

本征型耐高温聚酰亚胺储能电介质研究进展

查俊伟^{1,2}, 田娅娅¹, 刘雪洁¹, 董晓迪¹, 郑明胜¹

(1. 北京科技大学化学与生物工程学院, 北京 100083;

2. 北京科技大学北京材料基因工程高精尖创新中心, 北京 100083)

摘 要: 随着电子电气装备的小型化、高功率化、集成化的发展, 电介质电容器的需求也朝着功能化、多样化发展, 从而对电容器用储能电介质材料也提出了更高的要求以适应更加日益复杂的工作环境。聚酰亚胺作为具有耐高温、耐化学腐蚀、热稳定性等优异特性的工程塑料, 被认为是作为耐高温储能电介质薄膜的候选材料, 但由于其介电常数较低, 大大影响了其作为高温储能电介质的应用, 而依据分子结构与性能关系, 通过调整其空间结构及构型可同时实现介电性能与耐热性的平衡, 因此如何从本征上提升聚酰亚胺的介电与储能特性成为本领域急需解决的关键问题之一。基于聚酰亚胺储能特性提升的机理, 从分子结构设计角度包括聚合物分子结构、新型单体的合成、聚合物-金属络合、共聚改性等方面等分析了提升本征型耐高温聚酰亚胺电介质储能特性的策略。最后, 对当前高温储能聚酰亚胺电介质材料的研究进行总结并对未来发展方向进行展望, 以期实现下一代电容器用具有优异储能特性的聚合物薄膜的研发。

关键词: 本征型; 聚酰亚胺; 储能; 极化; 结构设计

Research Progress of Intrinsic High Temperature Resistant Polyimide for Energy Storage Dielectrics

ZHA Junwei^{1,2}, TIAN Yaya¹, LIU Xuejie¹, DONG Xiaodi¹, ZHENG Mingsheng¹

(1. School of Chemistry and Biological Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China;

2. Beijing Advanced Innovation Center for Materials Genome Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

Abstract: With the development of miniaturization, high power and integration of electronic and electrical equipment, the functional and diversified demands for dielectric capacitors need to be increasingly met. Therefore, higher requirements are posed to energy storage dielectric materials for capacitors to adapt to more increasingly complex working environment. As an engineering plastic with excellent characteristics such as high temperature resistance, chemical corrosion resistance, and high thermal stability, polyimide is considered as a candidate material for high temperature resistant energy storage dielectric films. However, due to its relatively low dielectric permittivity, it has greatly affected its application as a high-temperature energy storage dielectric. According to the relationship between molecular structure and performance, the compromise of dielectric performance and heat resistance can be achieved by adjusting the space structure and configuration. Therefore, how to improve the dielectric and energy storage properties of polyimide intrinsically has become one of the key issues in the field that needs to be solved urgently. Based on the mechanism of improving the energy storage characteristics of polyimide, we analyzed the strategies for improving the energy storage characteristics of intrinsic high-temperature-resistant polyimide dielectric materials from the perspective of molecular structural design, including polymer molecular structure, synthesis of new monomers, polymer-metal complexation, and copolymerization modification. Finally, the current high-temperature energy storage polyimide dielectric research is summarized and the future development direction is expected, in order to realize the research and development of polymer films with excellent energy storage characteristics for next-generation capacitors.

Key words: intrinsic type; polyimide; energy storage; polarization; structure design

0 引言

随着世界能源格局的深刻变化,能源问题成为当前各国讨论的热门话题。信息、电子电力以及化工行业的快速发展,特别是智能电网、航空航天、混合动力汽车以及军事高端武器的发展,极大地刺激了储能应用的需求,具有高放电速率和储能密度的高温薄膜电容器逐渐应用到各个领域(见图1),成为各种电子电力设备中重要的储能元件^[1-4]。为了得到高性能的大容量储能电容器,近年来研究与开发主要集中在高储能密度电介质材料上。相比于具有高介电常数但击穿强度较低的陶瓷电介质,聚合物电介质具有较高的击穿强度、较低的介电损耗以及容易加工等性能,成为薄膜电容器电介质材料理想的选择^[5-7]。但聚合物材料的能量密度低、导热系数差等导致薄膜电容器无法快速消除功率密度损耗,从而难以实现高效的热管理,严重限制了其在大功率电子电力器件中的应用,因此,开发具有高介电常数、低介电损耗和高击穿强度的耐高温聚合物电介质材料成为当前需要解决的首要问题^[8-11]。

目前市售的聚合物电介质,如双轴取向聚丙烯(biaxially oriented polypropylene, BOPP)、聚碳酸酯(polycarbonate, PC)、聚对苯二甲酸乙二醇酯(polyethylene terephthalate, PET)、聚偏二氟乙烯(polyvinylidene fluoride, PVDF)和聚醚醚酮(polyether ether ketone, PEEK)等^[12-16]都只能在100℃左右的工作温度下进行操作,难以满足高温条件下的应用。聚酰亚胺(polyimide, PI)是分子链中含有酰亚胺环的一类高性能聚合物材料,具有优异的机械性能、合理的介电损耗以及高击穿强度;苯环与酰亚胺环之间的相互作用使得其玻璃化转变温度高达500℃,具有良好的热稳定性^[2,17-19],被认为是一类重要的可应用于高温储能的电介质材料。但作为储能电介质材料的聚酰亚胺需要具备较高的介电常数、低介电损耗以及优异的耐热性;常规PI由于相对介电常数较低(为3.2~3.4),通常难以满足高温电容储能应用^[20]。近些年来关于PI改性的工作不断涌现,科研人员通常采用在聚合物中加入具有高介电常数的无机填料或对填料进行表面改性的方法来制备具有高储能密度的复合电介质材料,但高体积分数陶瓷颗粒的引入以及相容性较差等问题使得材料内部产生载流子陷阱从而增大能量损耗、降低击穿强度和使用寿命^[21-23]。而设计本征上具有优

异电能存储特性的聚合物电介质材料是提高电容器性能的最有效操作方法之一。图2给出了不同聚合物的化学空间结构,根据结构与性能关系来调整空间结构及构型,可以调控聚酰亚胺的性能以满足特定的设计要求,但性能的各个方面往往表现出权衡关系^[24-26]。例如,将高极性氰基附着在聚酰亚胺主链上导致介电常数明显提升,在190℃和1kHz下相对介电常数从2.9提高到4.9,但介电损耗由于偶极极化的难度增加同样也有所增加^[27];Ma等人采用不同的芳香族二酐和脂肪族二胺反应合成聚酰亚胺,发现分子结构中含羰基、醚键等极性基团时,相对介电常数可达到7.8,最大能量密度为15 J/cm³,但耐热性有所降低,玻璃化转变温度在53~174℃之间^[28]。因此,需要采用更优化的聚酰亚胺结构链修饰,以平衡性能的各个方面。

本文首先对影响聚酰亚胺储能特性提升的极化机制进行详细介绍,然后从不同结构方面包括聚合物本身分子结构、新型单体合成、聚合物-金属



图1 薄膜电容器的应用

Fig.1 Application of film capacitors

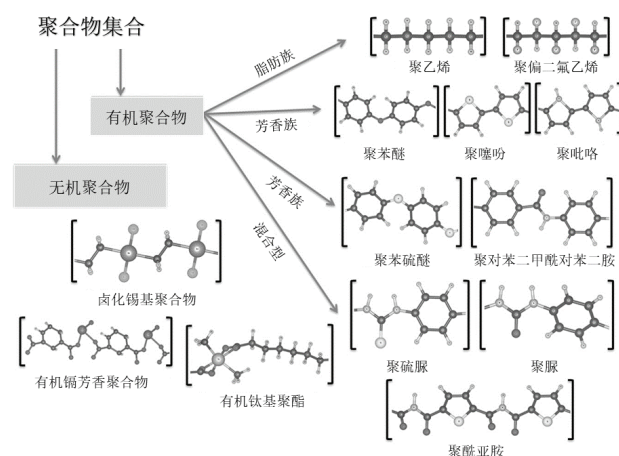


图2 不同聚合物的化学空间结构^[26]

Fig.2 Vast chemical space spanned by a variety of polymer building blocks^[26]

络合及共聚结构改性等 4 个方面详细论述了制备本征型聚酰亚胺材料的设计机理和制备工艺, 最后对今后本征型储能聚酰亚胺的研究方向进行总结和展望, 以期实现具有优异储能特性的聚合物薄膜电容器。

