

基于等离子体改性 Al_2O_3 的芳纶复合纳米绝缘纸界面性能增强研究

孙凯旋, 张佳瑞, 汝 艺, 张文琦, 杨 瑞, 樊思迪, 庾 翔, 律方成*

(华北电力大学 新能源电力系统全国重点实验室, 北京 102206)

摘 要:为提升聚间苯二甲酰间苯二胺(间位芳纶, PMIA)纳米纸基材料的电气绝缘与力学性能,本研究采用空气等离子体处理制备了表面接枝极性基团的改性氧化铝($\text{A-Al}_2\text{O}_3$),并将其作为增强相引入 PMIA 纸中,系统研究了不同 $\text{A-Al}_2\text{O}_3$ 掺杂量对复合纸性能的影响。结果表明:当 $\text{A-Al}_2\text{O}_3$ 质量分数为 3% 时,复合纸获得最优的综合性能,其击穿强度提升至 255.7 kV/mm,体积电阻率达 $3.48 \times 10^{15} \Omega \cdot \text{m}$,同时介电常数提高且介质损耗保持在较低水平。这归因于 $\text{A-Al}_2\text{O}_3$ 的高绝缘性及其对电场畸变的抑制作用。在该掺杂量下,PMIA/ $\text{A-Al}_2\text{O}_3$ 复合纸界面陷阱深度和密度最大,有效抑制了电荷传输,从而提升了绝缘强度。同时,该复合纸杨氏模量为 3.65 GPa,拉伸强度为 24.6 MPa,断裂伸长率为 1.5%。这归因于 $\text{A-Al}_2\text{O}_3$ 在绝缘纸中承担了更多的局部应力。然而,当 $\text{A-Al}_2\text{O}_3$ 质量分数超过 3% 时 $\text{A-Al}_2\text{O}_3$ 发生团聚,导致其在基体中的分散性下降,有效界面面积减少,陷阱密度降低,并引发更多应力集中区域,从而导致复合纸的电气与力学性能下降。

关键词: PMIA 复合纸; 等离子体处理; 氧化铝; 电气性能; 力学性能

Research on interface performance enhancement of aramid composite nano insulation paper based on plasma modified- Al_2O_3

SUN Kaixuan, ZHANG Jiarui, RU Yi, ZHANG Wenqi, YANG Rui,

FAN Sidi, YU Xiang, LÜ Fangcheng*

(State Key Laboratory of Alternate Electrical Power System with Renewable Energy Sources,
North China Electric Power University, Beijing 102206, China)

Abstract: To enhance the electrical insulation and mechanical properties of poly(*m*-phenylene isophthalamide) (meta-aramid, PMIA) nano paper-based materials, a modified alumina ($\text{A-Al}_2\text{O}_3$) with surface-grafted polar groups was prepared using air plasma treatment and introduced into PMIA paper as a reinforcing phase. The effects of different doping amount on the properties of the composite paper were systematically investigated. The results show that when the mass fraction of $\text{A-Al}_2\text{O}_3$ is 3%, the composite paper achieves optimal overall performance, with its breakdown strength increasing to 255.7 kV/mm, volume resistivity reaching $3.48 \times 10^{15} \Omega \cdot \text{m}$, and the dielectric constant improving while the dielectric loss remaining at a low level. This is attributed to the high insulation performance of $\text{A-Al}_2\text{O}_3$ and its suppression on electric field distortion. At this doping level, the interface trap depth and density in PMIA/ $\text{A-Al}_2\text{O}_3$ composite paper are maximized, effectively inhibiting charge transport and thus enhancing dielectric strength. Additionally, the optimal sample exhibits a Young's modulus of 3.65 GPa, tensile strength of 24.6 MPa, and elongation at break of 1.5%. This can be attributed to $\text{A-Al}_2\text{O}_3$ bearing more local stress in the insulating paper. However, $\text{A-Al}_2\text{O}_3$ tends to agglomerate when its mass fraction exceeds 3%, leading to decreased dispersion in the matrix, reduced effective interface area, lower trap density, and more stress concentration regions, thereby resulting in deteriorated electrical and mechanical properties of composite paper.

Key words: PMIA composite paper; plasma treatment; Al_2O_3 ; electric performance; mechanical properties

0 引言

聚间苯二甲酰间苯二胺(间位芳纶, PMIA)纤

维因其卓越的力学性能、优异的热稳定性和高介电特性,在先进电力系统中展现出重要的应用潜力^[1-2]。在特高压输电技术领域,该材料被广泛应用于变压器、套管、柔性电子器件等关键绝缘部件中^[3]。由于,PMIA 可溶于有机极性溶剂形成高分子

基金项目:中央高校基本科研业务费专项资金项目(2025 MS009)。

溶液,通过对此溶液进行静电纺丝或流延成膜等工艺,可以制备出具有纳米级纤维结构的绝缘纸基材料^[4]。然而,这种纳米纸内部存在较多孔隙,容易导致其内部出现电场畸变和应力分布不均^[5-6]。因此,需对PMIA纳米纤维纸进行掺杂增强处理,以改善其内部结构,从而提升其绝缘与力学性能。

陶瓷填料作为一种绝缘性能优良、结构稳定且机械强度高的掺杂材料,在聚合物基复合材料的增强研究中得到了广泛应用,例如 Al_2O_3 、 SiO_2 、 TiO_2 、 AlN 以及 BN 等陶瓷填料已被证明能显著提高复合材料的性能^[7-10]。其中, Al_2O_3 由于制备工艺简单、成本较低,在环氧树脂、纤维素纸以及聚醚酰亚胺(PEI)薄膜等多种材料中均得到了成功应用^[11-13]。其可以通过抑制空间电荷积聚、优化耐压性能及增强高温绝缘特性等多种机制,在不同绝缘体系中显著增强材料的绝缘性能^[14-17]。但无机填料与有机基体之间存在界面兼容性问题,导致材料内部产生新的结构缺陷,进而抑制填料的增强效果^[18]。

为了应对这一挑战,通常需要对填料表面进行改性,常见改性方式包括偶联剂接枝、聚多巴胺(PDA)包覆以及介质阻挡放电(DBD)等离子体处理等^[19-21]。其中,硅烷类偶联剂能够通过化学键合在填料表面形成一层有机层,从而显著改善填料与基体材料之间的界面相容性^[22]。然而,由于接枝工艺的复杂性,确保偶联剂均匀分布在填料表面并量化其接枝效果仍面临诸多挑战。

