

水分对变压器绝缘纸性能影响的分子动力学模拟

朱孟兆, 廖瑞金, 杨丽君, 胡舰

(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, 400044, 重庆)

摘要: 利用分子动力学模拟,对变压器绝缘纸的主要成分纤维素在有水环境下的性质进行了研究. 为了进行对比,同时还对无水环境下纤维素的性质进行了模拟. 通过分析纤维素链末端距的分布表明,水分子对纤维素链卷曲度有一定程度的影响,在有水环境下纤维素链的末端距要比无水环境下长一些. 通过对纤维素中的氧原子与水分子中的氢原子的径向分布函数的分析,证实水分子与纤维素确实形成了氢键相互作用,但并没有完全代替纤维素中羟基间的氢键,也未代替糖苷键上的氧原子与羟基中氢原子之间形成的氢键. 与无水环境下的纤维素相比,水分子主要是与部分羟基形成氢键,对糖苷键上的氧原子与羟基的氢原子之间形成的氢键相互作用影响很小,说明纤维素中的羟基比较活跃,这与实验得到的结论一致.

关键词: 绝缘纸;纤维素;分子动力学;有水环境;氢键;径向分布函数

中图分类号: TM215 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-987X(2009)04-0111-05

Molecular Dynamics Simulation for Influence of Water on Power Transformer Insulation Paper

ZHU Mengzhao, LIAO Ruijin, YANG Lijun, HU Jian

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

Abstract: Some properties of the cellulose of transformer insulation paper were investigated by comparison with those in non-aqueous environments via molecular dynamics simulation. The analysis for the end-to-end distance of a cellulose chain shows the influence of water to some extent. The end-to-end distance of the cellulose chain in aqueous environments gets longer than that in non-aqueous. The hydrogen bonds are confirmed by the analysis on the radial distribution function of oxygen atoms of the cellulose and hydrogen atoms of water. However, the hydrogen bonds between hydroxyl groups and between the oxygen atoms of indican bonds and the hydrogen atoms of water are not completely substituted by the hydrogen bonds formed between the oxygen atoms of cellulose and hydrogen atoms of water. Compared with those in non-aqueous environments, the hydrogen bonds that formed between the hydrogen atoms of water and the oxygen atoms of the cellulose are found mainly between water and hydroxyl groups, but hardly found between water and indican. It is concluded that hydroxyl groups are relatively active, which agrees with the conclusion obtained from the experiments.

Keywords: insulation paper; cellulose; molecular dynamics; aqueous environment; hydrogen bond; radial distribution function

油纸绝缘是大型电力变压器内绝缘材料的重要组成形式,在正常运行过程中受到温度、电场、机械

力、水分、氧气等综合作用逐渐老化。绝缘纸老化后直接表现为机械强度下降,一旦遭受短路、雷击、内部过电压等作用,极易发生绝缘击穿,引起变压器故障。大量资料表明:电力设备失效的主要原因是其绝缘性能劣化所致。水分既是引起变压器油纸绝缘老化的因素,又是油纸绝缘老化的产物。水分在变压器运行中逐渐集聚,对油纸绝缘老化起“正反馈”的作用^[1],被看作加速变压器油纸绝缘的主要因素^[2-4]。故研究水分对绝缘纸老化影响的微观机理,是十分重要的。

纤维素是变压器固体绝缘纸/板的主要化学成分,是经葡萄糖单体聚合而成。虽然变压器绝缘纸中80%以上的纤维素为结晶状态,但纤维素的晶粒非常小,被非晶区分开,分散性大,无规则地分布。相对于非晶区来说,晶区的纤维素在相同的外界条件下比非晶区要稳定得多,所以变压器里的纤维素绝缘纸首先在非晶区内老化分解。水分通常是很难进入结晶区的^[5]。