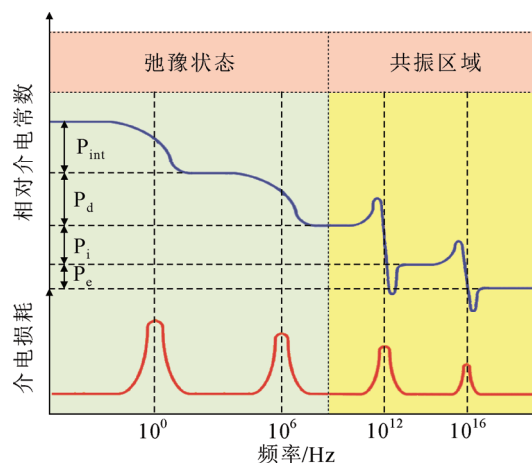
1 影响聚酰亚胺储能特性提升的机理

材料的介电特性主要归因于其内部偶极子的极化。材料中的极化电荷在静电场中产生小广义位移或有限的大规模位移, 并在材料表面生成束缚电荷形成感应偶极矩^[29]。电介质极化主要包括电子极化、离子极化、原子极化、偶极极化(取向极化)和界面极化等 5 种极化机制^[30-31]。通过增加材料的极化类型, 从而增加偶极矩和偶极密度, 可以有效提高介电常数^[32]。但更多的极化过程难以避免地涉及了更多的能量损耗, 除了电介质内部偶极子发生极化时克服分子间作用力做功产生的极化损耗, 电介质内部传导电流所产生的漏导损耗^[3]均会导致电介质材料在高温和高电场下工作时的能量密度和充放电效率显著降低。

根据不同的改性方法, 聚酰亚胺可分为本征和复合聚酰亚胺材料。本征聚酰亚胺的介电常数主要是基于电子、离子、原子和偶极极化^[33]; 与其他极化机制相比, 原子极化通过具有明确键长和键角的共价键连接, 对介电常数和电荷存储的影响较小, 难以进一步增强^[34]。图 3 显示了其他几种极化机制与频率之间的关系。聚酰亚胺复合材料的介电常数主要基于各种偶极极化和界面极化, 界面极化主要发生在共混、填充 PI 材料相界面以及聚合物内部杂质缺陷、晶区或非晶区界面, 界面极化导致高介电损耗, 并且具有较长的放电时间, 可能会引起各种问题^[35-37]。因此我们下面主要讨论除原子极化外, 本征聚合物中其他类型极化, 包括电子极化、离子极化、偶极极化对于聚酰亚胺介电性能提升的影响。

1.1 电子、离子极化增强机制

由于带隙在确定聚合物电介质的电导率和固有击穿强度方面具有主导作用, 所以探究带隙因素对于介电性能的影响也显得尤为重要^[38]。Sharma 等人通过使用密度泛函理论(density functional theory, DFT)得到 267 种聚合物的相对介电常数与带隙之间的关系^[39], 总结得到如下规律: 电子极化的相对介电常数与带隙呈近似理想的负相关关系, 这在理论上增加电子介电常数提供了极限; 离子相对



注: P_e 、 P_i 、 P_d 和 P_{int} 分别指电子、离子、偶极和界面极化状态

图 3 不同类型的极化及其频率依赖性^[30]

Fig. 3 Different types of polarizations and their frequency dependences^[30]

介电常数与带隙不相关, 因此可以通过增加离子介电常数而不损伤带隙; 根据总相对介电常数随带隙的变化, 从高相对介电常数和中等带隙区域筛选得到含极性基团—NH—、—CO—和—O—或芳环结构(—C₆H₄—、—C₆H₂S—)的聚合物, 其中—NH—、—CO—和—O—倾向于增强介电常数的离子部分, 而芳族基团则促进介电常数的电子部分^[40]。由于电子极化在光学和红外频率范围内的频率处显示共振, 且相关的介电损耗机制发生在红外频率以上, 在功率和射频范围内没有介电损耗, 使得电子极化成为分子结构内兼具—NH—、—CO—以及芳族基团聚酰亚胺材料的理想选择^[32-33,41]。

科研工作者们通常在聚合物主链中引入极性基团、共轭组分或富电子基团通过增加电子数密度来改善聚酰亚胺的介电常数^[42]: 1) 引入高极性的基团结构增加介电常数。将极性基团作为永久偶极子引入 PI 分子结构, 如通过调节引入—C=N—的偶极基团和富电子联嘧啶单元的化学结构来提高聚酰亚胺的介电常数, 即每个联嘧啶单元在共轭体系中的 2 个孤电子对在外电场下的高电子迁移率会增加电子极化, 而氮原子的强极性会增加偶极极化导致高介电常数, 从而增加电能存储^[31]。2) 引入共轭组分或富电基团也会导致相关的极化。常规的 PI 聚合物主链主要由芳族基团组成, 形成的共轭平面链段由于 π — π 堆叠, 导致带隙减小, 带隙的降低损害部分高场性能, 对材料的热稳定性和放电能量密度均有不良影响^[38], 而研究表明除高结晶度和交

联结构可以有效提高电介质材料的热稳定性外, 包含氢键、共轭 π 键(如酰亚胺环等)都具有较强的分子内或分子间作用力, 从而在高温下可以保持材料的热稳定性^[43-45]。因此要密切注意可能参与共轭的元素, 通过使电子在共轭 π 轨道上离域可以增强电子极化, 可同时实现聚酰亚胺的耐热性与介电性能^[33]。例如与 sp^2 杂化碳共轭的部分双键的元素可能会在更高的温度下自由旋转, 从而导致温度相关的极化。

离子极化通常涉及聚合物中离子物质的传输过程, 传输过程中难以避免会导致较高的介电损耗^[32,46]。增加聚合物的极性同样可以增强离子极化, 红外频率中的极性振动模式会产生较大的感应偶极子, 从而导致相当高的介电常数。这里指明高聚物的有效偶极矩与所带基团的偶极矩不完全一致, 结构对称性会导致偶极矩部分或全部抵消^[47]。相比于无机材料, 聚合物可提供改善的加工条件和较低的密度, 但介电常数较低, 主要是由于离子组分对总介电常数的贡献不足, 可以通过在骨架中或侧基部分引入永久偶极子来增强离子组分^[48]。另外催化剂的合成过程难以避免引入小分子, 而这可能是电子/离子传导损失的来源。当聚合物的玻璃化转变温度较高时, 分子链段在低温下被冻结, 只有很小的单位可以旋转, 可以有效防止来自偶极子取向大的内部摩擦并且实现较低的介电损耗^[49]。

1.2 偶极极化增强机制

从上述可知, 电子极化和离子极化的总介电常数与带隙呈反比函数关系, 在不降低带隙的情况下进一步提升电子和离子极化总介电常数存在一定困难; 因此偶极极化成为探索高介电低损耗聚酰亚胺电介质材料的有效策略^[32-33]。包含永久偶极子的极性聚合物, 其中永久偶极子通过旋转对外部电场做出响应, 从而导致聚合物中的偶极极化^[34]。近年来, 研究者们通过将聚合物的结构可调性和各种功能化设计结合, 进一步用于制备能量存储系统中的新型耐高温聚酰亚胺储能材料。

极性基团除了本身分子内部存在的孤电子对在外电场作用下发生迁移, 导致较高的电子迁移率从而增强电子极化外; 同时还存在极性基团的旋转取向以增加偶极极化, 从而显著提高介电常数, 提升介电性能。已知通过将极性基团引入 PI 聚合物主链可以增加永久偶极密度, 但主链中偶极基团的旋转相当有限; 含极性基团的分子侧链由于柔性结

构活性较大, 更有利于偶极子重新定向, 实现更高的偶极子密度以及更多“有效”偶极子^[50]。若是为极性基团提供足够适宜的自由体积, 便可以显著提高介电性能, 如在不同构型选择中, 对-对构型连接为极性基团提供了可转动的空间, 增大了聚合物分子链的自由体积, 且在自由旋转中, 对-对构型具有更对称的结构和更低的势垒, 有助于偶极子在交变电场中的排列, 从而显著的提高介电常数^[51]。因此, 我们推测电介质材料内部可能存在多种极化机制, 这不仅适用于各类极性基团内, 但具体如何还需要我们进行不断的探索与研究, 通过深入了解多种复杂极化机制以及相互之间存在的作用有助于我们对于本征型聚酰亚胺电介质材料的进一步探索。

2 耐高温聚酰亚胺电介质储能特性提升的策略

PI 的改性研究已经成为国内外研究的热点^[52-53]。

由于单体种类以及空间结构的多样性, 可以通过选用不同的单体组合或不同的空间结构来调控聚酰亚胺分子结构的平衡, 进而调控其介电性能和其他性能以满足特定需求^[54-55]。