PDA包覆利用多巴胺在弱碱性条件下的自聚合特性,在填料表面形成一层均匀的聚合物膜,不仅增强了界面结合力,还提高了填料的分散性^[23]。尽管如此,PDA包覆厚度的精确控制同样具有挑战性。过厚的PDA层可能会降低填料的有效体积分数,进而减弱其增强效果。

DBD等离子体处理作为一种高效、环境友好的表面改性技术,可通过在填料表面引入活性官能团,有效提高其表面能,从而增强复合材料界面间的相互作用^[24]。此外,通过精确调控等离子体处理的各项参数,可实现对处理程度以及接枝效果的量化控制。特别是使用空气等离子体处理,可以在材料表面引入 $-\text{OH}$ 等极性基团,这些基团具备与PMIA内的酰胺键发生相互作用并结合的潜力^[25]。已有研究表明,对于 Al_2O_3 填料,等离子体处理30 min可获得最佳的接枝效果^[26]。

因此,为优化 Al_2O_3 填料与PMIA基体的界面相容性与增强效果,本文首先采用介质阻挡放电(DBD)空气等离子体对 Al_2O_3 填料进行表面改性。随后制备含有不同掺杂比例改性 Al_2O_3 的PMIA纳米纤维复合纸。通过绝缘性能评估、介电性能分析以及力学性能检测,最终确定具有优异性能的PMIA/ Al_2O_3 复合纸的最优掺比,并分析性能增强机制。

1 实验

1.1 主要原材料

二甲基乙酰胺(DMAC,纯度 $\geq 99\%$)、无水氯化锂(LiCl ,纯度 $\geq 99\%$,粒径为 $1\text{ }\mu\text{m}$)、纳米氧化铝($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$,粒径为 20 nm),上海麦克林生化科技股份有限公司。PMIA溶液,泰和新材集团股份有限公司。去离子水,实验室自制,其电导率恒定维持在 $10\text{ }\mu\text{S/cm}$ 。

1.2 PMIA/ Al_2O_3 复合纸的制备

1.2.1 空气等离子体改性 Al_2O_3

空气等离子体处理 Al_2O_3 的实验流程如图1(a)所示。该系统由一个高度为 3 mm 、直径为 50 mm 的石英玻璃反应釜组成,反应釜位于两个直径均为 50 mm 的圆形金属电极之间。空气等离子体处理在室温条件下进行,每次实验称取 1 g Al_2O_3 粉末放入反应釜中。通过施加 40 kV 的电压,产生约 1.2 mA 的电流,从而生成等离子体。空气等离子体处理时间为 30 min ,处理后的 Al_2O_3 样品标记为A- Al_2O_3 。

1.2.2 PMIA复合纸的制备

PMIA/A- Al_2O_3 复合纸的制备流程如图1(b)所示。将A- Al_2O_3 与PMIA溶液在 80°C 下连续搅拌 24 h ,以确保A- Al_2O_3 颗粒的均匀分散。待混合溶液冷却至室温后,使用薄膜涂布装置将其均匀涂覆于马口铁板表面。随后,将马口铁放入去离子水中进行质子化反应,形成PMIA复合水凝胶。将水凝胶转移至烘箱中,在 80°C 下烘焙 0.5 h 以去除残余水分。最后,将材料在 200°C 下,先后在 10 MPa 和 20 MPa 下分别热压 1 min ,冷却后制得PMIA/A- Al_2O_3 复合纸。分别设定A- Al_2O_3 的质量分数为 0% 、 1% 、 2% 、 3% 、 4% 、 5% ,相应的PMIA/A- Al_2O_3 复合纸依次命名为PA-0、PA-1、PA-2、PA-3、PA-4、PA-5。

1.3 性能测试

1.3.1 形貌表征

采用扫描电子显微镜(SEM, Quattro-S型, Ther-

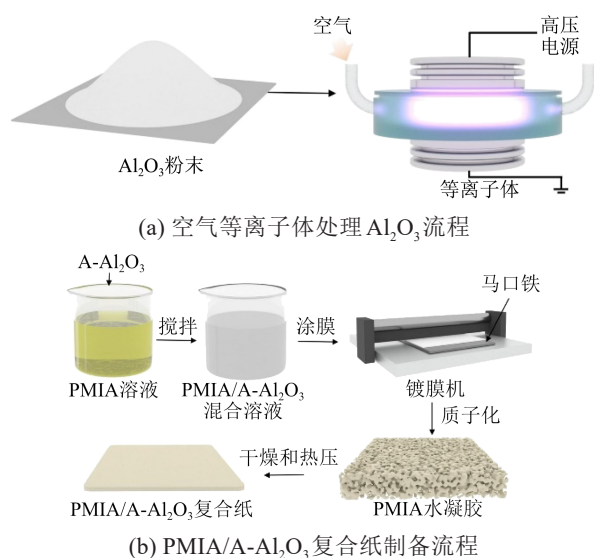


图1 材料制备流程图

Fig.1 Material preparation flowchart

mo Fisher Scientific)对PMIA/A- Al_2O_3 复合纸的微观形貌进行表征,获取高分辨率的SEM图像。

1.3.2 化学表征

采用傅里叶变换红外光谱仪(FTIR, Thermo Nicolet iS5型),在 $500\sim 4000\text{ cm}^{-1}$ 波数范围内以吸收模式进行测试,以解析复合纸化学键的特征;同时通过X射线光电子能谱仪(XPS, Nexsa G2型)对改性前后 Al_2O_3 表面化学组成进行定量分析。

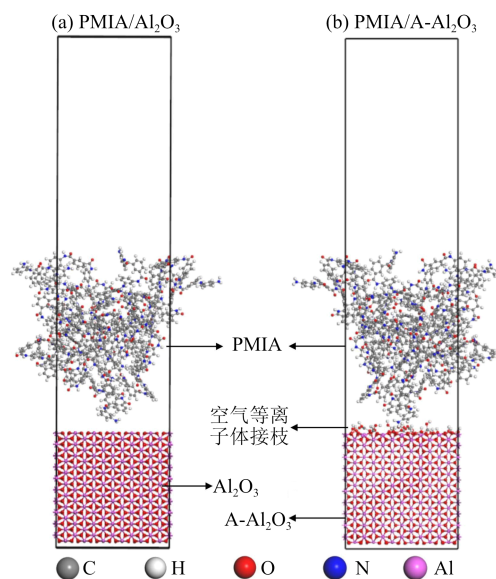
1.3.3 宏观性能测试

采用棒-板电极在直流电场下测量PMIA/A- Al_2O_3 复合纸的击穿电压,并结合样品厚度计算击穿强度,利用Weibull分布模型拟合63.2%击穿概率下的特征击穿强度。通过三电极系统及配套静电测量仪(6514型, Keithley公司)施加1 kV电压,记录稳定后的泄漏电流,计算体积电阻率。基于等温表面电位衰减(ISPD)方法,结合电位衰减速率及相关物理参数,分析样品表面电荷陷阱深度与密度。采用阻抗分析仪(E4990A型, Keysight公司)配合介电夹具,在 $10^3\text{ Hz}\sim 10^7\text{ Hz}$ 频率范围内测定样品的介电常数。采用电子万能试验机(KY-DSY型,堀场精密量仪(上海)有限公司)通过拉伸试验测试样品的杨氏模量、拉伸强度及断裂伸长率等关键力学性能参数。

