

硅烷偶联剂改性对 SiO₂/PI 复合材料热力学与介电性能的影响

李亚莎¹, 宋 鹏¹, 谢 昊¹, 陈董董¹, 孟凡强², 周文戟³

(1. 三峡大学 电气与新能源学院, 湖北 宜昌 443002; 2. 国网济宁供电公司, 山东 济宁 272000;
3. 国网黄冈供电公司, 湖北 黄冈 438000)

摘要: 为了研究硅烷偶联剂改性对 SiO₂/PI 复合材料热力学与介电性能的影响及其内在机理, 采用分子动力学模拟的方法建立纯聚酰亚胺、SiO₂/PI 以及 SiO₂ 表面硅烷偶联剂接枝密度为 6% 和 12% 的 SiO₂/PI 复合模型, 计算 4 组模型的溶解度参数、相互作用能、玻璃化转变温度、杨氏模量、剪切模量、均方位移、自由体积分数、相对介电常数和电气强度。结果表明: 硅烷偶联剂改性显著提升了复合材料的热力学与介电性能, 接枝密度对改性效果有明显影响, 其中硅烷偶联剂接枝密度为 6% 的 SiO₂/PI 复合体系热力学性能最好, 同时保持较低的相对介电常数和较高的电气强度。此外, 接枝硅烷偶联剂的两个体系具有较小的自由体积分数和均方位移, 以及较大的溶解度参数和相互作用能, 表明限制分子链的运动以及提升 SiO₂ 与 PI 基体间相容性是改善复合材料热力学与介电性能的关键。

关键词: 聚酰亚胺; 硅烷偶联剂; 热力学; 介电性能; 相容性

中图分类号: TM215 DOI:10.16790/j.cnki.1009-9239.im.2023.02.017

Effect of silane coupling agent modification on thermomechanical and dielectric properties of SiO₂/PI composite

LI Yasha¹, SONG Peng¹, XIE Hao¹, CHEN Dongdong¹, MENG Fanqiang², ZHOU Wenji³

(1. College of Electrical Engineering & New Energy, China Three Gorges University, Yichang 443002, China;
2. State Grid Jining Power Supply Company, Jining 272000, China;
3. State Grid Huanggang Power Supply Company, Huanggang 438000, China)

Abstract: In order to study the effect of silane coupling agent modification on the thermomechanical and dielectric properties of SiO₂/PI composite and its internal mechanism, we established the composite model of pure PI, SiO₂/PI and SiO₂/PI with 6% and 12% of the grafting density of silane coupling agent on the surface of SiO₂. The solubility parameters, interaction energy, glass transition temperature, Young's modulus, shear modulus, mean square displacement, free volume fraction, relative permittivity, and dielectric strength of the four models were calculated. The results show that the silane coupling agent modification significantly improves the thermomechanical and dielectric properties of the composite material, and the graft density has an obvious effect on the modification effect. The SiO₂/PI composite system with 6% of grafting density of silane coupling agent has the best thermomechanical properties, while maintains a lower relative permittivity and a higher dielectric strength. In addition, the two systems grafted by silane coupling agent have smaller free volume fraction and mean square displacement, as well as larger solubility parameters and interaction energy. It is indicated that limiting the movement of molecular chains and improving the compatibility between SiO₂ and PI matrix are the keys to improving the thermomechanical and dielectric properties of composite materials.

Key words: polyimide; silane coupling agent; thermomechanical; dielectric properties; compatibility

0 引言

聚酰亚胺(polyimide, PI)是分子主链上含有酰亚胺环结构(-CO-N-CO-)的一类高分子聚合物, 其绝缘性能突出、机械强度高、耐热性与耐化学腐蚀性好, 被广泛应用于电工、电力电子、航天、航空

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51577105)

等诸多领域^[1-4]。随着高压输电技术的发展及电子器件的集成化与小型化, 单一 PI 材料的性能, 如高温尺寸稳定性、耐电晕以及介电性能已经很难满足工程应用各方面的性能要求。

研究发现纳米粒子具有独特的小尺寸效应、表面效应以及量子尺寸效应, 将其掺杂到 PI 中能显著改善 PI 的热学、力学与电学性能^[5-8]。但纳米粒子比

表面积大,且与PI基体相容性差,在掺杂过程中容易出现团聚现象,从而达不到预期的结果。国内外学者发现在纳米粒子表面接枝硅烷偶联剂能有效改善纳米粒子的团聚,提升聚合物的性能。马莉莉等^[9]制备了改性六方氮化硼/聚酰亚胺复合薄膜,并与普通聚酰亚胺薄膜进行对比研究,发现改性后的聚酰亚胺薄膜耐电晕寿命提升了7倍。丁成成等^[10]研究发现,硅烷偶联剂表面修饰的纳米 SiO₂ 粒子更容易分散到聚酰亚胺基体中,进而有效提升聚酰亚胺的热稳定性和力学性能。杨文彦等^[11]采用硅烷偶联剂 KH550 接枝改性氧化石墨烯,并将其掺杂到聚酰亚胺树脂中,发现复合材料的摩擦系数和磨损率分别降低了 31.5% 和 72.8%。现有研究大多从实验层面展开,并不能清晰阐明硅烷偶联剂的改性机理,从原子分子层面揭示硅烷偶联剂改性聚酰亚胺微观结构与性能关系的研究尚有不足。

