

基于分子动力学的导热型间位芳纶复合纸基绝缘材料的制备及性能研究

范晓舟, 郭 腾, 董 合, 毕瀚文, 律方成, 赵 旭, 孙泽坤

(华北电力大学 河北省输变电设备安全防御重点实验室, 河北 保定 071003)

摘要: 间位芳纶绝缘纸因其优异的介电性能和力学性能而广泛应用于变压器与高压套管中,但其较低的热导率限制了在高热负载环境下的应用。为提高芳纶绝缘纸的导热性能,本文采用仿真指导实验设计的方法,对多种纳米填料/芳纶仿真模型进行热导率计算,筛选出纳米 SiO₂(KH570)、纳米 TiO₂和纳米 C₃N₄ 3 种导热性能优良的纳米填料,并对比实验室复合芳纶纸手抄片的力学性能和绝缘性能,确定最优掺杂量,进一步探究纳米填料对复合芳纶纸热导率的影响并分析其内在的导热机理。结果表明:3 种纳米填料最佳的掺杂质量分数分别是:SiO₂(KH570)为 10%,TiO₂为 4%,C₃N₄为 4%。通过热导率测试,确定纳米 C₃N₄为最优纳米填料,相比纯芳纶纸,掺杂 4% 纳米 C₃N₄的复合芳纶纸弹性模量提升了 135%,杨氏模量提升了 198%,电气强度提升了 60.24%,体积电阻率提升了 3 713%,热导率提升了 304.31%。
关键词: 间位芳纶; 纳米填料; 掺杂改性; 热导率

Preparation and performance study of thermally conductive meta-aramid composite paper-based insulating materials based on molecular dynamics

FAN Xiaozhou, GUO Teng, DONG He, BI Hanwen, LÜ Fangcheng, ZHAO Xu, SUN Zekun

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

Abstract: Meta-aramid insulation paper is widely used in transformers and high-voltage bushings due to its excellent dielectric and mechanical properties, but its low thermal conductivity limits its application in high thermal load environments. To enhance the thermal conductivity of nano-filler/aramid insulation paper, this study employed simulation-guided experimental design to calculate the thermal conductivity of aramid simulation models. Three nano-fillers with excellent thermal conductivity properties, namely nano SiO₂ (KH570), nano TiO₂, and nano C₃N₄, were screened out. The mechanical and insulation performance of laboratory composite aramid paper hand sheets were compared, and the optimal filling amount was determined. Further, the influence of nano-fillers on the thermal conductivity of composite aramid paper was explored, and their inherent thermal conduction mechanism was analyzed. The results show that the optimal addition amounts of three nano-fillers are: nano SiO₂ (KH570) at 10%, nano TiO₂ at 4%, nano C₃N₄ at 4%. Through thermal conductivity testing, nano C₃N₄ is determined to be the optimal nano-filler, and the composite aramid paper with 4% of nano C₃N₄ showing an increase in elastic modulus by 135%, Young's modulus by 198%, electric strength by 60.24%, volume resistivity by 3 713%, and thermal conductivity by 304.31% compared with pure aramid paper.

Key words: meta-aramid; nanofillers; doping modification; thermal conductivity

0 引言

随着我国电网建设的不断加强和规模的不断扩大,输变电容量逐年增加,安全性和可靠性成为电网发展的重中之重。绝缘材料的优良性能是实现高科技电力产品的重要保证,也是确保其长时

间、高效率、安全运行的前提^[1]。

芳纶纤维(aramid fiber)最早由美国杜邦公司研发,具有出色的绝缘性能、耐热性能和力学性能。其中间位芳纶纸因其优秀的绝缘性能和机械强度,被视为油纸系统中理想的绝缘材料。图1为间位芳纶的结构式。然而,芳纶纸的热导率相比纤维素纸较差^[2]。这是因为芳纶纤维作为高分子聚合物,具有高度的等向性,分子间距大,热传导效率低。此

基金项目:中央高校基本科研业务费专项资金资助项目(2023 MS106);中央引导地方科技发展资金项目(246Z1208G)。

外,虽然芳纶纸的纤维结构较为紧密,但沉析纤维与短切纤维的结合处仍存在大量细小气孔间隙,限制了热量在材料内部的传导。

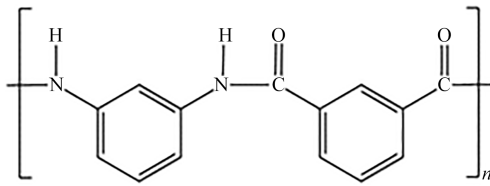


图1 间位芳纶结构式

Fig.1 Structural formula of meta aramid

目前,国内外研究人员普遍通过掺杂纳米材料来提高绝缘材料的性能。廖瑞金等^[3]利用纳米 Al_2O_3 对芳纶纸进行改性,显著提升了其电气强度和抗张强度。豆莞莞^[4]使用纳米 SiO_2 和纳米 Al_2O_3 对芳纶纸进行改性,通过优化分散工艺和热压条件,进一步提升了芳纶纸的力学性能和介电性能。TANG C等^[5-6]通过分子动力学模拟和实验对比,发现纳米 Al_2O_3 和纳米 SiO_2 改性通过增加氢键连接和优化纳米颗粒含量,可显著提升纤维素模型的热稳定性和芳纶纸的综合性能。但当前国内外研究主要聚焦于芳纶纸力学性能和绝缘性能的改进,鲜有通过掺杂纳米材料对芳纶纸导热性能进行改性的研究。

本文通过搭建掺杂纳米填料的复合芳纶纸的仿真模型,对多种热导率和电气性能较好的纳米颗粒进行仿真模拟,确定3种导热性能优良的纳米填料,再对比试制的不同纳米填料含量的复合芳纶纸实验室手抄片的力学性能和绝缘性能,确定3种填料的最优掺杂量,进一步研究3种纳米填料分别在其最优掺杂量下对复合芳纶纸热导率的影响,并分析其内在的导热机理,最终选定最优的导热改性纳米填料。

1 仿真模型导热实验

运用MD模拟软件Material Studio对间位芳纶与纳米颗粒掺杂进行物理性能的模拟仿真研究。

1.1 模型构建

芳纶(PMIA)单体为间苯二甲酰间苯二胺,化学结构如图2(a)所示。在构建芳纶分子链时,将聚合度设置为10,PMIA聚合分子链如图2(b)所示。

实验选用 SiO_2 、BN、 C_3N_4 、 Al_2O_3 、ZnO、 TiO_2 、 ZrO_2 以及接枝KH550和KH570的 SiO_2 纳米颗粒进行建模。首先设定掺杂的纳米颗粒质量分数,然后

利用Forcite模块对建立的纳米团簇进行几何优化得到低能构型^[7],如图2(f)所示。之后使用Build Crystal建立空白晶胞,通过pack in surface enclosed volume确保芳纶分子链在空白区域内填充。将芳纶的填充初始密度设置为 0.6 g/cm^3 ,然后执行NPT仿真,使模型的最终密度达到 1.35 g/cm^3 ,如图2(g)所示。为了避免模型陷入局部极值,使用Forcite模块中的Anneal功能对模型进行退火处理,使其更贴近实际情况,为接下来的模拟计算提供合理的几何构象。

