

# 功能性聚酰亚胺薄膜的研制

胡爱军 吴俊涛 王德生 范琳 杨士勇

(中国科学院化学研究所高技术材料实验室,北京 100080)

**文 摘** 通过原位聚合法,将纳米粒子  $\text{Al}_2\text{O}_3$  引入聚酰亚胺基体中,制备了具有不同  $\text{Al}_2\text{O}_3$  含量的  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{PI}$  杂化薄膜。研究表明:当  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的质量分数小于 10% 时,杂化薄膜的拉伸强度和电击穿强度与纯薄膜相当;当  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的质量分数为 10% 时,杂化薄膜的电老化寿命是纯薄膜的 3.4 倍,失重 5% 的温度比纯薄膜提高了 42 ;随着  $\text{Al}_2\text{O}_3$  质量分数的增加,杂化薄膜的线膨胀系数呈下降趋势。

**关键词** 原位聚合,耐电老化性,聚酰亚胺薄膜

## Preparation of Nano-Sized $\text{Al}_2\text{O}_3$ /Polyimide Hybrid Films

Hu Aijun Wu Juntao Wang Desheng Fan Lin Yang Shiyong

(The Laboratory of Advanced Polymer Materials, Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080)

**Abstract** As the  $\text{Al}_2\text{O}_3$  is less than 10%, the mechanical properties and dielectric strength are the same for the pure and hybrid films. The hybrid film with 10wt% of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  exhibits a significant enhancement in electrical aging time and decomposition temperature at 5% weight loss, which are 3.4 times longer and 42 higher than that of pure PI film. It is revealed that the of the PI hybrid films decreases gradually with increasing of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  content.

**Key words** In Situ polymerization, Electrical aging, Polyimide film

### 1 前言

近年来,随着高压电机、高速铁路牵引电机、变频电机及其他特种电机的迅速发展,传统的绝缘系统已不能满足这类电机运行安全性的要求。突出的问题是,由于高电压带来的局部放电(电晕)、局部介电热损和空间电荷的形成,并且伴随电机运行环境中的物理、化学及机械振动损伤等因素,使电机的绝缘寿命大大降低。延长电机寿命和提高其运行的可靠性,必须采用新型的耐电晕绝缘材料。这就要求材料具有高的介电强度,对表面放电(电晕)具有足够的抵抗能力,以提高材料的耐电晕寿命,同时具有优良的耐热性能和良好的散热性能<sup>[1~2]</sup>。聚酰亚胺薄膜因其卓越的耐高温、力学和电气性能,成为高压变频电机绝缘材料的理想选择。但其耐电晕性能

尚不能满足目前中高压变频电机的需求,因此研究制备具有耐电晕性能的聚酰亚胺薄膜成为人们关注的重点。目前,杜邦公司已拥有商品化的耐电晕聚酰亚胺薄膜(CRF),而我国在这一领域则刚刚起步。

本研究采用原位多相聚合法,将具有优异导热性能的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  纳米粒子引入到聚酰亚胺(PI)薄膜中,制备  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{PI}$  杂化薄膜,以改善 PI 薄膜的电老化性能。并揭示  $\text{Al}_2\text{O}_3$  纳米粒子的引入对 PI 薄膜性能尤其是对电性能影响的规律。

### 2 实验

#### 2.1 主要原材料和仪器设备

均苯四酸二酐(BMDA),江苏溧阳龙沙化工有限公司;4,4'-二氨基二苯醚(ODA),蚌埠市族光精细化工有限责任公司;N,N-二甲基乙酰胺

收稿日期:2005-10-23

作者简介:胡爱军,1966年出生,高级工程师,主要从事聚酰亚胺薄膜和复合材料的研究工作

(DMAc),北京益利精细化学品有限公司;JEM - 2010型透射电子显微镜;Hitachi S - 4300型扫描电镜;Perkin - Elmer TGA 7型热重分析仪;Perkin - Elmer 7 TMA 热分析仪;Instron 1122型拉力机;根据 IEC - 343 标准自组装的击穿强度及耐电晕性能测试仪。

## 2.2 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / PI杂化薄膜的制备

采用原位多相聚合法制备纳米 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / 聚酰胺酸溶液,即将纳米 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粒子均匀分散于 DMAc 溶液中,并进行相关的表面处理,然后在纳米粒子的存在下进行原位聚合,形成纳米复合材料。制备杂化薄膜的流程如图 1 所示。

