第 50 卷 第 1 期：302-312 高电压技术 Vol.50, No.1: 302-312
2024 年 1 月 31 日 High Voltage Engineering January 31, 2024
DOI: 10.13336/j.1003-6520.hve.20221535

氮化硼纳米片改性硅橡胶的直流电气与力学性能

周远翔[1,2]，闫晨宁[1]，张云霄[2,3]，朱小倩[2]
（1. 新疆大学电气工程学院电力系统及发电设备控制和仿真国家重点实验室风光储分室，乌鲁木齐 830047；2. 清华大学电机工程与应用电子技术系电力系统及发电设备控制和仿真国家重点实验室，北京 100084；3. 福州大学电气工程与自动化学院，福州 350108）

摘　要：日益提升的高压直流输电电压等级对直流电缆附件用硅橡胶的电气性能提出了更高的要求，为了探究具有优良直流电气性能的复合硅橡胶材料，文中制备了填充不同质量分数的聚多巴胺修饰氮化硼纳米片改性硅橡胶，对比分析了不同填充量下复合硅橡胶的直流电气性能。结果表明：填充氮化硼纳米片可以有效抑制硅橡胶的空间电荷积聚现象，试样的直流击穿场强随填充量的提高呈现先增大后减小的趋势，在填充量(质量分数，下同)为 15%时达到最大值，相比纯硅橡胶提升 23.2%，直流电导率先减小后增大，在填充量为 15%时取得最小值；除此之外，当填充量为 15%时，试样的拉伸强度较纯硅橡胶提升了 38.3%，试样的断裂伸长率仅下降 2.7%，基本保持了原有的断裂伸长率；经聚多巴胺修饰的氮化硼纳米片复合硅橡胶相比于未经表面修饰的氮化硼纳米片复合材料，其直流电气和力学性能都有显著提高。综合分析，填充量为 15%时复合材料具有较好的综合性能。
关键词：硅橡胶；电缆附件；直流电气性能；氮化硼纳米片；力学性能

DC Electrical and Mechanical Properties of Silicone Rubber Modified by Boron Nitride Nanosheets

ZHOU Yuanxiang[1,2], YAN Chenning[1], ZHANG Yunxiao[2,3], ZHU Xiaoqian[2]
(1. Wind Solar Storage Division of State Key Laboratory of Power System and Generation Equipment, School of Electrical Engineering, Xinjiang University, Urumqi 830047, China; 2. State Key Laboratory of Control and Simulation of Power Systems and Generation Equipment, Department of Electrical Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China; 3. College of Electrical Engineering and Automation, Fuzhou University, Fuzhou 350108, China)

Abstract: The increasing voltage level of HVDC transmission requires the higher electrical performance of silicone rubber used in DC cable accessories. In order to explore the excellent DC electrical performance of the composite silicone rubber material, this paper prepared the modified silicone rubber filled with different mass fraction of polydopamine modified boron nitride nanosheets, and compared and analyzed the DC electrical performance of the composite silicone rubber under different filling quantities. The results show that the space charge accumulation of silicone rubber can be effectively inhibited by the filling of boron nitride nanosheets. The DC breakdown field strength of the sample increases first and then decreases with the increase of the filling amount, and reaches the maximum value when the filling amount is 15%, which is 23.2% higher than that of pure silicone rubber. The DC conductivity decreases first and then increases, and reaches the minimum value when the filling amount is 15%. In addition, when the filling amount is 15%, the tensile strength of the sample is increased by 38.3% compared with that of pure silicone rubber, and the elongation at break of the sample is reduced only by 2.7%, basically maintaining the original elongation at break. The DC electrical and mechanical properties of boron nitride nanosheet composite silicone rubber modified with polydopamine are significantly improved compared with those without modification. The comprehensive analysis shows that the composite has better comprehensive properties when the filling amount is 15%.
Key words: silicon rubber; cable accessories; DC electrical performance; boron nitride nanosheets; mechanical property

基金资助项目：国家自然科学基金(51907101；51977186)；国家电网公司科技项目(SGJBDK00SBJS2250000)。
Project supported by National Natural Science Foundation of China (51907101, 51977186), Science and Technology Project of SGCC (SGJBDK00SBJS2250000).

0 引言

在“碳达峰、碳中和”以及“新基建”的背景下，我国对能源的需求快速增长，具有“远距离、大容量”特点的特高压输电技术是中国“新基建”的必要保障[1]。直流电力电缆以其传输走廊小、损耗低、传输容量大等独特优势在特高压直流输电、跨海输电和新能源并网等领域得到了广泛应用[2-3]。

硅橡胶(silicon rubber, SIR)由于其优异的综合性能，被广泛用作直流电力电缆附件的主绝缘材料。然而，电缆附件由于其结构复杂，存在多层绝缘配合和多场耦合老化等问题，是直流电缆系统中故障率最高的一个环节[4-6]。近年来，随着社会经济的高速发展，电网规模进一步增大，高压直流输电电压等级的提升对电缆附件用硅橡胶的电气性能提出了更高的要求。同时，为了满足电气强度和安装方便，电缆附件与主绝缘之间需要存在一定的界面压力，主绝缘材料必须有足够的拉伸强度和断裂伸长率使附件包覆在电缆接头处[7]。因此兼具优良电气和力学性能是未来电缆附件绝缘材料的改性目标。

近年来，国内外学者对 SIR 的直流电气性能开展了许多研究。ZHU Xiaoqian 等人研究发现在 SIR 中添加电压稳定剂可以提高直流击穿场强，并且可以抑制材料内部空间电荷积聚[8]。李枕等人研究发现经过真空紫外光处理后[9]，可以增大 SIR 的陷阱深度，进而提升 SIR 的直流击穿场强和沿面闪络电压。尚南强等人研究发现在 SIR 中掺杂纳米 TiO_2 可以使 SIR 与 XLPE 的直流电导率较好地匹配[10]，同时一定程度地抑制了空间电荷的积累。虽然目前已有多种方法可以提升 SIR 的直流电气性能，但是这方面的研究依旧较少，并且鲜有文章评估其电气性能提升的同时力学性能的变化情况；除此之外，对于纳米复合 SIR 的研究大多集中在填充球状纳米粒子上，对于填充片状纳米粒子的研究较少。

氮化硼纳米片(boron nitride nanosheets, BNNS)具有超高的电绝缘性，出色的导热性和化学稳定性，良好的机械强度，是一种理想的纳米填料[11]。张晓星等人研究发现 BNNS 能有效改善环氧树脂的导热性能[12]，复合材料的相对介电常数和介电损耗均小幅增大。米彦等人研究发现 BNNS 的取向度和复合材料的热导率随着频率的增加而增加[13]，但在较高频率下其增加速率明显降低。R. Saggar 等人研究发现，掺杂 BNNS 可提升非晶态硼硅酸盐玻璃基体的断裂韧性和弯曲强度[14]。我们团队发现填充 BNNS 可显著提高环氧树脂在高频电压下的电树起始电压，并且在 50~130 kHz 频率范围内均可抑制电树的发展[15]。目前国内外对于 BNNS 复合材料虽然已经有了一定研究，但绝大部分集中在导热性能方面，对于电学和力学性能的研究报道较少。

除此之外，BNNS 在基体中容易团聚并且与基体的相容性差，这会影响材料的综合性能。因此，对 BNNS 进行一定的表面修饰是十分必要的。研究学者通过表面接枝偶联剂[16-17]、包覆聚多巴胺[18-19]等方法从而提高纳米填料在基体中的分散性。其中聚多巴胺(polydopamine, PDA)有吸附性强，易制备，具有良好生物相容性的优势[20-21]，目前得到了大家的广泛关注。

