

纳米 Al_2O_3 改性聚酯亚胺介电性能

范 勇, 郭 佳, 陈 昊, 杨瑞宵, 杨书宇

(哈尔滨理工大学 材料科学与工程学院, 黑龙江 哈尔滨 150040)

摘 要: 为了提高聚酯亚胺树脂耐电晕性能, 采用微乳化-相转变法制备纳米 Al_2O_3 溶胶, 并通过机械共混, 使其分散到聚酯亚胺树脂溶液中, 制备了纳米 Al_2O_3 杂化聚酯亚胺复合材料。实验结果表明: 纳米粒子在聚酯亚胺基体中分散均匀; 随掺杂量的提高, 复合材料的耐电晕性呈上升趋势, 但介电强度呈下降趋势, 当纳米掺杂质量分数为 12% 时, 耐电晕寿命达到纯聚酯亚胺树脂的 5 倍, 介电强度达到 175.2 kV/mm; 纳米 Al_2O_3 对复合材料的介电损耗影响很小, 但介电系数随掺杂量增加而略有升高; 引入纳米 Al_2O_3 对材料耐热性影响不大。

关键词: 聚酯亚胺; 耐电晕; 介电性能

DOI: 10.15938/j.jhust.2019.01.018

中图分类号: TM215.3 文献标志码: A 文章编号: 1007-2683(2019)01-0108-05

The Dielectric Properties of Nano Al_2O_3 Hybrid Polyesterimide

FAN Yong, GUO Jia, CHEN Hao, YANG Rui-xiao, YANG Shu-yu

(School of Material Science and Engineering, Harbin University of Science and Technology, Harbin 150040, China)

Abstract: In order to improve the corona resistance properties of polyesterimide resin, nano- Al_2O_3 sol was prepared by microemulsion-hydrothermal method and dispersed into polyesterimide resin solution by mechanical blending, then nano- Al_2O_3 hybrid polyesterimide composite material was prepared. The results show that the nano-particles are dispersed in the polyesterimide matrix; With the increase of doping amount, the corona resistance of the composites increases, but the dielectric strength decreases; When the doping amount was 12%, its corona-resistant life is 5 times more than pure polyesterimide resin, and the dielectric strength is 175.2 kV/mm. With the increase of the doping amount, the dielectric loss of the material is little affected, but the dielectric coefficient increases slightly. The nano- Al_2O_3 particles in matrix have little effect on the heat resistance of the material.

Keywords: polyimide; corona resistance; dielectric properties

0 引 言

聚酯亚胺因具有良好的耐热性、耐溶剂性, 被广泛应用于众多领域, 如漆包线漆、浸渍漆等。但其介

电性能还有待提高。大量研究表明, 向聚酯亚胺树脂中掺杂适量 TiO_2 、 SiO_2 、 Al_2O_3 等无机氧化物, 可有效提高绝缘树脂的耐电晕性^[1-3]。

美国 Dupont 公司生产的聚酯亚胺树脂, 采用噻克改性的聚酯亚胺作为基体, 以纳米 SiO_2 作为填

收稿日期: 2017-01-18

基金项目: 国家自然科学基金(51277044)。

作者简介: 郭 佳(1993—), 女, 硕士研究生;