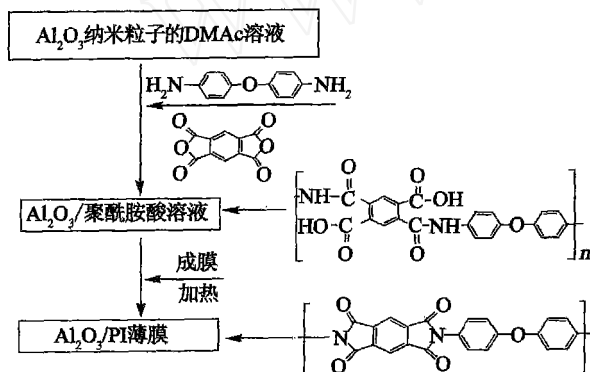


图 1 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / PI 杂化薄膜的制备流程

Fig 1 Preparation of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / polyimide hybrid films

采用原位聚合法制备了不同 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含量的 PI 杂化薄膜,Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 质量分数分别为 0、2%、5%、10%、15%和 20%,薄膜厚度控制在 (25 ± 5) μm。

## 3 结果与讨论

### 3.1 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / PI 杂化薄膜的表征

为使纳米粒子在 DMAc 中良好分散,采用超声仪进行 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粒子的分散<sup>[3]</sup>,结果见图 2。从中可以看出,纳米 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粒子以纳米尺度均匀分散在 DMAc 中,没有观察到微米级的团聚体。

无机纳米粒子对聚合物基体性能的增强与其纳米尺度的分散密切相关。对制备的聚酰亚胺杂化薄膜中的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粒子的分散状态也进行了 TEM 表征。

如图 3 所示,纳米 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粒子在薄膜中呈现纳米级分散,并与聚酰亚胺基体具有较好的粘附作用。

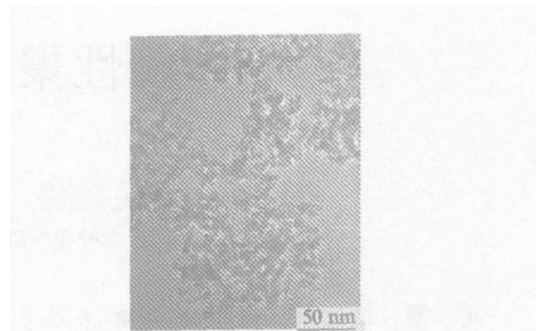


图 2 纳米 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粒子在 DMAc 中的分散状态

Fig 2 Nano-size Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dispersed in DMAc

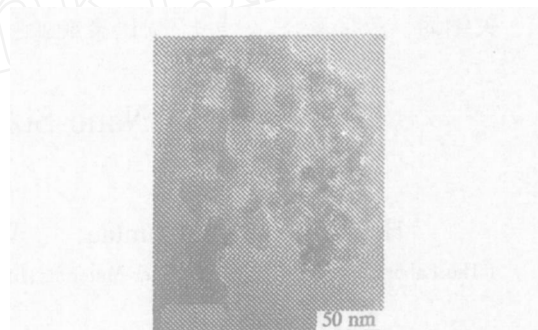


图 3 纳米 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粒子在 PI 薄膜中的分散状态

Fig 3 Nano-size Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dispersed in PI films

## 3.2 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / PI 的力学性能、热性能与电性能

### 3.2.1 力学性能

表 1 是不同质量分数的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 对 PI 杂化薄膜力学性能的影响。

表 1 不同质量分数的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> PI 杂化薄膜的力学性能  
Tab 1 Mechanical properties of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / PI hybrid films with different Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> content

Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 质量分数 / %	E / GPa	MPa	伸长率 / %
0	1.6	124	26
2	1.9	129	28
5	2.2	124	22
10	2.6	124	19
15	3.0	123	15
20	3.6	112	8

由表 1 可知,当加入 2% 质量分数的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粒子时,拉伸强度和断裂伸长率略有提高,这是由于纳米 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粒子在聚酰亚胺基体中呈现了纳米尺度的均匀分散及二者之间强的相互作用,达到了既增强又增韧的效果。当 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粒子的质量分数进一步增加

时,薄膜的拉伸强度及断裂伸长率开始下降,而  $\text{Al}_2\text{O}_3$  粒子的质量分数不大于 10% 时,杂化薄膜的拉伸强度仍保持纯薄膜的水平,同时其断裂伸长率仍保持有 19%,显示了该添加量的杂化薄膜具有良好的韧性。但当  $\text{Al}_2\text{O}_3$  粒子的质量分数超过 10% 时,薄膜的断裂伸长率开始大幅下降,这可能是由于纳米  $\text{Al}_2\text{O}_3$  粒子加入量增大,团聚现象加大的结果。