基于上述的研究，本文利用 PDA 对 BNNS 进行表面修饰并对其进行了表征，制备了填充不同质量分数的 PDA 修饰 BNNS 改性 SIR，综合分析了 BNNS 在基体中的分散性、复合材料的力学性能，着重聚焦在直流电场下的空间电荷、直流击穿和电导特性。结合陷阱特性，分析了 PDA 修饰 BNNS 对 SIR 直流电气性能的影响机制。

1 实验部分

1.1 原料

使用的原料有：氮化硼纳米片(BNNS)，粒径约为 200 nm，厚度约为 10~20 nm；盐酸多巴胺，纯度 99%；三(羟甲基)氨基甲烷(Tris)，纯度 99%；双组份液体硅橡胶(R-6040N)。

1.2 表面修饰

将 230 mg 三(羟甲基)氨基甲烷加入 185 mL 去离子水中，配置得到 pH 约为 8.5 的 Tris(三羟甲基氨基甲烷)缓冲液，然后加入 65 mL 无水乙醇、10 g 未经改性的 BNNS 和 500 mg 盐酸多巴胺。用玻璃棒搅拌均匀后置于超声仪中超声震荡 30 min，然后在室温下磁力搅拌 10 h，反应过程中，BNNS 的颜色由白色逐渐变为深灰色[22]。之后，将悬浊液在高速离心机中以 9000 r/min 的速度离心 10 min。将沉积在离心管内壁上的 BNNS 用去离子水洗涤 3 遍，去除杂质。在装有洗净 BNNS 的离心管内加入适量去离子水，利用涡旋振荡器打散为悬浊液。然后利用细密的网筛将悬浊液过滤，去除大颗粒的 BNNS 结块。接下来利用液氮把过滤好的悬浊液完全冷冻，之后将其放入冷冻干燥机，抽真空冷冻干燥 48 h，

待冰完全升华后得到表面包覆 PDA 的 BNNS。

1.3 试样制备

本文使用具有低成本、高可靠性特点的双组分液体硅橡胶作为基料。将等质量的 A、B 组分液体硅橡胶利用悬臂式机械搅拌器高速搅拌 20 min，之后根据填充质量分数的要求逐克加入 BNNS 并高速搅拌，搅拌过程中注意胶料的冷却，防止在搅拌过程中发生硫化。然后将混合好的胶料放入真空干燥箱中抽真空 30 min，混合好的双组分硅橡胶不再有气泡冒出。随后将液体硅橡胶倒入模具中，利用高温平板硫化机在 165 ℃，5 MPa 条件下进行硫化，热压时间为 10 min[23]。最终可以得到长 150 mm，宽 100 mm，厚 0.8 mm 的试样用于导热及电气性能的测试；长 150 mm，宽 100 mm，厚 2 mm 的试样用于力学性能的测试。未经表面修饰的 BNNS 制备的试样作为对照组，为了便于表达，两种试样分别命名为 PDA-BNNS/SIR 和 BNNS/SIR。

1.4 实验方法

1.4.1 热失重测试

采用 TA Instruments 公司生产的 TGA Q5000IR 型热重分析仪对修饰前后 BNNS 的热失重情况进行表征。空气氛围，体积流量为 50 mL/min，温度范围为室温到 800 ℃，升温速率为 10 ℃/min。

1.4.2 TEM 测试

采用 Thermo Scientific Talos F200i S/TEM 型透射电子显微镜对 BNNS 表面包覆的 PDA 涂层进行观察，验证 PDA 对 BNNS 的表面修饰是否成功。

1.4.3 SEM 测试

采用蔡司 Geminisem 500 场发射扫描电子显微镜对填充 BNNS 之后试样的脆断面以及拉伸断裂处进行观察，观察脆断面前要提前用液氮将试样冷冻脆断，测试前要提前对脆断面喷铂。

1.4.4 直流电气性能测试

空间电荷：使用电声脉冲法(PEA)空间电荷测量系统对试样开展空间电荷的测量，测量系统由高压直流发生器、程控电源、测量单元、程控计算机、示波器等组成。测试温度为 25 ℃，外施电场强度为–20 kV/mm，极化时间为 40 min，去极化时间为 10 min，每间隔 3 s 采集一次数据。阳极、阴极均为铝电极，前者接地，后者接负极性直流高电压，电极上包覆半导电层。每种试样测试 2 个样品，若结果相差较大，则增加第 3 个试样作为补充验证。

直流击穿场强：根据 GB/T1408.1—2016 的要求，采用球板电极，上电极为直径 20 mm 的不锈钢球，地电极为直径 25 mm 的不锈钢板。试验前需将试样进行干燥预处理，减少水分的影响。试验时，将电极系统和试样浸没在变压器油中，防止发生沿面闪络。以 1 kV/s 的升压速率进行升压，记录试样击穿时的电压和击穿点的厚度，计算出击穿场强。每组试样选取 15 个有效数据进行威布尔分布统计[23]。

直流电导率：根据 GB/T1410—2006 的要求，使用三电极结构测试试样的电导电流，用于电流测量的皮安表精度为 0.01 pA。测量单元置于金属屏蔽罩内，屏蔽罩与地线连接，可有效减小环境中的电磁干扰。测试电场强度为 10 kV/mm，温度为 25 ℃。为保证测试结果的可重复性，每种试样测试 2 个样品，若结果相差较大，则增加第 3 个试样作为补充验证。极化时间为 20 min，去极化时间为 5 min。由电导电流数据，根据公式：

$$\sigma = IE^{-1}S^{-1} \tag{1}$$

可以计算得到试样的直流电导率。式中：I 为电导电流，A；E 为外施电场强度，V/m；S 为中心电极的面积，m^2。

1.4.5 力学性能测试

根据 GB/T528—2009 的要求，将填充不同质量分数 BNNS 的 SIR 试样用哑铃型裁刀和冲片机制作成如图 1 所示的哑铃状标准样条。利用电子万能材料试验机在标准试验环境下进行应力–应变曲线的测试，拉伸速率为 500 mm/min，获得拉伸强度和断裂伸长率等数据。每组试样至少获取 7 个有效数据，然后求取平均值，确保数据的可靠性和重复性[23]。