2.1 聚合物分子结构改性

2.1.1 含脂肪族结构聚酰亚胺

已有研究针对聚合物的分子结构与性能设计, 并根据上述设计原理来优化聚合物性能。Baldwin 等人将均苯四甲酸二酐(pyromellitic dianhydride, PMDA)与各种短链二胺反应合成一系列具有高酰亚胺密度的聚酰亚胺均聚物和共聚物^[56]。研究发现仅含脂肪族烷基链结构的聚酰亚胺溶解性不好, 并且无法获得玻璃化转变温度(t_g), 而含较长醚链结构的均聚型聚酰亚胺玻璃化转变温度为 75 °C; 同时含脂肪结构和长醚链结构的共聚型聚酰亚胺的 t_g 则进一步降低, 这主要是由于分子结构内柔性脂肪醚链段的增加使得二酐中苯环刚性结构降低, 耐热性能有所下降; 介电性能方面, 当 PMDA 与较短烷基链 1,3-丙二胺反应时其相对介电常数达到 5.61, 而与含较长醚链二胺反应时相对介电常数降低, 分子结构中突出的侧链甲基和较长的醚链重复单元结构导致自由体积增大、相对介电常数降低; 共聚聚酰亚胺同时含有较短脂肪结构和长链脂肪醚结构, 较短脂肪结构的引入对于提升分子链刚性、降低介电损耗具有有效作用。因此分子结构内兼具脂肪结构与相对较短脂肪醚结构的共聚聚酰亚胺保持了较

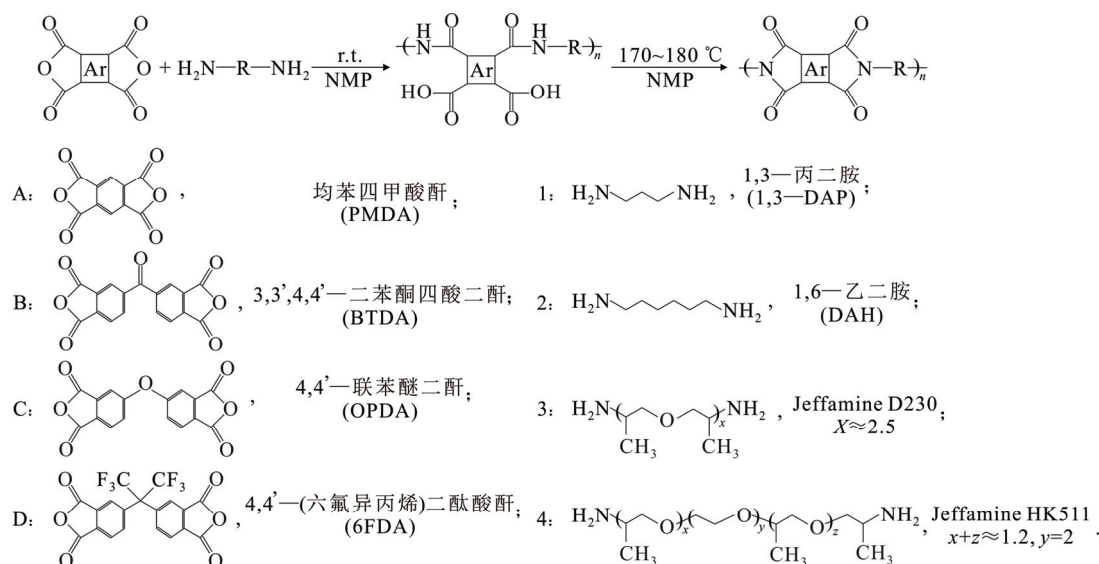
高的酰亚胺官能度, 具有最高的相对介电常数(6.55)和相对较低的介电损耗。将实验结果与通过 DFT 进行的理论介电计算结果进行比较, 证实了实验与理论结果的一致性。

Ma 等人以高通量密度泛函理论为指导, 将不同的芳香二酐与脂肪二胺或脂肪醚二胺反应得到不同结构聚酰亚胺^[28](见图 4)。所得到聚酰亚胺玻璃化转变温度较低(为 63~174 °C), 相对介电常数最高为 7.8, 介电损耗在室温、1 kHz 时均保持在 1%以下。当采用相同二酐时, 含有聚醚链段的 B3、B4 介电常数高于含有脂肪链的 B1 和 B2。聚醚链段的引入通过增强取向极化率, 进一步提升介电常数。尽管聚合物主链上的侧基可能具有较高的迁移率, 但它们会增加聚合物链的自由体积, 从而导致偶极矩密度下降, 这也就使得含有较多主链侧基的 B3 的介电常数低于较少主链侧基的 B4。与相同二胺反

应时, 将 B3 和 C3、A3 进行比较, 发现二酐中的二苯甲酮或二苯醚结构作为额外的偶极矩, 会导致更高的介电常数。与二苯甲酮结构中的羰基不同, 二苯醚中的醚键会破坏 2 个苯环之间的交叉共轭, 这意味着有限的离域和 π 电子的较低迁移率。因此, 二苯甲酮结构的极化率高于二苯醚的极化率, 这也就使得具有最长的交叉共轭体系和最长的聚醚链段的 B4 表现出最高的介电常数。

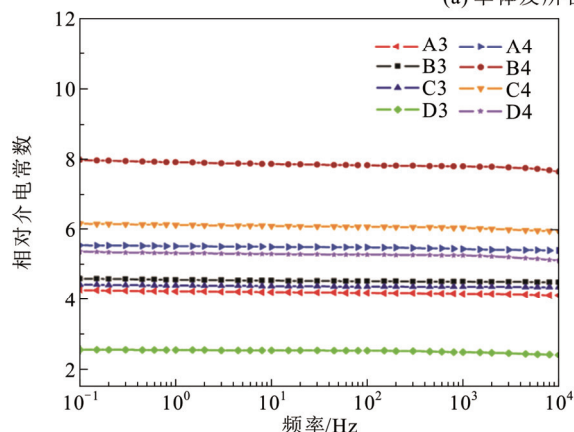
2.1.2 芳香族结构聚酰亚胺

脂肪结构的引入, 使得 PI 材料难以同时满足耐热性和高介电性能; 但芳香族聚酰亚胺通常具有良好的热稳定性和介电性能。通过研究分子结构与性质的相关性, Tong 等人将羰基二酐和不同的二胺制备得到一系列含芳族羰基的聚酰亚胺 CPI-s(s 取值为 1, 2, 3, ...) ^[49], 如图 5 所示。图 5 中 R_2 分别表示 5 种不同结构二胺单体, CPI-s 表示不同单体组合。

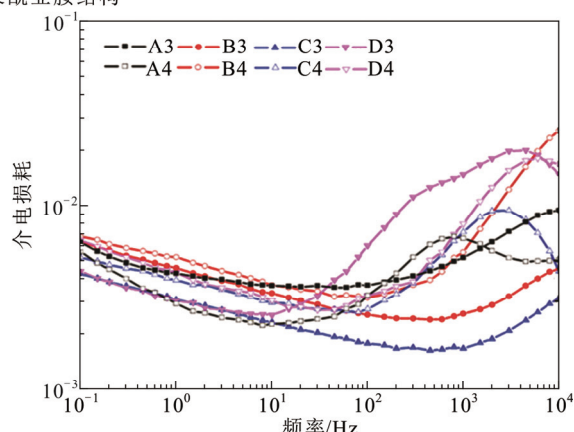


注: 图中A—D分别对应4种二酐单体, 1—4分别对应4种二胺单体, 二酐与二胺可进行不同单体组合

(a) 单体及所合成聚酰亚胺结构



(b) 相对介电常数与频率的关系



(c) 介电损耗与频率的关系

图 4 聚酰亚胺的结构及介电性能^[28]

Fig.4 Structure and dielectric properties of polyimide^[28]

如 CPI-1 为 BTDA/ODA, CPI-2 为 BTDA/144APB, CPI-3 为 BTDA/134APB, CPI-4 为 BTDA/MDA, CPI-5 为 BTDA/mDS。该系列含芳族羰基聚酰亚胺具有优异的耐热性(t_g 为 241~352 °C), 由于羰基部分以及不同二胺中的极性结构导致大量的偶极子, 从而导致相当高的相对介电常数为 3.99~5.23, 分子链中一定量的柔性结构有利于偶极子重新定向降低介电损耗, 所有 CPI- s 的相对介电损耗均低于 0.004, 击穿强度达到 425~552 MV/m, 从而实现了更高的储能密度。在二酐中具有羰基结构和在二胺中具有磺酰基的 CPI-5 在 500 MV/m 时的放电能量密度和充放效率分别达到 6.34 J/cm³ 和 92.3%, 与最高工作温度 ≤105 °C 的 BOPP 相比, 实现了更高的介电稳定性。

