

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2016.09.010

微层共挤 CPS-HI/PS-HI 复合材料结构对储能密度的影响*

戴坤添,安瑛,程祥,李长金,杨卫民,焦志伟

(北京化工大学机电工程学院,北京 100029)

摘要:利用传统共挤出方法制备了3%碳纳米管(CNTs)含量的高抗冲聚苯乙烯(PS-HI)/CNTs复合材料,利用自制的微纳层叠共挤出装置制备了具有交替层状结构的CNTs填充高抗冲聚苯乙烯(CPS-HI)/PS-HI复合材料,层数分为2,8,32,128层,其中CPS-HI层CNTs的含量为6%,对PS-HI/CNTs和CPS-HI/PS-HI两种复合材料进行对比,研究了复合材料的交替层状结构对储能密度的影响。结果表明,CPS-HI层与PS-HI层呈连续交替层状分布,微层厚度均匀一致,微层界面良好,且CNTs的分散性随着层数的增加得到提高。CPS-HI/PS-HI复合材料由于微层界面的增多,有助于积累更多的电荷,显著提高了交替层状复合材料的介电常数,而纯PS-HI层作为绝缘层阻断了厚度方向上导电网络和击穿通道的形成,因此在较高的频率(10^5 Hz)下仍然能够保持低的介电损耗,且获得较高的击穿场强。CPS-HI/PS-HI复合材料的储能密度远远大于普通挤出成型PS-HI/CNTs复合材料的储能密度,比纯PS-HI的储能密度提高了3.3倍。

关键词:交替层状结构;碳纳米管;高抗冲聚苯乙烯;介电性能;击穿场强;储能密度

中图分类号: TQ325.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2016)09-0048-05

Effect of Laminated CPS-HI/PS-HI Multilayered Composites' Structure on Its Energy Density

Dai Kuntian, An Ying, Cheng Xiang, Li Changjin, Yang Weimin, Jiao Zhiwei

(College of Mechanic and Electronic Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: High impact polystyrene / carbon nanotube (PS-HI / CNTs) composites with 3% carbon nanotube content were prepared by traditional extrusion. 2, 8, 32, 128 layers' CNTs+PS-HI / PS-HI (CPS-HI / PS-HI) multilayered composites with alternating structure and 6% carbon nanotube content in CPS-HI layer were prepared by self-made micro-nano lamination co-extrusion device. The influence of alternating structure on energy density was studied by comparing PS-HI / CNTs and CPS-HI / PS-HI composites. The results show that CPS-HI layer and PS-HI layer exhibit continuous alternately layered distribution with uniformed micro-layer thickness, and the interface between CPS-HI layer and PS-HI layer is good. The dispersion degree of CNTs is improved with increasing number of layers, and more interfaces would be formed between CPS-HI layer and PS-HI layer, which is useful to accumulate more electrical charges leading to significantly improving the dielectric constant. Low dielectric loss is achieved even if at high frequency (10^5 Hz) and high breakdown strength is obtained compared to PS-HI / CNTs composites because of that the conductive network and breakdown channel is blocked for PS-HI layer as insulation layer. The energy density of CPS-HI / PS-HI multilayered composites is far greater than PS-HI / CNTs composites, and 3.3 times than pure PS-HI resin.

Keywords: alternately layered distribution; carbon nanotube; high impact polystyrene; dielectric property; breakdown strength; energy density

近年来,由于电子、电缆及电机等领域的迅猛发展,轻质、低成本、易加工及力学性能优良的聚合物基高储能密度电介质复合材料的研究受到越来越广泛的重视^[1-2],可用储能密度 W 表征聚合物基电介质材料储能性能,利用公式(1)进行计算^[3]:

$$W=1/2 \varepsilon_0 \varepsilon E^2 \quad (1)$$

式中, W 为复合材料的体积储能密度, J/cm^3 ; ε_0 为真空介电常数, $\varepsilon_0=8.854 \times 10^{-12} \text{ F}/\text{m}$; ε 为复合材料的相对介电常数; E 为复合材料的击穿场强, kV/mm 。