近年来,由于化工纤维和新型能源开发的需要^[6],将分子模拟运用于生物纤维的研究也经常有报道^[7-9],但把分子模拟技术运用于变压器油纸绝缘老化的研究还很少见。本文将尝试利用分子动力学模拟,对水分对变压器绝缘纸的主要成分纤维素非晶区的性能的影响进行模拟,以期从分子模拟的角度入手,研究变压器油纸绝缘老化机理,探讨分子模拟在此研究领域的应用。

1 仿真建模

1.1 模型搭建

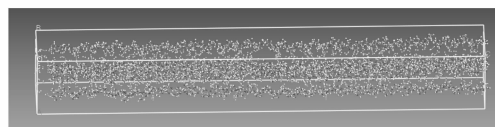
根据研究的内容,选择两个模拟系统:将5条聚合度(DP)为50的纤维素链分别置于两个 $3.5\text{ nm} \times 3.5\text{ nm} \times 25.5\text{ nm}$ 的空间单元里,然后将其中一个空间单元里加入大量的水,模拟有水环境。没有加入水的空间单元,则视为纤维素在真空环境下的情况。为了对两个系统进行模拟比较,两个空间单元内的5条纤维素链的相对位置均是相同的。

1.2 分子动力学(MD)模拟

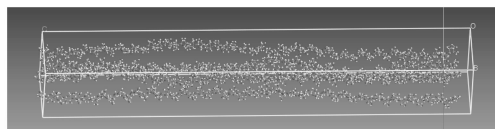
整个模拟利用从美国 Accelrys 公司购买的 Materials Studio 4.0 软件包中的 Discover 模块进行。使用该模块中的 Minimizer 和 Dynamics 进行分子动力学模拟实验,两个系统分别先进行能量最小化,然后再进行 MD 模拟。在模拟过程中,两系统均采用 N (粒子数)、 V (体积)、 T (温度)一定的正则系综,力场选用 COMPASS 力场。COMPASS 力场是

一个基于从头算的力场,参数已经经大量的凝聚态分子的数据验证,故也适合本文所研究的系统。

考虑到所模拟的是电力变压器内的绝缘纸的工作温度以及模拟条件,模拟温度设为 420 K ,温度的控制采用 Andersen 方法。起始速度采用 Boltzmann 分布随机指定,积分算法采用 Velocity Verlet 算法, Van der Waals 作用以及静电作用采用 Atom Based 方法,非键截断为 0.95 nm 、Spline 宽度为 0.1 nm 、缓冲宽度为 0.05 nm 。整个模拟中均使用周期性边界条件。对于所模拟的两系统,积分步长均为 1 fs ,模拟时间为 2.5 ns ,每隔 $1\ 000\text{ fs}$ 收集一次体系内各原子的动力学运行轨迹。轨迹分析用 Analysis 来完成,模拟后的纤维素模型如图1所示。



(a)有水环境



(b)无水环境

图1 分子动力学模拟后的纤维素模型

2 变压器绝缘纸中纤维素柔顺性和水分子氢键作用

2.1 纤维素的柔顺性分析

根据熵增加原理,孤立的高分子链在没有外力作用下,总是自发地处于卷曲的形态,使熵趋于最大,对于纤维素高分子链来说也是如此,这也是高分子链柔性的熵原理解释。本文将首先对能反映纤维素链柔顺性的链末端距的分布进行分析,讨论水分子对纤维素柔顺性的影响。

图2为无水和有水两种环境下,空间单元中一条纤维素链的末端距分布。图中 $P(r)$ 为分子末端距分布居数,是个标么值,表征末端距分布的密度。从图中可以看出,在无水环境下,纤维素链的末端距在分子动力学模拟后基本上都分布在 $23.25 \sim 23.35\text{ nm}$,但在有水环境下,这个值的分布移到了 $23.90 \sim 23.95\text{ nm}$ 。在分子动力学模拟以前,纤维素链的长度为 25.50 nm 左右。由此可见,在进行分子动力学模拟以后,不论是否有水分的影响,纤维素链都将有一定程度的卷曲,符合熵增加原理。同时,很明显地可以