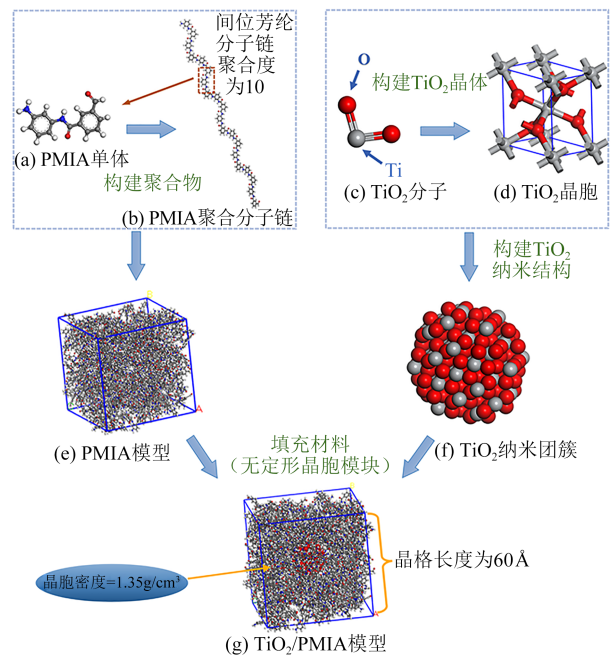


图2 TiO_2 /PMIA 复合材料模型建立

Fig.2 Establishment of TiO_2 /PMIA composite model

1.2 导热计算

将搭建的模型导入LAMMPS软件并采用NEMD算法模拟非平衡状态计算热导率。在 z 方向上将模型划分为20层,两侧设置为高温区,中间为低温区,利用Langevin控温方法维持各区温度,从而在模型中形成热流计算热导率。通过交换模型中粒子的动能实现热量流动,最后形成稳定的温度梯度,原理如图3所示。

在NVT系统下进行NEMD模拟,设置高温区和低温区。对高分子区域温度的线性部分进行拟合得到界面处的温降(ΔT),然后使用公式(1)计算模型热导率(G_k)。

$$J_Q = -G_k \cdot \Delta T \quad (1)$$

式(1)中: ΔT 表示热流通过界面后产生的界面温降;

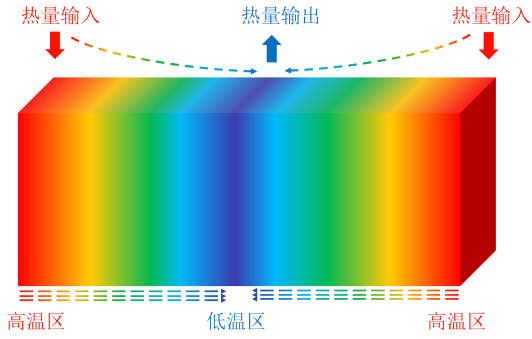


图3 热导率仿真模型示意图

Fig.3 Schematic diagram of thermal conductivity simulation model

J_Q 表示热流, $J_Q = (\Delta E_1 + \Delta E_2)/2A\Delta t$, 其中 ΔE_1 、 ΔE_2 分别为高温区和低温区的能量, A 代表模型的截面积, Δt 代表仿真时间步长。对搭建的复合模型在温度为 300、350、400、450、500 K 时分别进行仿真计算, 将原子的交换次数设置为 400, 每次原子交换之间进行 500 步的分子动力学仿真, 步长为 1 ps^[8-9]。

1.3 力学性能计算

系统受到的力与内应力为均衡, 在原子级上, 利用维里公式来计算内应力(σ)的大小, 如式(2)所示。

$$\sigma = -\frac{1}{V_0} \left[\left(\sum_{i=1}^N m_i (v_i^\alpha v_i^\beta) \right) + \left(\sum_{i<j} r_{ij}^\alpha f_{ij}^\beta \right) \right] \quad (2)$$

式(2)中: 下标 i, j 表示粒子编号(从 1 至 N); α, β 表示 x, y, z 笛卡尔坐标系分量; m, v, f 分别表示粒子的质量、速度和作用力; V_0 表示未变形体积大小; r_{ij}^α 表示粒子 i 和 j 在 α 方向的矢量差。

应力张量(σ_k)如式(3)所示。

$$\sigma_k = -\frac{1}{V_0} \left(\sum_{i=1}^N m_i (v_i^\gamma v_i^k) \right) \quad (3)$$

式(3)中, γ 为 x, y, z 笛卡尔坐标系分量。

在变形较低的系统, 可以用一般的胡克定律来描述其应力(σ)—应变(ε)的关系, 如式(4)~(5)所示。

$$\sigma = C_{ij} \varepsilon \quad (4)$$

$$C = \begin{bmatrix} \lambda + 2\mu & \lambda & \lambda & 0 & 0 & 0 \\ \lambda & \lambda + 2\mu & \lambda & 0 & 0 & 0 \\ \lambda & \lambda & \lambda + 2\mu & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \mu & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \mu & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \mu \end{bmatrix} \quad (5)$$

式(4)~(5)中, C_{ij} 表示矩阵中的第 i 行第 j 列的分量; λ 和 μ 为 Lamé 常数, 如式(6)所示。

$$\lambda = \frac{1}{3} (C_{11} + C_{22} + C_{33}) - \frac{2}{3} (C_{44} + C_{55} + C_{66}) \quad (6)$$

$$\mu = \frac{1}{3} (C_{44} + C_{55} + C_{66})$$

1.4 复合体系结构参数计算

1.4.1 均方位移(MSD)

均方位移(MSD)是表征模型中分子链运动能力的重要参数。由于仿真过程中原子不断运动, 可用 MSD 来描述分子链的整体运动状态。MSD 值越高, 说明分子链运动越活跃, 导致体系热力学性能不稳定, 表明模型的热力学性能较差。均方位移计算公式如式(7)所示。

$$D_{MS} = \frac{1}{3N} \sum_{i=0}^{N-1} \left(|R_i(t) - R_i(0)|^2 \right) \quad (7)$$

式(7)中, D_{MS} 为均方位移; $R_{i(0)}$ 和 $R_{i(t)}$ 分别为体系中任意原子初始时刻 i 和 t 时刻的矢量位移; N 为体系内原子数。

1.4.2 自由体积分数(FFV)

实验构建的聚合物无定形区模型由自由体积和占有体积组成。占有体积是芳纶分子链所占区域, 自由体积是晶胞中供分子链活动的区域。自由体积分数计算公式如式(8)所示。

$$V_{FF} = \frac{V_f}{V_o + V_f} \times 100\% \quad (8)$$

式(8)中: V_{FF} 为自由体积分数; V_f 为自由体积; V_o 为占有体积。

2 实验

2.1 纳米掺杂芳纶纸的制备

纳米掺杂芳纶纸的制备流程如图 4 所示。首先按质量比 7:3 称取沉析纤维和短切纤维, 加入 2% 的丙烯酰胺(AM)解离 5 万转, 得到芳纶纤维浆液; 将纳米粒子与去离子水按照不同质量比混合制成悬浊液, 再加入 0.5% 十二烷基苯磺酸钠(SDBS)溶液, 将混合溶液进行磁力搅拌, 利用超声波分散仪进行超声分散, 得到纳米混合溶液。将芳纶纤维浆液与纳米混合溶液在解离器中搅拌均匀, 之后将混合溶液加入至纸页成型抄片机中, 在 $(105 \pm 2)^\circ\text{C}$ 真空下烘干 16 min; 将成型后的纸胚进行辊压处理, 设置温度为 230°C , 辊压压力为 0.3 MPa, 纸张 4 个朝向各辊压 1 次, 得到纳米掺杂芳纶纸, 试样边长为 (200 ± 2) mm, 厚度为 (0.13 ± 0.02) mm。