由公式(1)可知,提高聚合物基电介质复合材料的介电常数和击穿场强有利于提高电介质复合材料的储能密度^[4-5]。目前,制备聚合物基电介质复合材料的传统方法主要有两种:填充高电导率的导电填料或填充高介电常数的陶瓷颗粒^[6]。陶瓷填充聚合物基电介质复合材料需要加入高含量的陶瓷颗粒

*北京市自然科学基金项目(2162033)

联系人:焦志伟,博士,副研究员,主要从事高分子材料及其成型加工技术研究

收稿日期:2016-07-01

才能获得高介电常数,但这会导致复合材料的加工性能变差,且会增加介电损耗和降低击穿场强,因此大大地限制了其应用^[7-8]。传统方法制备的导电填料填充聚合物基电介质复合材料,在临近逾渗阈值的时候可以大幅度提高复合材料的介电常数,但同样可能造成高介电损耗和低击穿场强^[9-10]。因此,如何获得高介电常数的同时保证低介电损耗和高击穿场强对于聚合物基高储能密度电介质复合材料的应用具有十分重要的意义。

有文献指出,利用多层复合材料体系可以提高介电常数,并在体系中引入绝缘外壳或夹层结构可以降低介电损耗,因此笔者提出利用微纳层叠共挤出技术制备具有交替层状结构的聚合物基电介质复合材料,在聚合物基电介质复合材料体系中引入绝缘层的方法来研究交替层状结构设计对介电性能、击穿场强及储能密度的影响,并与传统共混挤出聚合物基电介质复合材料的性能进行比较^[11-13]。

1 实验部分

1.1 主要原材料

高抗冲聚苯乙烯(PS-HI):HP8250,台化聚苯乙烯(宁波)有限公司;

碳纳米管(CNTs):直径为10~20 nm,长度为30~50 μm ,中国科学院成都有机化学研究所;

PS-HI/CNTs 功能母粒,CNTs 含量为10%,中国科学院成都有机化学研究所。

1.2 主要设备及仪器

真空干燥箱:DZF-6050型,上海一恒科技有限公司;

高速搅拌机:Prism Pilot 5型,美国热电公司;

扫描电子显微镜(SEM):Hitachi S-4700型,株式会社日立制作所;

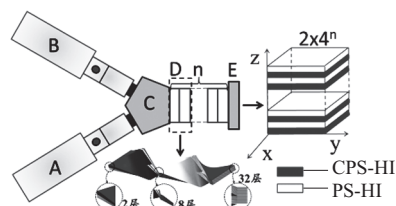
精密阻抗分析仪:Agilent 4294A型,美国安捷伦公司;

超高压耐压测试仪:HF10013型,常州惠友电子有限公司;

微纳层叠共挤出装置:自制;

自制的微纳层叠共挤出装置如图1所示^[14],包括挤出机、汇流段、层叠器、口模等,采用“一分四”层叠器,串联 n 个层叠器,可得到 2×4^n 层的交替多层复合材料,其工作原理为:物料经汇流段汇流成两层聚合物熔体,进入层叠器的聚合物熔体垂直于流动方向被分成4等份,每1等份继续向前流动,流动过程中扭转、变薄并展宽至入口时的宽度,在出口

汇流成 2×4 层熔体,出口处的厚度与入口处的厚度一样,每经过一个层叠器层数增加4倍,当熔体经过 n 个层叠器以后,可得到 2×4^n 层的复合材料,熔体在流动过程中经历了分流、扭转、延展、汇流四个过程。图1中, z 方向表示样品厚度方向, y 方向表示样品挤出方向。