陈 昊(1982—), 男, 讲师。

通信作者: 范 勇(1953—), 男, 教授, 博士研究生导师, E-mail: fyz318@163.com。

料,这种方法大幅度提高了聚酯亚胺树脂的介电性能^[4]。据美国专利 US4935302 介绍^[5],在聚酯亚胺树脂中添加粒度为 5 ~ 500 nm 的氧化铬,或氧化铁和氧化铬的混合物,填充量约为 10% ~ 30%,可以大大提高耐电晕性。Jiang 等^[6]提出了在聚酯亚胺、聚酰胺酰亚胺等树脂中添加 α 型氧化铝和 γ 氧化铝的混合物,使耐电晕能力提高 3 ~ 4 倍。美国的 Phelps Dodge 公司^[7]研制开发的耐电晕电磁线 X8358 采用三层绝缘结构,中间层为二氧化钛、氧化铝、氧化硅、氧化锌、氧化铁等无机氧化物填充的耐电晕层,在脉冲测试中表现出良好的耐电晕性能。而国内对聚酯亚胺树脂的研究起步较晚,李强军等^[8]利用酯交换后亚胺化法合成了聚酯亚胺树脂,根据适度交联理论,探讨了配方中赛克含量和亚胺含量对聚酯亚胺漆包线漆性能的影响,制得的聚酯亚胺树脂具有表面流平性好、击穿电压高、软化击穿温度高等特点,能够满足耐高温聚酯亚胺树脂的需求。西安交通大学电力设备介电绝缘国家重点实验室和上海电器科学研究所以及上海电缆研究所的科研人员分别从不同的角度对绝缘材料的介电性能进行了研究,取得较大的进展,但由于存在某些问题,尚未得到规模化生产。虽然聚酯亚胺树脂的介电性能基本满足要求,但并不是很理想^[9-10]。

本文利用本课题组的专利技术,微乳化-相转变法^[11]制备纳米级溶胶,该方法与其它方法相比,一方面可以通过控制聚合反应的程度,进而控制分子一次成型的粒径大小;另一方面可通过调整反应温度和压力,控制超临界反映条件,来控制分子的二次团聚。采用共混法将其掺杂到聚酯亚胺树脂中,用铝箔涂膜法,使得聚酯亚胺树脂固化成型,经后处理,得到实验试样。并对其介电性能进行测试,分析纳米分散结构与介电性能之间的关系。

1 实 验

1.1 原材料

实验用原材料基本信息如表 1 所示。

表 1 实验原材料

Tab. 1 Experimental raw materials

原料	来源	纯度
异丙醇铝(AIP)	中国医药集团上海化学试剂公司	化学纯
苯乙烯	长春化学试剂厂	分析纯
聚酯亚胺(PEI)	江苏巨峰电工材料有限公司	工业纯
间甲苯	长春化学试剂厂	化学纯

1.2 试样制备

按一定的量的无水乙醇、2.2 倍蒸馏水、1 倍异丙醇铝,加入到 250 mL 的三口瓶中搅拌形成均质溶液,升温至 80℃ 水解反应 4 h。制得均质溶液,将均质溶液移至自制密闭的超临界反应容器中,升温至超临界温度 243℃,待压力表显示超临界压力(6.4 MPa)时,开始计时,超临界反应 2 h。将反应完的纳米溶胶移至 250 mL 的三口瓶中,加入一定量的苯乙烯,90℃ 蒸馏 1 h,至体系中无馏分蒸出,即得无机纳米 Al_2O_3 溶胶,将制备好的纳米溶胶转移至广口瓶中,室温干燥密闭环境下,陈化处理一周,待用。

称取适量 PEI 树脂于 100 mL 三口瓶中,加入一定量纳米溶胶,补加剩余 PEI 树脂,使得纳米溶胶的掺杂质量分数为从 4% ~ 16%。机械搅拌 24 h。用直径为 0.028 mm 的 400 目不锈钢滤网过滤胶液。把所制备的胶液涂覆在 0.015 mm 厚的铝箔上,挂于 160℃ 烘箱中 10 min,然后升温到 240℃ 保持 5 min,操作中严格控制成膜厚度为 0.025 mm。