2 结果与讨论

2.1 热失重测试结果分析

对表面修饰前后的 BNNS 进行了热失重分析，结果如图 2 所示。

从图 2 中可以看出，从 25 ℃到 170 ℃，修饰前后 BNNS 的热失重都很小，两者几乎没有差别。BNNS 的性质很稳定，在这个温度范围内不会被氧

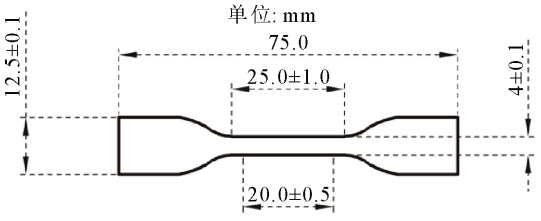


图 1 2 型哑铃状试样

Fig.1 Model 2 dumbbell specimen

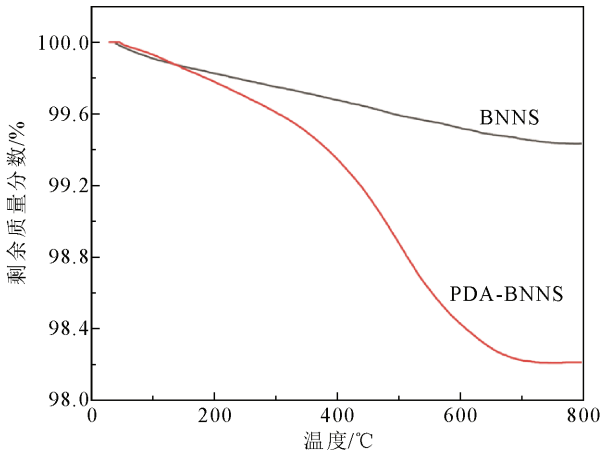


图 2　BNNS 表面修饰前后 TGA 曲线图

Fig.2　TGA curve before and after surface modification of BNNS

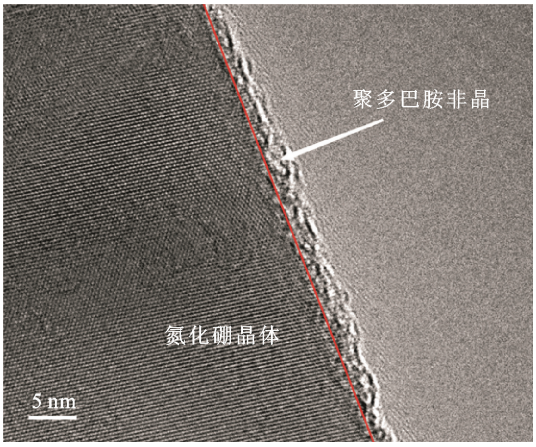
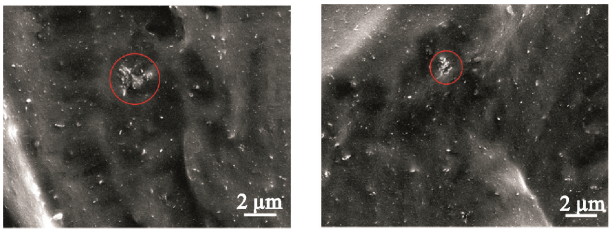


图 3　BNNS 表面修饰层的 TEM 图

Fig.3　TEM image of the modified layer on the surface of BNNS



(a) BNNS/SIR　　(b) PDA-BNNS/SIR

图 4　PDA 修饰前后 BNNS 复合材料断面 SEM 图

Fig.4　SEM images of cross section of BNNS composites before and after PDA modification

化，而 PDA 修饰后的 BNNS 也没有表现出明显的热失重。说明 PDA 在这个温度范围内并没有发生大规模分解。当温度上升到 170 ℃后，两条曲线明显分离，未修饰的 BNNS 质量略有损失，到 800 ℃时，损失量仅为 0.57%；用 PDA 修饰的 BNNS 热失重速度显著增加，这是包覆在 BNNS 表面的 PDA 开始分解所致，到 800 ℃时，损失量约为 1.80%，并趋于平缓，可以认为 PDA 此时已经完全分解，氧化成为气体。二者损失量质量百分比之差可视为 PDA 涂层的质量分数为 1.23%。

2.2　TEM 结果分析

为了对 BNNS 的表面修饰情况进行更加清晰直观的表征。在透射电子显微镜下对 PDA 修饰后的 BNNS 进行了观察，电镜图像如图 3 所示。

图 3 中可以清晰地看到有序的 BNNS 晶格与无序的 PDA 有机物非晶的分界线。无机的 BNNS 和有机的 PDA 涂层结合地十分紧密，由此可以说明在 BNNS 表面成功包覆了一层 PDA 涂层，包覆的厚度约为 4~5 nm。

2.3　SEM 结果分析

图 4(a)和图 4(b)分别是 PDA 修饰前后 BNNS 复合材料的断面形貌，BNNS 的填充量(质量分数，下同)均为 10%。

从图 4 中可以看到未经 PDA 修饰的 BNNS 在 SIR 中有明显的团聚现象。这是因为 BNNS 本身粒径小且二维纳米片具有极大的比表面积，远大于同尺度的球状纳米，非常容易发生团聚；此外 BNNS 表面呈现惰性，与 SIR 基体之间的相互作用力较弱，二者相容性较差[24-25]。经 PDA 修饰后，PDA-BNNS 在 SIR 中分散性变好，团聚现象显著减轻。这是因为 PDA 包覆在了 BNNS 的表面，增大了 BNNS 之间的空间位阻，降低了范德华力，同时 PDA 涂层上有着大量的氨基、亚氨基和双酚结构，可以和聚二甲基硅氧烷(PDMS)分子链形成氢键，使得二者的界面相容性明显改善[26]。但由于 BNNS 本身极大的比表面积和表面能，PDA-BNNS 在小范围内依然出现了一定的团聚，团聚现象不严重。本文选用的是粒径约为 200 nm，厚度约为 10~20 nm 的 BNNS，若选择的 BNNS 尺寸进一步减小会发生严重团聚，影响材料性能，若 BNNS 的尺寸过大则不能有效发挥界面效应，甚至降低材料的绝缘性能。

2.4　直流电气性能测试结果分析

2.4.1　空间电荷测试结果分析

图 5(a)、图 5(b)和图 5(c)分别为纯 SIR、BNNS/SIR 和 PDA-BNNS/SIR 极化过程中空间电荷分布，后两者的 BNNS 填充量为 15%。

从图 5(a)中可以看出极化过程中纯 SIR 试样电极附近积聚了一定量的同极性空间电荷。图 5(b)和图 5(c)显示，引入 BNNS 后，无论 BNNS 是否经过 PDA 表面修饰，两种试样电极附近积聚的同极性电荷均显著减少。这是因为 BNNS 的介电常数高于 SIR，在外施电场作用下会发生极化，在界面区域引入大量深陷阱[27]，这会促使电极附近注入的载流子入陷，使大量的空间电荷固定在介质与电极的界面附近，无法真正进入介质内部，这部分空间电荷受 PEA 系统本身分辨率所限较难显示。同极性的空间电荷降低了电极附近的局部电场，进而提高了电荷的注入势垒，抑制了载流子的注入。本小组在预实验中也对 KH550-BNNS/SIR 试样的空间电荷分布进行了测试，电极附近积聚的同极性电荷同样显著减少。综上可知，填充 BNNS 可有效抑制 SIR 内部空间电荷积聚。

