第 50 卷 第 12 期：5378-5387 高电压技术 Vol.50, No.12: 5378-5387
2024 年 12 月 31 日 High Voltage Engineering December 31, 2024
**DOI**: 10.13336/j.1003-6520.hve.20232132

# 基于分子动力学模拟的电-热耦合作用下改性纤维素纸的劣化微观机理

刘道生，崔车乐，刘展鹏，王仕会
（江西理工大学电气工程与自动化学院，赣州 341000）

**摘　要**：计算机技术的快速发展推动了分子模拟技术在变压器绝缘材料和纳米改性研究中的广泛应用。现有研究主要从静态下研究纳米颗粒对绝缘材料的改性效果，从电热联合老化的动态过程中揭示纳米颗粒对绝缘材料改性机制的研究尚未完善。文中建立了不同含量的 $SiO_2$/纤维素分子模型，通过分子动力学模拟的技术手段对分子模型进行老化处理，研究电热耦合作用下 $SiO_2$ 改性纤维素微观参数的变化规律。结果表明：纤维素模型的热力学与介电性能主要受温度影响，电场的引入加剧了温度对纤维素的影响，加速了纤维素的老化；添加 $SiO_2$ 颗粒改性后纤维素的热力学和介电性能得到了显著提升，添加含量对改性效果的提升存在阈值，其中 5%$SiO_2$/纤维素模型具有最佳改性效果。以上结论表明限制分子链的运动以及提升 $SiO_2$ 与纤维素的相容性是提高绝缘材料抗老化性能的关键，为深入了解纳米改性机制和指导绝缘材料改良提供理论支持。

**关键词**：分子动力学模拟；纤维素绝缘纸；电热联合老化；$SiO_2$ 改性；微观机制

## Aging Microscopic Mechanism of Modified Cellulose Paper Under Electro-thermal Coupling Based on Molecular Dynamics Simulation

LIU Daosheng, CUI Chele, LIU Zhanpeng, WANG Shihui
(School of Electrical Engineering and Automation, Jiangxi University of Science and Technology, Ganzhou 341000, China)

**Abstract**: Advancements in computer technology promote the widespread application of molecular simulations in studying transformer insulation materials and nano-modification. Current research focuses on nanoparticle effects on insulation materials under static conditions, but rarely studies their modification mechanisms during electrical aging. Consequently, we established molecular models with different contents of $SiO_2$/cellulose, and adopted aging treatment process to investigate the changes in the microstructural parameters of the cellulose modified by $SiO_2$ under the influence of electro-thermal coupling. The study indicates that the thermodynamic and dielectric properties of the cellulose model are primarily influenced by the temperature. Introducing an electric field will amplify the temperature's impact on the cellulose and speed up the aging process. Adding $SiO_2$ particles can enhance the thermodynamic and dielectric properties of the cellulose, and there is a threshold for the modification effect. The 5% $SiO_2$/cellulose model has the best modification effect. The findings suggest that restricting molecular chain movement to enhance the compatibility between $SiO_2$ and cellulose are crucial for enhancing the anti-aging performance of the insulation materials. The results can provide a theoretical support for a deeper understanding of the nano-modification mechanism and guiding improvements in insulation materials.

**Key words**: molecular dynamic simulation; cellulose insulation paper; electric thermal combined aging; $SiO_2$ modification; micro-mechanism

## 0　引言

油浸式变压器是电力系统中重要的电力装备。绝缘纸和油共同构成了油浸式变压器的绝缘系统。油纸绝缘系统在变压器内部受到温度场和电场共同作用，会导致其电气与机械性能下降[1-2]，影响电力系统的安全稳定运行。变压器运行过程中无法更换绝缘纸，因此绝缘纸的性能是决定变压器使用寿命的重要因素[3-4]。为确保电力系统的可靠性，提高纤维素绝缘纸的抗老化性能变得至关重要。

利用纳米改性技术提高绝缘纸电气性能是当

**基金资助项目**：国家自然科学基金(52167017)；江西省自然科学基金(20224BAB204054)；赣鄱俊才支持计划-主要学科学术和技术带头人培养项目--领军人才(学术类)(20232BCJ22006)。
Project supported by National Natural Science Foundation of China (52167017), Natural Science Foundation of Jiangxi Province (20224BAB204054), Ganpo Elite Talent Support Program-Leading Figures in Academic and Technical Fields--Leading Figures (Academic) (20232BCJ22006).

今国内外变压器绝缘研究热点。目前，纳米改性技术在各个领域都有许多成熟研究。Konar 等研究了 $Al_2O_3$ 纳米颗粒对复合材料性能的影响，结果显示复合材料的弹性模量和最大拉伸强度都得到了极大提高[5]。廖瑞金等人使用经过表面修饰的 $TiO_2$ 纳米颗粒对绝缘纸进行改性，制备出具有高击穿强度的油浸纤维素绝缘纸[6]。谢惊宇通过分子动力学模拟和试验相结合的方法研究发现：粒径为 0.6 nm 的纳米 $SiO_2$，质量分数为 1%时，对 PMIA 绝缘纸的热力学性能提升最大[7]。随着计算机技术的迅猛发展，分子模拟技术在变压器绝缘材料和纳米改性技术研究中得到广泛应用[8-11]。张松使用分子模拟技术，从宏观和微观两个方面证明了添加 $Al_2O_3$ 改善了绝缘纸的热稳定性[12]。唐超等利用纳米 $SiO_2$ 对纤维素绝缘纸进行改性，运用分子动力学模拟方法分析了改性绝缘纸的机械性能，解释了纳米粒子对绝缘纸改性作用的微观机理[13]。采用分子模拟技术分析模拟过程中分子结构与参数的变化，获得实验难以获取的数据，来预测复合材料的性能，可以节省时间和材料成本，符合绿色低碳发展的实际意义。

然而，现有分子动力学研究大多在静态下研究纳米颗粒对复合材料的改性效果，从电热联合老化的动态过程中揭示纳米颗粒对复合材料改性机制的分子动力学研究鲜有报道，根据文献[14]，本文建立了纯纤维素模型、1%$SiO_2$/纤维素模型、3%$SiO_2$/纤维素模型、5%$SiO_2$/纤维素模型和 7%$SiO_2$/纤维素模型，通过计算并比较 5 组的内聚能密度、均方位移、自由体积和偶极矩长度波动等微观参数来建立起绝缘纸老化过程与纤维素分子链运动之间的关系，从原子与分子层面上探究了纳米 $SiO_2$ 颗粒在绝缘纸劣化动态过程中的改性机制，为提高纤维素绝缘纸抗老化能力和推动纤维素绝缘纸纳米改性技术的进一步发展提供理论支持。

## 1 分子动力学模拟

### 1.1 模型构建

纤维素在绝缘纸中存在晶区和非晶区(无定型区)两种状态。大量研究表明，纤维素绝缘纸的老化往往先从无定型区开始[15-16]，所以本文主要研究纤维素无定型区的热力学性能与电气性能。

王小波发现在聚合度超过 10 以后，纤维素模型就已经基本具备真正的天然纤维素力学性能[17]。根据 D. N. Theodorou 等人提出的构建无定型模型方法[18]，本文基于 40 条聚合度为 10 的纤维素分子单链构建了 5 种聚合物模型：纯纤维素模型、1%$SiO_2$/纤维素模型、3%$SiO_2$/纤维素模型、5%$SiO_2$/纤维素模型和 7%$SiO_2$/纤维素模型，5 种模型的分子结构如图 1 (a)—(e)所示。模型的平均密度设定为 1.5 g/cm$^3$ [19]。$SiO_2$ 纳米团簇半径统一设置为 0.5 nm。构建纳米 $SiO_2$ 团簇后，对 $SiO_2$ 表面进行氢化处理，如图 1(f)所示，即不饱和氧原子与 H 原子键合，不饱和硅原子与—OH 键合。

