不同温度环氧纳米复合材料击穿机制

赵春明[1]， 司昌建[1]， 张赛鹏[1]， 刘春博[1]， 魏尧新[2]， 李 枕[2]， 刘 骥[2]
（1. 国网吉林省电力有限公司电力科学研究院，长春 130021；
2. 哈尔滨理工大学 工程电介质及其应用教育部重点实验室，哈尔滨 150006）

摘 要：为探究分子链运动特性对环氧复合材料高温击穿的影响机制，采用纳米 SiO_2 调控环氧的分子链运动特性，采用介电谱表征环氧链段运动特性，测量了复合材料高温击穿场强，并讨论了分子链运动和高温击穿特性的关联。结果表明：当纳米 SiO_2 质量分数为1%时，界面区产生稳定的化学键，β 分子链松弛被抑制，自由体积减小，体电导率下降，常温击穿电压上升12.68%。高温下，纳米复合电介质因稳定的交联结构导致膨胀系数减小，其自由体积对比未改性试样进一步降低，击穿场强提升16.40%。研究结果为未来抑制分子链运动提升聚合物不同温度击穿性能奠定理论基础。

关键词：高温击穿；分子链运动特性；纳米电介质；环氧复合材料；界面区
DOI：10.15938/j.jhust.2026.04.013
中图分类号：TM211，TM215，TM852 **文献标志码**：A **文章编号**：1007-2683(2026)04-0132-09

Breakdown Mechanism of Epoxy Nanocomposites at Different Temperatures

ZHAO Chunming[1]， SI Changjian[1]， ZHANG Saipeng[1]， LIU Chunbo[1]， WEI Yaoxin[2]， LI Zhen[2]， LIU Ji[2]
（1. State Grid Jilin Electric Power Research Institute，Changchun 130021，China；
2. Key Laboratory of Engineering Dielectrics and Their Applications，Ministry of Education，
Harbin University of Science and Technology，Harbin 150080，China）

Abstract：To explore the influence of molecular chain dynamics on high-temperature breakdown performance，nano-SiO_2 particles are added to epoxy composites to modulate chain dynamics. The chain characteristics are analyzed by broadband dielectric spectroscopy，and the breakdown strength is measured. The relationship between molecular chain dynamics and high-temperature breakdown is discussed. The results show that with 1% nano-SiO_2，stable chemical bonds are generated in the interfacial region between nanoparticles and the matrix，suppressing β-chain relaxation，reducing free volume and bulk conductance，and improving breakdown voltage by 12.68%. At high temperature，the crosslinked structure reduces the thermal expansion coefficient，further decreasing free volume compared to pristine epoxy，and increasing breakdown voltage by 16.40%. The results lay theoretical foundation to improve breakdown voltage of polymeric materials at different temperatures by suppressing molecular chain dynamics.

Keywords：high-temperature breakdown；molecular chain dynamics；nano-dielectric；epoxy composites；interfacial region

收稿日期：2024-09-12
基金项目：国网吉林电科院“揭榜挂帅”项目(2023JBGS-10)；黑龙江省自然科学基金(LH2023E085).
作者简介：赵春明(1982—)，男，正高级工程师；
司昌建(1986—)，男，高级工程师.
通信作者：李 枕(1992—)，男，博士，副教授，E-mail：lizhen1992@163.com.

0　引　言

随着经济高速发展,国家电力能源需求量逐年提升,给电力输电系统的绝缘性能不断提出新的挑战[1-2]。电力设备安全是保障电力系统稳定运行的第一道防线,也是维护社会生产秩序的重要环节。环氧复合材料因其优异的机械性能、绝缘性能和易成型等特点广泛应用于发电机、变压器和气体绝缘开关设备等电力设备中[3-8]。然而,环氧的热导率约为 0.2 $W\cdot K^{-1}\cdot m^{-1}$),散热性能很差,设备中的热量常聚积在环氧树脂中难以消散,导致环氧树脂局部温度严重上升[9]。根据电介质的击穿理论,聚合物的击穿场强随着温度的提升明显下降,因此,以环氧树脂为绝缘材料的组部件将成为电力设备的安全隐患[10-11]。然而,现阶段关于温度击穿影响机制的研究尚不清晰。因此,研究不同温度环氧复合电介质的击穿机制和提升其绝缘性能具有重要的科学和工程意义。

聚合物电介质的击穿理论主要包括电子雪崩击穿、自由体积击穿、电机械击穿、电化学击穿、局部放电引起的击穿。这些击穿模型适用于不同的客观环境,但均涉及介质内部分子链和电荷输运之间复杂的耦合作用[12-14]。近期研究中,电荷输运和空间电荷对击穿的影响规律和机制日渐清晰,不同位置的空间电荷对击穿特性的影响不同,大量研究通过材料改进技术增加电极附近的同极性空间电荷密度,抑制后续电极的电荷注入,进而减少介质内部的空间电荷积聚,提高击穿性能[15-18]。然而,截至目前,分子链参数对直流击穿的影响规律尚不清晰,其内在机制仍需进一步研究。

聚合物纳米电介质的概念首次在 1994 年由 LEWIS 提出[17],并于近 20 年在介质绝缘、导热、增韧、储能等领域受到广泛关注[18-22]。由于纳米粒子特殊的尺度和巨大的比表面积,其在聚合物内部与基体的分子链相互作用产生巨大的界面区结构,并表现出优异的宏观性能[17]。研究表明:少量纳米粒子改性的聚合物可以增强绝缘材料的耐压能力,减少内部的空间电荷,并加强材料的抗老化性能[23-25]。同时,其界面区的分子链运动特性亦会因引入纳米粒子而发生改变。因此,可通过纳米改性调控环氧分子链运动特性,揭示不同温度环氧复合材料分子链运动特性对击穿性能的影响。