1.3.4 分子动力学模拟

为从微观层面揭示空气等离子体处理的优势,采用分子动力学方法模拟分析 Al_2O_3 在空气等离子体处理前后其界面结合行为的变化。首先在Mate-

rials Studio中构建PMIA单体模型,通过聚合得到PMIA分子链,并建立由10条分子链构成的PMIA纸模型。之后根据 Al_2O_3 的晶型特征构建 Al_2O_3 晶胞,并生成具有大量晶胞重复单元的晶体模型。将上述两个模型结合形成了PMIA/ Al_2O_3 界面模型,如图2(a)所示。通过在 Al_2O_3 表面接枝空气等离子体处理过程中的典型基团如 $-\text{OH}$ 等^[21],得到PMIA/A- Al_2O_3 界面模型如图2(b)所示。

图2 PMIA/ Al_2O_3 及PMIA/A- Al_2O_3 界面模型Fig.2 PMIA/ Al_2O_3 and PMIA/A- Al_2O_3 interface models

之后对模型分子结构进行几何优化,以释放不合理的应力,其中能量、力和位移的收敛标准分别设定为 $1.0\times 10^{-5}\text{ kcal/mol}$ 、 $1.0\times 10^{-3}\text{ kcal/(mol}\cdot\text{\AA)}$ 和 $1.0\times 10^{-5}\text{ \AA}$ 。在NPT系综(恒定粒子数、温度和压力条件)下进行分子动力学(MD)模拟,模拟时长为500 ps,以促进聚合物链的充分松弛并最小化系统能量,该过程在298 K的温度、 $1.01\times 10^{-4}\text{ GPa}$ 的压力以及0.5 fs的时间步长条件下进行。弛豫处理后,测得两种PMIA/ Al_2O_3 界面模型的尺寸为 $26.4\text{ \AA}\times 27.2\text{ \AA}\times 123.7\text{ \AA}$ 。

2 结果与讨论

2.1 分子动力学模拟结果

基于PMIA/ Al_2O_3 和PMIA/A- Al_2O_3 两种界面模型的分子动力学模拟结果,分别计算了界面结合能、氢键数目以及自由体积分数(FVF),如表1所示。从表1可以看出,PMIA/ Al_2O_3 界面模型的界面结合能为 $-8.54\text{ kcal/(mol}\cdot\text{\AA}^2)$,而经过空气等离子体

改性后的 PMIA/A- Al_2O_3 界面模型结合能变为 $-22.65 \text{ kcal}/(\text{mol} \cdot \text{\AA}^2)$, 结合能绝对值增幅达 165%。这一结果表明, 空气等离子体处理显著增强了 Al_2O_3 与 PMIA 之间的界面结合作用。此外, PMIA/ Al_2O_3 界面模型中的氢键数目为 63, 而 PMIA/A- Al_2O_3 界面模型的氢键数目增至 106, 增幅达 68%, 进一步验证了空气等离子体处理提升了 Al_2O_3 与 PMIA 之间的界面结合作用。通过比较两种界面模型的 FVF 发现, PMIA/A- Al_2O_3 界面模型的 FVF 值为 30.76%, 低于 PMIA/ Al_2O_3 界面模型的 33.74%。较小的 FVF 值表明 PMIA 与 A- Al_2O_3 界面中未被占据的内部空间比例有所减少, 有助于缩短电子在界面结构中的平均自由程, 从而提高电子的散射概率, 为抑制 PMIA/A- Al_2O_3 界面的电荷输运行为以及提升材料的绝缘性能奠定了理论基础。

表1 两种界面模型的性能参数比较

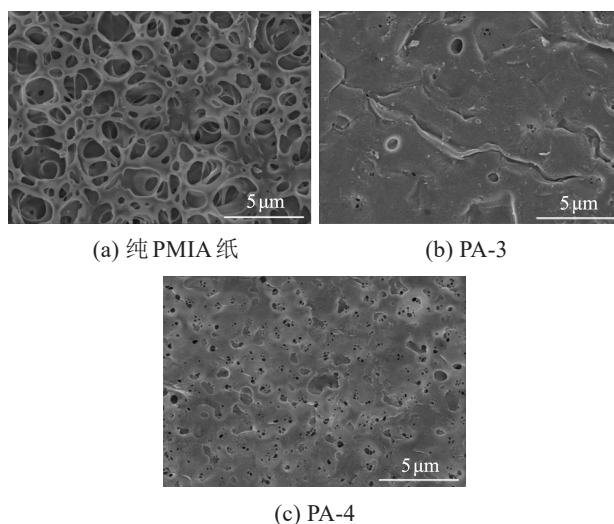
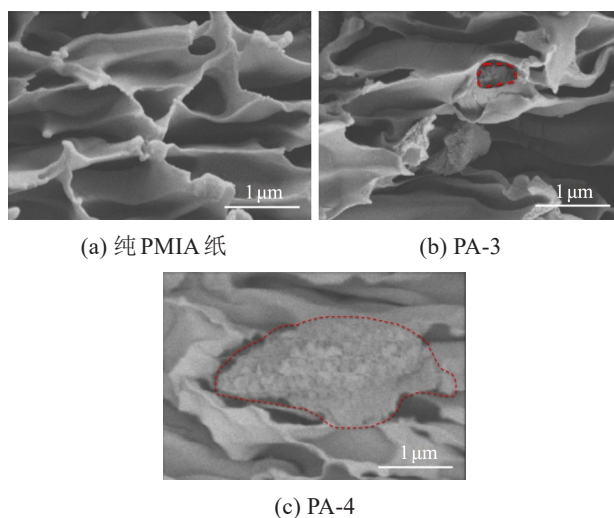
Table 1 Comparison on performance parameters of two interface models

模型	界面结合能 $/(\text{kcal}/(\text{mol} \cdot \text{\AA}^2))$	氢键数目	自由体积分数 /%
PMIA/ Al_2O_3	-8.54	63	33.74
PMIA/A- Al_2O_3	-22.65	106	30.76