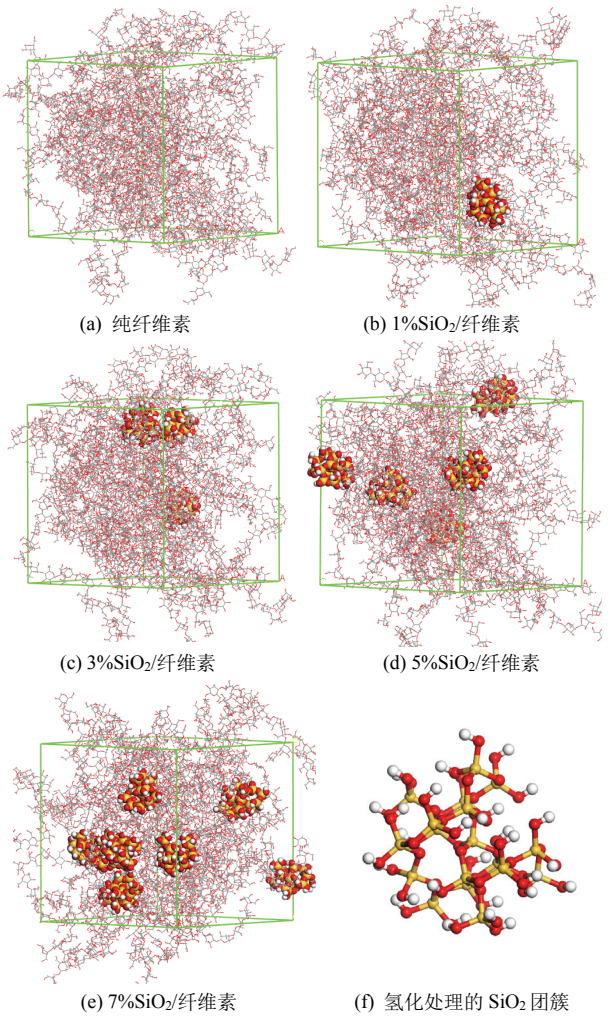



图 1 不同纳米含量改性模型的分子结构

Fig.1 Molecular structure of modified models with different nano content

### 1.2 模拟细节

在进行分子动力学计算前，为了使模型的能量和结构处于比较稳定的状态，本文对建立的每个纤维素无定型模型进行了 20 000 步的结构优化和能量最小化处理，结构优化过程中能量变化曲线如图 2 所示。为了消除模型内部残余应力和松弛分子链结构，在模型能量最小化和结构优化的基础上对模型

进行从 200 K 到 900 K 的退火处理，循环 5 次，温度间隔为 50 K，每个间隔下的计算时长为 1 000 fs，系综为 NVT(即固定粒子数 $N$、固定体积 $V$、固定温度 $T$)。退火后，提取模型退火处理后能量最小的结构构象进行分子动力学弛豫，使得模型的性能接近于真实材料性能。弛豫过程中纯纤维素模型的密度变化曲线如图 3 所示。随后在 303~683 K 的温度范围内，每隔 20 K，依次进行 100 ps 的 NVT 分子动力学模拟和 100 ps 的 NPT(固定粒子数 $N$、固定压强 $P$、固定温度 $T$)分子动力学模拟。记录模拟过程中模型的体积、密度等参数。

通过自编 Perl 脚本将电场强度设定为 0.1 V/nm，即 100 kV/mm，以加速模型的电老化[20]。所有的模拟流程均采用升级后的 COMPASSIII 力场，该力场统一了有机和无机分子体系[21]。采用 Andersen 热浴法[22]控制温度，采用 Berendsen 压浴法[23]控制压强，采用 Atom Based 方法计算非键相互作用、Van der Waals 作用，采用 Ewald 法[24]计算静电作用。完成仿真计算后，采用 Analysis 模块进行分析，部分数据的导出由自编 Perl 脚本完成。

## 2 结果与讨论

### 2.1 相容性分析

通常来讲，纳米粒子与聚合物基体的相容性越好，纳米粒子与聚合物基体结合得就越紧密，复合材料的热力学与电气性能就越好。一般来说，分子中所含基团的极性越大，分子间的作用力就越大，则相应的内聚能密度就越大；反之亦然。相互作用能是衡量复合体系相容性的指标之一，相互作用能越大，则复合体系越稳定。内聚能密度(cohesive energy density，CED)、相互作用能计算方法如式(1)—(3)所示。

$$U_{\mathrm{coh}}=\langle U_{\mathrm{inter}}\rangle=\langle U_{\mathrm{total}}\rangle-\langle U_{\mathrm{intra}}\rangle \tag{1}$$

$$\beta_{\mathrm{CED}}=\frac{U_{\mathrm{coh}}}{V} \tag{2}$$

$$U_{\mathrm{interaction}}=U_{\mathrm{cellulose/SiO_2}}-U_{\mathrm{cellulose}}-U_{\mathrm{SiO_2}} \tag{3}$$

式中：$U_{\mathrm{coh}}$为模型的内聚能，J；$U_{\mathrm{inter}}$为分子间的总能量，J；$U_{\mathrm{total}}$为模型的总能量，J；$U_{\mathrm{intra}}$为分子内的能量，J；〈·〉为体系的平均值；$\beta_{\mathrm{CED}}$为内聚能密度，J/cm$^3$；$V$为模型的体积，m$^3$；$U_{\mathrm{interaction}}$为纳米粒子与聚合物基体的相互作用能，kJ/mol；$U_{\mathrm{cellulose/SiO2}}$为 $SiO_2$/纤维素复合模型的能量，kJ/mol；$U_{\mathrm{cellulose}}$为纤维素分子的能量，kJ/mol；$U_{\mathrm{SiO2}}$为 $SiO_2$ 团簇的能量，kJ/mol。

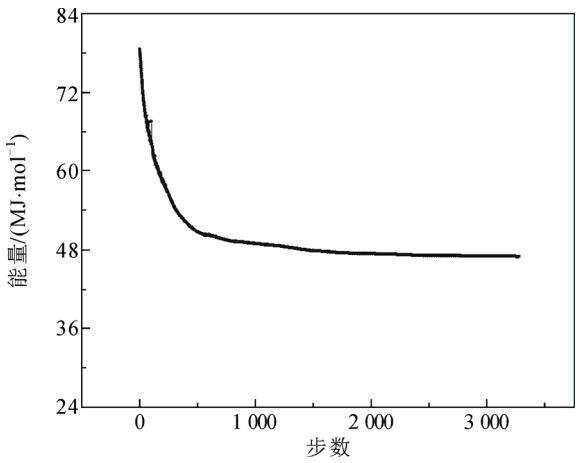



图 2 结构优化中的能量变化曲线

Fig.2 Energy variation curve in structural optimization

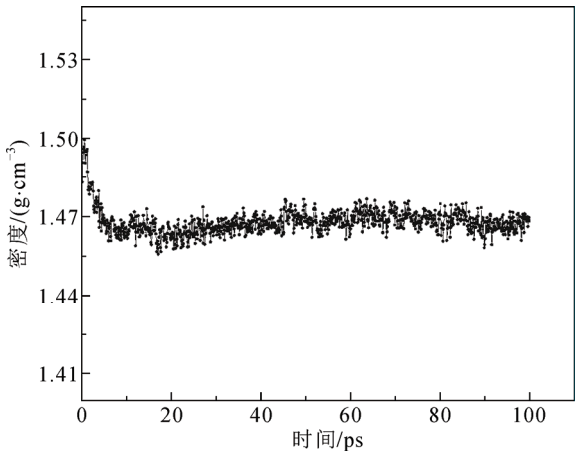



图 3 纯纤维素模型的密度优化曲线

Fig.3 Density optimization curve of pure cellulose model

本文分别在热老化和电热联合老化条件下研究 5 组模型在 303~423 K 温度范围内的 CED 变化情况，并计算 4 组改性模型中 $SiO_2$ 与纤维素分子链的相互作用能，每隔 40 K 提取一次数据。图 4 展示了 5 组模型分别在热老化和电热联合老化条件下的 CED 变化情况，表 1 则展示了 4 组改性模型中 $SiO_2$ 颗粒与纤维素分子链之间的相互作用能。

