

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2022.12.025

聚酰亚胺复合材料电气绝缘性能的研究进展

丁成成, 王晓东, 黄培, 俞娟

(南京工业大学化工学院材料化学工程国家重点实验室, 南京 211800)

摘要: 综述了聚酰亚胺(PI)及其复合材料在电气绝缘领域的最新研究进展, 简述了陶瓷类、粘土类、聚硅烷类等无机纳米粒子对PI耐电晕的改性和研究, 并从PI基体的分子摩尔极化率和自由体积出发, 介绍了不同改性填料对PI介电性能的作用和影响, 对PI基复合材料未来在电气绝缘领域的研究方向进行了展望。

关键词: 聚酰亚胺; 复合材料; 电气绝缘; 耐电晕; 介电性能

中图分类号: TQ323.7 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2022)12-0149-06

Research Progress of Electrical Insulation Properties of PI Composites

Ding Chengcheng, Wang Xiaodong, Huang Pei, Yu Juan

(State Key Laboratory of Materials-Oriented Chemical Engineering, College of Chemical Engineering,
Nanjing Tech University, Nanjing 211800, China)

Abstract : The latest research progress of polyimide (PI) and its composite materials in the field of electrical insulation was reviewed, and the modification and study of the corona resistance of PI by inorganic nanoparticles such as ceramics, clay and polysilane were briefly described. Based on the molecular mole polarization and free volume of PI matrix, the effects of different modified fillers on the dielectric properties of PI were introduced. The future research direction of PI matrix composites in the field of electrical insulation was prospected.

Keywords : polyimide ; composite ; electrical insulation ; corona resistance ; dielectric property

科技的快速发展对电子设备提出微型化、智能化的发展方向。聚合物具有轻质、易加工、绝缘等特点, 是替代传统金属、无机材料进军微电子和航空航天领域的理想选择^[1-2]。然而, 高度集成化的电气设备中, 对设备稳定性和多功能化的考虑, 需要对聚合物进行改性处理, 以契合电子领域的发展。聚酰亚胺(PI)是一种具有优异电绝缘性能的聚合物, 其复合材料在微电子、军工和航空航天等领域是重要的绝缘材料。鉴于复杂的环境和多变的使用条件, 改性传统PI材料的耐电晕和介电性能, 拓展PI绝缘材料的应用具有重要意义^[3-5]。

1 耐电晕材料

随着高铁动车等动力设备的高速发展, 变频电机的高速、控制及匝间绝缘材料的研究成为学者们的研究热点^[6-7]。变频牵引电机匝间绝缘层的绝缘性能直接影响到变频电机的安全性能。传统输电设备的绝缘材料在特殊条件下会发生因老化、局部放电、热效应堆积等问题, 导致材料失去绝缘性, 从而引发一系列的安全问题。PI主链上的芳香杂环能够

显著提高材料的热、力稳定性及耐电晕性, 同时由于PI具有优异的电绝缘性, 使其作为变频牵引电机匝间绝缘材料受到广泛关注^[8]。但纯PI在经过电晕和长期湿热老化作用后存在失效的问题, 有必要对传统的PI绝缘材料进行改性, 以满足更高的应用要求。高压、高速脉冲条件下, 根据电晕击穿的原理不同将材料发生击穿的主要原因分为电击穿、电化学腐蚀击穿和热击穿等。目前改善PI基体耐电晕性能的方式主要是纳米复合改性, 通过添加陶瓷类、粘土类和聚硅烷类等无机材料来提高聚合物材料的导电性、电化学稳定性及导热性, 从而改善材料的耐电晕性^[9-10]。

1.1 陶瓷类改性材料

由于小尺寸效应、表面效应和量子效应的影响, Al_2O_3 , TiO_2 , SiO_2 , AlN 等陶瓷类纳米级颗粒会对基体的光学和电学性能产生特殊的影响, 从而改变基体的电气绝缘性。 Al_2O_3 是改性PI耐电晕性能最常用和有效的陶瓷类填料之一, 以往的报道中PI/ Al_2O_3 复合材料的耐电晕性能可比纯PI提升数倍乃至数十倍^[11-13]。在复合材料耐电晕的研究发现, 多层

通信作者: 俞娟, 博士, 主要从事功能高分子材料研究

收稿日期: 2022-11-13

引用格式: 丁成成, 王晓东, 黄培, 等. 聚酰亚胺复合材料电气绝缘性能的研究进展[J]. 工程塑料应用, 2022, 50(12): 149-154.

Ding Chengcheng, Wang Xiaodong, Huang Pei, et al. Research progress of electrical insulation properties of PI composites[J]. Engineering Plastics Application, 2022, 50(12): 149-154.

