

纳米 SiO₂/环氧树脂复合材料介电性与纳米粒子分散性关系

高铭泽 张沛红

Relationship between dielectric properties and nanoparticle dispersion of nano-SiO₂/epoxy composite

Gao Ming-Ze Zhang Pei-Hong

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 65, 247802 (2016) DOI: 10.7498/aps.65.247802

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.247802>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2016/V65/I24>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

纳米碳化硅/硅橡胶复合物非线性电导特性研究

Research on the nonlinear conductivity characteristics of nano-SiC/silicone rubber composites

物理学报.2014, 63(21): 217803 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.217803>

外加直流电场作用下高阶弱非线性复合介质的电势分布

Electrostatic potential distribution of high-order weakly nonlinear composites under external direct current electric field

物理学报.2013, 62(10): 107201 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.107201>

双色场驱动下高次谐波的径向量子轨道干涉

Quantum path interferences of high-order harmonic generation in two-color Gaussian beams

物理学报.2013, 62(8): 087201 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.087201>

钐矿相 GaN 电子高场输运特性的 Monte Carlo 模拟研究

Electron transport property in wurtzite GaN at high electric field with Monte Carlo simulation

物理学报.2011, 60(6): 068701 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.60.068701>

双色场驱动不对称分子气体产生平台区超连续光谱

A supercontinuum in the plateau generated by asymmetric molecular gases exposed to a two-color field

物理学报.2011, 60(1): 017203 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.60.017203>

纳米SiO₂/环氧树脂复合材料介电性与 纳米粒子分散性关系*

高铭泽 张沛红†

(哈尔滨理工大学电气与电子工程学院, 电介质工程国家重点实验室培育基地, 哈尔滨 150080)

(2016年6月29日收到; 2016年9月11日收到修改稿)

利用硅烷偶联剂改性纳米SiO₂, 制得改性纳米SiO₂分散液和改性纳米SiO₂颗粒. 分别利用“机械法”和“气泡法”制备纳米SiO₂含量为2 wt%, 3 wt%, 4 wt%, 5 wt%和6 wt%的未改性纳米SiO₂复合环氧树脂和改性纳米SiO₂复合环氧树脂, 测试了复合环氧树脂的击穿特性和耐电晕特性. 测试结果表明, 复合环氧树脂的击穿场强和耐电晕性随纳米SiO₂含量的增加而增加, 击穿场强在5 wt%纳米SiO₂含量时达到最大值, “气泡法”制备的改性纳米SiO₂复合环氧树脂的击穿场强和耐电晕性优于所制备的其他复合环氧树脂. 以5 wt%纳米SiO₂含量复合环氧树脂为例, 通过森下氏分散指数(Morisita's index)方法对复合环氧树脂中纳米SiO₂的分散性进行定量表征, 得出“气泡法”制得的纳米SiO₂/环氧树脂复合材料的分散性优于“机械法”制备的复合材料. 研究发现纳米SiO₂在环氧树脂基体中分散性越好, 复合材料的击穿特性和耐电晕性越好.

关键词: 纳米SiO₂/环氧树脂复合物, 分散性, 定量表征, 介电性

PACS: 78.67.Sc, 72.20.Ht, 87.55.Gh

DOI: 10.7498/aps.65.247802

1 引言

绝缘材料的发展推动着电气工业的进步. 自20世纪90年代纳米复合电介质的概念出现以来, 国内外学者对纳米无机物/高聚物复合物的介电性进行了广泛研究, 取得了众多成果. 但由于纳米结构的复杂性、随机性和多样性, 已获得的研究结果很多是相互矛盾的. 主要矛盾集中在与基体材料相比, 纳米复合介质的介电常数是增加还是减小^[1-4]; 纳米填充物可以抑制复合材料中的空间电荷还是使空间电荷积聚而加速材料老化^[4-10]以及纳米复合材料的击穿特性随无机物含量的不同变化规律等^[11-13]方面. 导致这样的结果主要是因为不同的研究人员制备复合材料的方法不同, 使得复合材料中纳米粒子分散性不同, 以及由于界面区域的重合导致的逾渗使复合材料的介电性发生改变.

纳米粒子分散性影响复合材料介电性的观点

日益受到研究人员的重视, 文献^[11, 14, 15]结合扫描电子显微镜(SEM)和透射电子显微镜(TEM)图像明确了制备过程和纳米粒子分散性对Al₂O₃/低密度聚乙烯、SiO₂/交联聚乙烯和环氧树脂基纳米复合材料介电性的影响.

