

组分对 PI/TiO₂ 纳米复合薄膜电学性能的影响

冯宇¹, 殷景华^{1,2}, 陈明华¹, 宋明歆¹, 雷清泉²

(1. 哈尔滨理工大学 应用科学学院, 黑龙江 哈尔滨 150080;

2. 哈尔滨理工大学 工程电介质及其应用教育部重点实验室, 黑龙江 哈尔滨 150080)

摘要: 采用原位聚合法制备聚酰亚胺/二氧化钛 (PI/TiO₂) 纳米复合薄膜. 利用扫描电镜、X射线衍射仪对复合薄膜进行表征及结构分析, 研究无机组分对复合薄膜电学性能的影响. 结果表明, TiO₂ 颗粒与 PI 基体相容性好、分布较均匀. 随着无机组分的增加 (0~7%), 复合薄膜的击穿场强先升高后降低, 在 1% 组分处达到最大值 240 kV/mm; 复合薄膜的耐电晕寿命持续增加; 介电常数先降低后升高, 在 3% 组分处达到最小值 3.11, 在 7% 组分处为 3.49; 电导率与介电损耗随组分变化不大, 在 10² Hz 频率下, 薄膜电导率均小于 6.0 × 10⁻¹³ S/cm; 聚酰亚胺/二氧化钛纳米复合薄膜具有良好的介电性能与热稳定性.

关键词: 聚酰亚胺; 二氧化钛; 组分; 电学性能; 复合薄膜

中图分类号: TM215.3 **文献标志码:** A **文章编号:** 1007-2683(2014)01-0103-05

Effect of Content on the Electrical Properties of PI/nano-TiO₂ Composite Films

FENG Yu¹, YIN Jing-hua^{1,2}, CHEN Ming-hua¹, SONG Ming-xin¹, LEI Qing-quan²

(1. School of Applied Science, Harbin University of Science and Technology, Harbin 150080, China;

2. Key Laboratory of Engineering Dielectrics and Its Application, Harbin University of Science and Technology, Harbin 150080, China)

Abstract: Polyimide/nano-TiO₂ (PI/TiO₂) composite films were prepared via in-situ dispersive polymerization. The cross section surface morphology and composition of films were analyzed by SEM and XRD. The purpose in this paper is to research the effect of content on the electrical properties of PI/TiO₂ composite films by electrical measure. The results show that inorganic TiO₂ particles are homogeneously dispersed in the polymer matrices. With the TiO₂ doping concentration increasing, breakdown voltage whose maximum is 240 kV/mm at 1% increases first and then decreases; time-to-breakdown of the composite films can be lengthened continuously; dielectric constant whose minimum and maximum are 3.11 (at 3%) and 3.49 (at 7%) decreases first and then increases. Conductivity and dielectric loss nearly show no change after doping. In the frequency of 10² Hz, the conductivities of composite films are lower than 6.0 × 10⁻¹³ S/cm. Nano-TiO₂ doped composite films not only maintain excellent dielectric properties of polyimide, but also possess outstanding heat stability.

Key words: polyimide; TiO₂; content; electrical properties; composite films

收稿日期: 2013-01-31

基金项目: 国家自然科学基金(51077028); 黑龙江省自然科学基金(A201006, QC2011C106).

作者简介: 冯宇(1987—), 男, 硕士研究生;

陈明华(1983—), 男, 博士, 讲师.

通讯作者: 殷景华(1957—), 女, 教授, 博士研究生导师, yinjinghua1@126.com.

0 引言

聚酰亚胺(PI)薄膜作为传统高电压绝缘材料被广泛应用在电气、电子、交通等行业中,实际应用中要求其具有突出的耐热性能、机械性能及优异的电学性能.研究表明,在聚合物中少量的掺杂无机氧化物(如 TiO_2 、 Al_2O_3 、 SiO_2 、 MgO 等)^[1-4]可以显著改善聚合物电介质的击穿场强^[5]、介电常数、介电损耗^[6]、耐电晕老化^[7]等电学性能.二氧化钛(TiO_2)以其良好的耐化学腐蚀性、热稳定性、高分散和高迁移性,作为高功能精细无机材料被应用在纳米电介质领域^[8-11]. NELSON J K 等^[12]研究发现,无机含量较小的 Epoxy/ TiO_2 纳米复合物的击穿场强与 Epoxy 相差不大; MAITY P 等^[13]研究了掺杂 TiO_2 前后 Epoxy 的耐电晕老化特性,发现 TiO_2 能够有效地提高 Epoxy 的电学性能;查俊伟^[14]发现添加高含量 TiO_2 后的 PI/ TiO_2 复合薄膜介电常数增加.

