纳米 Al_2O_3 对变压器绝缘纸纤维素热稳定性的影响及其机理分析

张松^①, 唐超^{①②*}, CHEN G^②, 周渠^{①③}, 吕程^③, 李旭^①

① 西南大学工程技术学院, 重庆 400715;

② School of Electronics and Computer Science, University of Southampton, Southampton SO17 1BJ, UK;

③ 重庆大学输配电装备及系统安全与新技术国家重点实验室, 重庆 400044

* E-mail: tangchao_1981@163.com

收稿日期: 2015-06-04; 接受日期: 2015-07-27

国家自然科学基金青年基金(批准号: 51107103)、重庆市自然科学基金计划(编号: cstcjjA90013)、中央高校基本科研业务费重点项目(编号: XDJK2014B031)和国家留学基金(编号: 留金发[2014]3072)资助

摘要 为提升电力变压器绝缘纸的热稳定性, 使用纳米 Al_2O_3 对绝缘纸进行改性, 通过分子模拟和试验的方法研究了纳米 Al_2O_3 对绝缘纸纤维素热稳定性的提升效果, 并分析了纳米 Al_2O_3 对绝缘纸纤维素的改性机理. 首先, 对纳米 Al_2O_3 与纤维素的表面相互作用机理的分析表明纳米 Al_2O_3 易于掺杂到纤维素绝缘纸中, 得到了 Al_2O_3 与纤维素表面相互作用结合能的公式, 揭示了公式中相关参数的物理意义. 然后, 使用半径为 5 Å 的纳米 Al_2O_3 对纤维素进行改性, 通过分子模拟技术研究了经纳米改性后的纤维素的微观参数的变化规律; 同时, 对改性绝缘纸和未改性绝缘纸进行了宏观热老化试验. 模拟与试验结果对比分析表明, 经纳米 Al_2O_3 改性的绝缘纸纤维素热稳定性有较好的提升. 最后, 对纳米 Al_2O_3 改性绝缘纸纤维素的机理进行了较为深入地分析, 为纳米改性变压器绝缘纸性能方面的研究提供了理论支撑.

关键词

绝缘纸纤维素
纳米 Al_2O_3
改性
热稳定性
机理分析

1 引言

随着中国输电电压等级的不断升高, 对大型电力设备如电力变压器的绝缘性能要求也越来越高^[1,2]. 电力变压器内部是由绝缘油和绝缘纸共同组成的混合绝缘系统, 在长期运行过程中, 绝缘纸的热老化现象导致其机械性能变差, 并影响其热稳定性, 最终导致变压器绝缘性能下降, 缩短其使用寿命^[3~7]. 因此, 提升绝缘纸的机械性能及热稳定性对延长电力变压器的安全使用寿命, 进而保证电网的长期安全运行

具有重要意义.

随着纳米技术的发展, 纳米级无机粒子的制备取得了长足发展, 利用纳米粒子改性以增强聚合物的各项性能成为了近年来研究的热点^[8,9]. 黄帆等人^[10]使用弹性纳米粒子改性环氧树脂, 结果表明改性后的环氧树脂的韧性、热稳定性、玻璃化温度均有所提高. 付玉彬等人^[11]对纳米二氧化钛/镍复合材料的研究表明其具有较低的介电损耗. 张冬海等人^[12]研究表明纳米技术在电力复合绝缘材料中具有很重要的工程作用. 此外, 蒙脱土作为填充物被广泛应用于聚

引用格式: 张松, 唐超, Chen G, 等. 纳米 Al_2O_3 对变压器绝缘纸纤维素热稳定性的影响及其机理分析. 中国科学: 技术科学, 2015, 45: 1167–1179
Zhang S, Tang C, Chen G, et al. The influence and mechanism of nano Al_2O_3 to the thermal stability of cellulose insulation paper (in Chinese). Sci Sin Tech, 2015, 45: 1167–1179, doi: 10.1360/N092015-00207

乙烯^[13~15]、聚丙烯^[16,17]及环氧树脂^[18~20]中, 制备出的新材料表现出较好的性能. 为了研究纳米粒子对高分子材料介电常数的影响, 文献[21,22]将二氧化硅纳米空心微球掺杂到聚酰亚胺中, 结果表明纳米二氧化硅可以使聚酰亚胺的介电常数得到降低. 雷文和张曙^[23]研究表明当纳米 Al_2O_3 的添加量为聚丙烯(PP)质量的 1% 时, 复合材料的拉伸强度、弯曲强度及冲击强度均有较大幅度的提高. 陈宇飞和范勇^[24]研究表明随着纳米 Al_2O_3 含量的增加, 纳迪克酰亚胺材料的耐电晕性能显著增强, 热分解温度比掺杂前提高了 20°C . Konar 等人^[25]研究了纳米 Al_2O_3 对复合材料各种性能的影响, 结果表明复合材料的弹性模量及最大拉伸强度都有较大的提升. 王科和史志铭^[26]的研究结果表明在纳米 Al_2O_3 含量为 1% 时 EP 材料的拉伸强度和伸长率最高, 且拉伸强度提高了 19%.

可见, 以上利用纳米粒子对绝缘材料进行改性的研究都取得了较好的成果. 事实上, 纳米粒子粒径小, 比表面积大, 利用适当含量的纳米粒子改性聚合物不但不会降低材料的力学性能, 反而会使材料的力学性能有所提高. 尽管目前国内外利用纳米粒子掺杂改性绝缘纸纤维素的研究相对较少, 但该领域的研究仍然具有十分重要的现实意义. 同时, 廖瑞金等人^[27,28]以及成永红和谢小军^[29]的研究表明, 分子模拟方法在研究微观机理方面是一个有着巨大潜力的研究领域, 可以通过分子模拟的方法开展纳米粒子改性绝缘纸纤维素的研究.

有鉴于此, 本文利用纳米 Al_2O_3 对绝缘纸纤维素进行改性, 采用分子模拟和宏观试验相结合的方法, 分析纳米 Al_2O_3 改性后的绝缘纸纤维素的宏观与微观参数变化规律, 探索纳米 Al_2O_3 的掺杂对绝缘纸纤维素热稳定性提升的内在机理, 从而为进一步研究纳米改性绝缘纸提供理论支撑.

2 Al_2O_3 与纤维素的表面相互作用

2.1 模型建立

首先, 建立 Al_2O_3 的(012)晶面, 并对其进行能量优化, 在此基础上建立超晶格分别为(2×2), (3×3), (4×4), (5×5)和(6×6)的表面模型. 然后, 建立纤维素模型, 绝缘纸的主要成分为纤维素, 其重复单元为葡萄糖二糖, 结构示意图如图 1.

