复合材料学报 第25卷 第4期 8月 2008年
Acta Materiae Compositae Sinica Vol. 25 No. 4 August 2008

文章编号：1000-3851(2008)04-0051-05

活性氧化铝改性纳迪克酰亚胺的性能研究

陈宇飞，范 勇*
（哈尔滨理工大学 材料科学与工程学院，哈尔滨，150040）

摘 要： 利用溶胶-凝胶技术制备了纳米氧化铝改性纳迪克酰亚胺复合材料。采用傅里叶红外光谱(FTIR)、扫描电镜(SEM)和原子力显微镜(AFM)等手段对该材料的结构及表面断裂形貌进行了表征，其粒子尺寸为40～100 nm。研究了氧化铝添加量对该复合材料耐电晕性能和耐热性能的影响。结果表明：随着氧化铝含量的增加，材料的耐电晕性能显著增强，当纳米氧化铝质量分数为16%、试样厚度25 μm、击穿场强60 kV/mm时，耐电晕寿命达130 h，是改性前的11倍；热分解温度为498.63℃，比掺杂前提高20℃，剪切强度略有降低。

关键词： 纳米氧化铝；纳迪克酰亚胺；耐电晕性能；热分解温度
中图分类号： TB332 **文献标志码：** A

Properties of nadic polyimide modified by gel-alumina

CHEN Yufei, FAN Yong*
(The College of Material Science & Engineering, Harbin University of Science & Technology, Harbin 150040, China)

Abstract: The in-situ sol-gel method was employed to prepare nano-alumina /PI hybrid composite. The chemical structure, morphology, the corona-resistant lifespan and thermal property were characterized by the method of Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), atomic force microscope (AFM), scan electric microscope (SEM) and thermogravimetric analysis (TGA). The micrographs of AFM and SEM indicate that nano-alumina particles are finely dispersed in the polymer resin. The sizes of alumina particles are 40～100 nm. The solid content of nano-alumina influences the corona-resistant lifespan and thermal-resistance. The corona-resistant lifespan and thermal decomposition temperature are increased with increasing the solid content. When the mass fraction of nano-alumina is 16% Al_2O_3/PI, the width of sample is 25 μm and breakdown strength is 60 kV/mm, its corona-resistant lifespan is 130 h, rising 11 times, its thermal decomposition temperature is 498.63℃, rising 20℃, and the shear strength is a little lower than that of the pure material.

Keywords: nano-alumina; nadic polyimide; corona-resistant lifespan; decomposition temperature

有机-无机纳米复合材料综合了有机物和无机物各自的优点，在力学、热学、光学、电磁学等方面具有许多优异的性能，已成为国内外新型复合绝缘材料研究的热点[1-3]。聚酰亚胺(PI)是一种具有优异的力学、化学及电气性能的新型材料，但由于它是有机高聚物，耐电晕性能差，限制了其在高压电机及变速调速电机系统中的应用。聚合物基无机纳米复合材料由于具有有机物和纳米颗粒的良好特性，其绝缘性和耐高温性，可被广泛地用于航空航天、电气及微电子领域。实践表明：在现有的高耐热绝缘材料中添加一定量的无机氧化物，如 TiO_2、SiO_2、Al_2O_3、ZnO 等，可在保持原有聚合物耐高温性能的同时，大幅度提高高分子绝缘材料的绝缘性能[4-8]，从而满足变频电机的运行要求。

本文中利用溶胶-凝胶法制备铝的纳米氧化物，并采用反加料、原位聚合化学亚胺化方法使无机相与有机相很好地相容，制备了不同纳米氧化铝含量的热固性聚酰亚胺复合材料，同时采用红外光谱(FTIR)、SEM 及 AFM 等方法观察了纳米颗粒的分散性及颗粒尺寸，同时研究了添加纳米体系对复合材料的介电性能及耐电晕性能的影响，以及分子结构和断裂形貌的变化，为聚合物基纳米复合材料