本文通过原位聚合法制备不同组分聚酰亚胺/二氧化钛(PI/ TiO_2)纳米复合薄膜,分析 TiO_2 在薄膜中的分布情况及无机组分对复合薄膜电学性能的影响.

1 实验

本文选用的纳米 TiO_2 颗粒晶型为金红石型,采用原位聚合方法制备 PI/ TiO_2 复合薄膜.制备过程如下:称量一定质量的 4,4'-二氨基二苯醚(ODA),将其倒入装有 N,N-二甲基乙酰胺(DMAC)溶剂的三颈烧瓶中,待 ODA 完全溶解后,将一定量的 TiO_2 倒入三颈烧瓶中,经超声振荡,得到分散均匀的混合溶液;在 1h 内分 6 次加入称好的均苯四甲酸二酐(PMDA),搅拌 12h,得到均匀透明的聚酰胺酸(PAA).静置后,将 PAA 涂布到玻璃板上,通过阶梯式升温亚胺化,制备 TiO_2 的质量分数分别为 0%、1%、2%、3%、5%、7% 的聚酰亚胺薄膜,薄膜厚度为 $25 \pm 3 \mu\text{m}$.

样品断面形貌由 FEI-Quant200 型扫描电镜观测,测试电压为 20kV. XRD 图谱由岛津 X-ray diffraction 6100 型 X 射线衍射仪测定.交流击穿场强测试采用 CS2674C 型耐压测试仪及标准电极系统.其电压测试范围可在 0~50 kV 变化,误

差范围 $\pm 5\%$;漏电流测试范围为 0.5~20 mA,误差范围 $\pm 5\%$. 本实验采用绝缘强度相对较高的苯甲基硅油(其绝缘强度可高达 16 kV/mm)作为实验媒质,升压速率为 500 V/s. 每种组分击穿电压测试均选用 5 个样品,取其击穿电压平均值为该组分击穿电压.电晕老化性能测试采用 GB/T22689(IEC60343)标准,一种组分样品试验 5 个试样,记 5 个试样的平均值为测量值.试验电压的频率为工频,波形为正弦波,试验回路中接入稳压器以稳定波形,上下电极间电压为 1600 V,上电极与样品间距离为 100 μm .电导率与介电谱的测量使用 Novel Control 宽频介电谱测试装置.本试验在室温下测量,频率范围为 $10 \sim 3 \times 10^5 \text{ Hz}$.

2 测试结果与分析

2.1 PI/ TiO_2 薄膜结构特性与断面形貌

图 1 为 TiO_2 颗粒、纯 PI 薄膜和 7% 组分复合薄膜的 XRD 图谱,纯 PI 薄膜中出现了漫散射峰,呈现出了典型的无定形结构,漫散射峰的峰值在 18° 附近,峰的位置在 10° 到 30° 之间,复合薄膜则在纯 PI 薄膜的漫散射峰基础上展现出了典型的金红石型 TiO_2 颗粒的晶格特征峰,如图 1 中所示,这些峰分别对应了 TiO_2 晶体中的 (110)、(101)、(111)、(211)、(220) 和 (301) 晶向,说明 TiO_2 颗粒以结晶态存在于 PI 基体中.