本文采用质量分数为 1% 和 2% 的纳米 SiO_2 改性环氧复合材料,利用宽带介电谱表征纳米改性对环氧复合材料分子链运动特性的影响。采用热膨胀仪表征材料的膨胀系数,并测试不同温度下环氧/SiO_2 纳米电介质在 293 K、323 K、353 K 的直流击穿电压,揭示了纳米电介质分子链运动特性对直流击穿的影响机制。

1　试样制备与实验测试

1.1　试样制备

实验采用凤凰牌 E-51 型号的双酚 A 型环氧树脂,选择北京德科岛金公司生产的 DK-SiO_2-30 作为纳米粒子(经偶联剂 KH560 接枝),采用四氢甲基邻苯二甲酸酐为固化剂,2,4,6 一三(二甲胺基甲基)苯酚为促进剂(型号为 DMP-30,ρ = 0.97 $g\cdot cm^{-3}$)。环氧、固化剂、促进剂、纳米粒子的比例为 100∶80∶1∶n。实验前将纳米粒子在 120℃ 环境中烘干 10 h,将纳米 SiO_2 颗粒按照计算获得比例加入固化剂中得到混合物 A。将混合物 A 用超声清洗机处理 2.5 h,而后按比例向混合物 A 中加入环氧树脂得到混合物 B,并将混合物 B 倒入三口瓶中。将三口瓶置于油浴锅中并抽真空,在 80℃ 环境中搅拌,搅拌速度为 150 $r\cdot min^{-1}$,时间持续 2 h,而后加入促进剂真空搅拌 15 min。得到的液体在 80℃/4 h、120℃/8 h 的条件下固化,获得质量分数为 0%、1%、2% 的环氧纳米复合电介质,如图 1 所示。在进行其他测试前需用酒精超声清洗 3 次,将试样上下表面短接,以排除残余电荷对实验结果的影响。

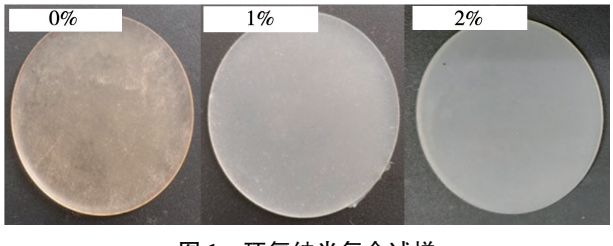


图 1　环氧纳米复合试样

Fig. 1　Epoxy nanocomposites samples

1.2　显微形貌测试

采用 VES9800 扫描电子显微镜测量环氧纳米复合材料的断面形貌,观察纳米 SiO_2 分散性,测试电压为 20 kV。为增强试样导电性,测试前向被测面喷银处理。

1.3　玻璃化转变温度

实验采用 DSC822e 差式量热仪分析环氧复合材料的玻璃化转变特性。测试温度为 303 ~ 433 K,

升温速率为 10 K·min^{-1},试样质量为 5 mg,每组试样测试 3 次,以保障测试结果的准确性。

1.4 介电谱测试

采用德国 Novocontrol 公司生产的 Concept80 宽频介电谱和 Alpha-A 分析仪表征分子链运动特性。为观察环氧复合材料的 β 松弛峰,选择测试温度为 253、273、293、313 K,测试频率为 $10^2 \sim 10^6$ Hz,测试试样直径为 50 mm,上下表面分别喷涂 30 mm 的电极,测试电压有效值为 1 V。

1.5 热膨胀系数测试

采用 L75 热膨胀分析仪测量环氧复合材料在 293 ~ 373 K 的线性热膨胀系数。试样采用棒状试样,试样直径为 6 mm,高度为 24 mm,实验升温速度为1 K·min^{-1}。

1.6 体电导率测试

采用三电极法和吉时利静电计测量 293、323、353 K 温度下环氧复合材料的体电导率特性,如图 2 所示。试样测试场强为 500 V·mm^{-1},每种试样测试 8 次,当所有数据的峰 – 峰值低于 20% 时,计算平均值,获得环氧复合材料的体电导率。

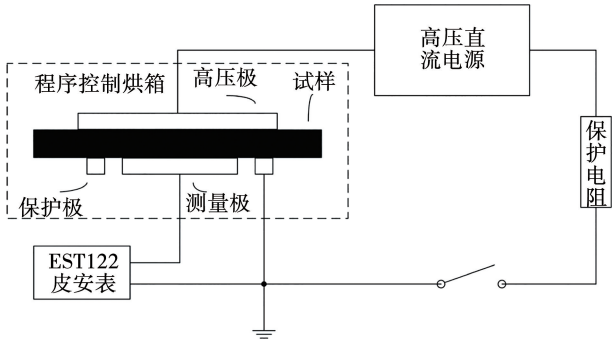


图 2 体电导率测试装置示意图

Fig. 2 Schematics of volume conductivity measurement

1.7 直流击穿测试

实验采用 20 mm 的球 – 球电极测量环氧复合材料在高温环境下的击穿特性,试样厚度为 0.5 mm,升压速率为 1 kV·s^{-1},实验装置如图 3 所示。测试媒质为硅油,采用负反馈系统控制硅油温度。测试前先将硅油域加热至指定温度,稳定 1 h 即可加压测试。测试温度为 293、323、353 K,每种环境下每种试样测试 30 次,采用双参数威布尔分布求取环氧纳米复合材料的击穿参数。

