



化工新型材料  
New Chemical Materials  
ISSN 1006-3536, CN 11-2357/TQ

## 《化工新型材料》网络首发论文

题目: 硅烷偶联剂改性对气相SiO<sub>2</sub>电缆绝缘复合材料性能的影响  
作者: 王含, 罗理达, 汪庆卫  
DOI: 10.19817/j.cnki.issn1006-3536.2024.08.003  
收稿日期: 2023-05-11  
网络首发日期: 2024-04-01  
引用格式: 王含, 罗理达, 汪庆卫. 硅烷偶联剂改性对气相SiO<sub>2</sub>电缆绝缘复合材料性能的影响[J/OL]. 化工新型材料.  
<https://doi.org/10.19817/j.cnki.issn1006-3536.2024.08.003>



**网络首发:** 在编辑部工作流程中, 稿件从录用到出版要经历录用定稿、排版定稿、整期汇编定稿等阶段。录用定稿指内容已经确定, 且通过同行评议、主编终审同意刊用的稿件。排版定稿指录用定稿按照期刊特定版式(包括网络呈现版式)排版后的稿件, 可暂不确定出版年、卷、期和页码。整期汇编定稿指出版年、卷、期、页码均已确定的印刷或数字出版的整期汇编稿件。录用定稿网络首发稿件内容必须符合《出版管理条例》和《期刊出版管理规定》的有关规定; 学术研究成果具有创新性、科学性和先进性, 符合编辑部对刊文的录用要求, 不存在学术不端行为及其他侵权行为; 稿件内容应基本符合国家有关书刊编辑、出版的技术标准, 正确使用和统一规范语言文字、符号、数字、外文字母、法定计量单位及地图标注等。为确保录用定稿网络首发的严肃性, 录用定稿一经发布, 不得修改论文题目、作者、机构名称和学术内容, 只可基于编辑规范进行少量文字的修改。

**出版确认:** 纸质期刊编辑部通过与《中国学术期刊(光盘版)》电子杂志社有限公司签约, 在《中国学术期刊(网络版)》出版传播平台上创办与纸质期刊内容一致的网络版, 以单篇或整期出版形式, 在印刷出版之前刊发论文的录用定稿、排版定稿、整期汇编定稿。因为《中国学术期刊(网络版)》是国家新闻出版广电总局批准的网络连续型出版物(ISSN 2096-4188, CN 11-6037/Z), 所以签约期刊的网络版上网络首发论文视为正式出版。

硅烷偶联剂改性对气相 SiO<sub>2</sub> 电缆绝缘复合材料性能的影响

王 含<sup>1,2</sup> 罗理达<sup>1,2</sup> 汪庆卫<sup>1,2\*</sup>

(1.东华大学纤维材料改性国家重点实验室, 上海 201620;  
2.东华大学先进玻璃制造技术教育部工程研究中心, 上海 201620)

**摘 要** 气相 SiO<sub>2</sub> 是一种多孔的纳米材料, 因具有低介电常数、耐高温和耐辐射等优点, 作为 SiO<sub>2</sub> 电缆的绝缘材料在航空航天等领域得到广泛应用, 但气相 SiO<sub>2</sub> 复合材料表面存在大量硅羟基使之容易吸潮, 因此研究改性剂对气相 SiO<sub>2</sub> 复合材料介电性能的影响具有重要意义。选用 3 种不同的硅烷偶联剂 (KH550、KH560、KH570) 对气相 SiO<sub>2</sub> 电缆绝缘复合材料进行改性, 采用显微结构分析、红外光谱分析、宽频介电阻抗谱仪分析等方法研究了不同硅烷偶联剂对气相 SiO<sub>2</sub> 电缆绝缘复合材料疏水性能以及介电性能的影响。结果表明硅烷偶联剂 KH570 对气相 SiO<sub>2</sub> 电缆绝缘复合材料的改性效果最好, 改性后复合材料吸潮率降低了 89.95%, 10MHz 频率下介电常数和介电损耗角正切分别减小 8.63%和 31.85%, 大幅度提高了气相 SiO<sub>2</sub> 电缆绝缘复合材料的疏水性能和介电性能。

**关键词** 气相 SiO<sub>2</sub>, 低介电常数, 表面改性, 疏水性能

中图分类号 TB332 文献标识码 A

DOI: 10.19817/j.cnki.issn 1006-3536.2024.08.003

Effect of silane coupling agent modification on the properties of gas phase SiO<sub>2</sub> cable insulation composite materials

Wang Han<sup>1,2</sup> Luo Lida<sup>1,2</sup> Wang Qingwei<sup>1,2</sup>

(1. State Key Laboratory of Fiber Material Modification, Donghua University, Shanghai 201620;  
2. Engineering Research Center of Advanced Glass Manufacturing Technology, Ministry of Education, Donghua University, Shanghai 201620)