2.2 形貌表征结果

图3是纯PMIA纸和PMIA/A- Al_2O_3 复合纸的表面SEM图。从图3可以看出, 纯PMIA纸表面呈现多孔结构; 引入质量分数为3%的A- Al_2O_3 后, PMIA复合纸的致密性显著提升, 表明A- Al_2O_3 表面羟基与PMIA酰胺基形成新的氢键网络, 填料颗粒有效填充了PMIA基体孔隙。然而, 当A- Al_2O_3 质量分数增至4%时, 复合纸表面局部孔隙再生, 表明存在最优掺杂阈值。这种浓度依赖的微观结构演变直接影响了材料的宏观性能表现。

图4是纯PMIA纸和PMIA/A- Al_2O_3 复合纸的截面SEM图。从图4可以看出, 纯PMIA纸内部呈现出典型的蜂窝状网状结构。这种结构是由PMIA分子链间的质子化作用诱导形成的酰胺基团氢键所致。引入A- Al_2O_3 填料后, 材料内部孔隙得到填充, 特别是在PA-3样品中, 填料表现出良好的分散性, 并被PMIA充分包裹, 显著增加了界面接触面积, 增强了PMIA与A- Al_2O_3 之间的界面结合力。然而, 当填料质量分数为4%时, 颗粒出现明显的团聚现象, 形成直径约为 $3 \mu\text{m}$ 的聚集体, 导致分散均匀性下降。这种团聚不仅减少了有效界面面积和结合强

图3 PMIA/A- Al_2O_3 复合纸的表面SEM图Fig.3 Surface SEM images of PMIA/A- Al_2O_3 composite paper图4 PMIA/A- Al_2O_3 复合纸的截面SEM图Fig.4 Cross-sectional SEM images of PMIA/A- Al_2O_3 composite paper

度, 还影响了材料的整体致密性。因此, 在PA-3复合体系中, 材料在结构完整性方面达到了最佳平衡, 这对于实现力学性能与介电性能的协同提升至关重要。

2.3 化学表征结果

图5是空气等离子体处理前后 Al_2O_3 的 FTIR 及 XPS 谱图。从图5(a)可以看出, Al_2O_3 和 A- Al_2O_3 在 3452.8 cm^{-1} 处均存在典型的羟基伸缩振动特征峰, 其中 A- Al_2O_3 的吸收峰强度显著增强, 表明其表面羟基密度更高^[27]。 1631.8 cm^{-1} 处的特征峰对应于 H_2O 的弯曲振动, 其中 A- Al_2O_3 的吸收峰强度也进一

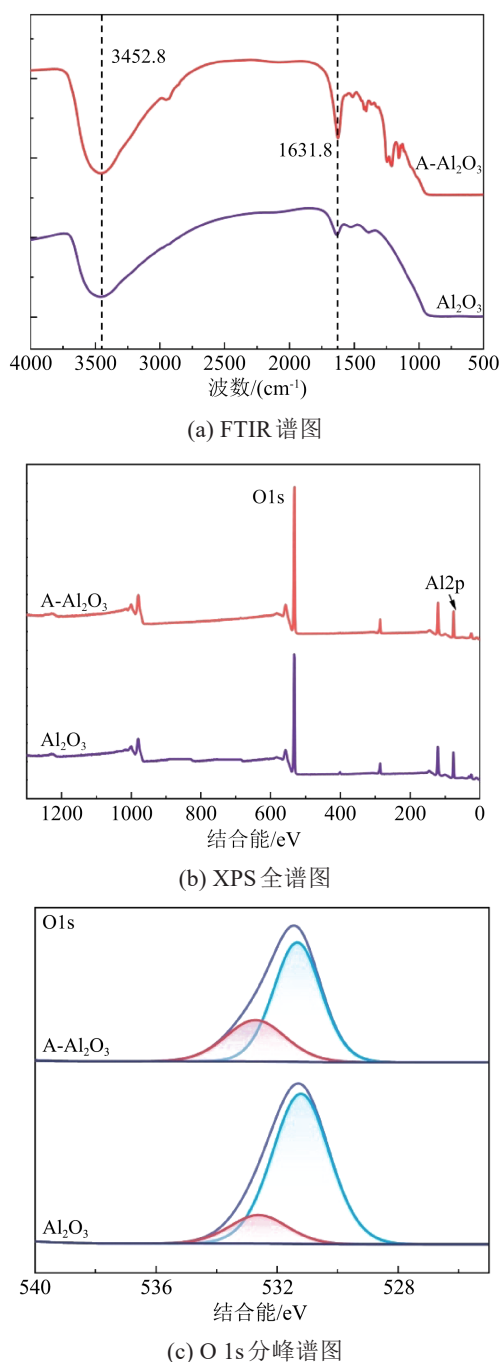
图5 处理前后 Al_2O_3 的FTIR及XPS谱图

Fig.5 FTIR and XPS spectra of Al_2O_3 before and after treatment

步提升,表明 $\text{A-Al}_2\text{O}_3$ 更多的氢键数目使其具备更高的吸湿性^[28]。根据 Al_2O_3 和 $\text{A-Al}_2\text{O}_3$ 的XPS实验数据,等离子体处理后样品的氧元素含量从41.4%提升至50.8%。从图5(c)可以看出, Al_2O_3 表面氧元素存在两种化学状态:531.4 eV处的晶格氧(O-Al)和532.3 eV处的羟基氧(O-H)^[29]。两种氧元素形态的定量分析数据表明, $\text{A-Al}_2\text{O}_3$ 中羟基氧与晶格氧的比