看到,分子动力学模拟以后的纤维素链的末端距,并不像聚乙烯等由单键连接并且无支链、有较高的卷曲度的聚合物那样减小到一个很小的值,而是稳定在一个相对较大的值上(无水环境下大约为 23.27 nm,有水环境下大约为 23.93 nm),与初始值差别并不是很大(25.50 nm),证明纤维素链的柔顺性并不是很好,这可以用纤维素链的结构来说明.我们知道,纤维素是由葡萄糖单元经聚合而成,葡萄糖单元环相对比较稳定,纤维素的卷曲与扭转主要是由糖苷键来完成,并且链内还存在氢键相互作用,更是增加了卷曲或扭转的阻力.在本文的模拟中,空间单元里有一条纤维素链,采用周期性边界条件,链间存在着很强的氢键相互作用,故此处末端距要比自由状态下更大一些.

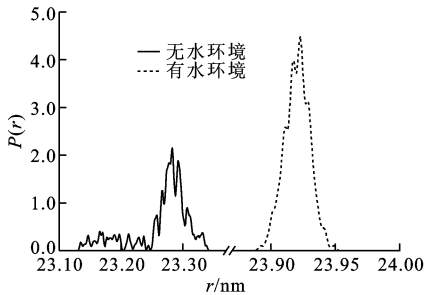


图2 一条纤维素链末端距的分布

由图2还可以明显地看出,在有水环境下,纤维素分子链的末端距比无水环境下大一些,这说明水对纤维素链最终的构象有很大的影响.从分子动力学角度来讲,高分子链的卷曲,主要是由于高分子链内存在氢键、范德华力等非键力的作用结果,使整个体系的能量达到一个相对较低的稳定值.当纤维素链附近有水分子存在时,水分子与纤维素的羟基形成氢键,削弱了纤维素链内及链间的氢键相互作用,使得纤维素链的卷曲程度降低.也正是在水分的影响下,变压器纤维素绝缘纸非晶区内,部分原有的纤维素链内及链间的氢键相互作用被破坏,这可能是使绝缘纸的热稳定性和机械强度下降,在突然的外力作用下发生绝缘故障的原因之一.

2.2 水分子氢键作用

氢键为氢原子与邻近的电负性较大的原子(F、Cl、O、S、N等)之间所产生的一种强的非键作用,大小介于成键与非键作用之间,形成氢键的距离一般不超过0.4 nm.氢键在水、醇、酸等溶液中广泛存在,是产生高沸点、溶剂化等作用的重要因素.同样,由于纤维素的每个葡萄糖单元含有3个羟基,并且

有糖苷键的存在,因此纤维素有很强的氢键作用^[10-11].根据氢键的形成条件及纤维素的元素构成,本文主要考察氢原子与氧原子间的氢键作用.

径向分布函数 $g(r)$ 是在分子模拟计算中,研究分子结构时广泛应用到的一个参数,是特定分子出现概率的特征量.图3中在0.097 nm处出现了非常强的峰,此长度与羟基中氢氧键的键长相同,故此峰是羟基中的氧原子和与之配位的氢原子形成的.由于此峰的值太大,影响到其他峰值的观察,故我们将除去此强峰的部分放大,如图中的局部图所示.

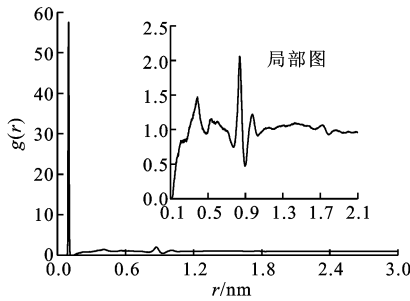
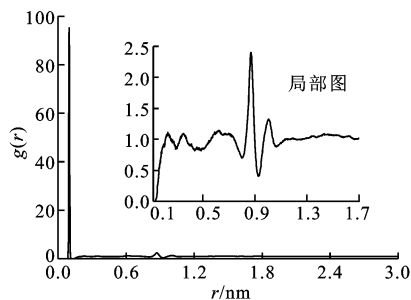


