

芳纶纳米纤维基复合薄膜的制备及介电击穿强度

段广宇^{1,2}, 胡凤英¹, 王亚兵¹, 梁莹浩¹, 邵文轩¹, 胡祖明³

(1. 河南工程学院 材料工程学院, 河南 郑州 450007; 2. 河南省纤维制备与改性工程技术研究中心, 河南 郑州 450007; 3. 东华大学 纤维材料改性国家重点实验室, 上海 201620)

摘要: 将芳纶纳米纤维 (ANF) 和聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) 采用真空浸渍法构筑了 PMMA-ANF-PMMA [P-A-P- x , 其中, x 为 PMMA/二甲基乙酰胺 (DMAc) 溶液 (简称浸渍溶液) 中 PMMA 的质量分数] 复合薄膜。采用 FTIR、XRD、SEM、AFM 对复合薄膜进行了表征, 考察了 PMMA 质量分数对 P-A-P 复合薄膜结构组成、微观形貌和表面粗糙度的影响。采用宽频介电阻抗谱仪测定了 P-A-P 复合薄膜的介电常数和介电损耗。通过 Weibull 分布及拟合计算, 测试了 P-A-P 复合薄膜的介电击穿强度、杨氏模量。结果表明, P-A-P 复合薄膜具有明显的三层结构, 随着 PMMA 质量分数的增加, P-A-P 复合薄膜的厚度逐渐增大, 而介电常数和介电损耗在 $1 \times 10^2 \sim 1 \times 10^6$ Hz 呈相反趋势, P-A-P 复合薄膜表面粗糙度逐渐降低 (从 ANF 薄膜的 7.41 nm 降至 P-A-P-10 的 1.76 nm), 杨氏模量逐渐提升 (从 P-A-P-0 的 1.16 GPa 升至 P-A-P-10 的 1.81 GPa), 介电击穿强度逐渐增大, P-A-P-10 在 25 和 120 °C 时的介电击穿强度分别为 262.4 和 232.8 MV/m, 比 P-A-P-0 分别提升了 87.8% 和 134.0%。

关键词: 芳纶纳米纤维; 聚甲基丙烯酸甲酯; 三层结构; 介电击穿强度; 杨氏模量; 功能材料

中图分类号: TB383.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5214 (2025) 07-1501-08

Preparation and dielectric breakdown properties of aramid nanofiber-based composite films

DUAN Guangyu^{1,2}, HU Fengying¹, WANG Yabing¹, LIANG Yinghao¹,
SHAO Wenxuan¹, HU Zuming³

(1. College of Materials Engineering, Henan University of Engineering, Zhengzhou 450007, Henan, China; 2. Henan Engineering Technology Research Center for Fiber Preparation and Modification, Zhengzhou 450007, Henan, China; 3. State Key Laboratory for Modification of Chemical Fibers and Polymer Materials, Donghua University, Shanghai 201620, China)

Abstract: Poly(methyl methacrylate) (PMMA)-aramid nanofiber (ANF) composite films [P-A-P- x , where x is the mass fraction of PMMA in PMMA/dimethylacetamide (DMAc) solution (referred to as impregnation solution) were constructed from vacuum impregnation of ANF and PMMA, and characterized by FTIR, XRD, SEM and AFM. The influence of PMMA mass fraction on the structure composition, microstructure and surface roughness of P-A-P composite films were analyzed. The dielectric constant and dielectric loss of P-A-P composite films were measured by broadband dielectric spectrometer, while the dielectric breakdown strength and Young's modulus of P-A-P composite films were evaluated *via* Weibull distribution and fitting calculation. The results showed that the P-A-P composite films exhibited a distinct three-layer structure, and the thickness of PMMA layer increased gradually with the increase of PMMA mass fraction, while the dielectric constant and dielectric loss of P-A-P composite films showed the opposite trend in the frequency of $1 \times 10^2 \sim 1 \times 10^6$ Hz. The surface roughness of P-A-P composite films decreased gradually (from 7.41 nm of ANF film to 1.76 nm of P-A-P-10), the Young's modulus increased gradually (from 1.16 GPa of P-A-P-0 to 1.81 GPa of P-A-P-10), while the dielectric breakdown strength gradually increased. The dielectric breakdown strength of P-A-P-10 at 25 and 120 °C was 262.4 and 232.8 MV/m, respectively, 87.8%

and 134.0% higher than that of P-A-P-0.

Key words: aramid nanofiber; poly(methyl methacrylate); three-layer structure; dielectric breakdown strength; Young's modulus; functional materials

随着混合电动汽车、油气勘探技术、航天电力系统的发展及应用环境的复杂化,对具有宽温域内高介电击穿强度的聚合物材料需求日益迫切^[1-3]。然而,聚合物的介电击穿强度通常随着温度的升高迅速下降,导致其无法满足高温绝缘领域的应用^[4-5]。

聚合物材料的介电击穿机制主要包括电击穿、热击穿和电-机械击穿^[6]。由于聚合物内部始终存在载流子,当电场超过一定强度时,载流子撞击分子链产生电离,形成新的载流子,进而发生“雪崩”现象,导致电流密度迅速上升,引发电击穿;此外,在电场作用下,聚合物中的电阻以及偶极子取向时形成的损耗会将电能转化为焦耳热,使其导热性能很差 [$<0.5 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$],无法将内部产生的热量及时散除,引起内部温度的逐渐升高,并进一步诱导电流增大,引起电导损耗和介电损耗的增加,释放更多的热量,最终引发热击穿;此外,电场强度增加形成的麦克斯韦静电力作用会引发聚合物形变,当厚度变化超过临界值后引发电-机械击穿^[7]。因此,提升聚合物的绝缘性能、导热性能和杨氏模量有助于提升其在宽温域内的介电击穿强度。DUAN 等^[8]将具有双核壳结构的 $\text{Al}_2\text{O}_3@\text{BN}$ 复合粒子填充到聚酰亚胺 (PI) 中, $\text{Al}_2\text{O}_3@\text{BN}$ 复合粒子在聚合物基体中形成了三维导热网络结构。当 $\text{Al}_2\text{O}_3@\text{BN}$ 复合粒子质量分数为 25% 时,构筑的 $\text{Al}_2\text{O}_3@\text{BN}/\text{PI}$ 复合材料水平方向和垂直方向上的导热性能分别提升了 36 和 6 倍,介电击穿强度提升至 $146.3 \text{ MV}/\text{m}$ 。LI 等^[9]研究了有机金属框架 ZIF-8 对 PI 介电击穿强度的影响,结果发现,随着 ZIF-8 质量分数的增加, ZIF-8/PI 复合材料的杨氏模量逐渐增大,当 ZIF-8 质量分数为 3% 时, ZIF-8/PI 复合材料的杨氏模量达 32.9 GPa ; 当 ZIF-8 质量分数为 1% 时, ZIF-8/PI 复合材料的介电击穿强度为 $516.3 \text{ MV}/\text{m}$ 。WANG 等^[10]研究发现,通过构筑空间多层结构,各功能层绝缘性能的差异能够有效调控空间电场的分布,有助于制备具有更高介电击穿强度的聚合物材料。