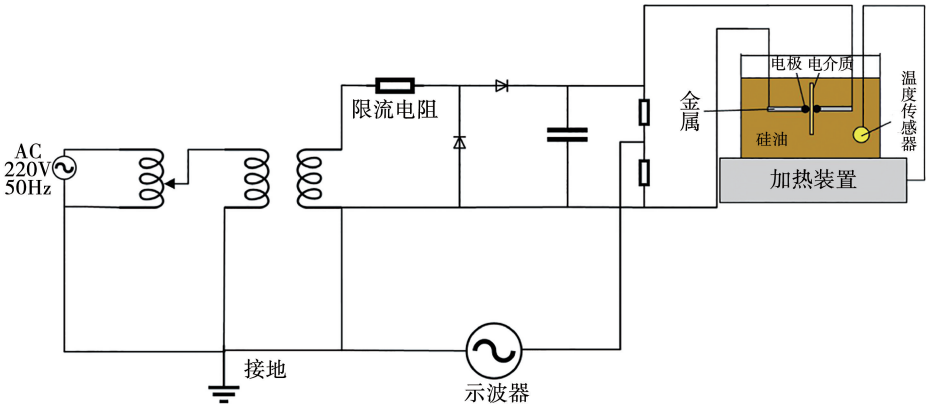


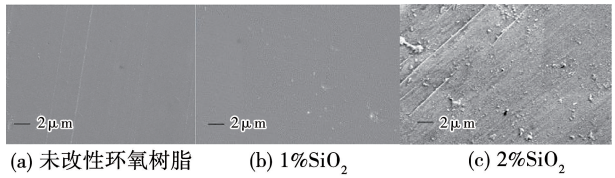
图 3 不同温度击穿装置示意图

Fig. 3 Schematics of breakdown measurement at different temperature

2 试验结果

2.1 断面显微形貌

图 4 为质量分数为 0%、1%、2% 的 SiO_2 环氧纳米复合材料的微观显微形貌图。由图可见,未改性环氧树脂表面光滑。而经过纳米改性后,在试样断面图上可观察到少量白色点状纳米粒子。质量分数为 1% 的纳米粒子在试样中均匀分布,而质量分数为 2% 的试样整体分散均匀,但部分区域存在少量团聚现象。因此,为提升环氧复合材料击穿电压,不宜进一步增大纳米 SiO_2 浓度。



(a) 未改性环氧树脂 (b) 1%SiO_2 (c) 2%SiO_2

图 4 环氧纳米复合材料的断面形貌图

Fig. 4 Fractural surface morphologies of epoxy nanocomposites

2.2　玻璃化转变温度

环氧复合材料的差式扫描量热曲线如图 5 所示。图中,所有试样的热流均先快速下降,后缓慢下降,并在约 400 K 附近出现 1 个向下的峰,该峰为环氧复合材料玻璃化转变所产生的特征峰。作 400 K 峰下降沿斜率最大点切线,与峰左右的斜线延长线交于 M 和 N 两点,MN 线段中点所对应的温度是该材料的玻璃化转变温度[26](如图 5 中紫线所示)。经分析,可知未改性环氧玻璃化转变温度为 397.4 K。添加质量分数为 1% 的 SiO_2 后,环氧复合材料的玻璃化转变温度增加至 401.37 K;添加质量分数为 2% 的 SiO_2 时,玻璃化转变温度降为 400.56 K。

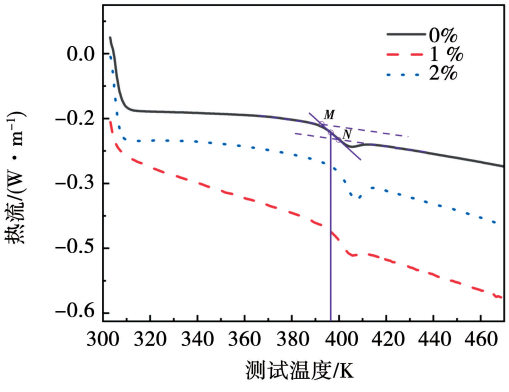


图 5　环氧纳米复合材料的 DSC 曲线

Fig. 5　DSC curves of epoxy nanocomposites

玻璃化转变温度与聚合物分子链结合程度有关。相互结合越紧密,分子链越不容易在热场应力下发生松弛,其玻璃化转变温度也越高。上述实验现象表明:质量分数为 1% 的 SiO_2 改性环氧复合材料内部分子结合度更高,这主要是由于纳米粒子在聚合物中可以连接多个环氧分子链,分子链间结合紧密,玻璃化转变温度升高。

2.3　介电松弛特性

图 6 为环氧复合材料在 293 K 时的介电常数实部和虚部图。图 6(a)为环氧复合材料介电常数的实部。由图可见,随着频率的增加,介电常数不断下降,这主要是由于分子链的转向极化导致。随着频率升高,材料内部偶极子从完全转向转变为来不及转向,根据克劳修斯定理,介质的介电常数下降。而随着纳米粒子质量分数的增加,环氧复合材料的介电常数先下降后上升[27]。在 10 Hz 时,未改性的环氧树脂的介电常数为 3.63,而质量分数为 1% 的 SiO_2 环氧纳米复合材料的介电常数降为 3.55,质量分数为 2% 时又上升为 3.70。

图 6(b)为环氧复合材料在 293 K 时的介电常数虚部图。由图可见,在 10^4 ~ 10^6 Hz 频率内,环氧复合材料出现明显的松弛峰,且峰值对应的频率先上升后下降。由于材料的损耗 tan δ = 介电常数虚部/介电常数实部(δ 为损耗角),不同材料介电谱实部的值相近,因此,介电常数虚部会随着纳米粒子质量分数的提升先下降后上升,该实验结果说明纳米改性可有效降低环氧复合材料的介电损耗。