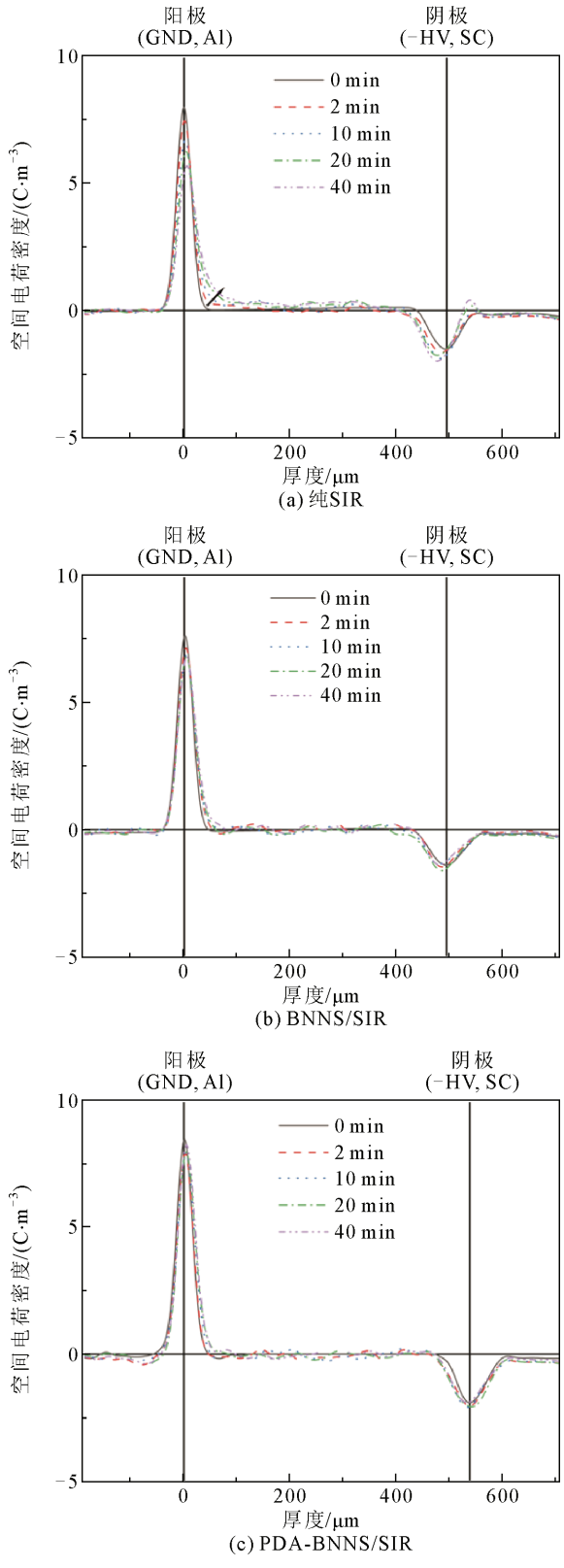


图 5 试样极化过程中空间电荷分布

Fig.5 Space charge distribution during sample polarization

2.4.2 直流击穿测试结果分析

图 6(a)和图 6(b)分别为不同 BNNS 填充量下 BNNS/SIR 和 PDA-BNNS/SIR 的直流击穿场强双参数 Weibull 分布图，尺度参数表示击穿概率为 63.2% 时的击穿场强。图 7 为二者直流击穿概率为 63.2% 时的击穿场强折线图，误差棒表示每组 15 个有效数据的标准偏差。

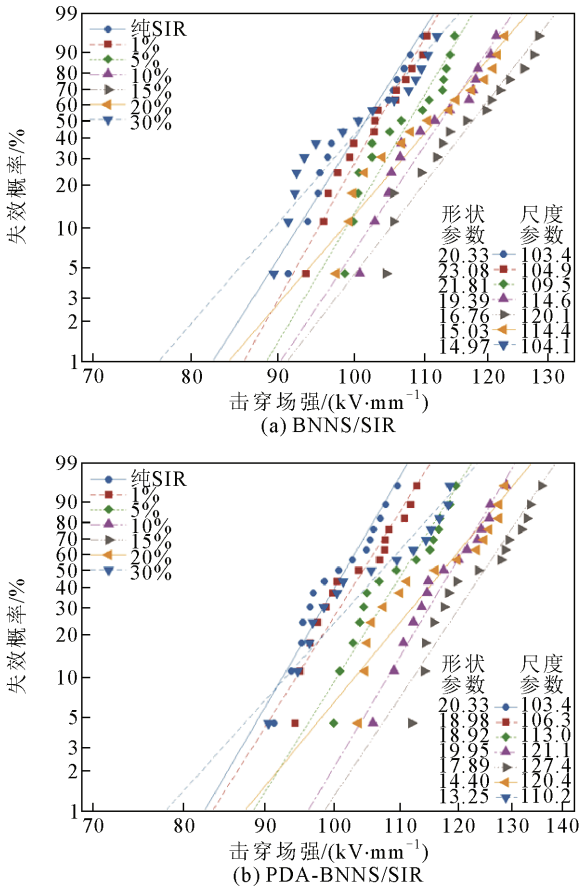


图 6 直流击穿场强 Weibull 分布图

Fig.6 Weibull diagram of DC breakdown field strength

从图 6 和图 7 中可以看出两种 SIR 试样的直流击穿场强随着 BNNS 填充量的增加呈现先增大后减小的趋势。当 BNNS 填充量为 15%时，BNNS/SIR 试样的直流击穿场强达到最大值 120.1 kV/mm，同时 PDA-BNNS/SIR 试样也达到了 127.4 kV/mm 的最大值，相比纯 SIR 分别提升了 16.2%和 23.2%。当 BNNS 的填充量增加为 15%以上时，两种 SIR 试样的直流击穿场强均显著下降。当填充量为 30%时两种试样的击穿场强仍高于纯 SIR 试样。

当填充量在 15%以内时，击穿场强显著增大，这主要是由于填充 BNNS 后，复合材料内部陷阱特性以及电荷输运特性的变化对直流击穿场强有很大影响。我们可以将试样空间电荷去极化过程的数据进行了二次分析，计算出试样的平均陷阱深度和载流子视在迁移率，进一步分析复合材料的电荷脱陷过程[28]。

在去极化过程中复合材料内部的体电荷密度与去极化时间 t 的关系，如式(2)所示。

$$q(t)=\frac{1}{L}\int_0^L\left|q_{\mathrm{p}}(x,t)\right|\mathrm{d}x \tag{2}$$

式中：$q(t)$表示在 t 时刻空间电荷体密度；$q_{\mathrm{p}}(x,t)$表示去极化时间为 t 时，距离电极 x 处的空间电荷密度；L 表示样品的厚度。

式(3)和式(4)分别表示的是泊松方程与电流连续性方程。

$$\varepsilon\frac{\partial E(x,t)}{\partial t}=n(x,t)+\rho(x,t) \tag{3}$$

$$J_{\mathrm{T}}(t)=J_{\mathrm{C}}(x,t)+\varepsilon\frac{\partial E(x,t)}{\partial t}=n(x,t)\mu(t)E(x,t)+\varepsilon\frac{\partial E(x,t)}{\partial t} \tag{4}$$

式中：$J_{\mathrm{T}}(t)$ 表示流过样品的总电流；$J_{\mathrm{C}}(x,t)$ 表示泄漏电流；$n(x,t)$表示载流子密度；$\mu(t)$表示载流子迁移率；$E(x,t)$和 $\rho(x,t)$分别表示电场强度和体密度。结合泊松方程和电流连续性方程以及式(2)，可以推导出载流子视在迁移率与去极化时间的关系如下：

$$\mu(t)=\frac{2\varepsilon}{q'(t)q(t)}\cdot\frac{\mathrm{d}q(t)}{\mathrm{d}t} \tag{5}$$

同样也可以得到样品中载流子视在迁移率和平均陷阱深度的关系如下：

$$\varphi_{\mathrm{trap}}=kT\cdot\ln(\mu(t)\frac{kT}{veR^2}) \tag{6}$$

式中：φ_{trap}表示迁移率为 μ 的电荷对应的陷阱深度；k 表示玻耳兹曼常数；T 表示开氏温度；R 表示平均距离；e 表示电子电量；v 表示尝试逃逸的频率，$v=kT/h$；h 表示普朗克常数。

为了保证去极化过程充分进行，去极化时间确定为 10 min，从示波器上可以看出各组试样的去极化波形都已进入稳定状态，不再发生明显衰减。

通过上述计算分析可以得到试样的平均陷阱深度和载流子视在迁移率随 BNNS 填充量增加的变化情况，如图 8 所示。

从图 8 中可看到试样的平均陷阱深度在填充量为 15%以内时随填充量的增大而增大，载流子视在迁移率随之变小。显然，BNNS 的引入影响了复合材料内部电荷输运过程，填充 BNNS 可以在材料内部引入更多的深陷阱。一方面，深陷阱可以捕获介质与电极界面附近的载流子入陷，同极性电荷的积聚会抑制界面处的电荷进一步注入过程。另一方面，随着填充量增加，界面效应愈发显著，深陷阱密度进一步增大，复合材料内部的深陷阱使得电荷