随着计算机技术的不断发展,分子动力学方法作为一种新的研究工具,已经广泛应用于高分子复合材料微观结构与宏观性能的研究^[12-15]。分子模拟技术不仅可以从微观角度验证宏观实验,还可以预测和探索材料的性质,从而减少传统实验反复尝试的时间成本和材料成本^[16]。本文采用分子动力学模拟的方法,研究硅烷偶联剂改性对 SiO₂/PI 复合材料热力学与介电性能的影响。分别建立纯 PI、SiO₂/PI 和 SiO₂ 表面硅烷偶联剂接枝密度为 6% 和 12% 的 SiO₂/PI 复合模型,对上述模型的玻璃化转变温度、力学性能、相对介电常数等宏观性能指标进行仿真计算,并通过均方位移、自由体积等微观结构参数对宏观性能进行解释,建立起宏观与微观的联系,从而对硅烷偶联剂的作用机理做出合理的解释,同时也为聚酰亚胺纳米改性技术的进一步发展提供参考。

1 计算方法

1.1 模型构建

为了研究掺杂 SiO₂ 和表面接枝硅烷偶联剂 KH550 对 PI 性能的影响,本研究采用 Material Studio 2019 建立了 4 种聚合物的模型:纯 PI 分子晶胞(简称为 PI)、SiO₂ 表面氢化处理的复合晶胞(简称为 SiO₂/PI)、SiO₂ 表面硅烷偶联剂接枝密度为 6% 的复合晶胞(简称为 6%-SiO₂/PI)、SiO₂ 表面硅烷偶联剂接枝密度为 12% 的复合晶胞(简称为 12%-SiO₂/PI),4 种模型的分子结构如图 1(a)~(d)所示。

研究发现聚合度为 10~15 即可精确模拟材料的性质^[17],本研究基于 6 条聚合度为 15 的 PI 单链利

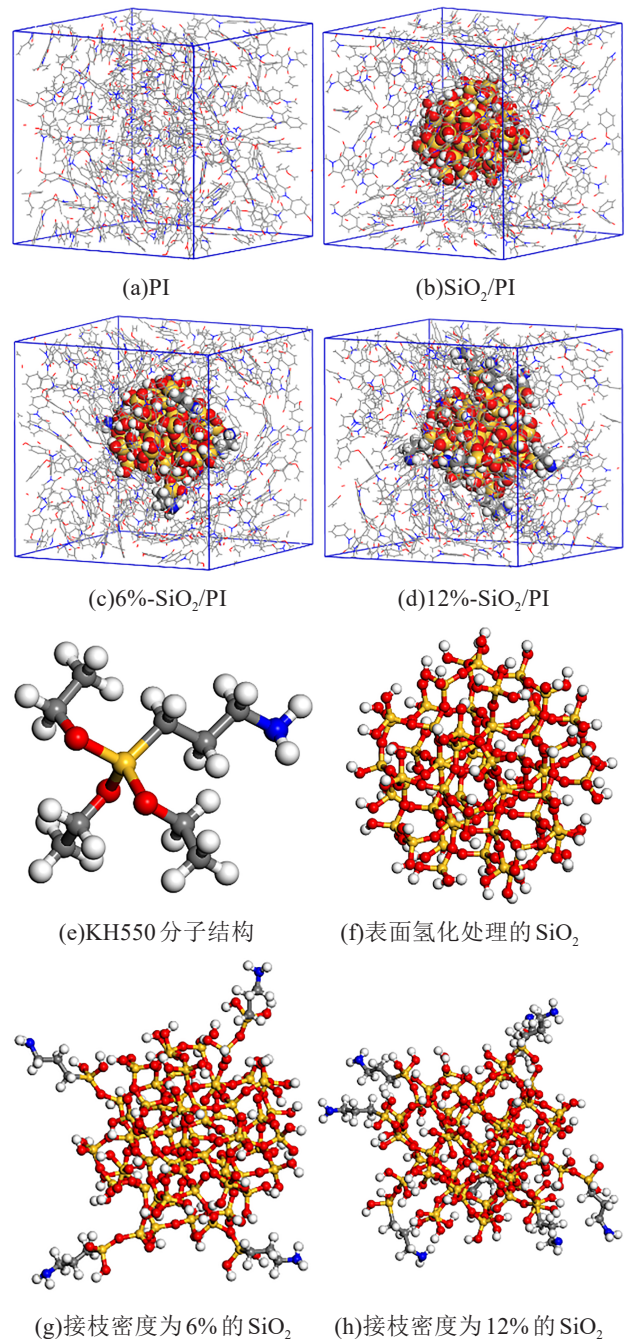


图 1 各模型的分子结构

Fig.1 Molecular structure of each model

用 Amorphous Cell 模块构建 PI 基体的无定型区模型。在构建复合晶胞时, SiO₂ 纳米团簇半径设置为 8 Å, 为模拟真实的氧化反应, 对 SiO₂ 表面进行氢化处理, 即不饱和氧原子与 H 原子键合, 不饱和硅原子与 -OH 键合, 氢化处理后的 SiO₂ 表面共有 68 个羟基。为了分析硅烷偶联剂 KH550 不同接枝密度对复合材料的性能提升, 分别将 4 条和 8 条 KH550 分子手动接枝到 SiO₂ 表面羟基的氧原子上, 接枝密度分别为 6% 和 12%, KH550 以及处理后的 SiO₂ 分子结构如图 1(e)~(h) 所示。以上 4 种复合模型中,

