

PI/LDHNSs 复合薄膜的制备及电性能研究

刘 会¹, 马莉莉^{1,2}, 郭海泉³, 郝春成¹, 张 洪²

(1. 青岛科技大学 材料科学与工程学院, 山东 青岛 266042; 2. 华北电力大学 新能源电力系统国家重点实验室, 北京 102206; 3. 中国科学院长春应用化学研究所 高分子复合材料工程实验室, 吉林 长春 130022)

摘 要:通过插层剂辅助超声剥离水滑石, 获得剥离充分的 LDHNSs 分散液; 采用原位聚合的方法制备 PI/LDHNSs 复合薄膜, 并对该类复合材料的电学性能进行深入研究。结果表明: LDHNSs 在 PI 基体中分散均匀, 未出现明显的团聚和堆叠现象, 与基体之间展现出比较好的界面相容性。相较于纯 PI 薄膜, LDHNSs 的加入使复合薄膜的体积电阻率和电气强度出现一定程度的降低; 但值得注意的是, 复合薄膜的耐电晕寿命明显得到提升; 当 LDHNSs 质量分数为 0.5% 时, 复合薄膜的耐电晕寿命最长, 约为纯 PI 薄膜的 8 倍, 实现了在较低添加量下对复合薄膜耐电晕性能的最大提升。

关键词:聚酰亚胺; 二维纳米材料; 水滑石; 耐电晕

中图分类号: TM215.3 文献标志码: A 文章编号: 1009-9239(2021)11-0130-04

DOI: 10.16790/j.cnki.1009-9239.im.2021.11.019

Preparation and Electrical Properties of Polyimide/LDHNSs Composite Films

LIU Hui¹, MA Lili^{1,2}, GUO Haiquan³, HAO Chuncheng¹, ZHANG Hong²

(1. College of Material Science and Engineering, Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042, China; 2. State Key Laboratory of New Energy Power System, North China Electric Power University, Beijing 102206, China; 3. Polymer Composites Engineering Laboratory, Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022, China)

Abstract: LDHNSs dispersion was obtained by ultrasonic stripping of hydrotalcite assisted with intercalation agent. PI/LDHNSs composite films were prepared by in-situ polymerization, and their electrical properties were studied. The results show that the LDHNSs disperse uniformly in PI matrix without obvious agglomeration and stacking, which show good interfacial compatibility with the matrix. Compared with pure PI film, the volume resistivity and electric strength of the composite films decrease slightly to some extent with the addition of LDHNSs. However, it should be note that the corona resistance life of the composite film is improved significantly. When the mass fraction of LDHNSs is 0.5%, the corona resistance life of the composite film is the longest, which is about 8 times longer than that of pure PI, realizing the maximum improvement of corona resistance performance for composite at a relatively low addition amount.

Key words: polyimides; two-dimension nano materials; hydrotalcite; corona resistance

0 引言

在高功率变频电机中, 绝缘材料在高频脉冲电压作用下过早电晕老化, 威胁到电机的可靠运行。因此绝缘材料是保证变频电机、电器运行可靠性的关键材料, 也是决定其寿命的关键材料^[1-4]。聚酰亚胺(PI)作为一种性能优异的有机绝缘材料, 具有非

收稿日期: 2021-05-11 修回日期: 2021-06-01

基金项目: 新能源电力系统国家重点实验室开放课题(LAPS21022)

作者简介: 刘会(1990-), 女(汉族), 山东泰安人, 硕士生, 研究方向为聚酰亚胺基绝缘材料的电性能研究; 通信作者: 马莉莉(1987-), 女(汉族), 山东德州人, 讲师, 博士, 研究方向为聚酰亚胺基复合材料的性能调控研究。

常好的耐电晕特性和热稳定性,是高频电机内部的主要绝缘材料。通过向聚酰亚胺中添加无机纳米材料得到的聚酰亚胺纳米复合材料,是目前耐电晕性能最好的绝缘材料之一^[5-7]。