例从处理前的0.19:1增加到0.43:1,证明了空气等离子体处理有效提升了填料表面羟基密度,为改善填料与基体材料的界面结合性能奠定了化学基础。

2.4 绝缘性能

图6是不同 $\text{A-Al}_2\text{O}_3$ 质量分数复合纸的击穿强度。

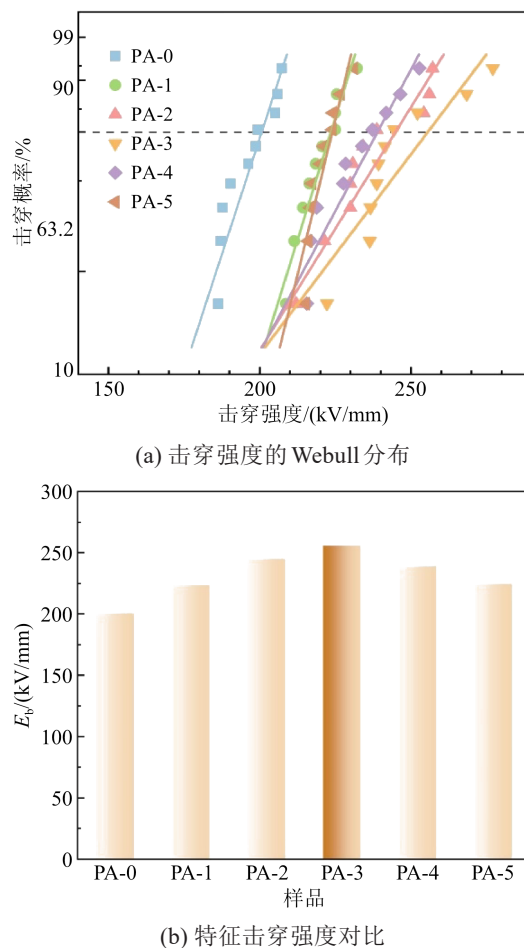
图6 PMIA/ $\text{A-Al}_2\text{O}_3$ 复合纸的击穿特性分析

Fig.6 The breakdown characteristic analysis of PMIA/ $\text{A-Al}_2\text{O}_3$ composite papers

从图6可以看出,纯PMIA纸表现出最低的耐击穿性能,特征击穿强度 E_b 仅为200.5 kV/mm,这是由于其固有的蜂窝状结构,内部存在大量孔隙,导致电场畸变较为严重。随着 $\text{A-Al}_2\text{O}_3$ 质量分数的增加,PMIA/ $\text{A-Al}_2\text{O}_3$ 复合纸的击穿强度显著提升。其中PA-3样品的 E_b 达到最高值255.7 kV/mm,相比纯PMIA提升了27.5%,表明 $\text{A-Al}_2\text{O}_3$ 的高绝缘特性能够有效提高PMIA复合纸的击穿强度。

在一定质量分数下, $\text{A-Al}_2\text{O}_3$ 颗粒可以填充PMIA基体中的孔隙,并与PMIA分子形成紧密的界面结合,从而减少复合纸内部电场的畸变现象。此

外,由于PMIA/A- Al_2O_3 界面具有较低的自由体积分数,抑制了电子在界面处的输运,进一步提升了复合纸的击穿特性。然而,当A- Al_2O_3 的质量分数继续增加时,由于A- Al_2O_3 表面羟基之间也能形成氢键,容易引发纳米颗粒的团聚,导致电场畸变现象加剧,进而降低了PMIA/A- Al_2O_3 复合纸的耐击穿性能。

图7是不同A- Al_2O_3 质量分数复合纸的体积电阻率对比。从图7可以看出,PMIA/A- Al_2O_3 复合纸的体积电阻率显著高于纯PMIA纸,表明A- Al_2O_3 填料对电荷传输具有显著的抑制作用。此外,所有PMIA/A- Al_2O_3 复合纸的体积电阻率均维持在 $10^{15} \Omega \cdot \text{m}$ 数量级,满足对绝缘材料体积电阻率约为 $10^{14} \Omega \cdot \text{m}$ 的一般要求^[30]。纯PMIA纸的体积电阻率为 $7.8 \times 10^{14} \Omega \cdot \text{m}$,当A- Al_2O_3 质量分数增至3%时,PMIA/A- Al_2O_3 复合纸的体积电阻率显著提升,至 $3.48 \times 10^{15} \Omega \cdot \text{m}$,这一趋势与击穿实验结果高度一致。因此,将A- Al_2O_3 的质量分数优化至3%可使芳纶复合纸具有优异的绝缘性能。

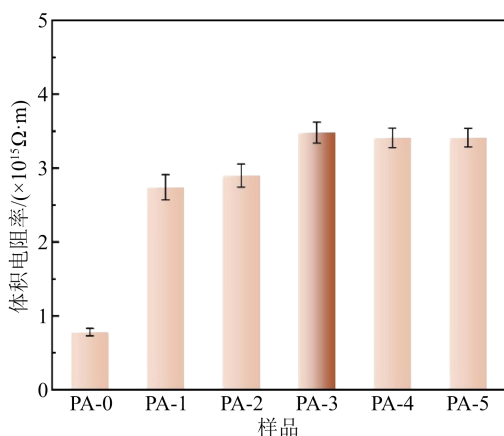


图7 PMIA/A- Al_2O_3 复合纸的体积电阻率对比

Fig.7 Comparison on volume resistivity of PMIA/A- Al_2O_3 composite papers

图8展示了不同A- Al_2O_3 质量分数复合纸的电荷陷阱分布特性。从图8可以看出,PA-3样品表现出最深的陷阱深度和最大的陷阱密度,在抑制电荷传输方面具有显著优势,有效提升了其耐击穿性能。当A- Al_2O_3 的质量分数进一步增加时,陷阱密度和深度均出现下降趋势。这一现象可归因于过量掺杂引发的A- Al_2O_3 颗粒团聚效应,导致有效界面面积降低,界面陷阱数量减少,从而削弱了复合纸对电荷传输的抑制能力。

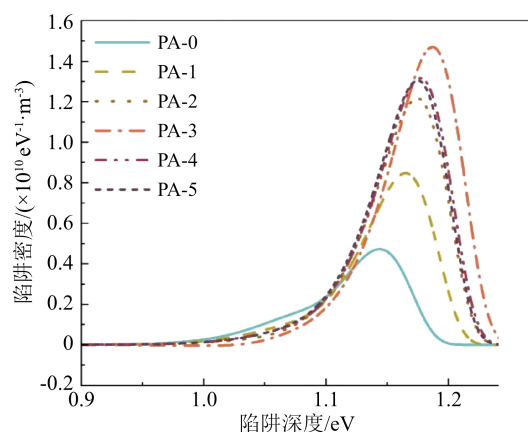


图8 PMIA/A- Al_2O_3 复合纸的电荷陷阱分布对比

Fig.8 Comparison on charge trap distribution of different samples of PMIA/A- Al_2O_3 composite papers

2.3 介电性能

图9是不同A- Al_2O_3 质量分数复合纸的介电性能表征结果。从图9(a)和(c)可以看出,随着A- Al_2O_3 质量分数的增加,PMIA/A- Al_2O_3 复合纸的介电常数呈现显著提升。纯PMIA纸在 10^3 Hz 下的介电常数仅为3.32,而当A- Al_2O_3 的质量分数增至3%时,PA-3样品的介电常数提高至4.81。这一增强效应主要归因于A- Al_2O_3 的本征高介电常数(≥ 9)^[31],其引入有效提升了复合体系的极化能力。然而,当A- Al_2O_3 的质量分数进一步增加时,复合纸的介电常数趋于稳定,未呈现显著增长。这一现象可归因于随着填料含量提高,颗粒团聚导致其在基体中的分散均匀性下降,从而减少了PMIA与A- Al_2O_3 的有效界面面积。由于复合材料的介电性能高度依赖于界面极化,团聚体的形成削弱了界面极化贡献,抵消了高填料含量带来的介电常数提升潜力^[32]。因此,在较高掺杂量下,复合材料的介电常数维持在稳定水平。