将高极性基团引入聚合物分子结构可以改善其介电常数, Tong 等人同时进行了将高偶极矩 (14.336 2×10⁻³⁰ C·m) 的强极性磺酰基基团和不同柔性链节引入聚酰亚胺链中的工作^[50], 如图 6 所示。图 6 中 R₁ 表示 2 种二酐单体, R₂ 分别表示 6 种不同结构二胺单体, 通过不同单体组合得到如 SPI-1 为 ODA-pDS, SPI-2 为 OPDA-mDS, SPI-3 为

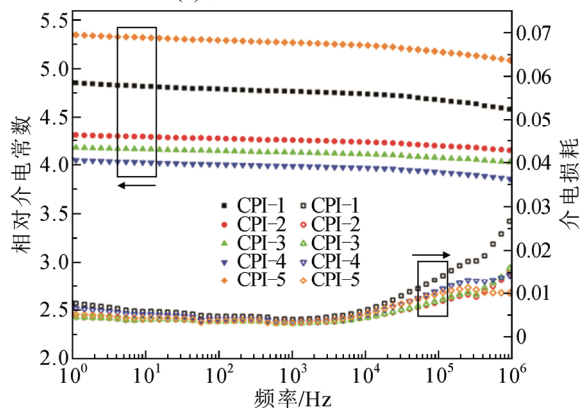
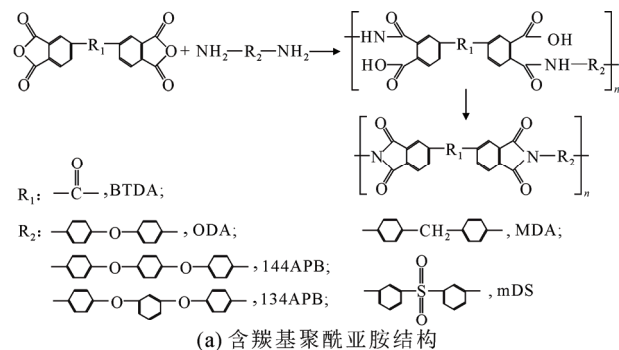


图 5 含羰基聚酰亚胺结构及介电性能^[49]

Fig.5 Structure and dielectric properties of carbon-
yl-containing polyimide^[49]

DSDA-ODA, SPI-4 为 DSDA-134APB, SPI-5 为 DSDA-144APB, SPI-6 为 DSDA-MDA, SPI-7 为 DSDA-mDS 等 7 种含磺酰基聚酰亚胺。发现具有不同柔性链节的含磺酰基聚酰亚胺 SPI- s 相对介电常数可达 4.50~5.98, 介电损耗低至 0.003, 同时具有出色的击穿强度(最高达到 500 MV/m)以及优异的耐高温性。在二胺对位键部分具有磺酰基的聚酰亚胺(SPI-1)在高达 150 °C 的温度下表现出稳定的介电性能, 并且放电能量密度和充放效率在 500 MV/m 时可高达 7.04 J/cm³ 和 91.3%, 优异的介电

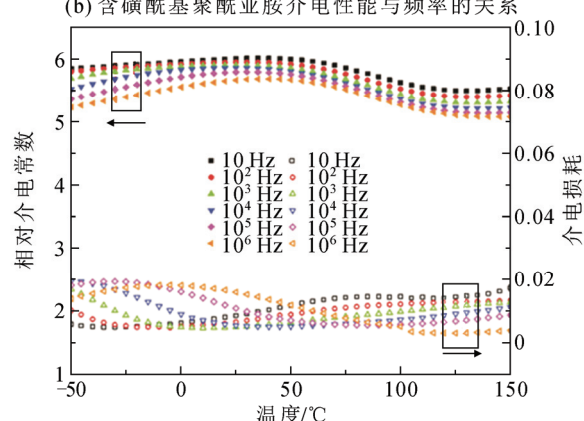
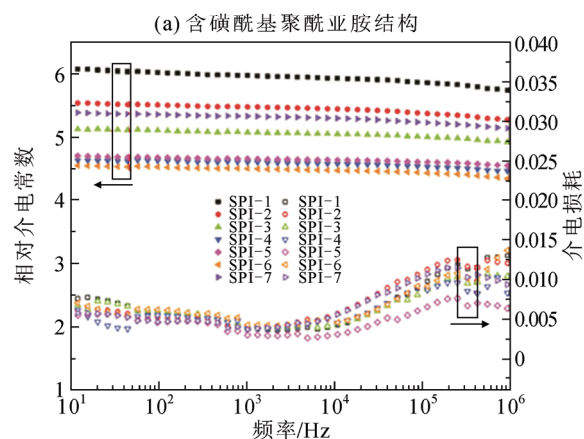
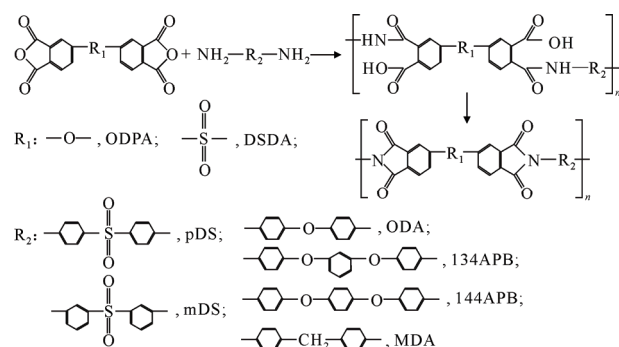


图 6 含磺酰基聚酰亚胺结构及介电性能^[50]

Fig.6 Structure and dielectric properties of polyimide
containing sulfonate group^[50]

特性主要归因于磺酰基的高极性和醚键的柔性链, 使其在满足耐热性的同时实现了高介电常数和低介电损耗, 证实了结构与性能的相关性, 也为我们对于结构与性能上的探索提供了指导方向。

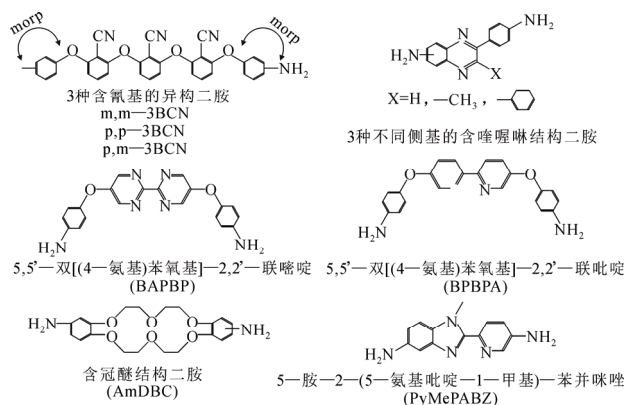
2.2 单体结构改性

仅依靠选择目前现有的二胺和二酐单体已不能满足耐高温储能聚酰亚胺的需求, 通过合成新型结构单体成为制备本征型聚酰亚胺储能电介质材料的首要选择。二酐和二胺都是合成聚酰亚胺的单体, 但二酐的制备过程往往较为复杂, 且产率较低; 而二胺的合成方法相对简便且产率较高^[57]。

目前已有研究通过引入高极性基团如氰基、喹啉、嘧啶、吡啶、冠醚、苯并咪唑等合成新型结构二胺单体, 见图 7。由于氰基的高极性($13.0026 \times 10^{-30} \text{ C} \cdot \text{m}$), 氰基基团也常被引入到聚酰亚胺用于介电性能的研究。如 Wang 等人采用三步法合成 3 种含有氰基的新型二胺^[58], 通过合成新型二胺得到的 PI 玻璃转变温度在 $216 \sim 341^\circ\text{C}$ 之间, 相对介电常数从 2.9 增加到 4.7, 实现了耐高温性能下的良好介电性能。Liu 等人基于喹啉结构的高键能, 合成了 3 种不同侧基的含喹啉结构的新型二胺单体^[59], 将其与 4 种不同二酐分别聚合, 所制备得到的一系列喹啉型 PI 薄膜表现出良好的热稳定性、机械性能和介电性能。由于喹啉结构本身具有的高键能以及氮原子的孤对电子效应, 喹啉杂环结构与苯环共振可有效改善 PI 耐热性, 玻璃化转变温度达到 $413 \sim 444^\circ\text{C}$ 。在室温下, 在 $0.1 \sim 100 \text{ kHz}$ 的频率范围内, 喹啉型 PI 薄膜的相对介电常数在 $3.3 \sim 4.0$, 介电损耗大多在 0.004。其中包含苯基侧基的 PI 表现出明显较低的相对介电常数和介电损耗, 表明侧基的大小在改变介电性能方面起着主要作用。在实验基础上, 通过分子动力学模拟进一步研究了 PI 自由体积对于介电性能的影响, 证实了自由体积的增加导致介电常数和介电损耗显著下降。