SiO₂ 纳米粒子填充质量分数均控制在 11% 左右。

1.2 模拟细节

建立的复合模型初始状态不够稳定,因此对其进行结构优化和能量最小化处理。为了使体系达到平衡状态,依次选择 NVT(固定粒子数、固定体积、固定温度)系综和 NPT(固定粒子数、固定压强、固定温度)系综对体系进行分子动力学弛豫,模拟时长均为 500 ps,温度为 300 K,压强为 1 atm。为了消除体系内局部最小值的势阱以及使晶胞的空穴分布更接近真实材料,对复合体系进行 300~800 K 的 5 次循环退火处理,退火总时长为 500 ps,系综为 NVT。选取退火处理后能量最低的模型在 800 K 温度下依次进行 300 ps 的 NVT 和 NPT 分子动力学模拟,获取 800 K 温度下模型的参数。随后将模型以 0.1 K/ps 的冷却速率降温至 300 K,即先进行 200 ps 的 NVT 模拟将模型降温,随后在相同的温度下进行 300 ps 的 NPT 模拟,记录降温过程中模型的密度、体积等参数。

整个模拟过程均采用 COMPASS 力场,该力场是第一个把有机分子体系和无机分子系统一起来的分子力场^[18]。温度和压强的控制分别采用 Andersen 热浴法和 Berendsen 压浴法,对于非键相互作用、Vander Waals 作用采用 Atom Based 方法,静电作用采用 Ewald 法。

2 结果与讨论

2.1 相容性分析

纳米复合材料的性能很大程度上取决于纳米粒子与聚合物基体的相容性,相容性越好,说明纳米粒子与聚合物基体结合越紧密,两者的界面相互作用越强,复合材料的性能就越好。内聚能是指体系内所有分子分离到无限远处所需要的平均能量,是评价分子间作用力大小的物理量,内聚能密度是指单位体积内的内聚能^[19]。溶解度参数是表征复合体系相容性优劣的重要参数,可以通过对内聚能密度求平方根得到。对复合材料而言,纳米粒子与基体之间的相互作用能也是衡量复合体系相容性的指标之一,相互作用能越大,纳米粒子与基体相互作用越强,则复合体系越稳定。内聚能、内聚能密度、溶解度参数、相互作用能计算方法如式(1)~(4)所示。

$$U_{\text{coh}} = \langle U_{\text{inter}} \rangle = \langle U_{\text{total}} \rangle - \langle U_{\text{intra}} \rangle \quad (1)$$

$$\beta_{\text{CED}} = \frac{U_{\text{coh}}}{V} \quad (2)$$

$$\delta = \sqrt{\beta_{\text{CED}}} \quad (3)$$

$$U_{\text{interaction}} = U_{\text{PI/SiO}_2} - U_{\text{PI}} - U_{\text{SiO}_2} \quad (4)$$

式(1)~(4)中: U_{coh} 为体系的内聚能; U_{inter} 为分子间的总能量; U_{total} 为体系的总能量; U_{intra} 为分子内的能量; $\langle \dots \rangle$ 为体系的平均值; β_{CED} 为内聚能密度; V 为体系的体积; δ 为溶解度参数; $U_{\text{interaction}}$ 为纳米粒子与聚合物基体的相互作用能; $U_{\text{PI/SiO}_2}$ 为 PI/SiO₂ 复合材料的能量; U_{PI} 为 PI 的能量; U_{SiO_2} 为 SiO₂ 的能量。

300 K 温度下,4 种模型的内聚能密度与溶解度参数如图 2 所示,PI 与 SiO₂ 的相互作用能如表 1 所示。

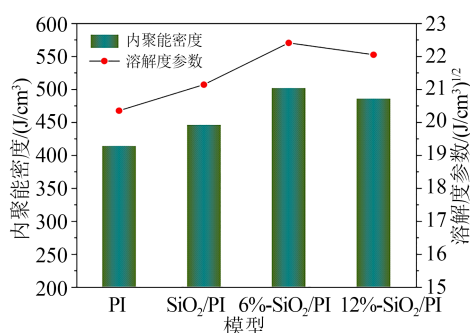


图2 内聚能密度与溶解度参数

Fig.2 Cohesive energy density and solubility parameters

表1 SiO₂与PI基体的相互作用能

Tab.1 Interaction energy between SiO₂ and PI matrix

体系	相互作用能/(kcal/mol)
SiO ₂ /PI	-263
6%-SiO ₂ /PI	-329
12%-SiO ₂ /PI	-275

从图 2 可以看出,接枝硅烷偶联剂的 SiO₂/PI 复合体系的溶解度参数明显高于纯 PI 和不接枝硅烷偶联剂的复合体系,表明采用硅烷偶联剂对 SiO₂ 表面进行修饰,可以提升复合材料的分子间作用力,改善纳米 SiO₂ 粒子与 PI 基体的相容性,使得复合材料更加稳定。计算得到聚酰亚胺的溶解度参数为 20.35 (J/cm³)^{1/2},与文献^[20]中的 21.17 (J/cm³)^{1/2} 接近,说明本文构建的模型与实际相符。硅烷偶联剂接枝密度为 6% 时提升效果最好,复合体系的溶解度参数达到 22.41 (J/cm³)^{1/2}。随着接枝密度的继续增大,复合体系的溶解度参数呈现下降的趋势,这是因为接枝密度过高时 KH550 分子链包裹在纳米 SiO₂ 表面,形成了半封闭的空间结构,阻碍了 PI 分子链与 SiO₂ 之间氢键的形成。