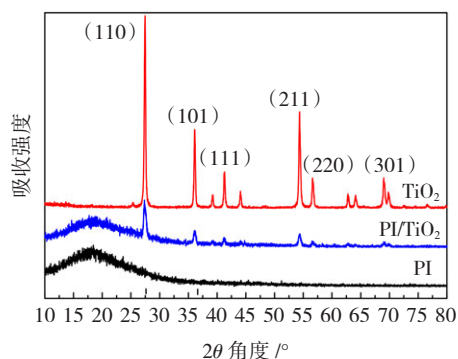


图1 PI/ TiO_2 薄膜的 XRD 图谱

图 2 是 TiO_2 组分 7% 的复合薄膜的断面形貌.由图可见,复合薄膜断面较平坦,聚合物中分布着尺寸为几十纳米的突起物,且分布均匀,PI 与 TiO_2 之间没有明显的分界,可见有机相与无机纳米颗粒有着非常好的相容性.

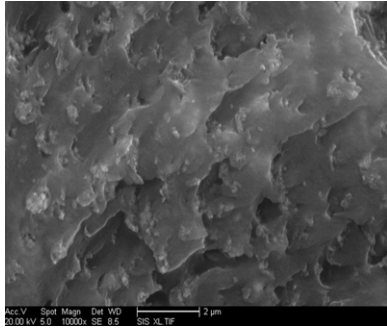


图 2 PI/TiO₂ 薄膜的断面形貌

2.2 PI/TiO₂ 薄膜的击穿特性

图 3 是 PI/TiO₂ 纳米复合薄膜的击穿特性,其中包括交流击穿场强(短时击穿)和耐电晕老化寿命(长时击穿)。由击穿场强曲线可以看出,随着 TiO₂ 质量分数的增加,击穿场强先上升后下降,在 TiO₂ 质量分数为 1% 时,电击穿场强达到最高 240 kV/mm,之后,复合薄膜的介电强度有所下降,在 TiO₂ 为 7% 时,场强仍高于 160 kV/mm。从耐电晕老化寿命曲线看出,纯 PI 薄膜的耐电晕时间为 3.9 h,随着纳米 TiO₂ 质量分数的增加,复合薄膜的耐电晕时间延长;在 TiO₂ 含量为 7% 时,耐电晕时间为 49 h,是纯 PI 薄膜的 13 倍,耐电晕寿命与无机含量之间呈线性关系(图中虚线),斜率约为 6.32,即无机组分每增加 1%,复合薄膜的耐电晕寿命就增加 6.32 h。两条曲线在 4% 组分点附近交叉。可以将组分(横坐标)分为三个区域,即 0~1%,1%~4% 和 4%~7%。

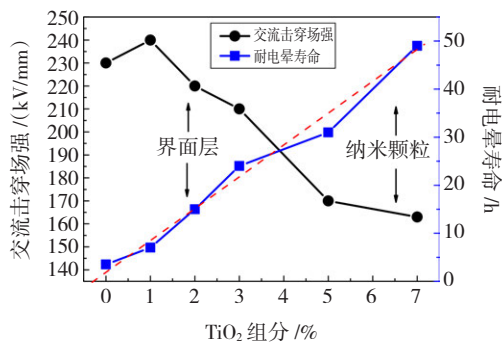


图 3 PI/TiO₂ 薄膜的击穿特性

当纳米颗粒含量很低时(0~1%),短时击穿能力有所提升而长时击穿特性没有明显的变化,说明微量的纳米掺杂对短时击穿有影响而对长时击穿没有太大的作用。少量掺杂使击穿场强上升的原因是颗粒与聚合物之间形成界面层,界面层含有形成载流子陷阱的缺陷,载流子在界面区域入陷及与颗粒再碰撞,使得其运动自由程变短,电场作用下积蓄的