以往采用SEM和TEM技术通过表面或断面图像和人为评价来表征复合材料中纳米粒子的分散性会有很大误差, 并且由于没有衡量分散性的统一标准, 很难对不同研究者的研究结果进行比较. 为了避免主观影响从而给出客观判断, 对复合材料中纳米粒子的分散程度进行量化表征是必要的. 目前用于纳米粒子分散性的量化表征的方法主要有: 样方法(quadratbased method)^[16], 用来表征纳米粒子的分散性; 最小邻域距法(nearest neighborhood distance method)^[16,17], 用来表征纳米粒子的均匀分布程度; k 泛函法(k -function)^[16], 提供复合物的多尺度信息; 蒙特卡罗法^[18], 用来评

* 国家自然科学基金(批准号: 51277044)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: zph@hrbust.edu.cn

估材料空白区域的面积; 以及样方法与最小邻域距法的组合方法等^[19].

为研究纳米粒子不同的分散性对复合材料介电性的影响, 本文首先通过硅烷偶联剂对纳米 SiO₂ 进行处理, 制得改性纳米 SiO₂ 分散液和改性纳米 SiO₂ 颗粒. 利用“机械法”和“气泡法”分别制得不同纳米 SiO₂ 含量的未改性和硅烷偶联剂改性的纳米 SiO₂/环氧树脂复合材料, 测试了复合材料的击穿特性和耐电晕性. 以纳米 SiO₂ 含量为 5 wt% 的复合材料为例, 利用森下氏分散指数 (Morisita's index) 方法定量表征三种不同制备方法的复合材料中纳米 SiO₂ 粒子的分散性, 建立分散性与介电性的关系, 为纳米电介质研究方法更具科学性、研究结果更具可比性提供依据.

2 实验

2.1 试样制备

纳米 SiO₂/环氧树脂复合材料采用双酚 A 环氧树脂制备, 以甲基六氢邻苯二甲酸酐为固化剂, 添加的纳米 SiO₂ 粒径为 30 nm.

2.1.1 纳米 SiO₂ 改性

1) 制备改性纳米 SiO₂ 分散液

利用硅烷偶联剂 KH-570 对纳米 SiO₂ 改性. 纳米 SiO₂ 在 100 °C 干燥箱中干燥 24 h, 用去离子水以适当比例水解硅烷偶联剂, 以无水乙醇作溶剂溶于干燥后的纳米 SiO₂ 与水解后的硅烷偶联剂, 16000 r/min 高速搅拌器搅拌 20 min, 制得硅烷偶联剂改性纳米 SiO₂ 分散液.

2) 制备改性纳米 SiO₂ 颗粒

上述纳米 SiO₂ 分散液置于 60 °C 真空干燥箱中 48 h, 使乙醇溶剂充分挥发, 制得改性纳米 SiO₂ 颗粒.

2.1.2 试样制备

1) “机械法”制备改性、未改性纳米 SiO₂/环氧树脂复合材料

“机械法”利用搅拌产生的剪切力分散纳米粒子. 60 °C 条件下, 将环氧树脂、固化剂和纳米 SiO₂ 颗粒混合搅拌 5 h. 搅拌后的混合物放入真空干燥箱, 80 °C, -0.09 MPa 抽气泡 1 h. 去除气泡的混合物注入模具, 放入干燥箱, 140 °C 预固化 3 h, 180 °C 固化 5 h.

2) “气泡法”制备改性纳米 SiO₂/环氧树脂复合材料

“气泡法”利用气压差在混合物中产生的气泡分散纳米粒子. “气泡法”装置如图 1 所示^[20]. 60 °C 条件下, 将环氧树脂、固化剂和纳米 SiO₂ 分散液混合搅拌 2 h, “气泡法”3 h. 搅拌后的混合物放入真空干燥箱, 80 °C, -0.09 MPa 抽气泡 1.5 h. 去除气泡的混合物注入模具, 放入干燥箱中, 140 °C 预固化 3 h, 180 °C 固化 5 h.

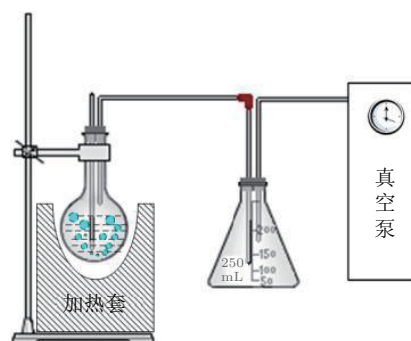


图 1 “气泡法”装置示意图

Fig. 1. The setup schematic diagram of “bubble mixing method”.

2.2 击穿试验

击穿试验采用 CS2674 C 耐压测试仪, 电源电压 0—50 kV, 上下电极直径分别为 25 mm 和 50 mm, 电极及试样置于变压器油中, 升压速度 0.5 kV/s.