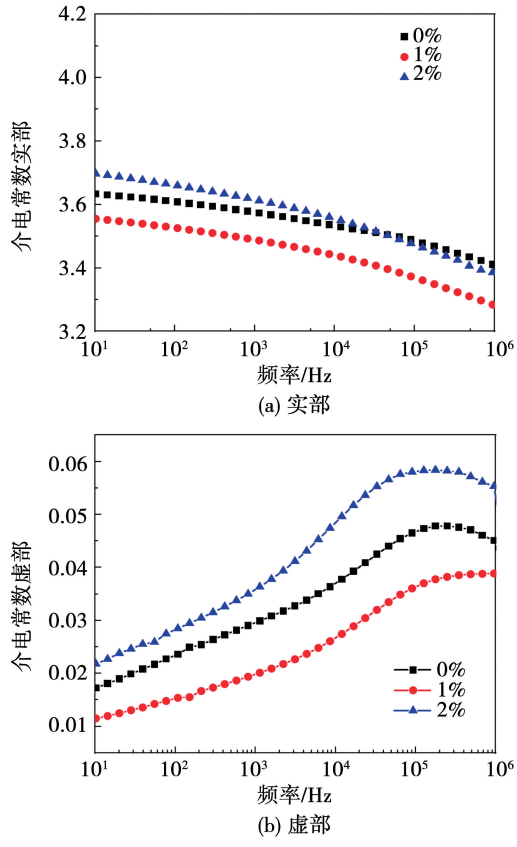


图 6　环氧纳米复合材料的介电响应

Fig. 6　Dielectric response of epoxy nanocomposites

介电常数受其分子链运动特性的影响,一般分子链越不容易运动,其松弛频率越高,介电常数值越小。由图 6 可知,引入质量分数为 1% 的纳米 SiO_2 粒子后,大量分子链与纳米粒子连接,环氧复合材料的分子链运动受到了抑制,其介电常数降低,损耗减小。而当加入质量分数为 2% 的 SiO_2 时,界面区发生部分重叠,导致分子链易在这些重叠的低密度界面区活动,介电常数和损耗上升,具体内容详见 3.1 节。

为进一步探究环氧复合材料的分子链运动特性,在 253 ~ 333 K 测试了环氧复合材料的介电谱,其虚部如图 7 所示(质量分数为 0%)。在图 7 中,10^2 ~ 10^6 Hz 出现的松弛峰为 β 松弛峰,且 β 松弛峰

随着温度上升向高频方向移动。这是由于随着温度升高,分子链运动变得容易,松弛峰对应频率上升。

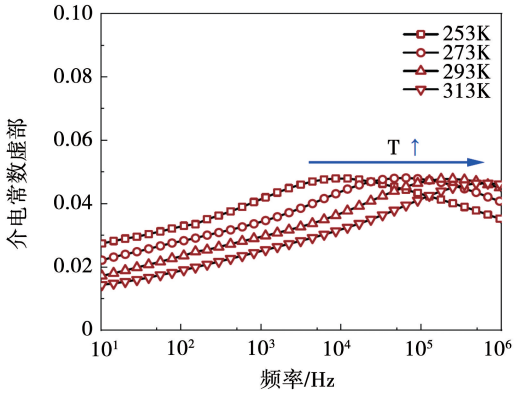


图 7 不同温度下环氧复合材料的介电常数虚部

Fig. 7 Imaginary part of permittivity of epoxy composites at different temperatures

研究表明,不同环氧复合材料的 β 松弛峰峰值所对应的频率满足 Arrhenius 公式[27]:

$$f_{\max}(T) = f_0 \exp\left(-\frac{E}{k_B T}\right) \tag{1}$$

式中:T 为测试温度,K;$f_{\max}$ 为松弛峰对应的频率,Hz;f_0 为温度无穷大时分子链松弛峰对应的特征频率,Hz;E 为分子链松弛对应的活化能,eV;k_B 为玻尔兹曼常数,即$1.380\,6\times10^{-23}$ J·K^{-1}。将式(1)变形,可得:

$$\ln f_{\max}(T) = \ln f_0 - \frac{E}{1\,000k_B}\frac{1\,000}{T} \tag{2}$$

以 $\ln f_{\max}$为纵坐标,$1\,000/T$ 为横坐标,通过直线拟合,即可获得 β 松弛峰的活化能。

图 8 为环氧复合材料 $\ln f_{\max}$和$1\,000/T$ 的关系示意图。由图可见,未改性环氧树脂的 β 松弛活化能为 0.48 eV,而添加质量分数为 1% 的 SiO_2 后,环氧复合材料的活化能增加至 0.51 eV,而随着纳米粒子含量进一步增大,其活化能下降至 0.44 eV,说明少量掺杂纳米粒子后环氧复合材料的分子链运动特性受到抑制,而大量掺杂 SiO_2 后材料的分子链运动能力增强。

2.4 热膨胀特性

图 9 为环氧复合材料的线性热膨胀曲线。由图可见,随着温度的升高,棒状试样的长度几乎线性上升,其长度与温度的斜率为材料的线性膨胀系数。一般而言,聚合物材料的体膨胀系数是线膨胀系数的 3 倍[27]。在图 9 中,1% 环氧纳米复合材料的斜率明显最低,其膨胀系数最低,说明添加 1% 纳米粒子后,环氧复合材料的热膨胀系数明显下降,材料本身更加稳定,这与之前的玻璃化转变温度和介电常数结果一致。而当添加了 2% SiO_2 后,材料的膨胀系数明显上升,说明材料内部结构更为松散,有利于分子链运动。

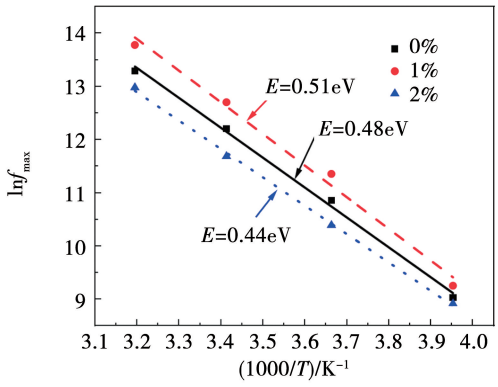


图 8 不同温度下环氧纳米复合材料的 β 松弛活化能

Fig. 8 Activation energy of β relaxation of epoxy nanocomposites at different temperatures