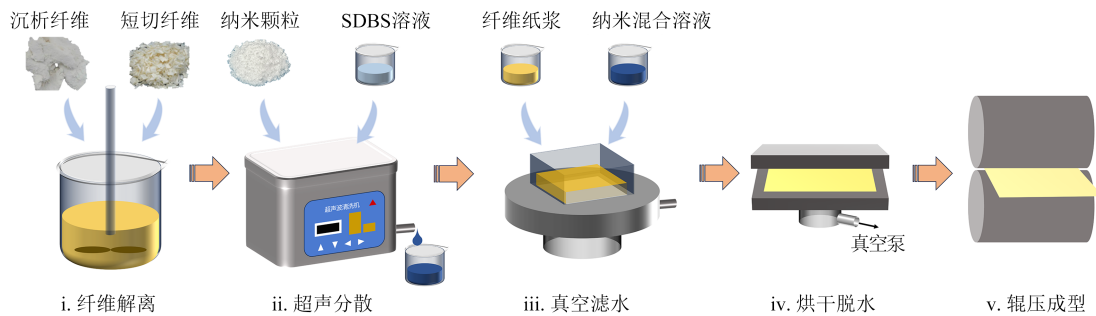


图4 纳米复合芳纶纸的制备工艺流程图

Fig.4 Process flowchart for the preparation of nanocomposite aramid paper

2.2 测试与表征方法

2.2.1 结构和形貌表征

使用费尔米 Tecnai 系列 F20 型透射电子显微镜,分析纳米粒子的纳米尺度结构和粒子分布。

使用带有能量色散 X 射线光谱(EDS)分析器的赫克托尔 Quanta 系列 F250 型扫描电子显微镜(SEM),观察纳米掺杂芳纶纸试样表面的 3D 微观形貌,分析试样的元素组成和分布情况。

2.2.2 力学性能测试

弹性模量:参考 GB/T 25218—2010 使用静态电阻应变仪进行测试,通过杠杆装置分三级加载,在应变仪上分别读数,将 3 次测得的应变仪读数取平均值,然后将试验数据作为应力-应变曲线,曲线的线性段斜率即为弹性模量。

杨氏模量:参考 GB/T 22898—2008 采用拉伸法进行测试,将纳米掺杂芳纶纸裁剪为尺寸 100 mm×15 mm 的矩形试样,将试样固定在负载框架内,逐渐施加拉力,使用拉力传感器来测量施加的力。利用公式 $E = \sigma/\varepsilon$ 计算杨氏模量,其中 σ 为应力, ε 为应变。

2.2.3 电气性能测试

电气强度:参考 GB/T 3333—1999 使用柱-板电极测试试样的直流击穿电压,采用恒定升压法,温度为 $(20\pm 2)^\circ\text{C}$,相对湿度为 $(15\pm 1)\%$,每个试样重复测试 8 次,并采用 Weibull 分布拟合数据。

体积电阻率:参照 GB/T 31838.4—2019 使用体积表面电阻测定仪测试试样的体积电阻率,采用三电极法,温度为 $(20\pm 2)^\circ\text{C}$,相对湿度为 $(15\pm 1)\%$,每组试样测量 5 次后取平均值。

2.2.4 导热性能测试

导热性能:参考 GB/T 29313—2012 采用西安夏溪 TC1000 系列平板法导热系数仪进行测试,基于稳态传热原理,采用双试样防护热板法,将纳米掺

杂芳纶纸裁剪为尺寸 100 mm×100 mm 的矩形试样,将试样在温度为 $(23\pm 2)^\circ\text{C}$ 、相对湿度为 $(50\pm 5)\%$ 条件下处理 24 h。在常温下对试样施加 0.069 MPa 压力进行测量,每组试样测量 5 次后取平均值。

2.2.5 模拟工况实验

参考 DL/T 572—2010《电力变压器运行规程》,利用研制的纳米改性芳纶纸包裹铜片模拟变压器内部绝缘的真实结构,进行强油循环实验和机械振动实验。

强油循环实验:将试样用夹具固定于装有 25# 变压器油的烧杯中,利用海奇 DF-101S 集热式磁力搅拌器对烧杯中的绝缘油搅拌 6 h,设置温度为 90°C ,绝缘油流速为 0.55 m/s。

机械振动实验:将烧杯固定于莱博威 VB-DC-ZDSYT 电磁振动试验台上,设置振动频率为 60 Hz,振幅为 2 mm。

3 结果与讨论

3.1 导热仿真结果

仿真模型的温度分布如图 5 所示。两侧输入层为高温区,最高温度为 350 K,中间输出层为低温区,最低温度为 300 K。温度由两侧向中间成阶梯递减。

通过仿真模型分析 350 K 条件下各复合材料模

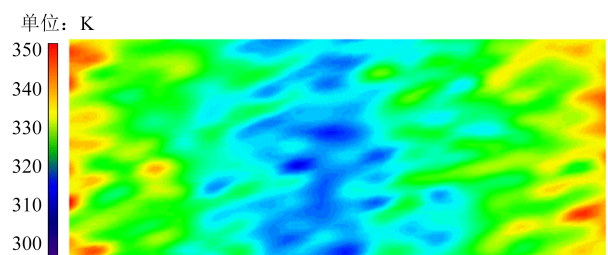


图5 热流稳定时模型的温度分布

Fig.5 Temperature distribution of the model when the heat flow is stable

型的热导率随时间的动态变化,结果如图6所示。由图6可知,在1~5 ps内,各模型热导率迅速下降,表明材料内部热平衡的初步建立,热应力逐步释放。在5~25 ps内,各模型热导率趋于稳定,表明材料内部热能传递机制的稳定性,材料对热流动达到了动态平衡。

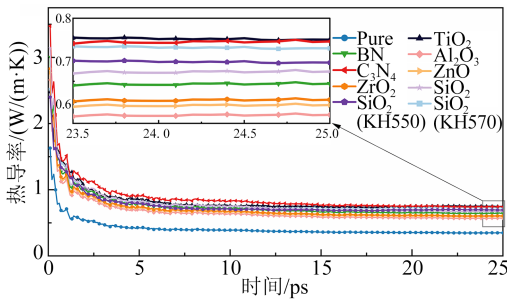


图6 复合材料模型热导率随时间的变化

Fig.6 The variation of thermal conductivity of composite models over time

不同温度下各复合材料模型的热导率如图7所示。由图7可知,在350 K时,纯间位芳纶模型的热导率为0.244 25 W/(m·K),与实验测定的热导率0.24 W/(m·K)相吻合,证实了仿真模型的高度准确性并与实验结果具有良好的一致性。随着温度从300 K升高至500 K,各复合材料模型的热导率均呈现上升趋势,其中掺杂纳米C₃N₄、SiO₂(KH570)、TiO₂改性对芳纶的导热性能提升效果较好。表1列出了C₃N₄、TiO₂和SiO₂(KH570)纳米填料的热导率。

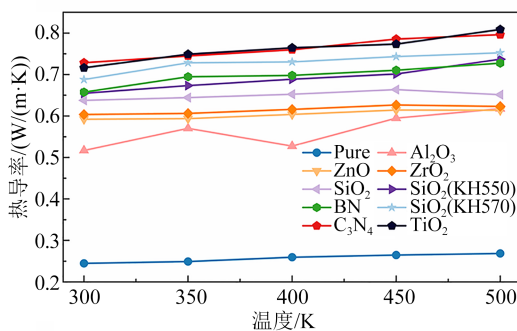


图7 不同温度下各复合材料模型的热导率

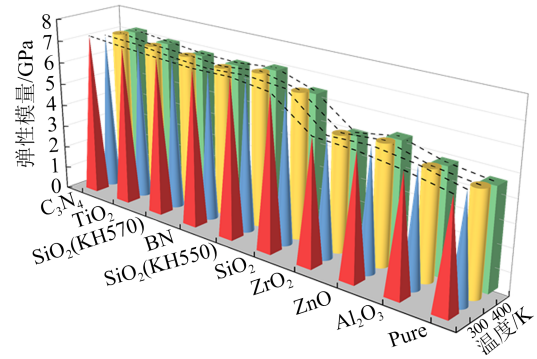
Fig.7 Thermal conductivity of the composite models at different temperatures

