，当断裂处与夹持边的最短距离大于 10 mm 时，认为测试有效。每组芳纶纸测试 3 次，取平均值和标准差进行分析。

2 结果与分析

2.1 纤维直径对芳纶纸电气绝缘性能的影响

图 2 为 FC0(直径为 25 μm)、FD1.5(直径为 35 μm)、FD2(直径为 45 μm)短切纤维的 SEM 图像。从图 2 可以看出，不同直径纤维的表面光滑度及形态特征相近。

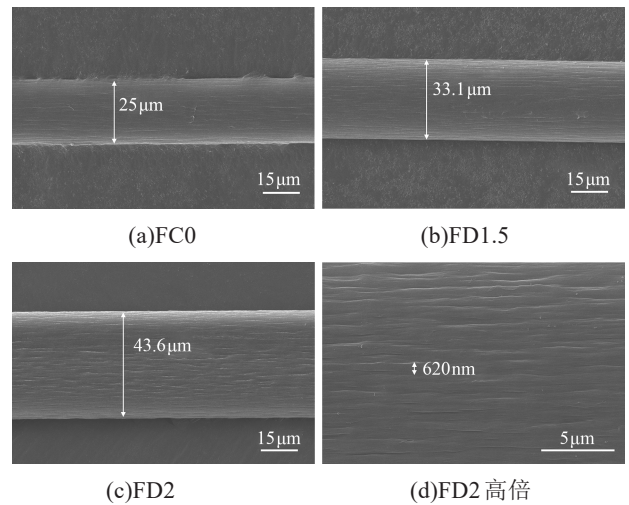


图2 不同直径短切纤维的SEM图像

Fig.2 SEM images of chopped fibers with differed diameters

图 3 为不同直径短切纤维制得芳纶纸的电气绝缘性能测试结果。从图 3(a)可以看出，C0 芳纶纸的击穿强度为 23.4 kV/mm，随着纤维直径增加，击穿强度先缓慢下降然后急剧下降，D1.5 的击穿强度为 22.9 kV/mm，D2 的击穿强度则降至 19.7 kV/mm，相比 C0 下降了 16%。从图 3(b)可以看出，C0 的电导率为 $1.23 \times 10^{-16} \text{ S/m}$ ，随着纤维直径增加，电导率呈递增趋势，其中 D2 的电导率升至 $1.15 \times 10^{-15} \text{ S/m}$ ，比 C0 提高了 10 倍。从图 3(c)可以看出，C0 的初始电位为 3.15 kV，720 s 后电位保持率为 95%，随着纤维直径增加，初始电位及保持率呈现递减趋势，其中

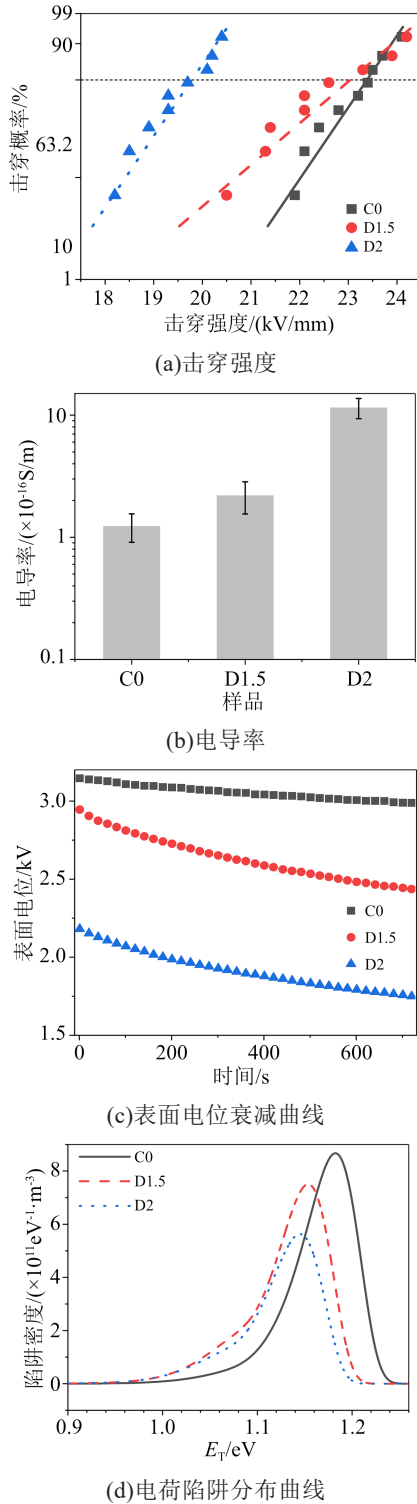


图3 纤维直径对芳纶纸电气性能的影响

Fig.3 The influence of fiber diameter on the electrical performance of aramid papers

D2的初始电位和720 s后的电位保持率分别下降至2.18 kV和80%。从图3(d)可以看出,C0的深陷阱深度为1.18 eV,深陷阱密度为 $8.46 \times 10^{11} \text{ eV}^{-1} \cdot \text{m}^{-3}$,浅陷阱深度约为1.07 eV,浅陷阱密度约为 $7.65 \times 10^{11} \text{ eV}^{-1} \cdot \text{m}^{-3}$ 。随着纤维直径增加,芳纶纸陷阱曲线发生

浅化,深陷阱中心左移且密度降低,同时浅陷阱密度增大。其中D2的深陷阱深度达到1.14 eV,密度降低至 $5.47 \times 10^{11} \text{ eV}^{-1} \cdot \text{m}^{-3}$,同时,浅陷阱深度变为1.06 eV,密度提高至 $1.22 \times 10^{11} \text{ eV}^{-1} \cdot \text{m}^{-3}$ 。上述结果说明,相比直径为25 μm 的纤维,直径为35 μm 的纤维对芳纶纸电气性能的影响幅度不大,但当纤维直径增加至45 μm 时,芳纶纸的电气绝缘性能会被严重削弱,击穿强度的降低幅度可达16%,并伴有电导电流增加和陷阱浅化。