收稿日期： 2007-09-14；**收修改稿日期：** 2008-02-29
基金项目： 国家自然科学基金(50373008)；黑龙江省自然科学基金(E2007-33)。
通讯作者： 范 勇，教授，主要从事新型绝缘材料及纳米复合材料的合成 E-mail：fyzf318@163.com

的制备和应用提供一定理论根据。目前有关纳米氧化铝改性热固性聚酰亚胺的耐电晕性能研究还未见报道。

1　实验部分

1.1　主要原料

3，3′-二乙基-4，4′-二胺基二苯甲烷(DEDADPM)：工业品，江阴合成材料有限公司；3，3′，4，4′-二苯甲酮四酸二酐（BDTA)：块状结晶，工业品，常熟市化工有限公司，使用前烘干处理；纳迪克酸酐(NA)：化学纯，天津市化工有限公司；N，N-二甲基乙酰胺(DMAc)：工业品，使用前提纯；乙酸酐、三乙胺、异丙醇铝和过氧化苯甲酰(BPO)：化学纯，上海试剂三厂。

1.2　Al_2O_3/PI 复合材料的制备

采用原位多相聚合法制备纳米 Al_2O_3/纳迪克聚酰胺酸胶液。以异丙醇铝为原料、甲苯为溶剂制备纳米氧化铝溶胶，将其均匀分散于 DMAc 溶液中，在该体系中进行原位聚合，采取化学亚胺化法合成预聚体，然后将胶液浇在玻璃板上和不锈钢板上匀平，一定温度梯度下固化，即制得 Al_2O_3/PI 复合材料。工艺流程如图 1 所示。

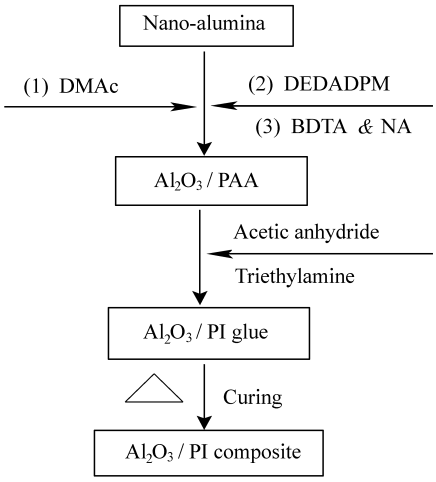

图 1　Al_2O_3/PI 复合材料的制备工艺图

Fig. 1　The technological figure of Al_2O_3/PI composite

1.3　测试与表征

采用 BrukerEQUINOX55 型 FTIR 光谱仪对复合材料的特征谱带进行分析。用 FEI Sirion 荷兰飞利浦公司的扫描电镜观察复合材料的表面及脆断面形貌。使用美国 DI 公司 Nanoscope9-IIIa 型原子力显微镜对试样的表面形貌、无机纳米粒子的尺寸及分散情况进行表征和分析。自制棒板电极系统，气隙间距 0.1 mm、50 Hz、电场强度60 kV/mm、材料厚度 25 μm、工频电压 2000 V，在空气气氛及室温条件下测试，测试 5 次，测定材料的耐电晕性能。利用美国 PE 公司 Perkin-Elmer TGA-6 型热重分析仪测定复合材料的耐热性能。利用 XLD 系列液晶屏显电子式拉力试验机测定复合材料的剪切强度，拉伸速度 5 mm/min，测试 5 次，按 GB 7124—1986 执行。

2　结果与讨论

2.1　红外光谱分析

图 2 是纳米氧化铝质量分数为 4%、8%、12%和 16%时(以 Al_2O_3 计算，下同)复合材料的红外光谱图。$Al(OH)_3$ 中羟基振动吸收峰出现在 2910、2840 cm^{-1}处，而上面图谱中均未出现，说明体系中不存在 $Al(OH)_3$[9]。在 1400 cm^{-1}处吸收峰对应 Al—O 的伸缩振动，从 4% Al_2O_3 到 16% Al_2O_3 逐渐增强，说明铝氧化物结构网络中 Al—O 浓度随着 Al_2O_3 掺杂量的增加而变大。1600 cm^{-1}处为 Al—O—Al 特征吸收峰[10]，表明异丙醇铝已基本转化为 Al_2O_3 无机相[11]。1370 cm^{-1}处出现了 C—N—C 伸缩振动特征峰，在 1100 cm^{-1}处出现了新键，说明掺杂氧化铝后两相间存在键合。在热处理过程中发生了凝胶缩合反应，表明热处理过程中有机相与无机相间生成了很多物理交联点并形成了紧密的网络结构。这种网络结构的形成有利于耐电晕性能和耐热性能的提高。