3.2 力学性能

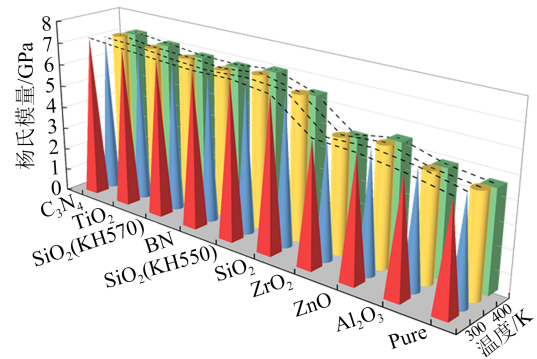
图8为由仿真结果计算出的各复合材料模型的弹性模量和杨氏模量。由图8可知,复合材料模型的力学性能随温度升高而降低,这是由于随着温度的升高,聚合物分子链的热运动增强,导致其宏观

表1 不同纳米填料的热导率

纳米填料种类	热导率/(W/(m·K))
C ₃ N ₄	26.4
TiO ₂	6.7
SiO ₂ (KH570)	12.6



(a) 弹性模量



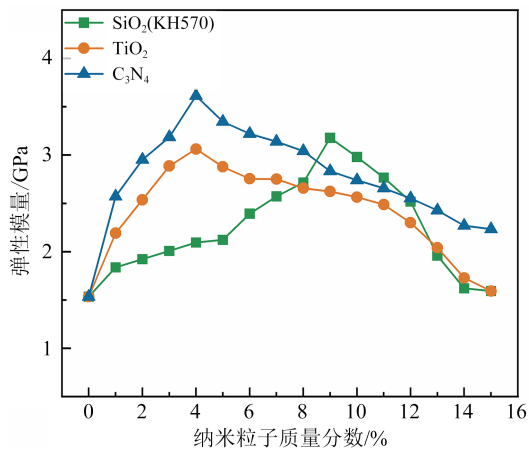
(b) 杨氏模量

图8 各复合材料模型的弹性模量和杨氏模量

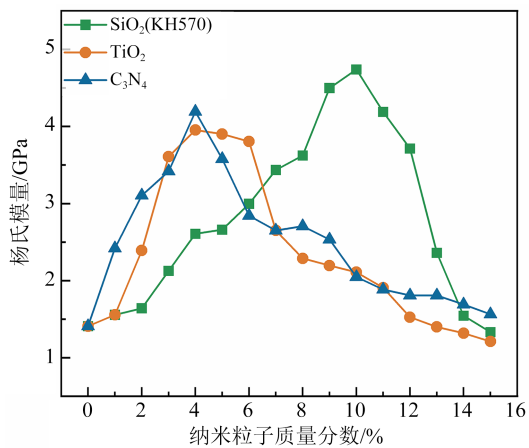
Fig.8 Shear modulus and Young's modulus of the composite models

力学性能下降。此外,纳米粒子的加入使得材料的弹性模量和杨氏模量得到显著提高,表明纳米粒子的加入能够有效地限制聚合物分子链的运动,从而提升芳纶材料的力学性能稳定性。

图9为不同纳米填料含量对芳纶纸力学性能的影响。由图9可知,掺杂纳米SiO₂(KH570)的复合芳纶纸在添加质量分数为9%时,弹性模量达到最大,为3.117 GPa,在添加质量分数为10%时,杨氏模量达到最大,为4.739 GPa;掺杂纳米TiO₂的复合芳纶纸在添加质量分数为4%时,弹性模量和杨氏模量最大,分别为3.061 GPa和3.953 GPa;掺杂纳米C₃N₄的复合芳纶纸在添加质量分数为4%时,弹性模量和杨氏模量最大,分别为3.612 GPa和4.192 GPa。随着纳米填料含量的增加,复合芳纶纸的弹性模量



(a) 弹性模量



(b) 杨氏模量

图9 不同纳米填料含量对芳纶纸力学性能的影响
Fig.9 Influence of different nanoparticle content on the mechanical properties of aramid paper

和杨氏模量先增大后减小。这是因为少量纳米粒子均匀分散在基体中,增强了界面黏结力,减少了应力集中,提高了复合芳纶纸弹性模量和杨氏模量^[10-11]。然而,过量纳米颗粒会干扰纤维的接触与交织,削弱氢键结合力,并在复合材料中团聚,形成微观缺陷和应力集中点,导致复合芳纶纸力学性能下降^[12]。

3.3 电气性能

图10为纳米掺杂改性与未改性两种模型在300、350、400、450、500 K温度下的自由体积变化情况(蓝色部分代表体系中的自由体积)。图11为仿真得到的各复合材料模型的自由体积分数变化曲线。由图11可知,加入纳米粒子后,复合材料模型的自由体积分数明显下降,说明纳米粒子占据或者限制了原本为聚合物链运动提供的空间,减少了聚合物在电场作用下出现的电介质松弛,降低了击穿

的发生概率,同时,较低的自由体积使电气应用中产生的热量更有效地分散,避免过热导致聚合物分解及电气性能降低,从而降低击穿风险^[13]。

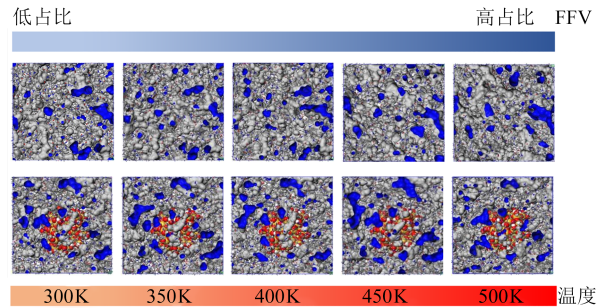


图10 不同温度下纳米掺杂改性与未改性模型的自由体积分布

Fig.10 The free volume distribution of nano-doped modified and unmodified models at different temperatures

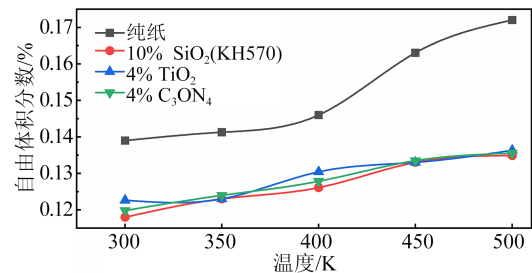
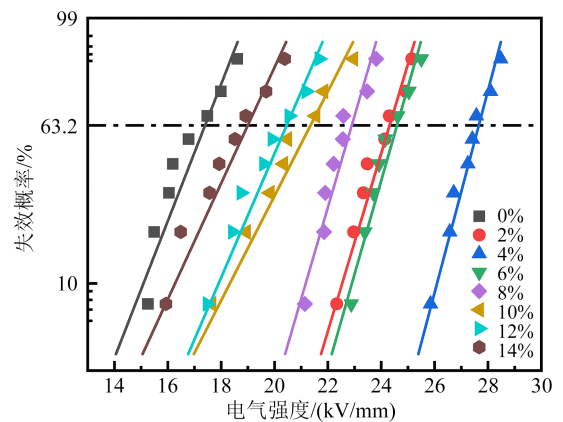