从图9(b)和(c)可以看出,随着A- Al_2O_3 掺杂量的增加,PMIA/A- Al_2O_3 复合纸的介质损耗因数始终稳定在0.02左右,未呈现显著变化。当A- Al_2O_3 质量分数低于3%时,尽管A- Al_2O_3 本身具有较高的介电强度,但A- Al_2O_3 填料有效填充了PMIA基体中的微观孔隙,减少了由结构缺陷引起的局部电场畸变,从而抑制了极化损耗。在此阶段,复合纸更高的介电常数通常会导致更高的介质损耗,而填料的孔隙填充效应与对复合纸的介电常数提升作用相互平衡,使得复合材料的介质损耗维持在较低水平。当A- Al_2O_3 质量分数超过3%时,填料开始趋于团聚,

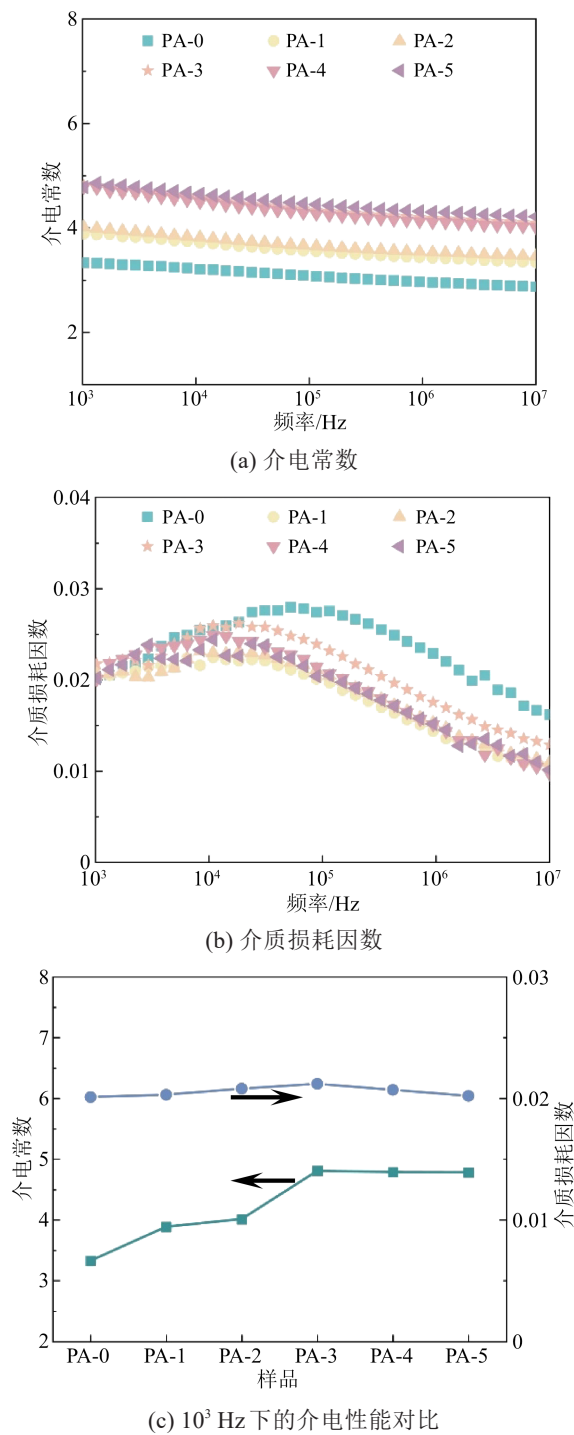


图9 PMIA/A-Al₂O₃复合纸的介电性能对比

Fig.9 Comparison on dielectric properties of PMIA/A-Al₂O₃ composite papers

导致其填充效应达到饱和。此时,PMIA/A-Al₂O₃复合纸的介电常数不再升高,其介质损耗因数也基本保持不变。

2.6 力学性能

图10是不同A-Al₂O₃质量分数复合纸的力学性能测试结果。从图10可以看出,PMIA/A-Al₂O₃复合

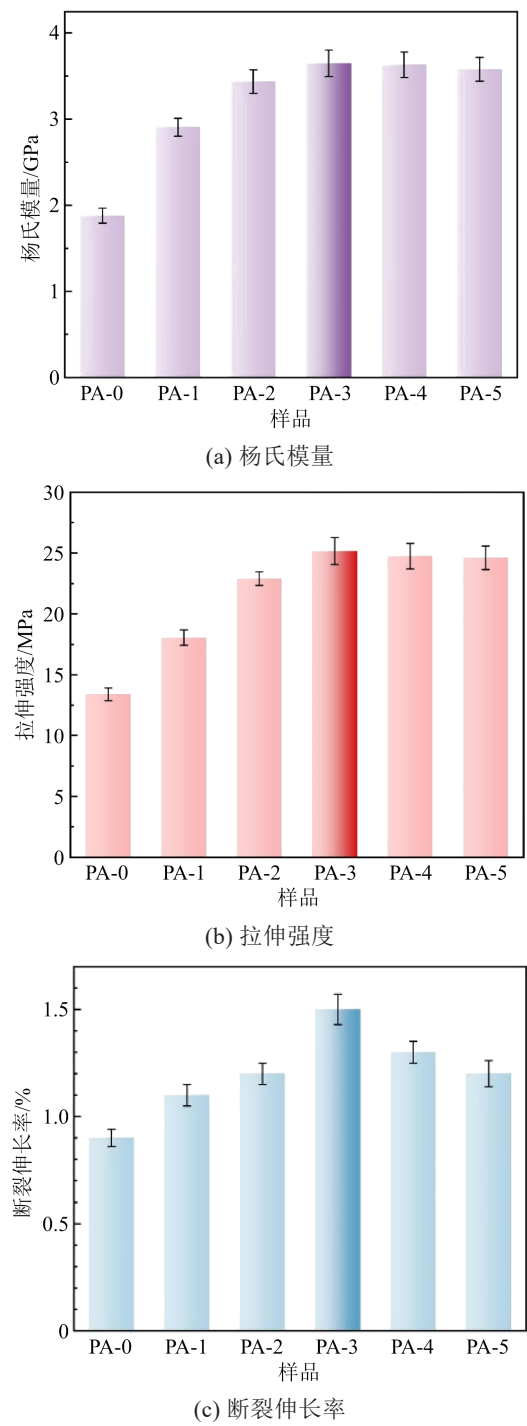


图10 PMIA/A-Al₂O₃复合纸的力学性能

Fig.10 Mechanical properties of PMIA/A-Al₂O₃ composite papers

纸相较于纯PMIA纸表现出显著增强的力学性能。随着A-Al₂O₃质量分数的增加,复合纸的杨氏模量、拉伸强度和断裂伸长率均呈现上升趋势。其中PA-3样品的杨氏模量达到3.65 GPa,拉伸强度为24.6 MPa,断裂伸长率为1.5%,相比纯PMIA纸(对应参数分别为1.88 GPa、13.4 MPa和0.9%)分别提高了94.1%、83.6%、66.7%。性能提升主要归因于A-

Al_2O_3 颗粒在PMIA纸内均匀分布,使其能够有效承担外部应力。然而,当A- Al_2O_3 质量分数超过3%时,由于纳米颗粒团聚加剧,其在基体中的分散均匀性降低,导致复合材料内部应力分布不均,从而削弱了其力学性能。

图11为PMIA/A- Al_2O_3 复合纸的机械强度验证。测试的复合纸带中A- Al_2O_3 的质量分数为20%,其长度为10 cm、宽度为1 cm、厚度为150 μm 。从图11可以看出,该样品能够承受1 kg的砝码而未出现明显的断裂迹象。

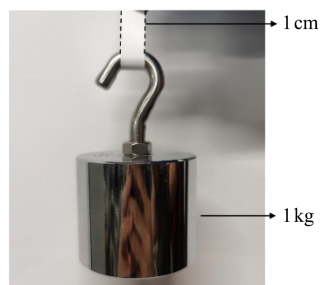


图11 PMIA/A- Al_2O_3 复合纸的机械强度验证

Fig.11 Validation of mechanical strength for PMIA/A- Al_2O_3 composite papers

3 结论

本研究揭示了空气等离子体改性 Al_2O_3 对PMIA复合纸结构与性能的调控机制,结论如下:

(1)在界面改性机制方面,空气等离子体处理成功在 Al_2O_3 表面接枝羟基,分子动力学模拟证实改性后的 Al_2O_3 与PMIA基体界面结合更强,表现为更高的氢键密度和更低的自由体积分数。

(2)在电气性能方面,随着A- Al_2O_3 掺杂量增加,复合纸的击穿强度、电阻率及陷阱特性均呈现先上升后下降的趋势,其中PA-3样品性能达到最优,击穿强度为255.7 kV/mm,体积电阻率达 $3.48 \times 10^{15} \Omega \cdot \text{m}$;等温表面电位衰减分析进一步证实,PA-3样品的深陷阱分布有效抑制了电荷迁移,进而提升了其绝缘强度。

(3)在介电性能方面,A- Al_2O_3 的引入提高了复合纸的介电常数,同时保持了较低的介质损耗。

(4)在力学性能方面,PA-3样品表现最优,杨氏模量达到3.65 GPa,拉伸强度为24.6 MPa,断裂伸长率为1.5%。

综上所述,当A- Al_2O_3 的质量分数为3%时,PMIA/A- Al_2O_3 复合纸具备优异的综合性能以及广泛的应用前景。

参考文献 References

- [1] 范晓舟,杨瑞,樊思迪,等.短切纤维含量对间位芳纶纸性能影响及其构效关系机理分析[J].电工技术学报,2024,39(21):6921-6931.
FAN Xiaozhou, YANG Rui, FAN Sidi, et al. Effect of chopped fiber concentration on PMIA paper properties and analysis of structure-activity relationship mechanism[J]. Transactions of China Electrotechnical Society, 2024, 39(21): 6921-6931.
- [2] 阮浩鸥,律方成,孙凯旋,等.短切纤维特性对间位芳纶纸电气绝缘性能的影响[J].绝缘材料,2024,57(2):19-28.
RUAN Haoou, LÜ Fangcheng, SUN Kaixuan, et al. Effect of properties of chopped fibers on electrical insulating performance of meta-aramid paper[J]. Insulating Materials, 2024, 57(2): 19-28.