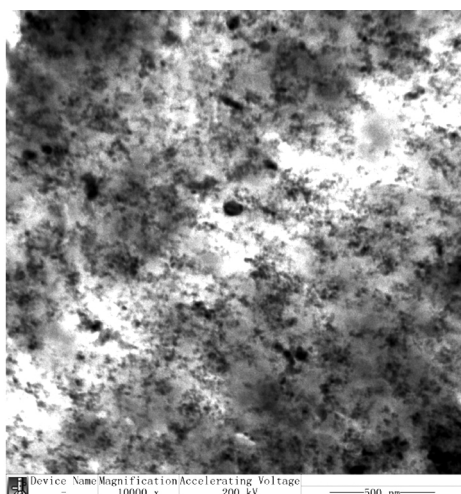
1.3 测试用设备

用透射电子显微镜(JEM-2100)对掺杂质量分数为 12% 的聚酯亚胺树脂进行观察;按照 IEC60343-1991《测定绝缘材料相对耐表面放电击穿能力的推荐试验方法》,自制耐电晕测试装置,上电极为 $\Phi 6$ mm 的棒电极,端部倒角 R1 下电极为平板电极,上下电极经过抛光处理,薄膜试样厚度为 25 mm,测试条件:场强为 60 kV/mm,工频,温度 155℃;用 HT-5/20 型击穿场强测试仪(桂林电器研究所)测试薄膜击穿场强,升压速度为 1 kV/s,介质为空气;德 Novel Control 宽频介电谱测试仪测试复合薄膜的介电系数、介电损耗;METTLER TOLEDO SDTA851 型热重分析仪,升温速度为 10℃/min,氮气保护下进行测试。

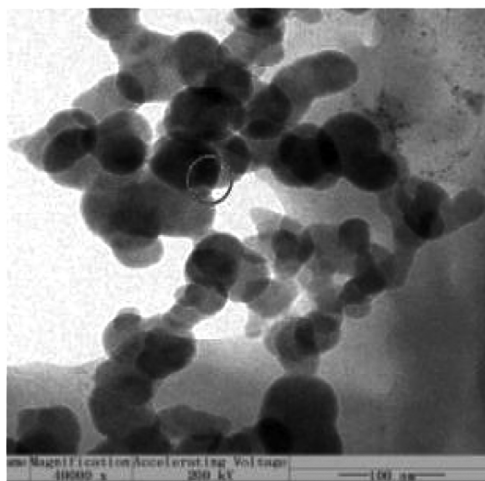
2 测试结果与讨论

2.1 TEM 测试及分析

将纳米 Al_2O_3 掺杂质量分数为 12% 时的聚酯亚胺树脂放大 20 000 倍和 100 000 倍,如图 1 所示。图 1(a) 的标尺为 500 nm,从图中可以看出,连续相为聚酯亚胺树脂,分散相为掺杂的纳米无机氧化物,可以看出,纳米材料在聚酯亚胺树脂基体中分散均匀。图 1(b) 的标尺为 100 nm,可以清楚的看到纳米粒子分散均匀,直径在 50 nm 左右。