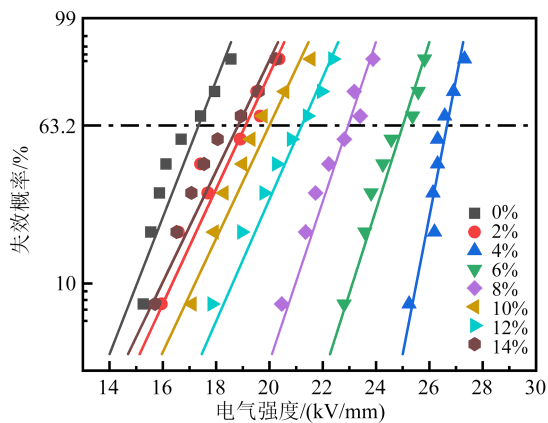
图11 复合材料模型的自由体积分数

Fig.11 Free volume fraction of composite models

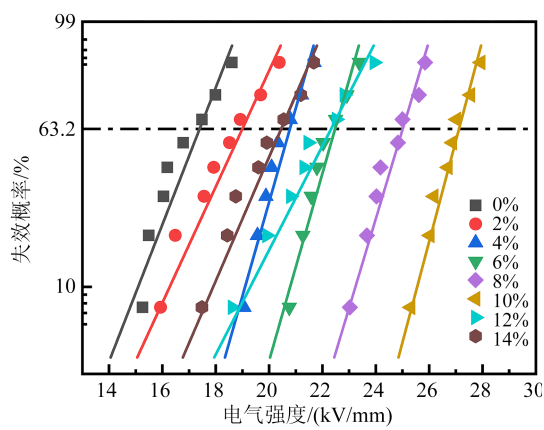
图12为复合芳纶纸试样电气强度的威布尔分布及击穿概率为63.2%时对应的电气强度(α)。由图12可知,纯芳纶纸的电气强度为17.42 kV/mm;掺杂纳米SiO₂(KH570)质量分数为10%时,复合芳纶纸的电气强度最大,为27.04 kV/mm;掺杂纳米TiO₂质量分数为4%时,复合芳纶纸的电气强度最大,为26.41 kV/mm;掺杂纳米C₃N₄质量分数为4%时,复



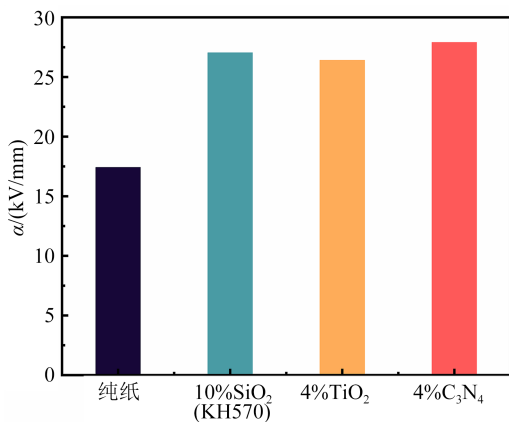
(a) C₃N₄改性芳纶纸



(b) TiO₂改性芳纶纸



(c) SiO₂(KH570)改性芳纶纸



(d) 电气强度对比图

图12 复合芳纶纸试样电气强度的威布尔分布及其 α 参数
Fig.12 Weibull distribution of electric strength for composite aramid paper sample and its α parameter

合芳纶纸的电气强度最大,为27.91 kV/mm。

随着3种纳米填料含量的增加,复合芳纶纸的电气强度呈现先增大后减小的变化趋势。添加少量纳米填料时,纳米颗粒可以限制芳纶纤维的自由移动,改善电场与空间电荷分布,提高了材料的结构均匀性,并通过产生“微电场分散效应”分散电场

能量,延缓了高频高压环境下的电子崩溃传播速度^[14],增大了复合芳纶纸的电气强度。随着纳米填料含量的继续增加,纳米粒子因表面能高而团聚^[15],形成了气孔和缺陷,削弱了电场的均匀化,增加了自由载流子数量,导致电场分布不均,复合芳纶纸的电气强度下降^[16-17]。

图13为复合芳纶纸试样的体积电阻率变化曲线。从图13可以看出,复合芳纶纸的体积电阻率随着纳米填料含量的增加呈先增大后减小的趋势,掺杂纳米SiO₂(KH570)、TiO₂和C₃N₄的质量分数分别为10%、4%和4%时,复合芳纶纸的体积电阻率达到最大值,分别为 3.49×10^{16} 、 5.31×10^{16} 、 $8.54 \times 10^{16} \Omega \cdot m$ 。

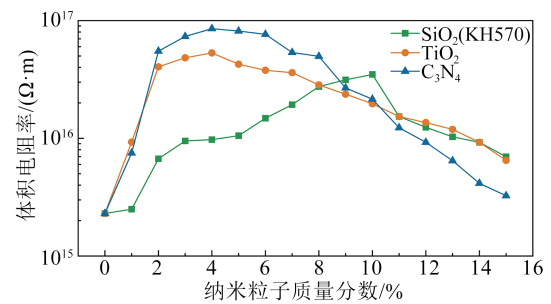


图13 不同纳米填料含量对复合芳纶纸体积电阻率的影响

Fig.13 The effect of nanofiller contents on the volume resistivity of composite aramid paper

分析认为,低含量的纳米颗粒在纤维间形成密集界面,产生浅陷阱结构,有效削弱了高分子链之间的相互作用力,从而抑制了空间电荷的迁移,缩短了载流子的传导路径。同时,纳米粒子的引入还引发了“库仑阻塞效应”,使复合芳纶纸的体积电阻率急剧增大^[18]。但随着纳米颗粒的进一步增加,过量的纳米颗粒导致团聚重叠,扩大了内部空间电荷的自由移动空间,提高了电荷的迁移速率,增加了电子或空穴的迁移率,并由于其易在纤维表面聚集,造成空间电荷集聚形成导电通路,达到逾渗阈值,导致体系的导电性显著增加,使复合芳纶纸的体积电阻率降低^[19]。

3.4 纳米填料最优掺杂量确定

根据上述研究,纳米填料改性显著影响芳纶纸的力学性能和绝缘性能,最佳掺杂质量分数分别为:纳米SiO₂(KH570)为10%,纳米TiO₂为4%,纳米C₃N₄为4%,此时复合芳纶纸显示出极佳的弹性模量、杨氏模量、体积电阻率和电气强度。表2为不同

纳米填料在最优掺杂量时复合芳纶纸的弹性模量、杨氏模量、电气强度和体积电阻率数据，相比纯芳纶纸，掺杂4% C₃N₄的复合芳纶纸弹性模量提升了135%，杨氏模量提升了198%，电气强度提升了60.24%，体积电阻率提升了3 713%。

表2 不同填料在最优掺杂量下复合芳纶纸的性能对比
Table 2 Comparison on performance of composite aramid paper with different fillers at optimal addition content

纳米粒子种类	SiO ₂ (KH570)	TiO ₂	C ₃ N ₄	
最佳掺杂质量分数/%	10	4	4	
弹性模量	数值/GPa	2.98	3.061	3.6123
	较纯纸提升/%	94	99	135
杨氏模量	数值/GPa	4.738	3.953	4.192
	较纯纸提升/%	236	181	198
电气强度	数值/(kV/mm)	27.04	26.41	27.91
	较纯纸提升/%	55.22	51.60	60.24
体积电阻率	数值/(Ω·m)	3.49×10 ¹⁶	5.13×10 ¹⁶	8.54×10 ¹⁶
	较纯纸提升/%	1 517	2 307	3 713

3.5 最优掺杂量下复合芳纶纸的导热性能

根据上述试验确定了各纳米复合芳纶纸的最佳掺杂量，引入仿真模型作为参照组，探究在最优掺杂量下3种纳米复合芳纶纸的热导率关系，结果如图14所示。从图14可以看出，掺杂4% C₃N₄、10% SiO₂(KH570)和4% TiO₂的复合芳纶纸热导率分别为0.938、0.756、0.663 W/(m·K)，相较于纯芳纶纸有较大提升。