芳纶纳米纤维 (ANF) 是一种由芳香族聚酰胺分子组成的具有高长径比的纳米材料,直径为 $10\sim 100 \text{ nm}$,特殊的化学结构赋予了 ANF 出众的高温稳定性和优异的力学性能。目前,ANF 薄膜已广泛应用于在电池隔膜、绝缘纸、电介质材料等领域^[11-13]。但 ANF 薄膜表面粗糙度较高,在使用过程中电子在表面聚集导致其介电击穿强度较低,限制了其在高电场环境中的应用。段广宇等^[14]采用“浸渍提拉”

法将 PI 负载在 ANF 薄膜两侧,构筑了三层结构复合薄膜,但由于浸渍时间 (0.5 h) 较短,PI 层的厚度最大仅约 $0.1 \mu\text{m}$,抵抗外界形变的能力欠佳;此外,PI 分子中苯环共轭结构导致其禁带宽度仅为 2.74 eV ,绝缘性能低于线性脂肪族高分子材料,高温下被束缚电子吸收能量跃迁引起漏电流密度增加,导致其介电击穿强度下降。聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) 具有良好的热学稳定性和优异的绝缘性能,其禁带宽度 (7.21 eV) 远高于 PI,并且介电击穿强度 $>500 \text{ MV}/\text{m}$ ^[15]。

本文拟采用真空浸渍法,基于 ANF 薄膜和 PMMA 构筑具有“三明治”结构的 PMMA-ANF-PMMA (P-A-P) 复合薄膜。表征 P-A-P 复合薄膜的形貌,测试其介电性能和宽温域内的介电击穿强度,以期设计宽温域内具有高介电击穿强度的聚合物材料提供新思路。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

对位芳纶 (PPTA), TWARON OA-06, 日本 Teijin 公司; 二甲基亚砷 (DMSO), 分析纯, 天津市科密欧化学试剂有限公司; PMMA [重均相对分子质量 (M_w) 约 12000], 法国 Arkema 公司; KOH, AR, 阿拉丁试剂 (上海) 有限公司; *N*-甲基吡咯烷酮 (NMP)、二甲基乙酰胺 (DMAc), AR, 上海凌峰化学试剂有限公司。上述试剂直接使用,无需提纯。

Nicolet 6700 型傅里叶变换红外光谱仪 (FTIR), 美国 Thermo Fisher Scientific 公司; D/max-2550/PC 型 X 射线衍射仪 (XRD), 日本 Rigaku 公司; TG 209 F1 型热重分析仪, 德国 Netzsch 公司; Dimension FastScan 型原子力显微镜 (AFM), 德国 Bruker 公司; S4800 型场发射扫描电子显微镜 (SEM), 日本 Hitachi 公司; Criterion 40 型万能试验机, 美特斯工业系统 (中国) 有限公司; CS9916BX 型介电击穿强度测试仪, 南京长盛仪器有限公司; CONCEPT 80 型宽频介电阻抗谱仪, 德国 SPECS 公司。

1.2 方法

1.2.1 ANF 的制备

采用去质子化法制备 ANF。首先,制备长度约为 1 mm 的 PPTA 短纤,并用丙酮清洗 3 次以除去表面有机污染物;随后,将含有 PPTA 短纤 (0.08 g)、KOH (0.12 g)、去离子水 (0.4 mL) 和 DMSO (40 mL)

的分散液超声 3~4 h, 得到红褐色均匀透明的 ANF/DMSO 分散液; 然后, 将 260 mL 去离子水加入到 ANF/DMSO 分散液中, 继续超声至分散液颜色从红褐色变成无色, 得到 ANF/DMSO/H₂O 混合液; 最后, 取 100 mL ANF/DMSO/H₂O 混合液抽滤, 并用去离子水清洗滤饼至 pH=7, 干燥后, 在 80 °C、10 MPa 下热压 30 min 得到厚度约为 12 μm (质量约为 0.022 g) 的 ANF 薄膜, 记为 P-A-P-0。制备过程示意图如图 1 所示。

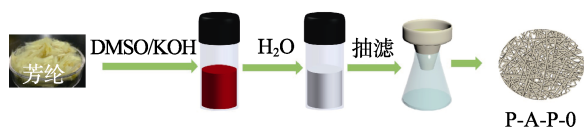


图 1 P-A-P-0 的制备流程示意图

Fig. 1 Schematic diagram of preparation process of P-A-P-0

1.2.2 P-A-P 复合薄膜的制备

首先, 将 PMMA 溶解在 DMAc 中, 制备 PMMA 质量分数分别为 1%、3%、5%、7% 和 10% 的 PMMA/DMAc 溶液 (浸渍溶液); 随后, 将制备的 5 张 ANF 薄膜分别浸渍于 100 mL 不同 PMMA 质量分数的 PMMA/DMAc 溶液中, 在 50 °C、真空 (-0.1 MPa) 条件下处理 12 h; 最后, 在 80 °C、10 MPa 下热压 30 min, 得到具有“三明治”结构的 PMMA-ANF-PMMA 复合薄膜, 记为 P-A-P 复合薄膜。将由 PMMA 质量分数为 1%、3%、5%、7% 和 10% 浸渍溶液制备的 P-A-P 复合薄膜分别记为 P-A-P-1、P-A-P-3、P-A-P-5、P-A-P-7、P-A-P-10。P-A-P 复合薄膜的制备流程示意图如图 2 所示。