- [3] YU Xiang, YANG Rui, SHEN Guangyi, et al. Tailoring anisotropic thermal conductivity of 2D aramid nanoribbon-based dielectrics with potential high-temperature capacitive energy storage[J]. Journal of Materials Chemical C, 2024, 12(20): 7338-7350.
- [4] SUN Kaixuan, LÜ Fangcheng, ZHANG Wenqi, et al. Self-reinforced doping strategy in the multiscale PMIA paper for high mechanical properties and insulating performance[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2023, 15(46): 53902-53912.
- [5] ZHANG Wenqi, QI Xuanyue, SUN Kaixuan, et al. Synergistic enhancement of dielectric strength and thermal conductivity in meta-aramid-based composite films via honeycomb cavities filling strategy[J]. Applied Materials Today, 2024, 38: 102183.
- [6] LÜ Fangcheng, FU Lvqian, WANG Qibin, et al. Closed loop recycling of electrically damaged meta-aramid papers with high electrical insulation and mechanical strength[J]. Composites Science Technology, 2024, 254: 110688.
- [7] LIU Bowen, LÜ Fangcheng, FAN Xiaozhou, et al. Molecular dynamics study of the influence of nano SiO_2 on the thermodynamic properties of PMIA composites[J]. Polymers, 2022, 74: 3134.
- [8] LÜ Fangcheng, ZHU Meiying, SONG Jingxuan, et al. Effect of TiO_2 modified with dopamine and Silane coupling agent on the electrical properties of PMIA insulation paper[J]. Polymer Engineering and Science, 2022, 62(9): 2998-3009.
- [9] LÜ Fangcheng, YANG Rui, RUAN Haoou, et al. Effect of anti-hydrolysis AlN microspheres on the electrical insulation and thermal conductivity of PMIA paper[J]. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 2023, 30(4): 1674-1680.
- [10] GU Siqi, XIE Ping, HU Zuming, et al. Outstanding mechanical properties, high thermal stability and enhanced breakdown strength of PDA@BNNS/PMIA-coated meta-aramid paper with sandwich structure[J]. Journal of Materials Science, 2023, 58(8): 3687-3700.
- [11] BI Maoqiang, TONG Zhonghe, XIE Chuanlin, et al. The improvement mechanism of styrene grafted nano- Al_2O_3 on the hydrophobicity of epoxy resin composites: based on molecular dynamics and experimental research[J]. Materials Today Communications, 2024, 8: 109369.
- [12] DING Can, LIU Luotian, FENG Lu, et al. Effect of doped nano-