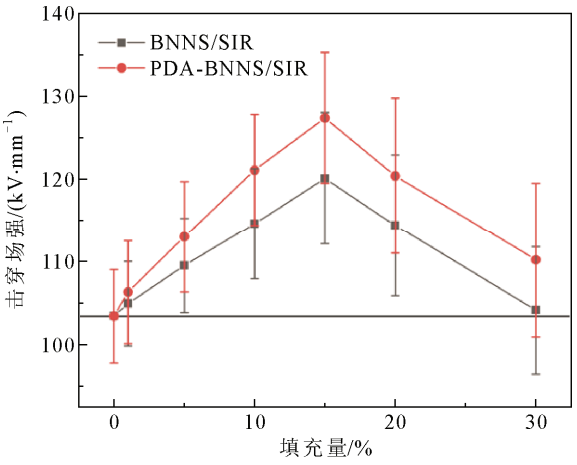


图 7　直流击穿场强折线图

Fig.7　Broken line diagram of DC breakdown field strength

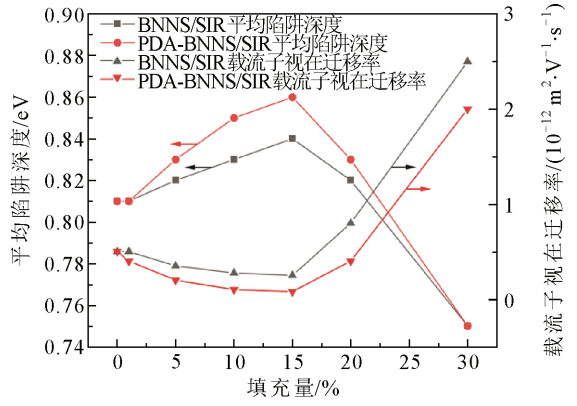


图 8　表面修饰 BNNS 复合材料的平均陷阱深度和载流子视在迁移率

Fig.8　Average trap depth and apparent carrier mobility of surface modified BNNS composites

脱陷过程更加困难，载流子跃迁所需要克服的势垒增大，此时载流子从外加电场获得的能量可能无法跃过深陷阱势垒。这两方面原因使得载流子迁移率降低，进而提高了复合材料的击穿场强。

除此之外，在纳米复合电介质中，纳米颗粒可以对被电场加速的高能载流子起到一定的散射作用，减弱对聚合物分子链的直接破坏，降低载流子的自由行程，使得复合材料的击穿强度增加[29-30]。本文采用的 BNNS 是片状纳米粒子，对高能载流子的散射作用更加显著[31-32]。这也是填充量在 15%以内时，击穿场强增大的重要原因。

当 BNNS 的填充量增加到 15%以上时，两种 SIR 复合材料的击穿场强均明显下降。这是因为当填充量较大时，BNNS 之间的相互作用力增强，更容易发生团聚，在复合材料中形成缺陷，当高电压加在缺陷两侧时会造成局部电场集中，此时极易发生击穿，导致击穿电压偏低。

在不同填充量下 PDA-BNNS/SIR 的直流击穿场强比 BNNS/SIR 都要高，这主要是由于经过 PDA 表面修饰后 BNNS 与 SIR 基体之间的非共价相互作用增强，二者的相容性显著改善。同时空间位阻效应和表面能的降低也使得 BNNS 在基体中的分散性变好，更有利于对高能载流子的散射和纳米片界面效应的发挥。在预实验中同时发现，在 SIR 中填充常用于改善纳米粒子分散性的硅烷偶联剂 KH550 修饰的 BNNS，其直流击穿场强提升幅度与 PDA-BNNS/SIR 相近，从侧面也可以说明，BNNS 经过 PDA 表面修饰后分散性的改善，对于直流击穿场强的提升有直接影响。

2.4.3 直流电导率测试结果分析

不同填充量下 BNNS/SIR 和 PDA-BNNS/SIR 的电导率统计图见图 9。

从图 9 可以看出在填充量 15%以内时，两种 SIR 复合材料的电导率随着 BNNS 填充量的增加而降低，填充量为 10%和 15%时二者的电导率相当，均为最低水平。当填充量大于 15%时，两种 SIR 复合材料的电导率显著提高。同时也可以看到 BNNS 经 PDA 修饰后，其复合 SIR 的电导率在不同填充量下均低于未修饰的 BNNS 复合 SIR。

必须指出，纳米复合电介质的电导过程虽然存在多种复杂电导机制[33]，但本文所有电导实验的电场强度均为 10 kV/mm，BNNS 并非半导电填料，因此不会改变材料的非线性电导特性。同时，文献[34]

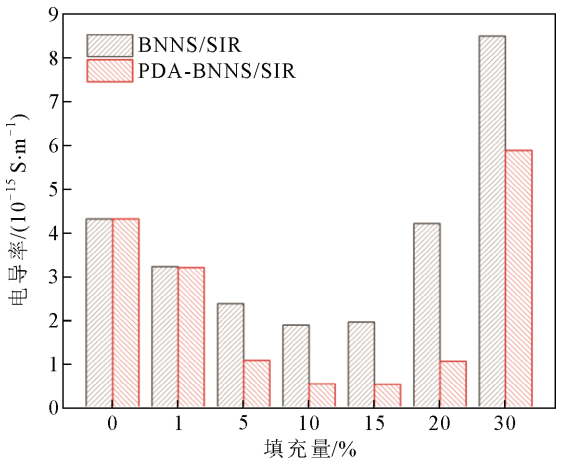


图 9 不同填充量下表面修饰 BNNS 复合材料的电导率

Fig.9 Conductivity of surface modified BNNS composites with different filling contents

指出，纯 SIR 的电导率随着电场强度变化的拐点出现在 10 kV/mm 以后，所以空间电荷限制电流(SCLC)对本文实验的电导率影响不大。

聚合物材料的电导率可表示为：

$$\sigma = nq\mu \tag{7}$$

式中：n 表示载流子的密度；q 表示载流子的带电量；μ 表示载流子的迁移率[34]。纳米复合电介质同样适用于这个计算式。载流子的带电量通常是不变的，因此复合 SIR 的电导率主要由载流子的浓度和迁移率所决定。在纳米复合电介质中，载流子的浓度主要由材料本身的性质所决定，相同温度和电场强度下纳米粒子的填充对载流子浓度的影响有限，因此载流子迁移率的变化对电导率具有决定作用。相同温度和电场强度下载流子的迁移率与载流子跃迁所需要克服的势垒有关。

在 SIR 中填充 BNNS 会在界面区域引入深陷阱，平均陷阱深度增大。在填充量 15%以内时，载流子会被这些深陷阱捕获，并且难以脱陷，从而使得载流子视在迁移率下降，如图 8 所示，因此复合 SIR 的电导率会随之下降。通常认为，非极性聚合物的电导率主要由跳跃电导率决定，浅陷阱能够传递载流子，有利于电荷运输，界面区域相比于纳米粒子和基体属于高导电区，当填充量大于 15%时，界面区域的交叠伴随着相邻的陷阱势垒发生交叠导致陷阱深度降低，从而形成可供载流子传输的局部导电通道[35]。当载流子从外施电场中获得足够的能量就可以克服势垒发生跃迁，参与导电，从而使得复合 SIR 的电导率提升[36]。