**Abstract** Gas phase SiO<sub>2</sub> is a porous nanomaterial that has been widely used as an insulation material for SiO<sub>2</sub> cables in aerospace and other fields due to its low dielectric constant, high temperature resistance, and radiation resistance. However, the presence of a large number of silicon hydroxyl groups on the surface of gas phase SiO<sub>2</sub> composite materials makes them prone to moisture absorption. Therefore, studying the effect of modifiers on the dielectric properties of gas phase SiO<sub>2</sub> composite materials is of great significance. Three different silane coupling agents

---

(KH550, KH560, KH570) were selected to modify gas-phase SiO<sub>2</sub> cable insulation composite materials. The effects of different silane coupling agents on the hydrophobicity and dielectric properties of gas-phase SiO<sub>2</sub> cable insulation composite materials were studied using methods such as microstructure analysis, infrared spectroscopy, and broadband dielectric impedance spectroscopy. The results showed that the silane coupling agent KH570 had the best modification effect on the gas-phase SiO<sub>2</sub> cable insulation composite material. After modification, the moisture absorption rate of the composite material decreased by 89.95%. At a frequency of 10MHz, the dielectric constant and dielectric loss tangent decreased by 8.63% and 31.85%, respectively. This significantly improved the hydrophobic and dielectric properties of the gas-phase SiO<sub>2</sub> cable insulation composite material.

**Keywords** gas phase SiO<sub>2</sub>, low dielectric constant, surface modification, hydrophobic performance

收稿日期: 2023-05-11; 修回日期: 2024-03-14

基金项目: 国家重点研发计划 (2021YFB3701600); 国家自然科学基金面上项目 (51873032); 中央高校基础研究项目 (2232022G-07)

作者简介: 王含(1999-), 男, 硕士研究生, 主要从事纤维增强二氧化硅低介电涂层研究工作, E-mail: wyc990813@163.com。

通讯作者: 汪庆卫(1978-), 男, 博士, 教授, 从事新型玻璃、玻璃纤维及相关陶瓷耐火材料的研究, E-mail: wqwq888@dhu.edu.cn。

气相 SiO<sub>2</sub> 是一种具备低介电常数、耐高温和耐辐射等优点的多孔纳米材料, 因其纳米粒子特性和高纯度优势被广泛应用于航空航天、电子电气以及军工等领域<sup>[1]</sup>。但是气相 SiO<sub>2</sub> 比表面积大、表面活性高, 在空气中极易发生吸潮和团聚的现象<sup>[2]</sup>, 影响了其介电性能。因此如何防止气相 SiO<sub>2</sub> 复合材料在空气中吸潮的同时又不影响其优异的介电性能成为研究重点。

气相 SiO<sub>2</sub> 复合材料的表面改性是解决上述问题的方法之一, 目前主流的改性方法是采用硅烷偶联剂进行表面改性, 经过硅烷偶联剂改性后, 偶联剂与气相 SiO<sub>2</sub> 之间存在的范德华力、氢键和化学键共同作用使其具备良好的疏水效果<sup>[3-4]</sup>。常用的硅烷偶联剂包括 3-氨丙基三乙氧基硅烷(KH550)、 $\gamma$ -缩水甘油醚氧丙基三甲氧基硅烷(KH560)、 $\gamma$ -(甲基丙烯酰氧)丙基三甲氧基硅烷(KH570)等<sup>[5]</sup>。金霞等<sup>[6]</sup>的研究表明, 硅烷偶联剂包覆在 SiO<sub>2</sub> 表面, 改善了硅烷偶

联剂与基体之间的界面性能,复合材料界面间结合紧密,聚四氟乙烯(PTFE)/SiO<sub>2</sub>复合材料的吸水率和介电损耗明显降低。Roy 等<sup>[7]</sup>的研究表明,经过硅烷偶联剂处理的纳米 SiO<sub>2</sub> 微粒能够有效提高绝缘材料的直流击穿强度、有效地抑制空间电荷的形成并降低材料的介电常数。

在实际生产过程中,气相 SiO<sub>2</sub> 复合电缆绝缘材料的吸潮对电缆的介电性能影响较大,而在电缆封装前,难以防止气相 SiO<sub>2</sub> 在空气中吸潮<sup>[8]</sup>。以往对于电缆绝缘防潮的研究主要集中在增加电缆护套的密封性<sup>[9]</sup>,而对于改性电缆绝缘材料的研究很少,尤其是改性剂对气相 SiO<sub>2</sub> 电缆绝缘复合材料介电性能的影响机理尚不明确。针对上述问题,本研究选用 3 种不同的硅烷偶联剂对气相 SiO<sub>2</sub> 电缆绝缘复合材料进行改性,通过扫描电子显微镜、傅里叶变换红外光谱仪、宽频介电阻抗谱仪等研究了硅烷偶联剂对气相 SiO<sub>2</sub> 电缆绝缘复合材料表面形貌、吸潮率和介电常数的影响,以探究硅烷偶联剂对气相 SiO<sub>2</sub> 电缆绝缘复合材料吸潮和介电性能的影响机理,为拓宽气相 SiO<sub>2</sub> 电缆绝缘复合材料的应用范围和 SiO<sub>2</sub> 电缆的高质量生产提供参考。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