图3 纤维素内氧原子与水分子、羟基中的氢原子的径向分布函数

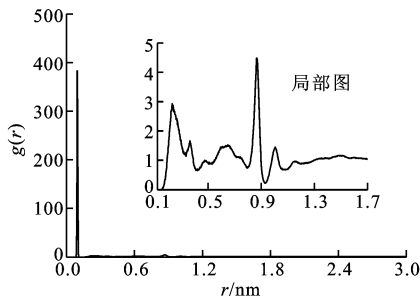
由图3中局部图可以看出,在0.36 nm的位置出现一个中等强度的峰,说明纤维素中的氧原子与水分子已经形成氢键作用,证实了水分子与纤维素中氧原子会形成氢键,继而影响到纤维素的一些性质,但同时看到,峰的强度并不是很强,这主要是因为纤维素内已经存在链内氢键作用.水分子存在时,只有少部分的链内氢键被羟基与水分子的氢键所代替,但究竟是哪一类型的氢键被水分子所代替,在此图中并不能分析出来.图3中0.92 nm左右出现了一个强峰,说明在纤维素链周围聚焦了大量的水分子,水分子间形成了氢键相互作用.

为了研究究竟是哪一类型的氢键被水分子所代替,分别考察纤维素中羟基氧原子和糖苷中的氧原子与氢原子形成的氢键.图4分别为有水和无水环境中羟基中的氧原子与氢原子的径向分布函数,同图3一样,图4a、图4b也均在0.097 nm处出现了非常强的峰,此峰同样是羟基中的氧原子和与之配位的氢原子所贡献的.同图3的处理一样,将除去此强峰的部分放大,如两图中的局部图所示.从两个放大的图中可以看出,在无水环境下,在0.25 nm处有一个较强的峰,此处峰是由纤维素的单个葡萄糖单元上的两个羟基形成的氢键,在有水环境下,此峰值已经减弱.在此峰的附近0.36 nm左右同时出现

另一个强度较小的峰,此峰正是水分子所贡献,说明在水分的影响下,单个葡萄糖单元上的羟基间的氢键有一部分被水分子所代替。

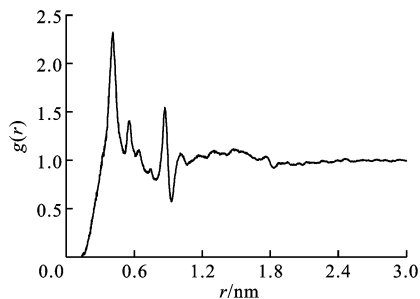


(a)有水环境

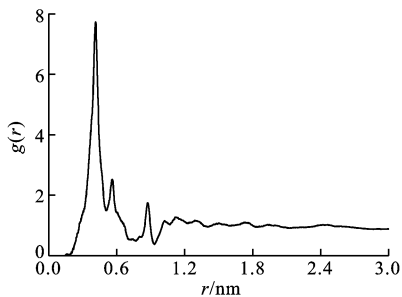


(b)无水环境

图4 羟基氧原子与氢原子的径向分布函数



(a)有水环境



(a)无水环境

图5 纤维素糖苷键中氧原子与氢原子的径向分布函数

图5a、图5b中的第一个峰为糖苷键中的氧原子与羟基中的氢原子形成的氢键,加水后径向分布

函数的整体趋势变化不大,但是峰的强度有所减弱。这一是说明水分并没有破坏很多的糖苷键中的氧原子与羟基的氢原子形成的氢键,二是说明水分削弱了氢键的影响。由于此处的氢键的影响被削弱,糖苷键转动也就变得相对更加容易一些,这也是由纤维素为主要材料的纸在被水所浸湿以后变得更加柔软的原因之一。

3 结 论

本文运用分子模拟软件 Materials Studio 对变压器绝缘纸的主要成分纤维素在水环境下进行了分子动力学模拟,模拟时充分考虑了变压器绝缘纸的工作环境,得到的主要结论如下。