未经表面修饰的 BNNS 在 SIR 基体中容易发生团聚，从而削弱了界面效应，因此在填充量较小时，随着填充量的增加，电导率减小的幅度不大；同时团聚的 BNNS 更容易形成局部导电通道和局部缺陷，使得复合材料在填充量较大时电导率增大更加明显。这两方面的原因使得 PDA-BNNS/SIR 的电导率在各个填充量下都低于 BNNS/SIR。

2.5 力学性能结果分析

图 10(a)和图 10(b)分别为不同 BNNS 填充量下，BNNS/SIR 和 PDA-BNNS/SIR 两种复合材料的拉伸强度和断裂伸长率。

从图 10(a)中可以看出 PDA-BNNS 加入后 SIR 后，拉伸强度由纯 SIR 的 6.50 MPa 提升到填充量为 15%时的 8.99 MPa，较纯 SIR 提升了 38.3%，仅在填充量达到 15%以上时出现了下降趋势，并且经过 PDA 表面修饰后，复合材料的拉伸强度较未修饰时有了显著提升。

出现上述的实验结果是因为当应力作用在样品上时，样品会发生形变，此时，通过 PDMS 分子链段的自身运动就可以缓解应力。随着应力进一步增大，当样品的形变无法通过 PDMS 分子链段的自身运动来缓解时，应力就会传递到 SIR 基体中的 PDA-BNNS 上。BNNS 表面的 PDA 涂覆层与 SIR 的相容性很好，二者具有很好的界面相，应力可以很顺利通过界面相传递到 BNNS 上，同时 BNNS 自身也具有很高的强度，因此可以显著提高拉伸强度。

除此之外，裂纹扩展方向也会影响材料的拉伸强度，图 11(a)和图 11(b)分别为纯 SIR 和填充量为 15%的 PDA-BNNS/SIR 拉伸裂纹处的 SEM 图像。

可以看出，纯 SIR 的裂纹光滑整齐，这是没有 BNNS 影响时仅 PDMS 分子链断裂的结果；加入 PDA-BNNS 后，裂纹变为了无规则的锯齿状。当拉伸应力传递到 BNNS 上之后，会使得裂纹在 BNNS 与 SIR 的界面处发生偏转，这样裂纹就会绕过一个个无规则分布的 BNNS，延长了裂纹扩展的路径，最终形成了无规则的锯齿状裂纹，如图 11(c)所示，曲折的裂纹有利于应力的耗散[37]。因此，加入 BNNS 后内应力的产生和裂纹的曲折性是拉伸强度增大的主要原因。

当 PDA-BNNS 的填充量大于 15%时，拉伸强度开始呈现下降趋势。这是因为 BNNS 本身具有极高的比表面积和表面能，即使经过了表面修饰，在 BNNS 的填充量较大时，依然容易发生团聚，使得试样内部产生了缺陷，进而在拉伸的时候形成应力集中点，使其更容易遭到破坏，显著降低了 SIR 的拉伸强度。

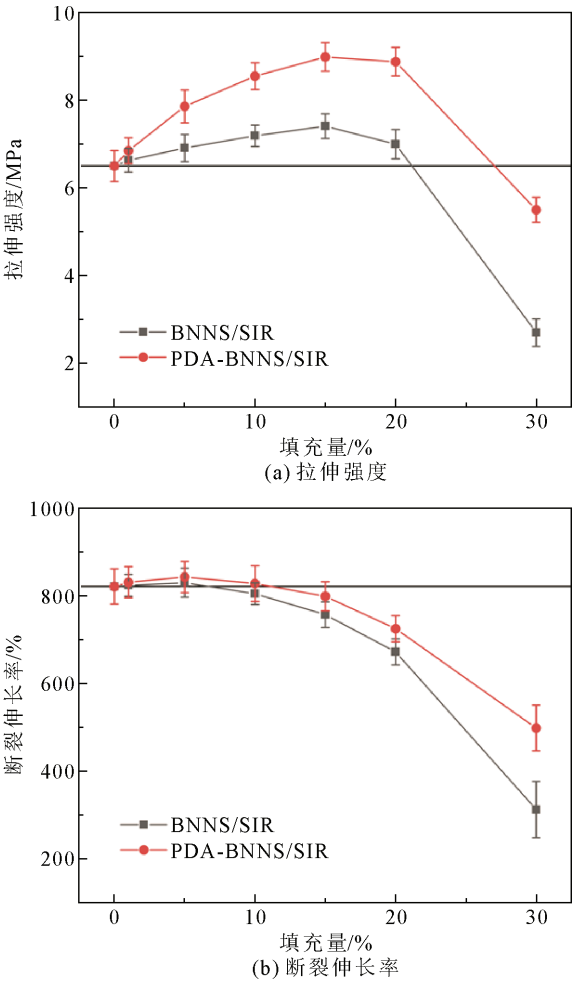


图 10 BNNS 复合材料的力学性能

Fig.10 Mechanical properties of BNNS composites

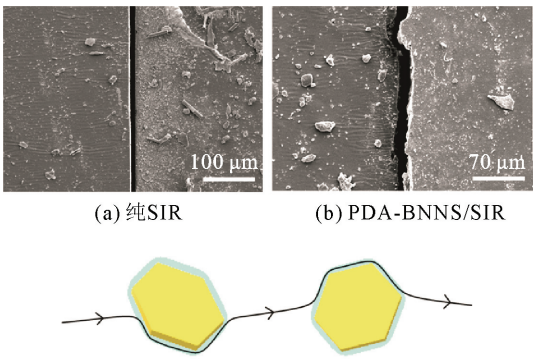


图 11 拉伸裂纹处的 SEM 图像与裂纹扩展示意图

Fig.11 SEM image and crack propagation diagram at tension crack

图 10(b)显示断裂伸长率在填充量较小时变化不大，当填充量增加到 10%以上时开始下降。这是因为SIR的断裂伸长率由PDMS分子链段自身运动贡献，当将刚性很大的BNNS填充到SIR中时，随着填充量的增加，BNNS与SIR基体之间的相互作用增加，限制了PDMS分子链段的自身运动，因此导致复合材料的断裂伸长率显著下降。同时，在填充量较大时BNNS自身的团聚问题也会大幅降低试样的断裂伸长率[38]。当填充量为 15%时，PDA-BNNS/SIR的断裂伸长率为799.08%，相比于纯SIR的821.24%下降幅度很小，下降率仅为2.7%，基本保持了 SIR 原有的断裂伸长率。同时，根据GB/T22078.3—2008的要求，额定电压500 kV(U_m=550 kV)交联聚乙烯电力电缆附件绝缘用硅橡胶的抗张强度应≥6.0 MPa，断裂伸长率≥450%，本文中所研究的复合SIR当PDA-BNNS填充量为15%时抗张强度为8.99 MPa，断裂伸长率为799.08%，均符合国标要求，且有较多余量。对于更高电压等级的电缆附件依然有很强的适用性。

3 结论与展望

1）填充氮化硼纳米片后试样的直流击穿场强随填充量的提高呈现先增大后减小的趋势，在填充量为 15%时取得最大值，相比纯硅橡胶提升了23.2%；直流电导率呈现先减小后增大的趋势，在填充量为15%时取得最小值；无论是否经过表面修饰，填充氮化硼纳米片都可有效抑制硅橡胶的空间电荷积聚现象。

2）随着氮化硼纳米片填充量的增加，试样的拉伸强度先增大后减小，当填充量为15%时达到最大值，较纯硅橡胶提升了 38.3%；试样的断裂伸长率在填充量较小时变化不大，当填充量增加到10%以上时开始下降，当填充量达到15%时断裂伸长率小幅下降，相比纯硅橡胶下降率仅为2.7%，基本保持了原有的断裂伸长率。