由表 1 可见,未经硅烷偶联剂修饰的 SiO₂ 与 PI 的相互作用能为 -263 kcal/mol,经过硅烷偶联剂处理之后两者的相互作用能进一步提升,接枝密度为 6% 时相互作用能最大,为 -329 kcal/mol,接枝密度

为12%提升效果降低,因此选择合适的接枝密度对复合材料的改性具有重要意义。对比4种模型的内聚能密度、溶解度参数和相互作用能,可以发现接枝硅烷偶联剂能有效提升 SiO₂ 粒子与 PI 基体的相容性,6%-SiO₂/PI 复合体系的溶解度参数和相互作用能最大,说明硅烷偶联剂接枝密度为6%的 SiO₂ 与 PI 基体结合更紧密,复合材料性能更优越。

2.2 玻璃化转变温度

多数高分子聚合物都存在结晶区和非结晶区(无定型区),玻璃化转变温度(T_g)是无定型聚合物从玻璃态转变为橡胶态的临界温度,它是衡量聚合物材料热学性能的一项重要指标。玻璃化转变过程会导致 PI 的各项性能急剧恶化,如力学性能和热解稳定性。因此提升玻璃化转变温度对增强 PI 热力学性能具有重要意义。在 T_g 附近,聚合物宏观上表现为体积和密度的突变,微观上则呈现出分子链段从冻结到开始运动的转变。因此,本文采用均方位移(mean square displacement, MSD)和比体积-温度曲线来计算 T_g 。

MSD 是表征体系分子链段运动的微观参数,MSD 值越大,分子链段运动能力越强,其计算公式为式(5)。

$$MSD = \frac{1}{3N} \sum_{i=0}^{N-1} (|\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_i(0)|^2) \quad (5)$$

式(5)中: $\mathbf{r}_i(t)$ 和 $\mathbf{r}_i(0)$ 分别表示体系中任意原子*i*在*t*时刻和初始时刻的位置矢量;*N*表示体系中原子的总数。

当聚合物发生玻璃化转变时,分子热运动能量急剧增加,使得分子链能够克服运动势能垒,进而提升分子链段的运动能力,表现为MSD-时间曲线会在玻璃化温度附近产生突变。因此可以通过研究聚合物不同温度下MSD-时间曲线,寻找MSD发生突变的温度区间来预测玻璃化温度。然后对温度区间上下比体积-温度散点图作线性拟合,两条曲线相交处即 T_g 。

以6%-SiO₂/PI复合体系为例,图3为模型在不同温度下的MSD曲线。从图3可以看出,650 K和700 K的MSD曲线差距较大,因此玻璃化转变温度应在650~700 K。然后拟合300~650 K和700~800 K的比体积-温度散点图即可得到 T_g ,基于此得到各模型的 T_g 如图4所示。

表2列出了4种模型的 T_g 模拟值与实验值,从表2可以看出,纯PI的 T_g 模拟值为624 K,比文献[21]中的实验值低33 K。这主要是因为本研究的重点是PI无定型区的性质,而文献[21]中一系列制备

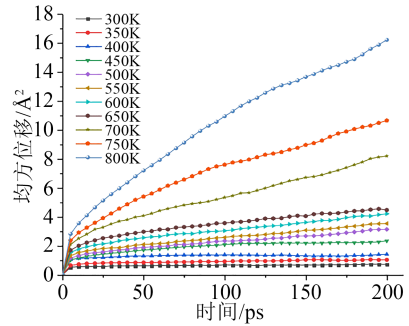


图3 6%-SiO₂/PI的MSD曲线

Fig.3 MSD curves of 6%-SiO₂/PI

流程使得样品的结构与本研究构建的模型有差异,但并不影响对不同体系的对比分析。SiO₂/PI复合体系的 T_g 为635 K,高于纯PI的 T_g ,这是由于掺杂SiO₂可以填补聚合物分子链的间隙,降低体系内分子的运动程度,进而提升PI的热学性能, SiO₂/PI的 T_g 相比于纯PI提升了11 K。经硅烷偶联剂改性后复合材料的热学性能得到了进一步的提升,6%-SiO₂/PI和12%-SiO₂/PI复合体系的 T_g 相比于SiO₂/PI分别提升了24 K和8 K。这是因为接枝硅烷偶联剂占据了体系内的一部分自由体积,使得体系结构更加紧密,进一步限制了聚酰亚胺分子链的运动。但当接枝密度过高时,KH550分子链相互靠近形成的半封闭的空间结构使得PI分子链不易渗透进来与SiO₂形成氢键,对分子链段的限制能力也变弱,因而12%-SiO₂/PI的 T_g 提升不大。

2.3 力学性能

采用静态常应变法对PI及其复合材料的力学性能进行计算,对处于平衡状态的体系施加微小的形变,根据体系对应变的响应,即可推导出刚度矩阵 C_{ij} [23]。在模拟中PI可视为各向同性材料,其刚度矩阵 C_{ij} 可简化为式(6)。

$$C = \begin{bmatrix} \lambda + 2\mu & \lambda & \lambda & 0 & 0 & 0 \\ \lambda & \lambda + 2\mu & \lambda & 0 & 0 & 0 \\ \lambda & \lambda & \lambda + 2\mu & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \mu & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \mu & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \mu \end{bmatrix} \quad (6)$$