(1)通过对纤维素链末端距分布的分析,发现由于水分子的作用,导致纤维素链内、链间的氢键相互作用减弱,使得纤维素绝缘纸的机械性能有所下降。

(2)通过对径向分布函数的分析,发现纤维素在水环境下,水分子主要与纤维素的羟基形成氢键,对糖苷键氧原子上的原有氢键影响不大。文献[12]中利用分子模拟得到水分主要与3号和6号位上的羟基形成氢键,与我们的模拟结果相符。

(3)纤维素内的羟基与水分子形成氢键以后,使纤维素的稳定性降低,机械强度下降,在变压器的工作环境下,更容易变质老化。

参考文献:

- [1] MACALPINE J M K, 张潮海. 糠醛浓度判断变压器绝缘纸寿命的综述 [J]. 高电压技术, 2001, 27(4): 63-67.
MACALPINE J M K, ZHANG Chaohai. Study on the paper ageing in transformer oil using furfural concentration [J]. High Voltage Engineering, 2001, 27(4): 63-67.
- [2] FOFANALI, WASSERBERY V, BORSI H, et al. Challenge of mixed insulating liquids for use in high-voltage transformers; part2 [J]. IEEE Electrical Insulation Magazine, 2002, 18(4): 18-31.
- [3] EMSLEY A M, STEVENS G C. Review of chemical indicators of degradation of cellulosic electrical paper insulation in oil-filled transformers [J]. IEE Proceedings: Science, Measurement and Technology, 1994, 141(5): 324-334.
- [4] HEYDON R G, GRONOWSKI B, RUNGIS J, et al. Condition monitoring of transformer oil [C]//International Conference on Power Electronic Drives and En-

- ergy Systems for Industrial Growth. NSW, Australia; CSIRO Lindfield, 1998; 249-253.
- [5] TANAKA F, OKAMURA K. Characterization of cellulose molecules in bio-system studied by modeling methods [J]. *Cellulose*, 2005, 12(3): 243-252.
- [6] 关宇, 裴爱霞, 郭烈锦. 超临界水中半纤维素氧化制氢的影响因素分析[J]. *西安交通大学学报*, 2007, 41(1): 9-13.
- GUAN Yu, PEI Aixia, GUO Liejin. Influence of main parameters on gasification of hemicellulose in supercritical water[J]. *Journal of Xi'an Jiaotong University*, 2007, 41(1): 9-13.
- [7] TANAKA F, FUKUI N. The behavior of cellulose molecules in aqueous environments [J]. *Cellulose*, 2003, 11(1): 33-38.
- [8] CHEN Wei, LICKFIELD G C, YANG C Q. Molecular modeling of cellulose in amorphous state: part 1 [J]. *Polymer*, 2004, 45(3): 1063-1071.
- [9] CHEN Wei, LICKFIELD G C, YANG C Q. Molecular modeling of cellulose in amorphous state: Part2 [J]. *Polymer*, 2004, 45(21): 7357-7365.
- [10] 殷开梁, 邹定辉, 杨波, 等. Materials Studio 软件涉及力场中氢键的研究[J]. *计算机与应用化学*, 2006, 23(12): 1335-1340.
- YIN Kailiang, ZOU Dinghui, YANG Bo, et al. Investigation of H-bonding for the related force fields in materials studio software [J]. *Computers and Applied Chemistry*, 2006, 23(12): 1335-1340.
- [11] HUMERES E, MASCAYANO C, RIADI G, et al. Molecular dynamics simulation of the aqueous solvation shell of cellulose and xanthate ester derivatives [J]. *J Phys Org Chem*, 2006, 19(12): 896-901.
- [12] QIAN Xianghong, NIMLOS M R, DAVIS M, et al. Ab initio molecular dynamics simulations of β -D-glucose and β -D-xylose degradation mechanisms in acidic aqueous solution [J]. *Carbohydrate Research*, 2005, 340(14): 2319-2327.

(编辑 杜秀杰)