A, B—挤出机; C—汇流段; D—层叠器; E—口模

图1 微纳层叠共挤出成型设备示意图

1.3 样品制备

将PS-HI/CNTs 功能母粒、纯PS-HI置于真空干燥箱(80℃)中干燥2 h,通过称量,用纯PS-HI将PS-HI/CNTs 功能母粒稀释成CNTs 含量为6%的PS-HI/CNTs 共混物,并在高速搅拌机中搅拌2 min以达到充分混合,然后将纯PS-HI, PS-HI/CNTs 共混物分别加入两台挤出机,制备了2,8,32,128层的CNTs+PS-HI/PS-HI(CPS-HI/PS-HI)交替层状结构的复合材料片材,CPS-HI层的CNTs 含量为6%,并且制备了3% CNTs 含量的普通共混PS-HI/CNTs 复合材料片材,样品厚度均为2 mm。

1.4 性能测试

利用SEM观察CPS-HI/PS-HI交替层状复合材料的微层界面情况与CNTs在基体中的分散情况。利用精密阻抗分析仪测试试样厚度方向的介电常数(ϵ)、介电损耗($\tan\delta$)和交流电导率,测试频率为 $1 \times 10^2 \sim 1 \times 10^7$ Hz。

采用超高压耐压测试仪测试复合材料片材的击穿电压,根据公式(2)计算试样的击穿场强,并利用公式(1)计算试样的储能密度。

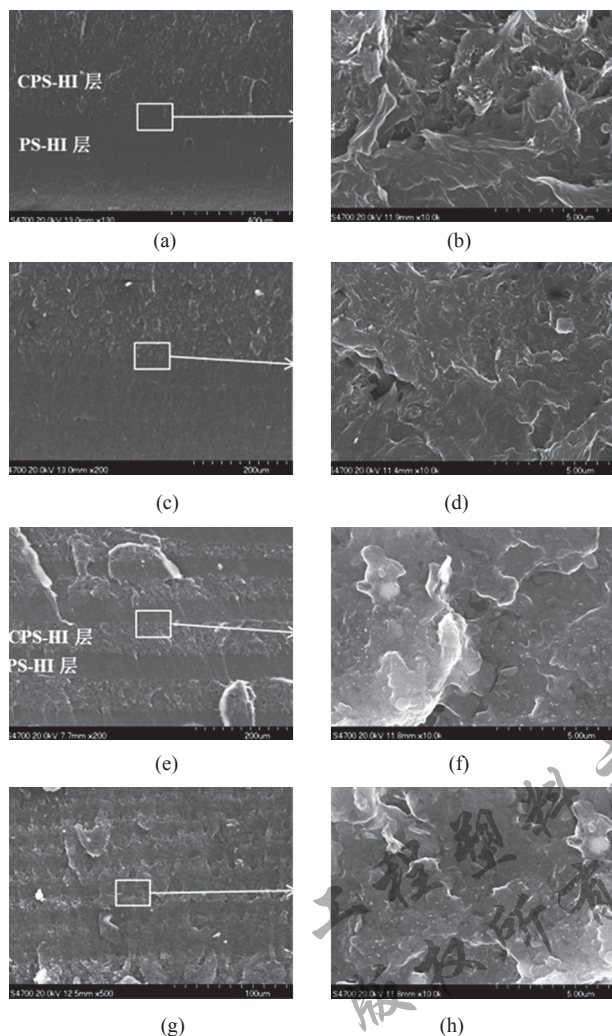
$$E=U_b/d \quad (2)$$

式中: E 为试样的击穿场强, kV/mm; U_b 为试样的击穿电压, kV; d 为试样的厚度, mm。

2 结果与讨论

2.1 微观形貌

图2为2,8,32,128层CPS-HI/PS-HI交替层状复合材料不同放大倍数下的SEM图,图2b,2d,2f,2h分别是图2a,2c,2e,2g中CPS-HI层与纯PS-HI层的层间界面局部放大图。从图2a,



