

苯乙烯接枝改性纳米氧化铝环氧树脂 复合材料的制备和性能研究

陈玉¹, 邵颖煜¹, 王双¹, 王增彬², 王诗航¹, 杜超云³, 成永红¹

(1. 西安交通大学电气工程学院, 710049, 西安; 2. 广东电网有限责任公司电力科学研究院, 510080, 广州;
3. 西安西电电工材料有限责任公司, 710082, 西安)

摘要: 为了改善传统电工环氧树脂复合材料的综合电气、热学性能,通过对纳米 Al_2O_3 表面接枝改性提高其在环氧树脂基体中的分散性和界面强度,进而提高其对纳米环氧树脂复合物电气和热学性能的影响。以双酚 A 型环氧树脂为基体,通过将纳米 Al_2O_3 粒子包覆硅烷偶联剂和长链苯乙烯(PS)进行接枝改性,利用机械分散法制备了不同质量分数的纳米 Al_2O_3 环氧树脂复合材料,研究了不同含量的苯乙烯接枝改性纳米 Al_2O_3 对环氧树脂复合材料热稳定性、玻璃化转变温度、击穿场强及介电特性的影响。结果表明:接枝改性后的纳米 Al_2O_3 粒子在环氧树脂基体中分散均匀;随着掺杂量的增加,接枝改性纳米 Al_2O_3 环氧树脂复合材料的击穿场强与介电常数均有升高,相对于纯环氧树脂,质量分数 3% 的苯乙烯接枝改性纳米 Al_2O_3 环氧树脂复合材料的击穿场强提高了 5.67%,质量分数 5% 的苯乙烯接枝改性纳米 Al_2O_3 环氧树脂复合材料的介电常数提高了 8.59%。分析认为:利用苯乙烯对纳米 Al_2O_3 表面进行接枝改性,可极大改善纳米粒子与聚合物基体的相容性,增强分散性,进而提高击穿强度,为电气领域环氧树脂纳米复合材料的研制和推广提供了依据。

关键词: 接枝改性;纳米复合材料;介电常数;热学性能;击穿场强

中图分类号: TM215.1 **文献标志码:** A

DOI: 10.7652/xjtuxb202112018 **文章编号:** 0253-987X(2021)12-0155-08



OSID 码

Preparation and Properties of Polystyrene-Grafted Al_2O_3 /Epoxy Nanocomposites

CHEN Yu¹, SHAO Yingyu¹, WANG Shuang¹, WANG Zengbin²,
WANG Shihang¹, DU Chaoyun³, CHENG Yonghong¹

(1. School of Electrical Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China;
2. Electric Power Research Institute of Guangdong Power Grid Co. Ltd., Guangzhou 510080, China;
3. Xi'an XD Electrical Material Co. Ltd., Xi'an 710082, China)

Abstract: In order to improve the comprehensive electrical and thermal properties of traditional electrical epoxy composites, surface graft modification of nano- Al_2O_3 is applied to achieve better dispersion and interface strength in epoxy matrix, so as to improve its influence on the electrical and thermal properties of epoxy nano-composites. Bisphenol-A epoxy resin is taken as the matrix material, and the nano- Al_2O_3 particles coated with silane coupling agent and long-chain polystyrene (PS) are grafted and modified. The epoxy nano-composites with different mass

收稿日期: 2021-06-23。 作者简介: 陈玉(1977—),男,副教授,博士生导师。 基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51907147)。

网络出版时间: 2021-08-13

网络出版地址: <http://kns.cnki.net/kcms/detail/61.1069.T.20210813.1709.002.html>

fractions of surface-modified nano- Al_2O_3 are prepared by mechanical dispersion method. The effects of different contents of PS-grafted nano- Al_2O_3 on thermal stability, glass transition temperature, breakdown field strength and dielectric properties of the epoxy composites are studied. The results show that the grafted and modified nano- Al_2O_3 particles disperse evenly in the epoxy matrix. With the increase of doping amount, both the breakdown strength and electric constant of the grafted and modified nano- Al_2O_3 epoxy composite increase. Compared with neat epoxy, the grafted and modified nano- Al_2O_3 /epoxy composite with 3% mass fraction shows the highest dielectric breakdown strength and the strength increases by about 5.67%. The dielectric constant of the nano- Al_2O_3 /epoxy composite grafted with 5% styrene increases by 8.59%. It is concluded that grafting styrene to the surface of nano- Al_2O_3 can greatly improve the compatibility between the nano-particles and the polymer matrix, enhance the dispersibility and further improve the breakdown strength, which may provide a basis for the development and promotion of epoxy nanocomposites in the electrical field.