(a) 放大倍数为20000倍



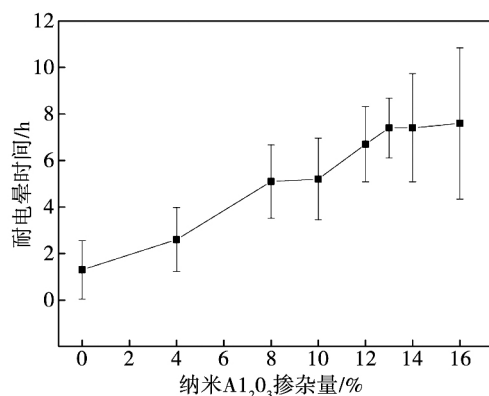
(b) 放大倍数为100000倍

图1 纳米 Al_2O_3 改性聚酯亚胺树脂 TEM 图Fig. 1 TEM of nano Al_2O_3 modified PEI

2.2 耐电晕测试及分析

图2为纳米 Al_2O_3 改性聚酯亚胺树脂耐电晕寿命曲线。为保证数据的准确性,同样条件下,重复10次实验,得到10组数据,最终采用取平均值的方法。

在同样的测试条件下,对杜邦 Kapton-400CR 薄膜进行了测试,耐电晕寿命的平均值为8.5 h。从图中可以看出随着纳米 Al_2O_3 掺杂量的升高,复合薄膜的耐电晕寿命呈上升趋势,当纳米 Al_2O_3 掺杂质量分数为12%时,耐电晕寿命为6.7 h,较未掺杂树脂耐电晕寿命1.3 h提高了5.15倍;当纳米 Al_2O_3 的掺杂质量分数超过12%时,聚酯亚胺树脂的耐电晕寿命随掺杂量升高而升高的趋势不明显。对比图中误差棒大小,可以看出,随着纳米掺杂量的增加,耐电晕寿命测试结果的分散性增大,综合耐电晕寿命和分散性考虑,掺杂质量分数为12%时为最合适

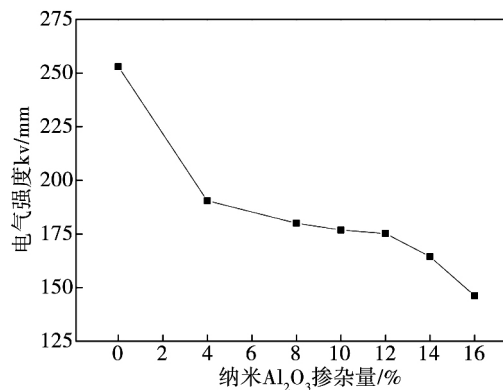
图2 纳米 Al_2O_3 改性聚酯亚胺树脂耐电晕寿命曲线Fig. 2 Corona resistance life of nano Al_2O_3 modified PEI

的配比。

电晕放电过程开始时,有机相被电离,无机相在材料表面沉积,随电晕放电过程的进行,在漆膜表面形成了纳米氧化物保护层,阻止电子继续轰击高分子链,同时电子会沿着 Al_2O_3 向界面四周疏散,延长了聚酯亚胺树脂的耐电晕寿命;纳米 Al_2O_3 的掺杂量增加,相当于增加了聚酯亚胺树脂中陷阱结构的数量,特别是增加了许多深陷阱结构;当带电粒子从电极注入到树脂中时,在迁移的过程中被深陷阱捕获;当掺杂量较低时,陷阱密度较小,陷阱结构分布不均匀,捕获电子的能力较弱;当掺杂量达到一定值时,陷阱结构分布趋于均匀,捕获电子能力增强,耐电晕寿命随之升高。载流子一旦被陷阱结构捕获就很难逃离,有利于使内电场趋于均匀,形成的内电场会对外来载流子形成排斥作用,因而耐电晕寿命会提高。

2.3 介电强度测试及分析

对纳米 Al_2O_3 改性聚酯亚胺树脂介电性能进行测试,如图3所示。

图3 纳米 Al_2O_3 改性聚酯亚胺树脂介电强度曲线Fig. 3 Dielectric strength curve of nano Al_2O_3 modified PEI

从图 3 中可以看出纳米 Al_2O_3 掺杂聚酯亚胺树脂的介电强度均低于未掺杂的聚酯亚胺树脂,且呈下降趋势。这是因为击穿一般发生在复合材料介电性能最薄弱或存在杂质的位置。加入的纳米 Al_2O_3 粒子,相当于在树脂中引入杂质,易形成导电通道而发生击穿;当纳米 Al_2O_3 粒子的掺杂质量分数在 4% ~ 12% 时,介电强度下降缓慢,这是因为纳米粒子的引入相当于在材料中引入均匀杂质,易发生击穿,介电强度降低;当掺杂质量分数大于 12% 时,因表面效应纳米粒子发生大量团聚,相当于在复合材料中引入大量杂质,形成缺陷,介电强度下降速度增加^[14]。