2.3 耐电晕试验

试验电路如图 2 所示, 上电极为直径 3 mm 的针电极, 下电极为板电极, 上电极距试样表面 0.4 mm, 试验电压 3 kV. 利用时代之峰 TIME3221 表面粗糙度测试仪分别测试 170 h 和 360 h 电晕后试样表面粗糙度.

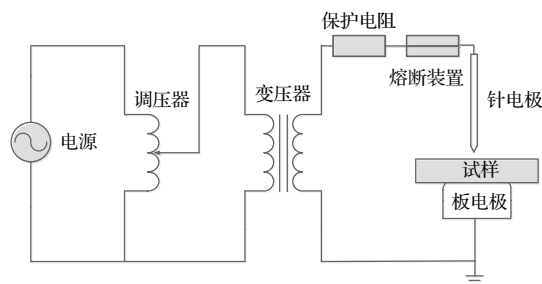


图 2 耐电晕试验电路图

Fig. 2. Corona resistant test circuit.

3 结果与讨论

3.1 击穿特性

纯环氧树脂与不同纳米 SiO₂ 含量的“机械法”制备的未改性纳米 SiO₂/环氧树脂复合材料(以下简称复合材料1)的击穿场强威布尔分布如图3所示, 纯环氧树脂与不同纳米 SiO₂ 含量的“机械法”制备的改性纳米 SiO₂/环氧树脂复合材料(以下简称复合材料2)的击穿场强威布尔分布如图4所示, 纯环氧树脂与不同纳米 SiO₂ 含量的“气泡法”改性纳米 SiO₂/环氧树脂复合材料(以下简称复合材料3)的击穿场强威布尔分布如图5所示. 由图3、图4和图5得到累计击穿概率为63.2%时三种复合材料击穿场强与纳米 SiO₂ 含量的关系如图6所示.

由图3、图4和图5可知, 三种制备方法中, 不同纳米 SiO₂ 含量的复合材料的击穿场强均较纯环氧树脂有所提高. 三种复合材料的击穿场强随纳米 SiO₂ 含量的增加而增加, 当纳米 SiO₂ 含量为5 wt%时, 击穿场强达到最大值; 随着 SiO₂ 含量的继续增加, 击穿场强下降, 如图6所示. 这种复合材料击穿场强出现最大值的现象符合逾渗理论.

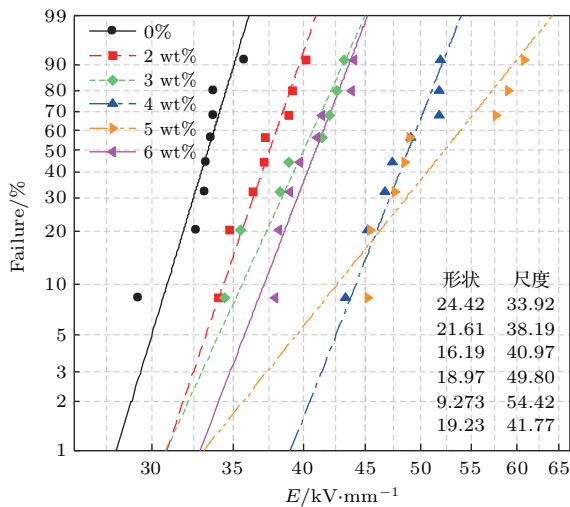


图3 复合材料1 击穿场强威布尔分布

Fig. 3. Weibull plots for breakdown strength of composites 1.

逾渗理论用于处理庞大无序系统中因内部相互联结程度变化所引起的某种宏观性质的突变^[21]. 当复合材料中纳米填充物含量较低时, 可以认为纳米粒子间有足够的距离, 界面区域是独立的, 大量的纳米粒子像障碍物一样阻挡放电发展, 减小了电子的自由程, 使电子的能量降低, 难以形成电子雪

崩, 进而提高复合介质的耐电强度^[22]. 当纳米粒子含量足够高时, 界面区域开始重叠. 文献^[23, 24]认为, 纳米复合材料界面区域存在介电双层结构, 当施加外部电场时, 纳米粒子因充电作用而在其表面聚集电荷, 由于电子、偶极子的极化会在纳米粒子表面聚集异号电荷, 界面内的相互作用极化能服从 Born 公式. 当聚合物基体中存在能够自由移动的电荷载流子并在库仑力的作用下迁移, 在纳米粒子周围形成扩散介电双层, 如图7(a)所示. 介电双层内分布着正负离子, 其电位分布如图7(b)所示, 并且分布曲线服从 Poisson-Boltzmann 公式. 通过改变双电层的电位 ψ_0 , 可以调节离子浓度, 进而改变界面的电导特性.