图4为不同直径短切纤维制得芳纶纸的SEM图像,分别用虚线标记了沉析和短切纤维的形态特点。

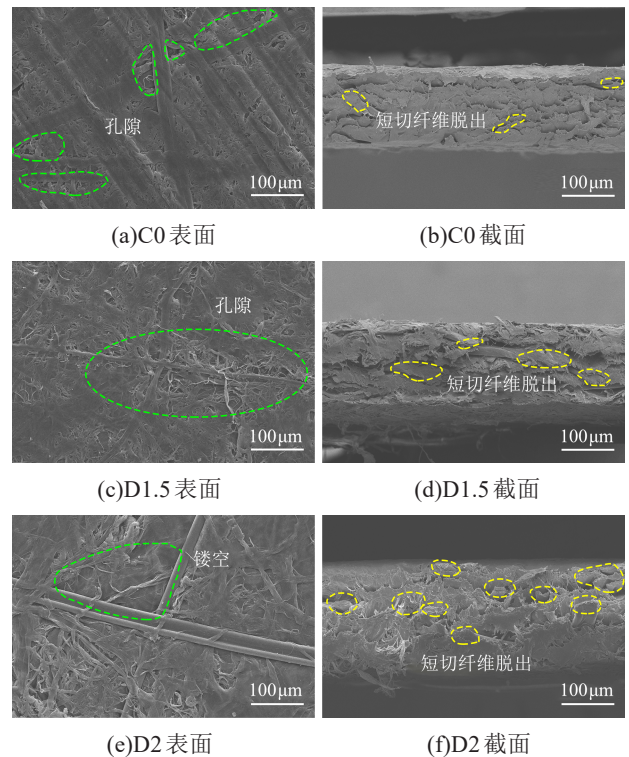


图4 不同直径短切纤维所造芳纶纸的SEM图像

Fig.4 SEM images of aramid papers prepared by chopped fibers with different diameters

从图4可以看出,C0表面相对平整,短切纤维包裹程度较高,但其表面仍存在大量界面孔隙,这说明造纸工艺无法形成如同FRP的紧密组分粘合,这源于热压中沉析纤维仅发生软化,而非呈现类似树脂的流动状态;同时,短切纤维对压力的过度分担,导致部分短切纤维侧面的沉析纤维无法软化粘结,从而不可避免地形成界面孔隙。同时,C0截面也存在短切纤维脱离和镂空现象,这说明即使在热压方向上,沉析纤维也无法形成连续封闭结构,这源于短切纤维与沉析纤维的相容性不够理想。随着纤维直径增加,芳纶纸的界面缺陷逐渐加重。纸

面内孔隙增多,截面中纤维脱离和镂空现象更加严重,D2表面甚至出现了短切纤维裸露,截面出现了短切纤维悬空。上述结果说明,当短切纤维直径增加时,沉析纤维对短切纤维的包覆程度降低,截面观测到的短切纤维脱出区域增多,纤维界面孔隙增加,芳纶纸结构的连续性降低,可认为是造成绝缘下降的原因。

图5为不同短切纤维直径所造芳纶纸的力学性能测试结果。从图5可以看出,C0的弹性模量为1.56 GPa,拉伸强度为33.5 MPa。随着纤维直径增加,芳纶纸的弹性模量和拉伸强度总体呈现递减趋势。D2的弹性模量和拉伸强度分别降低至1.02 GPa和25.3 MPa,相对C0分别下降了35%和24%。相比击穿强度降幅,力学性能的降幅更大,这是因为力学性能与短切网络相关,电气性能则与纤维界面相关。短切纤维直径增加时,纤维界面缺陷呈现先缓后急的递增趋势,当短切纤维质量一定时,纤维直径越大,则纤维数量越少,且随着直径线性增加,单根纤维体积呈二次增加,导致纤维数量骤减,从而影响到纤维网络的均匀性和对局部断裂的约束能力,导致D2的力学性能下降较大。

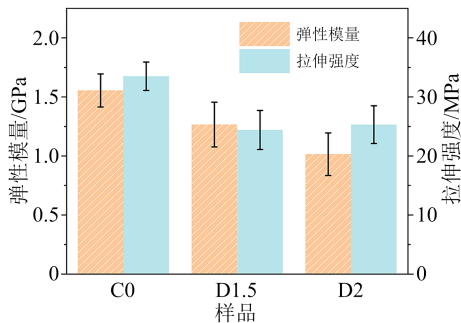


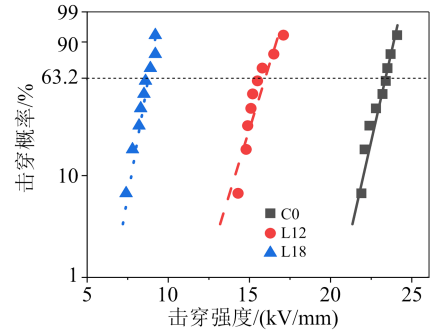
图5 不同直径短切纤维所造芳纶纸的力学性能测试结果
Fig.5 Mechanical properties testing results of aramid papers prepared by chopped fibers with different diameters