2.4 介电损耗和介电系数测试及分析

对于不同掺杂量的聚酯亚胺树脂,介电损耗和介电系数随频率的变化情况分别如图 4、图 5 所示。

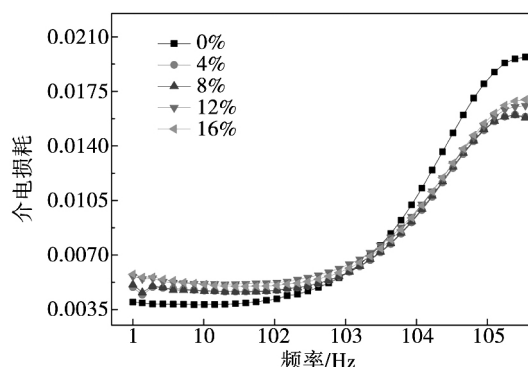


图 4 纳米 Al_2O_3 改性聚酯亚胺树脂介电损耗 - 频率曲线

Fig. 4 Dielectric loss curve of nano Al_2O_3 modified PEI

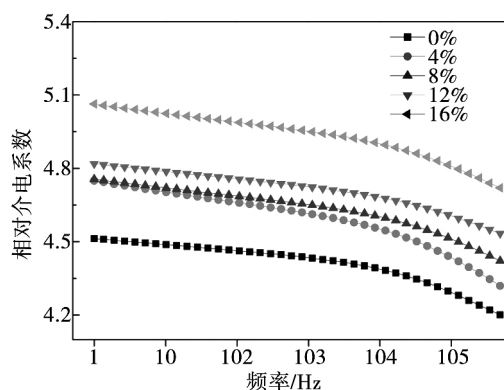


图 5 纳米 Al_2O_3 改性聚酯亚胺树脂相对介电系数 - 频率曲线

Fig. 5 Relative dielectric coefficient of nano Al_2O_3 modified PEI

从图 4 中可以看出在小于 10^3 的低频区,随着频率的增加,纳米 Al_2O_3 改性聚酯亚胺树脂的介电损耗正切值变化较小,这是因为介电损耗的产生是由于电导损耗和松弛损耗,在低频区,偶极子的转

向跟不上电场的变化,介电损耗变化较小,掺杂量,在频率大于 10^3 的高频区,随频率的增加,介电损耗增加,这是因为在电场快速变化的情况下,复合材料内部的偶极子转向加快,同时由于分子之间的粘滞力和摩擦力,偶极子的转向跟不上电场的变化,分子之间的相互摩擦,使得部分能量转化为热能,引起介电损耗增加。在高频区,纯聚酯亚胺树脂的介电损耗均高于纳米 Al_2O_3 改性的聚酯亚胺树脂,是因为纳米 Al_2O_3 表面的活性基团会与偶极子发生相互作用,阻碍偶极子在高频电场下的转向运动,使转向困难,消耗的能量减少,介电损耗降低。

图 5 为纳米 Al_2O_3 改性聚酯亚胺树脂相对介电系数曲线,可以看出,随掺杂量的升高,聚酯亚胺树脂的介电系数呈上升趋势,主要是如下 3 个方面的原因^[13-14]: ①引入纳米粒子相当于增加大量偶极子,在电场作用下,偶极子的转向能跟得上电场的变化,则介电系数升高; ②引入无机纳米粒子,形成无机-有机相界面,产生界面极化,无机纳米粒子的掺杂量增加,介电系数升高; ③纳米 Al_2O_3 的介电系数为 9 ~ 10,比纯聚酯亚胺(约 4)高,则介电系数随着掺杂量的升高而升高。3 个因素的共同作用,使得纳米 Al_2O_3 掺杂的聚酯亚胺树脂的介电系数高于未掺杂的聚酯亚胺树脂,且随着掺杂量的增加,介电系数呈上升趋势。