结构的复合材料,其中间层界面存在大量缺陷区域,缺陷的存在会对电晕路径起阻碍作用,延长材料的耐电晕寿命^[14]。Ma等^[15]首次实现通过控制三层PI复合材料的制备工艺提高基体的耐电晕性。PI/Al₂O₃三层复合薄膜的制备工艺是在两层PI/Al₂O₃复合薄膜的中间涂覆一层纯PI膜,该复合膜材料具有较高的电击穿强度和较长的抗电晕时间。Zhang等^[16]通过辊涂法制备多层结构的PI/Al₂O₃复合材料。由于Al₂O₃在多层膜中呈现出条状结块结构,能够有效防止电晕放电穿透内部的PI基体,有效地提高复合材料内部的电晕电阻。

Chen等^[17]将SiO₂粒子表面处理产生表面电荷得到e-SiO₂,采用原位聚合法制备PI/e-SiO₂复合膜。经过表面带电荷处理后,由于表面电荷间的库伦排斥作用,e-SiO₂比SiO₂在PI基体中的分散性能好,从而将PI基体的耐电晕时间提高至128 h(是纯PI的40倍)。SiO₂对PI基体的耐电晕性能有所改善,但改善效果不如Al₂O₃,但SiO₂与PI基体有较好的相容性,与Al₂O₃同时掺杂更有利于提高PI基体的耐电晕性能,杨瑞宵等^[18]采用热液法制备了SiO₂和Al₂O₃分散液,通过原位聚合制备了三层的PI/SiO₂-Al₂O₃复合膜,SiO₂和Al₂O₃的协同作用使材料的耐电晕寿命大幅提高,是纯膜的40倍以上。除了常见的电击穿外,电化学腐蚀击穿也是主要的问题之一。TiO₂是典型的四方晶系晶体,对紫外线有较好的吸收能力,在电晕放电过程中能有效降低材料在高压下的穿透场强,从而改善基体材料的耐电晕性能并降低由此带来的电晕腐蚀作用^[19]。Cheng等^[20]通过光还原过程将金纳米颗粒修饰在TiO₂纳米管的内外壁上,制备了PI/TiO₂复合薄膜材料,并在复合膜的上下两层加入了纯PI膜,得到了一种新型的三层纳米复合膜材料。加入15%金纳米颗粒修饰的TiO₂纳米管,材料的耐电晕寿命得到显著提升。

此外研究学者发现,传统的电晕老化击穿不仅是由电击穿和电化学腐蚀击穿引起,电晕放电时累积的热量引起的热击穿也是导致基体耐电晕较差的因素之一^[21]。PI的热导率较小[约为0.17 W/(m·K)],在发生大量热量堆积时无法及时有效地将热量传递出,长期的热老化会导致热击穿。氮化硼(BN)是一种具有高热导性和高温介电强度的二维纳米材料,广泛用于改善PI基体的导热性能和耐电晕性能^[22]。Liu等^[23]采用两步法制备了一种经过氧掺杂的BN纳米片(OBNNS),通过原位聚合将OBNNS添加到PI基体内。氧掺杂的BN在PI基体内具有较好的分散性,PI/OBNNS复合膜的热、电、光学和力学性能与纯PI相比均有提高。其中,添加质量分数3.2%的OBNNS可使复合材料的耐电晕寿命达到18.2 h,是纯PI膜(3.1 h)的5倍多。Zhao等^[24]采用原位聚合将二维纳米材料BN引入PI/AlN基体中,制备了一种新型三元复合耐电晕材料。BN的加入可降低由C—N—C和C—O—C键断裂带来的自氧化反应。此外,BN纳米片在电晕过程中能诱导PI分子链距离缩短,使AlN粒子与PI的结合更紧密。因此,该复合材料具有更长的耐电晕寿命和更高的击穿强度。

1.2 粘土类改性材料

由于Al₂O₃的纳米效应,其在PI基体中易发生团聚需要加入质量分数20%~30%才能发挥出明显的改善作用。但是,大量无机粒子的添加可能会影响材料的力学性能,提高纳米填料的分散性也是主要研究之一。水滑石(LDHNS)、蒙脱土(MMT)、云母带等二维层状粘土材料,经过剥离后添加到聚合物内部可以显著改善材料的性能^[25]。MMT是一种表面带负电的硅酸盐层状材料,层间依靠静电作用堆积,具有很强的吸附能力和分散性,在一定的条件下可进行阳离子交换,广泛应用于聚合物材料的增强改性。Chen等^[26]针对MMT的层状结构和AlN的球状结构,选择微纳米混合颗粒MMT-AlN增强PI的电晕老化性能。电晕老化测试表明,掺杂7%的MMT-AlN,复合薄膜的电晕老化时间比纯PI薄膜延长了40倍以上。电晕老化过程中,复合膜的表面形成了一层致密的MMT-AlN无机层,防止材料进一步电晕老化。