Keywords: graft modification; nanocomposites; dielectric constant; thermal properties; breakdown strength

环氧树脂具有优异的电气、机械等性能,因而被广泛应用于 GIS、绝缘套管、绝缘子、电机等多种电力设备^[1-3]。随着电力设备对于环氧树脂性能要求的日渐提高,传统微米尺度的环氧树脂复合材料在性能上已经逐步落后于电力设备的要求。为了改善传统环氧树脂复合材料的电气、机械等性能,添加纳米填料的环氧树脂复合材料正在成为绝缘材料领域的研究热点^[4-6]。

在聚合物中添加无机填料以改善某种性能已经成为新材料研制中常用的方法^[7-8]。纳米 Al_2O_3 粒子具有粒径小、比表面积大、表面能高等特点,因此纳米 Al_2O_3 粒子间很容易团聚在一起,形成二次粒子,这种团聚作用是纳米 Al_2O_3 环氧树脂复合材料制备过程中的主要难题。纳米粒子的团聚使其很难均匀地分散到环氧树脂基体中,而且其表面含有较多羟基,与环氧树脂基体材料的相容性差,这必然影响到复合材料的整体性能^[9-11]。为了提高环氧树脂绝缘体系的性能,国内外对于纳米粒子的改性进行了大量的研究^[12-15],但针对苯乙烯(PS)接枝改性纳米 Al_2O_3 表面来提高复合材料击穿性能的研究还鲜见报道。

通过对无机纳米粒子进行表面改性,可以降低其表面张力,减弱团聚,提高其分散性,而且改性后的纳米粒子材料的表面能够与环氧树脂基体材料相容或者形成化学键,使得两者间的界面黏结强度高,界面张力小,从而获得性能优良的纳米 Al_2O_3 环氧树脂复合材料。本文通过对不同掺杂浓度的纳米 Al_2O_3 环氧树脂复合材料的热学性能、介电性能、交

流击穿特性等进行测试,研究接枝改性后的纳米 Al_2O_3 粒子和环氧树脂基体之间的相互作用,以及其对热学和电学性能的影响。

1 纳米氧化铝表面苯乙烯接枝改性

纳米 Al_2O_3 粒子的表面羟基化,使其表面具有高密度的反应功能团,然后加入引发剂会引发苯乙烯单体在纳米粒子表面聚合,在每个纳米粒子上原位生长出一层均匀的聚合物,最终得到核壳结构的杂化纳米粒子。通过改变投料比可以调节纳米粒子表面聚合物层的厚度,进而调节纳米粒子或聚合物的含量。采用这种化学方法制备的复合材料,不仅具有高介电常数,还具有低的介质损耗和高的击穿强度,能大幅度提高纳米 Al_2O_3 无机填料的分散程度。

采用聚合物表面包覆的方法进行纳米 Al_2O_3 的表面改性。由于 Al_2O_3 粒子表面残存大量羟基($-\text{OH}$),因此可以和 KH570 上有反应能力的活性官能团($\text{CH}_3\text{O}-$)发生反应并在 Al_2O_3 粒子表面引入双键,反应方程式如图 1 所示。经过硅烷偶联剂处理后,纳米 Al_2O_3 粒子表面引入的碳碳双键为接枝苯乙烯聚合物提供了可能^[16]。经过硅烷偶联剂改性后的纳米 Al_2O_3 粒子与苯乙烯接枝的反应方程式如图 2 所示,苯乙烯单体在引发剂偶氮二异丁腈(AIBN)的作用下发生聚合并与纳米 Al_2O_3 粒子表面的硅烷偶联剂相连。接枝改性后的纳米 Al_2O_3 粒子不仅能改善纳米 Al_2O_3 粒子在基体中的分散性,还能改善两者间的界面性质。选择苯乙烯作为

接枝单体,是因为它具有很好的电气性能,同时它与环氧树脂基体有很好的相容性^[17]。除此之外,经过苯乙烯接枝改性后的纳米 Al_2O_3 粒子和环氧树脂基体之间有很好的相容性。

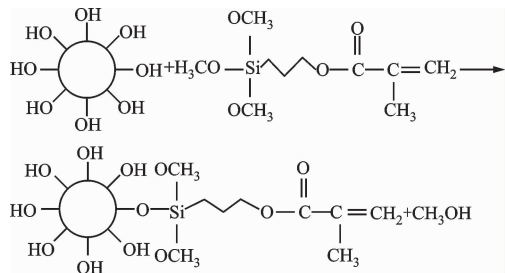


图 1 纳米 Al_2O_3 表面改性的反应方程式

Fig. 1 Reaction formula for surface modification of nano- Al_2O_3

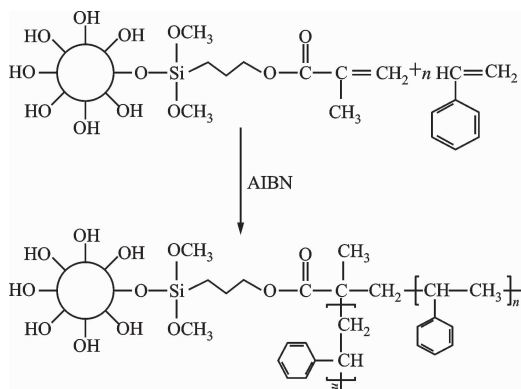


图 2 苯乙烯接枝改性纳米 Al_2O_3 反应方程式

Fig. 2 Reaction formula for polystyrene-grafted nano- Al_2O_3

2 实验

2.1 试样制备

2.1.1 原材料 试样制备采用纯度 99.9%、平均粒径为 30 nm 的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 作为无机填料,由安徽宣城精锐有限公司提供。环氧树脂选用双酚 A 型环氧树脂(EPON-828);固化剂选用酸酐固化剂甲基四氢苯酐(MeTHPA);促进剂选用 N-N-二甲基苄胺(BDMA)、硅烷偶联剂选用 γ -甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷(KH570);引发剂选用偶氮二异丁腈(AIBN);苯乙烯(PS)、丁酮等化学试剂,均由国药集团化学试剂公司提供。