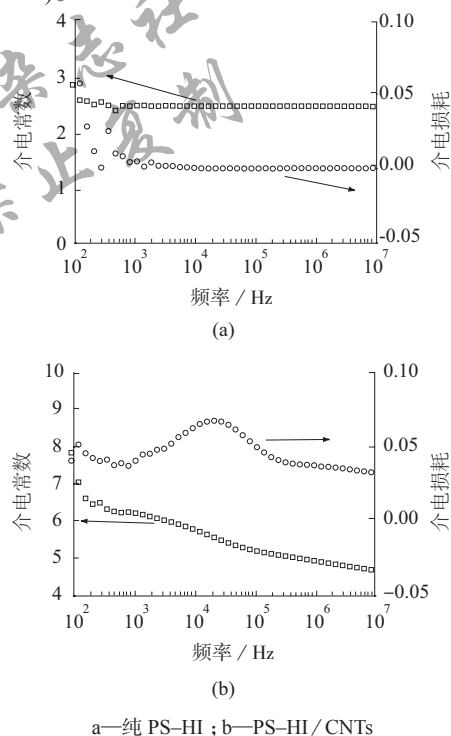
a, b—2层; c, d—8层; e, f—32层; g, h—128层

图2 微纳层叠不同层数 CPS-HI/PS-HI 交替层状复合材料 SEM 图 2c, 2e, 2g 中可以看出, 复合材料出现明显的分层情况, 颜色较深且平整的部分为纯 PS-HI 层, 颜色较亮且粗糙的部分为含 CNTs 的 CPS-HI 层, 两者呈现连续交替均匀分布。2, 8, 32, 128 层 CPS-HI/PS-HI 交替层状复合材料的微层理论厚度分别为 1 mm, 250 μm , 62.5 μm , 15.6 μm , 从 2e, 2g 中可以看出微层厚度基本均匀一致, 且接近理论厚度, 因此这里认为 CPS-HI 层与 PS-HI 层的体积分数各占 50%, 即认为 CNTs 在 CPS-HI/PS-HI 交替层状复合材料体系中的含量为 3%, 因此选用 3% CNTs 含量的 PS-HI/CNTs 复合材料进行对比。从图 2b, 2d, 2f, 2h 可以看出, CPS-HI 层与 PS-HI 层之间界面良好, 没有出现明显的分界线和界面剥离的现象, 这是由于聚合物基体是一样的, CPS-HI 层与 PS-HI 层相容性好, 因此未出现界面剥离的现象。但可以利用白色亮点的 CNTs 判断出 CPS-HI 层,

而完全不含 CNTs 的为纯 PS-HI 层, 且从 CPS-HI 层可以看出 2, 8 层试样的 CNTs 发生了较明显的团聚, 而 32, 128 层试样的 CNTs 没有出现明显的团聚现象, 可知随着层数的增加 CNTs 的分散性呈变好的趋势, 这是由于复合材料熔体在经历分流、扭转、延展、汇流的过程中, 受到了剪切及拉伸作用, 每多经过一个层叠器, 受到的作用力就越大, 有助于 CNTs 在聚合物基体中的分散, 因此 CNTs 在基体中的分散性随层数的增加而变好。

2.2 介电性能与交流电导率

图3为纯 PS-HI、3% CNTs 含量的普通共混 PS-HI/CNTs 复合材料在不同频率下的介电常数与介电损耗。图4为 2, 8, 32, 128 层 CPS-HI/PS-HI 交替层状复合材料在不同频率下的介电常数与介电损耗 ($\tan\delta$)。



a—纯 PS-HI ; b—PS-HI/CNTs

图3 纯 PS-HI, PS-HI/CNTs 复合材料的介电常数、介电损耗

从图3和图4可以看出, CPS-HI/PS-HI 交替层状复合材料的介电常数随着层数的增加而增加, 其中 2 层试样的介电常数与 PS-HI/CNTs 复合材料的介电常数较为接近, 8, 32, 128 层试样的介电常数明显比 PS-HI/CNTs 复合材料的介电常数高, 如在 100 Hz 时, 128 层试样的介电常数比 PS-HI/CNTs 复合材料的介电常数提高了 3.8 倍, 且 CPS-HI/PS-HI 交替层状复合材料的介电常数在频率 $10^2 \sim 10^5$ Hz 范围内保持的较为稳定, 可知

