

杂化聚酰亚胺薄膜耐电晕性能的研究^{*}

衷敬和^{1,2} 张明艳² 姜其斌¹ 蔡彬芬¹ 范 勇² 雷清泉²

(1. 湖南株洲时代新材料科技股份有限公司, 株洲 412007; 2. 哈尔滨理工大学材料科学与工程学院, 哈尔滨 150040)

摘要 用均苯四甲酸二酐和 4,4'-二氨基二苯醚合成聚酰亚胺(PI)树脂,以甲基三乙氧基硅烷为无机前驱体原位产生二氧化硅(SiO_2)粒子,并以 3-氯丙基三乙氧基硅烷为偶联剂制备了 PI/ SiO_2 杂化薄膜。分析和讨论了无机成分的含量和两相间界面形态的变化对 PI/ SiO_2 薄膜耐电晕性能的影响。结果表明,无机组分的引入对杂化 PI/ SiO_2 薄膜的耐电晕性能产生很大的影响,薄膜的耐电晕性能随 SiO_2 含量的增加而提高;偶联剂的引入对无机粒子的分散、两相相容性,以及界面形态具有明显的改善作用,对薄膜耐电晕性能的改善更为明显。并提出了一个耐电晕模型。

关键词 聚酰亚胺 杂化 偶联剂 耐电晕

聚酰亚胺(PI)是一类含有酰亚胺环的高聚物,自 20 世纪 60 年代由美国杜邦公司生产出 PI 薄膜以来,相继出现了 PI 模塑料、粘合剂、涂料和纤维等各大品种^[1]。随着人类社会和科学技术的不断发展,特别是军事工业、核工业、高速铁路,以及微电子工业等高科技的迅速发展,PI 作为一种高性能工程塑料以其优越的热性能、电性能和力学性能而被广泛地应用于航空航天、核电和微电子等领域,在民用电器方面也有大量应用^[2,3]。然而随着新技术如电机电器的小型化、高压化及变频调速的应用,对传统的厚绝缘体系提出了新的挑战^[4]:一方面厚的绝缘层势必带来散热问题和更多的能量损耗,另一方面变频调速技术的应用,致使设备绝缘过早老化和击穿,严重影响其正常的运行和可靠性。

普通 PI 虽然本身具有许多优异性能,但还是难以满足这种新要求。实践证明在有机基体树脂中引入无机组分将大大地改善有机材料的性能,并在一定程度上综合有机和无机两组分各自的特征和优点^[5,6]。掺杂改性是目前获得新材料的一种重要方法^[7-10]。对纯 PI 进行改性是当前材料研究的热点,A. Morikawa 等^[11]利用溶胶-凝胶法制备了二氧化硅(SiO_2)含量为 70% 的 PI 杂化薄膜。Shang X Y 等^[12]也利用溶胶-凝胶法制备了改性 PI。他们对杂化薄膜的力学性能和透气性能等进行了研究,但对电气性能研究较少,特别是耐电晕性能。目前全世界对耐电晕机理尚没有一个较统一的认识。

笔者通过溶胶-凝胶法在基体树脂中原位产生 SiO_2 粒子,将无机组分引入 PI 有机相中制备了 PI/ SiO_2 杂化薄膜,并且对该杂化薄膜的耐电晕机理进行了初步的探讨,提出了一个相应的模型。

1 实验部分

1.1 主要原料

均苯四甲酸二酐(PMDA):宁波贝特化工厂;

4,4'-二氨基二苯醚(ODA):牡丹江绝缘材料厂;

N,N-二甲基乙酰胺(DMAc):蒸馏提纯,牡丹江绝缘材料厂;

甲基三乙氧基硅烷(MTEOS):天津化学试剂一厂;

丙酮:哈尔滨试剂厂;

硅烷偶联剂:KH-550,南京曙光化工厂。

1.2 主要仪器

傅立叶红外光谱(FT-IR)仪: EQUINOX-55 型,德国 Bruker 公司;

原子力显微镜(AFM): Nanoscope-IIIa 型,美国 DI 公司;