2.1.2 偶联处理 硅烷偶联剂表面改性纳米 Al_2O_3 的过程,主要分为以下两个步骤。

(1)准备 2.0 g $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, 2.0 g 硅烷偶联剂 KH570 和 100 mL 95%乙醇,将上述试剂和药品先后加入 300 mL 圆底烧瓶中,上接蛇形冷凝管后放

入磁力加热搅拌器内,调整温度至溶剂沸点(78 $^{\circ}\text{C}$)反应 4 h。

(2)高速离心机于 10 000 r/min 下离心 5 min 得到沉淀物,使用乙醇多次清洗后于乙醇中浸泡 16 h 去除过量的偶联剂,再进行多次清洗后真空干燥 24 h,得到干燥粉末即为硅烷偶联剂改性纳米 Al_2O_3 。

2.1.3 接枝改性 苯乙烯接枝纳米 Al_2O_3 粒子表面的过程,主要分为以下两个步骤。

(1)偶联剂处理的 Al_2O_3 粉末与 50 mL 丁酮溶剂加入 300 mL 圆底烧瓶中,超声分散,之后放入磁力加热搅拌器中,待升温至反应温度 70 $^{\circ}\text{C}$ 后,加入 82.11 mg AIBN 作引发剂,并于 30 min 后用滴液瓶一滴一滴地滴入 5.73 mL 苯乙烯。在 350 r/min 的转速下,反应 3 h。

(2)在 10 000 r/min 转速下离心 5 min 得到沉淀物,使用丁酮浸泡沉淀物 48 h 之后,洗去未反应的苯乙烯单体,然后使用乙醇多次清洗后洗去杂质,最后在真空干燥箱中干燥 72 h,得到蓬松干燥的粉末即为苯乙烯接枝改性纳米 Al_2O_3 。

2.1.4 共混制备 为了有效地脱去混合溶液中的气泡,将装有混合溶液的烧杯放入真空干燥箱,在 70 $^{\circ}\text{C}$ 的条件下真空脱气 1 h。同时把涂有脱模剂的模具放入另一台真空干燥箱,在 120 $^{\circ}\text{C}$ 的真空环境下预热 30 min 以除去脱模剂中的水分。对脱完气的混合溶液进行 40 $^{\circ}\text{C}$ 水浴处理,用注射器浇注进模具,在 70 $^{\circ}\text{C}$ 的条件下真空脱气 1 h。接着进行固化,在 100 $^{\circ}\text{C}$ 下固化 3 h,150 $^{\circ}\text{C}$ 下后固化 16 h。制备工艺流程如图 3 所示,最后制备出厚度为 200 μm 可裁剪的环氧树脂复合材料的试样薄片,其中混合搅拌为 1 000 r/min-5 min+2 000 r/min-10 min,超声分散在 500 W 的条件下 45 min,固化在真空干燥箱中,条件为 100 $^{\circ}\text{C}$ -3 h+150 $^{\circ}\text{C}$ -16 h。本文对 5 种试样进行了研究,结果见表 1,分别是纯环氧树脂(BER),质量分数 3% KH570 改性纳米 Al_2O_3 环氧树脂复合物(NC1-KH570-3%),质量分数 1%(NC2-PS-1%)、3%(NC3-PS-3%)及 5%(NC4-PS-5%)苯乙烯接枝改性纳米 Al_2O_3 环氧树脂复合物。

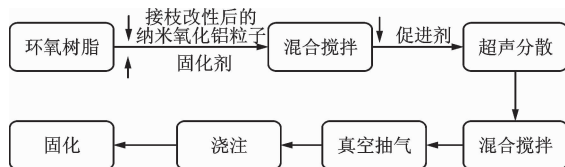


图 3 试样制备工艺流程图

Fig. 3 Flow chart of sample preparation

表 1 纳米 Al₂O₃ 环氧树脂复合材料样品分类

Table 1 Classification of nano-Al₂O₃/epoxy composite samples

试样名称	接枝改性	纳米 Al ₂ O ₃ 质量分数/%
BER		0
NC1-KH570-3%	偶联	3
NC2-PS-1%	接枝	1
NC3-PS-3%	接枝	3
NC4-PS-5%	接枝	5