3）经过聚多巴胺表面修饰后，氮化硼纳米片在硅橡胶基体中的分散性变好。经聚多巴胺修饰的氮化硼纳米片复合硅橡胶材料比于未经表面修饰的氮化硼纳米片复合材料，其直流电气和力学性能都有显著提高。氮化硼纳米片的团聚并且在基体中产生缺陷弱点是复合材料在填充量大于15%时直流电气性能和力学性能下降的主要原因。综合多方面性能比较，当填充量为15%时复合材料具有较好的综合性能。

4）氮化硼纳米片改性硅橡胶的直流电气性能有了一定提升。但是直流电缆附件绝缘材料长期处于高电场、高应力和高温条件下，在多物理场长期作用下绝缘材料的性能很有可能下降。文中研究的氮化硼纳米片改性硅橡胶只是短期性能有所提升，其长期可靠性还没有经过验证，需要在之后的实验中进行多物理场作用下的长期加速老化试验，验证其绝缘可靠性。同时，氮化硼纳米片改性硅橡胶的导热率提升有限，其效果远不如微米氮化硼，兼具优良的电、力、热特性的复合硅橡胶材料有待进一步研究。除此之外，氮化硼纳米片的团聚问题是制约其改性硅橡胶综合性能的主要因素，在后续实验中采用更加有效的表面修饰方式，改进材料制备的工艺是进一步提升材料性能的可行之策。

参考文献 References

[1] 周远翔，陈健宁，张 灵，等. “双碳”与“新基建”背景下特高压输电技术的发展机遇[J]. 高电压技术，2021，47(7)：2396-2408.
ZHOU Yuanxiang, CHEN Jianning, ZHANG Ling, et al. Opportunity for developing Ultra High voltage transmission technology under the emission peak, carbon neutrality and new infrastructure[J]. High Voltage Engineering, 2021, 47(7): 2396-2408.

[2] 陈铮铮，赵 鹏，李震宇，等. 评价直流电缆绝缘材料电性能的有效方法[J]. 高电压技术，2021，47(10)：3558-3565.
CHEN Zhengzheng, ZHAO Peng, LI Zhenyu, et al. Effective method for evaluating the electrical properties of DC cable insulation materials[J]. High Voltage Engineering, 2021, 47(10): 3558-3565.

[3] HUANG X Y, SUN B Y, YU C Y, et al. Highly conductive polymer nanocomposites for emerging high voltage power cable shields: experiment, simulation and applications[J]. High Voltage, 2020, 5(4): 387-396.

[4] 赵健康，赵 鹏，陈铮铮，等. 高压直流电缆绝缘材料研究进展评述[J]. 高电压技术，2017，43(11)：3490-3503.
ZHAO Jiankang, ZHAO Peng, CHEN Zhengzheng, et al. Review on progress of HVDC cables insulation materials[J]. High Voltage Engineering, 2017, 43(11): 3490-3503.

[5] 张云霄，周远翔，张征辉，等. 温度梯度叠加极性反转电压下硅橡胶电荷输运及电树枝特性[J]. 中国电机工程学报，2022，42(11)：4266-4276.
ZHANG Yunxiao, ZHOU Yuanxiang, ZHANG Zhenghui, et al. Charge transportation and electrical tree characteristics in silicone rubber under temperature gradient superimposed polarity reversal voltage[J]. Proceedings of the CSEE, 2022, 42(11): 4266-4276.

[6] 陈 杰，吴世林，胡丽斌，等. 退役高压电缆附件绝缘状态及理化性能分析[J]. 电工技术学报，2021，36(12)：2650-2658.
CHEN Jie, WU Shilin, HU Libin, et al. Analysis of insulation state and physicochemical property of retired high-voltage cable accessories[J]. Transactions of China Electrotechnical Society, 2021, 36(12): 2650-2658.

[7] 赵莉华，邱九皓，李彦姝，等. 硅脂对电缆中间接头硅橡胶力学特性的影响[J]. 高电压技术，2021，47(11)：4055-4062.

ZHAO Lihua, QIU Jiuhao, LI Yanshu, et al. Effect of silicone grease on mechanical properties of silicone rubber for cable intermediate joint[J]. High Voltage Engineering, 2021, 47(11): 4055-4062.

[8] ZHU X Q, LI W P, LI H L, et al. Improvement of the DC electrical performance of silicone rubber for cable accessories through aromatic hydrocarbon voltage stabilizer[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2022, 139(20): 52174.

[9] 李 枕，王威望，李盛涛，等. 真空紫外辐照对硅橡胶直流击穿和沿面闪络特性的影响[J]. 高电压技术，2019，45(9)：2919-2927.
LI Zhen, WANG Weiwang, LI Shengtao, et al. Influence of ultraviolet irradiation in vacuum on DC breakdown and surface flashover characteristics of silicone rubber[J]. High Voltage Engineering, 2019, 45(9): 2919-2927.

[10] 尚南强，陈庆国，秦 君. 纳米 TiO_2/液体硅橡胶直流电缆附件绝缘复合材料的介电性能[J]. 复合材料学报，2019，36(1)：104-113.
SHANG Nanqiang, CHEN Qingguo, QIN Jun. Dielectric properties of Nano TiO_2/liquid silicone rubber composites for direct current cable accessories insulation[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2019, 36(1): 104-113.

[11] 曹金梅，田付强，雷清泉. 高导热聚合物复合绝缘材料研究进展[J]. 科学通报，2022，67(7)：640-654.
CAO Jinmei, TIAN Fuqiang, LEI Qingquan. Progress on the polymer composite insulating materials with high thermal conductivity[J]. Chinese Science Bulletin, 2022, 67(7): 640-654.

[12] 张晓星，胡国雄，伍云健，等. 氮化硼纳米片改性环氧树脂导热与介电性能的研究[J]. 高电压技术，2021，47(2)：645-651.
ZHANG Xiaoxing, HU Guoxiong, WU Yunjian, et al. Study on the thermal and dielectric properties of epoxy resin modified by boron nitride Nanosheets[J]. High Voltage Engineering, 2021, 47(2): 645-651.

[13] 米 彦，刘露露，葛 欣，等. 微秒脉冲电场频率对氮化硼纳米片取向程度及复合材料电热性能的影响[J]. 电工技术学报，2020，35(15)：3348-3355.
MI Yan, LIU Lulu, GE Xin, et al. Effect of frequency of microsecond pulsed electric field on orientation of BNNSs and electrical and thermal properties of composites[J]. Transactions of China Electrotechnical Society, 2020, 35(15): 3348-3355.

[14] SAGGAR R, PORWAL H, TATARKO P, et al. Boron nitride nanosheets reinforced glass matrix composites[J]. Advances in Applied Ceramics, 2015, 114(supplement1): 26-33.

[15] ZHANG Y X, ZHOU Y X, ZHU X Q, et al. Electrical tree evolution of BN sheet/epoxy resin composites at high voltage frequencies[J]. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 2022, 29(5): 1991-1999.

[16] 夏彦卫，庞先海，魏成梅，等. 环氧树脂/功能化氮化硼纳米片复合电介质的制备及性能研究[J]. 绝缘材料，2022，55(7)：27-33.
XIA Yanwei, PANG Xianhai, WEI Chengmei, et al. Preparation and properties of epoxy resin/functionalized boron nitride Nanosheets composite dielectric[J]. Insulating Materials, 2022, 55(7): 27-33.