### 3.2.2 热性能

表 2 为  $\text{Al}_2\text{O}_3$  / PI 薄膜的分解温度与线膨胀系数 ( $\alpha$ ) 随  $\text{Al}_2\text{O}_3$  质量分数变化的关系。无机纳米粒子的引入可改善材料的热稳定性,当加入 10% 质量分数的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  纳米粒子时,失重 5% 时的分解温度 ( $t_5$ ) 比纯薄膜提高了 42; 无机纳米粒子的引入还可降低薄膜的  $\alpha$ 。这是因为  $\text{Al}_2\text{O}_3$  纳米粒子的加入,对聚酰亚胺分子有一定束缚作用,使分子运动更为困难,从而导致薄膜材料的  $\alpha$  降低;另外,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  粒子本身具有低的  $\alpha$ ,也是导致杂化材料  $\alpha$  降低的缘故。

表 2 不同  $\text{Al}_2\text{O}_3$  质量分数对 PI 杂化薄膜热性能的影响  
Tab 2 Thermal properties of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  / PI hybrid films with different  $\text{Al}_2\text{O}_3$  content

$\text{Al}_2\text{O}_3$ 质量 分数 / %	分解温度 /		$\alpha / 10^{-6} \text{K}^{-1}$
	$t_5$	$t_{10}$	
0	574	614	37.3
2	611	639	35.7
10	616	645	32.9
20	611	631	31.6

### 3.2.3 电性能

#### 3.2.3.1 电阻率

用高阻计对不同含量  $\text{Al}_2\text{O}_3$  PI 杂化薄膜进行了电阻测定,结果见表 3。

表 3 不同含量  $\text{Al}_2\text{O}_3$  对 PI 杂化薄膜体积电阻率的影响  
Tab 3 Bulk resistivity of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  / PI hybrid films with different  $\text{Al}_2\text{O}_3$  content

$\text{Al}_2\text{O}_3$ 质量 分数 / %	$\rho_v / 10^{17} \cdot \text{cm}$	$\text{Al}_2\text{O}_3$ 质量 分数 / %	$\rho_v / 10^{17} \cdot \text{cm}$
0	2.8	10	0.69
2	1.6	15	0.34
5	0.86	20	0.21

随纳米  $\text{Al}_2\text{O}_3$  粒子质量分数的增加,聚酰亚胺杂化薄膜的体积电阻率呈下降趋势。因为一方面由于  $\text{Al}_2\text{O}_3$  粒子的电阻率低于聚酰亚胺基体,另一方面  $\text{Al}_2\text{O}_3$  纳米粒子具有均衡电场的作用。

#### 3.2.3.2 介电性能

图 4 为室温下不同含量  $\text{Al}_2\text{O}_3$  杂化薄膜电击穿强度变化曲线。如图所示,当  $\text{Al}_2\text{O}_3$  粒子质量分数不大于 10% 时,杂化薄膜与纯膜的介电强度相当,当超过 10% 时,杂化薄膜的介电强度明显下降。这一方面可能是由于高  $\text{Al}_2\text{O}_3$  含量致使团聚效应增大;另一方面是由于载流子增多和界面极化加大的缘故,导致了材料介电强度的大幅度降低。

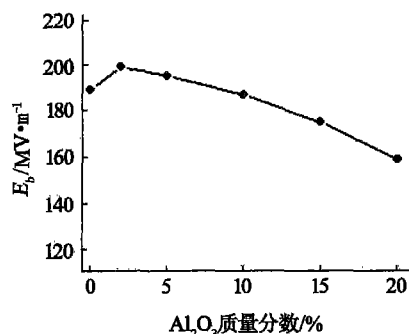


图 4 不同含量  $\text{Al}_2\text{O}_3$  粒子对 PI 杂化薄膜介电强度的影响

Fig 4 Effect of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  content on dielectric strength of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  / PI hybrid films

#### 3.2.3.3 电老化性能

在高压作用下,绝缘材料由于能量的冲击而发生降解、老化直至被击穿,使绝缘材料失去作用。这主要是因为“局部放电”产生的高能粒子对材料产生了破坏作用,加速了老化过程,大大地缩短了材料的绝缘寿命。文献 [4] 报道,在有机绝缘材料中加入无机粒子可以大大改善绝缘材料的耐电晕性能。图 5 为原位聚合法制备的不同  $\text{Al}_2\text{O}_3$  质量分数的 PI 杂化薄膜电老化实验的结果。由图可知,在室温、1 kV 的老化条件下,纯 PI 薄膜的电老化时间为 61 h,而加入 10% 质量分数的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  粒子时,PI 杂化薄膜的电老化时间为 208 h,是纯薄膜的 3.4 倍;进一步增加  $\text{Al}_2\text{O}_3$  粒子添加量时,PI 杂化薄膜的耐电老化时间开始下降,这同样可能是由于粒子加入量增大,界面极化加大,同时载流子增多,使得材料变得易导通的缘故。