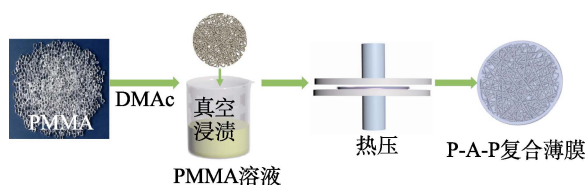


图 2 P-A-P 复合薄膜的制备流程示意图

Fig. 2 Schematic diagram of fabrication procedure for P-A-P composite films

1.3 表征方法与性能测试

FTIR 测试: 波数范围 3700~700 cm⁻¹, 分辨率 4 cm⁻¹, 扫描次数 32 次。XRD 测试: 靶材 Cu, 管电压 40 V, 管电流 40 mA, 扫描范围 2θ=5°~90°, K_α 射线波长 (λ=0.1541 nm)。AFM 测试: 采用敲击模式。SEM: 低位二次电子 (LEI) 模式, 工作电流 20 μA, 电子加速电压 5.0 kV。TEM: 工作电压 100 kV。

介电常数和介电损耗测定: 采用宽频介电阻抗谱仪进行测试, 测试温度为室温, 测试频率范围为 1×10²~1×10⁶ Hz。

击穿强度测试: 采用介电击穿强度测试仪, 选用 Weibull 分布表征 P-A-P 复合薄膜在 25 和 120 °C 下的击穿强度, Weibull 分布通过式 (1) 计算得到^[16]:

$$P(E) = 1 - \exp \left[- \left(\frac{E}{E_b} \right)^\beta \right] \quad (1)$$

式中: $P(E)$ 为 P-A-P 复合薄膜的击穿概率, %; E 为 P-A-P 复合薄膜实验测试介电击穿强度, MV/m; E_b 为 P-A-P 复合薄膜击穿概率为 63.20% 时的介电击穿强度, MV/m; β 为 Weibull 分布参数, 通常介电击穿强度的可靠性随着 β 的增加而增大。

对于每个 P-A-P 复合薄膜测试的介电击穿强度 (E), 其相应的 $P(E)$ 可用式 (2) 计算得到:

$$P(E)_i = \frac{i - 0.44}{n + 0.25} \quad (2)$$

式中: i 为按 P-A-P 复合薄膜测试击穿强度升序排列的次序数值; n 为每个 P-A-P 复合薄膜总测试次数。

每个 P-A-P 复合薄膜各测试 10 次, 每个样品测试 10 次, 并通过 Weibull 分布拟合得到 Weibull 击穿强度。

采用热重分析仪测试样品的热学稳定性, 温度范围为 100~700 °C, 升温速率为 10 °C/min, 气氛为空气。

1.4 仿真模拟计算

采用密度泛函理论 (DFT) 计算 ANF 和 PMMA 的电子结构和能级分布, 所用基组为 B3LYP/6-31G(d), 且仅使用 ANF 和 PMMA 分子结构中的一个结构单元进行计算。通过 Multiwfn 程序分析了 ANF 和 PMMA 的静电势 (ESP) 分布^[17-19]。电场分布仿真模拟基于 Comsol 软件进行, 设定条件为 P-A-P-0 (ANF 薄膜) 介电常数为 6, P-A-P 复合薄膜中, ANF 层介电常数为 6, PMMA 层介电常数为 3, 外加电场强度 100 MV/m。

2 结果与讨论

2.1 结构表征分析

图 3a 为 ANF/DMSO 分散液在不同时间下的光学照片。从图 3a 可以看出, 随着时间的增加, ANF/DMSO 分散液的颜色从浅黄色变成了透明均匀的红棕色。这是因为, KOH 的存在使 PPTA 分子结构中氨基上的氢原子在去质子化过程中逐渐脱离, 降低了分子链间的相互作用, 但由于苯环中存在 π - π 共轭效应, PPTA 纤维并不能全部溶解, 最终以纳米纤维的形式分散在溶液中。

图 3b、c 为 ANF 在去离子水中分散后的 TEM

图及其直径分布图。从图 3b、c 可以看出, ANF 具有明显的高长径比, 其平均粒径为 (13.6 ± 1.1) nm。

图 3d 为 PPTA 和 ANF 的 FTIR 谱图。从图 3d 可以看出, ANF 中各个化学基团与 PPTA 相同, 表明去质子化法并不会破坏 PPTA 的化学结构。WU 等^[20]研究发现, 去质子化法制备的 ANF 表面形成了氨基和羧基, 有助于提升 ANF 的表面极性, 进而增加其介电性能。

图 3e 为 ANF 和 PPTA 的 XRD 谱图。从图 3e 可以看出, ANF 和 PPTA 的特征峰位置相同, 在 $2\theta=21.1^\circ$ 、 23.5° 和 28.5° 处的衍射峰分别对应(110)、(200)和(004)晶面; 但 ANF 在 $2\theta=23.5^\circ$ 和 28.5° 处的衍射峰强度出现明显下降, 这可能是由于内部晶粒尺寸发生变化。为了对比分析晶粒尺寸的变化, 基于(100)晶面, 采用谢乐公式 $[D = 0.89\lambda/(\beta\cos\theta)]$, 式中: D 为晶粒尺寸, nm; λ 为波长, nm; β 半峰宽; θ 衍射角, $^\circ$] 计算可知, PPTA 内部的晶粒尺寸为 5.27 nm, 而 ANF 内部的晶粒尺寸则降至 1.46 nm。原因在于, 去质子化导致 PPTA 分子链间氢键数量和结构发生了变化, 分子链的规整性降低, 其聚集态结构从有序变为无序, 从而引起晶粒尺寸降低^[21]。