2.2 纤维长度对芳纶纸电气绝缘性能的影响

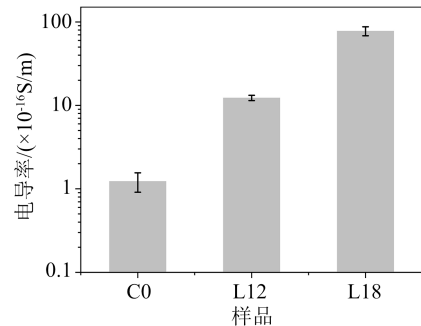
图6为不同长度短切纤维所造芳纶纸的电气性能测试结果。从图6(a)可以看出,随纤维长度的增加,芳纶纸的击穿强度呈线性递减,其中L18的击穿强度为8.7 kV/mm,相比C0下降约63%。从图6(b)可以看出,随着纤维长度的增加,芳纶纸的电导率呈线性递增,其中L18的电导率为 7.78×10^{-15} S/m,相比C0提高了62倍。从图6(c)可以看出,随着纤维长度增加,芳纶纸的初始电位由C0的2.97 kV下降至L12的1.07 kV和L18的0.24 kV,720 s后电位保持率由96%分别降至28%、6%。从图6(d)可以看出,随着纤维长度的增加,芳纶纸陷阱分布曲线发生严重淡化。相比于C0,L12深陷阱深度降低至1.11 eV,密度降低至 $1.29 \times 10^{11} \text{ eV}^{-1} \cdot \text{m}^{-3}$,浅陷阱深度为1.01 eV,

密度增加至 $1.80 \times 10^{11} \text{ eV}^{-1} \cdot \text{m}^{-3}$ 。L18的深陷阱深度减小至1.08 eV,密度降至小于 $1 \times 10^{10} \text{ eV}^{-1} \cdot \text{m}^{-3}$ 。上述结果说明,短切纤维长度增加至12 mm、18 mm时,芳纶纸的击穿强度降幅可达64%,同时伴有明显的电导率提高和电荷陷阱淡化。

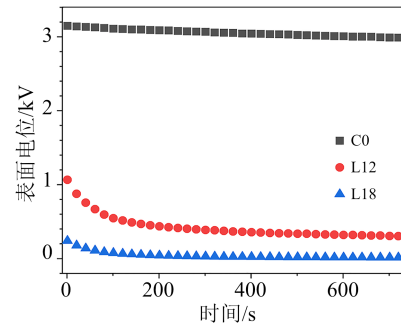
图7为不同长度短切纤维制得芳纶纸的SEM



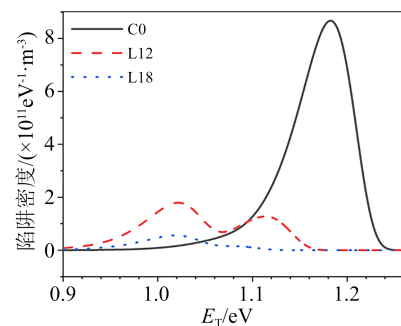
(a) 击穿强度



(b) 电导率



(c) 表面电位衰减曲线



(d) 电荷陷阱分布曲线

图6 纤维长度对芳纶纸电气性能的影响

Fig.6 The influence of fiber length on the electrical performance of aramid papers

图像。从图4(a)、(b)和图7可以看出,随着短切纤维长度的增加,芳纶纸纤维界面缺陷加重,尤其是L18表面出现了沉析纤维的镂空区域,且产生了短切纤维接触形成的“硬”质界面。上述结果说明,短切纤维过长会导致成纸结构松散,这源于较长纤维在纸浆中的缠绕蜷曲,这也是L18击穿强度大幅下降的原因。

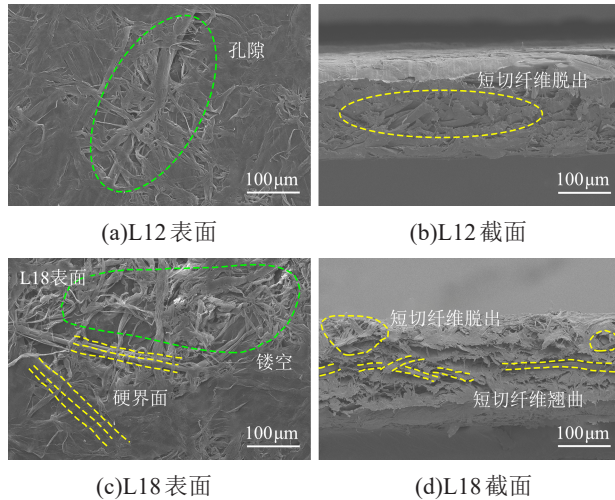


图7 不同长度短切纤维所造芳纶纸的SEM图像

Fig.7 SEM images of aramid papers prepared by chopped fibers with different lengths

图8为不同长度短切纤维所造的芳纶纸的力学性能测试结果。从图8可以看出,随着纤维长度的增加,芳纶纸的拉伸强度呈递减趋势,L12和L18的拉伸强度分别为28.8 MPa和27.8 MPa,其中L18的拉伸强度相对C0降低了17%。芳纶纸的弹性模量则随纤维长度增加呈先减后增趋势,L12和L18的弹性模量分别为1.36 GPa和1.48 GPa,L12的弹性模量相对C0(1.56 GPa)降低了13%。当纤维长度增加时,力学性能的变化幅度明显小于击穿强度的变化幅度,结合微观表征可解释如下:从力学拉伸的角度看,一根较长的短切纤维蜷曲为多根并排状,和多根较短的短切纤维直接并联,在应变过程中没有较大差异。但从电气绝缘的角度看,采用长度为12 mm和18 mm的纤维将加重纤维界面缺陷程度,甚至产生短切纤维间的硬质界面,进而对芳纶纸的电气绝缘性能产生明显削弱作用。