如图 4(a)所示，在热老化条件下，纯纤维素模型在 303 K 时的 CED 为 714 J/cm$^3$。聚合物手册中纤维素的 CED 是 1 024 J/cm$^3$ [25]，考虑到实验值包含纤维素结晶区的影响，故计算结果可信。随着温度升高，纯纤维素模型 CED 在 423 K 时下降至 641 J/cm$^3$。$SiO_2$ 改性纤维素模型在不同温度下的 CED 均要比纯纤维素模型的 CED 高。这是因为 $SiO_2$ 颗

表 1 不同老化条件下 $SiO_2$ 与纤维素分子链的相互作用能

Table 1 Interaction energy between $SiO_2$ and cellulose molecular chains under different aging conditions

| 温度/K | 状态 | 不同纳米含量改性样品的相互作用能/(kJ·mol$^{-1}$) | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | 1% | 3% | 5% | 7% |
| 303 | 热老化 | –873.54 | –2 527.55 | –4 202.62 | –4 028.52 |
| | 电热联合老化 | –846.34 | –2 505.5 | –4 186.51 | –4 008.98 |
| 343 | 热老化 | –844.54 | –2 454.42 | –4 109.36 | –3 878.44 |
| | 电热联合老化 | –811.19 | –2 418.1 | –4 075.13 | –3 839.32 |
| 383 | 热老化 | –802.03 | –2 342.25 | –3 957.52 | –3 641.25 |
| | 电热联合老化 | –757.01 | –2 274.3 | –3 884.72 | –3 554.85 |
| 423 | 热老化 | –740.57 | –2 174.42 | –3 718.53 | –3 279.63 |
| | 电热联合老化 | –676.51 | –2 051.37 | –3 577.19 | –3 109.47 |

粒表面的羟基与纤维素分子链形成氢键，增强了分子间相互作用力，故改性模型的 CED 变大。随着 $SiO_2$ 质量分数增加，模型的 CED 先增大后减小，在 5%时达到最大值。7%$SiO_2$/纤维素模型的 CED 比 5%$SiO_2$/纤维素模型小。这是因为当 $SiO_2$ 颗粒的含量超过阈值时，纳米粒子发生团聚，界面层重叠，分子间相互作用力减小，模型的 CED 随之减小。

图 4(b)中，引入电场后，纯纤维素模型在 303 K 时的 CED 为 701 J/cm$^3$。热老化条件下，在 303~423 K 范围内，纯纤维素模型 CED 的降幅为 73 J/cm$^3$；引入电场后，降幅增至 90 J/cm$^3$；其余 4 组 $SiO_2$ 改性纤维素模型也有如此变化趋势。由此可见，电场的引入不仅减小了模型的 CED，还加剧了 CED 随温度变化的趋势，温度越高，电场对模型的 CED 的影响越大。这是因为纤维素分子链受到电场的极化作用，使得纤维素分子链的排列发生变化，破坏了原本稳定的结构，纤维素分子链间的相互作用力减小，分子链的运动能力变强。

由表 1 可知，$SiO_2$ 颗粒与纤维素的相互作用能随温度升高而减小。引入电场后，$SiO_2$ 颗粒与纤维素的相互作用能进一步减小；且温度越高，$SiO_2$ 颗粒与纤维素的相互作用受电场的影响越大。计算表明，5%$SiO_2$/纤维素模型的 $SiO_2$ 与纤维素之间的相互作用能最大。因此，5%$SiO_2$/纤维素模型中 $SiO_2$ 与纤维素结合得最为紧密，$SiO_2$ 与纤维素的相容性最好。

### 2.2 热学性能分析

玻璃化转变温度(glass transition temperature，$T_g$)是无定型聚合物从玻璃态转变到高弹态的临界温度，是评估聚合物材料热学性能的重要指标之一。玻璃化转变过程会导致纤维素绝缘纸的力学性能和

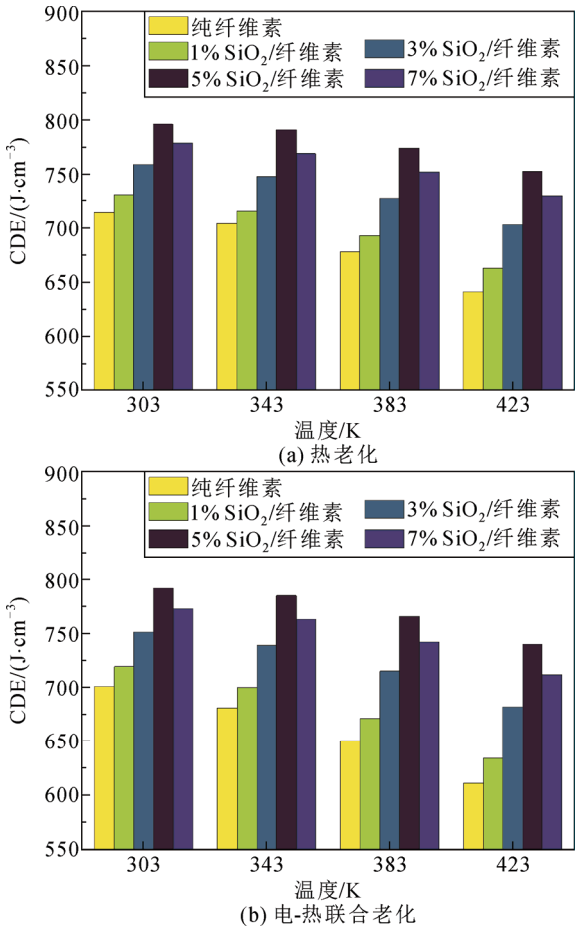



图 4 不同老化条件下各模型的内聚能密度

Fig.4 CED of each model under different aging conditions

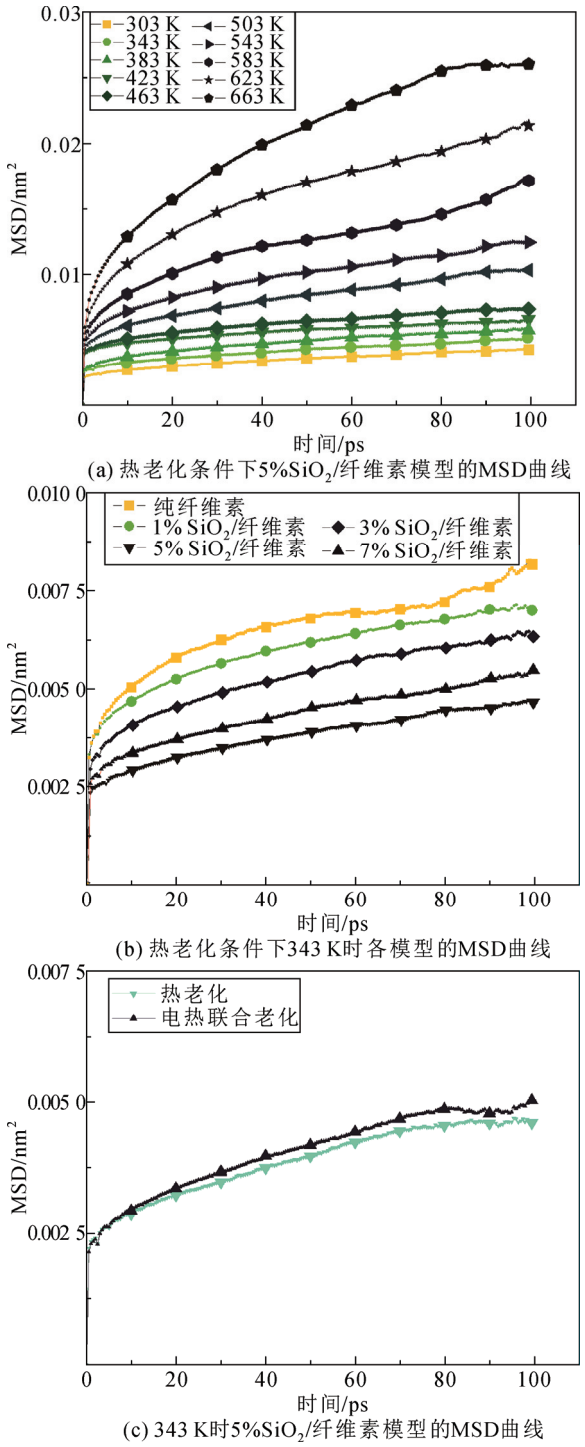
热解稳定性急剧下降。在接近 $T_g$ 的温度范围内，模型的体积与密度会发生突变，微观层面上则表现为均方位移(mean square distance，MSD)曲线的陡增。MSD 是表征体系分子链段运动的微观参数，其计算如式(4)所示。

