高 分 子 学 报
ACTA POLYMERICA SINICA

研究论文
Research Article

DOI: 10.11777/j.issn1000-3304.2026.26169
CSTR: 32057.14.GFZXB.2026.7708

植物绝缘油电容器用硅橡胶交联改性提升绝缘性能研究

王婷延* 黄青丹 陈于晴 李逸达 宋浩永

(广东电网有限责任公司广州供电局 广州 510410)

摘 要 油浸式电容器是电力系统稳定运行的核心装备，而硅橡胶(SiR)是保证电容器可靠运行的重要密封材料，需同时具备优良的耐植物基绝缘油性、绝缘性能和机械性能. 本研究采用具有散射电子功能的2-苯基丙烯腈(α-PAN)对SiR进行交联改性，研究了改性剂添加比例对SiR在植物基绝缘油中耐油性的影响；进一步分析了温度条件和改性剂含量对复合介质交联密度和绝缘性能的作用规律，并结合分子动力学仿真，从微观结构层面阐明了α-PAN对SiR的性能提升机理. 结果表明，改性SiR在植物基绝缘油中的耐油性得到明显提升，相较于纯SiR，0.7 wt%的α-PAN/SiR的静态接触角提升了4.66%；其交流击穿强度随改性比例的增加先升后降，在0.5 wt%时达到最大值，为72.2 kV/mm，且复合介质击穿性能随温度升高而下降；机械性能也随着改性比例增加而提高，但浸油后略有下降. 理论计算和陷阱表征表明，α-PAN的引入增加了材料内部的深陷阱分布，极性基团发挥了散射电子的功能；同时交联密度提升减小了自由体积，从而增强了材料的耐电性能.

关键词 油浸式电容器；密封材料；硅橡胶；交联改性；绝缘性能

Study on Crosslinking Modification of Silicone Rubber to Enhance the Insulation Performance of Vegetable Oil-impregnated Capacitors

Ting-yan Wang*, Qing-dan Huang, Yu-qing Chen, Yi-da Li, Hao-yong Song

(*Guangzhou Power Supply Bureau, Guangdong Power Grid Co., Ltd., CSG, Guangdong 510410*)

Abstract Oil-immersed capacitors are core equipment underpinning the stable operation of power systems, and silicone rubber (SiR) serves as a critical sealing material to ensure the reliable service of capacitors, which requires the simultaneous integration of excellent vegetable-based insulating oil resistance, insulation performance, and mechanical properties. In this study, 2-phenylacrylonitrile (α-PAN) with electron-scattering functionality was employed to crosslink and modify SiR. The effect of modifier addition ratio on the oil resistance of SiR in vegetable-based insulating oil was investigated. Further, the regulatory laws governing the influence of temperature conditions and modifier mass fraction on the crosslinking density and insulation performance of the composite dielectric were analyzed. Combined with molecular dynamics simulations, the mechanism by which α-PAN enhanced the performance of SiR was elucidated from the perspective of microstructure. Results indicated that the oil resistance of modified SiR in vegetable-based insulating oil was significantly improved; compared with pure SiR, the static contact angle of 0.7 wt% α-PAN/SiR increased by 4.66%. The AC breakdown strength first increased and then decreased with the increase of modification ratio, reaching a maximum value of 72.2 kV/mm at 0.5 wt%, and the breakdown performance of the composite dielectric decreased with the increase of temperature. Mechanical properties also improved with the increase of modification ratio, but slightly decreased after oil immersion. Theoretical calculations and trap characterization revealed that the introduction of α-PAN increased the distribution of deep traps inside the material, and the polar groups exerted the function of scattering electrons. Meanwhile, the increased crosslinking density reduced the free volume, thereby enhancing the electrical resistance

Received 2026-06-23, Accepted 2026-07-30, Published online .

* Corresponding author, E-mail: 2897612589@qq.com

performance of the material.

Keywords Oil-immersed capacitor; Sealing material; Silicone rubber; Crosslinking modification; Insulating properties

引用：王婷延, 黄青丹, 陈于晴, 李逸达, 宋浩永. 植物绝缘油电容器用硅橡胶交联改性提升绝缘性能研究. 高分子学报, doi: 10.11777/j.issn1000-3304.2026.26169.

Citation: Wang, T. Y.; Huang, Q. D.; Chen, Y. Q.; Li, Y. D.; Song, H. Y. Study on crosslinking modification of silicone rubber to enhance the insulation performance of vegetable oil-impregnated capacitors. *Acta Polymerica Sinica* (in Chinese), doi: 10.11777/j.issn1000-3304.2026.26169.

当今社会电力系统迅猛发展，电容器作为电力系统的重要组成部分，在电力系统中担负着无功补偿和功率因数校正的关键作用，其可靠性对于整个电力系统能否安全稳定地运行至关重要[1~4]. 油浸式电容器是电容器中发展历史悠久，应用场景丰富的一种重要的电容器类型，在高电压、长距离、大容量的应用领域，油浸式电容器占据了绝对的主导地位[5,6]. 由于油浸式电容器在运行过程中面临着复杂的运行工况，这就对电容器的可靠性提出了很高的要求.

在油浸式电容器面临的多种故障类型中，渗漏油故障是一种引发其他故障的主要诱因. 电容器在工作过程中，一旦密封性发生故障，就会使得绝缘油液面下降，并使外界水汽进入电容器内部，进而引发电容器内部元件击穿放电，最终导致电容器失效甚至爆炸，同时，氧气的进入会加速内部绝缘油的热氧老化，大幅削减电容器的使用寿命，这都严重危害了电力系统的可靠性[7~9]. 渗漏油故障往往发生于油箱焊接处以及密封绝缘处，其中，后者作为电容器与外界连接的关键部件，对电容器运行的可靠性发挥着重要作用. 考虑到电容器的重要性和预防渗漏油故障的关键性，密封绝缘材料需要满足多种性能要求. 绝缘性能要求是密封绝缘需要满足的最基本和最核心的性能要求. 油浸式电容器常常工作在高压高场工况下，密封绝缘处作为电容器与外界连接的部件，成为一个多重介质集合的位置，包括金属外壳、绝缘油、外界空气、密封绝缘本身材料等，这使得电场在该处的畸变变得更加严重，极易发生放电现象. 保证密封绝缘处的高绝缘性能，能很好的抑制电容器内部的初始放电，进而提升整个电容器的运行可靠性. 其次，密封绝缘材料还需要保证良好的机械性能，这是因为电容器在运行过程中会发生振动，向其传递很大的机械应力；此外，运行过程中，油箱内的压力变化也会对密封绝缘产生一定的机械压力，因此，要保证油箱的密封性，密封绝缘材料必须具有良好的机械性能[10,11]. 除此以外，耐热老化性能和耐油性也是密封绝缘需要考虑的重要性能之一. 油浸式电容器在运行过程中会发热，而伴随着储能介质的老化，介电损耗常数不断增加，这种产热现象会不断加剧[12~14]. 不断产热所带来的高温会对密封绝缘材料本身的性能造成很大影响，而高温绝缘油的长期浸泡也会使密封绝缘材料发生溶胀和性能劣化，因此，密封绝缘材料需要保证在长期高温和长期绝缘油浸泡条件下依旧保持良好的绝缘与机械性能，从而保证电容器长期运行的稳定[15~18].

硅橡胶(SiR)材料因为其出色的弹性、憎水性、绝缘性能，被广泛应用于油浸式电容器密封绝缘的制作中[19,20]. 然而，随着电网电压等级的不断提高，再加上电容器油逐渐由传统矿物油向天然酯绝缘油转变，这些都对硅橡胶的各项性能提出了更高的要求. 为此，本研究提出通过改性硅橡胶提升油浸式电容器密封绝缘材料耐油性，利用具有散射电子功能的2-苯基丙烯腈(α-PAN)对硅橡胶材料进行交联改性，测试了改性后材料在不同温度下的击穿性能，机械性能以及与天然酯绝缘油的静态接触角，并测试了在浸油一段时间后硅橡胶材料的各项性能变化以及长期浸油后的材料形貌变化，分析了交联改性和绝缘油浸泡对材料的性能改善机理，并结合分子动力学仿真与材料陷阱表征，探究交联改性后材料微观层面结构变化与宏观性能改善间的联系，为开发更高电压等级、更高可靠性的油浸式电容器提供了参考.