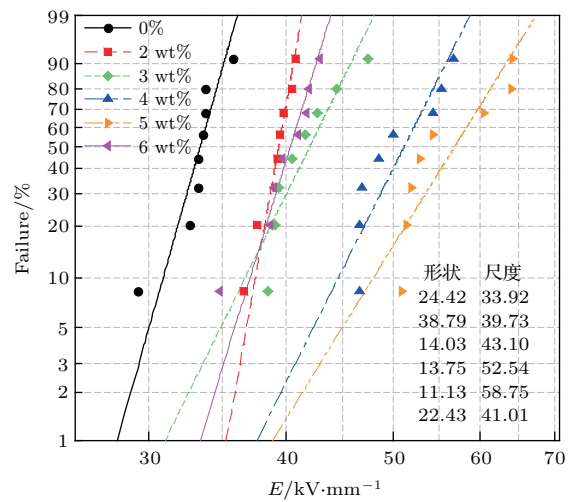


图4 复合材料2 击穿场强威布尔分布

Fig. 4. Weibull plots for breakdown strength of composites 2.

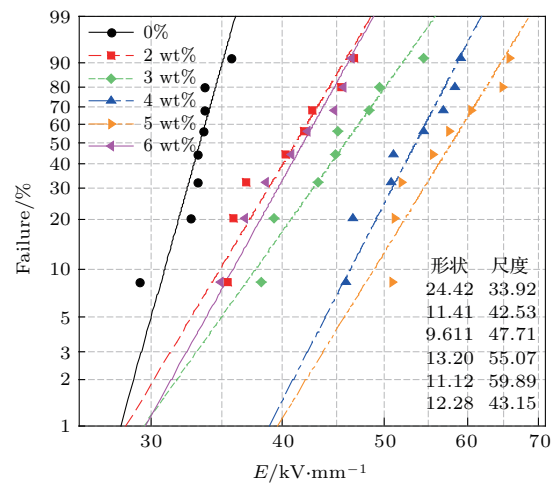


图5 复合材料3 击穿场强威布尔分布

Fig. 5. Weibull plots for Breakdown strength of composites 3.

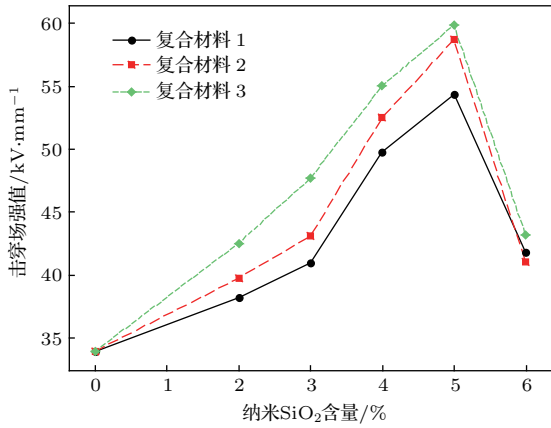


图6 累计击穿概率为63.2%时不同纳米含量的三种复合材料的击穿场强

Fig. 6. Breakdown strength of three kinds of composites with different nano-SiO₂ contents at 63.2% cumulative breakdown probability.

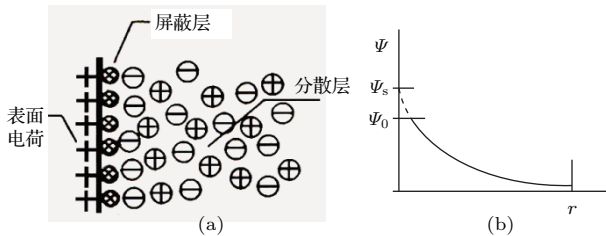


图7 (a) 介电双层及其 (b) 电位分布

Fig. 7. (a) Diffuse electrical double layer and (b) the resulting electrical potential distribution.

由于重叠界面区域高的电导率, 在外施电压作用下形成类似于图8所示的导电路径, 使复合材料电导增加, 击穿场强下降. 本文中当纳米SiO₂含

量为5 wt%时, 纳米SiO₂/环氧树脂复合材料的击穿场强出现最大值, 即达到了逾渗阈值, 继续增加纳米SiO₂含量, 出现逾渗现象, 复合材料击穿场强下降.

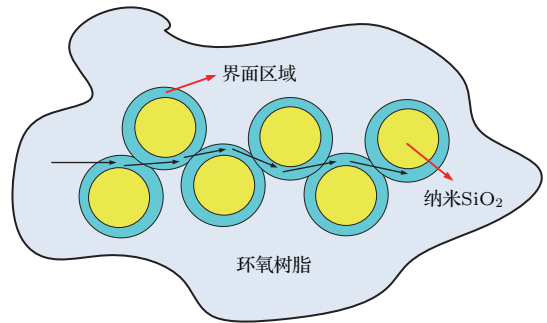


图8 逾渗现象示意图

Fig. 8. Schematic diagram of the percolation phenomenon.