气相 SiO<sub>2</sub> (粒径 30 nm, 纯度≥99.8%), 赢创工业集团; 石英玻璃纤维棉 (直径 3 μm, 纯度>99.5%), 武汉鑫友泰光电科技有限公司; 硅烷偶联剂 KH550、KH560、KH570 及乙醇, 均为分析纯, 国药集团化学试剂有限公司。

扫描电子显微镜 (SEM, JSM-7500F 型), 日本津能实业有限公司; 傅里叶变换红外光谱仪 (FT-IR, Nicolet6700 型), 赛默飞世尔科技公司; 激光光散射仪 (BI-200SM 型), 美国布鲁克海文仪器公司; 宽频介电阻抗谱仪 (CONCEPT40 型), 德国 Novocontrol 公司。

### 1.2 实验过程

分别称取 3 种不同的硅烷偶联剂 (KH550、KH560、KH570), 加入无水乙醇和一定 pH 的混合溶液, 磁力搅拌 1 h 充分水解后, 分别加入装有一定质量的气相 SiO<sub>2</sub> 的烧瓶中, 将烧瓶放入恒温水浴锅搅拌 2 h 得到混合均匀的乳浊液, 然后置于 80℃ 真空干燥箱中干燥 8 h, 得到表面改性的气相 SiO<sub>2</sub> 颗粒。将石英玻璃纤维棉剪切研磨成长径比为 10~100 左右的短切纤维, 在无水乙醇中将短切石英纤维和改性气相 SiO<sub>2</sub> 颗粒 (两者质量比为 4:1) 用固体搅拌机混合均匀, 放入鼓风干燥箱中干燥 12h 至完全烘干乙醇, 得到气相 SiO<sub>2</sub> 电缆绝缘复合材料。

### 1.3 分析与测试

采用傅里叶变换红外光谱仪对样品进行扫描, 扫描范围为 450~4000cm<sup>-1</sup>; 采用激光光散

射仪对改性气相 SiO<sub>2</sub> 颗粒粒径及其分布进行测试；采用扫描电子显微镜观察气相 SiO<sub>2</sub> 电缆绝缘复合材料的表面形貌；采用宽频介电阻抗谱仪测试复合材料的介电常数和介电损耗角正切，频率为 1~20MHz。

## 2 结果与讨论

### 2.1 FT-IR 分析

使用不同硅烷偶联剂改性的气相 SiO<sub>2</sub> 电缆绝缘复合材料的 FT-IR 谱图见图 1。从图可以看出：2928cm<sup>-1</sup> 处为—CH<sub>3</sub> 和—CH<sub>2</sub> 的伸缩振动吸收峰，说明硅烷偶联剂通过化学键合枝接到气相 SiO<sub>2</sub> 颗粒表面<sup>[10]</sup>；3 种复合材料在 1635cm<sup>-1</sup> 和 3412cm<sup>-1</sup> 处的 Si—OH 伸缩振动峰强度减小，且 474cm<sup>-1</sup> 处的 Si—O—Si 弯曲振动峰和 1109cm<sup>-1</sup> 处的 Si—O 对称伸缩振动峰强度增大，说明硅烷偶联剂中的烷氧基水解成硅羟基与气相 SiO<sub>2</sub> 表面游离的羟基发生了水解缩聚反应<sup>[11]</sup>。