耐电晕老化实验装置如图 1 所示,自制。

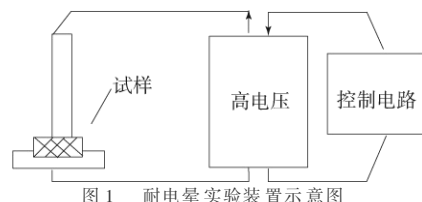


图 1 耐电晕实验装置示意图

1.3 试样制备

在室温下,将一定量的 ODA 加入 DMAc 中,不断搅拌直到 ODA 完全溶解并形成透明无色溶液,将等物质的量的 PMDA 加入到溶液中,当即将达到理论终点时,聚酰胺酸的粘度迅速增大,出现爬杆现

^{*} 国家自然科学基金资助重点项目(50137010)

收稿日期:2005-06-12

象,此时用水浴缓慢加热直到体系的粘度下降,加入适量的丙酮调节体系的粘度,待一段时间后加入无机前驱体 MTEOS、偶联剂及相应比例的水,继续搅拌 18 h 左右,得到均匀透明的聚酰胺酸杂化溶液,然后将一定量的此溶液涂在已预处理的玻璃基片上,放入烘箱逐渐升温至 350℃,并保温 3h,即可得到 PI 杂化薄膜。

2 结果与讨论

2.1 结构分析

图 2 为纯聚酰胺酸和 PI 杂化薄膜的 FT-IR 谱图。由图 2 可见,在谱图 2a 中存在 1650 cm^{-1} 处的酰胺羰基吸收峰,经亚胺化后薄膜的谱图(见图 2b、图 2c)中均没有此峰出现,而在 1720、1780 cm^{-1} 附近出现尖锐的亚胺羰基吸收峰,这说明样品亚胺化完全。另外,在图 2b 和图 2c 中,可以观察到硅氧键(—Si—O—Si—)的吸收峰出现在 1100 cm^{-1} 处,而谱图 2a 中相应位置上没有此吸收峰,说明掺杂体系在亚胺化的过程中形成了无机硅烷网络。

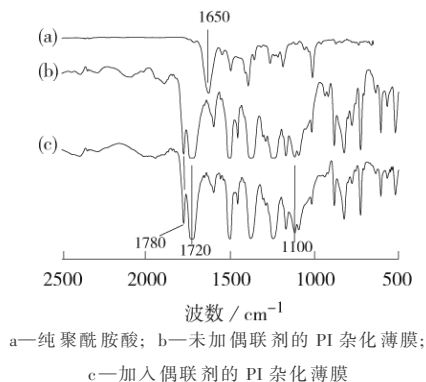


图 2 纯聚酰胺酸及 PI 杂化薄膜的 FT-IR 谱图

2.2 表面形貌分析

图 3 为 PI/SiO₂ (90/10) 杂化薄膜的 AFM 照片。由图 3 可知,不管是否加入偶联剂,无机相 SiO₂ 都较均匀地分散在 PI 基体树脂中,而图 3b 中的纳米 SiO₂ 粒子尺寸明显减小,分散更均匀,团聚减弱,粒径分布变窄。这是因为偶联剂被加入到复合体系后,其分子的一端与有机相 PI 反应,形成键接强作用力,另一端则在有水存在下水解得硅醇(Si—OH),醇羟基再与体系中的无机前驱体的水解产物发生键接作用。这就使得有机相 PI 与无机相 SiO₂ 网络以共价键相连,增强了两相间的结合力,抑制团聚,避免两相间的相分离。同时,偶联剂的引入改变了两相间的界面形态和界面性质,增强了两相间的相容性,两相间将存在模糊界面或者不存在界面。