3.2 耐电晕特性

表1列出了放大25倍时, 纯环氧树脂与纳米SiO₂含量为4 wt%, 5 wt%, 6 wt%的三种纳米SiO₂/环氧树脂复合材料360 h电晕老化后试样表面的SEM图像. 由表1可以看到, 纳米SiO₂/环氧树脂复合材料电晕表面的腐蚀程度比纯环氧树脂小, 且随着纳米SiO₂含量增加, 复合材料表面的粗糙程度减小, 在相同纳米SiO₂含量时, 复合材料3的表面更平整, 说明复合材料3的耐腐蚀性更好.

表1 三种复合材料电晕后的SEM图像

Table 1. SEM images of three kinds of composites after corona aging.

纳米SiO ₂ 含量	纯环氧树脂	复合材料1	复合材料2	复合材料3
4 wt%				
5 wt%				
6 wt%				

以纳米 SiO₂ 含量为 5 wt% 的复合材料为例, 每种复合材料取三个试样, 测试了试样电晕表面针电极对应区域的粗糙度, 以腐蚀深度的算术平均值 R_a 表示, 测试结果列于表 2 中. 由表 2 可以看出, 经过 170 h 和 360 h 电晕后, 复合材料 1 电晕腐蚀表面的 R_a 最大, 说明材料表面破坏严重; 复合材料 2 电晕腐蚀表面 R_a 值较小, 说明改性后的纳米 SiO₂/环氧树脂复合材料的耐电晕性得到一定的改善; 复合材料 3 电晕腐蚀表面 R_a 最小, 说明耐电晕性最好.

表 2 电晕老化后复合材料表面的腐蚀深度 R_a

Table 2. Erosive depth R_a on the composites surface after corona aging.

试样	R_a	
	170 h 电晕	360 h 电晕
复合材料 1	1	11.734
	2	11.004
	3	9.112
	平均值	10.617
复合材料 2	1	8.677
	2	8.175
	3	7.886
	平均值	8.246
复合材料 3	1	6.879
	2	6.066
	3	5.487
	平均值	6.144

3.3 复合材料中纳米 SiO₂ 分散性的定量表征

图 9(a)—(c) 分别为纳米 SiO₂ 含量为 5 wt% 时, 复合材料 1、复合材料 2、复合材料 3 的 SEM 图像. 将图像划分为如图所示的网格, 由 Image J 软件分析计算出每一格内纳米 SiO₂ 粒子数列于表 3 [20]. 通过森下氏分散指数方法 [25] 对纳米 SiO₂ 在基体中的分散性定量表征.

森下氏分散指数用于表征个体在整体中的分散程度, 应用于个体分散及分布模式研究领域. 森下氏分散指数 I 的数学表达式:

$$I = P \frac{\sum_{i=1}^P n_i(n_i - 1)}{M(M - 1)}, \quad (1)$$

式中, P 为所用图像总个数, M 为所有图像中粒子总数, n_i 为第 i 张图像中粒子个数. 如果 $I < 1$, 表明粒子分布均匀, I 值越接近 1, 表示粒子分散状况越好; 如果 $I > 1$, 表明粒子发生了团聚, I 值越大, 团聚越严重.

根据表 3 中纳米 SiO₂ 粒子数, 由 (1) 式计算出纳米 SiO₂ 含量 5 wt% 时, 复合材料 1 的森下氏指数 $I_1 = 1.0820$ 、复合材料 2 的森下氏指数 $I_2 = 0.9792$ 、复合材料 3 的森下氏指数 $I_3 = 0.9963$. 说明纳米 SiO₂ 含量 5 wt% 时, 复合材料 1 中纳米 SiO₂ 粒子分散性较差, 复合材料 3 中纳米 SiO₂ 粒子分散性较好.

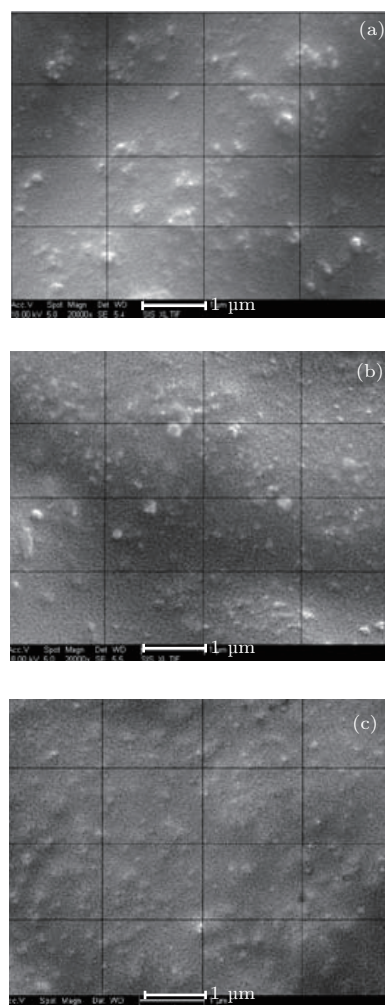


图 9 含量为 5 wt% 时纳米 SiO₂/环氧树脂复合材料 SEM 图像 (a) 复合材料 1; (b) 复合材料 2; (c) 复合材料 3

Fig. 9. SEM images of 5 wt% nano-SiO₂/epoxy composite: (a) Composite 1; (b) composite 2; (c) composite 3.