[17] LEE J H, SHIN H, RHEE K Y. Surface functionalization of boron nitride platelets via a catalytic oxidation/silanization process and thermomechanical properties of boron nitride-epoxy composites[J]. Composites Part B: Engineering, 2019, 157: 276-282.

[18] LI J C, LI S T. Thermal and dielectric properties of epoxy resin filled with double-layer surface-modified boron nitride nanosheets[J]. Materials Chemistry and Physics, 2021, 274: 125151.

[19] TENG C Y, ZHOU Y X, ZHANG L, et al. Improved electrical resistivity-temperature characteristics of insulating epoxy composites filled with polydopamine-coated ceramic particles with positive temperature coefficient[J]. Composites Science and Technology, 2022, 221: 109365.

[20] 李珍妮，邓字巍. 仿贻贝黏附性多巴胺的研究与应用进展[J]. 高分子材料科学与工程，2015，31(1)：185-190.
LI Zhenni, DENG Ziwei. Progress in research and application of mussel-inspired adhesive dopamine[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2015, 31(1): 185-190.

[21] 陈铭忆，张 扬，温变英. 聚多巴胺对聚丙烯薄膜表面的亲水性修饰研究[J]. 高分子学报，2013，23(10)：1319-1324.
CHEN Mingyi, ZHANG Yang, WEN Bianyin. Hydrophilic modification on surface of polypropylene films with polydopamine[J]. Acta Polymerica Sinica, 2013, 23(10): 1319-1324.

[22] 边万聪. 高导热环氧树脂复合绝缘材料的制备与性能研究[D]. 北京：清华大学，2018.
BIAN Wancong. Study on preparation and properties of high thermal conductivity epoxy resin composite insulation material[D]. Beijing, China: Tsinghua University, 2018.

[23] 周远翔，张征辉，张云霄，等. 热–力联合老化对硅橡胶交联网络及力学和耐电特性的影响[J]. 电工技术学报，2022，37(17)：4474-4486.
ZHOU Yuanxiang, ZHANG Zhenghui, ZHANG Yunxiao, et al. The effect of combined thermal-mechanical aging on the cross-linking network and mechanical and electrical properties of silicone rubber[J]. Transactions of China Electrotechnical Society, 2022, 37(17): 4474-4486.

[24] 李佩悦，马立云，谢恩俊，等. 六方氮化硼高导热纳米材料：晶体结构、导热机理及表面修饰改性[J]. 材料导报，2022，36(6)：20090231.
LI Peiyue, MA Liyun, XIE Enjun, et al. Crystal structure, thermal conductivity mechanism and surface modification of high thermal conductivity hexagonal boron nitride nanomaterials[J]. Materials Reports, 2022, 36(6): 20090231.

[25] 王海花，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.

[26] YAN H, DAI X J, RUAN K P, et al. Flexible thermally conductive and electrically insulating silicone rubber composite films with BNNS@Al_2O_3 fillers[J]. Advanced Composites and Hybrid Materials, 2021, 4(1): 36-50.

[27] 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.

[28] 聂 浩. 热老化对纳米复合硅橡胶空间电荷和击穿特性的影响研究[D]. 北京：清华大学，2020.
NIE Hao. Effect of thermal aging on space charge and breakdown properties of nano-composite silicone rubber[D]. Beijing, China: Tsinghua University, 2020.

[29] WANG W W, MIN D M, LI S T. Understanding the conduction and breakdown properties of polyethylene nanodielectrics: effect of deep traps[J]. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 2016, 23(1): 564-572.

[30] 朱荧科，江平开，黄兴溢. 提升纳米复合电介质击穿强度的理论与方法[J]. 中国电机工程学报，2021，41(1)：183-199.
ZHU Yingke, JIANG Pingkai, HUANG Xingyi. Theory and method of improving the breakdown strength of nanocomposite dielectrics[J].

Proceedings of the CSEE, 2021, 41(1): 183-199.

[31] 黄兴溢，张　强，江平开. 纳米颗粒形状对线性低密度聚乙烯纳米复合介质电学性能的影响[J]. 中国电机工程学报，2016，36(24)：6606-6612.
HUANG Xingyi, ZHANG Qiang, JIANG Pingkai. Influence of nanoparticle shape on electrical properties of linear low density polyethylene nanocomposites[J]. Proceedings of the CSEE, 2016, 36(24): 6606-6612.

[32] HUANG X Y, LIU W H, LI S T, et al. Boron nitride based poly (phenylene sulfide) composites with enhanced thermal conductivity and breakdown strength[J]. IEEJ Transactions on Fundamentals and Materials, 2013, 133(3): 66-70.

[33] 雷清泉，刘关宇. 如何理解工程电介质中极化与电导两个基本物理过程及其测量的科学原理与方法[J]. 中国电机工程学报，2018，38(23)：6769-6789.
LEI Qingquan, LIU Guanyu. How to understand the two basic physical processes of polarization and conductance in engineering dielectrics and scientific principles and methods of their measurement[J]. Proceedings of the CSEE, 2018, 38(23): 6769-6789.

[34] 陈庆国，尚南强，秦艳军，等. 纳米碳化硅/液体硅橡胶复合材料非线性电导特性[J]. 高电压技术，2017，43(11)：3521-3527.
CHEN Qingguo, SHANG Nanqiang, QIN Yanjun, et al. Non-linear conductivity characteristic of SiC/LSR nanocomposite[J]. High Voltage Engineering, 2017, 43(11): 3521-3527.

[35] 周福文，王梦丹，屠幼萍，等. 纳米 SiO_2/硅橡胶复合材料的陷阱特性[J]. 高电压技术，2018，44(8)：2687-2694.
ZHOU Fuwen, WANG Mengdan, TU Youping, et al. Trap characteristics of Nano SiO_2/silicone rubber composite[J]. High Voltage Engineering, 2018, 44(8): 2687-2694.

[36] 李秀峰，彭云舜，咸日常，等. XLPE/OMMT 纳米复合材料电导和击穿性能[J]. 高电压技术，2017，43(9)：2849-2856.
LI Xiufeng, PENG Yunshun, XIAN Richang, et al. Conductivity and breakdown properties on cross-linked polyethylene/montmorillonite nanocomposites[J]. High Voltage Engineering, 2017, 43(9): 2849-2856.

[37] 罗　杨，吴广宁，彭　佳，等. 聚合物纳米复合电介质的界面性能研究进展[J]. 高电压技术，2012，38(9)：2455-2464.
LUO Yang, WU Guangning, PENG Jia, et al. Research progress on interface properties of polymer nanodielectrics[J]. High Voltage Engineering, 2012, 38(9): 2455-2464.

[38] PARK J J, LEE J Y, HONG Y J, et al. Effects of vinylsilane-modified nanosilica particles on electrical and mechanical properties of silicone rubber nanocomposites[J]. Polymer, 2020, 197: 122493.



周远翔(通信作者)
1966—，男，博士，教授
从事高电压与绝缘技术的教学和科研工作
E-mail: zhou-yx@tsinghua.edu.cn

ZHOU Yuanxiang
Ph.D., Professor
Corresponding author



闫晨宁
1996—，男，硕士生
从事纳米复合电介质的性能评价与老化及检测等研究工作
E-mail: yanchenningkimi@qq.com

YAN Chenning



张云霄
1990—，男，博士，副教授
从事绝缘材料老化及检测、绝缘新材料和绝缘测试方法等研究工作
E-mail: zhangyxthu@163.com

ZHANG Yunxiao
Ph.D.
Associate Professor

收稿日期　2022-09-19　修回日期　2023-02-09　　编辑　曹昭君