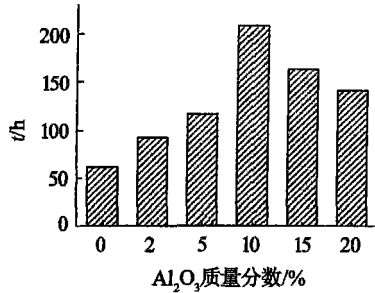


图 5 不同含量 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粒子对 P 杂化薄膜耐老化时间的影响

Fig 5 Effect of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> content on time to failure of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/PI hybrid films

### 3.3 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/PI 杂化薄膜的表面形貌

电老化前的纯膜与杂化薄膜的 SEM 照片如图 6 所示。图 6(a) 显示, 纯薄膜表面没有明显的纳米级突起。而当纳米 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粒子加入时, 如图 6(b) 所示, 杂化薄膜表面有许多纳米级凸起, 这是由于部分分散于薄膜表面的纳米 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粒子造成的。

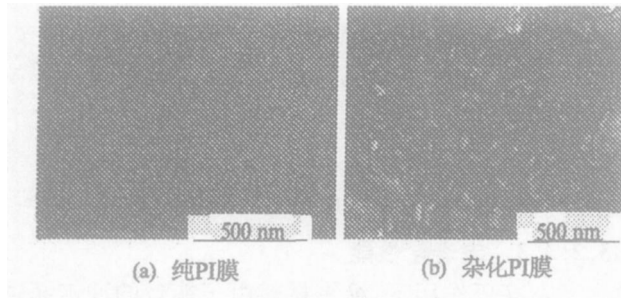


图 6 P 薄膜电老化前表面 SEM 照片

Fig 6 SEM micrographs of PI film before electrical aging

如图 7 所示, 在电老化后纯 PI 薄膜的 SEM 照片上, 可以观察到薄膜表面的熔融现象, 同时存在大量弹坑样结构, 这是由于连续的局部放电造成的, 电击穿往往在这些地方发生, 从而导致绝缘材料的破坏<sup>[5]</sup>。从图 7 可观察到大量粒状结构, 并没有明显的熔融现象及图 7(a) 的弹坑样结构出现。这进一

步说明了氧化物纳米粒子的加入具有提高导热和均衡电场的作用。

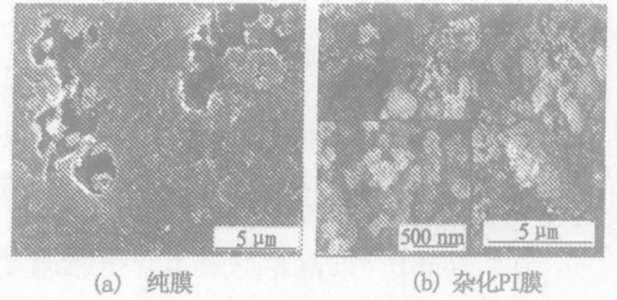


图 7 P 薄膜电老化后表面的 SEM 照片

Fig 7 SEM micrographs of PI film after electrical aging

## 4 结论

采用原位聚合法制备了不同含量 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 纳米粒子的 PI 杂化薄膜, 当加入 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 质量分数为 10% 时, 杂化薄膜的综合性能优良, 其力学性能、电击穿强度与纯 PI 薄膜相当, 耐热性提高 40 左右, 薄膜的电老化寿命达到 208 h, 是纯 PI 薄膜的 3.4 倍。采用原位聚合法制备的 PI 杂化薄膜可有效改善其在高压下的使用寿命。

### 参考文献

- 1 Ghosh M K, Mittal K L. Polyimides, fundamentals and applications New York: Marcel Dekker, 1996
- 2 Sroog C E. Polyimides Prog Polym. Sci., 1991; 16(4): 561 ~ 694
- 3 Xia H S, Wang Q. Ultrasonic irradiation: a novel approach to prepare conductive polyaniline/nanocrystalline titanium oxide composites Chem. Mater., 2002; 14(5): 2 158 ~ 2 165
- 4 Draper R E, Jones G P, Rehder R H et al. Sandwich insulation for increased corona resistance US Pat 5, 989, 702, 1999 - 11 - 23; 7
- 5 Yin W J. Dielectric properties of an improved magnet wire for inverter-fed motors IEEE Electr Insul Mag., 1997; 13(4): 17 ~ 23

(编辑 吴坚)