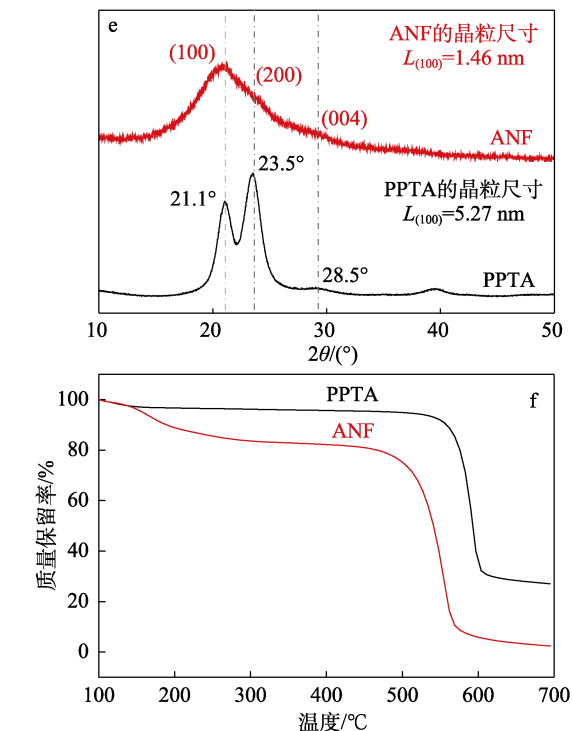
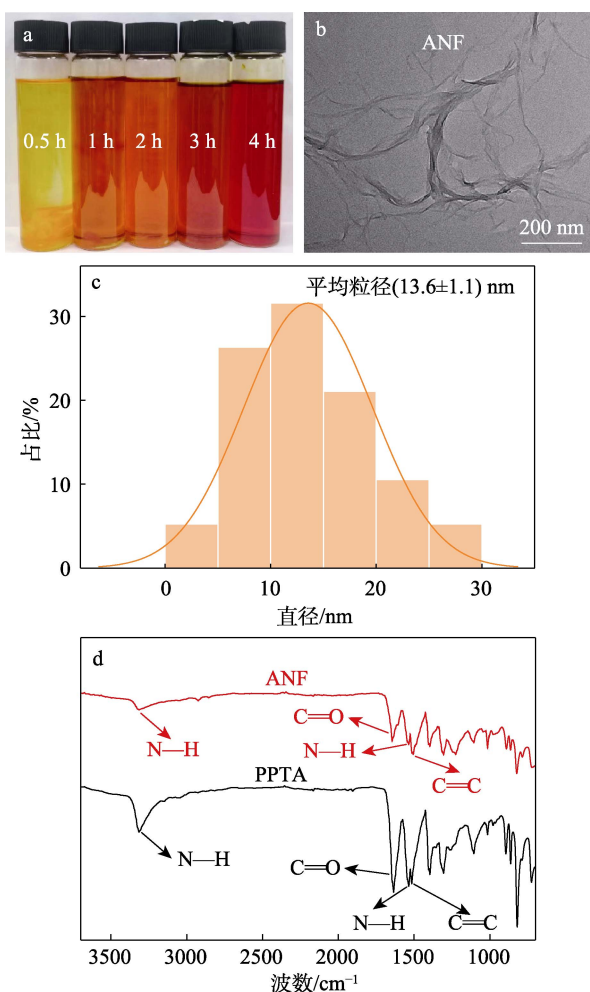


图 3 去质子化过程中 ANF/DMSO 分散液的光学照片(a); ANF 的 TEM 图(b)及其直径分布图(c); PPTA 和 ANF 的 FTIR 谱图(d)、XRD 谱图(e)和 TGA 曲线(f)

Fig. 3 Digital photos of ANF/DMSO dispersion during deprotonation process (a); TEM image (b) and diameter distribution diagram (c) of ANF; FTIR spectra (d), XRD patterns (e) and TGA curves (f) of PPTA and ANF

图 3f 为 ANF 和 PPTA 的 TGA 曲线。从图 3f 可以看到, 虽然 ANF 的热稳定性较 PPTA 略微下降, 但仍保持了良好的热稳定性, 热分解温度 $>500^\circ\text{C}$ 。

2.2 微观形貌分析

图 4 为 P-A-P-0 和 P-A-P-10 的表面、截面 SEM 图和 AFM 图。

从图 4 可以看出, P-A-P-0 表面粗糙不平, 这是由 ANF 在抽滤过程中堆积引起的; 而 P-A-P-10 表面光滑平整, 表明浸渍过程中, PMMA 分子结构逐渐进入或者黏附在 P-A-P-0 上下表面形成平滑的聚合物层, 这不但降低了 P-A-P-0 的内部孔隙率, 还有助于改善其表面形貌。对比图 4a 和 b 左下角的光学图片发现, 相同条件下, P-A-P-10 的反光性能优于 P-A-P-0, 这可能是由于 PMMA 层的存在提升了复合薄膜的表面平整性, 增强了对光的反射作用。从 P-A-P-0 和 P-A-P-10 的断面 SEM 图可以看出, P-A-P-0 呈现规整有序的类“珍珠母”结构; 而 P-A-P-10 具有明显的三层结构, 其中上下层为 PMMA 层, 中间层为 ANF 层, 并且 PMMA 层与 ANF 层结合紧密, 没有出现明显的孔隙和分层。从 P-A-P-0

和 P-A-P-10 的 AFM 图可以看出, P-A-P-0 的表面粗糙度(R_a)为 7.41 nm, 远高于 P-A-P-10($R_a=1.76$ nm), P-A-P-10 的 R_a 比 P-A-P-0 下降了 76%。表面粗糙度的下降有助于抑制电极处注入的电子以及空间电荷在 P-A-P 表面聚集, 降低局部电击穿的发生概率^[22]。

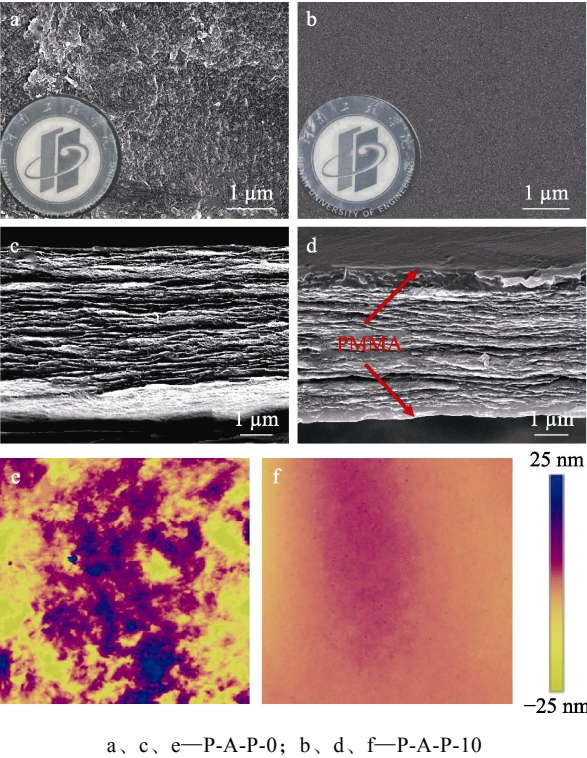


图 4 P-A-P-0 和 P-A-P-10 的表面 (a, b)、截面 (c, d) SEM 图及 AFM 图 (e, f)

Fig. 4 Surface (a, b), and cross-section (c, d) SEM images, as well as AFM images (e, f) of P-A-P-0 and P-A-P-10