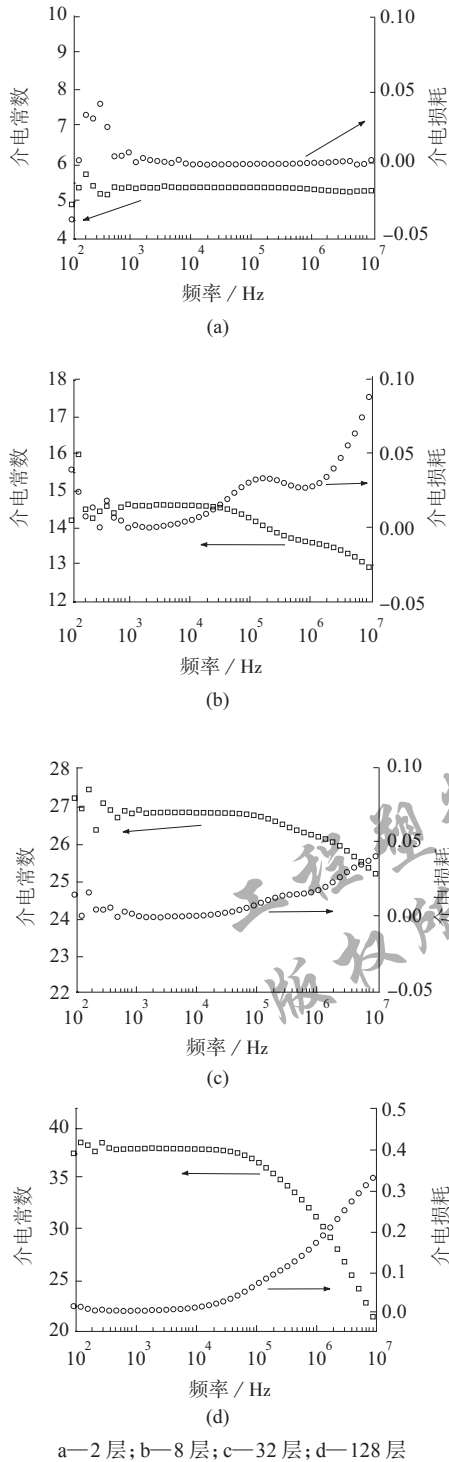


图4 CPS-HI/PS-HI 复合材料的介电常数、介电损耗

交替层状复合材料试样的介电常数对频率的依赖性较小。PS-HI/CNTs 复合材料在 $10^4 \sim 10^5$ Hz 之间出现了损耗峰,在频率 10^5 Hz 以下明显比交替层状复合材料的介电损耗高。交替层状复合材料在较高频率 10^5 Hz 时仍然保持较低的介电损耗,在频率 10^4 Hz 以下与纯 PS-HI 的介电损耗几乎一致,这说明了复合材料交替层状结构的设计不仅能够提高介

电常数,而且能够在一定频率范围内降低介电损耗。CPS-HI/PS-HI 复合材料介电常数的提高可总结为两个原因:一是随着层数的增加,形成了更多的以 CPS-HI 层为极板和以 PS-HI 为电介质的平行板电容器,在界面上会积累更多的电荷,二是由于 CNTs 的分散性随着层数的增加而得到提高。纯 PS-HI 层的存在相当于在复合材料体系中引入了“绝缘层”,阻断了交替层状复合材料厚度方向上导电网络的形成,避免了漏电流的产生,而普通共混复合材料则有可能形成漏电流,漏电流的出现会增加介电损耗,因此交替层状复合材料的介电损耗在较高频率 (10^5 Hz) 下仍然能够保持低的介电损耗。