1 实验部分

1.1 样品制备

本研究中用作基体材料的双组分SiR来自瓦克化学(中国)有限公司. SiR由2个组分组成：组分A主要由乙烯基硅油和铂催化剂组成，组分B主要由乙烯基硅油和含氢硅油组成. 组分A的型号为

POWERSIL 745-LG-7046-A-CN，而组分B的型号为POWERSIL 745-LG-7046-B-CN；改性剂为2-苯基丙烯腈(α-PAN)，纯度97%，购于美轲(广州)新材料股份有限公司. α-PAN的化学结构式如图1(a)所示.

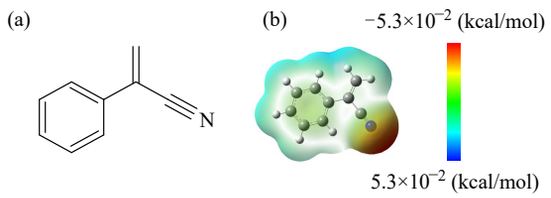


Fig. 1 (a) Chemical structural formula of α-PAN; (b) ESP distribution of α-PAN.

对于改性剂α-PAN，图1(b)中计算了其静电势分布. 从静电势分布图中可以看到，分子的负静电势集中在氰基，而正静电势分布相对分散. 当外界电子进入材料内部，具有强电负性的氰基能很好的改变电子运动的方向，对电子产生散射作用，抑制高能电子对硅橡胶主链的冲击，从而提升复合介质的耐电性. 极性基团的存在还可以很好的捕获空穴，形成较深的空穴陷阱，进一步限制了载流子的移动，因此具有较好的改性潜力.

试样制备：将等体积的液体硅橡胶的A组分和B组分分别加入到高速分散机中，并将所需的α-PAN分为等质量的2份，分别加入到A、B组分中，各搅拌1 h，转速设置为2.4 r/s，随后将2种组分混合并继续以2.4 r/s的转速搅拌1 h；将搅拌后的混合物置于真空条件下充分搅拌2 h，转速设置为2.4 r/s，以去除其中的气泡；将真空搅拌后的混合物涂敷在模具中，在150 ℃、15 MPa条件下一次硫化15 min，随后在高温鼓风烘箱中在200 ℃条件下二次硫化4 h，得到交联改性硅橡胶样品. 制备的样品α-PAN掺杂比例分别为：0 wt%、0.2 wt%、0.5 wt%、0.7 wt%，厚度为0.175 mm.

浸油样品处理：将制得的不同组分的样品分别置于天然酯绝缘油中浸泡24 h，为模拟真实工作条件，浸泡过程中进行避光处理.

1.2 实验方法

1.2.1 红外光谱测试

采用深圳市瑞盛科技有限公司型号为Nicolet 6700的傅里叶变换红外光谱仪对样品化学成分进行傅里叶变换红外光谱(Fourier Transform infrared，FTIR)表征，测试波数范围为750~4000 cm^{-1}，最小分辨率为2 cm^{-1}.

1.2.2 核磁共振测试

核磁共振测试(nuclear magnetic resonance，NMR)基于原子核在强磁场中对射频辐射的吸收产生共振信号，通过分析化学位移等信息确定有机化合物的分子结构. 对改性前后样品进行^{1}H谱固体核磁测试，共振频率为400 MHz.

1.2.3 XRD测试

XRD测试(X-ray diffraction，XRD)基于X射线与晶体材料中电子的相互作用产生衍射，通过分析衍射峰确定材料的微观结构和晶相组成. 测试中实验使用铜靶，实验参数设置为2θ=10°~90°，步长0.1°.

1.2.4 溶胀实验

用平衡溶胀法测试样品的交联密度，将各组分样品裁成10 mm × 10 mm × 2 mm的样片，在甲苯溶液中浸泡4天，待样品达到溶胀平衡后，取出样片擦净表面溶剂后测量质量，根据浸泡前后的质量计算样品的交联密度.

1.2.5 长期耐油性能测试

考虑到电容器的实际运行温度，因此将试样在105 ℃条件下热油老化168 h，观察试样在热油老化前后的质量与体积变化[21].

1.2.6 击穿性能测试

交流击穿强度采用实验室搭建的击穿测试设备进行测量. 测量电极由2个金属圆柱体组成. 其中高压电极的直径为25 mm，高为25 mm；接地电极为直径75 mm，高为15 mm. 测量不同温度(30、50和70 ℃)的击穿.

测试前用无水乙醇清洁样品表面，以保证表面清洁无杂质. 测试不同温度的交流击穿性能时，将样品置于油浴锅放置10 min后再进行击穿测试，以使样品温度充分均匀. 测试时以0.5 kV/s的速率升高电压，直至样品击穿，记录此时的电压为击穿电压.

每种组分的试样进行10次破坏性击穿实验，并采用威布尔统计分布进行数据处理. 威布尔累积分布函数公式如(1)所示：

$$P(E)=1-\exp\left[\left(-\frac{E}{E_b}\right)^{\alpha}\right] \tag{1}$$

其中，$P(E)$是累积失效的概率；E是击穿强度(kV/mm)；α为形状参数，反映了击穿电压的分散程度. α越大，说明材料的击穿强度分布越稳定，分布范围越小；E_b是$P(E)$=63.28%时的击穿强度，可以作为判断复合介质击穿大小的标准.

1.2.7 静态接触角测量

静态接触角采用上海中晨数字技术设备有限公司，型号为JC2000C1的接触角测量仪进行测量，每次测量时的油滴体积为2 μL，油滴接触样品表面后待稳定后再进行测量.

1.2.8 机械性能测试

样品的拉伸强度和断裂伸长率的测量采用东莞市东日仪器有限公司，型号为DR-507A的拉力试验机. 根据GB/T528—2009/ISO37:2005标准选用3形哑铃状试样进行测试，选取试样时选择表面光滑平整无缺陷的部分进行裁剪，测试拉伸速度为500 mm/min. 每个组分进行4次重复实验取平均值以减小实验误差.

根据国标GB/T 7759.1—2015对样品进行压缩永久变形率测试，将制备的纯样品和0.5 wt% α-PAN/SiR裁剪成直径13 mm，厚度2 mm的圆形样片，将3枚样片叠合测试以满足厚度要求. 在30和70 ℃温度条件下，向样品施加25%的压缩高度，持续72 h，待样品稳定后测量其压缩永久变形率.

1.2.9 TSDC测试

对制备的纯样品和0.5 wt% α-PAN/SiR进行热刺激退极化电流测试(thermally stimulated depolarization current，TSDC)，将样品在47 ℃温度和10 kV/mm直流电场条件下极化25 min，随后将温度降至−40 ℃，移除电场，以5 ℃/min的速率升温至120 ℃，记录过程中的电流变化[22].