2.2 测试与表征

2.2.1 扫描电子显微镜测试 采用 JSM-6390 型扫描电子显微镜 (SEM) 观察纳米粒子在环氧树脂中的分散性。观察之前将试样置于液氮中冷却脆断并通过金离子溅射喷涂电极。

2.2.2 热学性能测试 本文采用 TGA/SDT1851 热重分析仪进行环氧树脂复合材料的失重量、成分测量以及热分解过程分析。加热程序从 30℃ 到 800℃, 升温速率是 10℃/min。采用 DSC822e 型差示扫描量热仪分析复合材料的玻璃化转变温度 (T_g), 升温程序采用三段式升温的方式, 先从 30℃ 到 300℃ 保持 10 min, 后降低到 30℃ 再升温到 300℃ 保持 10 min, 后降温到室温 20℃, 其中升温速率为 10℃/min, 在每分钟通入 20 mL N₂ 的情况下进行。

2.2.3 击穿性能测试 本文采用 HJC-100KV 计算机控制电压击穿实验仪进行工频击穿实验。实验过程中将 200 μm 厚度的片状试样放于电极之间, 电极直径 25 mm 的球-球电极, 整个电极系统浸在变压器油中防止沿面闪络的发生。升压速率为 1 kV/s 直至击穿发生。考虑到击穿测试结果的分散性, 每种试样至少测试 10 个样片。变压器油在测试时要及时更换以防止受到副产物杂质的影响。

2.2.4 介电特性测试 本文采用 Novocontrol GmbH 公司的宽带介电谱测试系统, 型号为 Concept 80。实验条件为 1 V 交流电压下, 试样电极直径为 30 mm, 试样厚度为 0.2 mm, 实验频率范围为 0.01 Hz~1 MHz, 测试温度 25℃。

3 结果与讨论

3.1 苯乙烯接枝改性后纳米 Al₂O₃ 粒子在环氧树脂基体中的分散性

采用场发射电子显微镜观察苯乙烯接枝改性纳米 Al₂O₃ 环氧树脂复合材料的断面形貌。以 NC3-PS-3% 为例, 其断面形貌如图 4 所示。图中未出现

明显的团聚现象说明苯乙烯接枝改性后的纳米 Al₂O₃ 粒子均匀分散在环氧树脂中。

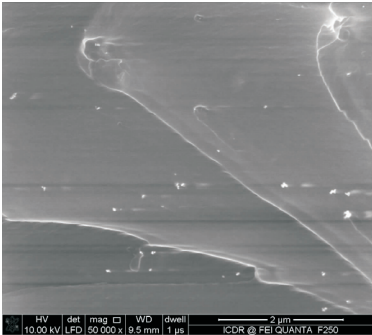


图 4 NC3-PS-3%断面 SEM 图

Fig. 4 Cross-section SEM image of NC3-PS-3%

3.2 傅里叶红外光谱测试

纳米 Al₂O₃ 接枝改性前后的傅里叶红外光谱 (FTIR) 图谱如图 5 所示。改性前后 α-Al₂O₃、α-Al₂O₃-KH570 及 α-Al₂O₃-PS 在 3 450 cm⁻¹ 附近均存在吸收峰, 这属于 Al₂O₃ 表面的羟基 (—OH) 伸缩振动峰。与纯 Al₂O₃ 相比, 经过 KH570 处理后的 Al₂O₃ 粒子在 1 711 cm⁻¹ 处出现新的吸收峰, 其对应于硅烷偶联剂 KH570 酯基中 C=O 吸收峰, 在 1 637 cm⁻¹ 处的吸收峰则属于 C=C 双键, 这说明硅烷偶联剂已通过化学键连在了 α-Al₂O₃ 表面。在与苯乙烯发生接枝反应后, 在 1 729 cm⁻¹ 处的吸收峰属于酰氧基, 在 1 597、1 492 和 1 452 cm⁻¹ 处的吸收峰属于苯环骨架振动, 这对应于聚苯乙烯链的特征吸收, 表明聚苯乙烯已成功地接枝在 Al₂O₃ 粒子表面。

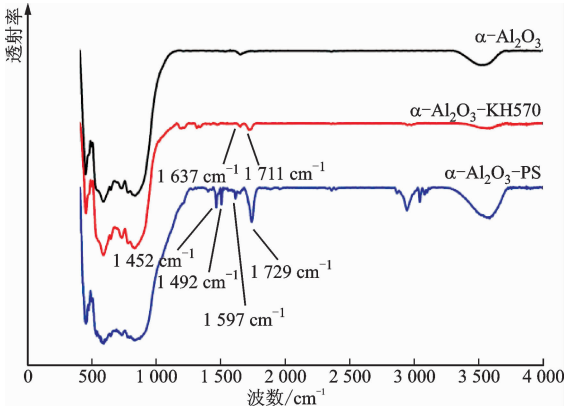


图 5 接枝改性前后纳米 Al₂O₃ 粒子 FTIR 图谱

Fig. 5 FTIR spectra of nano-Al₂O₃ particles before and after grafting modification