2.3 复合材料的击穿场强与储能密度

表 1 为纯 PS-HI,3% CNTs 含量的普通共混 PS-HI/CNTs 复合材料及微纳层叠不同层数 CPS-HI/PS-HI 交替层状复合材料的介电常数、击穿场强与储能密度。从表 1 中可以看出,纯 PS-HI 的击穿场强为 13.17 kV/mm ,是所有试样中击穿场强最高的,普通共混 PS-HI/CNTs 复合材料的击穿场强下降非常明显,仅达到 0.33 kV/mm ,这是因为 CNTs 作为一种导电填料,其加入改变了 PS-HI/CNTs 复合材料体系的导电网络,3% 含量的 CNTs 对电场的影响非常大,电场作用下 CNTs 之间的带电界面容易直接接触,进而产生了击穿通道,使得试样在较低的电压下便失去介电性能而被击穿。而 CPS-HI/PS-HI 交替层状复合材料的击穿场强随着层数的增加而下降,但可以看出即使试样达到了 128 层,其击穿场强仍然远远大于 PS-HI/CNTs 复合材料的击穿场强。虽然 CPS-HI 层 CNTs 含量为 6%,理论上更容易形成击穿通道,但是由于纯 PS-HI 层的存在,使得 CPS-HI/PS-HI 交替层状复合材料体系厚度方向上的击穿通道被阻断,因此其击穿场强明显大于 PS-HI/CNTs 复合材料,但由于层数的增加,微层厚度开始急剧下降,使得纯 PS-HI 层的阻挡作用减弱,进而导致击穿场强随着层数的增加而下降。

表 1 纯 PS-HI、PS-HI/CNTs 及 CPS-HI/PS-HI 复合材料的物理性能

工艺	试样类型	介电常数 (100 Hz)	击穿场强 / ($\text{kV} \cdot \text{mm}^{-1}$)	储能密度 / ($\text{J} \cdot \text{m}^{-3}$)
普通挤出成型	PS-HI	2.56	13.17	1.965×10^3
	PS-HI/CNTs	7.91	0.33	3.8
微纳层叠共挤 (CPS-HI/HIPS)	2 层	6.55	12.62	4.618×10^3
	8 层	15.09	11.02	8.112×10^3
	32 层	27.38	8.38	8.511×10^3
	128 层	38.13	5.21	4.581×10^3

表1所示的储能密度是频率100 Hz下计算得到的。从表1可看出,PS-HI/CNTs复合材料的储能密度非常小,这主要是由于击穿场强太低导致的。而CPS-HI/PS-HI交替层状复合材料的储能密度随着层数的增加呈现先上升后下降的趋势,这是因为击穿场强随着层数的增加而下降,当击穿场强的下降幅度大于介电常数的增加幅度的时候,交替层状复合材料的储能密度开始下降,在32层的时候CPS-HI/PS-HI储能密度达到最大值,比纯PS-HI的储能密度增加了3.3倍,远远大于PS-HI/CNTs复合材料的储能密度。

3 结论

(1) 微纳层叠共挤制备的CPS-HI/PS-HI交替层状复合材料,CPS-HI层与PS-HI层呈现连续交替均匀分布,微层厚度基本均匀一致,CNTs只分布在CPS-HI层中,且随着层数的增加CNTs的分散性越来越好。

(2) CPS-HI/PS-HI交替层状复合材料的介电常数随着层数的增加而增加,击穿场强则是随着层数的增加而下降,这导致了交替层状复合材料的储能密度呈现先上升后下降的趋势。与相同CNTs含量的PS-HI/CNTs复合材料相比,交替层状复合材料的介电性能、击穿场强与储能密度都得到了明显的提升。因此,微纳层叠共挤制备交替层状复合材料的方法可为制备高介电、低损耗、高击穿场强的电介质复合材料提供一定的借鉴。