2.5 热失重测试及分析

综合考虑,选取耐电晕寿命较高,分散性较小,介电强度较高的掺杂质量分数为 12% 的聚酯亚胺树脂和未掺杂的聚酯亚胺树脂,测定两种体系的热稳定性,如图 6 所示。

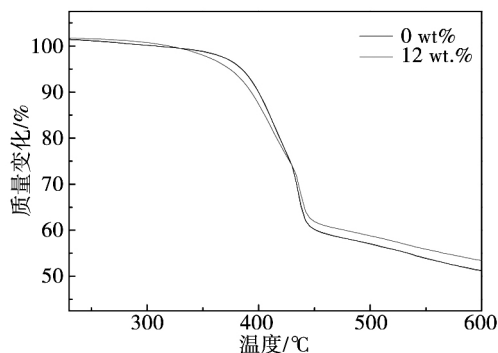


图 6 未掺杂的聚酯亚胺与掺杂聚酯亚胺树脂的 TGA 图

Fig. 6 TGA curve of pure PEI and doped PEI

掺杂纳米 Al_2O_3 对聚酯亚胺树脂的热性能的影响较为复杂。理论上有如下几个方面的影响^[17-19]: ①无机氧化物的热导率优于高分子材料,无机氧化物的加入通常使掺杂聚酯亚胺树脂的热分解温度升

高;②纳米 Al_2O_3 会与聚酯亚胺形成氢键和范德华力,破坏氢键和范德华力需要吸收热量,使得材料的热分解温度升高;③纳米 Al_2O_3 的引入,破坏了原有材料的有序性,使材料的无定形结构比例增多,复合材料的有序性降低,热分解时需要的热量减少,热分解温度降低;④掺杂的纳米 Al_2O_3 会影响高分子链段的交联,聚酯亚胺树脂的交联密度降低,热分解时需要的能量也会降低,则热分解温度降低。

从图6可以看出纯聚酯亚胺树脂的热分解温度(T_d^5)为384.27℃,掺杂量为12%时,聚酯亚胺树脂的热分解温度(T_d^5)为374.14℃,要略低于纯聚酯亚胺树脂,则说明3、4的综合作用大于1、2的综合作用。同时也可以看出,达到热分解温度后,试样剩余质量急速下降。从图6中未掺杂的聚酯亚胺热失重曲线可以看出,热分解后聚酯亚胺树脂的剩余质量百分数为48%,这是因为在氮气的保护下,聚酯亚胺发生炭化,而引入的纳米 Al_2O_3 会影响聚酯亚胺树脂的炭化,虽然高分子基体因热分解剩余质量会下降,但 Al_2O_3 在高温下质量会保留,所以,热分解后的聚酯亚胺树脂的剩余质量百分数为52%,比未掺杂的聚酯亚胺树脂剩余百分数高出不多。

从图6中可以看出,引入 Al_2O_3 对复合材料的热性能影响不大,则155℃高温时,材料的介电性能通常变化不大,不会影响材料在高温下的使用性能^[24]。

3 结 论

本文采用微乳化-相转变法制备纳米 Al_2O_3 溶胶,通过机械共混,分散到聚酯亚胺树脂溶液中,铝箔法成膜后,经一系列测试和分析得出如下结论:

1) 随纳米 Al_2O_3 掺杂量的升高,聚酯亚胺树脂的耐电晕寿命呈上升趋势,介电强度呈下降趋势,当掺杂质量分数为12%时,复合材料的综合性能达到最优,介电强度为175.2 kV/mm,耐电晕寿命为6.7 h,且分散性较低。

2) 随着纳米 Al_2O_3 掺杂量的增加,介电损耗在小于 10^3 的低频区随着频率增加,不同掺杂量聚酯亚胺树脂介电损耗正切值变化较小,在频率大于 10^3 的高频区,随着频率的增加,介电损耗增加;介电系数随掺杂量的升高呈上升趋势,总体变化在4.2~5.1之间,且均大于未掺杂的聚酯亚胺树脂的介电系数。

3) 纳米 Al_2O_3 的引入,对聚酯亚胺树脂的热性

能不会有影响。

参 考 文 献:

- [1] SCHADLER L S, NELSON J K, CALEBRESE C, et al. High Temperature Breakdown Strength and Voltage Endurance Characterization of Nanofilled Polyamideimide [J]. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 2012, 19(6): 90.
- [2] 范勇, 赵伟, 杨瑞霄, 等. 纳米铝-铝复合氧化物杂化聚酰亚胺耐电晕薄膜的研究 [J]. 绝缘材料, 2015(10): 17.
- [3] 熊雪梅. 剑麻增强聚砜改性酚醛树脂复合摩擦材料的制备及性能研究 [D]. 桂林: 桂林理工大学, 2011.
- [4] METZLER D A, HAKE J E. The Effect of Mechanical Deformation and Wire Size on the Ozone Erosion Resistance of Inverter duty Magnet Wires [C] // Proceedings of Electrical Insulation Conference and Electrical Manufacturing&Coil Winding Conference, Roseman, USA, 1997: 389.
- [5] BOHM F R, KEISSLING G, OPPERMAN M. Coating Composition for Metallic Conductors and Coating Methods Using Same: US, 6908692 B1 [J]. 2005-06-21.
- [6] JIANG C M, LIU R S, DU C T. Pulsed Voltage Surge Resistant Enamelled Wires: US, 6190770 B1 [J]. 2001-02-20.
- [7] 李强军, 姜其斌, 王楷. 聚酰亚胺漆包线漆适度交联结构与性能研究 [J]. 绝缘材料, 2007, 40(3): 29.
- [8] 范勇, 谭及兰, 谢艳红. 纳米 Zr-Ti-Al 复合氧化物杂化PI薄膜的耐电晕性 [J]. 哈尔滨理工大学学报, 2014, 19(4): 59.
- [9] 姜其斌, 陈红生, 袁敬. 变频电机用耐电晕绝缘材料的应用研究进展 [J]. 绝缘材料, 2007(6): 19.
- [10] 刘伟. 纳米氧化铝改性聚酰亚胺树脂性能的研究 [D]. 哈尔滨: 哈尔滨理工大学, 2007.
- [11] 范勇. 高相容性纳米氧化铝及其微乳化相转变制备法. 中国: CN101463197 [J]. 2009-06-24.
- [12] 陈昊, 范勇, 杨瑞霄, 等. 聚酰亚胺薄膜绝缘材料耐电晕机理研究 [J]. 电机与控制学报, 2013, 17(5): 28.
- [13] 代起望. Nano- Al_2O_3 /PES-MBMI 复合材料的制备与性能研究 [D]. 哈尔滨: 哈尔滨理工大学, 2015.
- [14] 董明, 刘媛, 任明. 油纸绝缘频域介电谱解释方法研究 [J]. 中国电机工程学报, 2015(4): 70.
- [15] JENNA K K, RAJUA K V S N, NARAYANA R, et al. Sodium Montmorillonite Clay Loaded Novel Organic-inorganic Hybrid Composites: Synthesis and Characterization [J]. Progress in organic Coatings, 2012, 75: 33.
- [16] 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(10): 58.
- [17] 吴广宁, 刘洋, 罗杨, 等. 方波脉冲下纳米氧化铝掺杂对聚酰亚胺介电性能的影响 [J]. 高电压技术, 2015(6): 29.
- [18] 岳伟. PI-EP 纳米复合材料的制备及性能研究 [D]. 哈尔滨: 哈尔滨理工大学, 2013.
- [19] HAN S W, KANG D P. Electrical and Thermal Properties Polyamideimide-colloid Silica Nanohybrid for Magnetic Enamelled Wire [J]. Journal of Ceramic Processing Research, 2012(13): 428.
- [20] 董锡杰. 低介电常数材料微观结构及其对介电性能和热性能的影响 [D]. 武汉: 华中科技大学, 2010.

(编辑: 温泽宇)