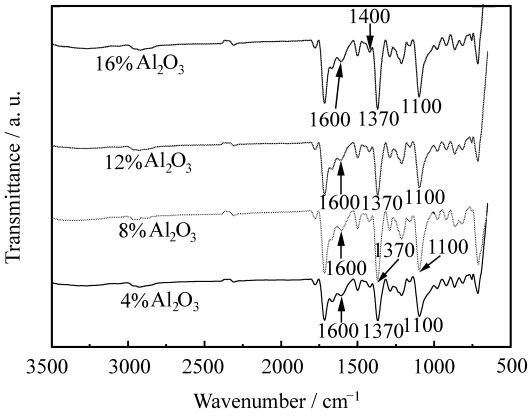

图 2　复合材料的红外光谱图

Fig. 2　FTIR spectra of hybrid composites

2.2　扫描电镜分析

图 3 为 16% Al_2O_3/PI 复合材料扫描电镜的表

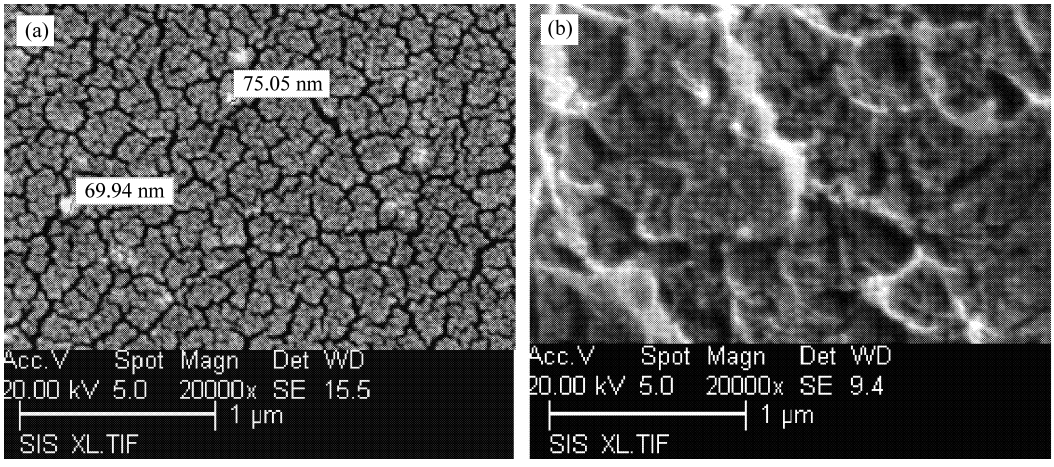

图 3 16%Al_2O_3/PI 复合材料的扫描电镜表面及断面形貌((a) 表面；(b) 断面)

Fig. 3 SEM surface and fracture surface photographs of 16%Al_2O_3/PI composite ((a) Surface; (b) Fracture surface)

面和断面形貌图。从图 3(a)可看到纳米氧化铝在有机相中分布较均匀，粒子尺度为 40～100 nm，但也存在团簇现象，这可能是由于铝溶胶分子结构中存在活性基团——羟基，使无机相间形成一定程度的离子键合，从而出现了无机粒子的团聚。图3(b)为 16%Al_2O_3复合材料的脆断面扫描电镜形貌图。从图 3(b)可看到有机相出现了层状结构，主要是两方面原因，一是由于前驱体中存在双键，在固化后双键之间形成了交联；其二，无机相与有机相间存在许多交联点，可形成一定键链，如氢键、配位键、离子键或范德华力等，从而出现了互穿网络交联结构。