Mazeau 和 Heux^[30]的分子模拟研究表明, 不

图 1 纤维素链段结构示意图

同聚合度的纤维素链构建的无定形区模型, 无论在分子构象还是在理化性质上表现并无明显差异, 故本文采用聚合度为 10 的纤维素链进行模型构建. 考虑到纤维素链之间的相互作用, 选用两条纤维素链为建模对象. 在此基础上构建 5 组纤维素无定形模型, 构建无定形模型时使用 Theodorou 和 Wsuter^[31]提出的方法, 模型的目标密度均设置为 1.5 g/cm^3 ^[32], 而 5 组无定形区盒子的 a, b 值的大小与 Al_2O_3 的不同超晶格的 a, b 值的大小相同. 然后, 使用建立层结构的模块 Build layers 建立不同超晶格的 Al_2O_3 与纤维素的双层结构, Layer 1 为 Al_2O_3 表面, Layer 2 为构建好的纤维素无定形区元胞. 在构造分层结构时, 将构造好的 Cellulose 元胞放在 Layer 2 中, 并在 Layer Details 中将 Layer 2 的真空层的参数设为 30.0. 由于构建的 5 组体系模型的形状基本相同, 本文只给出了 Al_2O_3 的 3×3 超晶格与纤维素复合体系的模型, 如图 2.

2.2 模拟细节

在分子动力学模拟以及模型优化时, 所用力场均选用适合于处理有机和无机分子构成的体系的 COMPASS 力场^[33]. 为了使得到的模型能量处于较小的状态, 首先对 5 个模型进行充分的分子动力学弛豫.

图 2 (网络版彩图) Al_2O_3 /纤维素层结构模型(3×3 超晶格)

得到能量较低的体系后,在此基础上进行目标温度下的分子动力学模拟.在模拟时,考虑电力变压器的正常运行温度及受环境、负载等诸多因素影响时的局部热点温度,选取 70~150℃作为本文的模拟温度范围,相邻 2 个目标温度间隔 20℃.每个体系首先进行 100 ps 的平衡模拟,系综设置为 NVT,而后在相同的温度下又进行 100 ps 的分子动力学模拟,系综为 NPT,积分步长都设置为 1 fs.体系内各原子的动力学信息每隔 500 fs 收集一次.

能量优化以及分子动力学模拟过程中,温度控制和压强控制方法均使用 Andersen 方法^[34],压强大小设为 0.0001 GPa,其余参数的设置参考文献[35].模拟主要在 Materials Studio 软件包中的 Amorphous cell 和 Discover 模块进行.

2.3 结果分析

(1) 体系能量组成.体系的能量由约束作用能、非键相互作用能和成键相互作用能三大部分组成.对体系的总能量起主导作用的非键相互作用能由静电能、氢键能以及范德华力作用能组成,而范德华力作用能由诱导力作用能和色散力作用能共同决定.纤维素与 Al₂O₃ 的相互作用能定义为

$$E_{\text{interaction}} = E_{\text{total}} - (E_{\text{oxide}} + E_{\text{polymer}}), \tag{1}$$

式中, $E_{\text{interaction}}$ 为纤维素表面与 Al₂O₃ 表面相互作用能, E_{total} 为纤维素表面与 Al₂O₃ 表面体系的总能量, E_{oxide}

为去掉纤维素后 Al₂O₃ 表面的能量, E_{polymer} 为去掉 Al₂O₃ 表面原子后纤维素表面的能量.纤维素与 Al₂O₃ 的体系能量组成如表 1 和 2,由于其他组的数据变化规律与这 2 组的趋势相同,所以文中只给出了超晶格为(2×2)和(6×6)这 2 个模型中的能量.

由表 1 和 2 可以看出,在同一个超晶格下,随着温度的升高,每个能量值基本稳定,仅有小幅波动.这是因为在 Al₂O₃ 和纤维素分子间存在着以氢键力和范德华力(色散力和诱导力)为主的相互作用力,所以高分子与无机纳米氧化物能较好地结合在一起.而范德华力作用能又因色散力作用能和诱导力作用能所占分子间相互作用能量的比重不同对其影响较大,进而表现为范德华作用能对分子间相互作用的影响更加突出.此外,每个体系的总能量 E_{total} 均为负值,表明体系比较稳定.

随着 Al₂O₃ 的超晶格的增大,体系的总能量出现逐渐向负方向增长的趋势.而在不同温度下相同超晶格体系的总能量基本相同,表明在所研究的温度范围内,不同超晶格体系的能量主要由超晶格的大小决定,且随着超晶格的增大,晶格面积变大,体系所包含的原子数目增多,体系的总能量朝着负方向变大.超晶格为 6×6 的体系的总能量大小比超晶格为 2×2 的体系的总能量大小增加了 758.1%,故体系的稳定性越来越好.

体系的色散力作用能和范德力华作用能随超晶

表 1 超晶格为 2×2 的体系的能量(kcal/mol)(1 cal=4.1868 J)

2×2	E_{total}	E_{oxide}	E_{polymer}	E_{vdw}	$E_{\text{revulsive}}$	$E_{\text{dispersive}}$	$E_{\text{interaction}}$
70℃	-82132.2	-81923.0	2138.5	-72634.8	10626.4	-83261.2	-2347.6
90℃	-82372.9	-82283.4	2279.0	-72732.2	11332.4	-84064.6	-2367.5
110℃	-82303.6	-82138.6	2234.9	-72507.3	11410.1	-83917.5	-2399.9
130℃	-82066.5	-81863.4	2174.6	-72596.1	10649.6	-83245.7	-2377.7
150℃	-81966.2	-81907.6	2252.7	-72616.8	10707.4	-83324.2	-2311.4

表 2 超晶格为 6×6 的体系的能量(kcal/mol)

6×6	E_{total}	E_{oxide}	E_{polymer}	E_{vdw}	$E_{\text{revulsive}}$	$E_{\text{dispersive}}$	$E_{\text{interaction}}$
70℃	-703557.7	-700998.3	2113.0	-614521.4	42585.5	-614521.4	-4672.3
90℃	-703511.8	-701001.4	2123.8	-614367.7	42436.4	-656804.1	-4634.2
110℃	-703499.0	-701021.8	2169.4	-614437.0	42853.6	-657290.6	-4646.6
130℃	-703426.7	-700977.4	2183.5	-614360.3	43015.1	-657375.4	-4632.9
150℃	-703397.1	-700958.4	2169.8	-614241.2	42903.6	-657144.8	-4608.5