LDHNS作为一种具有层状结构的阴离子化合物,具有极强的插层能力,与聚合物有较好的相容性,是常用的改性PI耐电晕性能的材料之一。刘会等^[27]通过插层剂的辅助超声法剥离出分散性较好的LDHNS,原位聚合制备了PI/LDHNS复合材料。经过剥离的LDHNS与PI基体有较好的相容性,没有明显的团聚和堆叠。复合膜材料的耐电晕寿命得到显著提高,在填料质量分数0.5%时约为纯PI膜的8倍。为了更好地改善PI材料的绝缘老化作用,受到热、化学和电力的降解,Ma等^[28]在表面修饰了具有较高的表面活性和化学稳定性的全氟辛烷磺酸钾(FS),制备了PI/LDH/FS纳米复合膜。LDH/FS的加入在保护PI基体不受电晕腐蚀的同时,复合膜的热和化学相互作用提高了PI材料的抗电晕寿命。此外,LDHNS在强极性分子的作用下可将一些材料引入其层间结构形成层主化合物。与无机纳米颗粒共同使用时,能显著改善纳米粒子的团聚效应。Ma等^[29]原位聚合制备了PI/LDHNS/Al₂O₃复合膜材料,在剥离的LDHNS分散液中添加Al₂O₃颗粒。LDHNS的加入改善了Al₂O₃在基体中的分散性,可以有效地提高Al₂O₃在基体中的作用效果。结果显示,添加质量分数10%的Al₂O₃和质量分数2%的LDHNS纳米片的PI膜比仅加入质量分数10%Al₂O₃的PI膜耐电晕时间提高了12倍,同时PI材料的拉伸强度也有所提高。

1.3 聚硅氧烷改性材料

上述两种材料通常以分散相的形式与PI材料复合,分散性较差。而聚硅氧烷类材料的分子链上含有大量有机官能团,与PI基体有更好的相容性^[30]。其中,3-氨丙基三乙氧基硅烷(KH550)含有与二胺单体相同的端氨基,与PI基体有较强的相容性,是无机填料表面改性常用的助剂。Zha等^[31]采用原位分散法制备了由KH550表面改性的TiO₂纳米粒子,制备了PI/TiO₂复合材料。表面修饰的KH550改善了TiO₂在PI基体中的分散性,由于TiO₂的加入在复合膜中建立了导电网络,增加了电荷在大块中传输的机会,提高了复合膜的抗电晕性能。吴旭辉等^[32]对Al₂O₃粒子的表面进行硅烷

化处理,采用等离子体改性结合KH550两步改性,制备了PI/ Al_2O_3 复合膜材料。经过表面改性后,提高了 Al_2O_3 纳米粒子与基体的相容性, Al_2O_3 粒子的团聚现象减少。 Al_2O_3 质量分数为5%时,复合材料的耐电晕寿命提高了28.12%。

丁梓桢等^[33]以1,3-双(3-氨基丙基)-1,1,3,3-四甲基二硅氧烷(GAPD)为改性材料,在PI基体中引入等效物质的量的 SiO_2 粒子和GAPD,制备了PI/ SiO_2 和PI/GAPD两种复合材料。GAPD-PI基体被严重侵蚀后,Si—O键遇空气形成絮状无机相,多因素共同作用,延缓了沿面放电对材料的侵蚀作用。舒想^[34]选择了一种端基上修饰氨基的聚硅氧烷有机硅对PI基体进行改性,由此避免了相分离导致的“陷阱作用”。制备的PI/纳米有机硅复合材料的耐电晕性能有所提升,复合材料的耐电晕寿命比纯膜提升53%。刘莉等^[35]将甲基三乙氧基硅烷水解、聚合得到纳米有机硅氧化物溶胶,并与聚酰胺酰亚胺树脂混合制备有机硅氧化物杂化聚酰胺酰亚胺复合材料。纳米有机硅氧化物与树脂基体具有较好的相容性,分散均匀。填料质量分数为15%时,复合材料的高温耐电晕寿命是纯膜的4.1倍。

2 介电材料

对聚合物来说,介电常数大小与材料本身的分子极化率和聚合物自由体积有关。在外加电场的影响下,材料的极化程度越大,介电常数越大;聚合物自由体积越小,介电常数也越大。PI的介电常数约为3.2~3.7,虽然绝缘性能优异,但作为储能材料,其低介电性能没有优势;用于半导体集成电路行业时介电常数又略高。因此,对于PI复合材料介电性能的研究可分为提高介电和降低介电常数两个方向。

2.1 高介电材料

电介质储能器件的发展,使高储能密度聚合物电介质电容器受到越来越多的关注。PI具有较好的热稳定性和低介电损耗,被视为理想的耐高温电介质材料,但其高温低密度限制了其在储能领域的进一步应用。根据影响介电常数的因素,提高PI介电常数的方法可分为两方面:(1)提高聚合物的分子摩尔极化率;(2)减小聚合物自由体积。通常采用高介电的氧化钛(TiO_2)、碳化钛(TiC)、钛酸钡(BaTiO_3)等无机纳米填料及碳材料等导电材料与PI复合改变基体的自由体积和分子摩尔极化率,提高材料的介电常数。