2.3 原子力显微镜分析

图 4 为 16%Al_2O_3/PI 复合材料的原子力形貌图。从图 4 可看到纳米氧化铝在有机相中的粒子尺寸为 40～100 nm，这一点与上述 SEM 测试结果相符合，同时也可看到无机相均匀地分散在有机相中，分散性较好。从图 3 和图 4 可看到复合材料中无机相与有机相间具有较好的粘附作用，对颗粒填充聚合物体系来讲，影响材料的分散性主要有：基体分散相的界面粘结、颗粒粒径、粒径分布以及平均颗粒间距等等[12]。而该材料的颗粒和基体之间的界面粘结和相容性较好，形成了连续的相态。当材料受外电场作用时，表层的高分子被各种作用侵蚀之后，形成了一层由无机氧化物组成的保护层，由于无机氧化物的键能高于聚合物，具有较高的热稳定性和抗氧化性，从而大幅度提高材料的耐电晕性能。尽管复合材料的耐电晕性能随着纳米 Al_2O_3 含量的增加而提高，但是过高的无机物含量会造成材料力学性能的显著下降。因此，从综合性能考虑纳米 Al_2O_3 含量应该有一个适当的范围。

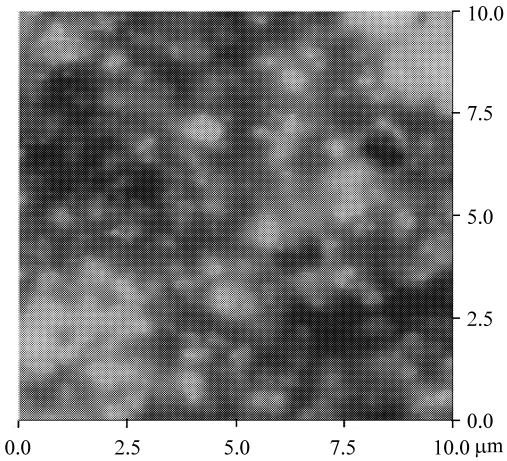

图 4 16%Al_2O_3/PI 复合材料的原子力显微镜照片

Fig. 4 AFM image of 16%Al_2O_3/PI composite

2.4 耐电晕性能测试

图 5 是纳米氧化铝质量分数分别为 0%、4%、8%、12%和 16%时材料的耐电晕寿命图。每一试样的耐电晕测试选取 5 个点，耐电晕时间取除去最大值和最小值后的平均值。由图 5 可看到随着氧化铝质量分数的增加材料的耐电晕性能呈现增强趋势，掺杂前材料的耐电晕时间为 11 h，掺杂 16% Al_2O_3 材料的耐电晕时间为 130 h，大约增加 11 倍。耐电晕性能提高的原因是掺杂了铝的纳米氧化物后，复合材料中的无机相和有机相间形成了一定的化学键合，同时也形成了 Al—O—Al 键，由于该键的键能比 C—C 和 C—N 的键能高，具有较高的热

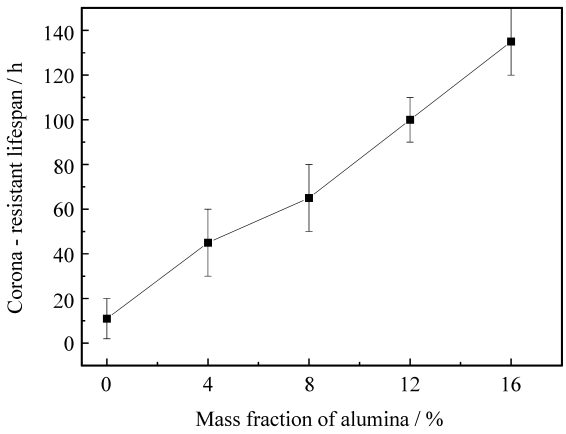

图 5　复合材料耐电晕寿命图

Fig. 5　The image of corona-resistant lifespan for composites

稳定性能，欲断裂该化学键需消耗大量的能量，而且铝的纳米氧化物与有机相间形成了一定的网络结构，被俘获的载流子形成了空间电场，使加在材料上的电场强度变小，电晕老化变缓。同时 Al—O—Al 网络可均化电晕时注入材料的空间电荷，减弱局部放电强度，延缓材料老化[13]。