3.3 热学性能

在通入 N₂ 的条件下, 温度变化范围从 30℃ 到

800 ℃,5 种试样热稳定性的热重分析(TGA)曲线如图 6 所示。对于 5 种试样,分别选取质量损失率为 5%($T_{5\%}$,对应起始分解温度)、50%($T_{50\%}$)以及最高分解温度($T_{\max}$)对应的热质量损失温度,如表 2 所示。对于 $T_{5\%}$,NC1-KH570-3%的热分解温度比 BER 的高。而对于苯乙烯接枝改性的试样 NC2-PS-1%、NC3-PS-3% 和 NC4-PS-5%,其 $T_{5\%}$ 、 $T_{50\%}$ 和 $T_{\max}$ 相比 BER 都有稍微的降低,但是仍然保持着很好的热稳定性。纯环氧树脂和表面改性纳米 Al_2O_3 环氧树脂复合材料试样的玻璃化转变温度 T_g 由差示扫描量热法测得并总结于表 2 中。NC1-KH570-3%、NC2-PS-1%、NC3-PS-3% 和 NC4-PS-5% 的 T_g 相比 BER 略有降低,但仍保持在较高水平。

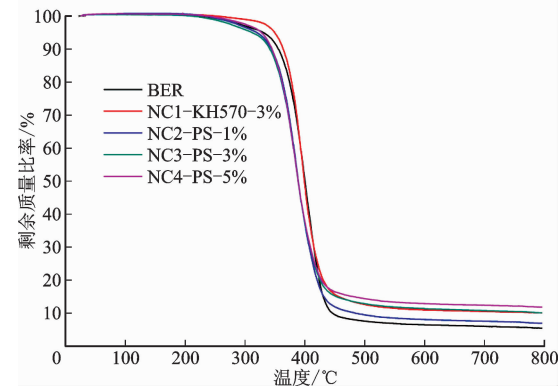


图 6 纳米 Al_2O_3 环氧树脂复合材料的 TGA 温谱
Fig. 6 TGA tomogram of nano- Al_2O_3 /epoxy composites

表 2 被测试样的热学性能

Table 2 Thermal properties of tested samples				
单位:℃				
试样	$T_{5\%}$	$T_{50\%}$	$T_{\max}$	T_g
BER	333.3	401.6	393.3	131.0
NC1-KH570-3%	350.2	401.2	395.6	128.5
NC2-PS-1%	323.0	387.5	385.8	127.0
NC3-PS-3%	313.2	387.8	385.8	127.2
NC4-PS-5%	328.2	388.8	385.8	127.6

综合考虑上述热稳定性和玻璃化转变温度的测试结果,分析认为高分子接枝表面改性纳米填料的引入在一定程度上起到了小分子塑性剂的作用,使得环氧树脂高分子链间结合变得松散,更容易发生链段侧移和微形变,使得其热性能有所降低,但这种影响非常小,因此接枝改性纳米 Al_2O_3 环氧树脂复合材料的热学性能依然保持在较高水平。

3.4 电学性能

5 种试样的击穿场强的韦布尔分布如图 7 所

示,尺度参数 α 和形状参数 β 总结于表 3 中。其中形状参数 β 描述了测试结果的分散性,数值越大则分散性越小。可见,纯环氧树脂 BER 与 NC3-PS-3% 的分散性相对较小。在填料量相同的情况下,PS 接枝改性后的试样的测试结果分散性更小,这也一定程度上说明 PS 接枝改性对纳米 Al_2O_3 在环氧树脂中均匀分散的促进作用。

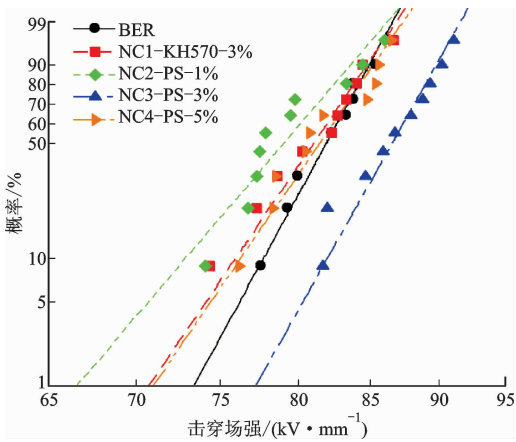


图 7 纳米 Al_2O_3 环氧树脂复合材料击穿场强的韦布尔分布
Fig. 7 Weibull distribution of the breakdown field strength of nano- Al_2O_3 /epoxy composites

表 3 被测试样击穿场强韦布尔分布参数

Table 3 Weibull distribution parameters for breakdown field strength of the tested samples		
试样	尺度参数 α	形状参数 β
BER	83.52	35.60
NC1-KH570-3%	83.02	28.65
NC2-PS-1%	81.48	22.80
NC3-PS-3%	88.25	34.61
NC4-PS-5%	83.46	28.33