$$D_{\mathrm{MSD}}=\frac{1}{3N}\sum_{i=0}^{N-1}\left(\left|\boldsymbol{r}_i(t)-\boldsymbol{r}_i(0)\right|^2\right) \tag{4}$$

式中：$\boldsymbol{r}_i(t)$ 为模型中的原子 $i$ 在 $t$ 时刻的位置矢量；$\boldsymbol{r}_i(0)$ 为模型中的原子 $i$ 在 0 时刻的位置矢量；$N$ 表示模型中原子的总数。

当聚合物发生玻璃化转变时，分子热运动加剧，使得分子链能够克服运动势垒，分子链段的运动能力增强。分析聚合物在不同温度下的 MSD-时间曲线，寻找 MSD-时间曲线发生突变的温度区间，对温度区间上下比体积-温度散点图做线性拟合，两条曲线相交处的温度即 $T_g$。

图 5(a)为 5%$SiO_2$/纤维素模型在热老化条件下不同温度时的 MSD-时间曲线。从图 5(a)可以看出，5%$SiO_2$/纤维素模型的 MSD 曲线在 463~503 K 时差



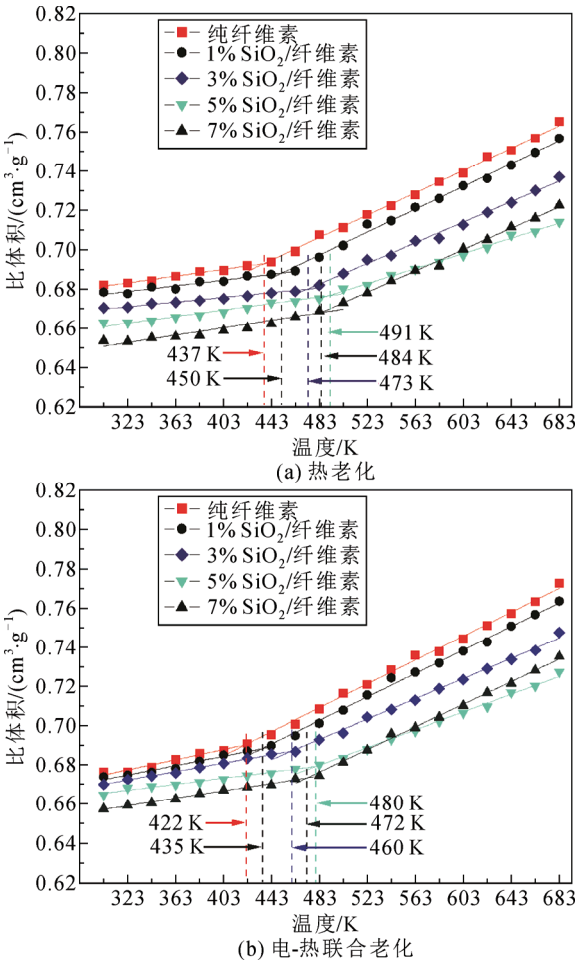

(a) 热老化条件下5%$SiO_2$/纤维素模型的MSD曲线

(b) 热老化条件下343 K时各模型的MSD曲线

(c) 343 K时5%$SiO_2$/纤维素模型的MSD曲线

图 5 不同条件下各模型的 MSD 曲线

Fig.5 MSD curves of each model under different conditions




(a) 热老化

(b) 电-热联合老化

图 6 不同老化条件下各模型的玻璃化转变温度

Fig.6 Glass transition temperature of each model under different aging conditions

距陡增，因此可以推断出模型的玻璃化转变温度应在 463~503 K 之间。对 303~463 K 和 503~663 K 范围内的比体积-温度散点图进行拟合，即可得到 $T_g$，各模型的 $T_g$ 如图 6 所示。图 5(b)为在热老化条件下 303 K 时 5 组模型的 MSD-时间曲线，由图 5(b)可看出，相比纯纤维素模型，添加了 $SiO_2$ 的模型的分子链运动程度得到有效降低。

由图 6 可知，无论是在热老化和电热联合老化条件下，$SiO_2$/纤维素改性模型的 $T_g$ 均高于纯纤维素模型的 $T_g$。这是因为添加 $SiO_2$ 颗粒可以填补聚合物分子链的间隙，增强了纤维素分子链间的相互作用力，使得纤维素分子链不易运动，从而使模型向高弹态转变的温度更高。随着添加含量的增加，模型的玻璃化转变温度先增大后减小。5%$SiO_2$/纤维素模型的 $T_g$ 最大，为 491 K。当添加含量超过阈值时，纳米 $SiO_2$ 颗粒发生团聚，界面层发生重叠，$SiO_2$ 对纤维素分子链的束缚作用变小，对分子链运动的限制能力变弱，故 7%$SiO_2$/纤维素模型的 $T_g$ 小于 5%$SiO_2$/纤维素模型的 $T_g$。

引入电场后，所有模型的 $T_g$ 均降低，这是因为外加电场使纤维素发生定向排列，界面层区域变小，纤维素分子链间、$SiO_2$ 与纤维素分子链间的相互作用力减小，纤维素分子链更容易克服运动势垒，从而在更低的温度下实现玻璃化转变。由图 5(c)也可

看出，加入电场后，纤维素分子链运动能力变强。

### 2.3 力学性能

本文采用 Constant strain 方法计算模型的力学性能，Maximum strain amplitude 设置为 0.003。根据模型对微小应力的响应，即可推导出刚度矩阵 $C_{ij}$[26]。在模拟中纤维素绝缘纸可视为各向同性材料，其刚度矩阵 $C_{ij}$ 可简化为式(5)。

$$\boldsymbol{C}=\begin{bmatrix} \lambda+2\mu & \lambda & \lambda & 0 & 0 & 0 \\ \lambda & \lambda+2\mu & \lambda & 0 & 0 & 0 \\ \lambda & \lambda & \lambda+2\mu & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \mu & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \mu & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \mu \end{bmatrix} \tag{5}$$