目前用于制备耐电晕聚酰亚胺纳米复合材料的纳米材料主要有 Al_2O_3 、 SiO_2 、 TiO_2 、BN、水滑石(LDHs)等^[8-11]。其中 LDHs 具有良好的光热稳定性及紫外阻隔特性,可对层间有机分子产生抗老化作用,从而延长其使用寿命,同时主体层板可有效抑制光活性分子降解、电离等失活反应的发生,有助于解决有机功能高分子稳定性差、使用寿命短等问题^[12]。

本文主要在原有的工作基础上,通过全氟辛基磺酸钾(FS)对 LDHs 进行深入插层剥离,从中分离出层数少、剥离效果好的水滑石纳米片(LDHNSs),并采用原位聚合的方式,将 LDHNSs 引入到聚酰亚胺基体,并对复合薄膜的电学性能进行研究。

1 实验

1.1 原材料与仪器

镁铝水滑石(Mg/Al-LDHs), Sigma-Aldrich 公司;全氟辛基磺酸钾(FS),纯度为 98%,武汉赛沃尔化工有限公司;无水乙醇,分析纯,天津市巴斯夫化工有限公司; N,N -二甲基乙酰胺(DMAc),分析纯,阿拉丁试剂(上海)有限公司;均苯四甲酸二酐(PMDA),纯度为 99%,阿拉丁试剂(上海)有限公司;4,4'-二氨基二苯醚(ODA),纯度为 98%,阿拉丁试剂(上海)有限公司。

Vertex70 型红外光谱仪,德国 Bruker 公司;D/max-2500PC 型 X-射线衍射仪,日本理学株式会社;SBC-12 型离子溅射仪,北京中科科仪股份有限公司;Nova-Nano450 型扫描电镜,美国 FEI 公司;ZC-90G 型高阻计,上海太欧电子有限公司;MS2674 型耐压测试仪,南京民盛电子仪器有限公司;JGM-3H 型高频脉冲绝缘测试仪,上海申发检测仪器有限公司。

1.2 LDHNSs 的制备

LDHNSs 的制备过程已在前期的论文中^[13]详细描述。简单来讲,将 2.00 g 的 Mg/Al-LDHs 和 1.96 g 的 FS 分散于去离子水中,室温下搅拌均匀并反应 1 周,将所得产物抽滤,用去离子水洗涤至中性,60℃ 真空干燥 12 h,将所得产物 LDH-FS 分散到 DMAc 中,室温下超声 48 h。取上层清液离心 20 min(转速

为 3 500 r/min),抽滤,可得一定浓度的 LDHNSs 溶液。

1.3 PI/LDHNSs 复合薄膜的制备

称取一定质量的 LDHNSs 溶液,取适量 ODA 加入到三口烧瓶中,超声分散后,在冰浴条件下通 N_2 搅拌,加入适量的 PMDA 机械搅拌 24 h,经过薄膜涂覆、热亚胺化,最终得到 LDHNSs 质量分数分别为 0.25%、0.5%、1%、1.5%、2.5% 和 5% 的 PI/0.25LDHNSs、PI/0.5LDHNSs、PI/1LDHNSs、PI/1.5LDHNSs、PI/2.5LDHNSs 及 PI/5LDHNSs 复合薄膜,实验过程如图 1 所示。

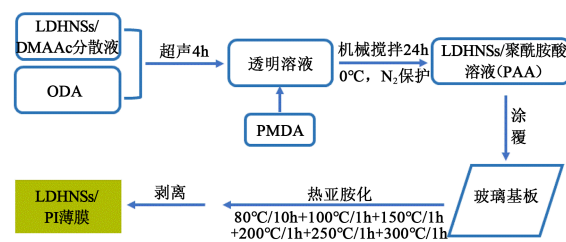


图1 PI/LDHNSs 复合薄膜的原位聚合制备过程

Fig.1 Preparation processes of PI/LDHNSs composite films using in-situ polymerization technique

2 结果与讨论

图 2 是 PI/LDHNSs 复合薄膜的红外光谱图。从图 2 可以看出,1 776、1 712、720、1 370 cm^{-1} 处的四组特征吸收峰分别对应 C=O 的不对称、对称和弯曲振动的特征吸收峰以及 C-N 键的伸缩振动吸收峰,同时在 2 940 cm^{-1} 处并未观察到 -COOH 的伸缩振动吸收峰,证实了复合薄膜聚酰亚胺结构的形成以及亚胺化的完全。