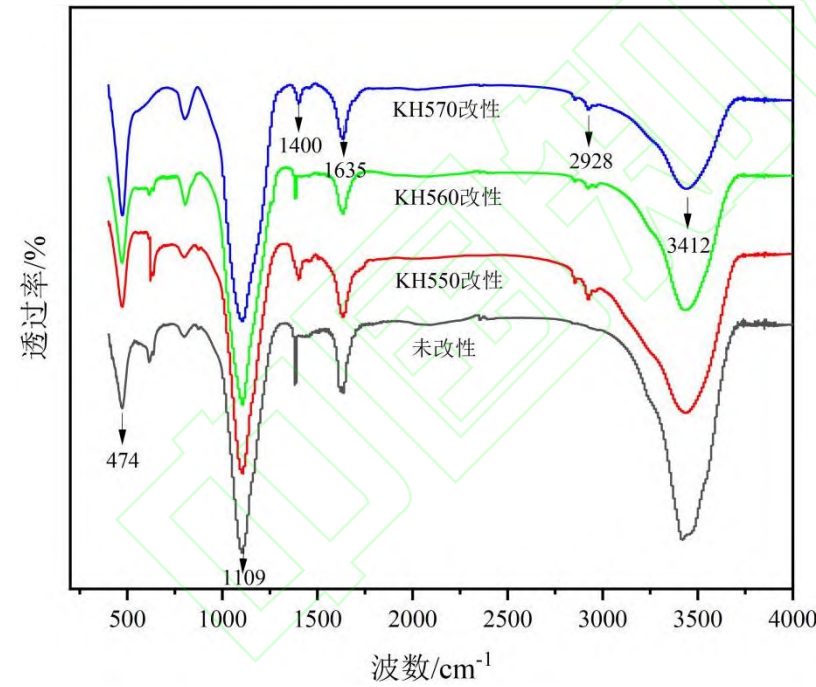


图 1 使用不同硅烷偶联剂改性的气相 SiO<sub>2</sub> 电缆绝缘复合材料的 FT-IR 谱图

### 2.2 粒径分析

采用超声波将 3 种改性气相 SiO<sub>2</sub> 颗粒分别分散在无水乙醇中，通过激光光散射仪对改性气相 SiO<sub>2</sub> 颗粒的粒径及其分布进行测试，并计算其平均粒径、粒径分布峰宽和粒径分布指数(PDI)。改性气相 SiO<sub>2</sub> 颗粒的粒径分布图见图 2，其平均粒径、粒径分布峰宽和 PDI 见表 1。结合图 2 和表 1 可以看出，由于使用的原料为直径 30nm 的气相 SiO<sub>2</sub> 颗粒，使用 3 种不同硅烷偶联剂改性后气相 SiO<sub>2</sub> 颗粒均出现了粒径明显增大的现象，说明气相 SiO<sub>2</sub> 颗粒通过改性

后表面枝接了 3 种不同的有机基团。粒径分布峰宽反映的是颗粒分布的集中情况，而 PDI 反映的是颗粒的分散程度，PDI 值越小说明颗粒尺寸越小，分散得越均匀<sup>[12]</sup>。通过粒径分布峰宽和 PDI 值可以得出，3 种硅烷偶联剂改性的气相 SiO<sub>2</sub> 颗粒的分散性都很好，且差别不大，说明 3 种硅烷偶联剂都与气相 SiO<sub>2</sub> 颗粒表面发生了化学键合。平均粒径能比较直观地反映硅烷偶联剂改性的效果，改性气相 SiO<sub>2</sub> 颗粒中，KH570 的改性效果最好，其次是 KH560 和 KH550。综合上述分析可知，3 种改性气相 SiO<sub>2</sub> 颗粒的分散程度均很好，达到了预期的改性效果。