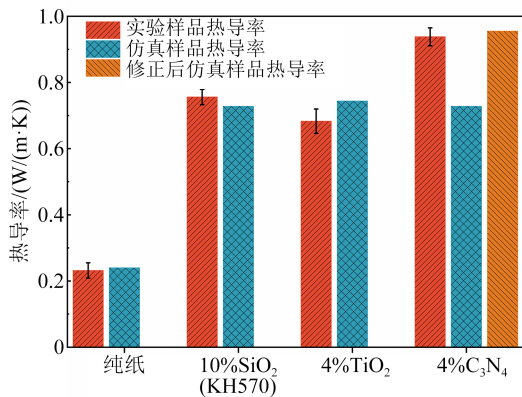
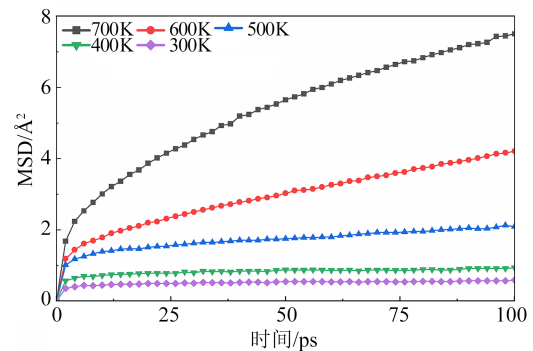


图14 各复合芳纶纸的热导率

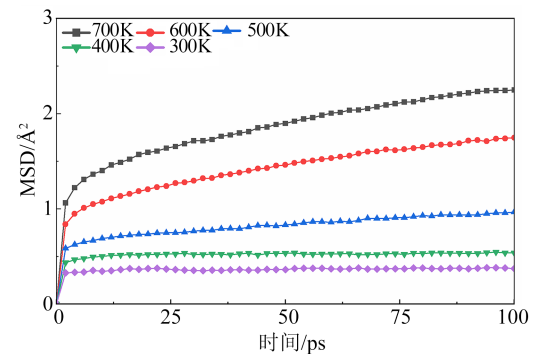
Fig.14 Thermal conductivity of each composite aramid paper

纯芳纶纸的热导率只有0.232 W/(m·K)，主要是由于其分子结构中含有大量的芳香环，分子间距较大，结晶度较高且分子取向不规则。同时，纤维间存在大量气孔间隙，导致热传导路径较长且连续性差^[20]。由图10可知，通过添加热阻较小的纳米填料

填充纸基中空气占据的自由体积，减小了粒子的平均行程。根据图15掺杂前后模型的均方位移可知，纳米粒子的存在，限制了芳纶分子链的运动自由度，使MSD数值降低，反映在分子动力学的减缓，从而抑制了因热运动引起的分子结构变化。当纳米填料含量较低时，它们会孤立地分散在芳纶纸基中，形成如图16所示的“海-岛两相体系”，这种结构增加了导热路径和界面面积，利用纳米填料本身的高导热特性，有效提升了复合材料的整体导热性。



(a) 纯纸



(b) 4% C₃N₄

图15 不同体系模型的均方位移

Fig.15 Mean square displacement of different models

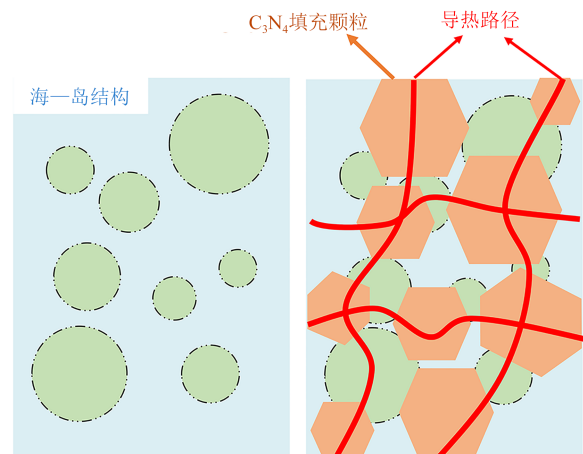


图16 海-岛两相体系

Fig.16 Sea-island binary system

图 17 为 C_3N_4 复合材料模型中氢键的成键情况。高分子聚合物中的氢键网络与聚合物宏观参数熔点、沸点、分子构像等都密切相关。蓝色虚线即为复合材料中生成的氢键,放大的部分为纳米颗粒与芳纶分子之间生成的氢键,可以看出氢键主要存在于芳纶分子的 N、H 和 O 原子之间。 C_3N_4 中的 N 原子与芳纶分子中的 H 原子形成氢键,强化了分

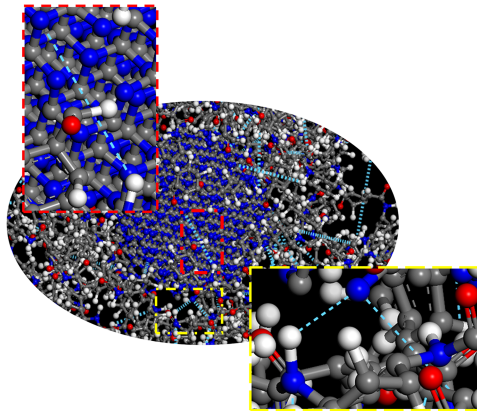


图 17 C_3N_4 复合材料模型中分子间氢键构成
Fig.17 Formation of intermolecular hydrogen bonds in C_3N_4 composite model

子间的相互作用。

对比图 14 中实验数据与仿真数据发现,纯芳纶纸、 $SiO_2(KH570)$ 和 TiO_2 改性芳纶纸的实验数据与仿真数据差异不大,而 C_3N_4 改性芳纶纸的二者数据有明显差距。这与纳米颗粒的微观结构有关。图 18 为各复合芳纶纸样品的微观表征图,对 3 种样品选区进行元素分析,EDS 测试结果如图 18 中(d)~(f) 所示。可以看出在掺杂纳米粒子后的复合芳纶纸中, Si、Ti、N 元素均表现出均匀的分布,表明 3 种纳米颗粒均实现有效掺杂且在纸基中能够均匀分布。图 18 中(g)~(i) 为各纳米粒子的 TEM 图,可以看出 $SiO_2(KH570)$ 与 TiO_2 呈不规则圆形或椭圆形; C_3N_4 具有复杂的层叠特征,呈现二维片状堆叠结构,此结构有利于“岛”相和“海”相的搭建,实现热量在宏观尺度上的有效传播。图 18 中(j)~(l) 为 3 种样品的 SEM 图,形成的导热路径如图中红色标线所示。可以看出 $SiO_2(KH570)$ 粒子较小且密集聚集,形成了高密度的团簇; TiO_2 粒子团簇大小不一,表面粗糙,呈现不规则分布; C_3N_4 粒子呈方形片状,具有高度的有序性和均匀性。