2.5　耐热性能测试

图 6(a)为复合材料的热分解温度曲线。从图中 4 条曲线可以看到，随着氧化铝添加量的增加热分解温度呈现上升趋势。由掺杂前的 478.21℃逐渐上升为 489.26、492.79、496.26、498.63℃，当质量分数为 16%时热分解温度上升 20℃。因此掺杂无机组分有助于提高复合材料的耐热性能。提高复合材料耐热性能的原因一方面是由于无机粒子与基体相互作用，改变基体材料中的应力作用点，使分子主链运动受阻，从而使热分解温度提高；另一方面，有机聚合物和无机粒子之间形成了氢键或其他配位键，限制了分子链的热振动，而且—Al—O—键能高于 C—C 和 C—N 键能致使材料的耐热性能提高。

2.6　剪切强度测试

图 6(b)是复合材料剪切强度曲线。由图可知：随着氧化铝质量分数的增加剪切强度呈下降趋势，掺杂前剪切强度为 4.8 MPa，掺杂后有所下降，掺杂 16%Al_2O_3材料的剪切强度为 2.5 MPa，这主要是由于无机组分增加的同时降低了有机相间的交联，而形成了无机相间部分交联，这种交联不利于材料的韧性提高。因此无机组分掺杂量的选择应兼顾材料的综合性能，在力学性能损耗不大的前提下

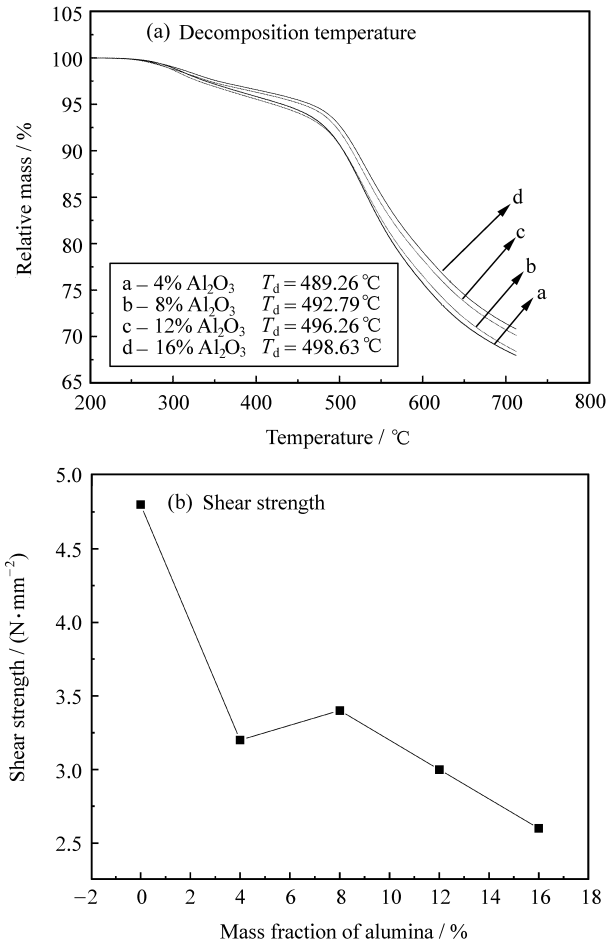

图 6　复合材料的热分解温度、剪切强度曲线

Fig. 6　The curves of decomposition temperature and shear strength for composites

选择合理的氧化铝掺杂量将有利于复合材料综合性能的提高。

3　结　论

合成了铝溶胶改性 Al_2O_3/PI 复合材料。通过 SEM 和 AFM 测试结果可看到无机粒子呈现纳米级，且较均匀地分散在有机相中，粒子尺寸为 40～100 nm。随着纳米氧化铝添加量的增多，耐电晕性能呈现上升趋势，16%Al_2O_3/PI 材料的耐电晕时间为 130 h，比掺杂前提高约 11 倍；热分解温度为 498.63℃，较掺杂前提高 20℃。采用无机物掺杂聚酰亚胺树脂使材料的剪切强度略有下降，但不影响材料的使用。