能量变小,提高了基体的击穿场强。

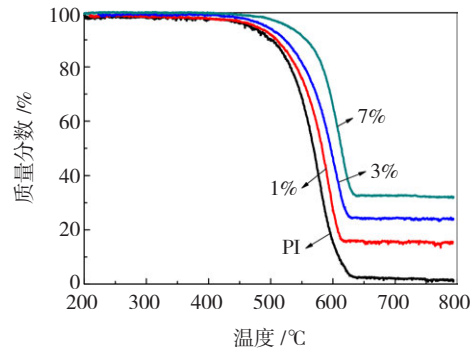


图 4 PI/TiO₂ 薄膜的热失重曲线

随着纳米颗粒含量的提高(1%~4%),纳米复合物中的界面层体积有所增加,这无疑会改变材料的玻璃化温度和熔点,而后者也确实因纳米颗粒的引入而发生了改变。

图 4 为不同组分纳米复合薄膜的热失重曲线,表 1 为不同组分复合薄膜的热失重温度。可以看出纳米掺杂后,复合薄膜的热失重温度都有所增加,这与 Li 等^[4]在“多核模型”^[5]的基础之上提出的“多重区域模型”相符合,伴随颗粒数量的增多,所形成的成键区与过渡区的体积变大,需要更多的能量去破坏这一区域,因此,热失重温度上升。而对于这一无机组分范围,因为成键区与过渡区的大量存在,复合材料的短时击穿场强降低(陷阱使空间电荷积累),长时击穿特性显著提升。过渡区的分子链具有一定的有序性,可以承受一定的电化学压力,这一区域的性质也可以用内聚能来解释,内聚能越大,区域内高分子链的灵活性越高,破坏该区域的能量也越高,通过增加过渡区的体积提高薄膜电晕寿命。

表 1 PI/TiO₂ 薄膜的热失重温度

样品	失重 5% 温度/°C	失重 10% 温度/°C	失重 30% 温度/°C
PI	479.5	508.4	551.6
1%	483.7	513.5	561.9
3%	496.8	525.1	573.6
7%	527.4	557.3	596.7

当纳米颗粒的含量增加大到使相邻颗粒周围的区域发生重叠之时(4%~7%),即超过了逾渗理论值时,纳米颗粒本身的性质就决定了复合物的短时击穿与长时击穿。在短时击穿方面,高含量的 TiO₂ 易发生局部团聚且引入较多带电粒子,在电场作用下,在基体与团聚体界面处极化并容易产生电树,导致复合薄膜的击穿场强下降;另一方面,当掺杂量较

高时,部分纳米颗粒无机-有机界面区域发生重合,容易形成导电通道而易造成击穿.在长时击穿方面,由于 TiO_2 具有吸收紫外线的作用,在电晕过程中有效地抑制紫外降解^[14];其次,在电晕过程中裸露出来的 TiO_2 颗粒可以屏蔽部分带电粒子的侵蚀,防止下层的 PI 高分子链继续降解.

图5是 PI/ TiO_2 复合薄膜不同频率下的电导率.在较低频处(10 Hz),随着无机组分的增加,复合薄膜的电导率变大,这是由于纳米颗粒与聚合物之间界面产生交流电导及界面极化而引起的,但增加的幅度很小,并没有超过一个数量级;当频率较高时($10 \sim 10^4\text{ Hz}$),复合薄膜的电导率与纯 PI 的电导率几乎相等,在 10^2 Hz 处,所有薄膜的电导率都低于 $6.0 \times 10^{13}\text{ S/cm}$,说明纳米复合后的薄膜绝缘性能依然优异.

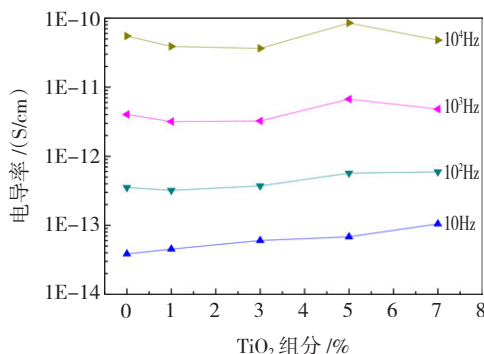
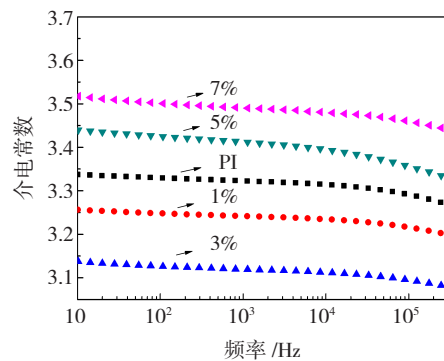