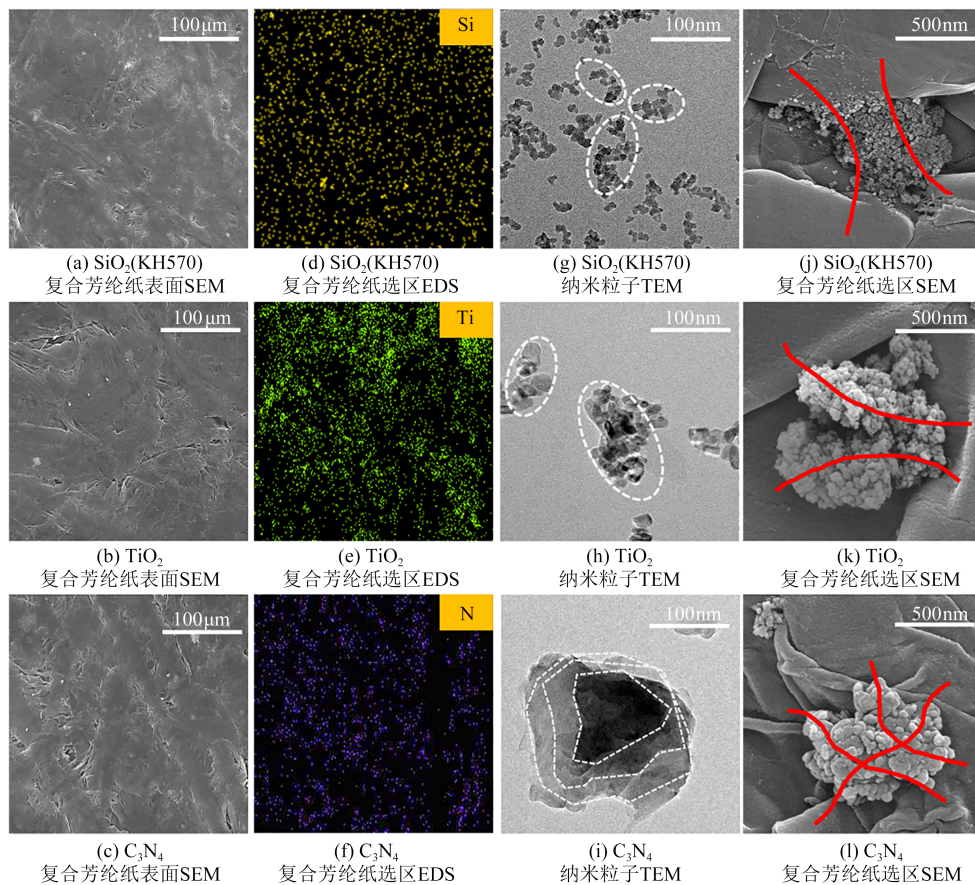


图 18 各复合芳纶纸的微观表征

Fig.18 Microscopic characterization of each composite aramid paper

前文仿真搭建的纳米模型都以纳米球体团簇的形式存在,与 $\text{SiO}_2(\text{KH570})$ 及 TiO_2 的纳米形态相似,而不同于 C_3N_4 的纳米形态。针对以上问题,在仿真模型搭建时,对 C_3N_4 晶体及晶胞的构建进行了修正,使其以多层片状结构存在。由图15可知,4% C_3N_4 模型修正后的热导率计算值与实验测量值在误差允许范围内。相较于掺杂其他两种纳米颗粒,掺杂纳米 C_3N_4 对芳纶纸的热导率提升更大,这是由于 $\text{SiO}_2(\text{KH570})$ 填料和 TiO_2 填料均为颗粒状,有效搭接面积比较小,其中纳米 SiO_2 颗粒粒径细小,形成导热通路所需的颗粒更多,这也是纳米 $\text{SiO}_2(\text{KH570})$ 最优掺杂量远高于其他两种纳米材料的原因。而 C_3N_4 填料呈现二维片状结构,使填料之间更容易堆叠,形成3D导热网络,不仅可以有效减少填料与纸基之间的接触面积和降低界面热阻,还能够在复合材料中形成连续稳定的导热通道,有利于热量的快速传导,使得填料即使在低含量下也能使复合芳纶纸表现出优异的导热性能^[21-23]。

根据上述研究综合考虑,选定 C_3N_4 作为最优填料,4%为最优掺杂量来改善芳纶纸的导热性能。

3.6 模拟工况实验结果

本文设计的强油循环实验中的温度参考变压器最高顶层油温,绝缘油流速为0.55 m/s,大于变压器内的最高油流速度0.5 m/s;所设计的机械振动实验中的振动频率为60 Hz,高于变压器的振动频率范围5~55 Hz^[24]。图19为绝缘油模拟工况实验后的XRD图谱。

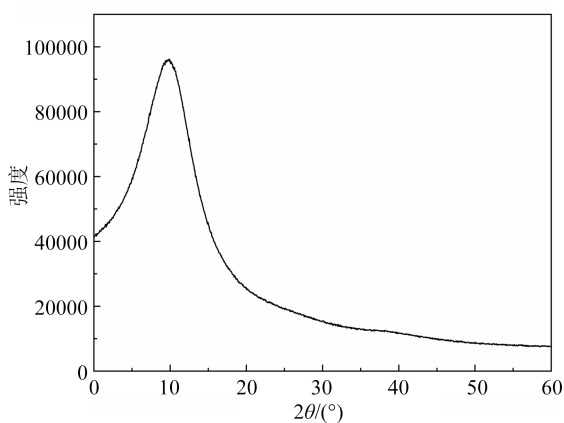


图19 绝缘油模拟工况实验后的XRD图谱
Fig.19 XRD pattern of insulating oil after simulation working condition experiment

从图19可以发现,实验后的绝缘油中没有出现 TiO_2 晶体衍射峰,证明绝缘油中不存在改性绝缘纸脱落的纳米 TiO_2 ,从而充分验证本文研制的纳米改

性芳纶纸在变压器机械振动及强油循环工况下没有纳米颗粒的脱落,具有进一步应用的可行性。

4 结论

(1)实验数据显示,掺杂 $\text{SiO}_2(\text{KH570})$ 、 TiO_2 和 C_3N_4 纳米填料显著提高了芳纶纸的力学性能和绝缘性能,3种纳米填料的最佳掺杂质量分数分别为: $\text{SiO}_2(\text{KH570})$ 为10%、 TiO_2 为4%、 C_3N_4 为4%。

(2)通过仿真试验、力学性能、绝缘性能以及导热性能测试,最终选出了一种最优的纳米填料为 C_3N_4 ,其最优掺杂质量分数为4%。相比纯芳纶纸,掺杂4% C_3N_4 的复合芳纶纸弹性模量提升了135%,杨氏模量提升了198%,电气强度提升了60.24%,体积电阻率提升了3713%,热导率为0.938 W/(m·K),较纯芳纶纸提升了304.31%。

(3)通过掺杂纳米颗粒显著提高了复合芳纶纸的综合性能,使芳纶纸具有优异的力学性能、绝缘性能以及导热性能,可用于油浸式高压电力装备内绝缘,提升设备可靠性并延长使用寿命。

参考文献 References

- [1] 顾思琦. 高击穿强度涂层间位芳纶纸的制备及性能研究[D]. 上海: 东华大学, 2021.
GU Siqi. Preparation and performance study of high breakdown strength coated meta aramid paper[D]. Shanghai: Donghua University, 2021.
- [2] 谢璠, 陈珊珊, 梁翔, 等. PPTA@ZnO NWs的功能化修饰及导热绝缘纸基材料的制备与研究[J]. 中国造纸, 2019, 38(7): 1-7.
XIE Fan, CHEN Shanshan, LIANG Xu, et al. PPTA@ZnO Functional modification of NWs and preparation and study of thermal insulation paper-based materials[J]. China Pulp & Paper, 2019, 38(7): 1-7.
- [3] 廖瑞金, 吕程, 吴伟强, 等. 纳米 Al_2O_3 改性变压器绝缘纸性能的研究[J]. 电力科学与技术学报, 2014, 29(1): 3-7.
LIAO Ruijin, LÜ Cheng, WU Weiqiang, et al. Research on the performance of insulation paper for transformers modified with nano Al_2O_3 [J]. Journal of Electric Power Science and Technology, 2014, 29(1): 3-7.
- [4] 豆莞莞. 纳米粒子增强芳纶纸性能的研究[D]. 西安: 陕西科技大学, 2015.
DOU Wanwan. Research on the performance of nanoparticle enhanced aramid paper[D]. Xi'an: Shaanxi University of Science and Technology, 2015.
- [5] TANG C, ZHANG S, XIE J Y, et al. Molecular simulation and experimental analysis of Al_2O_3 -nanoparticle-modified insulation paper cellulose[J]. IEEE Transactions on Dielectrics & Electrical Insulation, 2017, 24(2): 1018-1026.
- [6] TANG C, LI X, YIN F, et al. The performance improvement of aramid insulation paper by nano- SiO_2 modification[J]. IEEE Transactions on Dielectrics & Electrical Insulation, 2017, 24(4): 2400-2409.