$\lambda$ 和 $\mu$ 为拉梅常数，可通过式(6)—(7)求得。

$$\lambda=\frac{1}{6}\left(C_{12}+C_{13}+C_{21}+C_{23}+C_{31}+C_{32}\right) \tag{6}$$

$$\mu=\frac{1}{3}\left(C_{44}+C_{55}+C_{66}\right) \tag{7}$$

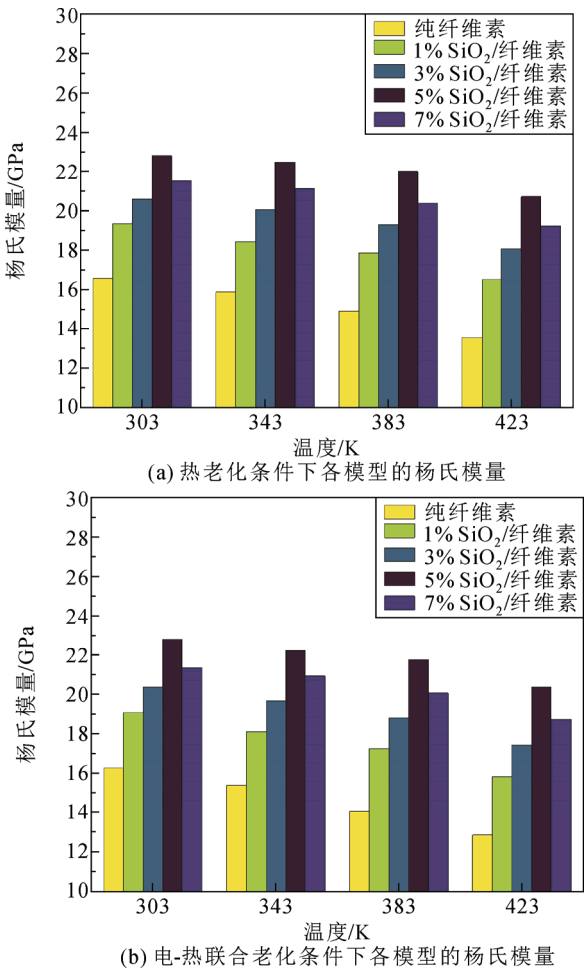
模型的杨氏模量 $E$ 与剪切模量 $G$ 可由 $\lambda$ 和 $\mu$ 计算得出，如式(8)—(9)所示[27]。

$$E=\mu\frac{3\lambda+2\mu}{\lambda+\mu} \tag{8}$$

$$G=\mu \tag{9}$$

计算 5 组模型分别在热场、电热耦合场下 303~423 K 温度范围内的刚度矩阵，每 40 K 提取一次数据得到纯纤维素及 $SiO_2$ 改性纤维素模型的杨氏模量与剪切模量如图 7 和 8 所示。

由图 7 和图 8 可知，随着温度升高，所有模型的杨氏模量、剪切模量均减小。这表明高温会使绝缘纸刚性降低，并更容易产生形变。热老化条件下，纯纤维素模型的杨氏模量由在 303 K 时为 16.558 1 GPa，剪切模量为 6.503 5 GPa；在 423 K 时，纯纤维素模型的杨氏模量下降至 13.537 9 GPa，剪切模量下降至 5.187 8 GPa；相比于杨氏模量，剪切模量受温度的影响更小。电热联合老化条件下，纯纤维素模型的杨氏模量在 303 K 时为 16.255 3 GPa，剪切模量为 6.320 9 GPa；在 423 K 时，纯纤维素模型的杨氏模量下降至 12.827 6 GPa，剪切模量下降至 4.935 3 GPa。由此可见，电场的引入不仅降低了模型的力学模量，并加剧了温度对模型力学模量的影响。观察其余 4 组 $SiO_2$ 改性纤维素模型也可得到如此规律。电场的加入虽使绝缘纸的力学模量有所减小，但电热联合老化条件下纤维素绝缘纸的力学模量主要受温度影响。




(a) 热老化条件下各模型的杨氏模量

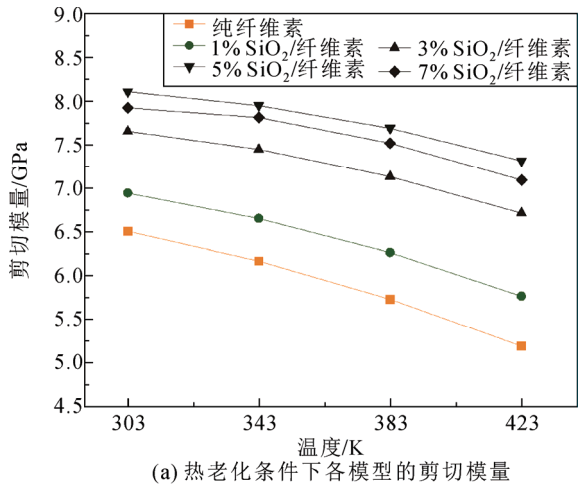
(b) 电-热联合老化条件下各模型的杨氏模量

图 7 不同条老化件下各模型的杨氏模量

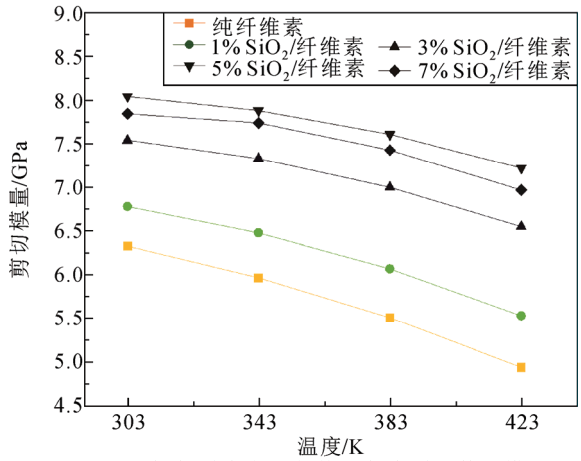
Fig.7 Young modulus of each model under different aging conditions

在相同温度下，纯纤维素模型的力学模量始终低于 $SiO_2$ 改性纤维素的力学模量，随着添加含量增加，模型的力学模量呈现出先增加后减小的变化趋势。本次实验中，5%$SiO_2$/纤维素模型的力学性能最为优越。热老化条件下，303 K 时 5%$SiO_2$/纤维素模型的杨氏模量为 22.826 1 GPa，相比于纯纤维素模型提升了 37.9%；剪切模量为 8.109 3 GPa，提升了 24.7%；相比于 5%$SiO_2$/纤维素模型，7%$SiO_2$/纤维素模型的力学模量下降了。热老化条件下，303 K 时 7%$SiO_2$/纤维素模型的杨氏模量为 21.518 6 GPa，剪切模量为 7.926 4 GPa。

自由体积表征分子链的运动能力，影响着材料的力学性能[28]。分子链的自由体积越小，分子链在弹性形变的过程中越不易运动，材料的力学性能则越好。图 9 为模型的自由体积的示意图，灰色(浅色)部分为纤维素分子链占据的体积，蓝色(深色)部分为自由体积。




(a) 热老化条件下各模型的剪切模量




(b) 电-热联合老化条件下各模型的剪切模量

图 8 不同老化条件下各模型的剪切模量

Fig.8 Shear modulus of each model under different aging conditions

由于模型的体积不同，所以不能直接比较模型的自由体积，因此引入自由体积分数(free volume fraction，FFV)来比较模型自由体积的相对大小，自由体积分数 $\alpha_{FFV}$ 的计算方法如式(10)所示。

$$\alpha_{FFV}=\frac{V_{FV}}{V_{FV}+V_{OV}}\times 100\% \tag{10}$$

式中：$V_{FV}$ 为模型的自由体积，$m^3$；$V_{OV}$ 是被纤维素占据的体积，$m^3$。

表 2 列出了 5 组模型在 303~423 K 的升温过程中，每隔 40 K 时模型的自由体积分数。从表 2 可以看出，随着温度的升高，分子热运动加剧，5 组模型的自由体积分数均变大，导致模型力学模量的下降。电场的引入使分子链发生定向排列，分子间作用力减弱，分子链的运动能力变强，自由体积变大，模型力学模量的下降；且随着温度升高，电场对模型的自由体积分数的影响越大。5 组模型中，纯纤维素模型的自由体积分数最大，证明添加 $SiO_2$ 颗粒