格的增大向负方向增大, 虽然诱导力作用能值为正, 但是色散力作用能在向负方向增长的值比较大, 所以本文研究体系的范德华力作用能主要由色散力作用能决定。

(2) 体系结合能. 材料性能受聚合物表面与纳米金属氧化物表面的结合能的影响很大, 其影响程度取决于两界面间的微观化学及结构特性, 往往仅涉及到几层原子^[36]. 而结合能被定义为相互作用能的负值^[37], 即:

$$E_{\text{binding}} = -E_{\text{interaction}}. \quad (2)$$

本文研究的 5 组体系的结合能如图 3 所示. 由图 3 可见, 随着超晶格的增大, 体系的结合能呈现出对数函数规律增大. 对 5 组体系下的结合能进行对数拟合可得:

$$y_1 = 2127.7\ln(x) + 985.9, \quad (3)$$

$$y_2 = 2091.3\ln(x) + 1003.7, \quad (4)$$

$$y_3 = 2058.3\ln(x) + 1056.7, \quad (5)$$

$$y_4 = 2103.9\ln(x) + 986.67, \quad (6)$$

$$y_5 = 2105.2\ln(x) + 994.43. \quad (7)$$

为了更准确地分析温度对结合能的影响, 对以上 5 式进行处理得:

$$y = 2097.28\ln(x) + T(t), \quad (8)$$

$$T(t) = -0.0256t^2 + 5.6223t + 716.69. \quad (9)$$

由式(8)与式(9)可得:

$$y = A\ln(x) + T(t), \quad (10)$$

其中, x 为超晶格的大小, t 为温度, A 为超晶格为 1×1 时其对结合能的贡献值, $T(t)$ 是对式(3)~(9)的截距大

小的二项多项式拟合, 定义为温度对体系结合能的扰动. 从扰动式可以看出, 在 110°C 时温度 t 对结合能的贡献最大, 超过这个温度, 扰动将使结合能变小.

当晶格面积变大时, 体系所包含的原子增多, 体系的总能量向负方向变大; 同时, 由于晶格面积变大, 纤维素分子链与 Al_2O_3 接触面积变大, 界面间的相互作用能随着晶格面积负增加, 结合能向正的方向增长, 说明体系之间的相互作用在逐渐增强. 因而, 两者之间不容易产生相分离即不会形成明显的界面, 有利于纳米 Al_2O_3 掺杂到纤维素分子中.

由此, 从分子模拟的角度证明了纳米 Al_2O_3 易于掺杂到绝缘纸纤维素中, 以下将分别从微观模拟及宏观试验的角度分析具体的改性机理.

3 纳米 Al_2O_3 改性纤维素的分子模拟

3.1 模型建立

采用聚合度为 10 的纤维素链进行建模, 而纳米 Al_2O_3 粒子的半径大小为 $5 \text{ \AA}$, 为使模拟结果与试验结果具有可比性, 经计算分析选取纳米 Al_2O_3 的相对含量为 1.3%. 构建无定型模型的方法与前文相同, 所建立的模型如图 4 所示, 模型中线形模型显示的是纤维素链, 球棍模型显示的是 Al_2O_3 纳米粒子.

3.2 模拟细节

对于构建好的模型, 需进行结构优化和能量优化处理. 处理过程包含 3 个重要步骤, 即结构精修(structure refinement)、体积弛豫(volume relaxation)和退火处理(annealing). 退火时间设置为 100 ps, 在每一步退火处理中都进行模型能量最小化. 经过以上处理, 使得构建的无定型模型中产生的局部不合理结构基本得以消除, 为进行下一步分子动力学模拟提供了比较合理的平衡几何构象, 也使所搭建的模型稳定并更趋近真实材料. 然后, 在此基础上进行分子动力学模拟, 温度范围亦为 $70 \sim 150^\circ\text{C}$, 每隔 20°C 为一个目标温度, 之后对每个温度下所得的数据进行结合分析. 在分子模拟时, 每个目标温度都基于弛豫后的模型进行 NVT 系综下 500 ps 的平衡模拟, 而后在 NPT 系综和相同温度下进行 500 ps 的分子动力学模拟. 积分步长均为 1 fs, 每隔 500 fs 收集一次体系内各原子的动力学信息. 其余参数设置与前文设置相同.

图 3 不同超晶格体系在同一温度下的结合能

图 4 (网络版彩图)未改性的纤维素模型与改性的纤维素模型

(a) 未改性的纤维素模型; (b) 加入纳米 Al_2O_3 改性的纤维素模型

3.3 结果分析

(1) 力学特性. 弹性模量(E)是应力与应变的比值, 可以作为度量材料的刚性参数, 材料的刚性与弹性模量成正比, 弹性模量越大, 材料抵抗变形的能力就越强. 剪切模量(G)又称刚性模量或切变模量, 是剪切应力与应变的比值. 均质各向同性固体的弹性可以用体积模量(K)描述, 体积模量可以表征材料的不可压缩性. 柯西压 $C_{12}-C_{44}$ 可用来衡量材料的延展性, 延展性越好的材料其值越大, 若材料的脆性越强, 其值越负. 体系的韧性可使用 K/G 值(体积模量和剪切模量之比)来评价, 材料具有较强的韧性时通常其值越大.

固体材料的应力与应变关系可以用广义的胡克定律来定义:

$$\begin{bmatrix} \sigma_x \\ \sigma_y \\ \sigma_z \\ \tau_{yz} \\ \tau_{zx} \\ \tau_{xy} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & C_{14} & C_{15} & C_{16} \\ C_{21} & C_{22} & C_{23} & C_{24} & C_{25} & C_{26} \\ C_{31} & C_{32} & C_{33} & C_{34} & C_{35} & C_{36} \\ C_{41} & C_{42} & C_{43} & C_{44} & C_{45} & C_{46} \\ C_{51} & C_{52} & C_{53} & C_{54} & C_{55} & C_{56} \\ C_{61} & C_{62} & C_{63} & C_{64} & C_{65} & C_{66} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \varepsilon_x \\ \varepsilon_y \\ \varepsilon_z \\ \gamma_{yz} \\ \gamma_{zx} \\ \gamma_{xy} \end{bmatrix}. \quad (11)$$

对 C 矩阵求逆矩阵 S , 并用矩阵 S 来表示应变与应力的关系为

$$\begin{bmatrix} \varepsilon_x \\ \varepsilon_y \\ \varepsilon_z \\ \gamma_{yz} \\ \gamma_{zx} \\ \gamma_{xy} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} S_{11} & S_{21} & S_{31} & S_{41} & S_{51} & S_{61} \\ S_{21} & S_{22} & S_{32} & S_{42} & S_{52} & S_{62} \\ S_{31} & S_{23} & S_{33} & S_{43} & S_{53} & S_{63} \\ S_{41} & S_{24} & S_{34} & S_{44} & S_{54} & S_{64} \\ S_{51} & S_{25} & S_{35} & S_{45} & S_{55} & S_{65} \\ S_{61} & S_{26} & S_{36} & S_{46} & S_{56} & S_{66} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \sigma_x \\ \sigma_y \\ \sigma_z \\ \tau_{yz} \\ \tau_{zx} \\ \tau_{xy} \end{bmatrix}, \quad (12)$$

式中, σ 为应力, ε 为应变; τ 为切应力, γ 为切应变.