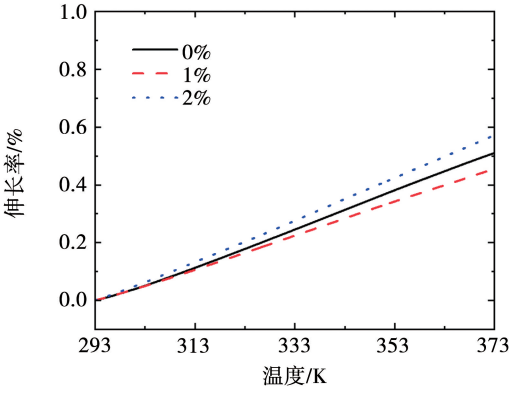


图 9 环氧纳米复合材料的热膨胀曲线

Fig. 9 Thermal expansion curves of epoxy nanocomposites

2.5 不同温度环氧复合材料电导率

图 10 为环氧复合材料的体电导率。由图可见,随着温度的升高,所有环氧复合试样的电导率明显增加。对于纯环氧树脂,353 K 时材料电导率为 2.02×10^{-13} S·m^{-1},是 293 K 时的 7.74 倍。这主要是随着温度升高,电介质内部的载流子浓度和迁移率均升高,导致材料内部电导率升高。而对于环氧纳米电介质,由图可知,随着纳米粒子浓度上升,环氧复合材料在所有温度的电导率均呈现先下降后上升的趋势,说明添加 1% SiO_2 时,环氧复合材料的电荷输运过程被有效抑制,这主要是由于纳米粒子周围的高静电势阻碍了载流子输运。而当引入 2% SiO_2 时,纳米粒子已无法有效抑制材料内部的电荷输运能力,这是由于重叠的界面区存在大量浅陷阱,促进了材料的电荷输运。

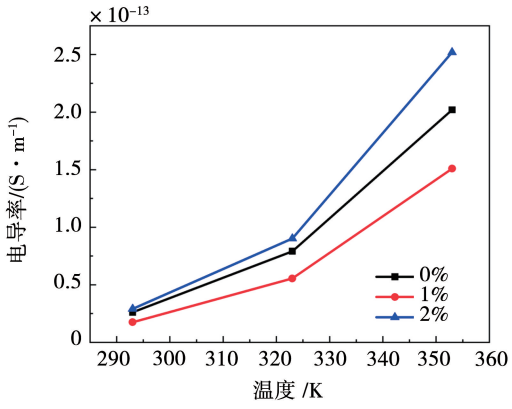


图 10　不同温度环氧纳米复合材料的电导率

Fig. 10　Conductivity of epoxy nanocomposites at different temperatures

2.6　不同温度环氧复合材料击穿特性

图 11 为 293 K 时环氧复合材料的 Weibull 分布图,表 1 为不同温度环氧复合材料的直流击穿场强,其中 α 为环氧复合材料击穿概率为 63.2% 时对应的电场强度(后文将该值作为击穿场强),β 值为 Weibull 分布的形状参数,无量纲。β 值越大,击穿数据离散性越小,击穿性能一致性越好。代表击穿数据分散性。

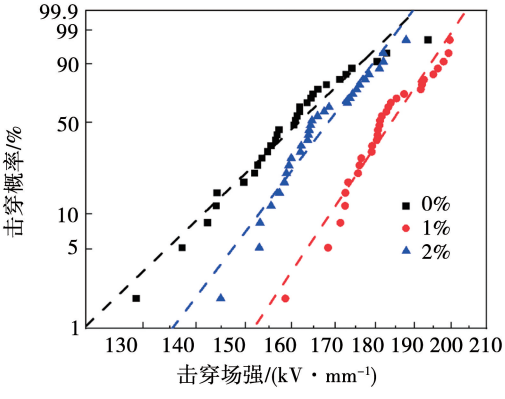


图 11　293 K 环氧纳米复合材料的直流击穿场强 Weibull 分布

Fig. 11　Weibull distribution of DC breakdown strength of epoxy nanocomposites at 293 K

表 1　不同温度下环氧纳米复合材料的直流击穿场强

Tab. 1　DC breakdown strength of epoxy nanocomposites at different temperature

Weibull 分布参数		293 K	323 K	353 K
0%	α/(kV·mm^{-1})	165.97	134.53	110.88
	β	12.78	11.74	8.35
1%	α/(kV·mm^{-1})	187.02	155.62	131.4
	β	20.29	17.00	17.86
2%	α/(kV·mm^{-1})	171.65	135.83	106.32
	β	17.72	14.58	12.40

由图可见,随着纳米粒子浓度提升,环氧复合材料的直流击穿曲线先右移后左移,说明环氧复合材料的击穿场强先上升后下降。1% SiO_2 环氧复合材料的直流击穿场强为 187.02 kV·mm^{-1},比未改性环氧直流击穿场强(165.97 kV·mm^{-1})提高了 12.68%。随着纳米粒子含量的上升,β 值上升,说明击穿数据的分散更加均匀。

图 12 为不同温度下 1% SiO_2 环氧纳米复合材料的直流击穿场强。由图可见,环氧复合材料的直流击穿场强随温度上升明显下降。在 323 K 和 353 K 温度下环氧复合材料的击穿场强为 155.62 kV·mm^{-1} 和 131.44 kV·mm^{-1},比 293 K 时有所下降。随着温度的提高,所有材料的 β 值均下降,击穿数据分散差异明显增大。

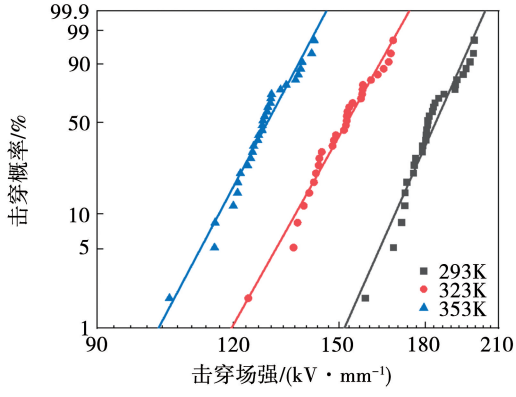


图 12　不同温度 1%环氧纳米复合材料的直流击穿场强 Weibull 分布

Fig. 12　Weibull distribution of DC breakdown strength of 1% epoxy nanocomposites at different temperatures