2 结果与讨论

2.1 红外光谱与核磁测试结果

改性前后和浸油前后的红外光谱测试结果如图2(b)~2(d)所示. 根据α-PAN的红外光谱可以发现其关键特征峰为位于2240 cm^{-1}的氰基(－C≡N)，位于1640 cm^{-1}的碳碳双键(－C＝C－). 图2(d)显示改性后的复合介质在2240 cm^{-1}处没有出现新的吸收峰，表明α-PAN中引入的氰基已经与硅橡胶主链充分反应. 图2(c)显示复合介质在1640 cm^{-1}处的吸收峰随改性比例的增加几乎没有变化，表明α-PAN引入的－C＝C－已经与硅橡胶主链充分反应，此时的吸收峰来源于SiR基体中未反应的－C＝C－. 图2(d)中还显示出2160 cm^{-1}处对应的硅氢键(Si－H)的吸收峰位置发生了移动，这是因为氰基反应后的碳氮双键依旧是一个强极性基团，其在复合介质中均匀分布使得附近的Si－H键的电子云分布发生改变，导致Si－H键吸收峰发生红移. 这些吸收峰的变化表明掺入的α-PAN已经与SiR主链发生交联反应，表明交联改性是可行的. 图2(c)中显示浸油后样品在1750 cm^{-1}处出现了新的吸收峰，这表明浸油后天然酯绝缘油分子进入了材料中，绝缘油分子中存在大量的酯基，其中的碳氧双键(C＝O)使得复合介质中出现了对应的吸收峰.

图3(a)和3(b)中显示了改性前后样品的固体核磁测试结果. 其中，图3(a)中位于δ=0附近的共振吸收峰对应基体中的－CH_3与－CH_2－，其具有最高的吸收强度；而位于δ=6.0附近的吸收峰对应的是基体中未完全反应的－CH＝CH_2. 而图3(b)中出现了新的位于δ=7.2和8.5的吸收峰，其分别对应苯环与亚胺基. 同时观察到－CH＝CH_2的吸收峰有所衰减，证明其参与了额外的交联反应.

根据红外光谱与核磁测试结果，可以推测α-PAN与含氢硅油发生了如图2(a)所示的加成反应. 通过该反应，α-PAN作为助交联剂在硅橡胶硅氧主链上产生了新的交联位点.

2.2 交联结构表征

各组分样品的XRD测试结果如图3(a)所示，从图中可以发现样品存在2个显著的特征峰，一个是位于13°的尖锐特征峰，一个是位于21°左右的宽化弥散峰. 尖锐特征峰来源于硅橡胶基体的SiO_2填料，宽峰则是硅橡胶本身的非晶体峰. 观察宽峰峰位随着改性比例的增大而不断右移，根据布拉格方程，分子链间距随着峰位的右移而不断减小. 这表示随着改性比例的增大，分子链的间距不断减小. 图3(b)中显示了溶胀实验测得的不同组分样品的交联密度，可以发现随着α-PAN掺入比例的增加，材料的交联密度逐渐增大，当掺杂量为0.5 wt%时，交联密度相较于纯SiR提高了21.1%，而掺杂量为0.7 wt%时，交联密度提高了31.9%. 结合XRD和溶胀实验的结果表明α-PAN对SiR具有良好的改性效果，其提供的额外交联位点能有效增加材料的交联密度.

考虑材料长期工作在绝缘油中，绝缘油对SiR溶胀作用是影响其各项性能的主要因素之一. 图3(c)显示了材料长期热油老化后的物理性能变化，结果显示，经热油老化后，材料的质量和体积都有所增大，这证明溶胀现象的发生，而质量和体积的变化大小可以反应材料的耐油性能. 随掺杂比例的增加，交联改性后的样品交联密度增大，分子链间距变小，同时α-PAN的苯环提供了大的空间位阻，有效防止了油分子的渗入，因此具有更强的耐油性能.

2.3 击穿性能测试结果

图4(a)~4(c)中显示的分别是在30、50和70 ℃下测得的不同组分的未浸油样品的交流击穿强度的Weibull分布图. 测试结果表明，α-PAN交联改性能有效地提高硅橡胶在多个温度场下的交流击穿强度. 随着改性比例的增大，各个温度场测得的交流击穿强度均呈现出先增后减的趋势，改性比例为0.5 wt%时，复合介质在多个温度场下获得最大的击穿场强，30 ℃下为72.16 kV/mm，50 ℃下为70.17 kV/mm，70 ℃下为68.02 kV/mm，相较于未改性介质，分别提升了8.22%、11.27%、8.55%. 这是因为随着改性剂添加比例的增加，α-PAN与硅橡胶的交联反应变得更加剧烈，从而促进了复合介质交联度的增加，交联度的适度增加可以提高材料的

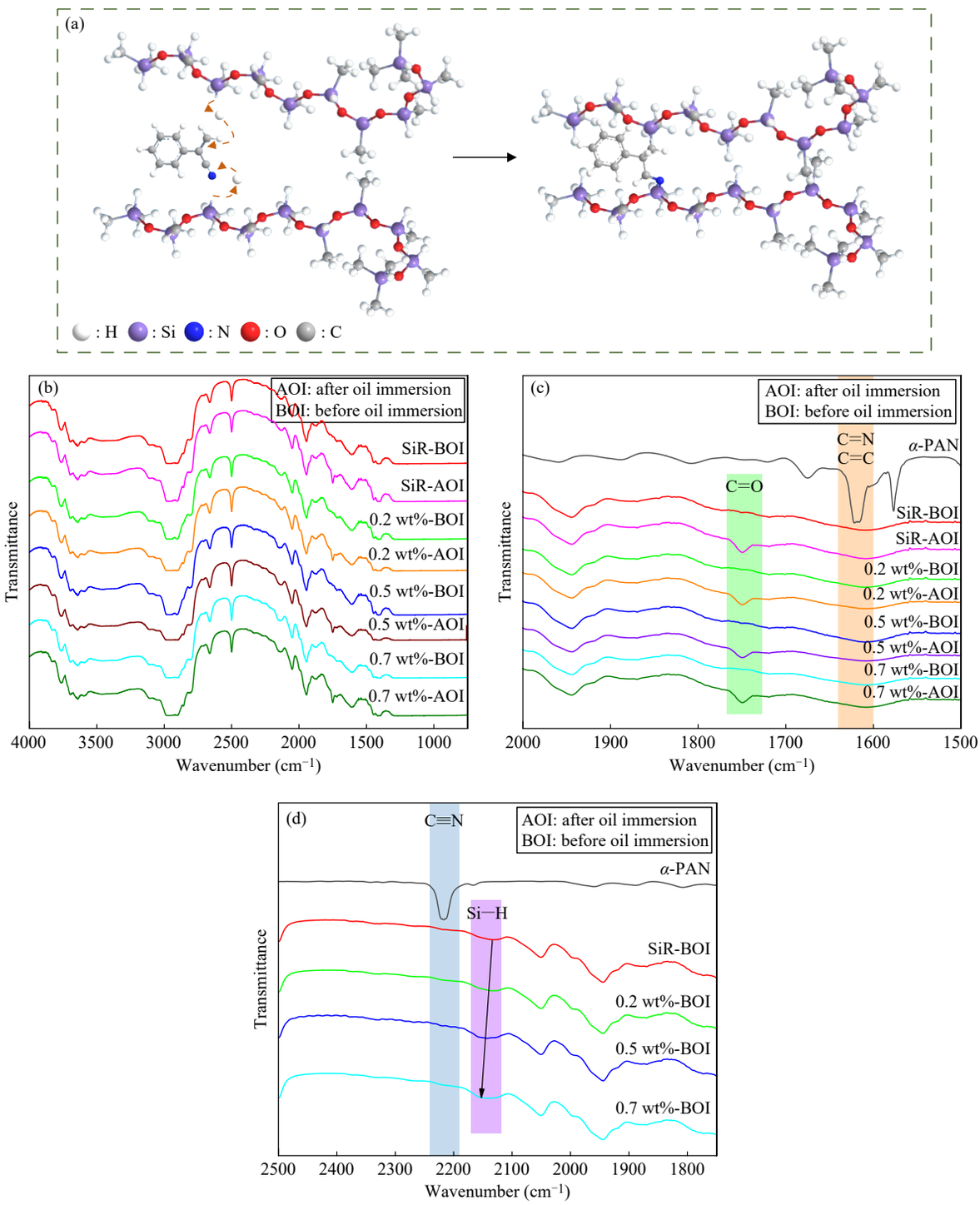


Fig. 2 (a) Reaction mechanism; (b) FTIR spectra of different samples; (c) FTIR spectra in the range of 1500−2000 cm^{-1}; (d) FTIR spectra in the range of 1750−2500 cm^{-1}.