从表 3 中可以看出,相比纯环氧树脂(BER)试样,NC1-KH570-3%、NC2-PS-1%和 NC4-PS-5% 的击穿场强稍有下降,分别下降了 0.05%、2.4% 和 0.07%。但相比 BER,NC3-PS-3% 的击穿场强提高了 5.67%。可见纳米 Al_2O_3 填料对环氧树脂击穿强度的影响与填料量密切相关,当 PS 接枝改性的纳米 Al_2O_3 的填料量达到质量分数 3% 左右的时候,可以达到最大的增强效果。而当继续增加填料量至质量分数 5% 之后,击穿场强则大幅下降。这可能是因为当填料量大于某一数值后,填料团聚的概率大大增加,而团聚的纳米填料形成环氧树脂内部缺陷,从而降低击穿强度^[18]。而当填料量均为质量分数 3% 时,有 PS 接枝的纳米 Al_2O_3 的增强效果

明显比只有硅烷偶联剂改性的纳米 Al_2O_3 强。这主要是因为 PS 分子结构中苯环的强电负性,增强了纳米粒子和环氧树脂基体界面处吸引电子的能力,抑制带电粒子输运,从而增强环氧树脂复合材料的击穿强度。

3.5 介电性能

5 种试样的介电常数频谱如图 8 所示。可见, NC1-KH570-3%、NC2-PS-1%、NC3-PS-3% 和 NC4-PS-5% 的介电常数在整个频率范围内,和纯环氧树脂(BER)试样一样都表现出很好的稳定性。且由于 Al_2O_3 的介电常数高于环氧树脂,相比纯环氧树脂,复合材料的介电常数都有所提高,且整体上随着纳米 Al_2O_3 含量的增加而增大。相较于纯环氧树脂,NC4-PS-5% 的介电常数增大约 8.59%。

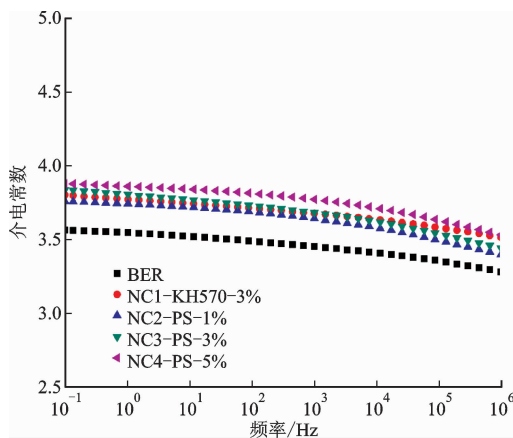


图8 纳米 Al_2O_3 环氧树脂复合材料介电常数实部频谱
Fig.8 Real part spectra of dielectric constant of nano- Al_2O_3 /epoxy composites

5 种试样的介质损耗角正切频谱见图 9。可以看出,NC3-PS-3% 的介质损耗角正切值无论在低频和高频(>100 Hz)均高于纯环氧树脂的介质损耗角正切值。与纯环氧树脂试样 BER 相比,在低频时,NC2-PS-1% 和 NC4-PS-5% 的介质损耗角正切值均低于 BER 的值,在高频范围内高于 BER。因此,整体上苯乙烯接枝改性的纳米 Al_2O_3 的添加会一定程度上增大环氧树脂的介电损耗。

3.6 讨论

文献[19-21]指出,高分子链和纳米粒子的相互作用导致在纳米颗粒表面形成界面纳米层并影响其 T_g 。纳米粒子与聚合物界面间的相互作用包括吸引力、排斥力或中性力,这些力的存在将分别导致复合材料的 T_g 升高、降低或不变。Tsagaropoulos 等指出,纳米粒子和聚合物基体的相互作用使纳米粒子周围形成两层纳米层^[20]。紧靠纳米粒子的第 1

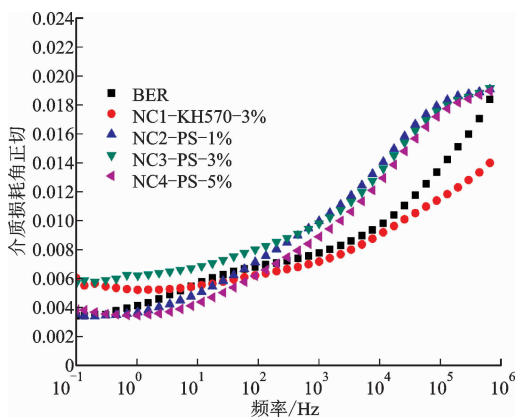


图9 纳米 Al_2O_3 环氧树脂复合材料介质损耗角正切频谱
Fig.9 Tangent spectra of dielectric loss angle of nano- Al_2O_3 /epoxy composites

层纳米层仅仅被束缚在纳米粒子表面,使高分子链具有高稳定性,第 2 层纳米层为松散层,且较厚,其中含有较多松散排列的高分子链,这是造成 T_g 下降的主要原因。本文实验结果表明,相比纯环氧树脂,NC1-KH570-3%、NC2-PS-1%、NC3-PS-3% 和 NC4-PS-5% 的 T_g 稍微降低,可能是由于具有表面改性的纳米 Al_2O_3 的填入使得环氧树脂高分子链间结合变得松散,更容易发生链段侧移和微形变。但考虑到降低程度非常小,基本可以忽略,所以引入接枝改性后的纳米粒子并没有减弱纳米粒子和环氧树脂基体界面之间的键合性能,PS 接枝改性的纳米 Al_2O_3 环氧树脂复合材料仍能保持很好的热学性能。