- [7] SONG J N, AN M, GUO Y T, et al. Electrically regulated thermal conductivity of aramid polymer systems[J]. *Applied Physics Letters*,2024,124(12):122201.
- [8] 葆宗霖,谢庆,宋景萱,等.热老化对间位芳纶纸微观结构与电气性能的影响[J].*绝缘材料*,2023,56(5):32-39.
BAO Zonglin, XIE Qing, SONG Jingxuan, et al. Effect of thermal ageing on the microstructure and electrical properties of meta aramid paper[J]. *Insulating Materials*,2023,56(5):32-39.
- [9] 吴芑,王一平,杨东升,等.纳米银浆料烧结机理及导热性能分子动力学仿真[J].*焊接学报*,2023,44(12):1-7,137.
WU Peng, WANG Yiping, YANG Dongsheng, et al. Molecular dynamics simulation of sintering mechanism and thermal conductivity of nano silver slurry[J]. *Journal of Welding*,2023,44(12):1-7,137.
- [10] 丁咪,邹亮,张黎,等.功能化掺杂对交联环氧树脂/碳纳米管复合材料热力学性能影响的分子动力学模拟[J].*电工技术学报*,2021,36(23):5046-5057.
DING Mi, ZOU Liang, ZHANG Li, et al. Molecular dynamics simulation of the effect of functional doping on the thermodynamic properties of crosslinked epoxy resin/carbon nanotube composites[J]. *Journal of Electrical Engineering*, 2021, 36(23): 5046-5057.
- [11] ZHANG H, DU X Y, LIU J W, et al. A novel and effective approach to enhance the interfacial interactions of meta-aramid fibers[J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*,2023, 120:244-253.
- [12] 张素凤,张美娟,豆莞莞,等.添加改性纳米SiO₂对芳纶纸性能的影响[J].*中国造纸*,2015,34(12):32-36.
ZHANG Sufeng, ZHANG Meijuan, DOU Wanwan, et al. The effect of adding modified nano SiO₂ on the properties of aramid paper[J]. *China Pulp & Paper*,2015,34(12):32-36.
- [13] 张源朔,闵道敏,高梓巍,等.聚丙烯纳米复合电介质的陷阱分布特性与储能性能提升研究[J].*电气技术*,2023,24(9):11-19.
ZHANG Yuanshuo, MIN Daomin, GAO Ziwei, et al. Research on trap distribution characteristics and energy storage performance improvement of polypropylene nanocomposite dielectric [J]. *Electrical Technology*,2023,24(9):11-19.
- [14] 薛玉翠.聚酰亚胺-无机纳米复合薄膜介电性研究[D].哈尔滨:哈尔滨理工大学,2009.
XUE Yucui. Dielectric properties of polyimide inorganic nanocomposite films[D]. Harbin: Harbin University of Science and Technology,2009.
- [15] 姜楠,李志阳,彭邦发,等.等离子体羟基化改性纳米SiO₂粒子对绝缘纸绝缘特性的影响[J].*电工技术学报*,2023,38(24):6817-6827.
JIANG Nan, LI Zhiyang, PENG Bangfa, et al. The effect of plasma hydroxylation modified nano SiO₂ particles on the insulation properties of insulating paper[J]. *Journal of Electrical Engineering*,2023,38(24):6817-6827.
- [16] QIAN X Y, YUE L, JIANG K R, et al. Nano-modified meta-aramid insulation paper with advanced thermal, mechanical, and electrical properties[J]. *Processes*,2022,10(1):78.
- [17] 田宗芳,黎勇,宋欢,等.纳米氧化铝改性间位芳纶绝缘纸的制备及性能研究[J].*造纸装备及材料*,2023,52(6):6-8.
TIAN Zongfang, LI Yong, SONG Huan, et al. Preparation and performance study of nano-sized alumina modified meta aramid insulation paper[J]. *Paper Equipment and Materials*,2023,52(6):6-8.
- [18] 律方成,王双双,阮浩鸥,等.锥-板电极下叠层芳纶纸的局部放电特性研究[J].*绝缘材料*,2022,55(11):71-78.
LÜ Fangcheng, WANG Shuangshuang, RUAN Haoou, et al. Study on partial discharge characteristics of layered aramid paper under cone plate electrode[J]. *Insulating Materials*,2022,55(11):71-78.
- [19] 阮浩鸥,律方成,孙凯旋,等.短切纤维特性对间位芳纶纸电气绝缘性能的影响[J].*绝缘材料*,2024,57(2):19-28.
RUAN Haoou, LÜ Fangcheng, SUN Kaixuan, et al. The influence of short cut fiber characteristics on the electrical insulation performance of meta aramid paper[J]. *Insulating Materials*, 2024,57(2):19-28.
- [20] 律方成,朱玫盈,阮浩鸥,等.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[J].*绝缘材料*,2023,56(6):9-17.
LÜ Fangcheng, ZHU Meiyong, RUAN Haoou, et al. The effect of silane coupling agent types on the electrical properties of nano TiO₂/meta aramid composite insulation paper[J]. *Insulating Materials*,2023,56(6):9-17.
- [21] 秦盼亮,谢璠,张楠,等.AF-PDA@h-BN二元纸基复合材料导热绝缘性能的研究[J].*中国造纸*,2018,37(11):7-11.
QIN Panliang, XIE Fan, ZHANG Nan, et al. Study on the thermal insulation performance of AF-PDA@h-BN binary paper-based composite materials[J]. *China Pulp & Paper*,2018,37(11):7-11.
- [22] 王海波,冯佳,赵敏.氮化硼纳米片的制备及其增强环氧树脂复合材料导热性能的研究进展[J].*复合材料学报*,2022,39(3):956-968.
WANG Haihua, FENG Jia, ZHAO Min. Research progress on the preparation of boron nitride nanosheets and its reinforcement on the thermal conductivity of epoxy resin composites[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*,2022,39(3):956-968.
- [23] 赵莉华,陈志杰,安建国,等.芳纶纳米纤维绝缘纸在新型油纸绝缘中的热老化特性研究[J].*绝缘材料*,2023,56(3):19-25.
ZHAO Lihua, CHEN Zhijie, AN Jianguo, et al. Study on the thermal aging characteristics of aramid nanofiber insulation paper in new oil paper insulation[J]. *Insulating Materials*,2023, 56(3):19-25.
- [24] 范晓舟,杨瑞,樊思迪,等.短切纤维含量对间位芳纶纸性能影响及其构效关系机理分析[J].*电工技术学报*,2024,39(21):6921-6931.
FAN Xiaozhou, YANG Rui, FAN Sidi, et al. Effect of chopped fiber concentration on pmia paper properties and analysis of structure-activity relationship mechanism[J]. *Transactions of China Electrotechnical Society*,2024,39(21):6921-6931.

收稿日期:2024-07-05;修回日期:2024-09-02。

作者简介:

范晓舟(1990-),男(汉族),黑龙江哈尔滨人,研究员,博士,主要从事新型电工绝缘材料与电力设备在线监测方向的研究;

通信作者:郭腾(1998-),男(汉族),河北省沧州市人,硕士生,主要从事新型电工绝缘材料方向的研究。