Peng 等人通过合成新的含有联嘧啶单元的二胺 5, 5'-双[(4-氨基)苯氧基]-2, 2'-联嘧啶(BAPBP)^[60], 将该二胺与二酐聚合得到的聚酰亚胺在 $100 \sim 10^5 \text{ Hz}$ 内相对介电常数最高为 7.12, 介电损耗 < 0.04 , 玻璃化转变温度达到 291°C , 优异的介电性能主要归因于氮原子的强极性和高电子迁移率, 聚酰亚胺中每个联嘧啶单元在共轭体系中均具有 4 个孤电子对, 孤电子对在外电场下的高电子迁移率增加电子极化, 而氮原子的强极性会增加偶

极子取向极化, 这两者都会增加介电常数, 从而提升介电性能。由于 BAPBP 单体的合成复杂且耗时, Peng 等人又制备了新的二胺单体 5, 5'-双[(4-氨基)苯氧基]-2, 2'-联吡啶(BBPBA)^[31], 通过使用该二胺与 4 种不同二酐聚合得到的聚酰亚胺具有优异的相对介电常数, 最高可达 7.2, 介电损耗 < 0.04 , 玻璃化转变温度为 $275 \sim 320^\circ\text{C}$ 。联吡啶单元在共轭体系中均具有 2 个孤电子对, 在外部电场下的高电子迁移率会增加电子极化, 而氮原子的强极性会增加偶极极化。酰亚胺环、苯环和嘧啶环之间的电子跳跃使得介电性能显著提高。Yang 等人通过合成含有冠醚基团的二胺单体(AmDBC)^[61], 成功将高极性冠醚基团引入到 PI 内。所制备的 PI 薄膜具有较高的玻璃化转变温度为 $341 \sim 343^\circ\text{C}$ 。由于冠醚聚酰亚胺内部包含多个 $\text{C}-\text{O}$ 键, 使得其分子内部电荷分布不均匀, 聚合物更容易极化, 因此在 $0.1 \sim 100 \text{ kHz}$ 范围内相对介电常数始终在 5.8 以上, 最高达到 6.4, 低介电损耗 < 0.03 , 在不牺牲热稳定性和机械性能等关键特性的情况下实现了高介电常数损耗和低介电损耗。由于 2-(2-吡啶基)苯并咪唑(PyBI)具有 1 个可以被适当的基团取代的 NH 单元, 以及 2 个可以螯合至金属中心的 N 原子的孤电子对, 为了将这种特殊的结构引入到聚酰亚胺中, Qian 等人设计合成了一种新型二胺 5-胺-2-(5-氨基吡啶-1-甲基)-苯并咪唑(PyMePABZ), 将其用于构建 Cu(II)交联的聚酰亚胺(Cu-PIs)^[62]。PI 中的金属配位网络不仅改善了它们的介电性能, 同时使它们的热和机械性能得以增强, 为高温下高性能聚合物的储能应用提供了有用的指导。



注: 图中 mor 或 p 对应间位或对位结构; 通过侧链位置旋转, 可得到 m,m-3BCN、p,p-3BCN、p,m-3BCN 3 种异构二胺

图 7 合成新型二胺单体结构

Fig.7 Synthesis of new diamine monomer structure

2.3 聚合物-金属络合改性

将金属络合到聚合物主链中, 利用金属-聚合物体系的长时间离域可同时实现高介电常数和低介电损耗。基于合成新型二胺单体的基础上, Peng 等人将所制备的含联吡啶聚酰胺酸与不同比例的 Yb 络合, 成功制备了不同 Yb 含量的新型聚酰亚胺络合物(PIYbCs)^[63], 见图 8。随着 Yb 含量的增加, PIYbCs 的相对介电常数显著增加, 最高达到 147, 介电损耗 <0.04 , 在 510 °C 时质量损失仅为 5%, 表现出出色的热稳定性。除了氮原子的强极性以及联吡啶单元的高电子迁移率对于介电性能的影响, PI 分子主链通过 Yb(III)和联吡啶单元之间的 $d-\pi$ 键结合形成大的共轭体系, 电子极化离域效应导致了更高的介电常数。Peng 等人将所制备的含联吡啶聚酰胺酸与不同比例的 Cu 络合, 制备了不同含量 Cu 的新型聚酰亚胺络合物(PICuCs)^[64]。PI 主链中的联吡啶单元与 Cu(II)络合的复杂分子结构体系使得其介电性能的显著提升, 显示出高达 133 的高相对介电常数, 介电损耗 <0.08 , 同时具有良好的热稳定性。联吡啶单元中氮原子的孤电子对与未占据 d 轨道的 Cu(II)之间形成 $d-\pi$ 键发生络合, PICuCs 的共轭体系中存在电荷转移态, 产生电子离域效应。包含永久性偶极子的 PICuCs 对外部电场产生响应, 由于在施加电场下增强的电子极化显示出较高的极化率, 使得该聚酰亚胺络合物介电性能显著提升。

2.4 共聚结构改性

共聚改性在优化聚合物结构和改善性能的同时利用现有单体原料, 避免了新型单体的制备, 从分子设计和合成工艺的角度, 为合成具有优良综合性能的 PI 开拓了新方法^[65]。

在研究聚合物介电性能方面, Qian 等人将设计合成新型的二胺 MePyPABZ 与 ODA、PMDA 进行共聚^[62], 将这种共聚酰胺酸加入到不同含量的铜(II)乙酰丙酮($\text{Cu}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$)中制备得到不同金属阳离子含量的 Cu(II)交联的聚酰亚胺。随着金属配合物的形成, Cu^{2+} 的引入可以提高极化率, 并且随着 Cu^{2+} 含量增加, Cu-PIs 均具有较高的相对介电常数 ϵ_r 为 4.5~5.3, 其中, Cu^{2+} 质量分数为 50%的 Cu-PI(记作 50%Cu-PI, 下同)介电常数比纯 PI 高出 43%, 玻璃化转变温度达到 414 °C。见图 9, 数据表明这些 PI 具有作为高温电容器的潜在应用。Ji 等人通过将 PMDA 与 ODA 聚合得到前驱体聚酰胺酸 PAA, 然后通过 200 °C 下的原位退火处理将 PAA 酰亚

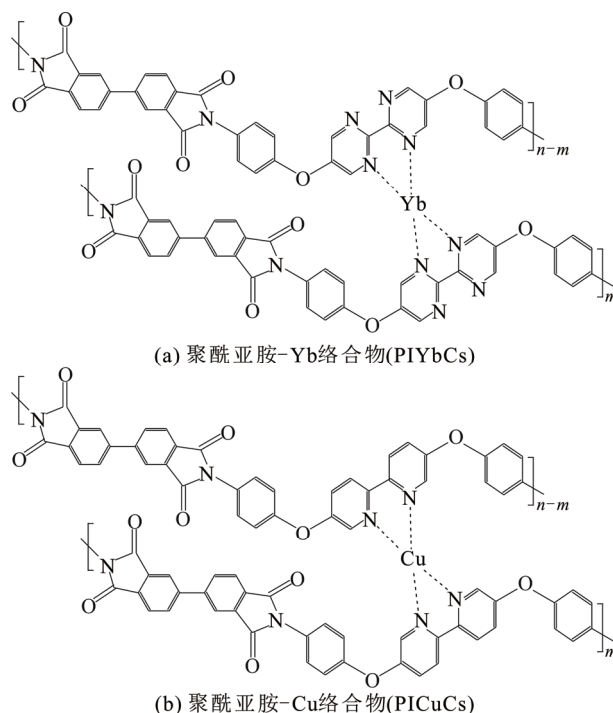
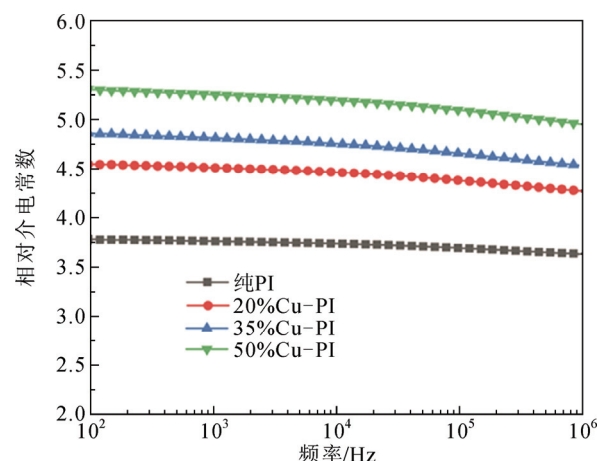
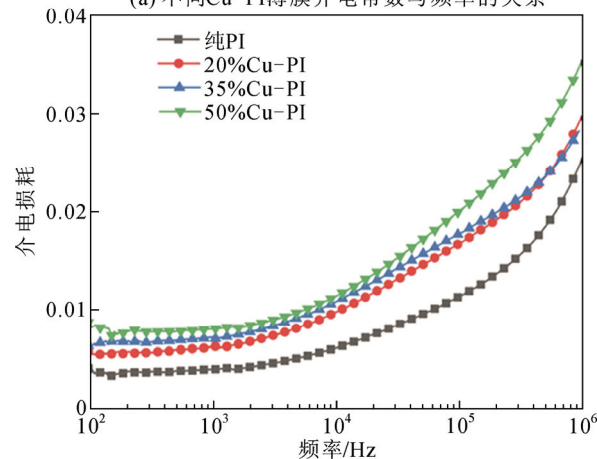