通过 Reuss 平均方法求得, 有效体积模量与有效剪切模量为

$$K_R = [3(a + 2b)]^{-1}, \quad (13)$$

$$G_R = \frac{5}{4a - 4b + 3c}, \quad (14)$$

式中,

$$a = \frac{1}{3}(S_{11} + S_{22} + S_{33}),$$

$$b = \frac{1}{3}(S_{12} + S_{23} + S_{31}),$$

$$c = \frac{1}{3}(S_{44} + S_{55} + S_{66}).$$

通过同相材料各模量之间的关系得到:

$$E = 2G(1 + \nu) = 3K(1 - 2\nu), \quad (15)$$

式中, E 为弹性模量, ν 为泊松比.

1) 模型的弹性模量. 图 5 左坐标轴给出了未改性模型和改性模型的弹性模量在 $70\sim 150^\circ\text{C}$ 下的变化情况. 由图可知, 改性模型和未改性模型的弹性模量随着运行温度的升高都逐渐减小, 但是, 改性模型中弹性模量的初始值比未改性模型中的大. 随着温度的升高, 改性模型中的弹性模量减小的幅度比未改性模型中的小. 在 70°C 时, 改性模型中弹性模量的值比未改性模型中的弹性模量值提升了 13.36%, 而

图5 (网络版彩图)未改性、改性模型的弹性模量, 体积模量与剪切模量之比

在 150°C 时, 弹性模量的值提升了 23.07%, 可见改性模型的变形难度增大, 抗形变能力增强。

2) 体积模量与剪切模量之比. 图 5 右坐标轴给出了在温度 $70\sim 150^\circ\text{C}$ 下未改性和改性模型的体积模量与剪切模量之比. 由图可知, 两个模型的模量比值随温度升高的变化规律基本相同, 在 $70\sim 90^\circ\text{C}$ 时都出现较大的涨幅, 在 $90\sim 130^\circ\text{C}$ 时均出现比值下降的趋势, 之后又都出现上升的趋势. 然而, 从整体来看, 改性模型中体积模量与剪切模量的比值在研究温度范围内均大于未改性模型中的值, 而体积模量与剪切模量之比是表征体系的韧性的参量, 通常其值越大表明材料具有较强的韧性, 所以, 经纳米 Al_2O_3 改性的纤维素模型的韧性得到进一步地提升。

3) 模型的柯西压. 在研究温度下, 未改性模型和改性模型中的柯西压值的变化情况如图 6 所示。

未改性模型在 $70, 90, 130^\circ\text{C}$ 时的柯西压值均出现了负值, 值分别为 $-0.614, -0.429, -0.32\text{ GPa}$. 而改性模型中柯西压值随着温度的升高有增大的趋势, 所有研究目标温度下的值不但比未改性模型中的柯西压值大, 而且均为正值。

由于柯西压($C_{12}-C_{44}$)反映了材料的延展性, 其值越大且为正表明材料的延展性越好, 其值为负, 则表明材料的脆性很强. 所以, 经过纳米 Al_2O_3 改性的纤维素模型的延展性较好, 脆性减弱。

(2) 模型中的氢键. 聚合物内部的氢键网络与聚合物的溶点和沸点、结构成型、内聚能密度等都有着紧密的联系。

与电负性较大的原子成键的氢原子再与相邻的另外一个电负性较大的原子之间的较强的非键相互

图6 未改性、改性模型的柯西压

作用力即为氢键, 其结合能约为 $2\sim 8\text{ kcal}$. 氢键的定义主要分为能量准则和几何准则^[38]. 分子之间的非键作用能只要强于某定值, 即认为分子之间形成了氢键, 这便是能量准则; 分子之间不但要形成氢键, 而且成键原子在空间排列上要遵循一定的几何规律, 这便是几何准则. 相比之下, 几何准则的定义更为科学, 因此本文使用几何规则来对氢键定义。

图 7 中, 氢键受体(Acceptor)标记为 A, 氢原子为 H, 氢键给体(Doner)标记为 D, 连接 H 与 D 之间的是共价键. 形成氢键作用的条件为当受体与氢原子之间的距离 r_{AH} 小于 $3\text{ \AA}$, 并且受体、氢原子、给体之间的夹角 $\angle\theta$ 大于 90° . 不过在具体计算时, 该条件可以加强。

在变压器绝缘纸纤维素材料中, 主要存在分子内氢键和分子间氢键两大类氢键, 这两种氢键都是以 $\text{O}-\text{H}-\text{O}$ 的结合方式为主. 主要是以 $\text{O5}-\text{H}-\text{O3}$ 与 $\text{O6}-\text{H}-\text{O2}$ 结合为主的为分子内氢键, 分子内氢键的作用主要起着稳定纤维素分子螺旋构象; 主要以 $\text{O6}-\text{H}-\text{O3}$ 结合为主的则为分子间氢键, 分子间氢键对增强纤维素的内聚力具有很大贡献。

图7 本文中氢键的定义

在模拟温度下, 两个模型的氢键数目变化情况如图 8. 改性模型在 70~90℃ 时氢键数目出现增长, 之后基本保持不变, 而未改性的纤维素模型在研究温度下有一直增长的趋势, 但是整个研究温度下的氢键数目都小于改性的纤维素模型中的氢键数目. 由于纤维素的氢键主要是加强链与链之间的联系, 所以经过纳米 Al_2O_3 改性的纤维素模型中链与链间的相互作用得以加强, 有利于提高热稳定性.