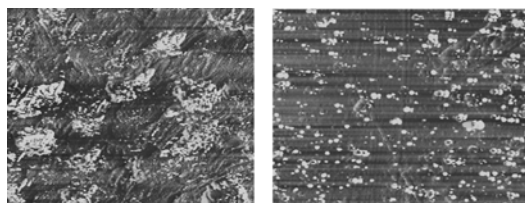


图 3 杂化薄膜的 AFM 照片
a—未加偶联剂; b—加入偶联剂

图 3 杂化薄膜的 AFM 照片

2.3 耐电晕性能

目前对 PI 的耐电晕机理尚不很清楚,大多认为耐电晕性是与电子作用过程相联系的,因电子作用使电介质局部发生绝缘老化而击穿^[13~15]。图 4 给出了 PI/SiO₂ 杂化薄膜的耐电晕性试验结果。由图 4 可知,PI 杂化薄膜的耐电晕性能随 SiO₂ 含量的增加而增强,而且当在杂化体系中加入偶联剂时,薄膜的耐电晕性能得到更明显的改善。

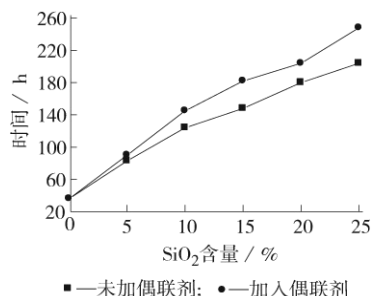


图 4 PI/SiO₂ 杂化薄膜的耐电晕性能

将 PI 薄膜置于图 1 所示由棒板电极构成的电场中,PI 体系内的苯环共轭 π 电子受激发,加之由电极不断注入高速电子,使体系内的电子不断增多、积聚,高分子链不断受到电子的轰击。

PI 分子链中含有共轭双键,具有一定的分子内电荷转移通道,但纯 PI 难以有分子间的电荷转移通道,加入无机前驱体后将在 PI 分子间形成“SiO₂ 网络”,PI 分子链与无机网络发生物理纠缠,使得 PI 分子间形成一定的键接,相当于分子间形成桥路。电荷不仅能在分子内自由移动,而且能够在分子间移动,这样有利于及时转移体系内的电荷,从而避免 PI 局部电荷过剩而发生电晕击穿。为了更好地解释杂化 PI 薄膜的耐电晕性能,建立了耐电晕模型,如图 5 所示。在纯 PI 中分子链只是独立存在(见图 5a);而当加入无机前驱体后在 PI 分子间形成了 SiO₂ 网络(见图 5b),在分子链间形成桥路,使得进入每一分子链的注入电子能够在整个体系中形成平衡,避免局部电子密度过高;当在体系中加入偶联剂时,PI 分子链端与 SiO₂ 网络产生共价键,使两相间

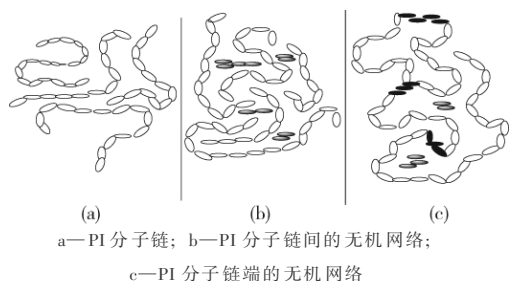


图5 纯PI及PI杂化薄膜电子转移通道模型

产生强的相互作用(见图5c),且存在模糊界面或不存在明显的界面,更有利于电子的迁移。另一方面在有机PI相中引入的无机相纳米 SiO_2 粒子具有均化电场而不使某点场强过高的作用。

3 结论

通过溶胶-凝胶技术在聚酰亚胺溶液中原位产生“ SiO_2 网络”制备了PI/ SiO_2 杂化薄膜。无机填料的引入改善了薄膜的耐电晕性能,薄膜的耐电晕性能随 SiO_2 含量的增加而增强。偶联剂的引入在一定程度上增加了有机-无机两相的相容性,避免了相分离,并使薄膜的耐电晕性能得到更明显的改善。提出了一个耐电晕模型以解释杂化PI薄膜的耐电晕性能。

参考文献

- 1 李生柱,吴建华,朱小华,等.高性能聚酰亚胺的进展.化工新型材料,2002,30(6):19
- 2 李敏,张佐光,仲伟虹,等.聚酰亚胺树脂研究与应用进展.复合材料学报,2000,17(4):48