图 8 聚酰亚胺-金属络合物分子结构

Fig.8 Polyimide-metal complex molecular structure



(a) 不同Cu-PI薄膜介电常数与频率的关系



(b) 不同Cu-PI薄膜介电损耗与频率的关系

图 9 不同 Cu-PI 薄膜的介电性能^[62]

Fig.9 Dielectric properties of different Cu-PI films^[62]

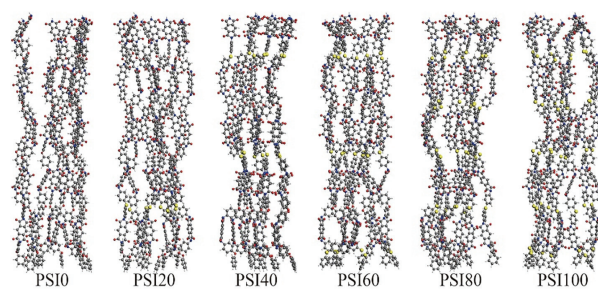
胺化成共聚物膜, 将其作为有机薄膜晶体管(organic thin film transistor, OTFT)的电介质层实现了全面且平衡的介电特性^[66]。依据结构与性能上的相关性, 通过增强苯环和脂环之间的相互作用来增加链堆积密度, 进而保证绝缘性能; 保留一定数量的极性基团($-\text{COOH}/-\text{CONH}$), 有利于分子堆积和电荷传输。这种合理设计的共聚物电介质赋予了高迁移率($5.6 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{S})$)、低工作电压(3 V)和出色的稳定性。

黄旭炜等人采用统计交替共聚法, 将 PMDA、ODA、SDA 制备了不同含量苯硫醚基团的聚酰亚胺薄膜^[67], 通过向聚酰亚胺分子的富电子二胺链节引入部分失电子能力不同的特征基团, 通过破坏大分子体系中分子间电荷转移络作用的平衡性, 影响其内部混合层堆砌结构的紧密性, 进而有效降低聚酰亚胺薄膜的频域介电损耗。研究发现引入苯硫醚基团后, 薄膜材料的介电损耗随苯硫醚含量的增加呈现先降低后升高的趋势, 在质量分数为 40% 时介电损耗达到最低值(1 kHz 时介电损耗为 0.000 9)。

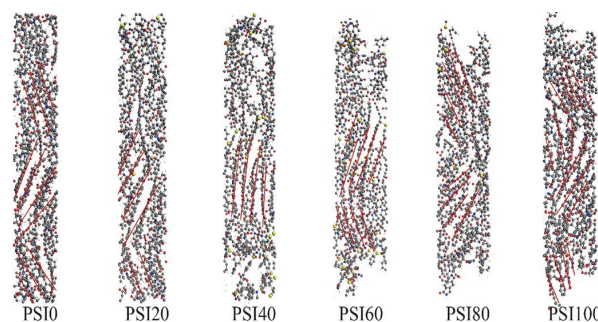
基于反应力场分子动力学(ReaxFF MD)模拟对聚合物材料的微观结构和性质进行了进一步的系统定量评估^[68]。ReaxFF MD 根据迭代计算每个原子中的电子分布, 可以有效模拟分子内化学键和分子间相互作用, 并在此基础上研究分子内部特征基团对模型偶极矩的影响。图 10 显示了该系列聚酰亚胺模型的初始与最终模型照片, 与初始模型相比, 由于分子内和分子间应力的影响, 聚酰亚胺分子的堆叠结构由初始状态中的无序分子转变为最终的有序排列。作为半结晶聚合物, 结晶度代表聚酰亚胺膜的分子堆叠和不平衡结构, 较高的结晶度意味着聚酰亚胺的微观结构更加有序。如最终状态中 PSI0 模型具有平衡的分子堆积, 有序的一致区域构成了半结晶聚酰亚胺中的结晶部分。随着硫醚含量的增加, 一致区域开始减少结晶度降低, 在 PSI40 模型中几乎找不到, 这与聚酰亚胺分子堆叠的松弛有关。松弛过程导致了损耗极化的分散, 此时 PI 的介电损耗最低; 此后, 随着苯硫醚含量的增加, 分子堆叠的紧密性增强, 介电损耗也随之增大。通过实验和仿真模拟对照, 进一步阐明了苯硫醚含量对介电损耗的影响机理。

3 总结与展望

近年来, 随着新兴产业及高科技领域的应用普及, 各种具有潜力的本征型耐高温储能电介质材料



(a) 聚酰亚胺初始模型照片



(b) 聚酰亚胺最终模型照片(划线为晶体区域)

图 10 模拟仿真聚酰亚胺模型照片^[68]

Fig.10 Photos of simulation polyimide model^[68]

不断涌现出来。仅针对 PI 材料, 尽管已经从单体、聚合物方面开发了多种结聚酰亚胺材料, 但是仍然有足够的空间依靠创新概念来开发具有优异耐热性能的本征型聚酰亚胺储能电介质材料。已有研究表明采用高通量密度泛函理论计算^[69]作为合理设计高介电常数的理论指导, 通过将实验和理论结果联系起来, 可以清楚地证明化学官能度和介电性能之间的关系。人们利用分子模拟技术对 PI 材料的结构性能研究将会更加深入, 分子计算模拟在设计和开发新型 PI 材料中将占有越来越重要的地位^[70]。

为了加快储能电介质电容器在实际应用中的实施, 今后研究和开发的重点在于:

1) 继续增强对聚酰亚胺极化机制的深入了解, 寻找最适用于探究高介电常数、低介电损耗本征型聚酰亚胺材料的策略: 电子极化和原子极化在光学和红外频率范围内的频率处显示共振, 相关的介电损耗机制发生在红外频率以上, 在功率和射频范围内没有介电损耗, 是电介质材料理想的选择; 通过将高极性基团引入聚合物分子链以增加永久偶极的偶极矩和偶极密度, 增加偶极极化也是保持聚酰亚胺电介质高介电低损耗的有效策略。

2) 尽管已经开发了许多利用高绝缘无机填料与聚合物基体之间相互作用的高温纳米复合材料,

但难以完全避免不同性能上的相互折衷。而依据结构与性能的相关性,通过合成新型结构单体或采用聚合物-金属空间络合、共聚等方法仍然可以制备同时具有高介电低损耗、良好耐热性能和机械性能的本征型储能聚酰亚胺电介质材料。

3) 通过将多种复杂极化机制和计算模拟技术(包括密度泛函理论、密度泛函微扰理论、动力学模拟等技术)结合,并依据相应实验合成方法和加工工艺,有望从本征结构上实现多功能化的耐高温储能聚酰亚胺材料的制备。

4) 改性 PI 材料对于提高电子电力器件功率密度、降低功率损耗等方面均有重要意义,能够满足航空航天、微电子、军事化工等诸多高新技术领域发展的要求,具有较高的科学研究价值和市场推广应用价值。相信未来通过合理设计、调节聚合物化学空间结构,并结合相应化学合成方法,能够为耐高温储能电介质材料的实际应用发展提供进一步支撑。