2.3 结晶温度对芳纶纸电气绝缘性能的影响

图9为结晶温度从290℃降至230℃时的短切纤维SEM图。从图9可以看出,随着结晶温度的降低,纤维表面粗糙度增加,出现沟壑状形貌。图10为不同结晶温度下短切纤维的XRD测试结果。从图10可以看出,短切纤维主要在 2θ 为 17.3° 、 23.5° 和 27.1° 处出现对应(110)、(200)和(211)晶面的衍射峰,降低结晶温度后,衍射峰削弱,表明短切纤维的

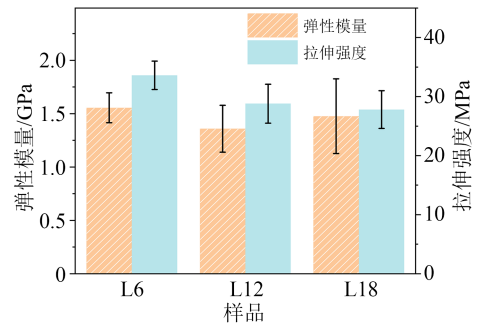


图8 不同长度短切纤维所造芳纶纸的力学性能测试结果

Fig.8 Mechanical testing results of aramid papers prepared by chopped fibers with different lengths

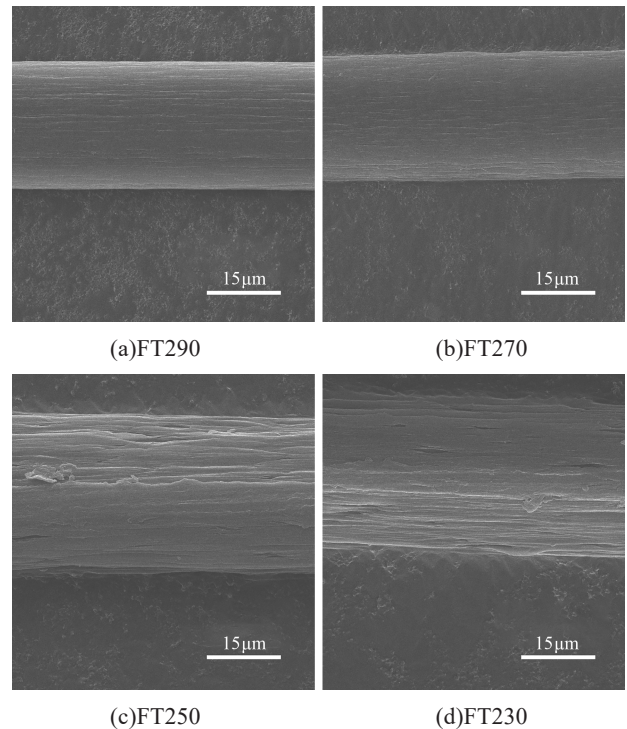


图9 不同结晶温度下短切纤维的SEM

Fig.9 SEM images of chopped fibers under different crystallizing temperature

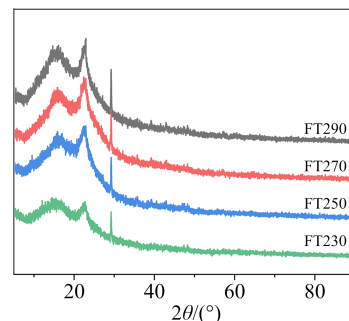


图10 不同结晶温度下短切纤维的XRD

Fig.10 XRD of chopped fibers under different crystallizing temperature

结晶度有所下降,这是由于较低结晶温度下分子链运动约束较大,更难形成链间氢键和晶体结构^[19-20]。

图 11 为不同结晶温度短切纤维所造芳纶纸的电气绝缘性能测试结果。从图 11(a)可以看出,随着结晶温度降低,芳纶纸的击穿强度呈先缓后急的递减趋势,T290、T270 相对 C0(23.4 kV/mm)的降幅不大,但 T250 和 T230 降幅明显,击穿强度分别为 20.5

kV/mm 和 15.0 kV/mm,相比 C0 下降了 12% 和 36%。从图 11(b)可以看出,芳纶纸的电导率随结晶温度的变化趋势与击穿强度相反,具有较低击穿强度的 T250 和 T230 的电导率分别提升至 1.89×10^{-15} S/m 和 4.78×10^{-15} S/m,其中 T230 的电导率相比 C0(1.23×10^{-16} S/m)提升约 38 倍。从图 11(c)可以看出,随着结晶温度下降,芳纶纸的初始电位和电位保持率均降低,当结晶温度为 230℃ 时,芳纶纸的初始电位为 1.57 kV,相比 C0(3.15 kV)降低了 50%,同时电位保持率下降至 59%。从图 11(d)可以看出,随着结晶温度降低,芳纶纸的陷阱分布发生浅化,深陷阱深度和密度减小,浅陷阱深度减小,密度略有增加。其中 T230 的深陷阱深度为 1.12 eV,密度为 3.46×10^{11} $\text{eV}^{-1} \cdot \text{m}^{-3}$,浅陷阱深度为 1.04 eV,密度为 1.48×10^{11} $\text{eV}^{-1} \cdot \text{m}^{-3}$,曲线呈现明显的浅陷阱峰,说明绝缘强度受到损伤。上述结果说明,短切纤维结晶温度降至 250℃ 及以下时,芳纶纸的绝缘性能会显著受损。