复合材料 3 是由“气泡法”制备的硅烷偶联剂改性纳米 SiO₂/环氧树脂复合材料, 由于偶联剂与

纳米 SiO₂ 表面的硅羟基作用, 偶联剂分子链两端可以分别与纳米 SiO₂ 表面和有机基体相连. 改性后的纳米 SiO₂ 由含有亲水性的羟基变成含有亲油性的有机官能团, 改善了纳米 SiO₂ 与聚合物的相容性, 阻止了纳米 SiO₂ 粒子的团聚. 与“机械法”采用硬式剪切力分散纳米粒子相比, “气泡法”采用软式气泡力分散纳米粒子 [26], 当气泡由下而上行走, 纳米粒子与基体形成上下环流, 气泡周围纳米粒子与基体受到双向(经向和纬向)拉伸作用, 以气泡膨胀力分散纳米粒子, 如图 10 所示. 因而, “气泡法”制备的改性纳米 SiO₂ 复合环氧树脂的分散性比“机械法”制备的复合环氧树脂好.

表 3 图 9 各网格中纳米 SiO₂ 粒子数
Table 3. Numbers of nano-SiO₂ particles in each grid of Fig. 9.

网格	粒子数		
	复合材料 1	复合材料 2	复合材料 3
1	16	31	39
2	23	27	40
3	36	27	38
4	27	29	30
5	14	27	29
6	15	34	42
7	38	29	42
8	27	31	37
9	14	31	24
10	35	33	33
11	33	32	31
12	11	33	36
13	32	39	30
14	35	31	29
15	29	31	37
16	25	28	29
总数	410	493	546

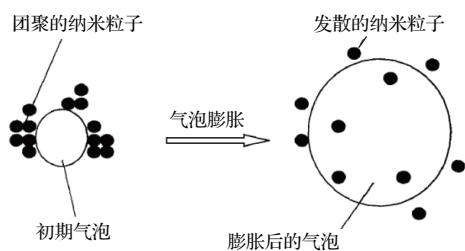


图 10 气泡膨胀力分散颗粒作用机理
Fig. 10. The diagram of bubble expansion force dispersed particles.

3.4 纳米 SiO₂ 分散性与复合材料击穿场强和耐电晕性的关系

由图 6 可知, 纳米 SiO₂ 含量为 5 wt% 时, 复合材料 3 的击穿场强高于其他两种复合材料. 从三种复合材料电晕后的材料表面粗糙度可以看出, 复合材料 3 的耐电晕性好于复合材料 1 和复合材料 2 的耐电晕性. 结合纳米 SiO₂/环氧树脂复合材料分散性定量表征可知, 纳米 SiO₂ 粒子在基体中的分散性越好, 纳米 SiO₂/环氧树脂复合材料的击穿特性和耐电晕性越好.

一方面, 纳米 SiO₂ 可以阻止电晕放电向材料内部发展 [27], 增强材料的耐电晕腐蚀能力, 如图 11 (a) 所示; 同时, 纳米 SiO₂ 也可以阻挡放电发展, 延长放电路径 [22], 如图 11 (b) 所示. 纳米 SiO₂ 粒子在基体中的分散性越好, 阻挡放电发展的作用越好, 有助于提高复合物的耐电强度.

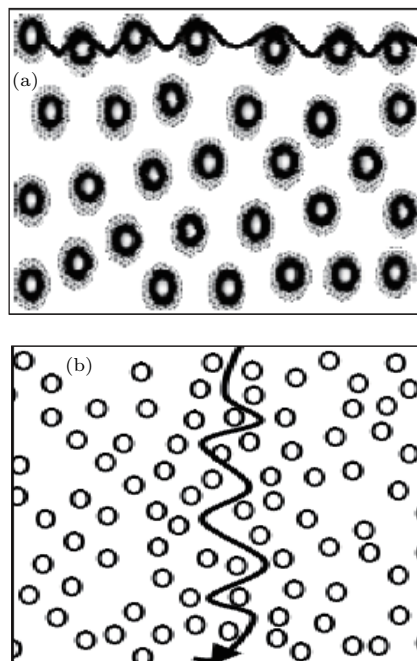


图 11 (a) 材料表面腐蚀和 (b) 内部放电发展路径示意图
Fig. 11. Schematic diagram of (a) the surface degradation and (b) internal discharge progress.