表 1 为 P-A-P 复合薄膜的质量和厚度数据。

表 1 P-A-P 复合薄膜的质量和厚度				
Table 1 Mass and thickness of P-A-P composite films				
样品	浸渍前质量/g	浸渍后质量/g	质量增加率/%	厚度/ μm
P-A-P-0	0.022	0.022	0	12
P-A-P-1	0.021	0.022	4.8	12
P-A-P-3	0.027	0.030	11.1	15
P-A-P-5	0.028	0.035	25.0	17
P-A-P-7	0.025	0.034	36.0	16
P-A-P-10	0.024	0.035	45.8	18

注: 浸渍前的质量不同源于 ANF 抽滤过程中的误差。

从表 1 可以看出, 随着浸渍溶液中 PMMA 质量分数的增加, P-A-P 复合薄膜的质量大体上逐渐增加, 并且厚度也大体上逐渐增大。

2.3 介电性能分析

图 5 为 P-A-P 复合薄膜在 $1\times10^2\sim1\times10^6$ Hz 频率范围内的介电常数和介电损耗。

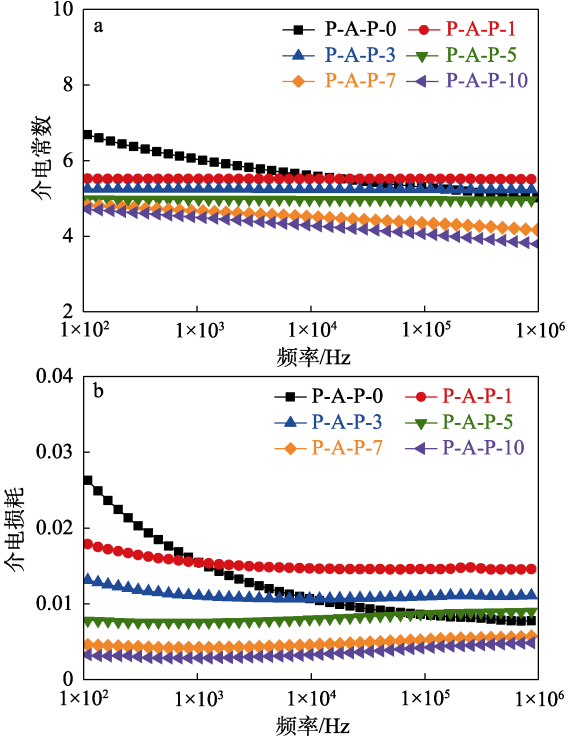


图 5 P-A-P 复合薄膜的介电常数 (a) 及介电损耗 (b)

Fig. 5 Dielectric constant (a) and dielectric loss (b) of P-A-P composite films

从图 5a 可以看出, P-A-P-0 的介电常数较高, 这主要因为, 其分子结构中酰胺键具有较高的偶极矩; 此外, 去质子化法制备的 ANF 表面具有的丰富氨基和羧基也会提升其介电常数^[20]。随着浸渍溶液中 PMMA 质量分数的增加, P-A-P 复合薄膜的介电常数在 $1\times10^2\sim1\times10^6$ Hz 范围内逐渐降低。这是因为, 在此低频率范围内, 聚合物介电常数主要源于 Maxwell-Wagner-Sillars (MWS) 界面的极化, 随着 PMMA 层的形成, P-A-P-0 的表面粗糙度将逐渐降低, 从而降低了空间电荷在 P-A-P 复合薄膜/电极界面间的极化率^[23]。此外, 由于 PMMA 的介电常数较低, 随着浸渍溶液中 PMMA 质量分数的增加, 形成的 PMMA 层会降低 P-A-P 复合薄膜的介电常数^[16]。

从图 5b 可以看出, P-A-P-0 的介电损耗随着频率的增加而下降, 并且在 $1\times10^2\sim1\times10^3$ Hz 范围内下降速率最大。这是因为, 低频率范围内介电损耗主要源于空间电荷界面极化和偶极子极化引起的弛豫损耗^[22]。随着浸渍溶液中 PMMA 质量分数的增加, P-A-P 复合薄膜的介电损耗逐渐下降, 且对频率的依赖性逐渐降低, 这归因于 PMMA 降低了 P-A-P-0 的表面粗糙度, 降低了空间电荷极化损耗。