式(6)中: λ 和 μ 为拉梅常数,可以通过刚度矩阵求得,如式(7)~(8)所示。

$$\lambda = \frac{1}{6}(C_{12} + C_{13} + C_{21} + C_{23} + C_{31} + C_{32}) \quad (7)$$

$$\mu = \frac{1}{3}(C_{44} + C_{55} + C_{66}) \quad (8)$$

材料的杨氏模量与剪切模量可由 λ 和 μ 计算得出[24],如式(9)~(10)所示。

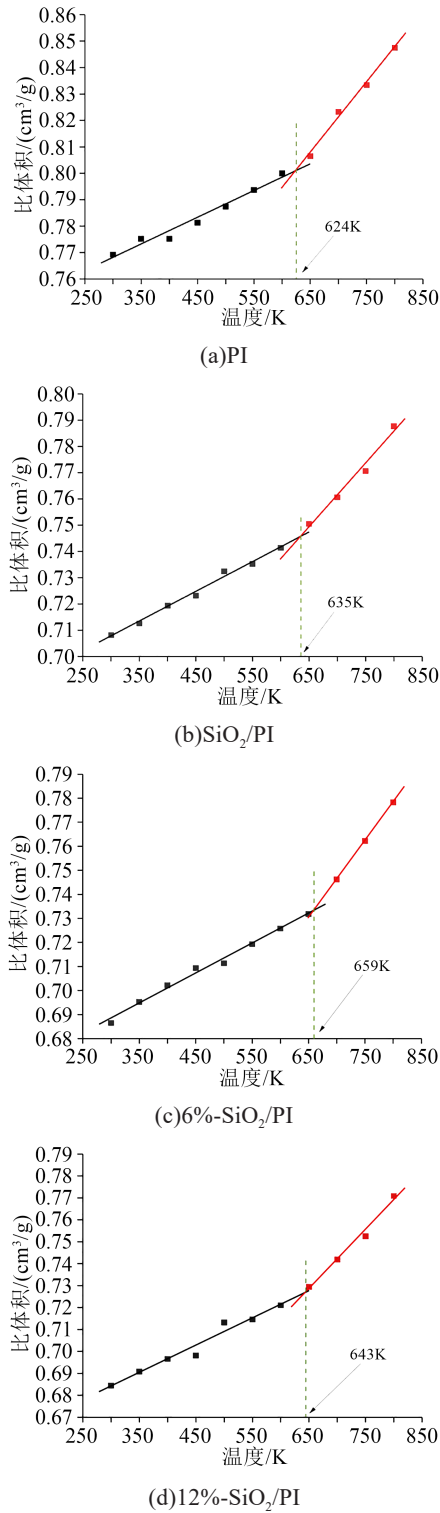


图4 各模型的玻璃化转变温度

Fig.4 Glass transition temperature of each model

$$E = \mu \frac{3\lambda + 2\mu}{\lambda + \mu} \quad (9)$$

$$G = \mu \quad (10)$$

为了考察温度对PI及其复合材料力学性能的影响,对4个模型在300~700 K内各个温度下进行200 ps的NPT动力学模拟,并对150 ps后的模型施加应变,计算其力学性能。为了提高模拟结果的准

表2 4组模型的 T_g 模拟值与实验值

Tab.2 The simulated and experimental values of T_g of 4 groups of models

模型	模拟值	实验值
PI	624	657 ^[21]
SiO ₂ /PI	635	662 ^[22]
6%-SiO ₂ /PI	659	—
12%-SiO ₂ /PI	643	—

确性,每个温度下重复计算5组数据,取平均数作为最终结果,聚酰亚胺及其复合体系力学性能如图5所示。

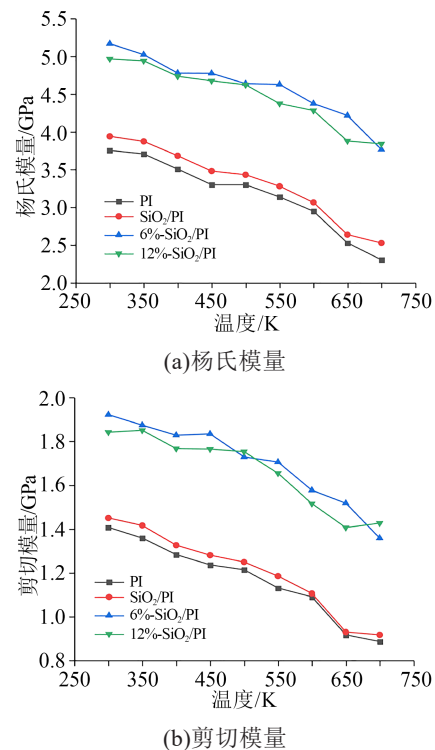


图5 4组模型在不同温度下的力学性能

Fig.5 Mechanical properties of 4 groups of models at different temperatures

将300 K温度下PI力学性能与文献[25]中的实验值进行对比,如表3所示。从表3可以看出,模拟结果与实验值比较接近,表明本文模拟计算结果是可靠的。

表3 PI力学性能的模拟值与实验值

Tab.3 The simulated values and experimental values of mechanical properties of PI

力学性能	模拟值	实验值
杨氏模量	3.75	3.2
剪切模量	1.40	—

从图 5 可以看出,PI 及其复合材料的杨氏模量和剪切模量随着温度的升高均呈现下降趋势。比较 4 组模型,在相同温度下,纯 PI 的模量始终最低,说明 SiO₂ 的掺杂改善了材料的力学性能。采用硅烷偶联剂对 SiO₂ 进行表面处理能进一步提升复合材料的力学性能,6%-SiO₂/PI 的提升最大,相比纯 PI,其杨氏模量和剪切模量分别提升了 37.7% 和 36.6%。