此外,Takada 提出的多核模型,解释了经过表面处理的纳米粒子与聚合物基体之间的可能关系,强调了界面对电荷的束缚作用,认为界面区中存在着大量的深陷阱,深陷阱通过入陷电荷来改善复合材料的电气性能^[22]。而苯乙烯接枝改性纳米 Al_2O_3 粒子与环氧树脂基体之间也存在键合层、束缚层和松散层,接枝改性后的纳米粒子和环氧树脂基体的界面区相比未接枝的纳米粒子由于苯乙烯分子中强电负性苯环结构的存在而具有更强的电子吸附性,可抑制带电粒子的输运,故接枝改性后纳米 Al_2O_3 环氧树脂复合材料的电气性能变好。而这种增强效果需要填料量达到适当的比例才能最大程度的显现,本文中纳米 Al_2O_3 质量分数为 3%。当进一步增大填料量的时候,由于纳米粒子的分散难度过大,容易形成团聚,其击穿场强反而会降低。

复合材料中纳米粒子含量较低时(如 Al_2O_3 环氧树脂体系中低于质量分数 1%),自由体积对其介

电常数的影响起主导作用,复合材料的介电常数随纳米粒子含量的增加而减小。而当纳米粒子含量较高时,纳米粒子自身的介电常数对复合材料整体的影响更大,由于粒子的介电常数高于基体,因此粒子含量越高,介电常数越大^[23]。由于本文在环氧树脂中添加纳米 Al_2O_3 含量均高于质量分数 1%,而 Al_2O_3 的介电常数高于纯环氧树脂,因此复合材料的介电常数相对于纯环氧树脂介电常数而言有所提高,且整体随着填料量的增大而增大。此外,由于苯乙烯的结构特性使得其在非常宽的频带范围内都能保持较低的极性,因此在填料量相同的情况下,接枝苯乙烯对纳米 Al_2O_3 环氧树脂复合材料的介电常数的影响不大。

4 结 论

(1)通过纳米 Al_2O_3 表面接枝改性的方式,经 FTIR 图谱确认,苯乙烯单体活性基团成功接枝在纳米 Al_2O_3 粒子表面,且质量分数 3% 的苯乙烯接枝改性的纳米 Al_2O_3 在环氧树脂中均匀分散。

(2)苯乙烯接枝改性纳米 Al_2O_3 添加量越大,环氧树脂复合材料的介电常数越高,其中相较于纯环氧树脂,NC4-PS-5% 的介电常数增大约 8.59%。

(3)适当填料量的苯乙烯接枝改性纳米氧化铝对环氧树脂的击穿强度有明显的增强效果。击穿场强的结果为 $\text{NC3-PS-3\%} > \text{BER} > \text{NC4-PS-5\%} > \text{NC1-KH570-3\%} > \text{NC2-PS-1\%}$ 。其中质量分数 3% 的 PS 接枝改性后的纳米 Al_2O_3 环氧树脂复合材料(NC3-PS-3%)的击穿场强最高,相比纯环氧树脂试样提高了 5.67%。

(4)苯乙烯接枝改性纳米 Al_2O_3 环氧树脂复合材料在击穿强度提高的情况下,保持了很好的热学性能。

参考文献:

- [1] TANAKA T. Dielectric nanocomposites with insulating properties [J]. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 2005, 12(5): 914-928.
- [2] TANAKA T, MONTANARI G C, MULHAUPT R. Polymer nanocomposites as dielectrics and electrical insulation-perspectives for processing technologies, material characterization and future applications [J]. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 2004, 11(5): 763-784.
- [3] RONG Minzhi, ZHANG Mingqiu, ZHENG Yongxiang, et al. Structure-property relationships of irradiation

grafted nano-inorganic particle filled polypropylene composites [J]. Polymer, 2001, 42(1): 167-183.