2.4 电击穿强度分析

图 6 为 P-A-P 复合薄膜在不同温度下的电击穿强度测试结果的相关拟合结果及电击穿强度分布。

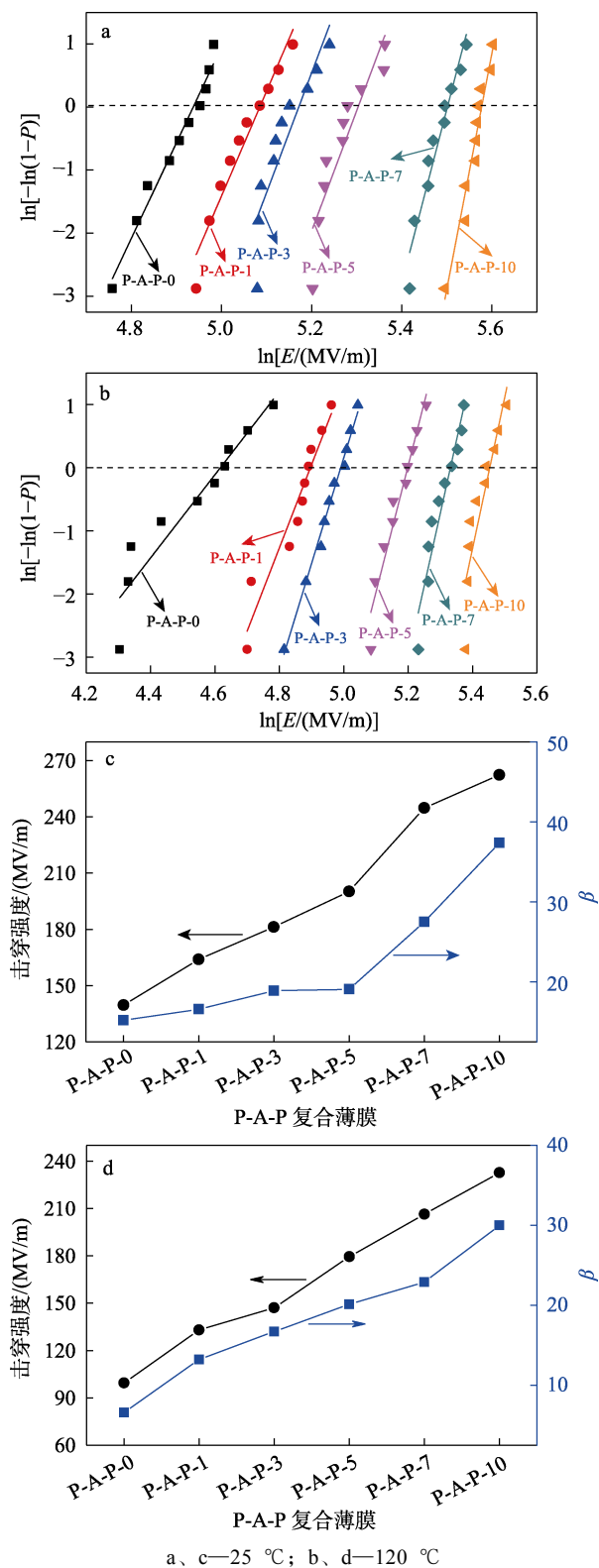


图 6 P-A-P 复合薄膜在不同温度下的 Weibull 分布图(a、b)和击穿强度和 β (c、d)

Fig. 6 Weibull breakdown strength distribution diagrams (a, b), breakdown strength and β (c, d) of P-A-P composite films at different temperatures

从图 6a、b 可以看出, P-A-P 复合薄膜在 120 °C 时的介电击穿强度比 25 °C 时的低。从图 6c、d 可以看出, P-A-P 复合薄膜在 25 和 120 °C 时的介电击穿强度均随着浸渍溶液中 PMMA 质量分数的增加而增

大, 25 °C 时, P-A-P-0 的介电击穿强度为 139.7 MV/m, β 为 15.2, 而 P-A-P-10 的介电击穿强度提升至 262.4 MV/m, 比 P-A-P-0 提升了 87.8%, β 增至 37.4; 120 °C 时, P-A-P-0 的介电击穿强度为 99.5 MV/m, β 为 6.6, 而 P-A-P-10 的介电击穿强度提升至 232.8 MV/m, 比 P-A-P-0 提升了 134.0%, β 提升至 30.0。结果表明, PMMA 层的形成有助于改善 ANF 薄膜在宽温域内的介电击穿强度, 且在高温下提升效果更加明显^[24]。

图 7a 为 PMMA 和 ANF 的禁带宽度。从图 7a 可见, PMMA 和 ANF 的禁带宽度分别为 7.21 和 3.64 eV, 表明 PMMA 的电子从价带跃迁到导带的难度更大, 具有更高的绝缘性能, 有助于提升 P-A-P 复合薄膜的绝缘性能^[25]; 此外, PMMA 能够有效降低 ANF 层的表面粗糙度, 避免使用过程中电子在凹处的聚集, 抑制电树枝的形成和发展, 防止电击穿的发生^[23]。

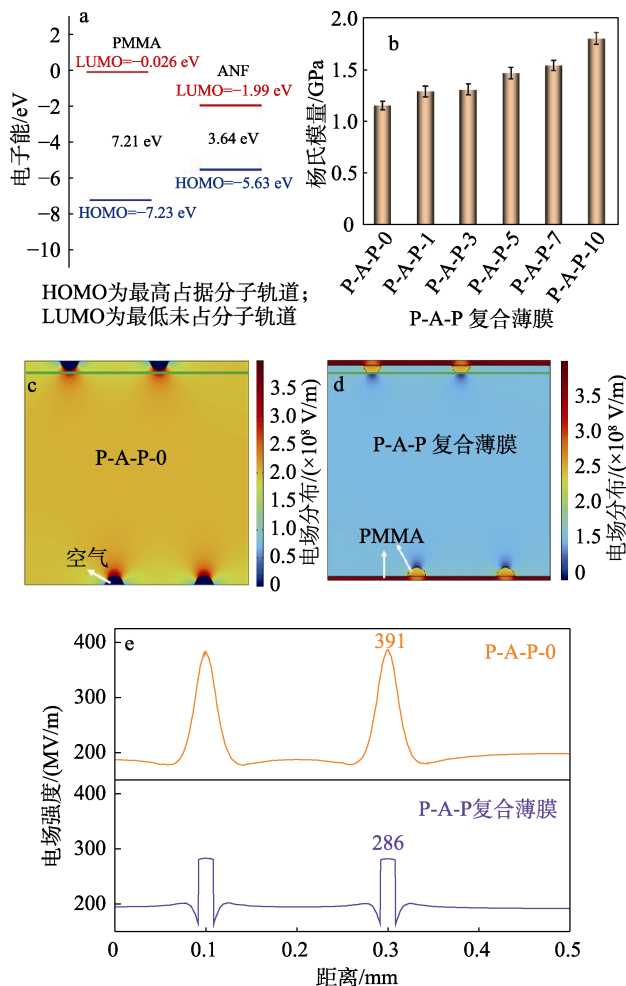


图 7 PMMA 和 ANF 的禁带宽度 (a); P-A-P 复合薄膜的杨氏模量 (b); P-A-P-0 (c) 和 P-A-P-10 (d) 的电场分布仿真图及其绿色直线的数值 (e)

Fig. 7 Band gap of PMMA and ANF (a); Young's modulus of P-A-P composite films (b); Simulation of electric field distribution of P-A-P-0 (c) and P-A-P-10 (d), as well as values of green lines (e)

段广宇等^[26]研究表明,聚合物的击穿强度(E)与其杨氏模量(Y)成正比关系,即 $E=0.606 \times [Y/(\epsilon_r \cdot \epsilon_0)]^{1/2}$,式中: ϵ_r 为聚合物本征介电常数; ϵ_0 为真空介电常数。这是由于,在麦克斯韦静电力作用下,聚合物薄膜发生形变,诱导电-机械击穿的发生。因此,提升聚合物的杨氏模量有助于增强其抵抗形变的能力,降低电-机械击穿的发生概率。图7b为P-A-P复合薄膜的杨氏模量。

从图7b可以看出,随着浸渍溶液中PMMA质量分数的增加,P-A-P复合薄膜的杨氏模量逐渐增大;P-A-P-0的杨氏模量为1.16 GPa,而P-A-P-10的杨氏模量升至1.81 GPa,比P-A-P-0提升了56.0%。结果表明,PMMA层的形成以及厚度的增加能够增强P-A-P复合薄膜抵抗麦克斯韦静电力的能力,降低电-机械击穿的发生概率。