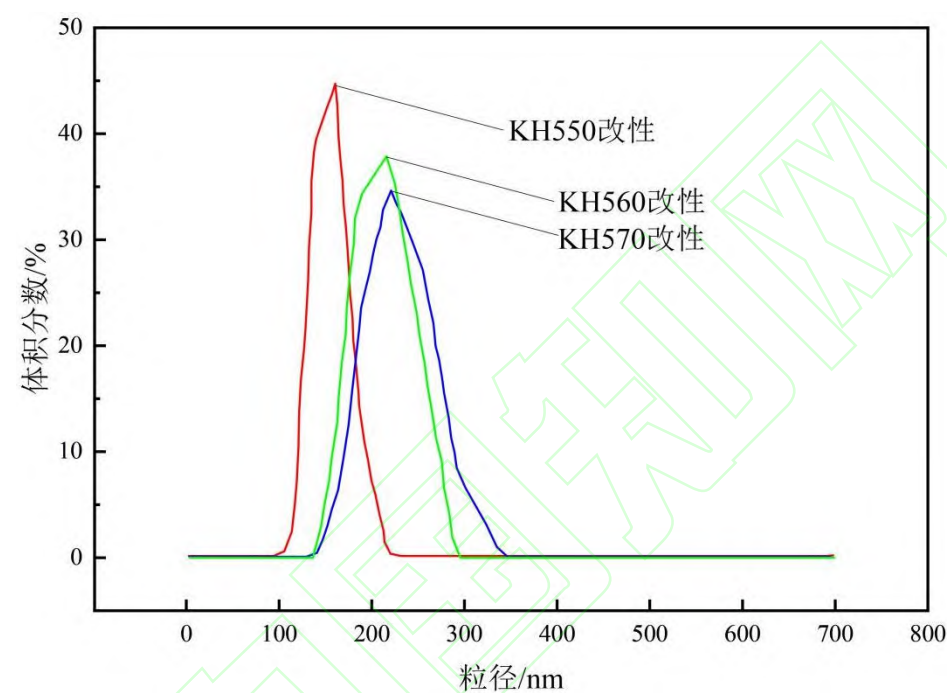


图 2 改性气相 SiO<sub>2</sub> 颗粒的粒径分布图

表 1 改性气相 SiO<sub>2</sub> 颗粒的平均粒径、粒径分布峰宽和 PDI

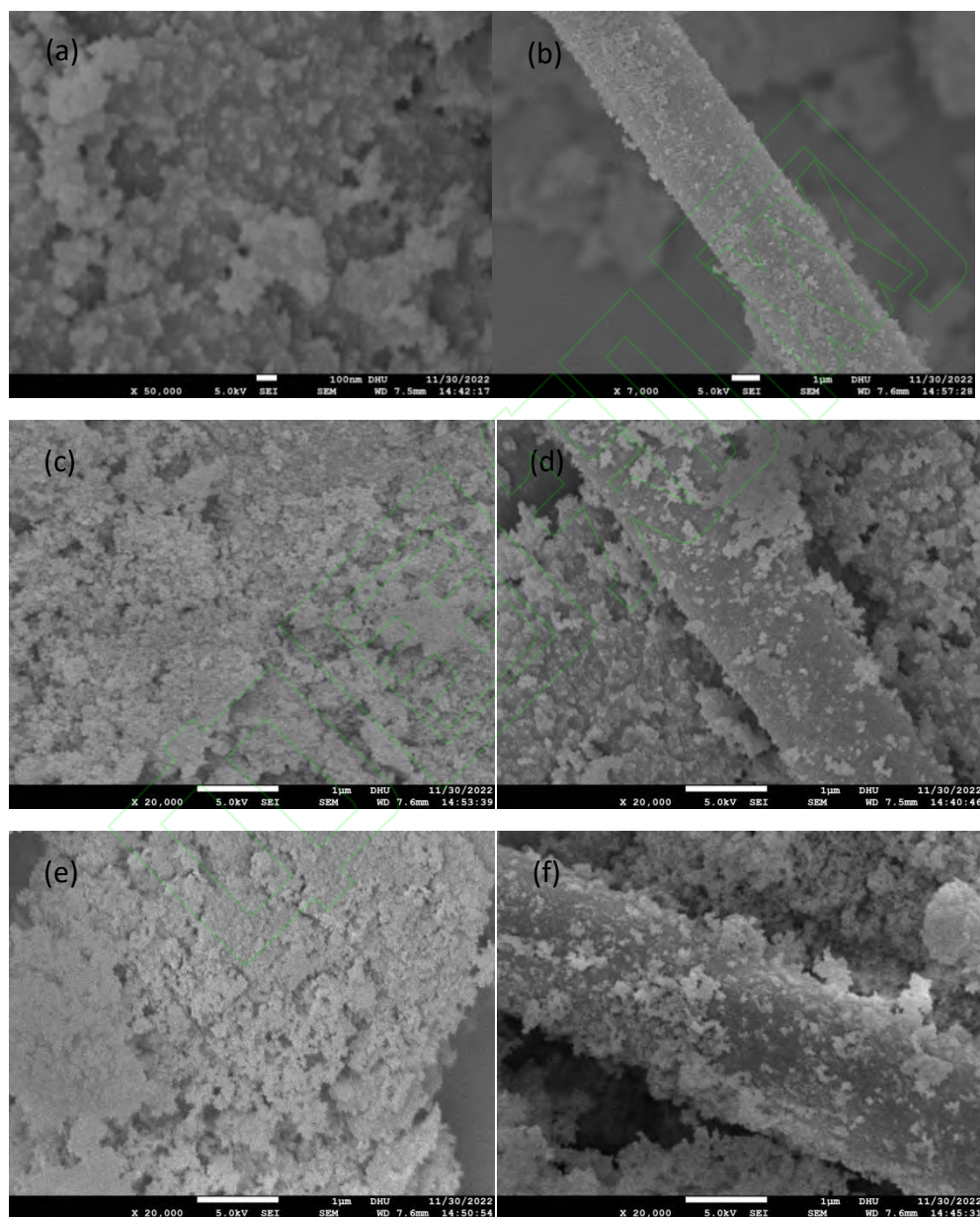
硅烷偶联剂	平均粒径/nm	粒径分布峰宽	PDI
		/nm	
KH550	176.69	53.60	0.36
KH560	209.51	72.90	0.28
KH570	236.82	81.24	0.33

2.3 SEM 分析

改性前后气相 SiO<sub>2</sub> 颗粒及气相 SiO<sub>2</sub> 电缆绝缘复合材料的 SEM 图。从图可以看出：改性气相 SiO<sub>2</sub> 颗粒表面光滑、界面清晰、团聚体明显减小；使用 KH570 改性的气相 SiO<sub>2</sub> 颗粒分



散性最好，而使用 KH550 和 KH560 改性的气相  $\text{SiO}_2$  颗粒间出现团聚现象。从气相  $\text{SiO}_2$  电缆绝缘复合材料的 SEM 图可以看出，使用 KH570 改性的气相  $\text{SiO}_2$  颗粒在石英纤维上的附着性和均匀性更好、更均匀。这是因为改性后硅烷偶联剂水解生成的硅羟基与气相  $\text{SiO}_2$  颗粒表面的羟基发生了反应使羟基的数量大幅度减少，从而使气相  $\text{SiO}_2$  颗粒的分散性更好。对比 3 种改性气相  $\text{SiO}_2$  颗粒和改性气相  $\text{SiO}_2$  复合材料的 SEM 图，发现 KH570 的改性效果好于 KH560 和 KH550，与 FT-IR 分析和粒径分析结果相符。