(1)无机颗粒改性复合材料。

BaTiO_3 、 CaTiO_3 、 TiO_2 、 TiC 等Ti系纳米粒子具有高导电性、高熔点和高导热性,尤其具有较高的介电常数,使其成为常用的提高PI介电性能的无机填料之一。 TiC 的结构中包含离子键、共价键和金属键,在材料中加入 TiC 可以提高复合材料的介电性能和热稳定性。Zhang等^[36]通过溶胶凝胶在 TiC 表面包覆一层 SiO_2 ,与聚丙烯酸(PAA)原位聚合制备PI/ SiO_2 @ TiC 复合材料。 SiO_2 @ TiC 颗粒的加入有利于提高PI基体的介电常数,同时保持其柔韧性。 BaTiO_3 (BT)作为一种高密度储能介质材料,具有高介电常数、低介电损耗的特点,是提高PI介电常数常用的填料之一。Wan等^[37]采用电纺

丝法制备具有表面缺陷的BT纳米纤维,并将其引入PI基体中。当纤维质量分数为20%时,PI复合膜的介电常数达到17.6,约为纯PI的4倍,同时保持较低的介电损耗。但BT与PI的相容性并不好,即使添加大量的BT并不能使填料发挥真正的作用。而大量的添加量也可能造成介电损耗的增加和击穿强度的下降。Wei等^[38]采用磁场定向将镍纳米线(NiNWs)分散在BT和PI之间,NiNWs在BT和PI基体之间提供极化中心和异质结。同样加入质量分数20%BT时,再加入质量分数0.7%的NiNWs,复合材料的介电常数在1 kHz时高达53。此外,表面包覆处理也是解决相容性差常用的方法。Wu等^[39]在BT表面包覆一层聚多巴胺(PDA),制备了PI/BT@PDA纳米复合膜。经过PDA的包覆,改善了BT在基体中的分散性和界面相容性。复合纳米膜的储能密度提高,介电常数也明显提高,添加体积分数1%改性后的BT,复合膜的介电常数提高至4.4。Yang等^[40]采用聚合物活性剂聚乙烯吡咯烷酮(PVP)对BT表面处理,得到PVP@BT复合功能性纳米填料,制备了PI/PVP@BT介电纳米复合膜。PVP的包覆改善了BT的分散性,添加质量分数10%的PVP@BT的复合材料在1 000 Hz条件下介电常数为7.1,是纯PI的2.9倍。同样条件下,10% BT的复合材料在1 000 Hz条件下介电常数为6.5。BT具有较高的介电常数,与PI复合时因为介电常数间的差异造成电场畸变。为了改善这一现象,唐婧缘等^[41]采用溶胶凝胶在BT表面包覆水合 TiO_2 ,利用核-双壳结构形成双重梯度缓冲层。并在BT@ TiO_2 表面包覆一层PDA,改善BT纳米粒子在PI基体中的分散性及两者的界面相容性。

碳化硅(SiC)是一种具有较高的热导率和临界击穿场强的半导体材料,Zhang等^[42]为了探究不同结构的SiC对基体介电性能的影响,采用SiC颗粒(SiCp)和SiC晶须(SiCw)两种形式的填料原位聚合制备了PI纳米复合材料薄膜。添加质量分数3%时,PI/SiCp和PI/SiCw复合膜的介电常数分别为4.3和5.6,由于晶须状的SiC可以使PI的空间排列和局部电场分布发生变化,因此SiCw对PI纳米复合材料的增强作用优于SiCp。Ag纳米粒子具有独特的库仑封锁效应,可以抑制电子的传输,从而降低电击穿提高材料的击穿强度。Tong等^[43]以SiC@PDA@Ag为高介电填料,与PI聚合制备了PI/SiC@PDA@Ag复合膜材料。采用分步铸造法,两层PI/SiC@PDA@Ag复合膜之间插入一层纯PI,制备了具有三明治结构的柔性复合膜。中间层的纯PI有效地阻碍了复合多层膜中间层载流子的传输,添加质量分数5%的SiC@PDA@A等复合膜的介电常数为4.07。

此外,一些新型的无机填料[氟化钙(CaF_2),过渡金属碳(氮)化物(MXene)等]也被用来改善PI材料的介电性能。Li等^[44]采用直接沉淀法制备了具有宽带隙新型 CaF_2 纳米粒子,并将其引入PI基体中制备复合材料。 CaF_2 纳米粒子的加入增加了材料的介电常数,同时降低了传导损耗。Guo等^[45]采用水热法制备了一种新型的氨基功能化的金属-有机骨架

(MOF),共混后制备PI/MOF复合薄膜。氨基功能化后的颗粒与PI间的作用力被改善,复合膜具有更好的介电性能。填料质量分数为20%时,复合膜的介电常数约为纯PI的2.5倍。Cao等^[46]采用原位聚合法将十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)修饰在MXene表面,制备了PI/CTAB@MXene纳米复合膜。CTAB的修饰改善了MXene与PI间的相容性,加入7%的复合填料,复合膜的介电常数在100 Hz时为7.8。