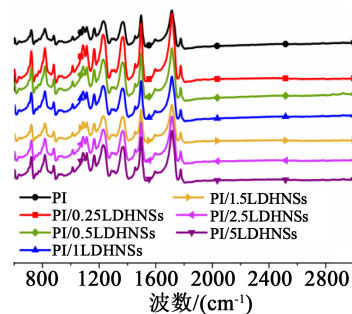


图2 PI/LDHNSs 复合薄膜的红外光谱图

Fig. 2 FTIR spectra of PI/LDHNSs composite films

图 3 为 PI/LDHNSs 复合薄膜的 XRD 图谱。从图 3 可以看出,随着 LDHNSs 填料的增加,没有观察到明显的衍射峰,这是剥离型复合薄膜中 LDHs 原

始的有序堆叠结构被破坏所致。

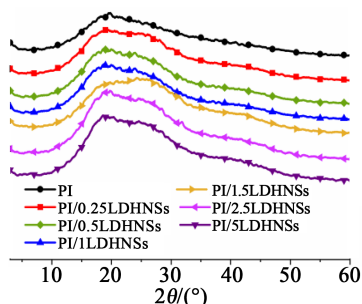


图3 PI/LDHNSs 复合薄膜的 XRD 图谱

Fig. 3 XRD patterns of PI/LDHNSs composite films

图 4 是 PI/LDHNSs 复合薄膜的断面 SEM 图。

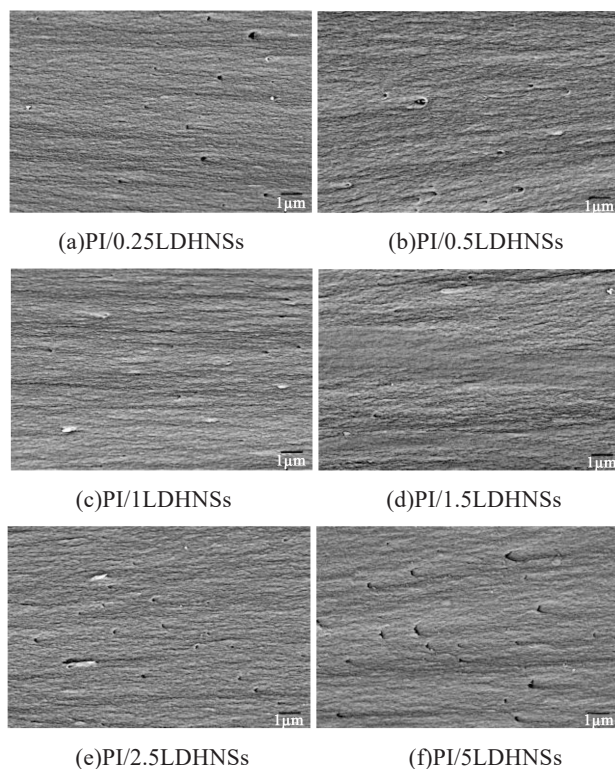


图 4 PI/LDHNSs 复合薄膜的断面 SEM 图

Fig.4 Fracture cross-section SEM images of PI/LDHNSs composite films

从图 4 可以看出,PI/LDHNSs 复合薄膜的断面整体比较平整,并且随着 LDHNSs 的添加量增多,在聚合物基体中未见有明显的堆叠团聚现象,仅有少数较厚的纳米片在脆断过程中被拔出聚合物基体,而层数相对较少的纳米片与聚合物基体能很好地融合在一起。说明通过深入插层剥离来获得层数少、剥离效果好的 LDHNSs,可以有效地提升 LDHNSs 在聚酰亚胺基体中的均匀分散性以及