另一方面, 纳米 SiO₂ 粒子分散性越好, 在复合材料中形成的界面越多, 根据 Tanaka 等 [28] 提出的多核模型, 纳米粒子与基体间的界面区域由三层组成: 第一层为键合层, 通过偶联剂使无机物和有机物结合; 第二层为束缚层, 由与第一层和无机粒子表面相互作用的聚合物链组成; 第三层为松散层, 与第二层松散耦合和相互作用, 具有与聚合物基体不同的自由体积和结晶度. 从第一层到第三层, 聚

合物形貌逐步无序, 形成陷阱. 与基体聚合物的化学陷阱和结构陷阱比较, 界面区域内分布有大量的浅陷阱^[29], 使载流子在“入陷”和“脱陷”过程中释放更少的能量, 提高了复合材料的击穿场强和耐电晕放电能力.

4 结 论

1) 用三种不同方法制备纳米 SiO₂/环氧树脂复合材料, 通过定量表征复合材料中纳米 SiO₂ 粒子的分散性发现, “气泡法”制备的改性纳米 SiO₂/环氧树脂复合材料中纳米 SiO₂ 的分散性好于其他两种复合材料(复合材料 1 和 2).

2) 当纳米 SiO₂ 含量为 5 wt% 时, 纳米 SiO₂/环氧树脂复合材料的击穿场强达到最大值, 继续增加纳米 SiO₂ 含量, 复合材料击穿场强下降, 符合逾渗理论.

3) 击穿试验和耐电晕试验结果表明, 纳米 SiO₂ 可以提高环氧树脂复合材料的介电性, 复合材料中纳米粒子的分散性与复合材料的击穿场强和耐电晕性存在对应关系.

参考文献

- [1] Kurimoto M, Okubo H, Kato K, Hanai M, Hoshina Y, Takei M, Hayakawa N 2010 *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.* **17** 662
- [2] Tanaka T 2005 *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.* **12** 914
- [3] Fuse N, Sato H, Ohki Y, Tanaka T 2009 *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.* **16** 524
- [4] Fuse N, Ohki Y, Kozako M, Tanaka T 2008 *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.* **15** 161
- [5] Ru J S, Min D M, Zhang C, Li S T, Xing Z L, Li G C 2016 *Acta Phys. Sin.* **65** 047701 (in Chinese) [茹佳胜, 闵道敏, 张翀, 李盛涛, 邢照亮, 李国倡 2016 物理学报 **65** 047701]
- [6] Green C, Vaughan A 2008 *IEEE Electr. Insul. Mag.* **24** 6
- [7] Montanari G C 2011 *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.* **18** 339
- [8] Zhou L R, Wu G N, Gao B, Chao K J 2009 *Trans. China Electrotech. Soc.* **24** 6 (in Chinese) [周力任, 吴广宁, 高波, 曹开江 2009 电工技术学报 **24** 6]
- [9] Masuda S, Okuzumi S, Kurniant R, Murakami Y, Nagao M, Murata Y, Sekiguchi Y 2007 *IEEE Annual Report Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena Vancouver, Canada, October 14–17, 2007* p290
- [10] Chen G, Zhang C, Stevens G 2007 *IEEE Annual Report Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena Vancouver, Canada, October 14–17, 2007* p275
- [11] Calebrese C, Hui L, Schadler L S, Nelson J K 2011 *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.* **18** 938
- [12] Murakami Y, Nemoto M, Okuzumi S, Masuda S, Nagao M, Hozumi N, Sekiguchi Y, Murata Y 2008 *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.* **15** 33
- [13] Singha S, Thomas M J 2008 *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.* **15** 12
- [14] Li W, Hillborg H, Gedde U W 2015 *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.* **22** 3536
- [15] Iyer G, Gorurl R S, Krivda A 2008 *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.* **19** 1070
- [16] Kim D, Lee J S, Barry C M F, Mead J 2007 *Microsc. Res. Techniq.* **70** 539
- [17] Leggoe J 2005 *Scripta Mater.* **53** 1263
- [18] Burnis D L, Boesl B, Bourne G R, Sawyer W G 2007 *Macromol. Mater. Eng.* **292** 387
- [19] Hui L, Smith R C, Wang X, Nelson J K, Schadler L S 2008 *IEEE Annual Report Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena Quebec, Canada, October 26–29, 2008* p317
- [20] Gao M Z 2014 *M. S. Dissertation* (Harbin: Harbin University of Science and Technology) (in Chinese) [高铭泽 2014 硕士学位论文 (哈尔滨: 哈尔滨理工大学)]
- [21] Wu Q H 2006 *Progress in Condensed Matter Physics* (Shanghai: East China University of Science and Technology Press) p247 (in Chinese) [吴其晔 2006 高分子凝聚态物理及其进展 (上海: 华东理工大学出版社) 第 247 页]
- [22] Preetha P, Thomas M J 2011 *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.* **18** 1526
- [23] Lewis T J 2004 *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.* **11** 739
- [24] Luo Y, Wu G N, Peng J, Zhang Y Q, Xu H H, Wang P 2012 *High Voltage Engineering* **38** 2455 (in Chinese) [罗杨, 吴广宁, 彭佳, 张依强, 徐慧慧, 王鹏 2012 高电压技术 **38** 2455]
- [25] Morisita M 1959 *Measuring of the Dispersion and Analysis of Distribution Patterns* (Kyushu: Kyushu University Press) p215
- [26] Li Y C 2005 *M. S. Dissertation* (Beijing: Beijing University of Chemical Technology) (in Chinese) [李艳臣 2005 硕士学位论文 (北京: 北京化工大学)]
- [27] Preetha P, Thomas M J 2011 *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.* **18** 264
- [28] Tanaka T, Kozako M, Fuse N, Ohki Y 2005 *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.* **12** 669
- [29] Zhang P H 2006 *Ph. D. Dissertation* (Harbin: Harbin University of Science and Technology) (in Chinese) [张沛红 2006 博士学位论文 (哈尔滨: 哈尔滨理工大学)]