(2)碳材料改性复合材料。

石墨烯(GPE)和碳纳米管(CNTs)等导电型纳米碳材料具有较高的导电性,可有效提高复合材料的介电常数。其中,GPE是一种具有较高比表面积的二维纳米材料,其平面易形成逾渗导电网络,与聚合物复合时可在材料内部形成大量微电容结构。在外加电场作用下也极易被极化,即使少量添加也可使复合材料的介电性能得到大幅提升。朱德师等^[47]利用对苯二胺氨基化接枝氧化石墨烯(GO),并通过维生素C还原氨基化GO($\text{NH}_2\text{-CRGO}$),将其引入PI基体原位聚合制备PI/ $\text{NH}_2\text{-CRGO}$ 复合膜。 $\text{NH}_2\text{-CRGO}$ 质量分数为1.5%时,复合膜介电常数为76,约为纯PI薄膜的30倍。张鹏图等^[48]将GO引入PAA溶液中,采用逐层涂膜和分层固化的方法,制备了纯PI层与GO@PI介电层交替组合的多层复合薄膜。通过复合膜中的GO含量及分层结构,使多层复合材料同时具有较高的介电常数和击穿强度。GO质量分数为1.0%时,PI/GO@PI/PI三层复合膜的介电常数为4.2,介电损耗降至0.007 9。Zhu等^[49]采用原位聚合、热亚化、GO原位化学还原、钙钛矿(CsPbBr_3)纳米粒子原位结晶的方法制备了PI/ CsPbBr_3 /GO复合材料。填料在多次原位聚合的过程中均匀分散在PI基体中,形成了大量的微电容提高复合材料的介电常数。由于还原GO(RGO)和 CsPbBr_3 纳米晶体的协同作用,复合材料的介电常数达到213,并且介电损耗小于0.35。CNTs因其优异的导电性和力学性能在聚合物介电复合材料中得到广泛应用。Dong等^[50]在多壁碳纳米管(MWCNT)上沉积磁性 Fe_3O_4 ($\text{MWCNT@Fe}_3\text{O}_4$),并将 $\text{MWCNT@Fe}_3\text{O}_4$ 与PI复合,在膜固化过程中施加弱磁场,使 $\text{MWCNT@Fe}_3\text{O}_4$ 在PI基体中有序排列,链状的排列显著提高了复合膜的介电性能。Peng等^[51]将MWCNT石墨化后(GMWCNT)引入PI基体内,制备了PI/GMWCNTs纳米复合材料。石墨化后的MWCNT其导电性能显著提高,增强了微电容效应,从而提高了复合材料的介电常数。添加体积分数3.13%的GMWCNT,复合材料在1 MHz的介电常数可高达1 178.3,介电损耗为0.13。

2.2 低介电材料

低介电PI薄膜作为电子器件的电介质绝缘材料受到广泛关注,但其较大的介电常数与介电损耗在应用时可能会引起严重的信号损耗。因此,高频低介电PI复合材料也是PI未来发展趋势之一。低介电改性的方法主要是降低分子摩尔极化率或提高聚合物自由体积,通过在PI基体引入含氟基团、孔洞结构和笼状结构材料等方法来降低PI基体的介

电常数^[52-54]。

(1)含笼状结构改性复合材料。

含笼状结构的材料通常是具有独特三维中空结构的材料,中空的结构赋予材料较低的介电常数。聚倍半硅氧烷(POSS)作为具有典型六面体笼型结构的材料,将其引入聚合物可以增大材料的自由体积,从而降低基体的介电常数^[55]。其中, $\text{NH}_2\text{-POSS}$ 表面有8个与PI的二胺单体相同的端氨基,与PI基体有较好的相容性。Revathi等^[56]在PI基体内引入不同质量分数的 $\text{NH}_2\text{-POSS}$,制备了PI/POSS纳米复合材料。随着POSS含量的增加,复合材料的介电常数减小,添加质量分数10%的POSS,PI复合材料的介电常数最低达到2.1。PI/POSS纳米复合材料用于微电子封装时,有可能在高温下发生严重的热膨胀,导致器件性能下降。为了改善这一问题,Liu等^[57]选择了一种带有氨基丙基异丁基的POSS为填料,制备了一系列PI-POSS复合材料,并且复合材料侧链上的酚羟基与对苯二甲酸氯反应形成交联网络。表面带有大基团的POSS与化学交联网络一起抑制了复合材料的热膨胀,提高了介电性能。添加质量分数14.6%的POSS,PI-POSS复合材料的介电常数降到2.68,介电损耗为0.007,热膨胀系数降至 $24 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ 。关于POSS作为改性填料降低PI介电常数的报道有很多,但研究发现大部分POSS改性后的PI虽然介电常数下降,但材料韧性也出现普遍下降的趋势。Chen等^[58]以表面修饰三氟丙基的POSS(FPOSS)为改性填料,制备了PI/FPOSS复合材料。改性后的复合材料不仅具有较低的介电常数,同时保持了较好的韧性。加入质量分数2%的FPOSS,PI/FPOSS复合材料的介电常数降至2.47,同时断裂拉伸能从 3.3 MJ/m^3 提高到 10.2 MJ/m^3 ,韧性显著提高。