与聚合物基体之间的界面相容性。同时,插层剂的空间位阻作用也进一步提高了 LDHNSs 在聚合物基体中的分散性。

图 5 是 PI/LDHNSs 复合薄膜的体积电阻率。从图 5 可以看出,在 LDHNSs 添加量较少时,复合薄膜的体积电阻率大幅降低,随着 LDHNSs 含量的增加,体积电阻率逐步下降。除了服从复相材料的共混原则外,LDHNSs 自身带正电的属性可以结合部分负极性电荷,一定程度上延缓了电荷的积聚,同时 LDHNSs 在聚酰亚胺基体中的均匀分散所带来的优势得到凸显,与聚酰亚胺基体间的界面作用区域增多,在基体中连接形成的导电网络有利于电子的传输。同时相应复合薄膜的结晶化程度下降,高分子链定向趋势下降,电子迁移率增加,因而电阻率也相应降低。

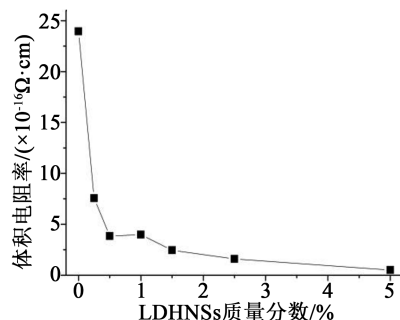


图 5 PI/LDHNSs 复合薄膜的体积电阻率

Fig.5 Volume resistivity of PI/LDHNSs composite films

图 6(a)、(b)分别为 PI/LDHNSs 复合薄膜的直流电气强度和交流电气强度的威布尔分布图,电气强度和分布参数详见表 1。整体上 PI/LDHNSs 复合薄膜的电气强度均低于纯聚酰亚胺薄膜的电气强度。主要原因是 LDHNSs 的正电性会增大电击穿的概率,剥离程度加大的同时也引入了缺陷,界面陷阱增多,导致复合薄膜的电气强度相比于纯 PI 有所降低。

从表 1 以及图 6 可知,随着 LDHNSs 含量的增加, β 变化幅值较小,侧面反映了随 LDHNSs 含量增加所带来的分布不均现象不明显,说明插层-超声辅助剥离法是有效提高水滑石在聚酰亚胺基体中均匀分散的一种方式。

图 7 是 PI/LDHNSs 复合薄膜的耐电晕寿命曲线。从图 7 可以看出,LDHNSs 的加入可以提高复合薄膜的耐电晕寿命。主要是因为 LDHNSs 具备对小分子迁移的阻隔能力,其表面的正电荷可以吸

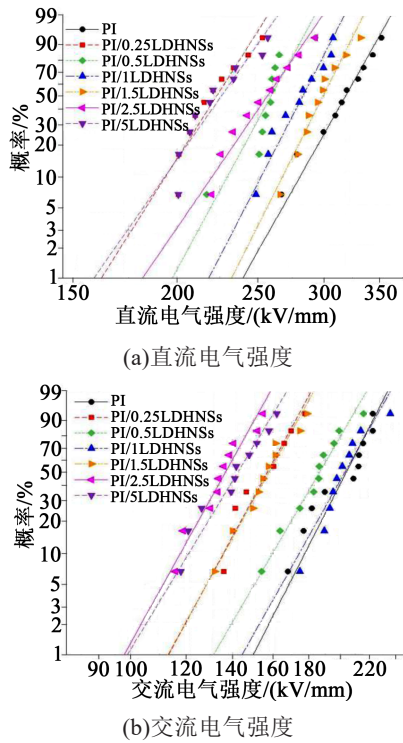


图6 PI/LDHNSs 薄膜的直流和交流电气强度威布尔分布
Fig.6 Weibull distribution of DC and AC electric strength of PI/LDHNSs composite films

表1 PI/LDHNSs 复合薄膜的威布尔分布参数

Tab.1 Weibull parameters of PI/LDHNSs composite films

	直流		交流	
	E_0 (kV/mm)	β	E_0 (kV/mm)	β
PI	326.7	14.93	209.4	13.77
PI/0.25LDHNSs	229.4	13.28	161.7	12.98
PI/0.5LDHNSs	265.6	15.53	192.4	12.11
PI/1LDHNSs	289.6	16.32	209.0	12.51
PI/1.5LDHNSs	306.1	16.79	162.6	12.70
PI/2.5LDHNSs	264.5	12.29	140.9	12.66
PI/5LDHNSs	233.0	12.03	147.1	11.61