参考文献：

[1]　李　艳，付绍云，林大杰，等. 二氧化硅/聚酰亚胺纳米杂化

薄膜室温及低温力学性能［J］. 复合材料学报，2005，22(2)：11-15.
Li Yan，Fu Shaoyun，Lin Dajie，et al. Mechanical properties of polyimide composites filled with SiO_2 nano-particles at room and cryogenic temperatures［J］. Acta Materiae Compositae Sinica，2005，22(2)：11-15.

［2］ 肖明艳，陈建敏. 有机-无机杂化材料研究进展［J］. 高分子材料科学与工程，2001，17(5)，6-10.
Xiao Mingyan，Chen Jianmin. Advance in the study on hybrid organic-inorganic materials［J］. Polymeric Materials Science & Engineering，2001，17(5)，6-10.

［3］ 石智强，刘晓蕾，刘孝波. 有机/无机纳米复合材料的研究进展［J］. 合成化学，2004，12(3)：251-254.
Shi Zhiqiang，Liu Xiaolei，Liu Xiaobo. Progress on organic/inorganic nanocomposite materials［J］. Chinese Journal of Synthetic Chemistry，2004，12(3)：251-254.

［4］ Bonnet A H. Comparison between insulation system available for PWM-inverter-fed motors［J］. IEEE Transaction on Industrial Applications，1997，33(5)：1331-1334.

［5］ Hwang D H，Park D Y，Kim Y J，et al. Analysis of insulation characteristics of PWM-inverter-fed industrial motors［C］// 2001 IEEE International Symposium on Industrial Electronics (IEEE ISIE-2001). Pusan，Korea：IEEE，2001：477-481.

［6］ Tsai Mei-Hui，Liu Shu-Jhuan，Chiang Pei-Chun. Synthesis and characteristics of polyimide/titanic nano hybrid films［J］. Thin Solid Films，2006，515：1126-1131.

［7］ Yin W. Failure mechanism of winding insulations in inverter-fed motors［J］ IEEE Electrical Insulation Magazine，1997，13(6)：18-23.

［8］ Kaufhold M，Auinger H，Berth M，et al. Electrical stress and failure mechanism of the winding insulation in PWM-inverter-fed low voltage induction motors［J］. IEEE Transaction on Industrial Electronics，2000，47(2)：396-402.

［9］ 马青松，简　科，陈朝辉，等. 溶胶-凝胶法合成氧化铝-氧化硅纳米粉［J］. 国防科技大学学报，2002，24(4)：25-28.
Ma Qingsong，Jian Ke，Chen Chaohui，et al. Synthesis of alumina-silicon dioxide nanopowders via sol-gel process［J］. Journal of National University of Defense Technology，2002，24(4)：25-28.

［10］ Zhang Yihe，Li Yan，Fu Shaoyun，et al. Synthesis and cryogenic properties of polyimide-silica hybrid films by sol-gel process［J］. Polymer，2005，46(19)，8373-8378.

［11］ Li Yan，Fu Shaoyun，Li Yuanqing，et al. Improvements in transmittance，mechanical properties and thermal stability of silica-polyimide composite films by a novel sol-gel route［J］. Journal of Applied Polymer Science，2007，105(4)：24-27.

［12］ Zhong Jinghe，Zhang Mingyan，Jiang Qibin，et al.，Synthesis and characterization of silica-alumina co-doped polyimide film［J］. Materials Letters，2006，60：585-588.

［13］ Zhang Jian，Zhu Baoku，Xu Youyi. Characterization and dielectric property of polyimide-silica composite films prepared via sol-gel and thermal imidization process［J］. Journal of Materials Sci，2005，40，2623-2625.