图 12 为不同结晶温度短切纤维所造芳纶纸的 SEM 图像。从图 12 可以看出,随着结晶温度的降

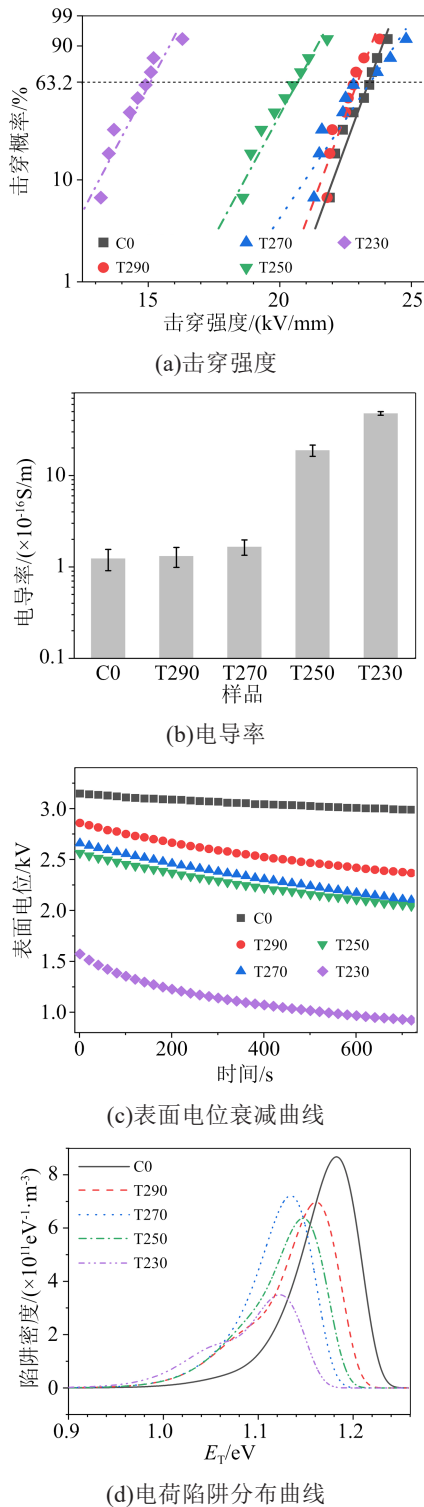


图 11 结晶温度对芳纶纸电气性能的影响
Fig.11 The influence of crystalline temperature on the electrical performance of aramid papers

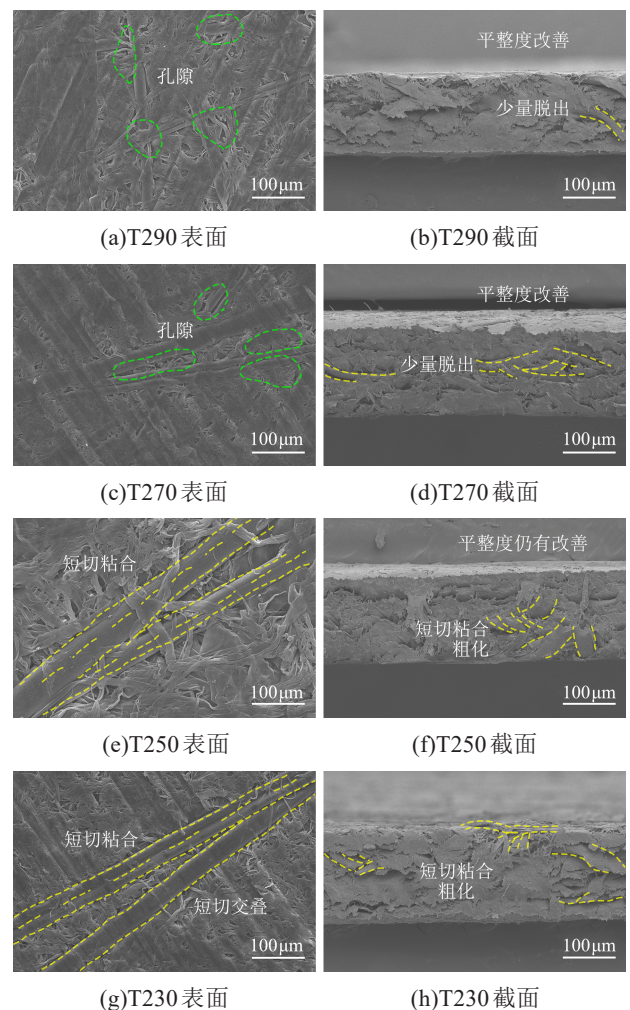


图 12 不同结晶温度短切纤维所造芳纶纸的 SEM 图像
Fig.12 SEM images of aramid papers prepared by chopped fibers with different crystalline temperatures

低,界面缺陷先显现出一定程度改善,这源自于略低结晶温度下短切纤维结晶度适度降低,与沉析纤维的结构差异性缩小,界面得到改善。然而,结晶温度进一步降低至250℃和230℃时,短切纤维规整度降低,出现“Y”型畸变,这源于低结晶度纤维在热压中的熔融,也与其在打浆中因结晶度和强度较低产生的劈裂受损有关。不论哪种畸形纤维,都意味着更复杂的界面情况和更易产生孔隙缺陷,同时低结晶温度也会造成纤维本体强度降低。

图13为不同结晶温度短切纤维所造芳纶纸的力学性能测试结果。从图13可以看出,随着结晶温度的降低,芳纶纸的弹性模量和拉伸强度整体呈现先缓后急的递减趋势。当结晶温度高于270℃时,两项力学性能指标降幅较小。当结晶温度低于250℃后,力学性能下降严重,其中T230的强度和模量分别为16.9 MPa和1.13 GPa,分别比C0的拉伸强度(33.5 MPa)和弹性模量(1.56 GPa)下降了50%和28%。上述结果表明,短切纤维结晶温度对芳纶纸电气与力学性能的影响具有阈值跳变特点,跳变点为250℃。结晶温度尚不过低时,短切纤维本体强度下降幅度不大,且因结晶度下降导致与沉析纤维的界面作用得到改善,补偿了本体性能下降带来的绝缘和机械强度削弱,使得T290和T270呈现出与C0相当的性能水平。然而,当结晶温度过低时,主要矛盾转变为纤维本体的严重损伤,畸形纤维引入了过多的界面缺陷,而受损纤维的机械强度也大幅下降,导致T250和T230发生性能骤降。