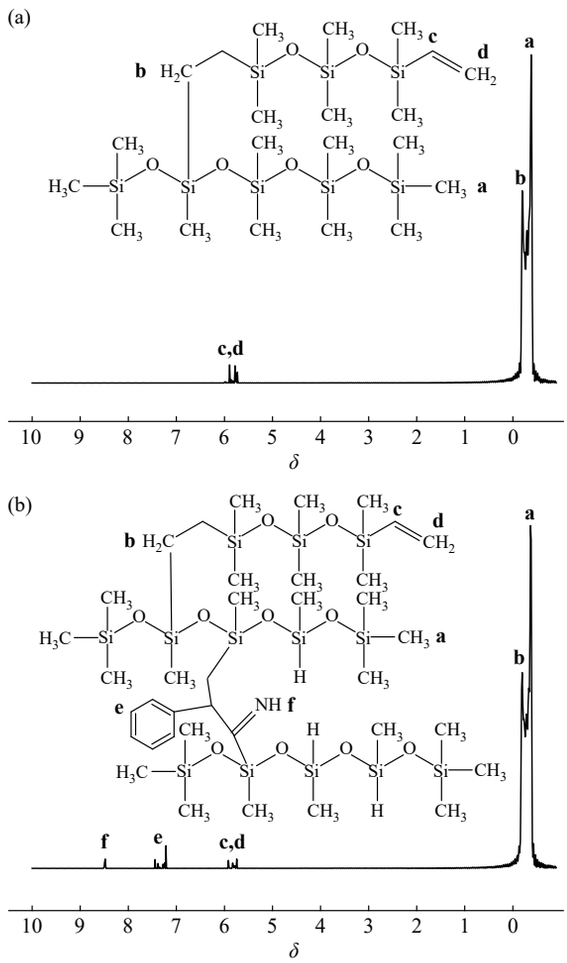


Fig. 3 ^{1}H-NMR spectra of (a) SiR and (b) *α*-PAN/SiR.

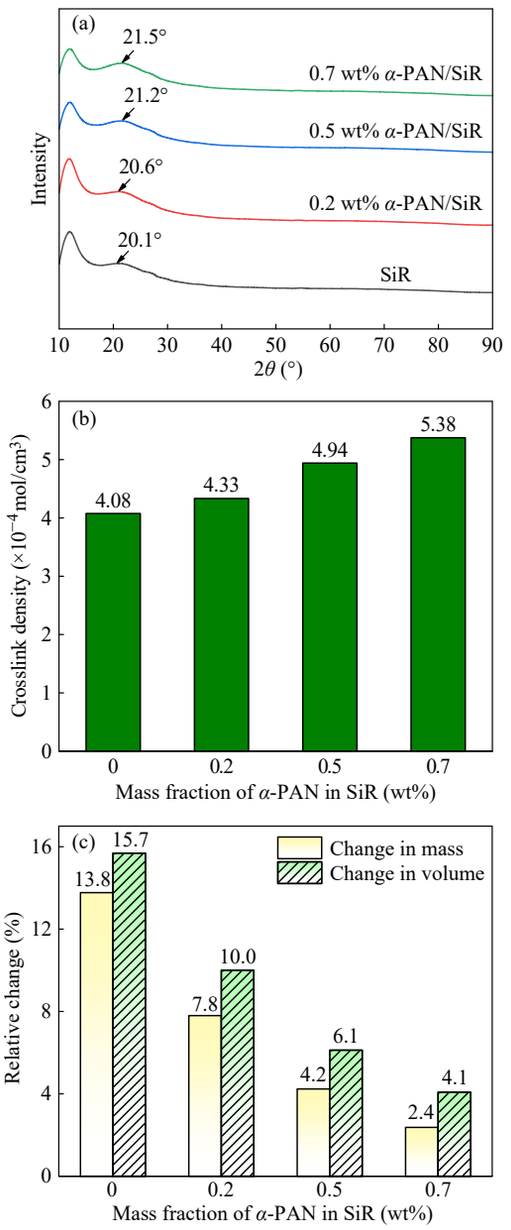


Fig. 4 (a) XRD patterns, (b) crosslink densities, (c) variations in mass and volume for component samples following long-term oil immersion.

击穿性能，但过多交联剂的加入，将使得材料发生分子链大规模团聚的现象，这种团聚会使得复合介质内部的电场发生畸变，降低介质的绝缘性能，这是复合介质在更高掺杂比例下击穿性能发生下降的主要原因. 同时还可以观察到，随着温度的升高，不同改性比例的复合介质的击穿强度均有所下降，表明温度升高会显著劣化改性硅橡胶材料的击穿性能. 这主要是因为温度升高后促进了分子的热运动，一方面聚合物长链的运动能力增强，能克服原本分子链之间的缠结，致使材料内部的自由体积变大，为电子加速提供了更长的自由行程；另一方面高温本身就增强了电子的运动能力，增大了高能电子冲击分子链从而引发碰撞电离的概率. 因此，温度升高使得复合介质的击穿性能下降.

图4(d)~4(f)中显示的分别是在30、50和70 ℃下测得的不同组分的浸油后样品的交流击穿强度的Weibull分布图. 不同改性比例的复合介质在浸泡天然酯绝缘油后，各组分样品的交流击穿强度依旧保持随掺杂比例先增后减、随温度上升持续下降的趋势. 图5中显示的是不同组分、不同温度下测得的样品的击穿强度对比. 从图中可以发现，与浸油前的样品相比，浸油后样品击穿强度有所上升. 这是因为复合介质在短暂浸油后，绝缘油分子有部分渗入到复合介质分子链内部，这些小分子能够对材料内部的缺陷形成一定的修补作用，这种效应降低了电场的畸变；同时，由于绝缘油分子中存在大量的酯基，这种强极性基团在材料中引入了更多的深陷阱，对自由移动的电子形成了更强的捕获作用，因此使得复合介质的击穿性能得到提高. 击穿强度的测试结果表明，*α*-PAN交联改性SiR能很好的提升