自由体积为聚合物分子链的运动提供空间,影响着材料的宏观力学性能^[26]。由于复合体系的体积并不相同,不能直接比较各体系的自由体积,因此引入自由体积分数(α_{FFV})来表示自由体积的相对大小,计算方法如式(11)所示。

$$\alpha_{FFV} = \frac{V_{FV}}{V_{FV} + V_{OV}} \times 100\% \quad (11)$$

式(11)中: V_{FV} 是自由体积; V_{OV} 是被原子或分子占据的体积。

表 4 列出了 4 组模型在 300 K 下的自由体积分数。从表 4 可以看出,PI 复合体系的 α_{FFV} 均比纯 PI 要低,其中硅烷偶联剂接枝密度为 6% 的复合体系的自由体积分数最低。自由体积越小,意味着分子链的运动空间越小,从而可以阻碍分子链在弹性形变过程中的运动,提高材料的弹性模量。

表 4 不同模型的自由体积占比

模型	V_{FV}	V_{OV}	$\alpha_{FFV}/\%$
PI	9 334	35 785	20.69
SiO ₂ /PI	7 652	38 412	16.61
6%-SiO ₂ /PI	7 018	39 852	14.97
12%-SiO ₂ /PI	7 440	39 728	15.77

图 6 为 4 组模型在 300 K 下的 MSD 曲线。从图 6 可以看出,纯 PI 的 MSD 值最高,说明该体系中分子链段运动能力最强,力学性能最差。SiO₂ 表面接枝硅烷偶联剂之后,复合材料的 MSD 值下降,6% -SiO₂/PI 的 MSD 值最小,说明其结构更加稳定,力学性能更加优异。这是由于硅烷偶联剂表面改性增强了 SiO₂ 与 PI 之间的界面相互作用,这种强界面相互作用具有锚定效应,将聚合物分子链吸附并缠绕在纳米粒子表面,进一步限制了分子链段的运动。此外,界面区具有更强的界面能,可以作为能量耗散源,吸收更多的能量,减少聚合物在外力作用下产生的裂纹。值得注意的是不同接枝密度的 SiO₂ 对复合材料性能的影响不同,12% 接枝密度的提升效果比 6% 接枝密度的差,因此应选择合适的接枝密度,以获得更好的力学性能。

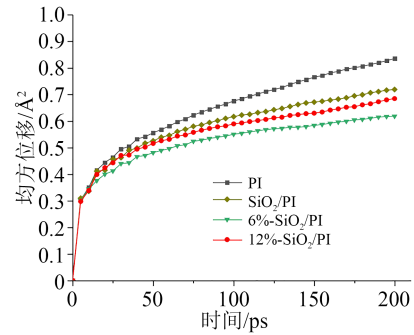


图 6 不同模型的 MSD 曲线

Fig.6 MSD curves of different models

2.4 介电性能

2.4.1 相对介电常数

材料的高介电常数会加剧其表面电荷的积聚,容易导致局部放电,因此降低材料的介电常数具有重要意义。本研究通过偶极矩波动计算复合体系的相对介电常数,如式(12)所示。

$$\epsilon = 1 + \frac{1}{3\epsilon_0 k_B T V} (\langle M^2 \rangle - \langle M \rangle^2) \quad (12)$$

式(12)中: M 是运行轨迹中每一帧分子构象的偶极矩; $\langle M^2 \rangle$ 是对运行轨迹中的每一帧分子构象的偶极矩依次平方后加和再平均; $\langle M \rangle^2$ 是对运行轨迹中所有分子构象的偶极矩平均后再平方; V 是体积; T 是热力学温度; k_B 是玻尔兹曼常数; ϵ_0 是真空介电常数。

将 4 组模型在 300 K 下进行 1 ns 的 NPT 动力学模拟,记录模拟中体系的偶极矩,根据公式(12)计算出相对介电常数,重复计算 10 组,取平均值作为最终结果,得到 PI 及其复合体系的相对介电常数如图 7 所示。

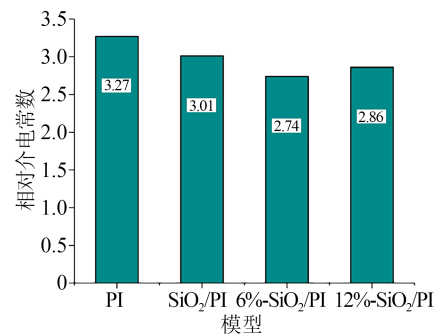


图 7 不同模型的相对介电常数

Fig.7 Relative permittivity of different models

从图 7 可以看出,模拟得到纯 PI 的相对介电常数为 3.27,而 PI 的相对介电常数一般在 3.0~3.4,模拟结果在区间范围内,说明分子动力学模拟的计算方法比较准确。掺杂 SiO₂ 之后,复合材料的相对介电常数降到了 3.01,低于纯 PI,说明掺杂 SiO₂ 能提升