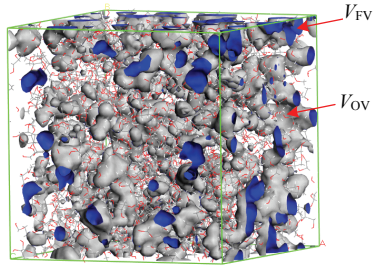



图 9 自由体积示意图

Fig.9 Schematic diagram of free volume

表 2 不同老化条件下各模型的自由体积分数

Table 2 Free volume fraction of each model under different aging conditions

| 温度/K | 状态 | 不同纳米含量改性样品的自由体积分数/% | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | 0% | 1% | 3% | 5% | 7% |
| 303 | 热老化 | 14.41 | 13.64 | 11.72 | 10.23 | 10.94 |
| | 电热联合老化 | 14.67 | 13.88 | 11.91 | 10.33 | 11.09 |
| 343 | 热老化 | 14.83 | 13.94 | 11.98 | 10.45 | 11.19 |
| | 电热联合老化 | 15.11 | 14.19 | 12.19 | 10.56 | 11.35 |
| 383 | 热老化 | 15.29 | 14.36 | 12.37 | 10.80 | 11.55 |
| | 电热联合老化 | 15.60 | 14.63 | 12.59 | 10.93 | 11.73 |
| 423 | 热老化 | 15.89 | 14.90 | 12.89 | 11.28 | 12.05 |
| | 电热联合老化 | 16.24 | 15.20 | 13.13 | 11.43 | 12.25 |

能有效限制分子链的转向与运动，从而提高材料的力学性能。7%$SiO_2$/纤维素模型的自由体积分数相较于 5%$SiO_2$/纤维素模型出现了下降。这是因为 $SiO_2$ 含量超过阈值，$SiO_2$ 颗粒发生团聚，界面层区域重叠，纤维素分子链间相互作用力变小，分子链运动能力提高，模型的力学模量下降。

## 2.4 介电与电气性能

### 2.4.1 相对介电常数

降低材料的介电常数能减缓其表面电荷的积聚，使其不易发生局部放电，具有重要意义。本研究通过分析模型偶极矩波动计算相对介电常数，如式(11)所示。

$$\varepsilon=1+\frac{1}{3\varepsilon_0 k_B TV}\left(\left\langle M^2\right\rangle-\left\langle M\right\rangle^2\right) \tag{11}$$

式中：$M$ 为模拟过程中每一帧分子的偶极矩；〈·〉为体系的平均值；$V$ 是模型的体积，$m^3$；$T$ 为热力学温度，K；$k_B$ 玻耳兹曼常数；$\varepsilon_0$ 为真空介电常数。将 5 组模型在 303~423 K 范围内进行 1 ns 的 NPT 动力学模拟，步长为 0.5 ps；计算出模型每一帧的偶极矩，每隔 20 K 记录一次数据。根据式(11)计算出相对介电常数，重复计算 5 组，取平均值作为最

终结果。5 组模型在热老化和电热联合老化条件下相对介电常数的变化如图 10 所示。

热老化条件下，303 K 时纯纤维素模型的相对介电常数为 2.803；随着温度升高，分子热运动加剧，分子间相互作用力变小，分子极化作用增强，模型的相对介电常数变大；在 383 K 时，相对介电常数增至 3.238；当温度继续升高，分子热运动加剧，纤维素分子链定向困难，偶极子发生解取向作用，且这种解取向作用占主要优势，因此纯纤维素模型的相对介电常数在 423 K 时下降至 3.083 9。加入电场后纯纤维素模型的相对介电常数在 303 K 时为 3.041 0；在 383 K 时为 3.640 3；在 423 K 时为 3.374 9。由此可见，电场的引入增大了模型的相对介电常数，并加剧了温度对模型相对介电常数的影响，且温度越高，电场的加速老化作用越强。观察 4 组改性纤维素模型，也能得到类似的趋势。

改性模型的相对介电常数均比纯纤维素模型的相对介电常数要小。这主要是因为添加 $SiO_2$ 颗粒后，$SiO_2$ 与纤维素形成了界面效应，界面层的性质主导着材料的性能。由于界面层的介电常数较小，复合体系的总体介电常数下降。同时，$SiO_2$ 颗粒的加入使得界面区域中的高分子链段或侧基不易转向，减弱了纤维素分子的极化，导致相对介电常数减小。随着 $SiO_2$ 含量的增加，界面层的数量增加，相对介电常数继续下降。本次实验中，5%$SiO_2$/纤维素模型的相对介电常数最低。热老化条件下，303 K 时 5%$SiO_2$/纤维素模型的相对介电常数为 2.338，相比纯纤维素模型降低了 16.6%。模型的相对介电常数不会一直减小，随着添加含量增加，当 $SiO_2$ 的含量超过阈值时，$SiO_2$ 颗粒会发生团聚，界面区域互相叠加，破坏原界面层的稳定结构，所以 7%$SiO_2$/纤维素模型的相对介电常数相比于 5%$SiO_2$/纤维素模型出现了上升，303 K 时 7%$SiO_2$/纤维素模型的相对介电常数为 2.487。

### 2.4.2 电场强度

电场强度表征材料在电场下的绝缘耐受能力，是绝缘材料重要的电气参数之一。由电-应力击穿理论[29]可知，可以通过模型的杨氏模量近似计算出模型的电场强度，如式(12)所示。

$$E_b = 0.6 \times \left( \frac{Y}{\varepsilon_0 \varepsilon_r} \right)^{\frac{1}{2}} \tag{12}$$

式中：$E_b$ 为电场强度，MV/mm；$Y$ 为模型的杨氏模量，GPa；$\varepsilon_0$ 为真空介电常数；$\varepsilon_r$ 为模型的相对介电常数。

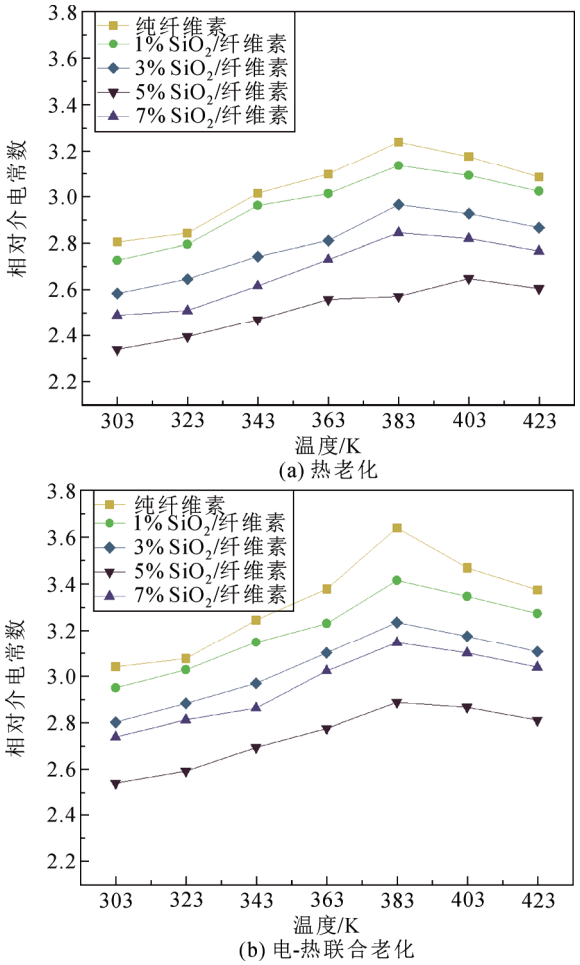



图 10 不同老化条件下各模型的相对介电常数

Fig.10 Relative dielectric constant of each model under different aging conditions