附大量阴离子,延缓电子对分子链的破坏或热降解,延长了局部放电的破坏通道,从而提高了复合薄膜的耐电晕寿命。但因为复合薄膜中 LDHNSs 含量均较低,所以从实验结果上看,耐电晕时间与 LDHNSs 含量间没有明显的依赖关系,但复合薄膜的耐电晕性能总体均得到提升。

3 结论

LDHNSs 二维纳米材料在聚合物基体中分散均匀,与聚合物基体之间表现出非常好的界面相容

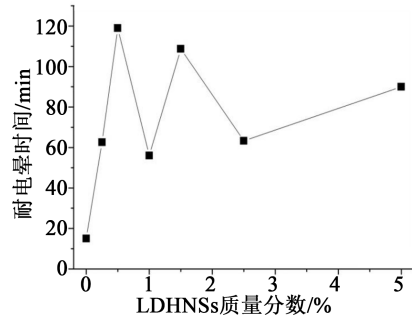


图7 PI/LDHNSs 复合薄膜的耐电晕时间
Fig. 7 Corona-resistance time of PI/LDHNSs composite films

性。片状 LDHNSs 具备对小分子迁移的阻隔能力,延长了局部放电的破坏通道,从而提高了复合薄膜的耐电晕寿命,当 LDHNSs 质量分数为 0.5% 时,复合薄膜的耐电晕寿命最长,约为纯 PI 薄膜的 8 倍,实现了在较低添加量时,对复合薄膜耐电晕性能的最大提升。

参考文献:

- [1] 王鹏,赵政嘉,刘雪山,等. 电力电子设备中的电气绝缘问题[J]. 高电压技术,2018,44(7):2309-2322.
- [2] 姜其斌,陈红生,袁敬和,等. 变频电机用耐电晕绝缘材料的应用研究进展[J]. 绝缘材料,2007,40(6):19-22.
- [3] LI S T, YU S H, FENG Y. Progress in and prospects for electrical insulating materials[J]. High Voltage, 2016, 1(3):122-129.
- [4] 田付强,彭潇. 耐电晕耐电痕化绝缘材料研究进展[J]. 电工技术学报,2017,32(16):4-13.
- [5] 张兴涛,吴广宁,杨雁,等. 聚酰亚胺纳米复合薄膜耐电晕机理研究[J]. 绝缘材料,2016,49(8):17-20,25.
- [6] 惠秋芳,杨春,李华强. 无机纳米杂化聚酰亚胺薄膜耐电晕性能研究进展[J]. 绝缘材料,2015,20(1):20-25.
- [7] 范勇,李彦如,陈昊. 纳米杂化聚酰亚胺薄膜耐电晕性和击穿场强研究进展[J]. 哈尔滨理工大学学报,2012,17(1):1-5.
- [8] LU H W, LIN J Q, YANG W L, et al. Effect of nano-TiO₂ surface modification on polarization characteristics and corona aging performance of polyimide nano-composites[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2017, 134(29):45101.
- [9] SHI H, LIU L Z, WENG L, et al. Preparation and characterization of polyimide/Al₂O₃ nanocomposite film with good corona resistance[J]. Polymer Composites, 2016, 37(3):763-769.
- [10] 熊海安,梅金硕,殷景华,等. 纳米掺杂聚酰亚胺复合薄膜的电学性能研究[J]. 绝缘材料,2017,50(5):30-34.
- [11] 刘松,田付强,王毅,等. 聚酰亚胺基 BN 微纳米复合材料的电气绝缘性能研究[J]. 绝缘材料,2017,50(2):24-29,34.
- [12] 马平川,马莉莉,杨正慧,等. 二维水滑石纳米片对氧化铝/聚酰亚胺复合薄膜耐电晕性能的影响[J]. 应用化学,2020,37(6):666-672.
- [13] 韩如月,马莉莉,马涛,等. LDHNSs 的制备与表征[J]. 青岛科技大学学报(自然科学版),2017,38(S1):104-107.