图 13 为不同温度下环氧复合材料的击穿场强(α 值)。

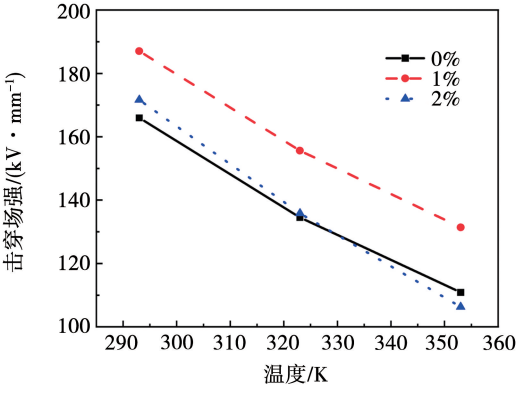


图 13　不同温度环氧纳米复合材料的直流击穿场强

Fig. 13　DC breakdown strength of epoxy nanocomposites at different temperatures

由图可见,质量分数为 1% 的击穿电压在 353 K 下提升 16.40%,比 293 K 时提升比例升高(12.68%),质量分数为 1% 的纳米 SiO_2 改性环氧复合材料的击穿电压随温度的变化率(从 353 K 到 293 K 降低了 29.74%)比未改性环氧树脂变化率(降低了 33.19%)低。在 353 K 下未改性环氧复合材料和质量分数为 2% 的纳米复合材料的击穿场强对比 293 K 时下降了 33.19% 和 38.07%,均高于质量分数为 1% 的环氧纳米复合电介质。纳米粒子改性和温度对击穿的影响将于 3.2 节详细讨论。

3 讨 论

3.1 纳米粒子含量对分子链运动特性的影响

环氧树脂与纳米粒子相互作用的界面区是纳米电介质微观和宏观性能的决定因素,界面区模型示意图如图 14 所示[28-29]。将界面区按照距离纳米粒子远近分为键合层、过渡层和正常层。环氧复合材料的键合层是距离纳米粒子最近的一层,其厚度约为 1 ~ 10 nm。在此区域环氧分子链与纳米粒子紧密结合,其结合力主要是强相互作用力,包括离子键、共价键等,分子链由于这些强相互作用而无法自由移动。而过渡层厚度约为 10 ~ 100 nm,其密度较低且包含大量载流子,分子链在此区域易运动。对于正常层,其性质和环氧基体相同。由此可知,环氧树脂在键合区运动最难,而在过渡区运动最容易。

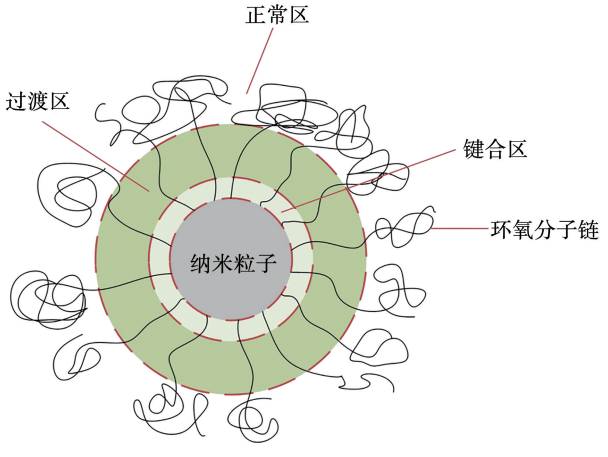


图 14 环氧纳米复合材料界面区模型

Fig. 14 Interfacial region model of epoxy nanocomposites

引入少量纳米粒子后(1%),环氧树脂内部出现大量界面区结构,纳米粒子在环氧树脂中如“交联结点”存在,嫁接在环氧树脂的不同分子链形成稳定结构。这将导致环氧树脂分子链的运动被明显抑制,其玻璃化转变温度上升,热膨胀系数下降,介电常数实部值降低,β 松弛所需克服的活化能明显上升。

而当引入大量纳米粒子后(2%),因环氧树脂内部界面区面积较大,不同界面区之间发生了重叠,即产生了大量的连续过渡区。过渡区中分子链运动能力增大,因此在掺杂大量 SiO_2 粒子后,环氧复合材料的玻璃化转变温度下降,热膨胀系数下降,介电常数上升,而分子链运动所需克服的活化能显著下降。

随着纳米粒子含量的增加,环氧复合材料的界面区由“独立”逐渐转变为“重叠”,其分子链运动引起了宏观热学和介电性能的变化。从上述分析可知,当纳米粒子含量上升时,其分子链运动能力先减小后增大,这将导致分子链松弛能力先变弱后变强,其介电常数先下降后上升(如图 6 所示)。同时,分子链运动能力越强,材料的玻璃化转变温度和热膨胀系数越大[27],因此热膨胀系数和玻璃化转变温度均随纳米粒子含量上升先增大后减小。

3.2 环氧纳米电介质分子链运动对不同温度直流击穿特性的影响

环氧纳米电介质的直流击穿示意图如图 15 所示。施加直流高压后,载流子会从电极处注入到介质内部,并在电场的作用下,在介质内部做定向迁移。聚合物材料分子链的间隙被称为自由体积,电子会在自由体积中加速获得能量,并碰撞其他分子链。若自由体积足够大,电子在自由体积中获得大量能量,可碰撞后续分子链并引起分子链发射电子。而后续电子会在自由体积中继续加速并碰撞分子链,导致电子倍增,产生电子崩,最终引起直流击穿。假设引起分子链发射电子的临界能量为 E_{th},根据自由体积击穿理论,击穿的判据为[12]

$$E_{max} e\lambda \geqslant E_{th} \tag{3}$$

式中:E_{max} 为最大电场,V/m;e 为电子电荷量,为 1.602×10^{-19} C;λ 为最大平均自由程,m。

聚合物的分子链上存在陷阱电荷,其在电场的作用下会定向移动。当掺杂 1% 纳米复合电介质时,分子链运动被抑制。一方面,环氧复合材料体电导率减小,介质内部的载流子难以激发,E_{th} 增大。另一方面,其分子链的间隙很小,自由体积下降,则 λ 减小。若电介质要达到式(3)的击穿,必须增大外施电压以增大 E_{max}。因此,在引入 1% SiO_2 时,环氧复合材料的直流击穿电压明显提升,如图 10 所示。