图 11 展示了热老化条件下和电热联合老化条件下 5 组模型电场强度的变化情况。热老化条件下，纯纤维素模型在 303 K 时电场强度为 0.490 1 MV/mm，远高于实验值[30]。这是因为模型的厚度与实验制备的绝缘纸厚度差别过大。由 XLPE(cross linked polyethylene)直流击穿的实验可知，材料的电场强度与样品的厚度遵循反幂定律[31]。本研究中模型的厚度仅有 0.529 nm，而实验样品的厚度为 1 mm，因此模拟得到的电场强度较大，但并不影响本文进行的趋势分析。

从图 11 可以看出，热老化条件下，所有模型的电场强度均随着温度升高而降低，纯纤维素模型的电场强度在 423 K 时下降至 0.422 5 MV/mm；电热联合老化条件下，纯纤维素模型的电场强度在 303 K 时为 0.466 2 MV/mm，在 423 K 时下降至

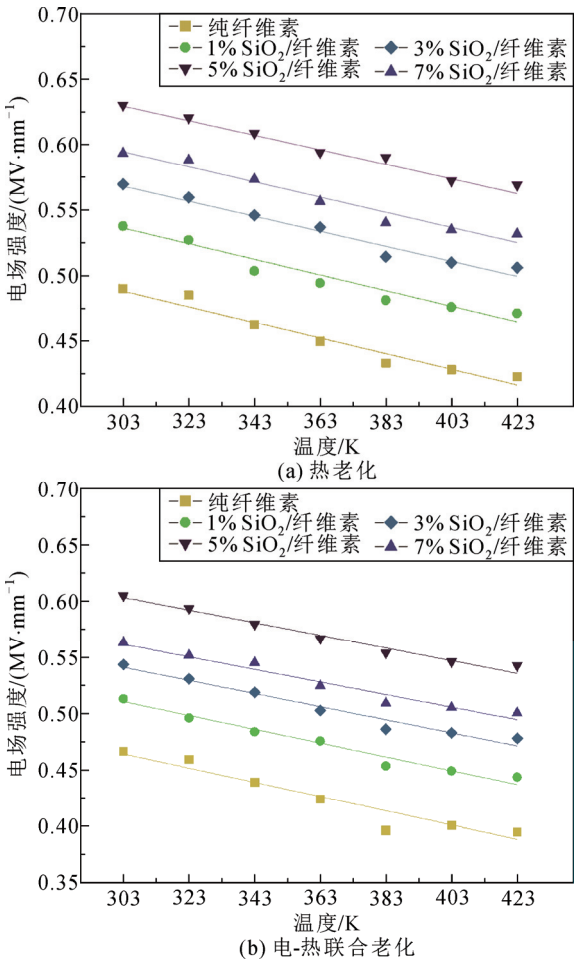



图 11 不同老化条件下各模型的电场强度

Fig.11 Electrical strength of each model under different aging conditions

0.394 3 MV/mm。这是因为电场的引入导致模型中的电离粒子的数量增加，电流迅速增大，局部电场更易畸变，模型的电场强度下降。

同一温度下，$SiO_2$ 改性纤维素模型的电场强度均高于纯纤维素模型，且改性纤维素模型的电场强度下降速率小于未改性纤维素模型的下降速率。未掺杂 $SiO_2$ 颗粒时，模型的自由体积较大，为电子加速和积累能量提供了空间。掺杂 $SiO_2$ 颗粒后，体系内的界面相互作用增强，体系的自由体积减小，分子链的热运动得到抑制，体系内电子的动能减弱，不易发生碰撞电离，体系内部的电场不易发生畸变，进而提升了纤维素绝缘纸的电场强度。随着添加含量增加，模型的电场强度呈现出先增加后减小的变化趋势。本次实验中，5%$SiO_2$/纤维素模型的电场强度最大。热老化条件下，303 K 时 5%$SiO_2$/纤维素模型的电场强度为 0.630 0 MV/mm，相比纯纤维素模型提升了 28.5%，在 423 K 时下降至 0.568 7 MV/mm。7%$SiO_2$/纤维素模型的电气场强相比 5%$SiO_2$/纤维素模型出现了下降。这是因为 $SiO_2$ 颗粒的含量超过阈值时会发生团聚，界面区域产生重叠，体系内部的陷阱增加，局部电场容易畸变，导致模型的电场强度降低。

## 3 结论

1）添加纳米 $SiO_2$ 颗粒能提高纤维素分子链间的相互作用力，削弱分子的极化作用，有效提高纤维素绝缘纸的玻璃化转变温度、弹性模量和电场强度，同时降低相对介电常数。

2）纳米 $SiO_2$ 颗粒的对纤维素绝缘纸性能的提升效果存在阈值，5%$SiO_2$/纤维素模型的改性效果最佳。热老化条件下，303 K 时 5%$SiO_2$/纤维素模型的玻璃化转变温度提升了 54 K，杨氏模量、剪切模量、电场强度分别提高了 37.9%、24.7%、28.5%，相对介电常数降低了 16.6%。添加适量的纳米颗粒，能提高纳米颗粒与纤维素的相容性，是提高绝缘纸抗老化性能的关键方法。

3）电热联合老化条件下的纤维素模型主要受温度影响，电场的引入增强了分子极化作用，降低了分子间相互作用力，加剧了分子运动，加速了纤维素模型的劣化，且热老化越严重，电场的影响会更剧烈。

## 参考文献 References

[1] 崔 强，李迎龙，李志红. 基于证据合成和云模型的变压器状态评估[J]. 电工电气，2019(2)：2-16，51.
CUI Qiang, LI Yinglong, LI Zhihong. Transformer state assessment based on evidence synthesis and cloud model[J]. Electrotechnics Electric, 2019(2): 12-16, 51.

[2] 冯大伟，闫晓宇，郝 建，等. 基于紫外光谱的三元混合绝缘油老化状态快速评价方法[J]. 电网技术，2022，46(9)：3672-3680.
FENG Dawei, YAN Xiaoyu, HAO Jian, et al. Aging state rapid assessment for 3-element mixed insulation oil based on UV-Vis spectrum[J]. Power System Technology, 2022, 46(9): 3672-3680.

[3] TANG C, ZHANG S, LI X, et al. Experimental analyses and molecular simulation of the thermal aging of transformer insulation paper[J]. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 2015, 22(6): 3608-3616.

[4] OKABE S, UETA G, TSUBOI T. Investigation of aging degradation status of insulating elements in oil-immersed transformer and its diagnostic method based on field measurement data[J]. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 2013, 20(1): 346-355.

[5] 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]. Journal of Macromolecular Science, Part A, 2010, 47(5): 416-422.

[6] LIAO R J, LÜ C, YANG L J, et al. The insulation properties of oil-impregnated insulation paper reinforced with nano-$TiO_2$[J]. Journal of Nanomaterials, 2013, 2013(1): 373959.

[7] 谢惊宇. 纳米 $SiO_2$ 对 PMIA 绝缘纸力学性能和热稳定性的提升研究[D]. 重庆：西南大学，2017.
XIE Jingyu. Research on the improvement of mechanical properties

and thermal stability of PMIA insulation paper modified by nano $SiO_2$[D]. Chongqing, China: Southwest University, 2017.

[8] 李亚莎，瞿 聪，夏 宇，等. 电热作用下聚酰亚胺绝缘的电荷陷阱及微观特性[J]. 高电压技术，2023，49(12)：4890-4899.
LI Yasha, QU Cong, XIA Yu, et al. Charge traps and microscopic properties of polyimide under effects of electric field and temperature[J]. High Voltage Engineering, 2023, 49(12): 4890-4899.