参考文献 References

- [1] 林福昌,徐智安,代新,等.高储能密度脉冲电容器的研究[J].高电压技术,2002,28(7):34-37.
LIN Fuchang, XU Zhian, DAI Xin, et al. Evolution of high energy density pulse capacitors[J]. High Voltage Engineering, 2002, 28(7): 34-37.
- [2] 成桑,李雨抒,梁家杰,等.介电高分子及其纳米复合材料的电容储能应用[J].高分子学报,2020,51(5):469-483.
CHENG Sang, LI Yushu, LIANG Jiajie, et al. Polymer dielectrics and their nanocomposites for capacitive energy storage applications[J]. Acta Polymerica Sinica, 2020, 51(5): 469-483.
- [3] PALNEEDI H, PEDDIGARI M, HWANG G T, et al. High-performance dielectric ceramic films for energy storage capacitors: progress and outlook[J]. Advanced Functional Materials, 2018, 28(42): 1803665.
- [4] BURLINGAME Q, WU S, LIN M R, et al. Conduction mechanisms and structure-property relationships in high energy density aromatic polythiourea dielectric films[J]. Advanced Energy Materials, 2013, 3(8): 1051-1055.
- [5] YAO Z, SONG Z, HAO H, et al. Homogeneous/inhomogeneous-structured dielectrics and their energy-storage performances[J]. Advanced Materials, 2017, 29(20): 1601727.
- [6] BAER E, ZHU L. 50th anniversary perspective: dielectric phenomena in polymers and multilayered dielectric films[J]. Macromolecules, 2017, 50(6): 2239-2256.
- [7] 蒋婉蓉,解云川,张志成.高储能聚合物基纳米复合电介质[J].高电压技术,2017,43(7):2234-2240.
JIANG Wanrong, XIE Yunchuan, ZHANG Zhicheng. Polymer-based nanocomposite dielectrics with high energy storage capacity[J]. High Voltage Engineering, 2017, 43(7): 2234-2240.
- [8] HO J S, GREENBAUM S G. Polymer capacitor dielectrics for high temperature applications[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2018, 10(35): 29189-29218.
- [9] RABUFFI M, PICCI G. Status quo and future prospects for metallized polypropylene energy storage capacitors[J]. IEEE Transactions on Plasma Science, 2002, 30(5): 1939-1942.
- [10] ZHANG N, HO J, RUNT J, et al. Light weight high temperature polymer film capacitors with dielectric loss lower than polypropylene[J]. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2015, 26(12): 9396-9401.
- [11] MANOHARAN M P, ZOU C, FURMAN E, et al. Flexible glass for high temperature energy storage capacitors[J]. Energy Technology, 2013, 1(5/6): 313-318.
- [12] LI Y Q, PAN Q Y, LI M, et al. Preparation and mechanical properties of novel polyimide/T-silica hybrid films[J]. Composites Science and Technology, 2007, 67(1): 54-60.
- [13] LIU T Q, ZHENG F, MA X, et al. High heat-resistant polyimide films containing quinoxaline moiety for flexible substrate applications[J]. Polymer, 2020, 209(17): 122963.
- [14] KONIECZNA M, MARKIEWICZ E, JURGA J. Dielectric properties of polyethylene terephthalate/polyphenylene sulfide/barium titanate nanocomposite for application in electronic industry[J]. Polymer Engineering & Science, 2010, 50(8): 1613-1619.
- [15] BARBER P, BALASUBRAMANIAN S, ANGUICHAMY Y, et al. Polymer composite and nanocomposite dielectric materials for pulse power energy storage[J]. Materials, 2019, 2(4): 1697-1733.
- [16] WU S, LI W, LIN M, et al. Aromatic polythiourea dielectrics with ultrahigh breakdown field strength, low dielectric loss, and high electric energy density[J]. Advanced Materials, 2015(12): 1734-1738.
- [17] 查俊伟,董晓迪,刘雪洁,等.多孔聚酰亚胺低介电材料研究现状[J].高电压技术,2020,46(9):3164-3176.
ZHA Junwei, DONG Xiaodi, LIU Xuejie, et al. Research status of porous polyimide-based low-dielectric materials[J]. High Voltage Engineering, 2020, 46(9): 3164-3176.
- [18] 刘晶,史铁钧,陆飞,等.聚脲-聚酰亚胺嵌段共聚物的制备及表征[J].高分子材料科学与工程,2020,36(4):1-6.
LIU Jing, SHI Tiejun, LU Fei, et al. Preparation and representation of polyurea-polyimide block copolymer[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2020, 36(4): 1-6.
- [19] 雷星峰,连如贺,薛书宇,等.基于动态亚胺键的热固性聚酰亚胺的构建及自修复特性研究[J].高分子通报,2019(10):86-92.
LEI Xingfeng, LIAN Ruhe, XUE Shuyu, et al. Thermosetting polyimide based on dynamic imine bonds: fabrication and healable properties[J]. Polymer Bulletin, 2019(10): 86-92.
- [20] WANG Z B, MITRA A, WANG H T, et al. Pure silica zeolite films as low-k dielectrics by spin-on of nanoparticle suspensions[J]. Advanced Materials, 2001, 13(19): 1463-1466.
- [21] HASHIM Z, LAU K Y, TAN C W, et al. Simulation of nanodielectrics: nanoparticle and interphase effects on electric field distributions[J]. IET Nanodielectrics, 2020, 3(1): 1-9.
- [22] THANGABALAN B, SARATH R, HARID N, et al. Analysis of space charge and charge trap characteristics of gamma irradiated silicone rubber nanocomposites[J]. IET Nanodielectrics, 2020, 3(2): 44-52.
- [23] 刘涛,董国静,李庆民,等.高频脉冲下电-热应力对聚酰亚胺绝缘寿命的耦合作用分析[J].高电压技术,2020,46(7):2504-2510.
LIU Tao, DONG Guojing, LI Qingmin, et al. Coupling effect of electrical and thermal stresses on insulation life of polyimide under high frequency impulses[J]. High Voltage Engineering, 2020, 46(7): 2504-2510.
- [24] SAVA I, DAMACEANU M D, CCNANTIN C P, et al. Structure-promoted high performance properties of triphenylmethane-contain-