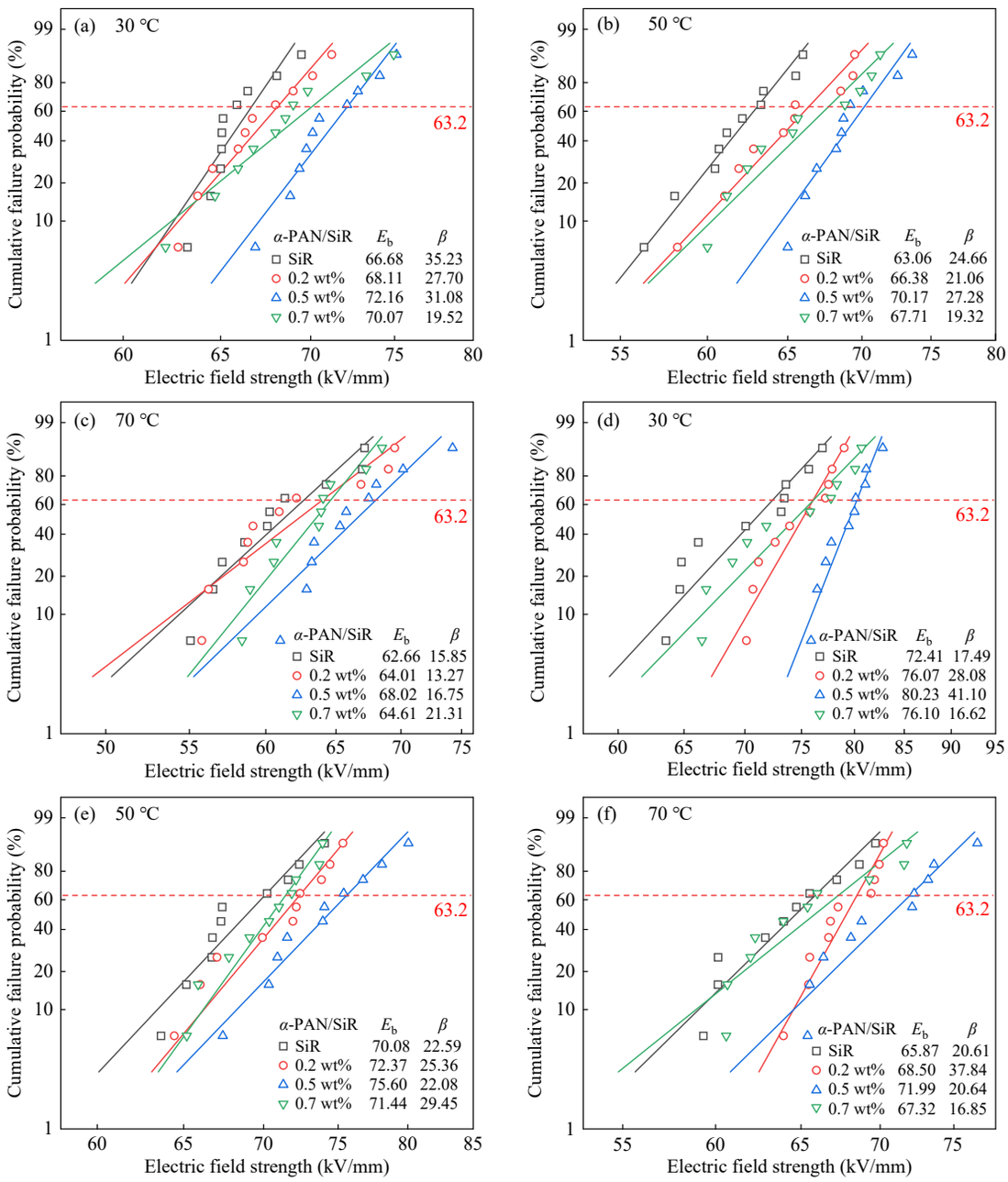


Fig. 5 Weibull distributions of AC breakdown strength for pristine and oil-immersed SiR samples at 30, 50, and 70 ℃: (a–c) pristine; (d–f) after oil immersion.

SiR的交流击穿性能，且在多个温度场下均能保持相较于纯SiR的更好的击穿性能.

2.4 静态接触角测量结果

图7(a)~7(d)显示了浸油前各组分样品对天然酯绝缘油的静态接触角测量结果. 结果表明，随着改性比例的增加，复合介质对天然酯绝缘油的静态接触角变大，在掺杂量为0.7 wt%时，复合介质的接触角最大，达到62.17°，相较于纯SiR提升5.42%，而在掺杂量为0.5 wt%时，接触角达到61.72°，相比纯SiR提升4.66%. 这表明随着改性比例的增大，绝缘油分子侵入介质变得更加困难. 这是因为复合介质的交联度不断增加，使分子链的排布变得更加致密，这种分子链结构对外来的绝缘油小分子形成很好的阻隔作用；同时，改性剂中大体积的苯环提供了很大的空间位阻，这对绝缘油小分子也能起到一定的阻隔作用. 因此，复合介质随着改性比例的增加呈现更好的耐油性. 图7(e)~7(h)中显示的是浸油后各组分样品对天然酯绝缘油的静态接触角测量结果. 结果表明，在浸油后，样品对天然酯绝缘油的静态接触角变小，说明样品的耐油性变差. 这是因为尽管交联结构对绝缘油小分子有一定的阻隔作用，在浸油后仍会有部分油分子进入复合介

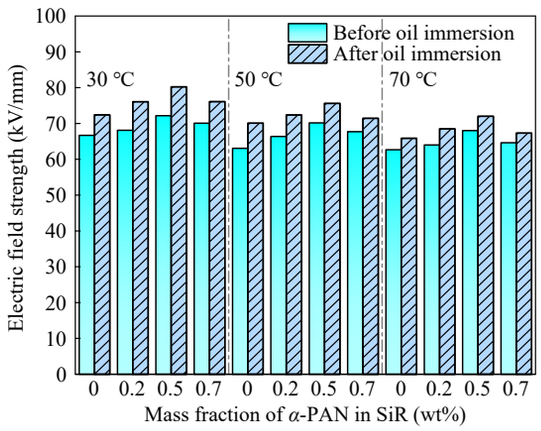


Fig. 6 Breakdown strength as a function of temperature for various sample compositions.

质内部，这些分子吸附在材料表面，使得复合介质表面的极性和表面能变得与油更加接近，匹配的表面能降低了二者的接触角. 同时，这些油分子对表面的修补作用使材料表面变得更加光滑，同样有助于降低复合介质对天然酯绝缘油的接触角. 因此，在浸油后，复合介质的耐油性逐渐变差. 尽管如此，交联改性SiR相较于纯SiR仍然表现出更好的耐油性.

2.5 机械性能测试结果

图8和9分别显示了不同组分样品在浸油前后拉伸强度和断裂伸长率平均值变化以及相应的应力-应变曲线. 其中，平均值是从4组数据中选取3组方差较小的数据后取平均值所得. 从浸油前样品的测试结果图7(a)表明，随着改性比例的增加，复合介质的拉伸强度会逐渐上升，而断裂伸长率会下降，在掺杂比例为0.7 wt%时，复合介质的拉伸强度最大为9.09 MPa，相较于纯SiR提升6.69%，断裂伸长率最低，由纯SiR的782%下降到710%，下降比例为9.21%；而对于0.5 wt%，拉伸强度提升3.76%，断裂伸长率下降8.06%. 这是因为复合介质的交联度增加可以使得部分分子链之间的作用力由原来较小的范德华力变为更难断裂的化学键；同时，交联度的增加也使得分子链之间的距离变得更小，增大了链间的作用力，在这些效应的共同作用下，复合介质的拉伸强度得到提高. 但交联度的增加也会使得交联位点之间的平均链段长度变短，限制了分子链的自由移动，因此使得断裂伸长率有所下降. 而图8(b)的结果表明，短暂浸油后，复合介质的拉伸强度有所下降，断裂伸长率有所上升. 这是因为绝缘油分子进入材料内部后，使得材料的分子链变得舒展，这会使分子链间的距离变大，降低了分子链间的作用力，有利于分子链的自由移动，从而使得复合介质的拉伸强度下降，断裂伸长率上升.

图10显示了改性前后样品在不同温度条件下的压缩永久变形率. 从结果中可以发现，在30 ℃时，纯样品和改性样品的压缩永久变形率相差不大，改性样品的压缩永久变形率略高于纯样品；而在70 ℃时，纯样品的压缩永久变形率急剧上升，相较下改性样品的性能变化较小. 这种性能的变化也归结于改性后交联密度的提高与分子链运动受限增加，在压力下分子链难以进行滑移重排，减少了不可逆形变的发生.