[9] 刘捷丰，邢中玉，范贤浩，等. 十六硫醇作用下绝缘纸老化降解的反应分子动力学模拟[J]. 高电压技术，2022，48(5)：2013-2019.
LIU Jiefeng, XING Zhongyu, FAN Xianhao, et al. Molecular dynamics simulation of aging degradation of insulating paper under the effect of hexadecanethiol[J]. High Voltage Engineering, 2022, 48(5): 2013-2019.

[10] 郭 蕾，丁诗林，袁 帅，等. 六方氮化硼/环氧树脂复合材料热力学性能的分子动力学模拟[J]. 高电压技术，2022，48(4)：1471-1479.
GUO Lei, DING Shilin, YUAN Shuai, et al. Molecular dynamics simulation of thermo-mechanical properties of hexagonal boron nitride/epoxy resin composites[J]. High Voltage Engineering, 2022, 48(4): 1471-1479.

[11] 刘贺晨，郭展鹏，刘云鹏，等. 衣康酸基环氧树脂与双酚 A 环氧树脂的电树枝特性对比[J]. 高电压技术，2022，48(7)：2607-2615.
LIU Hechen, GUO Zhanpeng, LIU Yunpeng, et al. Comparison of electrical tree characteristics between itaconic acid based epoxy resin and Bisphenol A epoxy resin[J]. High Voltage Engineering, 2022, 48(7): 2607-2615.

[12] 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[J]. 中国科学：技术科学，2015，45(11)：1167-1179.
ZHANG Song, TANG Chao, CHEN G, et al. The influence and mechanism of nano $Al_2O_3$ to the thermal stability of cellulose insulation paper[J]. Scientia Sinica Technologica, 2015, 45(11): 1167-1179.

[13] TANG C, ZHANG S, LI X, et al. Molecular dynamics simulations of the effect of shape and size of $SiO_2$ nanoparticle dopants on insulation paper cellulose[J]. AIP Advances, 2016, 6(12): 125106.

[14] 张 松. 纳米 $SiO_2$ 掺杂改性油浸纤维素绝缘纸的微观机制研究[D]. 重庆：西南大学，2018.
ZHANG Song. The Micromechanism on the doping modification of nano $SiO_2$ to the oil-immersed cellulose insulating paper[D]. Chongqing, China: Southwest University, 2018.

[15] AGARWAL U P. Raman imaging to investigate ultrastructure and composition of plant cell walls: distribution of lignin and cellulose in black spruce wood (Picea mariana)[J]. Planta, 2006, 224(5): 1141-1153.

[16] INAGAKI T, SIESLER H W, MITSUI K, et al. Difference of the crystal structure of cellulose in wood after hydrothermal and aging degradation: a NIR spectroscopy and XRD study[J]. Biomacromolecules, 2010, 11(9): 2300-2305.

[17] WANG X B, TANG C, WANG Q, et al. Selection of optimal polymerization degree and force field in the molecular dynamics simulation of insulating paper cellulose[J]. Energies, 2017, 10(9): 1377.

[18] THEODOROU D N, SUTER U W. Detailed molecular structure of a vinyl polymer glass[J]. Macromolecules, 1985, 18(7): 1467-1478.

[19] BRANDRUP J, IMMERGUT E H, GRULKE E A. Polymer handbook[M]. 4th ed. New York, USA: Wiley-Interscience, 1999.

[20] 李增睿. 多场耦合条件下油浸绝缘纸材料特性的分子动力学研究[D]. 济南：山东大学，2022.
LI Zengrui. Molecular dynamics of oil-immersed insulating paper material properties under multi-field coupling conditions[D]. Ji'nan, China: Shandong University, 2022.

[21] 李亚莎，胡豁然，夏 宇，等. 纳米 MgO 掺杂聚乙烯微观特性的分子动力学模拟研究[J]. 原子与分子物理学报，2022，39(2)：022001.
LI Yasha, HU Huoran, XIA Yu, et al. Molecular dynamics simulation of the microscopic properties of nano-MgO-doped polyethylene[J]. Journal of Atomic and Molecular Physics, 2022, 39(2): 022001.

[22] 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]. The Journal of Chemical Physics, 1983, 79(9): 4576-4584.

[23] BERENDSEN H J C, POSTMA J P M, VAN GUNSTEREN W F, et al. Molecular dynamics with coupling to an external bath[J]. The Journal of Chemical Physics, 1984, 81(8): 3684-3690.

[24] CHEATHAM III T E, MILLER J L, FOX T, et al. Molecular dynamics simulations on solvated biomolecular systems: the particle mesh Ewald method leads to stable trajectories of DNA, RNA, and proteins[J]. Journal of the American Chemical Society, 1995, 117(14): 4193-4194.

[25] MARK J. Polymer data handbook[J]. 2nd ed. Journal of the American Chemical Society, 2009, 131(44): 16330.

[26] 张晓星，陈霄宇，肖 淞，等. 改性 $SiO_2$ 增强环氧树脂热力学性能的分子动力学模拟[J]. 高电压技术，2018，44(3)：740-749.
ZHANG Xiaoxing, CHEN Xiaoyu, XIAO Song, et al. Molecular dynamics simulation of thermal-mechanical properties of modified $SiO_2$ reinforced epoxy resin[J]. High Voltage Engineering, 2018, 44(3): 740-749.

[27] 谢 庆，段祺君，张 磊，等. 纳米 $SiO_2$ 掺杂对高交联度环氧树脂热力学性能影响的分子动力学模拟[J]. 高电压技术，2020，46(5)：1602-1611.
XIE Qing, DUAN Qijun, ZHANG Lei, et al. Molecular dynamics simulation of the influence of nano-$SiO_2$ filling on thermo-mechanical properties of highly cross-linked epoxy resin[J]. High Voltage Engineering, 2020, 46(5): 1602-1611.

[28] 张文卿，李 浩，隋 刚. 碳纳米管提高环氧树脂弹性模量的微观结构机制：分子模拟与实验验证[J]. 玻璃钢/复合材料，2018(11)：15-20.
ZHANG Wenqing, LI Hao, SUI Gang. Microstructure mechanism of carbon nanotubes to improve elastic modulus of epoxy resin: a molecular dynamics simulation and experimental verification[J]. Composites Science and Engineering, 2018(11): 15-20.

[29] HUA X, WANG L, YANG S S. Molecular dynamics simulation of improving the physical properties of polytetrafluoroethylene cable insulation materials by boron nitride nanoparticle under moisture-temperature-electric fields conditions[J]. Polymers, 2019, 11(6): 971.

[30] 刘道生，郭正阳，赵子明，等. 纳米 $TiO_2$ 改性纤维素绝缘纸板热老化特性[J]. 高电压技术，2021，47(9)：3134-3143.
LIU Daosheng, GUO Zhengyang, ZHAO Ziming, et al. Thermal aging characteristics of cellulose insulating pressboard modified by nano-$TiO_2$[J]. High Voltage Engineering, 2021, 47(9): 3134-3143.

[31] 钱恺羽，苏鹏飞，吴建东，等. 不同温度下高压直流电缆绝缘击穿场强的厚度效应[J]. 中国电机工程学报，2018，38(24)：7121-7130.
QIAN Kaiyu, SU Pengfei, WU Jiandong, et al. The effect of thickness on breakdown strength in high voltage direct current cable insulation at different temperatures[J]. Proceedings of the CSEE, 2018, 38(24): 7121-7130.



**刘道生**(通信作者)
1976—，男，博士(后)，教授
主要从事电气绝缘、电力设备检测与故障诊断、变压器绝缘材料改性等方面的研究工作
E-mail: daoshengliu@aliyun.com

LIU Daosheng
Post-doctorate
Professor
Corresponding author



**崔车乐**
2000—，男，硕士生
主要从事变压器油纸绝缘材料与热老化研究
E-mail: cuichele5251@163.com

CUI Chele

收稿日期 2023-12-05 修回日期 2024-04-03 编辑 曹昭君