- [4] WANG Guanyao, HUANG Yanhui, WANG Yuxin, et al. Substantial enhancement of energy storage capability in polymer nanocomposites by encapsulation of BaTiO_3 NWs with variable shell thickness [J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2017, 19(31): 21058-21068.
- [5] IMAI T, SAWA F, OZAKI T, et al. Approach by nano-and micro-filler mixture toward epoxy-based nanocomposites as industrial insulating materials [J]. IEEE Transactions on Fundamentals and Materials, 2006, 126(11): 1136-1143.
- [6] KRIVDA A, TANAKA T, FRECHETTE M, et al. Characterization of epoxy microcomposite and nanocomposite materials for power engineering applications [J]. IEEE Electrical Insulation Magazine, 2012, 28(2): 38-51.
- [7] ROY M, NELSON J K, MACCRONE R K, et al. Polymer nanocomposite dielectrics-the role of the interface [J]. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 2005, 12(4): 629-643.
- [8] DANG Zhimin, YU Yanfei, XU Haiping, et al. Study on microstructure and dielectric property of the BaTiO_3 /epoxy resin composites [J]. Composites Science and Technology, 2008, 68(1): 171-177.
- [9] ZHAO Su, ZHANG Jizhong, ZHAO Shiqi, et al. Effect of inorganic-organic interface adhesion on mechanical properties of Al_2O_3 /polymer laminate composites [J]. Composites Science and Technology, 2003, 63(7): 1009-1014.
- [10] 赵洪,徐明忠,杨佳明,等. MgO/LDPE 纳米复合材料抑制空间电荷及电树枝化特性 [J]. 中国电机工程学报, 2012, 32(16): 196-202.
- ZHAO Hong, XU Mingzhong, YANG Jiaming, et al. Space charge and electric treeing resistance properties of MgO/LDPE nanocomposite [J]. Proceedings of the CSEE, 2012, 32(16): 196-202.
- [11] LI Zhe, OKAMOTO K, OHKI Y, et al. Effects of nano-filler addition on partial discharge resistance and dielectric breakdown strength of micro- Al_2O_3 epoxy composite [J]. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 2010, 17(3): 653-661.
- [12] OKAZAKI Y, KOZAKO M, HIKITA M, et al. Effects of addition of nano-scale alumina and silica fillers on thermal conductivity and dielectric strength of epoxy/alumina microcomposites [C] // 2010 International Conference on Solid Dielectrics. Piscataway,

- NJ, USA: IEEE, 2010: 1-4.
- [13] 王旗, 李喆, 尹毅. 微、纳米无机颗粒/环氧树脂复合材料击穿强度性能 [J]. 电工技术学报, 2014, 29(12): 230-235.
- WANG Qi, LI Zhe, YIN Yi. The effect of micro and nano inorganic filler on the breakdown strength of epoxy resin [J]. Transactions of China Electrotechnical Society, 2014, 29(12): 230-235.
- [14] JIANG Pingkai, YU Jinhong, HUANG Xingyi. Influence of interface chemistry on dielectric properties of epoxy/alumina nanocomposites [C]//2015 IEEE Electrical Insulation Conference (EIC). Piscataway, NJ, USA: IEEE, 2015: 621-624.
- [15] RONG Minzhi, JI Qiulong, ZHANG Mingqiu, et al. Graft polymerization of vinyl monomers onto nanosized alumina particles [J]. European Polymer Journal, 2002, 38(8): 1573-1582.
- [16] CHEN Yu, GUO Jieli, SHAO Zhihui, et al. Properties of PAAM grafted alumina/epoxy nanocomposites [C]//2015 IEEE 11th International Conference on the Properties and Applications of Dielectric Materials (ICPADM). Piscataway, NJ, USA: IEEE, 2015: 297-300.
- [17] SHAO Yingyu, CHEN Yu, WANG Zhengdong, et al. Properties of PS grafted alumina/epoxy nanocomposites [C]//2016 IEEE International Conference on Dielectrics (ICD). Piscataway, NJ, USA: IEEE, 2016: 876-879.
- [18] SARATHI R, SAHU R K, RAJESHKUMAR P. Understanding the thermal, mechanical and electrical properties of epoxy nanocomposites [J]. Materials Science and Engineering: A, 2007, 445-446: 567-578.
- [19] RITTIGSTEIN P, TORKELOSON J M. Polymer-nanoparticle interfacial interactions in polymer nanocomposites: confinement effects on glass transition temperature and suppression of physical aging [J]. Journal of Polymer Science: Part B Polymer Physics, 2006, 44(20): 2935-2943.
- [20] TSAGAROPOULOS G, EISENBERG A. Dynamic mechanical study of the factors affecting the two glass transition behavior of filled polymers. Similarities and differences with random ionomers [J]. Macromolecules, 1995, 28(18): 6067-6077.
- [21] COMER A C, KALIKA D S, KUSUMA V A, et al. Glass-transition and gas-transport characteristics of polymer nanocomposites based on crosslinked poly(ethylene oxide) [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2010, 117(4): 2395-2405.
- [22] TAKADA T, HAYASE Y, TANAKA Y, et al. Space charge trapping in electrical potential well caused by permanent and induced dipoles for LDPE/MgO nanocomposite [J]. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 2008, 15(1): 152-160.
- [23] 刘衍, 周求宽, 赵晶轩, 等. 交互区对纳米 Al_2O_3 -环氧树脂复合电介质短时击穿特性的影响 [J]. 西安交通大学学报, 2016, 50(12): 18-23, 154.
- LIU Yan, ZHOU Qiukuan, ZHAO Jingxuan, et al. Effect of interaction zone on short-time breakdown of nano Al_2O_3 -epoxy composites [J]. Journal of Xi'an Jiaotong University, 2016, 50(12): 18-23, 154.

(编辑 亢列梅)