- ing polyimides and copolyimides[J]. *European Polymer Journal*, 2018, 108: 554-569.
- [25] XIAO Y, LOW B T, HOSSEIN S S, et al. The strategies of molecular architecture and modification of polyimide-based membranes for CO₂ removal from natural gas-a review[J]. *Progress in Polymer Science*, 2009, 34(6): 561-580.
- [26] MANNODI-KANAKKITHODI A, TREICH G M, HUAN T D, et al. Rational co-design of polymer dielectrics for energy storage[J]. *Advanced Materials*, 2016, 28(30): 6277-6291.
- [27] WANG D H, KURISH B A, TREUFELD I, et al. High-temperature dielectric polyimide films for energy storage applications[J]. *Materials Research Society*, 2013, 1541(1): 7-12.
- [28] MA R, BALDWIN A F, WANG C C, et al. Rationally designed polyimides for high-energy density capacitor applications[J]. *ACS Applied Materials Interfaces*, 2014, 6(13): 10445-10451.
- [29] BURLINGAME Q, WU S, LIN M R, et al. Conduction mechanisms and structure-property relationships in high energy density aromatic polythiourea dielectric films[J]. *Advanced Energy Materials*, 2013, 3(8): 1051-1055.
- [30] PRATEE K, THAKUR V K, GUPTA R K. Recent progress on ferroelectric polymer-based nanocomposites for high energy density capacitors: synthesis, dielectric properties, and future aspects[J]. *Chemical Reviews*, 2016, 116(7): 4260-4317.
- [31] PENG X W, XU W H, CHEN L L, et al. Development of high dielectric polyimides containing bipyridine units for polymer film capacitor[J]. *Reactive & Functional Polymers*, 2016, 106: 93-98.
- [32] ZHU L. Exploring strategies for high dielectric constant and low loss polymer dielectrics[J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2014, 5(21): 3677-3687.
- [33] WEI J, ZHU L. Intrinsic polymer dielectrics for high energy density and low loss electric energy storage[J]. *Progress in Polymer Science*, 2020, 106: 101254-1-17.
- [34] ZHU L, WANG Q. Novel ferroelectric polymers for high energy density and low loss dielectrics[J]. *Macromolecules*, 2012, 45(7): 2937-2954.
- [35] TUNCER E, SERDYUK Y V, GUBANSKI S M. Dielectric mixtures: electrical properties and modeling[J]. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, 2002, 9(5): 809-828.
- [36] MACKEY M, SCHUELE D E, ZHU L, et al. Reduction of dielectric hysteresis in multilayered films via nanoconfinement[J]. *Macromolecules*, 2012(45): 1954-1962.
- [37] 查俊伟, 郑明胜, 党智敏. 铁电聚合物基纳米复合电介质储能材料研究进展[J]. *高电压技术*, 2017, 43(7): 2194-2203.
ZHA Junwei, ZHENG Mingsheng, DANG Zhimin. Research progress of ferroelectric polymer-based composites with high energy density[J]. *High Voltage Engineering*, 2017, 43(7): 2234-2240.
- [38] WU C, DESHMUKH A A, LI Z Z, et al. Flexible temperature-invariant polymer dielectrics with large bandgap[J]. *Advanced Material*, 2020, 32(21): 2000499.
- [39] SHARMA V, WANG C, LORENZINI R G, et al. Rational design of all organic polymer dielectrics[J]. *Nature Communications*, 2014, 5(1): 4845-4852.
- [40] WANG C C, PILANIA G, BOGGS S A, et al. Computational strategies for polymer dielectrics design[J]. *Polymer*, 2014, 55(4): 979-988.
- [41] BOTTCHE C J F, BORDEWIJK P. Polarization in the infrared and optical frequency range[J]. In *Dielectrics in Time-Dependent Fields*, 1978, 2(1): 285-313.
- [42] CHEN L L, DING Y C, YANG T, et al. Synthesis and properties of a high dielectric constant copolymer of a copper phthalocyanine oligomer grafted to amino-capped polyimide[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2017, 5(33): 8371-8375.
- [43] LIAW D J, WANG K L, HUANG Y C, et al. Advanced polyimide materials: syntheses, physical properties and applications[J]. *Progress in Polymer Science*, 2012, 37(7): 907-974.
- [44] LI Q, CHEN L, GADINSKI M R, et al. Flexible high-temperature dielectric materials from polymer nanocomposites[J]. *Nature*, 2015, 523(7562): 576-579.
- [45] TABATABAEI Y Z, MEHDIPOUR A S. Poly(ether-imide) and related sepiolite nanocomposites: investigation of physical, thermal, and mechanical properties[J]. *Polymers for Advanced Technologies*, 2015, 26(4): 308-314.
- [46] PATRICE S, YURY G. Materials for electrochemical capacitors[J]. *Nature Materials*, 2008, 7(11): 845.
- [47] THAKUR Y, LIN M, WU S, et al. Aromatic polyurea possessing high electrical energy density and low loss[J]. *Journal of Electronic Materials*, 2016, 45(10): 4721-4725.
- [48] BALDWIN A F, MA R, MANNODI-KANAKKITHODI A, et al. Poly(dimethyltin glutarate) as a prospective material for high dielectric applications[J]. *Advanced Materials*, 2015, 27(2): 346-351.
- [49] TONG H, AHMAD A, FU J, et al. Revealing the correlation between molecular structure and dielectric properties of carbonyl-containing polyimide dielectrics[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2019, 136(34): 47883-47893.
- [50] TONG H, FU J, AHMAD A, et al. Sulfonyl-containing polyimide dielectrics with advanced heat resistance and dielectric properties for high-temperature capacitor applications[J]. *Macromolecular Materials & Engineering*, 2019, 304: 1800709-1-6.
- [51] TREUFELD I, WANG D H, KURISH B A, et al. Enhancing electrical energy storage using polar polyimides with nitrile groups directly attached to the main chain[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, 48(2): 20683-20696.
- [52] 赵兴, 李玲. 聚酰亚胺侧链改性研究[J]. *绝缘材料*, 2007, 40(5): 22-25.
ZHAO Xing, LI Ling. Study on modification of polyimide with side chains[J]. *Insulating Materials*, 2007, 40(5): 22-25.
- [53] 李明, 李晓雷, 谢国庆, 等. 含茚满结构二胺及其聚酰亚胺的合成与性能[J]. *上海塑料*, 2019(3): 12-17.
LI Ming, LI Xiaolei, XIE Guoqing, et al. Syntheses and properties of diamine and polyimide with indane structure[J]. *Shanghai Plastics*, 2019(3): 12-17.
- [54] 陈晓瑶, 孙晶, 王元强, 等. 耐高温聚酰亚胺的芳香二胺单体的研究进展[J]. *上海化工*, 2019, 44(2): 35-42.
CHEN Xiaoyao, SUN Jing, WANG Yuanqiang, et al. Progress in the aromatic diamines for polyimides with high thermostability[J]. *Shanghai Chemical Industry*, 2019, 44(2): 35-42.
- [55] OSSOWSKA-CHRUSCIEL M D, RUDZKI A, CHRUSCIEL J. Dielectric properties of liquid crystals from the thioester series with a terminal polar group[J]. *Phase Transitions*, 2019, 92(2): 1057-1065.
- [56] BALDWIN A F, MA R, WANG C, et al. Structure-property relationship of polyimides based on pyromellitic dianhydride and short-chain aliphatic diamines for dielectric material applications[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2013, 130(2): 1276-1280.
- [57] MEHDIPOUR-ATAEI S, BABANZADEH S, ABOUZARI-LOTF E, et al. Soluble, thermally stable, flame retardant quinoline-based poly(ester amide)s[J]. *Soft Materials*, 2018, 16(4): 265-274.
- [58] WANG D H, KURISH B A, TREUFELD I, et al. Synthesis and characterization of high nitrile content polyimides as dielectric films for electrical energy storage[J]. *Journal of Polymer Science Part A: Poly-*

- mer Chemistry, 2014, 53(3): 422-436.
- [59] LIU T Q, ZHENG F, MA X, et al. High heat-resistant polyimide films containing quinoxaline moiety for flexible substrate applications[J]. Polymer, 2020, 209(17): 122963-122963.
- [60] PENG X W, WU Q, JIANG S H, et al. High dielectric constant polyimide derived from 5, 5'-bis[(4-amino) phenoxy]-2, 2'-bipyrimidine[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2015, 131(24): 40828-1-6.
- [61] YANG T, XU W H, PENG X W, et al. Crown ether-containing polyimides with high dielectric constant[J]. RSC Advances, 2017, 7(38): 23309-23312.
- [62] QIAN G, HU M, ZHANG S, et al. Synthesis of superheat-resistant polyimides with enhanced dielectric constant by introduction of Cu(II)-coordination[J]. Polymers, 2020, 12(2): 442-1-10.
- [63] PENG X W, WU Q, JIANG S H, et al. High performance polyimide-Yb complex with high dielectric constant and low dielectric loss[J]. Materials Letters, 2014, 133(15): 240-242.
- [64] PENG X W, XU W H, CHEN L L, et al. Polyimide complexes with high dielectric performance: toward polymer film capacitor application[J]. Journal of Materials Chemistry C, 2016(4): 6452-6456.
- [65] 赵华鹏, 肖慧岩. 聚酰亚胺的改性及应用研究[J]. 化学工程师, 2010, 24(6): 43-45, 63.
ZHAO Huapeng, XIAO Huiyan. Modification and application of polyimide[J]. Chemical Engineer, 2010, 24(6): 43-45, 63.
- [66] JI D, LI T, ZOU Y, et al. Copolymer dielectrics with balanced chain-packing density and surface polarity for high-performance flexible organic electronics[J]. Nature Communications, 2018, 9(1): 2339-1-9.
- [67] 黄旭炜, 舒想, 王健, 等. 含苯硫醚基团的低介损聚酰亚胺薄膜合成及其性能调控机制[J]. 中国电机工程学报, 2019, 39(15): 4623-4633.
HUANG Xuwei, SHU Xiang, WANG Jian, et al. Synthesis and performance modification mechanism of low dielectric loss polyimide films with phenyl thioether group[J]. Proceedings of the CSEE, 2019, 39(15): 4623-4633.
- [68] HUANG X W, WANG J, LI Q M, et al. Impact of the phenyl thioether contents on the high frequency dielectric loss characteristics of the modified polyimide films[J]. Surface and Coatings Technology, 2018, 360(25): 205-212.
- [69] 潘睿, 顾宜. 分子模拟方法在聚酰亚胺结构与性能关系研究中的应用[J]. 高分子材料科学与工程, 2005, 21(1): 15-19.
PAN Rui, GU Yi. Molecular simulation approach in the study of structure-property relationship of polyimides[J]. Polymeric Materials Science & Engineering, 2005, 21(1): 15-19.
- [70] 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.
HUANG Xuwei, LIU Tao, SHU Xiang, et al. ReaxFF-based molecular dynamics simulation on decomposition of Kapton polyimide under stress of DC corona discharge[J]. High Voltage Engineering, 2020, 46(1): 215-223.



ZHA Junwei

Ph.D., Professor

Corresponding author



TIAN Yaya

查俊伟(通信作者)

1982—, 男, 博士, 教授, 博导

主要从事储能电介质材料、绝缘材料、先进热管理材料、智能柔性电工材料等研究工作

E-mail: zhajw@ustb.edu.cn

田娅娅

1998—, 女, 硕士生

主要研究方向为耐高温储能电介质聚酰亚胺的结构设计、制备与性能研究

E-mail: tianyayaabc@163.com

收稿日期 2020-11-10 修回日期 2021-02-08 编辑 曾文君