- 3 秦志敬.耐高温聚酰亚胺树脂的发展.材料工程,1994(4):5
- 4 何恩广,周升,刘学忠,等.PWM变频电机绝缘技术的研究进展.绝缘材料,2002(4):18
- 5 Mark J E. Ceramic-reinforced polymers and polymer-modified ceramics. Polym Eng Sci, 1996,36:2 905
- 6 Schubert U, Husing N, Lorenz A. Hybrid inorganic-organic materials by sol-gel processing of organofunctional metal alkoxides. Chem Mater, 1995(7):2010
- 7 Michael M, Vincent L, Mutin P H, et al. New sol-gel routes to organic-inorganic hybrid materials: modification of metal alkoxide by phosphonic or phosphinic acids. J Sol Gel Sci Technol, 2003, 26: 99
- 8 王寿泰.纳米绝缘材料.绝缘材料,2001(3):13
- 9 徐庆玉,范和平,井强山,等.聚酰亚胺纳米杂化材料的制备、结构和性能.功能高分子学报,2002(6):207
- 10 夏和生,王琪.聚合物纳米材料研究进展 II. 聚合物/无机纳米复合材料.化学研究与应用,2002,14(2):127
- 11 Morikawa A, Kakimoto M, Iyoku Y, et al. Preparation of a new class of polyimide-silica hybrid films by sol-gel process. Polym J, 1992, 24: 641
- 12 Shang X Y, Zhu Z K, Jie Y, et al. Compatibility of soluble polyimide/silica hybrids induced by a coupling agent. Chem Mater, 2002, 14: 71
- 13 雷清泉.高聚物的结构与电性能.武汉:华中理工大学出版社,1990.
- 14 John H, Daniel S. Corona resistance of low density polyethylene, 2000 IEEE Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena. BC, Can:2000.613
- 15 Morton K, Richardj T. New high temperature polyimide insulation for partial discharge resistance in harsh environments. IEEE Electrical Insulation Magazine, 1997,11:24

STUDY ON CORONA-RESISTANCE PROPERTY OF HYBRID POLYIMIDE FILM

Zhong Jinghe^{1,2}, Zhang Mingyan², Jiang Qibin¹, Cai Binfen¹, Fan Yong², Lei Qingquan²

(1. Zhuzhou Times New Materials Co. Ltd., Zhuzhou 412007, China;

2. Material Science & Engineering College, Harbin Univ. Sci. Tech., Harbin 150040, China)

ABSTRACT A hybrid polyimide/silica (PI/ SiO_2) film was prepared with pyromellitic dianhydride and 4,4'-oxydianiline as monomers, with methyl-triethoxysilane as the precursor of the inorganic content producing the particle of silica in-situ and with 3-aminopropyl-triethoxysilane as coupling agent. The effect of SiO_2 content and the morphology between the organic and inorganic phases on corona-resistance (CR) property was analyzed and discussed. Results showed that the inorganic content had evident effects on the CR property of the hybrid film. The CR property of the hybrid film increased as the increase of SiO_2 content. The coupling agent could improve the miscibility and interface morphology of the PI/ SiO_2 composite system clearly, and improve the CR property of the hybrid film in a greater degree. A corona-resistance model was put forward.

KEYWORDS polyimide, hybrid, coupling agent, corona-resistance

巴斯夫扩增产亚太地区工程塑料混配料

据美国《化学工程进展》报道,今后2年内巴斯夫公司将扩增产亚太地区工程塑料混配料生产能力,届时巴斯夫在该地区的工程塑料混配料生产能力将超过10万t/a。2005年6月,巴斯夫已将马来西亚关丹的混配料生产能力从3万t/

a扩增至约4.5万t/a。此外,巴斯夫正在上海浦东建设4.5万t/a混配料生产装置,并将于2006年底投产。上述两套装置均生产品牌为Ultradur的聚酰胺和牌号为Ultradur的PBT混配料。(钱伯章)