图5 PI/ TiO_2 薄膜的电导率

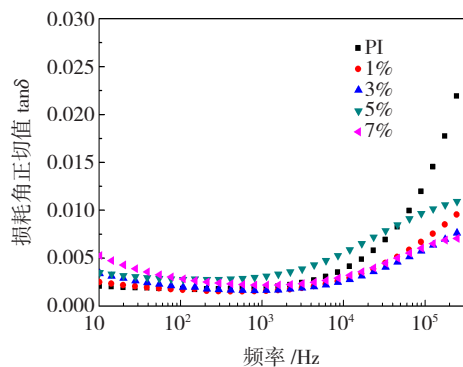
2.3 PI/ TiO_2 薄膜的介电谱

图6为不同组分复合薄膜的介电频谱.由图6(a)可以看出,在 10^3 Hz 时,纯 PI 薄膜的介电常数为 3.32,当无机组分小于 3% 时,复合薄膜的介电常数小于纯 PI 薄膜,3% 组分的介电常数最小,为 3.11.由于纳米氧化物颗粒的表面有很多氢键,这些氢键容易与聚酰亚胺链的尾部基团复合,减小界面区域偶极子取向极化对介电性能的贡献.而纳米颗粒巨大的比表面积使界面区域的面积很大,这种作用不能被忽视.当纳米颗粒组分继续增加时(大于 3%), TiO_2 颗粒本身的介电常数与有机-无机界面极化逐渐起到增加复合薄膜介电常数的作用,两种相反效果的共同作用决定了复合薄膜的介电响应.但即使无机组分达到 7%,复合薄膜的介电常数为 3.49,仍然小于 4,这并不符合经典的 Maxwell-Wagner 界面极化的基本特征,说明纳米复合薄膜的介电常数并不遵循微米复合材料的 Lichtenecker-Rother 混合对数率法则,这与 MURUGARAJ P 等^[17]

的发现相同.



(a)介电常数



(b)介电损耗角正切

图6 PI/ TiO_2 薄膜的介电频谱

上述结果表明:①在无机含量较少的时候,聚合物基体的介电常数(3.32)对复合薄膜的整体介电常数有决定性影响;②拥有高比表面积的纳米颗粒在与聚合物结合过程中形成大面积界面层,阻止聚合物高分子链极性基团在外场下转向极化,从而在一定含量范围(小于 3%)内影响了复合材料的极化过程^[18-20];③纳米复合薄膜的介电弛豫现象不符合传统的理论模型,其介电特性与纳米颗粒的尺寸、颗粒表面情况、聚合物基体的极性、界面层有关.

由图6(b)可以看出,在低频范围($10 \sim 10^3\text{ Hz}$)内,纳米复合薄膜的介质损耗有所增加,随着 TiO_2 含量的增加呈上升趋势,这是由纳米颗粒与聚合物之间界面产生交流电导及界面极化而引起的,其增加幅度很小;在高频范围内,随着频率的增加,所有薄膜的介电损耗都变大,说明极性基团的响应速度逐渐跟不上外部电场的变化,弛豫过程造成了介电损耗的增加.

3 结 论

1) 随无机组分的增加($0 \sim 7\%$),复合薄膜的击穿场强整体呈下降趋势,在 1% 处达到最大值

240 kV/mm, 在 7% 处为 163 kV/mm; 薄膜的耐电晕寿命呈线性上升趋势, 从 3.9 h (0%) 增加到 49 h (7%);

2) 少量的 TiO₂ 颗粒使复合薄膜的介电常数降低, 在 3% 组分处出现最小值 3.11, 介电常数先下降 (0 ~ 3%) 后上升 (3% ~ 7%), 不符合经典混合法则;

3) 纳米复合使薄膜的热稳定性有所提高, 无机组分对电导率与介电损耗的影响不大, 二者的值都维持在较低范围, 证明了薄膜优异的介电性能。

参 考 文 献:

- [1] LI S T, YIN G L, BAI S N, et al. A New Potential Barrier Model in Epoxy Resin Nanodielectrics [J]. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 2011, 18: 1535 – 1543.
- [2] DANG Z M, LIN Y Q, XU H P, et al Fabrication and Dielectric Characterization of Advanced BaTiO₃/polyimide Nanocomposite Films with High Thermal Stability [J]. Advanced Functional Materials 2008, 18: 1509 – 1517.
- [3] KUO D H, LIN C Y, JHOU Y C, et al. Thermal Conductive Performance of Organosoluble Polyimide/BN and Polyimide/(BN plus ALN) Composite Films Fabricated by a Solution-cast Method [J]. Polymer Composites, 2013, 34: 252 – 258.
- [4] ZHOU Y C, WANG L, ZHANG H, et al. Enhanced High Thermal Conductivity and Low Permittivity of Polyimide based Composites by Core-shell Ag@SiO₂ Nanoparticle Fillers [J]. Applied Physics Letters, 2012, 101: 012903.
- [5] TUNCER E, SAUERS I, JAMES D R, et al. Enhancement of Dielectric Strength in Nanocomposites [J]. Nanotechnology, 2007, 18(32): 325704.
- [6] ZHAO G F, ISHIZAKA T, KASAI H, et al. Ultralow-dielectric-constant Films Prepared from Hollow Polyimide Nanoparticles Possessing Controllable Core Sizes [J]. Chemistry of Materials, 2009, 21(2): 419 – 424.
- [7] MAITY P, BASU S. Degradation of Polymer Dielectrics with Nanometric Metal-oxide Fillers Due to Surface Discharges [J]. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 2008, 15(1): 52 – 62.
- [8] SEYEDJAMALI H, PIRISEDIGH A. Well-dispersed Polyimide/TiO₂ Nanocomposites: In Situ Sol-gel Fabrication and Morphological study [J]. Colloid and Polymer Science 2012, 290: 653 – 659.
- [9] SINGHA S, THOMAS M J. Dielectric Properties of Epoxy Nanocomposites [J]. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 2008, 15: 12 – 23.
- [10] NELSON J K, UTRACKI L A, MACCRONE R K, et al. Role of the Interface in Determining the Dielectric Properties of Nanocomposites [C] //2004 Annual Report Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena, 2004: 314 – 317.
- [11] SINGHA S, THOMAS M J. Permittivity and Tan Delta Characteristics of Epoxy Nanocomposites in the Frequency Range of 1 MHz – 1 GHz [J]. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 2008, 15: 2 – 11.
- [12] NELSON J K, HU Y, THITCHAROENPONG J. Electrical properties of TiO₂ Nanocomposites [C] //IEEE Conf. Electr. Insul. Phenomena(CEIDP), 2003: 719 – 722.
- [13] 查俊伟. 耐电晕聚酰亚胺/无机纳米复合薄膜的制备与电性能研究 [D]. 北京: 北京化工大学, 2010: 56 – 58.
- [14] LI S, YIN G, CHEN G, et al. Short-term Breakdown and Long-term Failure in Nanodielectrics: A Review [J]. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 2010, 17(5): 1523 – 1535.
- [15] TANAKA T. Dielectric Nanocomposites with Insulating Properties [J]. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 2005, 12(5): 914 – 928.
- [16] 何恩广, 刘学忠. 纳米 TiO₂ 填料对变频电机耐电晕电磁线绝缘性能的影响 [J]. 电工技术学报, 2003, 18(1): 72 – 76.
- [17] FENG Y, YIN J H, CHEN M H, et al. Effect of Nano-TiO₂ on the Polarization Process of Polyimide/TiO₂ Composites [J]. Materials Letters, 2013, 96: 113 – 116.
- [18] MURUGARAJ P, MAINWARING D, HUERTAS N Mora. Dielectric Enhancement in Polymer/nanoparticle Composites through Interphase Polarizability [J]. Journal of Applied Physics, 2005, 98(5): 1 – 6(54304).
- [19] PICU R C, OZMUSUL M S. Structure of Linear Polymeric Chains Confined Between Impenetrable Spherical Walls [J]. J. Chem. Phys, 2003, 118(24): 11239 – 11248.
- [20] PPAKONSTANTOPOULOS G J, DOXASTAKIS M, NEALEY P F, et al. Calculation of Local Mechanical Properties of Filled Polymers [J]. Phys. Rev. E, 2007, 75: 031803(1) – 031803(13).

(编辑: 温泽宇)