(2)含氟基团改性复合材料。

含氟基团的偶极矩较低,通过引入含氟基团可以降低材料的分子极化率。PI基体引入含氟基团通常由两种途径:一是利用含氟二酐单体制备含氟原子的PI;二是与含氟的材料共混制备PI复合材料^[59-60]。由于含氟单体成本较高,且含氟PI性能的降低,目前主要采用第二种方法。其中,含氟结构的二维氟化石墨烯材料(FG)具有较多的碳氟键、合适的F/C比、较高的电负性和较低极化率,少量添加就可以使PI的介电常数小于3.0。邢瑞光等^[61]采用五氟苯胺改性RGO,PAA溶液中原位聚合制备PI/氟化石墨烯复合膜。当氟化石墨烯质量分数为2%时,PI复合材料的拉伸强度提高至14.2 MPa,1 kHz测试条件下介电常数降为2.8。填料与聚合物基体间的分子相互作用对复合材料的性能有很大的影响,传统的氟化石墨烯与PI基体因为C—F键之间的排斥,分散性和相容性并不好。Yin等^[62]在氟化石墨烯表面接枝了含三氟甲基的二胺,制备了低介电常数PI/FG纳米复合薄膜。表面修饰的基团促进了FG在PI基体中的分散性,添加质量分数为0.75%时,复合薄膜的介电常数为2.09。研究发现,氟化或刚性结构会导致材料对铜箔的附着力较弱,加工性能也较差。

因此,除上述氟化石墨烯是常用的填料外,近年来致力于改善材料间附着力的填料也受到关注,氟化乙烯丙烯(FEP)就是其中之一。Cheng等^[63]制备一种氟碳表面活性剂处理过的FEP,与PI复合制备可用于高频柔性电路板的低介电和高黏性PI/FEP纳米复合薄膜。表面活性剂显著改善FEP在PI基体上的分散,添加质量分数60%时,复合膜的介电常数为2.69,该复合膜对铜箔的剥离强度可到达0.75 N/mm。

(3)含多孔结构改性复合材料。

除上述两种方法,另一种常用的方法是在基体引入孔洞或者复合带有孔洞的填料来降低基体的介电常数^[64-65]。多孔材料和含空洞的材料其内部通常含有空气,空气介电常数约为1。多孔材料与聚合物复合可以降低材料的密度,同时大幅减少单位极化的分子,达到降低介电常数的目的。Chen等^[66]利用“气球”的原理方法,以聚乙二醇为成孔剂,将RGO包裹在聚乙烯醇造出的“气球”结构中,制备了多孔PI/RGO复合膜。多孔结构使复合材料的介电常数降至1.93,RGO的加入改善了因多孔结构造成的力学性能下降缺陷。He等^[67]采用水滴自组合法制备了具有分层多孔结构的PI/POSS复合材料。该材料结合了含氟基团、笼状POSS和多孔结构,显著降低了基体的介电常数。POSS质量分数在10%~50%的范围内,介电常数降至2.42~2.75。空心玻璃微球(HGM)是一种内部为中空结构、充满空气的材料,具有低介电常数、稳定性好等性能。周德洋等^[68]以HGM为填料,制备了不同填料含量的PI/HGM复合膜。质量分数达到9%时,复合膜的介电常数在100 Hz降到2.4左右。尽管HGM内部含有大量介电常数为1的空气,但其与PI间的相容性并不是很好,需要较大的添加量才能实现介电常数明显的降低。Zhao等^[69]在介孔二氧化硅的表面修饰了功能化的POSS(MCM-41@POSS),以此为填料与含氟的PI进行复合,制备了PI/MCM-41@POSS复合膜材料。PI主链的含氟结构、MCM-41的介孔及POSS的笼状结构协同作用,修饰的POSS有效地阻止了PI分子链穿透MCM-41的介孔,使PI/MCM-41@POSS复合材料的介电常数显著降低。加入质量分数3%的MCM-41@POSS,由于MCM-41的介孔结构和键合区极化的限制,复合材料在1 MHz时获得了极低的介电常数1.88和较低的介电损耗0.01。

3 总结与展望

与传统材料相比,PI复合材料在综合性能上体现出明显优势,成为众多领域亟需的材料,对其耐电晕和介电性能的应用研究正在逐步深化。但在军工、农业等领域快速发展的今天,各行各业对材料的性能也提出了更高的要求。对于高性能PI及其复合材料今后的研究重点应在以下两个方面:

(1) PI基体耐电晕和介电性能的改善主要通过与高介电材料或者导电填料的复合来实现,但目前在这方面的研究主要依靠大量填料来改善基体性能。且可用来大量研究的填料仍然较少,无论是改变耐电晕性能还是介电性能,都仅仅是集中在 Al_2O_3 、 BaTiO_3 这几种填料,这对材料的应用和发展