图7c、d为采用有限元方法,基于Comsol软件分析的P-A-P-0和P-A-P-10上电场的分布。

从图7c、d可以看出,P-A-P-0承担了更高的电场强度,同时由于P-A-P-0表面粗糙度较高,电子在凹处聚集,导致凹处下方的电场强度更高,易引发局部电击穿;而对于P-A-P-10,由于上下PMMA层承担了更高的电场强度,因此,ANF层上的电场强度明显低于P-A-P-0上的电场强度。WANG等^[27]研究发现,在高极化层上下表面形成高绝缘层有助于提升整体复合薄膜的击穿强度。对图7c、d中绿色直线量化(图7e)后发现,由于PMMA填充了ANF层表面的缺陷,降低了其表面粗糙度,因此,P-A-P-10凹处下方的电场强度降低至286 MV/m,较P-A-P-0下降了26.9%。这也进一步表明,将高绝缘PMMA负载在ANF层上表面,能够有效提升P-A-P复合薄膜的击穿强度。

图8为P-A-P-10和文献报道的几种复合薄膜介电击穿强度的对比图。

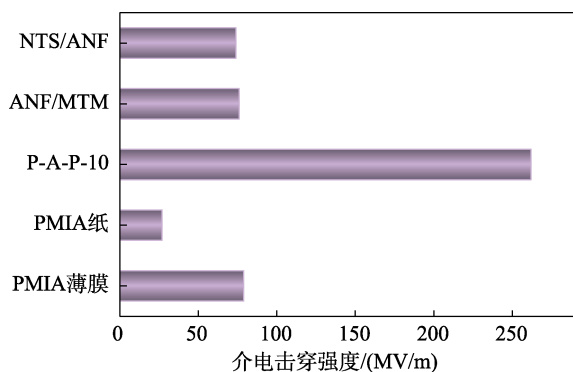


图8 几种材料介电击穿强度对比

Fig. 8 Comparison of dielectric breakdown strength of several materials

从图8可以看出,P-A-P-10的介电击穿强度远

优于云母片/芳纶纳米纤维(NTS/ANF)复合薄膜^[28]、芳纶纳米纤维/蒙脱土(ANF/MTM)复合薄膜^[29]、聚间苯二甲酰间苯二胺(PMIA)纸^[30]和PMIA薄膜^[31]。表明基于ANF薄膜和PMMA,采用真空浸渍工艺能够制备具有更高击穿强度的聚合物薄膜。

3 结论

本文采用真空浸渍法,基于ANF和PMMA构建了具有“三明治”结构的P-A-P复合薄膜,研究了P-A-P复合薄膜的形貌、介电性能和宽温域内的介电击穿强度,主要结论如下:

(1) P-A-P复合薄膜具有明显的三层结构,并且随着浸渍溶液中PMMA质量分数的增加,上下PMMA层的厚度逐渐增大,有效降低了单层P-A-P-0的表面粗糙度。

(2) PMMA层的形成有效降低了P-A-P复合薄膜的界面极化强度,同时PMMA较低的介电常数降低了P-A-P复合薄膜的介电常数和介电损耗。

(3) P-A-P复合薄膜在宽温域内具有较高的介电击穿强度,在25和120℃下,P-A-P-10的介电击穿强度分别为262.4和232.8 MV/m,比P-A-P-0分别提升了87.8%和134.0%。

本文为构筑新型高介电击穿强度的材料提供了新思路。

参考文献:

- [1] WU X, CHEN X, ZHANG Q M, *et al.* Advanced dielectric polymers for energy storage[J]. *Energy Storage Materials*, 2022, 44: 29-47.
- [2] TAN D Q. The search for enhanced dielectric strength of polymer-based dielectrics: A focused review on polymer nanocomposites[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2020, 137(33): 49379.
- [3] HUANG S K, LIU K, ZHANG W, *et al.* All-organic polymer dielectric materials for advanced dielectric capacitors: Theory, property, modified design and future prospects[J]. *Polymer Reviews*, 2023, 63: 515-573.
- [4] LI H, REN L L, ZHOU Y, *et al.* Recent progress in polymer dielectrics containing boron nitride nanosheets for high energy density capacitors[J]. *High Voltage*, 2020, 5(4): 365-376.
- [5] ZHA J W, ZHENG M S, FAN B H, *et al.* Polymer-based dielectrics with high permittivity for electric energy storage: A review[J]. *Nano Energy*, 2021, 89: 106438.
- [6] ZHANG B, CHEN X, PAN Z B, *et al.* Superior high-temperature energy density in molecular semiconductor/polymer all-organic composites[J]. *Advanced Functional Materials*, 2023, 33(5): 2210050.
- [7] ZHENG F H, ZHANG Y W, XIAO C, *et al.* Effect of applied mechanical stress on space charge breakdown in electron beam irradiated polymethyl methacrylate[J]. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, 2008, 15(4): 965-973.
- [8] DUAN G Y, CAO Y T, QUAN J Y, *et al.* Bioinspired construction of BN@polydopamine@Al₂O₃ fillers for preparation of a polyimide dielectric composite with enhanced thermal conductivity and breakdown strength[J]. *Journal of Materials Science*, 2020, 55: 8170-8184.
- [9] LI Y P, YIN J H, FENG Y, *et al.* Metal-organic framework/polyimide