而径向分布函数(radial distribution function, RDF)可以用来分析纤维素间的氢键数目的变化情况. 给定某个粒子的坐标, 其他粒子在空间的分布几率, 称为径向分布函数. 公式表示为

$$g(r) = 4\pi r^2 \rho^2(r). \quad (16)$$

未改性模型和改性模型的径向分布函数如图 9(a) 和(b)所示. 由图 9 可知, 两个模型中的 RDF 在 0.111 nm 处均出现了非常强的尖峰, 这段范围恰好是羟基中氢氧键的键长附近, 故此峰是羟基中的氧原子和与之配位的氢原子形成的. 在 0.209 和 0.247 nm 处出现了中等强度的尖峰, 这两个范围恰好是纤维素中氧原子和羟基上氢原子形成分子内氢键和分子间键长的范围, 证实了纤维素中有大量分子内和分子间的氢键.

两个模型中的 RDF 的变化趋势基本相同, 只是在尖峰处的峰值有差异, 经纳米 Al_2O_3 改性模型中 RDF 的峰值要比未改性模型中的 RDF 的峰值大. 为了更清晰地观察变化情况, 本文将 70℃ 下的两个模型的 RDF 进行了对比, 如图 10.

由图 10 可知, 改性模型在 0.209 和 0.247 nm 处

图 8 未改性和改性模型的氢键数

图 9 (网络版彩图)未改性、改性模型中纤维素的 RDF
(a) 未改性模型中纤维素的 RDF; (b) 改性模型中纤维素的 RDF

图 10 (网络版彩图)未改性和改性模型在 70℃ 下的 RDF

的 RDF 的峰值比未改性模型的 RDF 的峰值大, 表明加入纳米 Al_2O_3 改性的纤维素中 H 与 Al_2O_3 中的 O 形成氢键, 增加了体系中的氢键数. 而图 9(a)和(b)中, 随着运行温度的升高, 中等强度的尖峰值在减小, 表

明纤维素链出现老化的趋势, 分子间的氢键数目减少, 但是改性模型中分子间的氢键数目随着温度升高减小的程度明显小于未改性模型中的氢键数目减小的幅度, 这表明改性模型的抗老化能力有所提升.

(3) 纤维素的链运动. 纤维素的机械性能及热稳定性与纤维素的链运动有很大关系. 纤维素链运动越强烈, 纤维素的机械性能及热稳定性越差. 纤维素的链运动强度与纤维素所处温度有关. 聚合物的链运动可以由均方位移(mean square displacement, MSD)来表征:

$$MSD = \left\langle \left| \vec{r}_i(t) - \vec{r}_i(0) \right|^2 \right\rangle, \quad (17)$$

式中, $\vec{r}_i(t)$ 和 $\vec{r}_i(0)$ 分别代表 t 时刻和零时刻 i 原子的位置向量. 两个模型中纤维素的 MSD 如图 11 所示.

图 11(a)和(b)给出了未改性模型和改性模型中纤维素的 MSD, 从图中可以得出, 未改性模型中纤维素的 MSD 的值明显比改性模型的要大, 所以未改性模型中的纤维素链运动更为剧烈. 未改性模型中纤维素的链运动在 90℃时就出现了一个剧烈的跳变(图 11(a)), 而改性模型中在 130℃时才出现一个相对较弱的跳变(图 11(b)), 表明经过改性后的纤维素链运动强度减弱.

随着温度的升高, 两个模型中纤维素的链运动强度增长率如表 3. 由表中数据可知, 未改性模型中纤维素的链运动强度增长率整体比改性模型中的纤维素的增长率要大, 这就进一步说明掺杂纳米 Al₂O₃ 具有抑制绝缘纸纤维素链运动强度的作用.

4 纳米 Al₂O₃ 改性纤维素绝缘纸的制备及试验

4.1 改性绝缘纸制备

选取俄罗斯进口针叶木浆作为实验用浆板, 并选用国产的平均粒径为 30 nm 的纳米 Al₂O₃ 颗粒, 纸张制备过程采用电导率为 10 μs/cm 的去离子水.

纸张的抄造过程为: 首先按照 0.1%~0.5% 的质量比将用偶联剂 KH-570 处理过的纳米 Al₂O₃ 粒子与去离子水混合制成悬浊液, 将悬浊液进行机械搅拌分散(5000 r/min)后再进行超声分散; 然后, 用去离子水将打好浆的木浆稀释到质量分数 0.5% 以下, 再将不同质量分数的 Al₂O₃ 悬浊液在解离器中搅拌 10 min 左右, 使得纤维与 Al₂O₃ 均匀混合; 最后, 在纸页

图 11 (网络版彩图)未改性、改性模型中纤维素的 MSD

(a) 未改性模型中纤维素的 MSD; (b) 改性模型中纤维素的 MSD

表 3 纤维素链在不同温度下的链运动增长率

模型	70℃	90℃	110℃	130℃	150℃
未改性	0.0101	0.0176	0.0065	0.0067	0.0100
改性	0.0037	0.0071	0.0034	0.0125	0.0058

成型器上抄造成纤维含量为 120 g/m², 厚度为 0.1 mm 的绝缘纸. 由此, 得到了含纳米 Al₂O₃ 的质量分数分别为 0, 0.5%, 1%, 2%, 4% 的纤维素绝缘纸.

4.2 改性绝缘纸的抗张强度测试

拉力试验机: AT-L-1 型(济南安尼麦特仪器有限公司), 最大拉力为 500 N.

测量标准: ISO 1924-2:1994, GB/T 12914-2008 中恒速拉伸法.

通过测试以上制备绝缘纸的抗张强度得到的结果如图 12. 可见, 纳米 Al₂O₃ 含量在 2% 范围内时, 随着纳米 Al₂O₃ 含量的增加, 改性绝缘纸的抗张强度有一定的提升. 其中, 在纳米 Al₂O₃ 含量为 1% 左右时绝

图 12 含不同纳米 Al_2O_3 质量分数的绝缘纸的抗张强度

缘纸的抗张强度提升效果最为明显, 此时, 抗张强度从最初的 7.25 kN/m 上升到 8.24 kN/m, 比未改性绝缘纸增长了 14.13%。当纳米 Al_2O_3 的含量超过 1% 后, 绝缘纸的抗张强度提升效果开始下降。

绝缘纸的绝缘性能指标中非常重要的一个就是抗张强度, 变压器在长期的运行过程中不但受到电场、热等因素的影响, 还会受到各种应力的影响, 因而适当控制纳米 Al_2O_3 的含量, 使绝缘纸的抗张强度得以提高具有重要的实际意义。从以上试验数据可知, 加入 Al_2O_3 质量分数为 1% 时的改性绝缘纸的性能较好。