有很大的限制,未来应更加注重基体与填料间的界面改性研究。

(2) 关于PI复合材料耐电晕和介电性能的基础研究已有大量工作,但真正能用于工业生产、生活的并不多,材料缺乏相应的实际应用性。复合材料各项性能的研究工作应实现产学研的相互配合、高效发挥优势,推进高性能PI材料的应用。

参考文献

- [1] Ogbonna V E, et al. Polymer Bulletin, 2022, 79:663-695.
- [2] 梁恒亮,等. 复合材料科学与工程, 2022(3):96-103, 128.
Liang Hengliang, et al. Composite Materials and Engineering, 2022 (3):96-103, 128.
- [3] Yu B X, et al. Review of Scientific Instruments, 2019, 90. DOI: 10.1063/1.5115178.
- [4] Ji D Y, et al. Advanced Materials, 2019, 31. DOI: 10.1002/adma.201806070.
- [5] Lang F, et al. Progress in Organic Coatings, 2022, 166. DOI: 10.1016/j.porgcoat.2022.106777.
- [6] 郭厚霖,等. 仪器仪表学报, 2021, 42(11):140-149.
Guo Houlin, et al. Chinese Journal of Scientific Instrument, 2021, 42(11):140-149.
- [7] 董涵,等. 绝缘材料, 2020, 53(11):38-44.
Dong Han, et al. Insulating Materials, 2020, 53(11):38-44.
- [8] AKRAM S, et al. Materials Research Express, 2019, 6. DOI: 10.1088/2053-1591/ab5c40.
- [9] 刘少玉,等. 工程塑料应用, 2021, 49(7):167-170.
Liu Shaoyu, et al. Engineering Plastics Application, 2021, 49(7): 167-170.
- [10] 黄浩,等. 绝缘材料, 2021, 54(2):87-91.
Huang Hao, et al. Insulating Materials, 2021, 54(2):87-91.
- [11] Sun D, et al. Surface & Coatings Technology, 2017, 320:53-58.
- [12] Xia X, et al. Polymer Testing, 2018, 69:405-409.
- [13] 石慧,等. 绝缘材料, 2018, 51(11):52-63.
Shi Hui, et al. Insulating Materials, 2018, 51(11):52-63.
- [14] Shi H, et al. 2015 IEEE 11th International Conference on the Properties and Applications of Dielectric Materials (ICPADM), 2015: 512-515.
- [15] Ma X Y, et al. High Performance Polymers, 2017, 30. DOI: 10.1177/0954008317746474.
- [16] Zhang M Y, et al. Journal of Physics: Conference Series, 2021, 2044. DOI: 10.1088/1742-6596/2044/1/012055.
- [17] Chen M H, et al. Surface & Coatings Technology, 2017, 325. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2017.01.120.
- [18] 杨瑞霄,等. 电机与控制学报, 2019, 23(9):57-64.
Yang Ruixiao, et al. Electric Machines and Control, 2019, 23(9): 57-64.
- [19] Lia Y P, et al. Surface & Coatings Technology, 2019, 361: 425-431.
- [20] Cheng X R. International Core Journal of Engineering, 2022, 8(2): 1-7.
- [21] 阴晓楠. 聚酰亚胺/氧化铝/氮化硼纳米复合薄膜的制备与性能