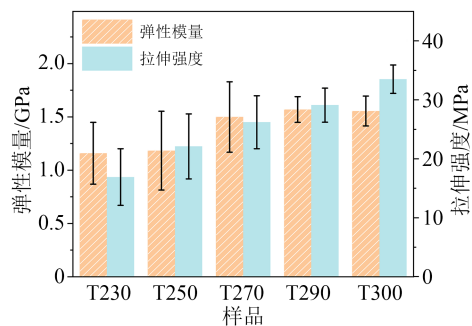


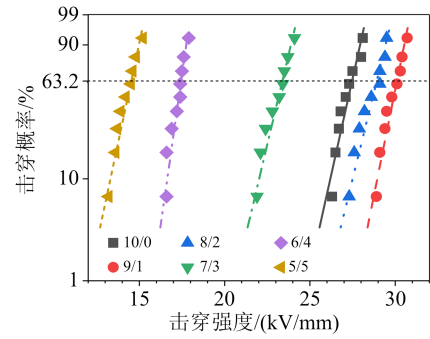
图13 不同结晶温度短切纤维所造芳纶纸的力学性能

Fig.13 Mechanical properties of aramid papers prepared by chopped fibers with different crystalline temperatures

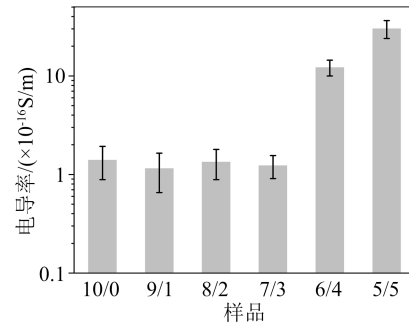
2.4 纤维比对芳纶纸电气绝缘性能的影响

纤维配比是间位芳纶纸抄造的关键参数。一般情况下,沉析纤维占比提高,芳纶纸致密度、柔顺性乃至抄纸工艺可控性都会提高。但为了均衡芳纶纸的结构强度,纸中须添加足量的短切纤维^[21]。本研究以相对常见的7/3(沉析纤维与短切纤维的质量比为7:3,即C0)作为参照,讨论10/0至5/5的6种对比对芳纶纸性能的影响。

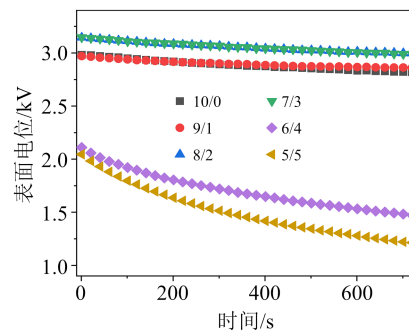
图14为不同纤维配比芳纶纸的绝缘性能测试



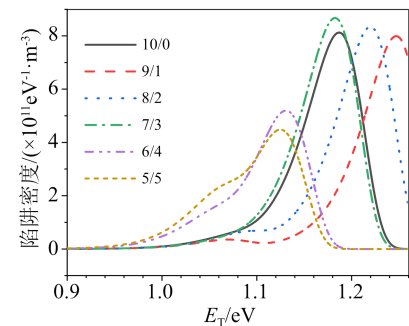
(a) 击穿强度



(b) 电导率



(c) 表面电位衰减曲线



(d) 电荷陷阱分布曲线

图14 纤维比对芳纶纸电气性能的影响

Fig.14 The influence of fiber ratio on the electrical performance of aramid papers

结果。从图14(a)可以看出,随着短切纤维占比提高,芳纶纸的击穿强度呈先升后降趋势。10/0芳纶纸的击穿强度为27.4 kV/mm,9/1时芳纶纸的击穿强度提高至30.1 kV/mm,比C0(23.4 kV/mm)提升了29%。继续提高短切纤维占比,芳纶纸的击穿强

度却逐步下降,5/5时芳纶纸的击穿强度相比9/1时下降了50%,这说明仅掺杂少量短切纤维对提升芳纶纸击穿强度有益。从图14(b)可以看出,当短切纤维占比小于30%时,芳纶纸的电导率随配比变化不明显。当其占比超过40%后,电导率提升幅度变大,6/4和5/5芳纶纸的电导率分别为 1.22×10^{-15} S/m和 3.02×10^{-15} S/m,相对7/3时分别提高了10倍和30倍。从图14(c)可以看出,随着短切纤维占比提升,芳纶纸的初始电位不断降低,5/5时芳纶纸的初始电位低至2.05 kV,同时其电位保持率也降至59%。从图14(d)可以看出,击穿强度低的芳纶纸如6/4和5/5,均呈现出明显的陷阱浅化。而击穿强度相对7/3更高的芳纶纸如9/1、8/2和10/0,则具有更偏深陷阱的曲线特征。从数值上看,7/3的深陷阱深度为1.18 eV,9/1、8/2和10/0的深陷阱深度分别增加至1.25、1.22、1.19 eV,这说明少于3份的短切纤维占比,尤其是9/1芳纶纸维持了良好的深陷阱特性,对载流子束缚力较强。上述结果说明,从电气绝缘的角度,因考虑力学性能而采取的7/3并不是最优配比,9/1具有最高的击穿强度。