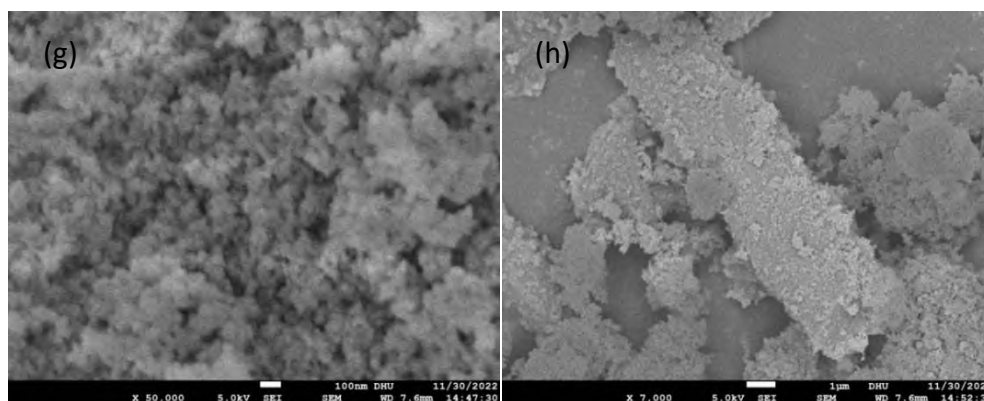


图3 改性前后气相  $\text{SiO}_2$  颗粒及气相  $\text{SiO}_2$  电缆绝缘复合材料的 SEM 图

[(a)未改性气相  $\text{SiO}_2$  颗粒；(b)未改性复合材料；(c)KH550 改性气相  $\text{SiO}_2$  颗粒；(d)KH550 改性复合材料；(e)KH560 改性气相  $\text{SiO}_2$  颗粒；(f)KH560 改性复合材料；(g)KH570 改性气相  $\text{SiO}_2$  颗粒；(h)KH570 改性复合材料]

#### 2.4 吸潮率分析

为了进一步分析硅烷偶联剂对气相  $\text{SiO}_2$  电缆绝缘复合材料的改性效果，将样品压制成直径 20mm 的圆片，在恒温恒湿箱(80℃、相对湿度 80%中放置 7d，每天记录质量变化，并绘制吸潮率随时间变化曲线图。气相  $\text{SiO}_2$  电缆绝缘复合材料在恒温恒湿环境中的吸潮率见图 4。从图可以看出，样品放置一段时间后吸潮率逐渐增加并在 5d 后稳定，改性样品的吸潮率明显低于未改性样品。这是因为硅烷偶联剂中疏水性的有机基团通过化学键合和物理吸附的方式包裹住了气相  $\text{SiO}_2$  颗粒，使复合材料的疏水性能提高。其中使用硅烷偶联剂 KH550 和 KH560 改性的样品第 7d 的吸潮率分别为 24.73%和 12.33%，而使用 KH570 改性的样品第 7d 的吸潮率仅为 3.77%，比未改性样品吸潮率（37.53%）降低了 89.95%，所以硅烷偶联剂 KH570 对气相  $\text{SiO}_2$  电缆绝缘复合材料的疏水改性效果最好，进一步证明了 SEM 和粒径分析的结果。



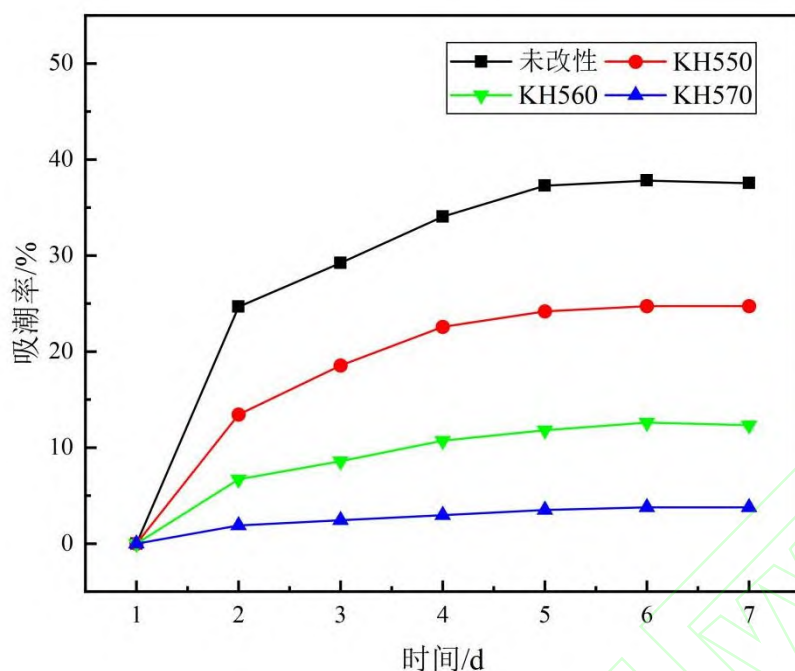


图 4 气相  $\text{SiO}_2$  电缆绝缘复合材料在恒温恒湿环境中的吸潮率

## 2.5 介电性能分析

电缆的介电损耗是由施加到电缆绝缘层两端的电压、电缆绝缘层介电常数、以及电缆绝缘层介质损耗角正切所决定的<sup>[13]</sup>，因此电缆绝缘材料的介电性能直接影响了电缆信号的传输。气相  $\text{SiO}_2$  电缆绝缘复合材料的介电常数和介电损耗见图 5。由图可以看出，KH570 改性的复合材料具有更低的介电常数和更低的介电损耗。