4.3 改性绝缘纸的热老化试验

根据上述改性绝缘纸的抗张强度试验结果, 选择含纳米 Al_2O_3 质量分数为 1% 的改性绝缘纸和未改性的绝缘纸进行热老化试验。在 130℃ 下加速热老化试验, 定期取样测量绝缘纸中纤维素的聚合度, 取样时间^[6]为 0 (5 h), 5, 12, 23, 31 d。试验得出未改性的绝缘纸和加入 Al_2O_3 改性的绝缘纸的聚合度测量值随老化时间的变化关系如图 13。

由图 13 可知, 在老化初期改性绝缘纸的纤维素聚合度测量值小于未改性绝缘纸的聚合度, 分析原因, 主要在于实验室测量绝缘纸的聚合度是使用黏度法, 绝缘纸溶解于铜乙二醇后的溶液在毛细管中的流出时间决定着绝缘纸的聚合度大小, 所以, 有两个原因导致改性的绝缘纸初期的测量聚合度小于未改性绝缘纸的聚合度: (1) 纳米 Al_2O_3 的掺杂使得在测量聚合度时定量的改性绝缘纸中实际的绝缘纸含量较未改性绝缘纸少; (2) 纳米 Al_2O_3 使绝缘纸溶于

图 13 (网络版彩图) 纳米 Al_2O_3 改性绝缘纸的聚合度随热老化时间变化关系

铜乙二醇后的溶液黏度变小, 导致溶液在毛细管中的流出速度加快, 进而导致聚合度测量值较实际值偏小。

然而, 纳米改性绝缘纸的聚合度在热老化 5 d 之后均高于未改性绝缘纸。且随着热老化时间的增加, 改性绝缘纸的聚合度明显比未改性绝缘纸的大, 到老化末期改性绝缘纸的聚合度相比未改性绝缘纸提高了 27.8%。所以, 纳米改性的绝缘纸表现出了更好的热稳定性。

值得注意的是, 纳米 Al_2O_3 作为一种金属氧化物, 本身并没有任何抗老化效果, 而改性绝缘纸却呈现出更好的抗老化效果, 这表明 Al_2O_3 的掺杂有利于热量在绝缘纸中的扩散。所以, 在热老化过程中, 由于纳米 Al_2O_3 具有良好的热传导率, 当绝缘纸出现热量聚集时, 纳米 Al_2O_3 极易吸收绝缘纸中的热量, 同时将热能快速的分散到绝缘纸的各个部位。在电力变压器运行中, 绝缘油和绝缘纸共同组成了油纸混合绝缘介质, 改性绝缘纸的热量分散快的特点会使得绝缘纸中的热量更多地传递到绝缘油中。因此, 改性绝缘纸中的热量相对未改性绝缘纸更难聚集, 从而改性绝缘纸的聚合度下降得更慢, 较未改性纸更能满足变压器长期运行时对绝缘纸性能的要求。

5 结果与讨论

5.1 纳米 Al_2O_3 与纤维素的相互作用机理

Al_2O_3 是离子化合物, 极性相对于共价化合物大许多, 但相对于一般共价化合物单位面积内含有 Al 和 O 的原子数要少。因此, 对纤维素与 Al_2O_3 的体系,

色散力作用能决定着范德华力作用能, 且色散力作用能减小的幅度越来越大, 所以, 范德华力作用能对总能量的贡献也将导致总能量向负方向增长, 体系的稳定性变得越来越好. 而且 Al_2O_3 属于金属氧化物, 金属氧化物热传导性能比较好, 热量容易散发开, 所以体系的总能量主要由 Al_2O_3 的超晶格大小决定.

5.2 纳米 Al_2O_3 对体系力学特性的影响机理

纳米材料粒径小, 比表面积大, 使用纳米粒子来改性聚合物在一定的含量内不但不会降低材料的力学性能, 反而会使材料的力学性能有所提高.

纳米 Al_2O_3 是具有高强度、高硬度、抗磨损、耐腐蚀、耐高温、抗氧化、绝缘性好、表面积大等优良特性的无机材料. 而变压器绝缘纸纤维素在绝缘纸中以晶区和非晶区两种形态存在, 晶区的纤维素分子排列整齐、有规则, 呈现清晰的射线图, 而非晶区(无定形区)的纤维素分子则排列无规则、较松弛. 纤维素的这种聚集状态, 形成了一种由结晶区和非晶区交错结合的体系. 在掺杂纳米 Al_2O_3 后, 纳米粒子会填充入非晶区中的空隙, 从而增加了纤维素之间的束缚作用, 使得体系的弹性模量得到较好的提升作用, 进而表现出纳米 Al_2O_3 改性后的纤维素模型抗形变能力得以提升.

而且, 纳米无机粒子的存在赋予纤维素更好的力学性能, 加入纳米 Al_2O_3 后体系的柯西压和体积模量与剪切模量之比都有一定的提升效果, 从而使得改性模型的韧性增强, 脆性在减弱. 在宏观上表现为材料的拉伸强度、弹性模量等机械强度的增大.

5.3 纳米 Al_2O_3 对体系氢键数目和纤维素链运动强度的影响机理

加入纳米 Al_2O_3 之后, 由前文可知体系的氢键数目得到了增加, 这是因为加入的纳米 Al_2O_3 填充到纤维素非晶区的空隙中, Al_2O_3 中的 O 与周围的纤维素链中 H 形成氢键的作用, 形成的氢键如图 14 中所示, 两者之间形成的氢键局部放大图如图 15 所示.

图 15 中蓝色虚线表示体系中所形成的氢键, 而加入的纳米 Al_2O_3 与纤维素链之间形成的氢键如图中黄色圈中标注所示. 纳米 Al_2O_3 中 O 与纤维素链中的部分 H 形成氢键, 从而加大了体系中纤维素的束缚作用, 使得纤维素的链运动强度相比于未改性的模型减弱了许多. 虽然研究温度在升高, 但是 Al_2O_3 是

图 14 (网络版彩图)改性模型中所形成的氢键

图 15 (网络版彩图) Al_2O_3 与纤维素间形成的氢键局部放大图

一种耐高温的材料, 熔点高达 2045°C , 所以在本文研究温度范围内 Al_2O_3 的形态及性能没有发生本质的变化, 因而纳米 Al_2O_3 与纤维素链间形成的氢键数目基本保持不变, 所以改性模型的链运动强度也相对较稳定.