PI的介电性能。这是因为掺杂SiO₂在体系内引入了空腔,且SiO₂有较强的吸附和转移电荷的能力,能减少偶极矩的波动。此外, SiO₂表面的羟基与PI分子链中的氧原子形成氢键,构建无机-有机界面,使偶极、电子以及离子极化率得到了抑制,外电场下体系不易被极化,所以介电常数降低。经硅烷偶联剂处理后复合体系的介电常数进一步降低,其中6%接枝密度的复合体系介电常数最低为2.74,比纯PI降低了16.2%,这是因为接枝硅烷偶联剂引入了氨基,界面区形成更多氢键,极化率得到较好抑制。当接枝密度过大时,硅烷偶联剂包裹在纳米粒子表面,使得PI分子链不易渗透进来,破坏了复合体系本身的氢键网络,故而12%接枝密度复合体系的相对介电常数降幅偏小。

2.4.2 电气强度

电气强度是绝缘材料的基本电学参数之一,能够表征绝缘材料在强电场作用下的绝缘耐受能力。根据电-机械击穿理论,PI的电气强度可由杨氏模量 Y 近似计算得出,如式(13)所示^[27]。

$$E_b = 0.6 \left(\frac{Y}{\epsilon_0 \epsilon_r} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (13)$$

式(13)中: E_b 为电气强度; Y 为杨氏模量; ϵ_0 为真空介电常数; ϵ_r 为相对介电常数。

根据式(13),可以计算出PI及其复合材料在不同温度下的电气强度,如图8所示。模拟得到PI在300 K下的电气强度为 6.84×10^3 kV/mm,远大于实验值293.6~317.8 kV/mm^[28]。实验和模拟结果的差异是样品厚度的不同造成的,样品厚度太大热量不易散发,更容易发生击穿。在XLPE直流击穿的实验中也发现,材料的电气强度与样品厚度遵循反幂定律^[29]。本文模拟模型的厚度仅有38.52 Å,而实验样品的厚度为125 μm,因此模拟得到各体系的电气强度较大。

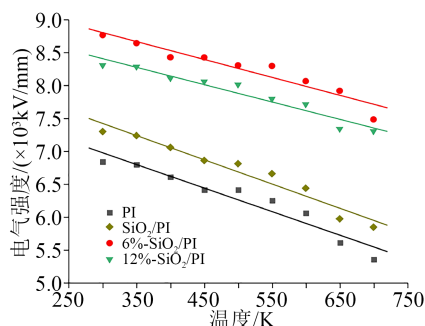


图8 4组模型在不同温度下的电气强度

Fig.8 The electric strength of 4 groups of models at different temperatures

从图8可以看出,PI及其复合材料的电气强度均随着温度的升高而降低,接枝硅烷偶联剂的复合体系电气强度下降速率小于未接枝硅烷偶联剂的体系。在相同温度下,接枝硅烷偶联剂的复合体系电气强度始终较高,说明硅烷偶联剂能有效提升复合材料的电气强度,且在高温时提升效果更明显。这是因为未接枝硅烷偶联剂时,体系的自由体积较大,分散在聚合物中,为电子加速和积累能量提供了空间。接枝硅烷偶联剂能降低体系的自由体积,在温度升高时可有效抑制分子链的热运动,减弱了复合体系内电子的动能,使其不易发生碰撞电离,进而能够提升PI的电气强度。添加硅烷偶联剂同时也在体系内引入了“孔隙”缺陷,适量的硅烷偶联剂使得纳米粒子分布更均匀,能增强界面相互作用,使复合材料耐击穿性能得到提升。但过量的硅烷偶联剂会使体系内的“孔隙”缺陷显著增加,且“孔隙”的存在会使局部电场发生畸变,更容易发生击穿,从而导致复合材料的电气强度下降,因此6%-SiO₂/PI的电气强度比12%-SiO₂/PI的大,其电气强度达到 8.77×10^3 kV/mm,相比纯PI提升了28.2%。

3 结论

(1)在SiO₂表面接枝硅烷偶联剂能提高PI复合材料的玻璃化转变温度、弹性模量和电气强度,降低相对介电常数,提升聚酰亚胺复合材料的热力学与介电性能。

(2)硅烷偶联剂不同接枝密度对复合材料的性能提升效果不同,接枝密度为6%时提升效果最好。其中,玻璃化转变温度提升了35 K,杨氏模量、剪切模量、电气强度分别提升了37.7%、36.6%、28.2%,相对介电常数降低了16.2%。

(3)通过对溶解度参数、相互作用能、自由体积分数和均方位移的分析发现,硅烷偶联剂能提升纳米粒子与PI基体的相容性,增强两者的界面相互作用,且有效限制了聚酰亚胺分子链的运动,从而达到改善复合材料热力学与介电性能的目的。

参考文献:

- [1] CYA B, WI A, SHENG S, et al. High-temperature-resistant and colorless polyimide: Preparations, properties, and applications[J]. Solar Energy,2020,195:340-354.
- [2] ZHAO H, YANG C, LI N, et al. Electrical and mechanical properties of polyimide composite films reinforced by ultralong titanate nanotubes[J]. Surface & Coatings Technology,2019,360:13-19.
- [3] YANG C, XU W, NAN Y, et al. Fabrication and characterization of a high performance polyimide ultrafiltration membrane for dye removal[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2019, 562:

- 589-597.
- [4] CHERKASJINA N I, PAVLENKO V I, NOSKOV A V. Synthesis and property evaluations of highly filled polyimide composites under thermal cycling conditions from -190°C to +200°C [J]. *Cryogenics*,2019,104:102995.
- [5] 黄丙亮,程杰,李科,等. 聚酰亚胺/带电二氧化硅杂化膜的结构与性能研究[J]. *塑料工业*,2021,49(9):154-158,163.
- [6] 朱聪聪,殷景华,李佳龙,等. 界面态对聚酰亚胺/TNSs 纳米复合材料介电和绝缘性能的影响[J]. *中国电机工程学报*,2021,41(12):4354-4363.
- [7] QIU Junjun, XU Sen, LIU Ning, et al. Organic-inorganic polyimide nanocomposites containing a tetrafunctional polyhedral oligomeric silsesquioxane amine: Synthesis, morphology and thermomechanical properties[J]. *Polymer International*, 2018, 67(3):301-312.
- [8] ZHUO T T, XIN B J, CHEN Z M, et al. Enhanced thermal insulation properties of PI nanofiber membranes achieved by doping with SiO₂ nanoparticles[J]. *European Polymer Journal*,2021,153:110489.
- [9] 马莉莉,马涛,王宝祥,等. 聚酰亚胺/改性六方氮化硼复合薄膜的耐电晕性能研究[J]. *绝缘材料*,2018,51(4):28-31.
- [10] 丁成成,俞娟,王晓东,等. 交联剂对聚酰亚胺 SiO₂ 复合多孔膜结构和性能的影响[J]. *化工新型材料*,2020,48(10):87-91.
- [11] 杨文彦,陈岳,肖春光,等. 功能化氧化石墨烯/PI 复合材料的制备与性能[J]. *塑料*,2019,48(1):46-49.
- [12] ZHANG L W, JI W M, LIEW K M. Mechanical properties of diamond nanothread reinforced polymer composites[J]. *Carbon*, 2018,132:232-240.
- [13] TAM L H, WU C. Molecular mechanics of the moisture effect on epoxy/carbon nanotube nanocomposites[J]. *Nanomaterials*, 2017,7(10):324.
- [14] 孙伟峰,王暄. 聚酰亚胺/铜纳米颗粒复合物的分子动力学模拟研究[J]. *物理学报*,2013,62(18):366-374.
- [15] 黄旭炜,刘涛,舒想,等. 直流电晕放电作用下 Kapton 型聚酰亚胺裂解机理的 ReaxFF 分子动力学仿真[J]. *高电压技术*,2020,46(1):215-223.
- [16] 杨文龙,韩浚生,王宇,等. 聚酰亚胺/功能化石墨烯复合材料力学性能及玻璃化转变温度的分子动力学模拟[J]. *物理学报*, 2017,66(22):291-299.
- [17] WANG X B, TANG C, WANG Q, et al. Selection of optimal polymerization degree and force field in the molecular dynamics simulation of insulating paper cellulose[J]. *Energies*,2017,10(9):1377.
- [18] 李亚莎,胡豁然,夏宇,等. 纳米 MgO 掺杂聚乙烯微观特性的分子动力学模拟研究[J]. *原子与分子物理学报*,2022,39(2):52-60.
- [19] 林家齐,李晓康,杨文龙,等. 聚酰亚胺/钽铌酸钾纳米颗粒复合材料结构与机械性能分子动力学模拟[J]. *物理学报*,2015,64(12):343-350.
- [20] LIANG M F, YANG A N, ZHU Y, et al. Effects of nanoparticles' size and shape on the thermodynamic properties of PI/SiO₂ nanocomposites[J]. *Nano*,2020,15(3):2050041.
- [21] HAN H, SEO J, REE M, et al. Water sorption and diffusion behaviours in thin films of photosensitive polyimides[J]. *Polymer*, 1998,39(13):2963-2972.
- [22] 贾延江,安源程,张燕,等. 纳米胶体二氧化硅改性聚酰亚胺薄膜的制备及性能研究[J]. *绝缘材料*,2021,54(11):100-107.
- [23] 张晓星,陈霄宇,肖淞,等. 改性 SiO₂ 增强环氧树脂热力学性能分子动力学模拟[J]. *高电压技术*,2018,44(3):740-749.
- [24] 谢庆,段祺君,张磊,等. 纳米 SiO₂ 掺杂对高交联度环氧树脂热力学性能影响的分子动力学模拟[J]. *高电压技术*,2020,46(5):1596-1605.
- [25] MIYAUCHI M, KAZAMA K I, SAWAGUCHI T, et al. Dynamic tensile properties of a novel Kapton-type asymmetric polyimide derived from 2-phenyl-4, 4'-diaminodiphenyl ether[J]. *Polymer Journal*,2011,43(10):866-868.
- [26] 张文卿,李浩,隋刚. 碳纳米管提高环氧树脂弹性模量的微观结构机制:分子模拟与实验验证[J]. *玻璃钢/复合材料*,2018,298(11):15-20.
- [27] HUA X, WANG L, YANG S S. Molecular dynamics simulation of improving the physical properties of polytetrafluoroethylene cable insulation materials by boron nitride nanoparticle under moisture-temperature-electric fields conditions[J]. *Polymers*, 2019,11(6):11060971.
- [28] HAQ S U, RAJU G G. DC breakdown characteristics of high temperature polymer films[J]. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*,2006,13(4):917-926.
- [29] 钱恺羽,苏鹏飞,吴建东,等. 不同温度下高压直流电缆绝缘击穿场强的厚度效应[J]. *中国电机工程学报*,2018,38(24):7121-7130,7438.

收稿日期:2022-01-09 修回日期:2022-02-26

作者简介:李亚莎(1967-),男(汉族),山东济宁人,教授,主要从事高电压与绝缘和电磁场数值计算方面的研究。