2.6 微观结构仿真与陷阱表征

α-PAN相较于传统硅橡胶交联剂乙烯基封端的聚二甲基硅氧烷，其产物的硅氧主链间的间距更小；同时，改性后交联位点的增加也能提高硅橡胶的交联度，使硅氧链的排布更加紧密，从而减小材料内部的自由体积，提升材料性能. 图11(a)和11(b)中利用仿真软件模拟了正常硅橡胶交联和α-PAN交

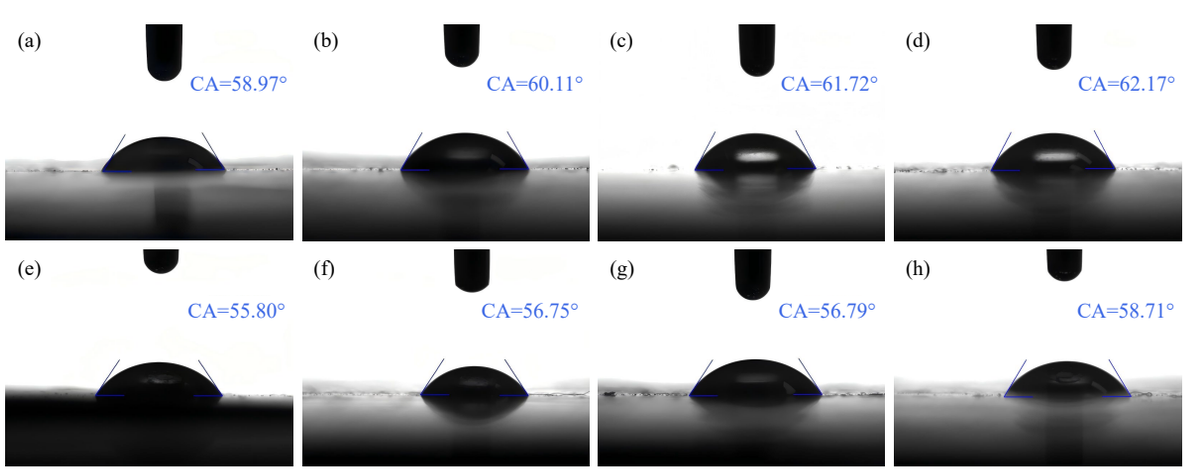


Fig. 7 Contact angles of neat SiR and α-PAN/SiR composites with various α-PAN contents (0.2 wt%, 0.5 wt% and 0.7 wt%) before and after oil immersion: (a−d) pristine samples, (e−h) oil-immersed samples.

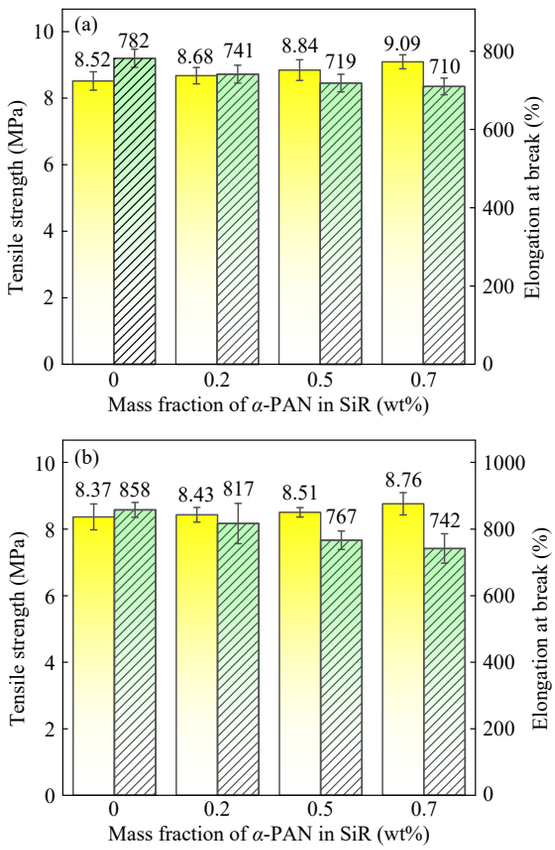


Fig. 8 Tensile strength and elongation at break for pristine (a) and oil-immersed (b) samples with varied α-PAN mass fractions.

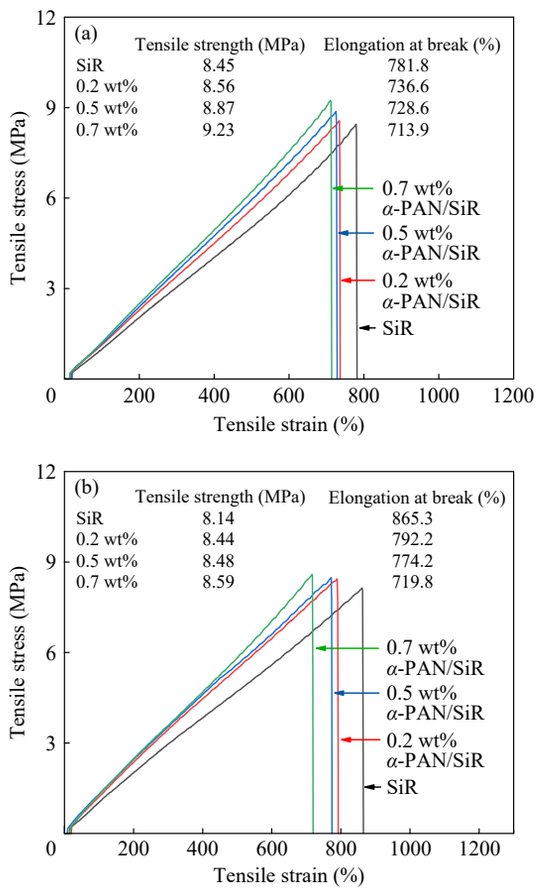


Fig. 9 Stress-strain curves for pristine (a) and oil-immersed (b) samples with varied α-PAN mass fractions.

联改性后材料的自由体积，证明助交联后材料的自由体积下降，这有助于减少电子的自由行程，提升材料的绝缘性能；同时致密的分子链排布也能很好的阻挡油脂分子的侵入，提升了复合介质的耐油性，与前文的测试结果相符. 为分析α-PAN接入到硅橡胶硅氧链后对分子结构的影响，图11(c)和11(d)显示了仿真分析的纯SiR分子链和改性SiR分子链的静电势分布与统计图. 对于纯SiR的分子链，可以发现负静电势主要集中在硅氧链中的氧原子附近，而对于改性后的α-PAN/SiR分子链，可以看到除了硅氧主链的氧原子附近，碳氮双键附近也出现了负静电势集中区域. 这与前面对于改性单体的静电势分析是相符的，证明氰基在与硅橡胶主链发生加成反应后，形成的碳氮双键依然是一个具有强电负性的基团，依然具有与氰基相似的散射电子、形成空穴陷阱的作用. 而观察分子链的静电势统计分布图可以看到，改性后的分子链的正静电势面积和负静电势面积均增大，正静电势面积的来源是苯环，而负静电势面积的来源则是碳氮双键，这种增大的正负静电势面积证明了分子链整体的极性得到了增强，同时有利于材料内部的陷阱密度的增大.

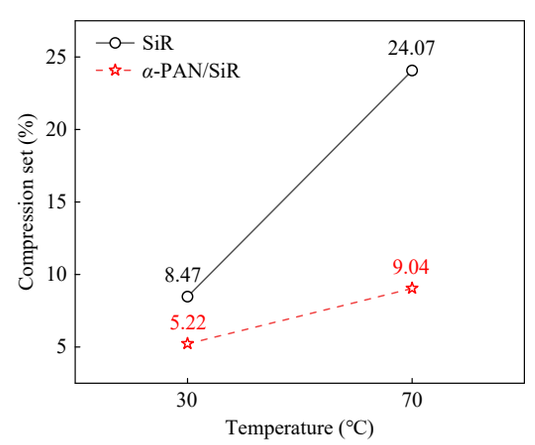


Fig. 10 Compression set of neat SiR and α-PAN/SiR samples at various temperatures.