5.4 纳米 Al_2O_3 对绝缘纸机械特性的影响机理

由于存在纳米 Al_2O_3 粒子, 纤维素的力学性能得到了很大的提升, 其塑性、强度、耐热性、韧性也有明显的改善作用, 主要表现在材料宏观的机械特性的提升方面.

纳米 Al_2O_3 粒子的加入使绝缘纸材料的韧性得以大幅度提高, 其作用机理^[39]是: 纳米粒子 Al_2O_3 均匀分散于纤维素中后, 如果基体纤维素受到张力作用, 粒子与基体之间就会产生银纹, 纳米粒子间的基体纤维素也产生塑性形变, 吸收一定的张力, 由于无机纳米粒子尺寸比较小, 所以比表面积相对较大, 纳米粒子 Al_2O_3 与基体纤维素间接触面也就比较大. 当绝缘纸受到外来张力时会产生更多银纹及塑性形变, 并吸收更多张力从而达到增韧效果. 但是, 如果纳米粒子一旦加入过多, 在外力作用下就会产生更大的银纹及塑性形变, 并最终形成宏观开裂, 抗张强度会因此而下降. 由于刚性纳米粒子的存在容易产生应力集中效应而导致其周围基体纤维素产生银纹, 吸收一定形变能; 另外, 也正是因为刚性纳米粒子的存在, 使基体纤维素内银纹扩展受阻和钝化, 从而抑制开裂, 破坏性开裂不会产生, 从而达到增韧效果.

纳米 Al_2O_3 粒子的加入使绝缘纸的抗张强度得以提高, 其作用机理是: 由于偶联剂的加入使得无机粒子与纤维素发生物理或化学的结合, 界面黏接力度得以增强, 故一部分载荷被纳米 Al_2O_3 粒子承担, 使改性绝缘纸的抗张强度增加.

纳米 Al_2O_3 粒子的加入使绝缘纸的弹性模量得以提高, 其作用机理是: 对于改性后的绝缘纸, 基体纤维素和纳米 Al_2O_3 粒子共同承担载荷, 基体变形受到纳米粒子以机械约束方式的限制, 从而产生强化. 基体的运动和变形所受到的纳米粒子束缚作用程度和纳米粒子间隙、纳米粒子的量、纳米粒子性能及基体性

能有关. 所以在本文加入 1% 左右的纳米 Al_2O_3 粒子时对绝缘纸的机械性能有较好的提升效果, 而在 Al_2O_3 含量超过 1% 时, 抗张强度提升效果出现下降的现象. 因此在绝缘纸的老化试验中经纳米 Al_2O_3 含量为 1% 时改性的绝缘纸的聚合度下降较未改性绝缘纸的缓慢.

6 结论

本文通过分子模拟及试验的方法开展了纳米 Al_2O_3 粒子对绝缘纸纤维素的改性研究, 从宏观及微观的角度均表明经纳米 Al_2O_3 改性的绝缘纸热稳定性有较好地提升.

具体结论如下:

1) Al_2O_3 与纤维素的结合能随着 Al_2O_3 超晶格的变大向正方向增大, 体系之间的相互作用逐渐增强, Al_2O_3 与纤维素之间不容易产生相分离, 有利于 Al_2O_3 纳米颗粒掺杂到纤维素分子中. 经分析得出, 结合能与影响因素(Al_2O_3 超晶格及温度)之间的关系式为 $y = A\ln(x) + T(t)$, 这为今后计算 Al_2O_3 超晶格与纤维素的结合能提供了一条简捷的途径.

2) 纳米 Al_2O_3 改性的纤维素模型中, 纤维素的变形难度增大, 抗形变能力增强; 改性体系中纤维素的脆性减弱, 延展性得到提高; 改性体系中的纤维素的链运动强度比未改性体系中纤维素的链运动强度弱.

3) 掺杂纳米 Al_2O_3 质量分数为 1% 的改性绝缘纸的机械性能得到增强, 绝缘纸聚合度下降速率明显比未改性的绝缘纸的聚合度的下降速率慢.

参考文献

- 1 刘仁庆. 纤维化学基础. 北京: 科学出版社, 1985. 13–15
- 2 张福州, 廖瑞金, 袁媛, 等. 低介电常数绝缘纸的制备及其击穿性能. 高电压技术, 2012, 38: 691–696
- 3 吕玮, 吴广宁, 周利军, 等. 采用介电频谱法分析评估油纸绝缘的微水质量分数. 高电压技术, 2010, 36: 3015–3020
- 4 Eise M H G, Liland K B, Lundgaard L E. Oxidation of paper insulation in transformers. IEEE T Dielect El In, 2010, 17: 939–946
- 5 杨雁, 杨丽君, 徐积全, 等. 用于评估油纸绝缘热老化状态的极化/去极化电流特征参量. 高电压技术, 2013, 39: 336–341
- 6 张福州, 廖瑞金, 杨丽君, 等. 油纸绝缘热老化过程中热稳定剂对油的影响. 高电压技术, 2011, 37: 2437–2442
- 7 程养春, 刁常晋, 刘少宇, 等. 恒定电压下油纸绝缘局部放电发展规律及缺陷状态诊断. 高电压技术, 2013, 39: 1061–1068
- 8 张立美, 刘巧芬, 孙晓然. 自由基聚合表面改性纳米粒子的研究进展. 化学世界, 2012: 381–384
- 9 桑士晶, 杨瑞. 纳米技术前景展望. 中国新技术新产品, 2012, 6: 1
- 10 黄帆, 刘铁群, 张晓红, 等. 弹性纳米粒子改性环氧树脂的研究. 中国科学 B 辑: 化学, 2004, 34: 423–440
- 11 付玉彬, 宰学荣. 二氧化钛纳米管/镍复合材料的可控制备及其微波电磁性能. 中国科学: 化学, 2010, 40: 1807–1813
- 12 张冬海, 张晖, 张忠, 等. 纳米技术在高性能电力复合绝缘材料中的工程应用. 中国科学: 化学, 2013, 43: 725–743
- 13 Alvarez V A, Tarapow J A, Bernal C R. Mechanical properties of polypropylene/clay nano composites: Effect of clay content, polymer/clay compatibility, and processing conditions. J Appl Polym Sci, 2009, 111: 768–778