- SiO_2 , Al_2O_3 , and polyhedral oligomeric sesquisiloxane on the thermodynamic properties of cellulose[J]. *AIP Advance*,2023,13(1):015104.
- [13] SHEN Xuehua, YAN Feng, LI Chunyan, et al. Biogas upgrading via cyclic CO_2 adsorption: application of highly regenerable PEI@nano- Al_2O_3 adsorbents with anti-urea properties[J]. *Environmental Science & Technology*,2021,55(8):5236-5247.
- [14] 吴鹏,王静昕,雷战斐,等. 绝缘支撑用环氧树脂复合材料的空间电荷特性研究[J]. *绝缘材料*,2023,56(10):66-74.
- WU Peng, WANG Jingxin, LEI Zhanfei, et al. Study on space charge characteristics of epoxy resin composite for insulation support[J]. *Insulating Materials*,2023,56(10):66-74.
- [15] 任志刚,潘泽华,郭卫,等. 纳米掺杂对环氧复合绝缘材料不均匀热老化特性的影响[J]. *绝缘材料*,2023,56(12):92-97.
- REN Zhigang, PAN Zehua, GUO Wei, et al. Effect of nano-doping on inhomogeneous thermal ageing characteristics of epoxy composite insulating material[J]. *Insulating Materials*, 2023, 56(12):92-97.
- [16] 何顺,郑易谷,林川杰,等. 氧化铝掺杂量对环氧盆式绝缘子VF-TO耐受能力的影响[J]. *高电压技术*,2020,46(11):4006-4013.
- HE Shun, ZHENG Yigu, LIN Chuanjie, et al. Effect of alumina doping content on VFTO tolerance of epoxy resin cone-type insulators[J]. *High Voltage Engineering*,2020,46(11):4006-4013.
- [17] 谢历,瞿晓芬,彭博. 有机硅-纳米氧化铝溶胶复合绝缘高温导线的研究[J]. *绝缘材料*,2024,57(2):47-52.
- XIE Li, QU Xiaofen, PENG Bo. Study on organic silicon-nano alumina sol composite insulated high temperature wire[J]. *Insulating Materials*,2024,57(2):47-52.
- [18] LÜ Fangcheng, LU Xiuquan, SONG Jingxuan, et al. Enhanced aramid/ Al_2O_3 interfacial properties by PDDA modification for the preparation of composite insulating paper[J]. *Research on Chemical Intermediates*,2022,48:4815-4835.
- [19] CHEN Yufei, YUE Wei, BIAN Zongzhen, et al. Preparation and properties of KH550- Al_2O_3 /PI-EP nanocomposite material[J]. *Iranian Polymer Journal*,2013,22:377-383.
- [20] RUAN Mengnan, YANG Dan, GUO Wenli, et al. Improved dielectric properties, mechanical properties, and thermal conductivity properties of polymer composites via controlling interfacial compatibility with bio-inspired method[J]. *Applied Surface Science*,2018,439:186-195.
- [21] GUO Yan, CHO Hoonsung, SHI Donglu, et al. Effects of plasma surface modification on interfacial behaviors and mechanical properties of carbon nanotube- Al_2O_3 nanocomposites[J]. *Applied Physics Letters*, 2007,91(26):261903.
- [22] BA Ziyu, LUO Hongyun, CUI Jie, et al. Mechanically robust and environmentally stable Al_2O_3 /KH550 densified bamboo structural materials[J]. *Industrial Crops and Products*,2024,211:118201.
- [23] WAN Pengying, ZHAO Nie, QI Fugang, et al. Synthesis of PDA-BN@f- Al_2O_3 hybrid for nanocomposite epoxy coating with superior corrosion protective properties[J]. *Progress in Organic Coatings*,2020,146:105713.
- [24] ZHONG Yuyao, LI Yan, XIE Qing, et al. Enhancing insulating properties of glass-fiber reinforced polymers using plasma fluorination-modified boron nitride nanosheets[J]. *Applied Surface Science*,2025,681:161495.
- [25] DRDLIK D, MORAVEK T, RAHEL J, et al. Electrophoretic deposition of plasma activated sub-micron alumina powder[J]. *Ceramics International*,2018,44(8):9787-9793.
- [26] 阮浩鸥. 纳米 Al_2O_3 与 TiO_2 及其氟化处理对环氧树脂表面绝缘特性的影响[D]. 北京:华北电力大学,2019.
- RUAN Haoou. Influence of nano- Al_2O_3 and TiO_2 and their fluorination treatment on the surface insulation properties of epoxy resin[D]. Beijing: North China Electric Power University,2019.
- [27] LIU Chengshuai, SHIH K, GAO Yuanxue, et al. Dechlorinating transformation of propachlor through nucleophilic substitution by dithionite on the surface of alumina[J]. *Journal of Soils and Sediments*,2012,12:724-733.
- [28] WHITE R L. A temperature perturbation infrared spectroscopy comparison of HY and NaY zeolite dehydration/rehydration[J]. *Minerals*,2024,14(1):104.
- [29] SRIDEVI A, KRISHNAMOHAN S, THAIRIYARAJA M, et al. Visible-light driven γ - Al_2O_3 , CuO and γ - Al_2O_3 /CuO nanocatalysts: synthesis and enhanced photocatalytic activity[J]. *Inorganic Chemistry Communications*,2022,138:109311.
- [30] MISHRA D, BARAL A, CHAKRAVORTI S. Reliable assessment of oil-paper insulation used in power transformer using concise dielectric response measurement[J]. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*,2023,30(3):1255-1264.
- [31] CHEN Jinmin, WANG Huanping, FENG Siqiao, et al. Effects of CaSiO_3 addition on sintering behavior and microwave dielectric properties of Al_2O_3 ceramics[J]. *Ceramics International*,2011,37(3):989-993.
- [32] KIM M P, UM D, SHIN Y, et al. High-performance triboelectric devices via dielectric polarization: a review[J]. *Nano Research Letters*,2021,16(1):35.

收稿日期:2025-05-20;修回日期:2025-06-29。

作者简介:

孙凯旋(1999—),男(汉族),河南三门峡人,博士生,研究方向为高性能绝缘纸的研制;

通信作者:律方成(1963—),男(汉族),内蒙古赤峰人,教授,研究方向为高电压技术与绝缘材料。