- 研究[D].北京:北京化工大学,2020.
- Yin Xiaonan. Preparation and study on polyimide/alumina/boron nitride nanocomposite films[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2020.
- [22] Zhang W C, et al. J Appl Polym Sci, 2022. DOI: 10.1002/app.52710.
- [23] Liu X X, et al. Materials and Design, 2019, 180. DOI: 10.1016/j.matdes.2019.107963.
- [24] Zhao H, et al. Polymer Testing, 2020, 84. DOI: 10.1016/j.polymer-testing.2020.106394.
- [25] 马平川,等.绝缘材料,2020,53(8):25-31.
Ma Pingchuan, et al. Insulating Materials, 2020, 53(8):25-31.
- [26] Chen M H, et al. Applied Surface Science, 2012, 263:302-306.
- [27] 刘会,等.绝缘材料,2021,54(11):130-133.
Liu Hui, et al. Insulating Materials, 2021, 54(11):130-133.
- [28] Ma L L, et al. Journal of Applied Polymer Science, 2018. DOI:10.1002/APP.46528.
- [29] 马平川,等.应用化学,2020,37(6):666-671.
Ma Pingchuan, et al. Chinese Journal of Applied Chemistry, 2020, 37(6):666-671.
- [30] 丁成成,等.高分子材料科学与工程,2020,36(8):67-73.
Ding Chengcheng, et al. Polymer Materials Science & Engineering, 2020, 36(8):67-73.
- [31] Zha J W, et al. Journal of Electrostatics, 2011, 69:255-260.
- [32] 吴旭辉,等.高压电技术,2017,43(9):2 881-2 888.
Wu Xuhui, et al. High Voltage Engineering, 2017, 43(9):2 881-2 888.
- [33] 丁梓桢,等.中国电机工程学报,2021,41(1):211-221.
Ding Zian, et al. Proceedings of the CSEE, 2021, 41(1):211-221.
- [34] 舒想.耐电晕纳米有机硅_聚酰亚胺薄膜合成及高频绝缘性能研究[D].保定:华北电力大学,2019.
Shu Xiang. Synthesis and high frequency insulation property analysis of corona resistant nano-organsilicon/PI films[D]. Baoding: North China Electric Power University, 2019.
- [35] 刘莉,等.绝缘材料,2021,54(9):30-35.
Liu Li, et al. Insulating Materials, 2021, 54(9):30-35.
- [36] Zhang T, et al. RSC Advances, 2018, 8. DOI: 10.1039/C8RA01989D.
- [37] Wan B Q, et al. Applied Surface science, 2020, 501. DOI: 10.1016/j.apsusc.2019.144243.
- [38] Wei Y, et al. Composites Communications, 2022, 35. DOI: 10.1016/j.coco.2022.101286.
- [39] Wu Z Q, et al. Journal of Alloys and Compounds, 2020, 845. DOI: 10.1016/j.jallcom.2020.156171.
- [40] Yang S K, et al. Journal of Applied Polymer Science, 2022. DOI: 10.1002/app.53231.
- [41] 唐婧缘,等.材料工程,2022,50(9):59-69.
Tang Jingyuan, et al. Journal of Materials Engineering, 2022, 50(9):59-69.
- [42] Zhang Z X, et al. Journal of Polymer Research, 2022, 29. DOI: 10.1007/s10965-022-03297-8.
- [43] Tong Y Z, et al. Journal of Materials Science, 2022, 57:7 225-7 238.
- [44] Li L, et al. Chemical Engineering Journal, 2022, 435. DOI: 10.1016/j.cej.2022.135059.
- [45] Guo Q, et al. Inorg Chem, 2022, 61:3 412-3 419.
- [46] Cao X, et al. Journal of Applied Polymer Science, 2022. DOI:10.1002/app.53142.
- [47] 朱德帅,等.高等学校化学学报,2022,42(8):2 694-2 700.
Zhu Deshuai, et al. Chemical Journal of Chinese Universities, 2022, 42(8):2 694-2 700.
- [48] 张鹏图,等.现代化工,2020,40(4):84-88.
Zhang Pengtu, et al. Modern Chemical Industry, 2020, 40(4): 84-88.
- [49] Zhu Z, et al. Journal of Materials Science, 2021, 32: 12 414-12 423.
- [50] Dong M C, et al. Journal of Materials Science, 2021, 32:524-542.
- [51] Peng M, et al. Journal of Materials Science, 2022, 33:6 791-6 801.
- [52] 高春,等.工程塑料应用,2022,50(1):28-32, 85.
Gao Chun, et al. Engineering Plastics Application, 2022, 50(1):28-32, 85.
- [53] Ding C, et al. Journal of Materials Science, 2022, 57:9 480-9 492.
- [54] Zhang Y, et al. Nanomaterials, 2021, 11. DOI: 10.3390/nano11081886.
- [55] Revathi R, et al. Polymer Bulletin, 2019, 76:387-407.
- [56] Revathi R K, et al. Polymer Bulletin, 2019, 76:5 059-5 075.
- [57] Liu X, et al. European Polymer Journal, 2022, 173:111315.
- [58] Chen Z, et al. Polymer Engineering and Science, 2022, 62:2 809-2 816.
- [59] Wu X L, et al. Journal of Applied Polymer Science, 2022, 139. DOI: 10.1002/app.51972.
- [60] Lyu X W, et al. Polymer Science Series B, 2022, 64(2):219-228.
- [61] 邢瑞光,等.新型炭材料,2020,35(6):769-775.
Xing Ruiguang, et al. New Carbon Materials, 2020, 35(6): 769-775.
- [62] Yin X, et al. Journal of Materials Chemistry C, 2018, 6:6 378-6 384.
- [63] Cheng T J, et al. Macromolecular Materials and Engineering, 2021, 306. DOI: 10.1002/mame.202100086.
- [64] Yumi K, et al. Polymer, 2021, 212. DOI: 10.1016/j.polymer.2020.123115.
- [65] 杨煜培,等.工程塑料应用,2020,48(10):157-161.
Yang Yupei, et al. Engineering Plastics Application, 2020, 48(10): 157-161.
- [66] Chen Z, et al. ACS Applied Polymer Materials, 2019, 1(8):2 189-2 196.
- [67] He Z, et al. Progress in Organic Coatings, 2021, 151. DOI: 10.1016/j.porgcoat.2020.106030.
- [68] 周德洋,等.塑料工业,2018,46(3):29-32.
Zhou Deyang, et al. China Plastics Industry, 2018, 46(3):29-32.
- [69] Zhao W, et al. Macromolecular Materials and Engineering, 2022, 307. DOI: 10.1002/mame.202200291.