- composite with enhanced breakdown strength for flexible capacitor[J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 429: 132228.
- [10] WANG Y F, CHEN J, LI Y, *et al.* Multilayered hierarchical polymer composites for high energy density capacitors[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2019, 7(7): 2965-2980.
- [11] LI L, YUAN X, ZHAI H X, *et al.* Flexible and ultrathin graphene/aramid nanofiber carbonizing films with nacre-like structures for heat-conducting electromagnetic wave shielding/absorption[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2023, 15(12): 15872-15883.
- [12] LI W W, YANG B, PANG R X, *et al.* Sandwiched aramid nanofiber/Al₂O₃-coated polyolefin separators for advanced lithium-sulfur batteries[J]. Composites Communications, 2023, 38: 101489.
- [13] SANKHLA S, NATH A, NEOGI S. Preparation of aramid-cellulose nanofiber films with improved mechanical and dielectric properties utilizing environmentally friendly hydrothermal treatment for electrical insulation[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2023, 11(23): 8420-8430.
- [14] DUAN G Y (段广宇), HU F Y (胡凤英), ZHENG Y L (郑雨露), *et al.* Preparation of all-organic sandwich-structured PI-ANFm-PI films and their dielectric properties[J]. Acta Materiae Compositae Sinica (复合材料学报), 2024, 42(3): 1468-1478.
- [15] LI L, CHENG J S, CHENG Y Y, *et al.* Significantly enhancing the dielectric constant and breakdown strength of linear dielectric polymers by utilizing ultralow loadings of nanofillers[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2021, 9(40): 23028-23036.
- [16] CHU B J, ZHOU Y. Energy storage properties of PVDF terpolymer/PMMA blends[J]. High Voltage, 2016, 1(4): 171-174.
- [17] MANZETTI S, LU T. The geometry and electronic structure of aristolochic acid: Possible implications for a frozen resonance[J]. Journal of Physical Organic Chemistry, 2013, 26(6): 473-483.
- [18] LU T, MANZETTI S. Wavefunction and reactivity study of benzo[a]pyrene diol epoxide and its enantiomeric forms[J]. Structural Chemistry, 2014, 25: 1521-1533.
- [19] ZHANG J, LU T. Efficient evaluation of electrostatic potential with computerized optimized code[J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2021, 23(36): 20323-20328.
- [20] WU K, WANG J M, LIU D Y, *et al.* Highly thermoconductive, thermostable, and super-flexible film by engineering 1D rigid rod-like aramid nanofiber/2D boron nitride nanosheets[J]. Advanced Materials, 2020, 32(8): 1906939.
- [21] YANG B, ZHANG M, LU Z, *et al.* From PPTA broken paper: High-performance ANFs and their application in electrical insulating nanomaterials with enhanced properties[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2018, 6: 8954-8963.
- [22] RYTOLUOTO I, GITSAS A, PASANEN S, *et al.* Effect of film structure and morphology on the dielectric breakdown characteristics of cast and biaxially oriented polypropylene films[J]. European Polymer Journal, 2017, 95: 606-624.
- [23] LUO S, AUNSARI T Q, YU J, *et al.* Enhancement of dielectric breakdown strength and energy storage of all-polymer films by surface flattening[J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 412: 128476.
- [24] DUAN G Y, HU F Y, XIN Z Y, *et al.* High-temperature PMIA dielectric composites with enhanced thermal conductivity utilizing functionalized BaTiO₃ nanowires-carbon nanotubes fillers[J]. High Performance Polymers, 2022, 34(1): 54-65.
- [25] WANG T Y, LIU S M, LI X F, *et al.* Wide bandgap nanocoatings for polymer dielectric with outstanding electrical strength[J]. Advanced Materials Interfaces, 2022, 9(35): 2201824.
- [26] DUAN G Y (段广宇), HU F Y (胡凤英), ZHENG X (郑鑫), *et al.* Preparation and energy storage performances of novel cross-linked polyetherimide dielectrics[J]. Fine Chemicals (精细化工), 2023, 40(4): 845-851.
- [27] WANG C, HE G H, CHEN S, *et al.* Enhanced performance of all-organic sandwich structured dielectrics with linear dielectric and ferroelectric polymers[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2021, 9(13): 8674-8684.
- [28] ZENG F Z, CHEN X H, XIAO G X, *et al.* A bioinspired ultratough multifunctional mica-based nanopaper with 3D aramid nanofiber framework as an electrical insulating material[J]. ACS Nano, 2019, 14(1): 611-619.
- [29] SI L M, LU Z Q, YAO C, *et al.* Nacre-like nanocomposite film with excellent dielectric insulation properties and mechanical strength based on montmorillonite nanosheet and aramid nanofiber[J]. Journal of Materials Science, 2020, 55: 5948-5960.
- [30] GU S Q, XIE P, HU Z M, *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.
- [31] DUAN G Y, WANG Y, YU J R, *et al.* Novel poly(*m*-phenyleneisophthalamide) dielectric composites with enhanced thermal conductivity and breakdown strength utilizing functionalized boron nitride nanosheets[J]. Macromolecular Materials and Engineering, 2019, 304(11): 1900310.

(上接第 1457 页)

- [49] QIAN B F, ZHANG J N, WU M Y, *et al.* Synthesis, characterization and performance evaluation of "crab" bio-based poly(vinyl chloride) plasticizer based on sustainable lactic acid[J]. Polymer, 2023, 283: 126246.
- [50] GAZQUEZ-NAVARRO J J, IVORRA-MARTINEZ J, SANCHEZ-NACHER L, *et al.* New tartrate and α -tocopherol based environmentally friendly plasticizers for improvement of the ductility of polylactic acid[J]. Polymer, 2024, 308: 127361.
- [51] ZHU H C, YANG J J, WU M Y, *et al.* Biobased plasticizers from tartaric acid: Synthesis and effect of alkyl chain length on the properties of poly(vinyl chloride)[J]. ACS Omega, 2021, 6(20): 13161-13169.
- [52] DONG X, LONG M F, CAI Y C, *et al.* Novel biologically derived tartaric acid plasticizer: Synthesis and application[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2023, 140(47): 54707.
- [53] SASKA J, DUTTA S, KINDLER A, *et al.* Efficient and scalable production of isoidide from isosorbide[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2021, 9(34): 11565-11570.
- [54] JANG H, PARK S I. An investigation of novel biodegradable flexible copolyester derived from bio-based isosorbide: Synthesis and characterization of poly(butylene-co-isosorbide sebacate)[J]. Materials Today Sustainability, 2024, 26: 100765.
- [55] HAN Y, ZHANG C L, YANG Y, *et al.* Epoxidized isosorbide-based esters with long alkyl chains as efficient and enhanced thermal stability and migration resistance PVC plasticizers[J]. Polymer Testing, 2023, 123: 108048.
- [56] ZHOU S Z, ZHANG M M, ZHU L Y, *et al.* Hydrolysis of lignocellulose to succinic acid: A review of treatment methods and succinic acid applications[J]. Biotechnology for Biofuels and Bioproducts, 2023, 16(1): 1.
- [57] GONZALES T A, CARVALHO S M A D, DUARTE E R, *et al.* Optimization of anaerobic fermentation of actinobacillus succinogenes for increase the succinic acid production[J]. Biocatalysis and Agricultural Biotechnology, 2020, 27: 101718.
- [58] LEDNIEWSKA K, NOSAL-KOVALENKO H, JANIK W, *et al.* Effective, environmentally friendly PVC plasticizers based on succinic acid[J]. Polymers, 2022, 14(7): 1295.