为验证材料内部陷阱分布情况，对2种分子链进行能级计算，并分析对应的态密度分布，结果显示在图11(e)和11(f)中. 观察到在纯SiR的禁带区域存在一个单独的局域态，这个局域态相较于其他局域态相对独立，且远离其他聚集的局域态，可以认为这一能级表示陷阱能级[23]. 纯SiR中这一陷阱能级靠近费米能级，且位于费米能级与导带底部之间，

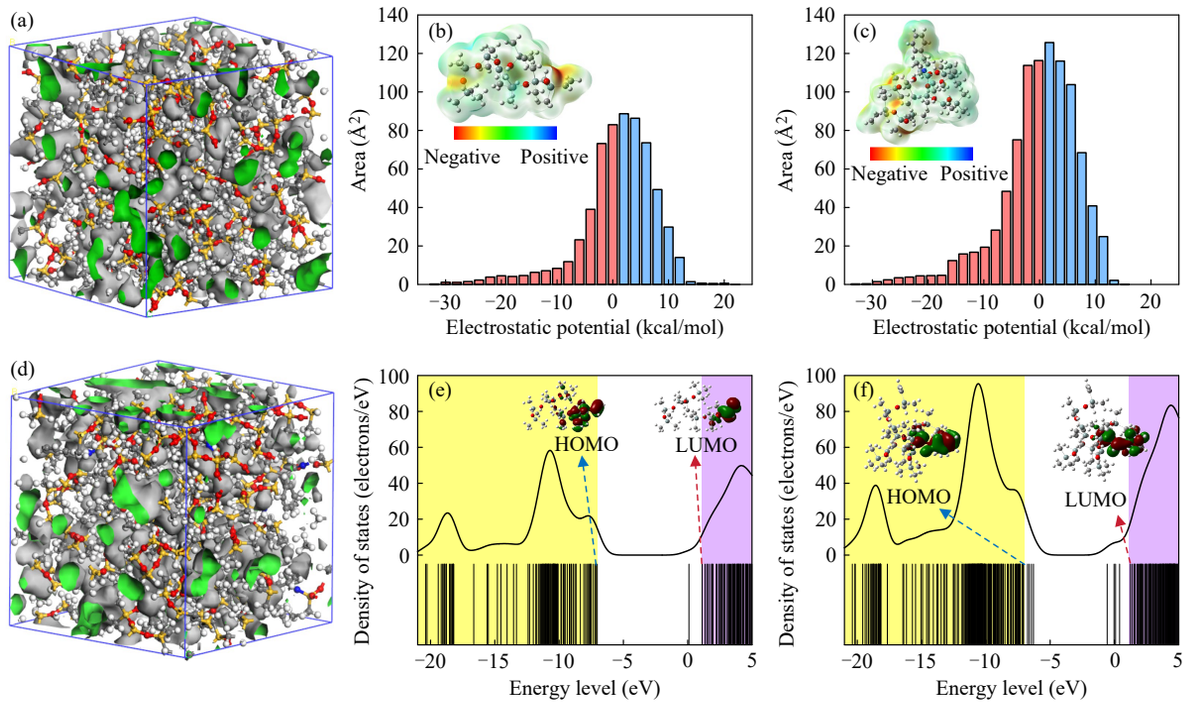


Fig. 11 (a) Free volume fraction before crosslinking modification and (b) after crosslinking modification; Electrostatic potential diagram of the molecular chain of (c) neat SiR and (d) *α*-PAN/SiR; Density of states distributions of (e) neat SiR and (f) *α*-PAN/SiR.

可以认为是一个深电子陷阱，这是硅橡胶的本征陷阱能级，来源于硅橡胶反应过程中存在的未反应的乙烯基封端的聚硅氧烷的乙烯基[24]. 从对纯SiR主链HOMO能级和LUMO能级的可视化分析可以看出，这2种能级轨道的分布主要集中在碳碳双键及其周围，这证明了陷阱能级来自于碳碳双键的判断. 观察*α*-PAN/SiR的分子链态密度分布图，可以发现禁带中除了硅橡胶的本征陷阱能级，还出现了其他的陷阱能级，包括位于费米能级和价带顶部、且接近费米能级的深空穴陷阱，这一陷阱能级的来源主要是单体改性后所产生的碳氮双键. 除深空穴陷阱外，*α*-PAN/SiR分子链禁带中还出现了新的浅电子陷阱，这一陷阱的来源与改性单体的苯环有关. 结合*α*-PAN/SiR分子链的HOMO、LUMO能级轨道分布图，可以看到2种能级轨道的分布集中在新引入的改性单体上，证明新出现的陷阱能级与改性单体有关.

图12显示了纯SiR和改性SiR的TSDC测试结果. 从结果可以看出，在改性后，样品测得的电流峰的峰位和峰值都有了很大变化，峰位向高温移动，峰值也有所上升. 对改性后曲线进行分峰处理，发现改性后曲线的电流峰由2个峰构成，一个峰面积大但峰位较小，另一电流峰面积小但峰位较大.

结合公式(2)和(3)计算各个峰对应的陷阱能级和陷阱密度:

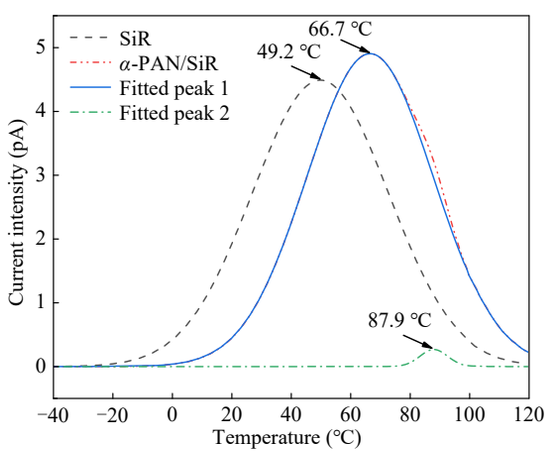


Fig. 12 TSDC results of SiR and *α*-PAN/SiR samples.

$$E = kT_{\mathrm{m}} \ln\left(\frac{T_{\mathrm{m}}^{4}}{\beta}\right) \tag{2}$$

$$N = \frac{\int_{T_0}^{T} i(T)\,\mathrm{d}T}{qAd} \tag{3}$$

其中，E是峰值对应的陷阱能级(eV)；k是玻尔兹曼常数，常取8.617×10^{-5} eV/K；T_{m}为峰值所对应的温度(K)；β为升温速率，取5 K/min；q为单位电荷量，取1.6×10^{-19} C；A为电极面积(cm²)；d为试样厚度(cm).

根据表1中的计算结果，证明改性后SiR的陷阱变得更深. 其中，陷阱密度较大的峰代表SiR的本

征峰，由于交联密度的增加，使得陷阱整体变得更深，密度更大；而另一陷阱峰则是由于单体α-PAN引入的极性基团，这一部分陷阱由于改性比例的原因致使密度较小，但较深的陷阱深度依旧能起到很好的载流子捕获作用. 结合仿真结果可以推断，α-PAN的交联行为改变了SiR基体的陷阱特性，由于交联密度的增大，自由体积减小，使得SiR本征陷阱深度和密度增加，同时单体还为材料带来了额外的深陷阱. 这种陷阱特性与仿真结果也十分相符.

Table 1 Trap energy levels and trap densities of SiR and α-PAN/SiR.

	Energy level (eV)	Trap density (cm^{-3})
SiR	0.59	8.45×10^{10}
Fitted peak 1	0.63	8.56×10^{10}
Fitted peak 2	0.68	1.03×10^{9}

分子动力学仿真模拟的结果和TSDC测试结果很好的验证了上述复合介质各项性能的变化趋势. 交联度的增加与深空穴陷阱的引入是材料性能发生变化的主要原因.

3 结论

针对油浸式电容器的密封绝缘材料硅橡胶耐油性能不足的问题，提出了一种利用2-苯基丙烯腈(α-PAN)作为改性单体，对硅橡胶进行交联改性从而提升其耐油性，并协同提升其绝缘性能的方案，结合仿真分析了其性能提升的机理，得到了以下结论：

(1) 通过α-PAN交联改性硅橡胶，可以提高硅橡胶的交联度，交联度的提升以及改性剂中苯环的提供的大空间位阻能很好的阻挡天然酯绝缘油分子侵入材料内部，从而提升材料的耐油性. 随着改性剂添加比例的增加，这种改善效果变得更好. 在改性比例为0.7 wt%时，复合介质的接触角相较于纯SiR提升5.42%，而在掺杂量为0.5 wt%时，接触角相比纯SiR也有4.66%的提升.