参考文献

- [1] 郑晖,刘晓林,窦晓亮,等.添加Ni和Ag纳米颗粒对BaTiO₃/PVDF复合材料击穿场强的影响[J].复合材料学报,2014,31(1):146-151.
Zheng Hui, Liu Xiaolin, Dou Xiaoliang, et al. Effect of employing Ni and Ag nano-particles as third phase on dielectric breakdown strength of BaTiO₃/PVDF composites[J]. Acta Materiae Composite Sinica, 2014, 31(1):146-151.
- [2] 马育红,张先宏,杨万泰.聚合物基复合介电材料的研究进展[J].北京化工大学学报:自然科学版,2015,42(3):1-15.
Ma Yuhong, Zhang Xianhong, Yang Wantai. Recent developments in polymer-based composite dielectric materials[J]. Journal of Beijing University of Chemical Technology: Natural Science, 2015, 42(3):1-15.
- [3] 黄佳佳,张勇,陈继春.高储能密度介电材料的研究进展[J].材料导报,2009,23(2):307-312.
Huang Jiajia, Zhang Yong, Chen Jichun. An overview on dielectric materials with high energy storage density[J]. Materials Review, 2009, 23(2):307-312.
- [4] Liu Haiyang, Shen Yang, Song Yu, et al. Carbon nanotube array / polymer core / shell structured composites with high dielectric permittivity, low dielectric loss, and large energy density[J]. Advanced Materials, 2011, 23(43):5 104-5 108.
- [5] Hu Penghao, Shen Yang, Guan Yuhao, et al. Topological-structure modulated polymer nanocomposites exhibiting highly enhanced dielectric strength and energy density[J]. Advanced Functional Materials, 2014, 24(21):3 172-3 178.
- [6] Yuan Jinkai, Yao Shenghong, Li Weilong, et al. Vertically aligned carbon nanotube arrays on SiC microplatelets: a high figure-of-merit strategy for achieving large dielectric constant and low loss in polymer composites[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2014, 118(40): 22 975-22 983.
- [7] Dang Zhimin, Yuan Jinkai, Zha Junwei, et al. Fundamentals, processes and applications of high-permittivity polymer-matrix composites[J]. Progress in Materials Science, 2012, 57(4):660-723.
- [8] 冯晓军,刘晓林,赵坤,等.多巴胺改性BaTiO₃对BaTiO₃/PVDF复合材料击穿场强的影响[J].复合材料学报,2015,32(3):699-704.
Feng Xiaojun, Liu Xiaolin, Zhao Kun, et al. Effects of dopamine-modified BaTiO₃ on breakdown strength of BaTiO₃/PVDF composites[J]. Acta Materiae Composite Sinica, 2015, 32(3):699-704.
- [9] 任粒,查俊伟,王思蛟,等.具有多层结构的聚合物复合薄膜的介电和磁性能[J].复合材料学报,2016,33(6):1 186-1 191.
Ren Li, Zha Junwei, Wang Sijiao, et al. Dielectric and magnetic properties of polymer composite films with multilayered structure[J]. Acta Materiae Composite Sinica, 2016, 33(6):1 186-1 191.
- [10] Chang Jianfei, Liang Guozheng, Gu Aijuan, et al. The production of carbon nanotube/epoxy composites with a very high dielectric constant and low dielectric loss by microwave curing[J]. Carbon, 2012, 50(2):689-698.
- [11] Sun Lili, Li Bin, Zhao Yan, et al. Structure-induced high dielectric constant and low loss of CNF/PVDF composites with heterogeneous CNF distribution[J]. Nanotechnology, 2010, 21(30):2 101-2 112.
- [12] 熊良钊,李长金,刘程林,等.微纳层叠挤出技术对聚氯乙烯结晶性能的影响[J].工程塑料应用,2015,43(8):47-50.
Xiong Liangzhao, Li Changjin, Liu Chenglin, et al. Effect of micro-nano lamination extrusion technology on polyvinyl chloride crystallinity properties[J]. Engineering Plastics Application, 2015, 43(8):47-50.
- [13] Chen Baoshu, Gao Wanlin, Shen Jiabin, et al. The multilayered distribution of intumescent flame retardants and its influence on the fire and mechanical properties of polypropylene[J]. Composites Science & Technology, 2014, 93(3):54-60.
- [14] Yang Weimin. Apparatus and method for preparing laminated nano-composite material: US, 9079346B2[P]. 2015-07-14.