图15为不同纤维配比芳纶纸的SEM图。根据一般造纸经验,由于热压过程中短切纤维的形态刚性和沉析纤维可被熔融软化的性质,沉析占比越高的芳纶纸应呈现出更高的致密度和平整度。然而,从图15可以看出,10/0芳纶纸的表面却呈现大量的沉析纤维孔洞,这说明当缺乏短切纤维作为骨架时,沉析芳纶纸在热压中无法维持稳定性;随着短切纤维占比提高,表面致密度先呈现出改善效果,9/1达到最优,之后开始下降。尤其对于过高短切纤维占比的6/4和5/5芳纶纸,其存在大量短切纤维间的硬质界面,形成了大面积的沉析纤维镂空。

图16为不同纤维配比芳纶纸的力学性能测试结果。从图16可以看出,10/0芳纶纸的拉伸强度和弹性模量分别为11 MPa和1.31 GPa,仅为7/3芳纶纸的33%和84%。随着短切纤维占比增加,芳纶纸的拉伸强度和弹性模量不断增长,但各占比区间内的力学性能增速存在差异。对于9/1芳纶纸,其拉伸强度和弹性模量分别为15.9 MPa和1.33 GPa,相对10/0芳纶纸提升并不明显,这可能是由于短切纤维占比尚且较低,短切纤维无法覆盖整张芳纶纸,造成芳纶纸中存在由纯沉析纤维组成的薄弱区域,限制了芳纶纸整体力学性能提升。当短切占比提高至20%时,拉伸强度和弹性模量大幅改善,分别达到了28.3 MPa和1.481 GPa,说明此时短切纤维网络的连续性增强,芳纶纸由沉析纤维主导的脆性

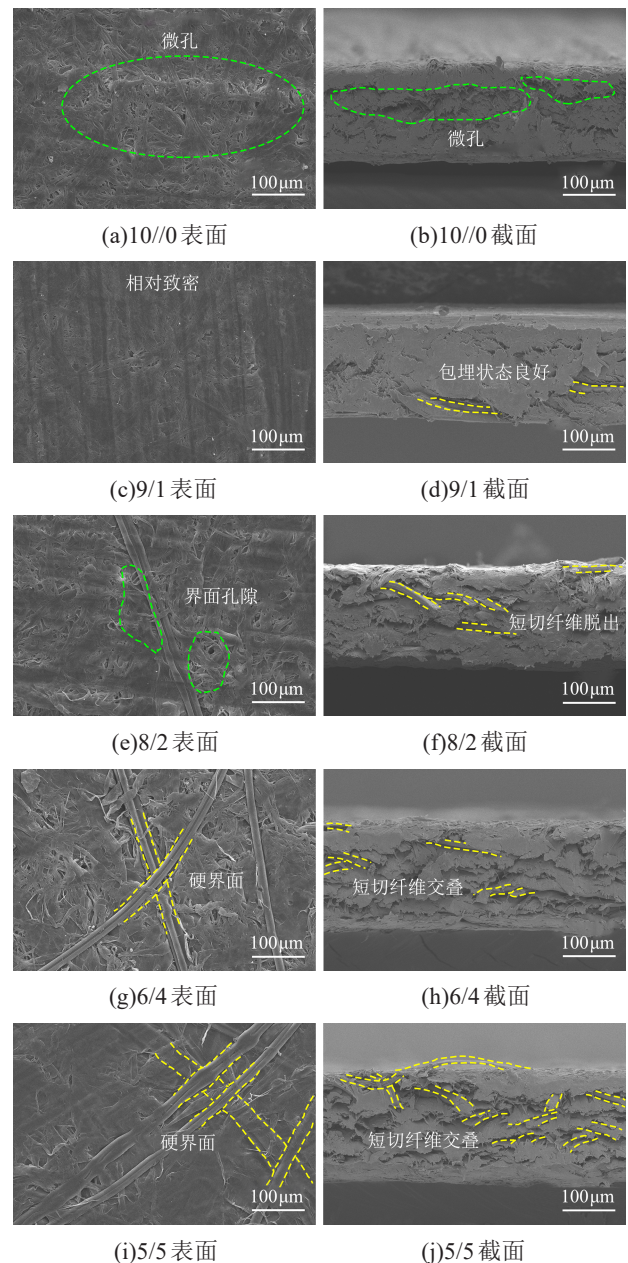


图15 不同纤维配比的芳纶纸SEM图像

Fig.15 SEM images of aramid papers with different fiber ratios

向短切纤维主导的韧性转变。进一步增加短切纤维占比时,两项力学性能指标增速再次放缓,这说明在短切纤维占比较高时,新产生的缺陷折损了芳纶纸的力学性能。结合图15中的界面与短切纤维形态变化可知,高短切纤维占比会产生短切纤维-短切纤维形式的“硬”质界面,同时生成更多的短切纤维-沉析纤维界面孔隙,从而影响芳纶纸的力学性能。

3 结论

本文采用控制变量法,以短切纤维直径为25

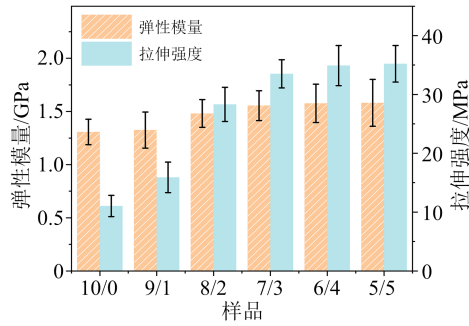


图16 不同纤维配比的芳纶纸力学性能

Fig.16 Mechanical properties of aramid papers with different fiber ratios

μm 、长度为6 mm、结晶温度为 300°C 、短切纤维占比为30%的参数制备的间位芳纶纸为参照,研究了短切纤维特性及占比对间位芳纶纸电气绝缘性能的影响,得到如下结论。