(2) α-PAN交联改性硅橡胶能很好的提升在各个温度条件下材料的交流击穿性能，随着温度的升高，材料交流击穿性能不断下降；随着改性剂添加比例的增加，材料交流击穿性能呈现先提升后减小的趋势，在添加比例为0.5 wt%时交流击穿性能最优，常温下达到72.16 kV/mm，相较于纯SiR提升8.22%.

(3) α-PAN交联改性硅橡胶的机械性能随着改性比例的增大发生变化，具体为拉伸强度上升，断裂伸长率下降，在改性比例为0.7 wt%时，材料的拉伸强度达到最大，断裂伸长率达到最低. 考虑应用场景的特殊性，绝缘性能与耐油性能作为主要考虑因素，0.5 wt%改性比例的SiR性能最优. 改性后材料的压缩永久变形率也得到改善.

(4) 在浸泡天然酯绝缘油一定时间后，材料的耐油性能有所下降，交流击穿性能有所提升，机械性能有所下降. 这与油分子侵入到材料内部使得材料的微观结构发生改变有关. 而在长期浸油过程中，溶胀效应所导致的性能劣化会更明显.

(5) 通过仿真和TSDC测试结果，发现α-PAN本身具有的强极性基团在交联后仍能发挥作用，其加入可以改变SiR的能级分布，为材料提供更多深空穴陷阱，增强了材料对载流子的捕获能力；仿真结果也证明了改性后材料的自由体积变得更小，这些微观结构的改变共同提升了材料的绝缘性能.

致谢

本研究由中国南方电网有限责任公司科技项目(项目号030100KC24090054(GDKJXM20240737))资助.

REFERENCES

1 董训鹏, 温煦. 电力系统节能调度降损措施探讨. *光源与照明*, **2024**(3), 137−139.

2 Jintakosonwit, P.; Srianthumrong, S.; Jintagosonwit, P. Implementation and performance of an anti-resonance hybrid delta-connected capacitor bank for power factor correction. *IEEE Trans. Power Electron.*, **2007**, 22(6), 2543−2551.

3 Billinton, R.; Fotuhi-Firuzabad, M.; Faried, S. O. Power system reliability enhancement using a thyristor controlled series capacitor. *IEEE Trans. Power Syst.*, **1999**, 14(1), 369−374.

4 Shukla, H.; Raju, M. Combined frequency and voltage regulation in an interconnected power system using fractional order cascade controller considering renewable energy sources, electric vehicles and ultra capacitor. *J. Energy Storage*, **2024**, 84, 110875.

5 Okabe, S.; Koto, M.; Muraoka, T.; Suganuma, K.; Takahashi, K. Techniques for diagnosing deterioration of oil-impregnated paper-film power capacitors. *IEEE Trans. Power Deliv.*, **1997**, 12(4), 1751−1759.

6 王柯, 刘刚, 孟森, 谢紫龙, 姚露露, 魏琪. 国产料聚丙烯电容膜的研发进展. *高电压技术*, **2025**, 51(5), 2234−2245.

7 Yang, X. F.; Li, H. K.; Wu, C. H. Analysis of the cause of leakage oil defect in a voltage-dividing capacitor of a 500 kV porcelain circuit breaker. *J. Phys.: Conf. Ser.*, **2021**, 1750(1), 012083.

8 Li, S. T.; Li, J. Y. Condition monitoring and diagnosis of power equipment: review and prospective. *High Volt.*, **2017**, 2(2), 82−91.

9 王肃朝, 白宏伟, 刘玉超. 电力电容器常见故障分析及预防研究. 机械研究与应用, **2022**, 35(3), 112−115.

10 Wang, J.; Chen, D.; Li, H.; Shi, Y.; Wei, Q. D.; Cui, B.; Wu, J. Study on the mechanical behavior of nitrile rubber materials under thermal-oil and thermal-oxidative aging in service environments. *Materials*, **2026**, 19(4), 659.

11 赵彦军, 左强林. 高压自愈式电容器及其装置性能、故障与应用的关键问题研究. 电力电容器与无功补偿, **2025**, 46(5), 65−73.

12 Liu, T. Z.; Sun, B. B.; Han, Y. Z.; Zhu, Y. W.; Li, S. T.; Li, G. C.; Wei, Y. H. Effect of thermal aging on charge-trap characteristics of polypropylene films used in capacitors and high temperature failure mechanism. *Eng. Fail. Anal.*, **2025**, 182, 110162.

13 吴永利, 国江, 冯春林, 马跃, 黄有祥, 朱庆东, 林峰. 电力电容器在工频与谐波条件下的热稳定性能研究. 高压电器, **2025**, 61(1), 136−144.

14 Bryakin, I. V.; Bochkarev, I. V.; Khramshin, V. R.; Gasiyarov, V. R.; Liubimov, I. V. Power transformer condition monitoring based on evaluating oil properties. *Machines*, **2022**, 10(8), 630.

15 Park, Y. W.; Yoon, J. H.; Shin, K. H.; Cho, Y. J.; Yun, J. H.; Han, W. H.; Hong, M. H.; Kang, D. G.; Kim, H. Y. Enhancing stiffness and oil resistance of fluorosilicone rubber composites through untreated cellulose reinforcement. *Polymers*, **2023**, 15(23), 4489.

16 刘振华, 芮祖存. 电力电容器漏油问题质量控制方法探讨. 上海质量, **2024**(4), 73−76.

17 Shi, H. Q.; Wu, J.; Chen, Z. H.; Cao, P. T.; Zhou, T. X.; Su, B. L.; Wang, Y. S. Sealing performance of phenyl-silicone rubber based on constitutive model under thermo-oxidative aging. *Polymers*, **2026**, 18(3), 350.

18 Zhang, M. Z.; Wang, B. J.; Liu, J.; Yun, H.; Li, D. X.; Yu, M. H.; Sun, Y. F.; Zhao, C. M. Effect of field-induced dynamic parameters on the electric field distortion characteristic of high voltage oil-immersed bushing. *High Volt.*, **2025**, 10(3), 773−784.

19 Wu, J.; Dong, J. Y.; Wang, Y. S.; Gond, B. K. Thermal oxidation ageing effects on silicone rubber sealing performance. *Polym. Degrad. Stabil.*, **2017**, 135, 43−53.

20 朱绪飞, 文威, 贾红兵, 刘霖. 电容器密封橡胶及其老化机理. 弹性体, **2002**, 12(1), 58−62.

21 向星宇. 不同配方硅橡胶在热油老化条件下电性能优化研究. 西南交通大学硕士学位论文, **2020**.

22 梁英, 丁立健, 李成榕, 杨堃, 屠幼萍. 基于热刺激电流的硅橡胶合成绝缘子老化诊断方法初探. 中国电机工程学报, **2007**, 27(21), 7−12.

23 Wang, J. Q.; Zhang, W. Y.; Li, W. K.; Zhang, H. Z.; Zha, J. W. Fast-dissociative and slow-associative dual dynamic bonds enable self-healing and recyclable polyethylene networks for sustainable high-voltage cable insulation. *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **2026**, 14(7), 3498−3508.

24 Wang, Y. N.; Ren, P. S.; Wang, Y. L.; Zhang, S.; Yang, X. W. Charge transport mechanism of cross-linked polyethylene/silicone rubber composite insulation by energy band theory. *High Volt.*, **2023**, 8(5), 1055−1066.

面对植物油油浸式电容器密封绝缘硅橡胶材料性能不足的问题，采用2-苯基丙烯腈交联改性硅橡胶，通过改性引入深空穴陷阱并减小自由体积，调控载流子迁移且阻碍油分子渗入，提升其耐油性能，绝缘性能及机械性能.