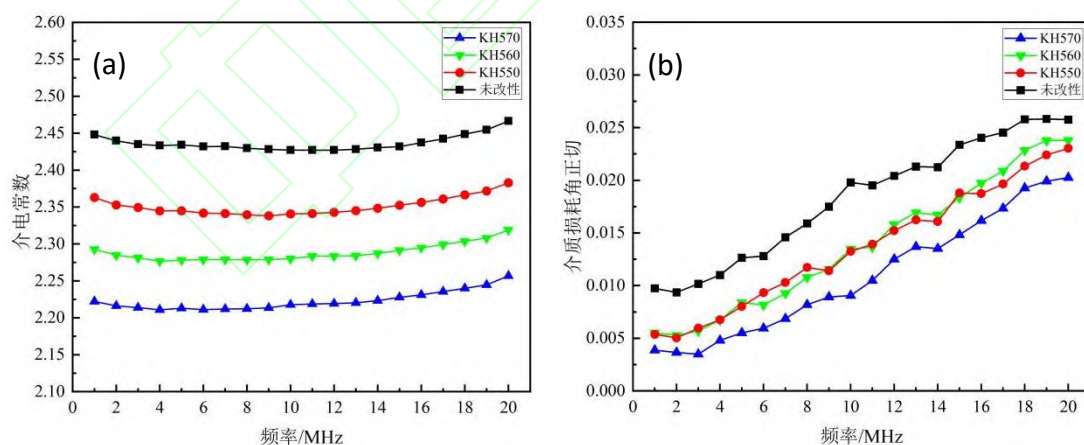


图 5 气相  $\text{SiO}_2$  电缆绝缘复合材料的介电常数(a)和介电损耗(b)

10MHz 频率下气相  $\text{SiO}_2$  电缆绝缘复合材料的介电常数和介电损耗见图 6。从图可以看出，硅烷偶联剂 KH570 改性样品的介电常数（2.22）和介电损耗角正切（ $9.06 \times 10^{-3}$ ）均最小，比未改性样品分别降低了 8.63%和 31.85%，可以得出硅烷偶联剂 KH570 改性样品介电性能大幅提高。这是因为水是一种高介电损耗的物质<sup>[14]</sup>，材料吸水后会导致介电常数和介电损

耗增大，因此吸潮率越低，材料的介电常数和介电损耗越小。硅烷偶联剂 KH570 的有机基团中含有甲基丙烯酰氧基，能与气相 SiO<sub>2</sub> 颗粒表面的羟基发生化学键合和物理吸附，提高了气相 SiO<sub>2</sub> 电缆绝缘复合材料的粘结力和抗水性，从而使复合材料具有更优异的介电性能；硅烷偶联剂 KH550 为氨基硅烷偶联剂，其分子结构中的氨基除了与 SiO<sub>2</sub> 表面的羟基反应外，还形成了分子间氢键而又引起粒子的团聚<sup>[15]</sup>，导致其改性效果不如环氧基硅烷偶联剂 KH560 和甲基丙烯酰氧基硅烷偶联剂 KH570。