Relationship between dielectric properties and nanoparticle dispersion of nano-SiO₂/epoxy composite*

Gao Ming-Ze Zhang Pei-Hong[†]

(State Key Laboratory Cultivation Base of Dielectrics Engineering, College of Electrical and Electronic Engineering, Harbin University of Science and Technology, Harbin 150080, China)

(Received 29 June 2016; revised manuscript received 11 September 2016)

Abstract

Polymer nanocomposites have advantage over traditional materials in electrical properties from the standpoint of dielectrics and electrical insulation. The influences of nanoparticle dispersion in the matrix, which is mainly caused by different preparation methods, on the dielectric properties of composites have been given in the past work. In order to investigate the relationship between the dispersion of nanoparticles in the matrix and the dielectric properties of composites, nano-SiO₂/epoxy composites are prepared by different methods. Nano-SiO₂ is first modified by silane coupling agent to obtain nano-SiO₂ powder and nano-SiO₂ dispersing liquid, then unmodified and modified nano-SiO₂ powder are mixed into epoxy by “mechanical mixing method”, and the modified nano-SiO₂ dispersing liquid is mixed into epoxy by “bubble mixing method” to prepare nano-SiO₂/epoxy composites. The amounts of nano-SiO₂ content in the composites are 2 wt%, 3 wt%, 4 wt%, 5 wt% and 6 wt%, respectively. Breakdown strength and corona-resistance characteristics of the composites are tested. The results show that with the increase of the nano-SiO₂ content, the breakdown strength and corona-resistance of nano-SiO₂/epoxy composites increase. The maximal breakdown strength appears in the composites with 5 wt% nano-SiO₂. This appearance accords with percolation theory. The composites prepared by “bubble mixing method” have better breakdown strengths and corona-resistances than the composites prepared by “mechanical mixing method”. The scanning electron microscope images of the nano-SiO₂/epoxy composites are analyzed by Image J[®] software to obtain the information about the nanoparticle number in the special grid. Morisita’s index is used to characterize the dispersion of nano-SiO₂ in the matrix quantitatively. It is concluded that the composites prepared by “bubble mixing method” have better dispersion than those prepared by “mechanical mixing method”. Compared with the unmodified nano-SiO₂, modified one has good dispersion in the composite because of the improved compatibility between the nanoparticles and the matrix. Based on the role that nano-SiO₂ particles block discharge from developing in the composite, the better dispersion means that there are more nanoparticles and more barriers on the discharge path. Meanwhile, the better dispersion also means that more interface areas form between nano-SiO₂ and matrix. The shallower traps supplied by the interface area will contribute less energy when current carriers jump into and out off the traps. So the better the dispersion of nano-SiO₂ in the matrix, the superior the breakdown strength and corona-resistance of the composites are.

Keywords: nano-SiO₂/epoxy composite, dispersion, quantitative characterization, dielectric properties

PACS: 78.67.Sc, 72.20.Ht, 87.55.Gh

DOI: [10.7498/aps.65.247802](https://doi.org/10.7498/aps.65.247802)

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 51277044).

† Corresponding author. E-mail: zph@hrbust.edu.cn