- 14 Dong Y, Bhattacharyya D. Dual role of maleated polypropylene in processing and material characterization of polypropylene/clay nano composites. *Mater Sci Eng A-Struct Mater Prop Microstruct Process*, 2010, 527: 1617–1622
- 15 Nour M, Eid A, El-Nagare K, et al. Preparation and characterisation of polyethylene/clay nano composites as a flame retardant materials using ultrasonic technique. *Polym Polym Compos*, 2010, 18: 159–166
- 16 Zhang Q, Wang K, Men Y, et al. Dispersion and tensile behavior of polypropylene/montmorillonite nano composites produced via melt intercalation. *Chin J Polym Sci*, 2003, 21: 359–367
- 17 Wang S F, Hu Y, Tang Y, et al. Preparation of polyethylene-clay nano composites directly from Na^+ montmorillonite by a melt intercalation method. *J Appl Polym Sci*, 2003, 89: 2583–2585
- 18 Bongicivanni R, Mazza D, Ronchetti S, et al. The influence of water on the intercalation of epoxy monomers in Na-montmorillonite. *J Colloid Interf Sci*, 2006, 296: 515–519
- 19 Hutchinson J M, Montserrat S, Roman F, et al. Intercalation of epoxy resin in organically modified montmorillonite. *J Appl Polym Sci*, 2006, 102: 3751–3763
- 20 Xu W B, Bao S P, He P S. Intercalation and exfoliation behavior of epoxy resin/curing agent/montmorillonite nano composite. *J Appl Polym Sci*, 2002, 84: 842–849
- 21 Yuan Y, Lin B P, Sun Y. Novel low-dielectric-constant copolyimide thin films composed with SiO_2 hollow spheres. *J Appl Polym Sci*, 2011, 120: 1133–1137
- 22 Yuan Y, Wang Y, Xie B. Preparation and properties of polyimide/ SiO_2 hollow spheres composite films with good dielectric property and amazing XRD spectra. *Mater Sci Forum*, 2010, 663-665: 584–587
- 23 雷文, 张曙. 纳米氧化铝改性聚丙烯力学性能的研究. *塑料科技*, 2007, 35: 54–58
- 24 陈宇飞, 范勇. 活性氧化铝改性纳迪克酰亚胺的性能研究. *复合材料学报*, 2008, 25: 51–55
- 25 Konar B B, Roy S K, Pariya T K. Study on the effect of Nano and active particles of alumina on natural rubber-alumina composites in the presence of epoxidized natural rubber as compatibilizer. *J Macromol Sci*, 2010, 47: 416–422
- 26 王科, 史志铭. 纳米氧化铝颗粒增强 TDE-85 型环氧树脂的固化动力学和力学性能研究. *材料导报*, 2007, 21: 83–85
- 27 廖瑞金, 朱孟兆, 杨丽君, 等. 采用分子模拟法分析变压器油纸绝缘材料的相互作用. *高电压技术*, 2011, 37: 268–275
- 28 廖瑞金, 朱孟兆, 周欣, 等. 油纸复合介质中水分扩散行为的分子动力学模拟. *物理化学学报*, 2011, 27: 815–824
- 29 成永红, 谢小军, 陈小林, 等. 基于分子模拟技术的极端高温条件下材料介电性能的初步研究. *电工技术学报*, 2006, 21: 1–6
- 30 Mazeau K, Heux L. Molecular dynamics simulations of bulk native crystalline and amorphous structures of cellulose. *J Phys Chem B*, 2003, 107: 2394–2403
- 31 Theodorou D N, Wsuter U. Detailed molecular structure of a vinyl polymer glass. *Macromolecules*, 1985, 18: 1467–1478
- 32 Brandrup J, Immergut E H, Grulke E A. *Polymer Handbook*. New York: Wiley-Interscience Publication, 1999. 476–479
- 33 *Materials Studio 4.0*, compass/Accelrys: San Diego, CA, US, 2006
- 34 Andrea T A, Swope W C, Andersen H C. The role of long ranged forces in determining the structure and properties of liquid water. *J Chem Phys*, 1983, 79: 4576–4584
- 35 Zhang S, Tang C, Li X. Analysis on the thermal stability of the amorphous region in insulation paper. In: *Proceedings of 2013 International Conference on Mechatronic Sciences, Electric Engineering and Computer (MEC)*, 20–22 Dec. 2013. Shenyang, China, 2013. 3581–3585
- 36 Tong H Y, Shi F G, Zhao B. Interfacial microstructure and reaction at the spin-coated fluorinated polyimide/Al interface: Surface enhanced X-ray diffraction and TEM studies. *Appl Phys A*, 1997, 65: 287–290
- 37 石文艳, 王风云, 夏明珠, 等. 羧酸共聚物与方解石晶体相互作用的 MD 模拟. *化学学报*, 2006, 64: 1817–1823
- 38 陈聪, 李维仲. 甘油水溶液氢键特性的分子动力学模拟. *物理化学学报*, 2009, 25: 507–512
- 39 曲忠先, 焦剑, 王雪荣, 等. 无机纳米粒子填充改性环氧树脂研究进展. *热固性树脂*, 2006, 21: 45–48

The influence and mechanism of nano Al_2O_3 to the thermal stability of cellulose insulation paper

ZHANG Song¹, TANG Chao^{1,2}, CHEN G², ZHOU Qu^{1,3}, LV Cheng³ & LI Xu¹

¹ College of Engineering and Technology, Southwest University, Chongqing 400715, China;

² School of Electronics and Computer Science, University of Southampton, Southampton SO17 1BJ, UK;

³ State Key Laboratory of Power Transmission Equipment & System Security and New Technology, Chongqing University, Chongqing 400044, China

In this paper, nano Al_2O_3 was used as a modifier in order to improve the thermal stability of cellulose insulation paper which used in power transformer. The influence and mechanism of nano Al_2O_3 to the thermal stability of cellulose insulation paper were investigated by molecular simulation and experiment methods. First of all, the mechanism analysis on the surface interaction between of nano Al_2O_3 and cellulose indicated the easy-doping ability of nano Al_2O_3 to cellulose, the equation for the binding energy of surface interaction was obtained and the physical meanings of parameters in the equation were revealed. Then, nano Al_2O_3 with a radius of 5 Å was used to modify cellulose in MS software, the variation laws of microscopic parameters were discussed. Meanwhile, thermal ageing experiment on both modified and un-modified cellulose insulation paper was performed in laboratory. The combined analysis showed that, the thermal stability of modified cellulose insulation paper improved a lot. Finally, a deep discussion on the modification mechanism of nano Al_2O_3 to the thermal stability of cellulose insulation paper were presented, which introduced a theoretical reference for the future research on nano-modification technology of insulation paper.

cellulose, nano Al_2O_3 , modification, thermal stability, mechanism

doi: 10.1360/N092015-00207