(1)在短切纤维直径增加至 $45\ \mu\text{m}$ 的过程中,成纸中沉析纤维对短切纤维的包覆度下降,沉析纤维镂空、短切纤维脱出等界面缺陷加剧,导致芳纶纸的击穿强度、拉伸强度降幅达16%、24%,电导率提升了10倍。

(2)在短切纤维长度增加至18 mm的过程中,短切纤维发生蜷绕,产生难以调和的短切纤维间“硬质”界面,由此导致间位芳纶纸的击穿强度降幅达63%,电导率提高了62倍,但因短切纤维网络没有受损,芳纶纸的拉伸强度并未降低。

(3)在纤维结晶温度降低至 230°C 的过程中,短切纤维结晶度下降,本体结构稳定性减弱,在热压中出现熔融分叉现象,导致击穿强度、拉伸强度降幅达36%和50%,电导率提升了40倍,且性能衰减主要存在于结晶温度低于 250°C 的芳纶纸中。

(4)在短切纤维占比由0递增至50%的过程中,间位芳纶纸的拉伸强度呈单调递增趋势,而击穿强度则随芳纶纸致密度呈先增后减的趋势,在占比为10%时达到最优,击穿强度相比参照样提升了29%,电导率与参照样接近。

参考文献:

- [1] RUAN H, XIE Q, WANG S, et al. Experimental study on damage mechanism of partial discharge of oil-immersed laminated PMIA paper[J]. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 2021, 28(4): 1223-1230.
- [2] ARROYO O, JALBERT J, RODRIGUEZ E, et al. Changes in mechanical properties of impregnated Nomex papers 410 and 910 during accelerated aging[J]. Polymer Testing, 2020, 83: 106358.
- [3] 秦盼亮, 吉永红, 刘熾, 等. 牵引电机用国产与进口间位芳纶纸的性能对比研究[J]. 绝缘材料, 2022, 55(2): 23-27.
- [4] YAO L, KIM K, KIM J. Fabrication of meta-aramid fibrid by pre-

cipitation[J]. Fibers and Polymers, 2012, 13(3): 277-281.

- [5] 杨军, 杨清, 宋欢, 等. 分子量对芳纶 1313 沉析纤维结构及性能的影响研究[J]. 绝缘材料, 2021, 54(4): 26-30.
- [6] 王佩瑶, 张美云, 沙九龙, 等. 间位芳纶纤维悬浮液的屈服特性及其与成纸匀度关系的研究[J]. 中国造纸, 2020, 39(1): 33-38.
- [7] 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, 42(21): 8027-8036.
- [8] YAO L, LI X, JIANG Y, et al. Influence of hot-pressing temperature on the formation of aramid paper[J]. Thermal Science, 2018, 22(1): 29-31.
- [9] 陆赵情, 郝杨, 苏治平, 等. 水分对芳纶纸基材料热压性能的影响研究[J]. 中国造纸, 2016, 35(6): 7-11.
- [10] 马婕, 黄猛, 苏妍箫, 等. 电工绝缘纸电气性能的调控方法研究进展[J]. 中国电机工程学报, 2022, 42(8): 3086-3098.
- [11] DUAN G, WANG Y, YU J, et al. Novel poly(m-phenyleneisophthalamide) dielectric composites with enhanced thermal conductivity and breakdown strength utilizing functionalized boron nitride nanosheets[J]. Macromolecular Materials and Engineering, 2019, 304(11): 1900310.
- [12] TAN J, LUO Y, ZHANG M, et al. Dissolving and regeneration of meta-aramid paper: Converting loose structure into consolidated networks with enhanced mechanical and insulation properties[J]. ACS Applied Material & Interfaces, 2021, 13(14): 16895-16905.
- [13] 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.
- [14] 林光华, 栗茂, 徐平. 老化对牵引变压器油纸绝缘局部放电特性的影响[J]. 绝缘材料, 2020, 53(4): 47-51.
- [15] LIU Q, CAO K, QI S, et al. The effects of surfactants on the spinnability, structure and properties of dry-jet wet spinning poly(m-phenylene isophthalamide) fiber[J]. Fibers and Polymers, 2020, 21(7): 1438-1443.
- [16] 吴东乐, 孙胜然, 刘群华, 等. 变压器用绝缘纸击穿强度的多因素协同影响研究[J]. 绝缘材料, 2020, 53(10): 96-102.
- [17] GAO Y, LI J, XU B, et al. Effect of chemical corrosion on charge transport behavior in epoxy/ Al_2O_3 nanocomposite irradiated by gamma ray[J]. High Voltage, 2022, 7(1): 52-63.
- [18] REN C, ZHANG C, HU D, et al. Trap distribution of polymeric materials and its effect on surface flashover in vacuum[J]. Plasma Science and Technology, 2020, 22(4): 044002.
- [19] 顾思琦, 胡祖明, 于俊荣, 等. 涂覆聚间苯二甲酰间苯二胺浆液提高间位芳纶纸电气强度的研究[J]. 绝缘材料, 2020, 55(9): 28-34.
- [20] 李卫卫, 张美云, 杨斌, 等. 芳纶纳米纤维涂布增强间位芳纶纸性能研究[J]. 中国造纸, 2021, 40(9): 15-22.
- [21] 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.

收稿日期: 2022-11-21; 修回日期: 2023-02-16.

作者简介: 阮浩鸥(1995-), 男(汉族), 重庆人, 博士生, 主要从事新型电工绝缘材料改性的研究; 樊思迪(1991-), 女(汉族), 黑龙江哈尔滨人, 特聘副教授, 主要从事复合电介质物理特性及储能应用的研究。