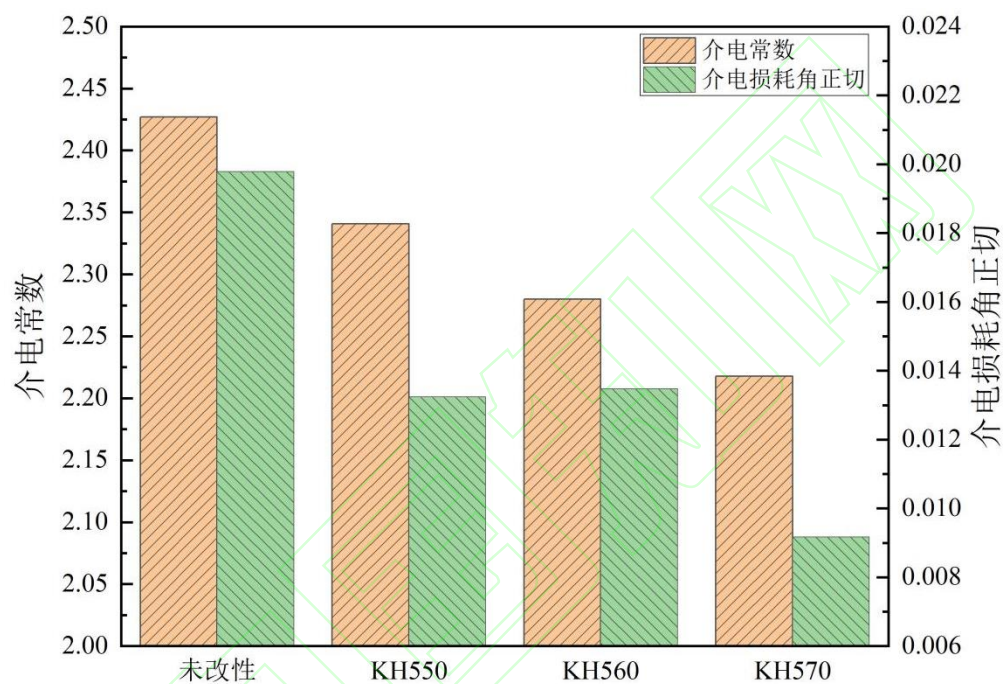


图 6 10MHz 下气相 SiO<sub>2</sub> 电缆绝缘复合材料的介电常数和介电损耗

### 3 结论

(1) 3 种不同的硅烷偶联剂均能提高气相 SiO<sub>2</sub> 电缆绝缘复合材料的疏水性能和介电性能，其中硅烷偶联剂 KH570 的改性效果最好，使用 KH570 改性的气相 SiO<sub>2</sub> 电缆绝缘复合材料吸潮率降低了 89.95%，介电常数和介电损耗角正切分别减小了 8.63%和 31.85%。

(2) 硅烷偶联剂中的烷氧基水解成硅羟基与气相 SiO<sub>2</sub> 颗粒表面的羟基发生了水解缩聚反应，使得气相 SiO<sub>2</sub> 电缆绝缘复合材料表面被一层疏水的有机基团包裹，因而改性后复合材料吸潮率显著降低。

(3) 硅烷偶联剂 KH570 中的有机基团与 SiO<sub>2</sub> 表面的羟基之间发生的化学键合和物理吸附反应更加彻底，因此使用 KH570 改性的气相 SiO<sub>2</sub> 电缆绝缘复合材料介电性能最好。

---

## 参考文献

- [1]张明. 增强改性 SiO<sub>2</sub> 气凝胶复合材料的研究进展[J]. 复合材料学报, 2020, 37(11): 2674-2683.
- [2]程云龙,赵明伟,高明伟,等.纳米 SiO<sub>2</sub> 表面羟基数测定的研究进展[J]. 应用化工, 2022, 51(9): 2698-2703.
- [3]Wang Z, Suo J, Li J, et al. Synthesis and characterization of epoxy resin modified with gamma-thiopropyl triethoxy silane[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2009, 114(4): 2388-2394.
- [4]王刚,王克亮,逯春晶,等. 二氧化硅颗粒表面硅烷化对其润湿性能的影响[J]. 硅酸盐学报, 2018, 46(7): 905-909.
- [5]Mo Z, Pu B, Meng S, et al. Synthesis and characterization of modified epoxy resin/modified nano-SiO<sub>2</sub> composite[J]. Advanced Composites Letters, 2013, 22(2): 25-30.
- [6]金霞,张立欣,鲁思如,等. 低吸水率和低介电损耗 PTFE/SiO<sub>2</sub> 复合材料制备[J]. 工程塑料应用, 2020, 48(7): 33-37.
- [7]Roy M, Nelson J, Schadker L, et al. Polymer nanocomposite dielectrics-the role of the interface[J]. IEEE Transactions on Dielectrics & Electrical Insulation, 2005, 12(6): 1273.
- [8]王传兵,那伟,庄凌,等.石英纤维增强二氧化硅雷达罩吸潮机理研究及影响分析[J]. 玻璃钢/复合材料, 2019(5): 94-101.
- [9]伍容秀,邝钜炽. 物理发泡同轴电缆防潮性试验研究[J]. 光纤与电缆及其应用技术, 2005(6): 40-42.
- [10]张云浩,翟兰兰,王彦,等. 硅烷偶联剂 KH-570 表面改性纳米 SiO<sub>2</sub>[J]. 材料科学与工程学报, 2012, 30(5): 752-756.
- [11]Sun S S, Li C Z, Zhang L, et al. Effects of surface modification of fumed silica on interfacial structures and mechanical properties of poly(vinyl chloride) composites[J]. European Polymer Journal, 2006, 42(7): 1643-1652.
- [12]赵立强,南泉,金花子,等. 单分散纳米二氧化硅的可控制备以及高浓度正硅酸乙酯条件下的反应机理[J]. 化学工程师, 2016, 30(7): 1-5.
- [13]梁永春.高压电力电缆温度场和载流量评估研究动态[J]. 高电压技术, 2016, 42(4): 1142-1150.
- [14]黎义,李建保,张大海,等. 航天透波多功能复合材料的介电性能分析[J]. 宇航材

---

料工艺, 2001, 24(6): 4-9.

[15]张心亚, 沈慧芳, 黄洪, 等. 纳米粒子材料的表面改性及其应用研究进展[J]. 材料工程, 2005, 32(10): 58-63.