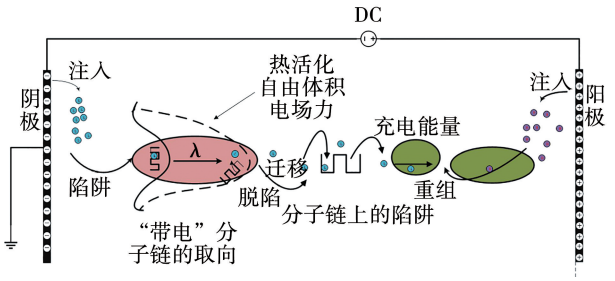


图 15　环氧纳米复合材料击穿示意图

Fig. 15　Schematic of DC breakdown of epoxy nanocomposites

随着温度升高,材料分子热运动明显上升,导致介质内部自由体积下降。因此,在表 1 中所有电介质的击穿场强随着温度的升高明显下降。而对于不同含量的纳米电介质,其击穿特性也因膨胀系数不同而有差别。1% SiO_2 环氧纳米复合材料的热膨胀系数较低,其因温升产生的自由体积较小,击穿特性受温度的影响比其他试样低,这也揭示了 353 K 环境中 1% SiO_2 击穿提升的比例比在 293 K 中大的原因。

4　结　语

本文采用纳米改性调控分子链运动特性,研究了环氧复合材料内部分子链运动与不同温度击穿的关联。研究结果表明,适量的纳米粒子可以引入大量界面区结构,界面区中键合层抑制分子链段运动,导致环氧复合材料玻璃化转变温度上升,介电常数和热膨胀系数下降,β 松弛活化能上升。分子链运动受抑制会减小高温环境的分子链间隙,介质内部自由体积减小,因此 1% SiO_2 改性环氧复合材料在 293 K 的击穿电压有所提升。而当温度上升时,因膨胀系数小,自由体积的变化没有未改性试样大,因此 1% SiO_2 改性环氧复合材料在 353 K 的击穿电压提升比例高于 293 K 环境。揭示了纳米改性对不同温度环氧复合材料击穿的影响机制,为未来调控分子链运动,提升环氧树脂击穿场强奠定基础,也为提升运行环境中电力设备绝缘性能提供理论保障。

参 考 文 献:

[1] 张文亮, 于永清, 李光范, 等. 特高压直流技术研究[J]. 中国电机工程学报, 2007, 27(22): 1.
ZHANG Wenliang, YU Yongqing, LI Guangfan, et al. Researches on UHVDC Technology[J]. Proceedings of the CSEE, 2007, 27(22): 1.

[2] 李雅丹, 陈晓峰, 黄晓明, 等. 面向电网生产设备智能运维的云边协同数据处理方法[J]. 哈尔滨理工大学学报, 2024, 29(4): 105.
LI Yadan, CHEN Xiaofeng, HUANG Xiaoming, et al. Cloud-edge Collaborative Data Processing Method for Intelligent Operation and Maintenance of Power Grid Production Equipment[J]. Journal of Harbin University of Science and Technology, 2024, 29(4): 105.

[3] 张梦瑶, 郑全福, 罗林根, 等. 气隙长度对大气压下环氧树脂阻挡放电的影响研究[J]. 电机与控制学报, 2024, 28(5): 17.
ZHANG Mengyao, ZHENG Quanfu, LUO Lingen, et al. Research on Effect of Air Gap Length on Epoxy Resin Barrier Discharge in Atmospheric Pressure Air[J]. Electric Machines and Control, 2024, 28(5): 17.

[4] 华聪聪, 陈昊, 杨瑞宵, 等. 纳米 SiO2 改性环氧树脂复合材料的介电性能研究[J]. 哈尔滨理工大学学报, 2018, 23(3): 51.
HUA Congcong, CHEN Hao, YANG Ruixiao, et al. The Dielectric Properties of Epoxy Insulating Impregnating Varnish Modified by Nano-silica[J]. Journal of Harbin University of Science and Technology, 2018, 23(3): 51.

[5] 李庆民, 刘伟杰, 韩帅, 等. 环氧树脂绝缘高频电热联合老化中局部放电特性分析[J]. 高电压技术, 2015, 41(2): 389.
LI Qingmin, LIU Weijie, HAN Shuai, et al. Analysis on Partial Discharge Characteristics of Epoxy Resin Insulation during High-frequency Electrical-thermal Aging[J]. High Voltage Engineering, 2015, 41(2): 389.

[6] 颜晨光, 刘宏斌, 王光明. 发电机断路器绝缘子用高性能环氧树脂材料国产化研究[J]. 绝缘材料, 2019, 52(6): 17.
YAN Chenguang, LIU Hongbin, WANG Guangming. Localization Research of High Performance Epoxy Resin Materials for Generator Circuit Breaker Insulator[J]. Insulating Materials, 2019, 52(6): 17.

[7] 郑晓光, 郑宇, 唐念, 等. GIS 内环氧树脂绝缘沿面放电强度与产气关联规律的模拟实验[J]. 电工技术学报, 2015, 30(17): 172.
ZHENG Xiaoguang, ZHENG Yu, TANG Nian, et al. Analog Experiment on the Relationship between the Intensity of Epoxy Solid Insulation Surface Discharge and the Increasing Law of Characteristic Gases in GIS[J]. Transactions of China Electrotechnical Society, 2015, 30(17): 172.

[8] 傅明利, 梁虎成, 杜伯学, 等. 非线性电导环氧树脂复合材料在 ±600kV 换流变压器套管中的应用仿真研究[J]. 高电压技术, 2019, 45(5): 1476.
FU Mingli, LIANG Hucheng, DU Boxue, et al. Simulation Research on the Application of Epoxy Resin with Nonlinear Conductivity in the ±600 kV Converter Trans-

former Bushing[J]. High Voltage Engineering, 2019, 45(5): 1476.

[9] 潘红梅, 董群锋, 杨立峰, 等. 本征导热型绝缘液晶环氧树脂的研究进展[J]. 涂料工业, 2024, 54(6): 82.
PAN Hongmei, DONG Qunfeng, YANG Lifeng, et al. Research Progress of Intrinsic Thermal Conductive Insulating Liquid Crystal Epoxy Resin[J]. Paint & Coatings Industry, 2024, 54(6): 82.

[10] IEDA M. Electric Conduction and Breakdown in Insulating Polymers[J]. IEEE Transactions on Electrical Insulation, 1980, 15(3): 206.

[11] GALPAYA D, WANG M, GEORGE G, et al. Preparation of Graphene Oxide/Epoxy Nanocomposites with Significantly Improved Mechanical Properties[J]. Journal of Applied Physics, 2014, 116(5): 053518.

[12] ARTBAUER J. Electric Strength of Polymers[J]. Journal of Physics D: Applied Physics, 1996, 29(2): 446.

[13] WU K, DISSADO L A. Percolation Model for Electrical Breakdown in Insulating Polymers[C]//The 17th Annual Meeting of the IEEE Lasers and Electro-Optics Society, 2004: 514.

[14] NEUSEL C, SCHNEIDER G A. Size-dependence of the Dielectric Breakdown Strength from Nano-to Millimeter Scale[J]. Journal of the Mechanics and Physics of Solids, 2014, 63: 201.

[15] LI Z, HAN Y, LIU J, et al. Investigation of Temperature-dependent DC Breakdown Mechanism of EP/TiO2 Nanocomposites[J]. Applied Physics Letters, 2022, 121(5): 052901.

[16] LIU P, XIE Z, PANG X, et al. Space Charge Behavior in Epoxy-based Dielectrics: Progress and Perspective[J]. Advanced Electronic Materials, 2022, 8(10): 2200259.

[17] LEWIS T J. Nanometric Dielectrics[J]. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 1994, 1(5): 812.

[18] 单学文, 殷景华. TiO2 形状对 TiO2/PVDF 复合材料介电性能影响的建模与仿真研究[J]. 哈尔滨理工大学学报, 2022, 27(1): 121.
SHAN Xuewen, YIN Jinghua. Using Modeling and Simulation to Study the Influence of TiO2 Shape on the Dielectric Properties of TiO2 /PVDF Composite[J]. Journal of Harbin University of Science and Technology, 2022, 27(1): 121.

[19] 李琳, 陈孟杨, 刘贺千, 等. PP-g-MAH/SEBS 复合材料力学与交流介电性能研究[J]. 哈尔滨理工大学学报, 2022, 27(5): 130.
LI Lin, CHEN Mengyang, LIU Heqian, et al. Research on Mechanical Properties and AC Dielectric Properties of PP-g-MAH/SEBS Composite[J]. Journal of Harbin University of Science and Technology, 2022, 27(5): 130.

[20] 任显诚, 白兰英, 王贵恒, 等. 纳米级 CaCO3 粒子增韧增强聚丙烯的研究[J]. 中国塑料, 2000, 14(1): 22.
REN Xiancheng, BAI Lanying, WANG Guiheng, et al. Study on Reinforced Polypropylene Toughened by Nano-CaCO3 Particles[J]. China Plastics, 2000, 14(1): 22.

[21] 虞锦洪. 高导热聚合物基复合材料的制备与性能研究[D]. 上海: 上海交通大学, 2012.

[22] 蒋婉蓉, 解云川, 张志成. 高储能聚合物基纳米复合电介质[J]. 高电压技术, 2017, 43(7): 2234.
JIANG Wanrong, XIE Yunchuan, ZHANG Zhicheng. Polymer-based Nanocomposite Dielectrics with High Energy Storage Capacity[J]. High Voltage Engineering, 2017, 43(7): 2234.

[23] MURAKAMI Y, NEMOTO M, OKUZUMI S, et al. DC Conduction and Electrical Breakdown of MgO/LDPE Nanocomposite[J]. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 2008, 15(1): 33.

[24] NELSON J K, FOTHERGILL J C. Internal Charge Behaviour of Nanocomposites[J]. Nanotechnology, 2004, 15(5): 586.

[25] DU B X, HAN C, LI Z, et al. Effect of Graphene Oxide Particles on Space Charge Accumulation in LDPE/GO Nanocomposites[J]. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 2018, 25(4): 1479.

[26] LI Z, GAO H, ZHANG L, et al. Characteristics of Segmental Dynamics in EP/TiO2 Nanocomposites and Its Effect on Dielectric Breakdown[J]. Polymer, 2023, 270: 125758.

[27] LI S, YIN G, BAI S, et al. A New Potential Barrier Model in Epoxy Resin Nanodielectrics[J]. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 2011, 18(5): 1535.

[28] LI S, YIN G, CHEN G, et al. Short-term Breakdown and Long-term Failure in Nanodielectrics: A Review[J]. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 2010, 17(5): 1523.

[29] LI Z, GAO H, ZHANG L, et al. The Mechanisms of Enhanced Thickness-dependent DC Breakdown Strength of EP/MWCNTS Nanocomposites[J]. High Voltage, 2024, 9(2): 440.

(编辑:温泽宇)