

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日
2020 年 7 月 23 日 (23.07.2020)



(10) 国际公布号
WO 2020/147020 A1

- (51) 国际专利分类号:
B32B 27/28 (2006.01) **C08J 3/28** (2006.01)
C08J 5/24 (2006.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2019/071833
- (22) 国际申请日: 2019 年 1 月 15 日 (15.01.2019)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (71) 申请人: 苏州大学(SOOCHOW UNIVERSITY) [CN/CN]; 中国江苏省苏州市相城区济学路 8 号, Jiangsu 215137 (CN)。
- (72) 发明人: 顾媛娟 (GU, Aijuan); 中国江苏省苏州市相城区济学路 8 号, Jiangsu 215137 (CN)。
赵丹 (ZHAO, Dan); 中国江苏省苏州市相城区济学路 8 号, Jiangsu 215137 (CN)。 梁国

正 (LIANG, Guozheng); 中国江苏省苏州市相城区济学路 8 号, Jiangsu 215137 (CN)。 袁莉 (YUAN, Li); 中国江苏省苏州市相城区济学路 8 号, Jiangsu 215137 (CN)。

(74) 代理人: 苏州创元专利商标事务所有限公司 (SUZHOU CREATOR PATENT AND TRADEMARK AGENCY, LTD); 中国江苏省苏州市姑苏区干将西路 93 号 5 楼陶海峰, Jiangsu 215002 (CN)。

(81) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL,

(54) Title: RESIN-BASED COMPOSITE MATERIAL OF THREE-LAYER STRUCTURE AND USE THEREOF

(54) 发明名称: 三层结构树脂基复合材料及其应用

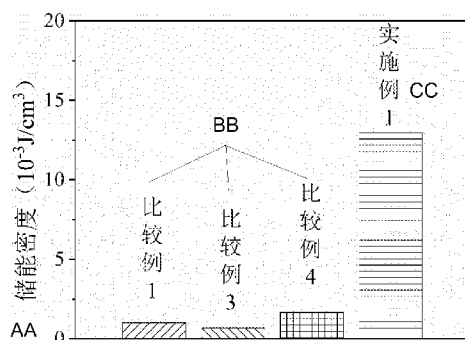


图 8

AA Storage energy density
(10⁻³ J/cm³)
BB Comparative example
CC Embodiment

(57) Abstract: Disclosed are a resin-based composite material of a three-layer structure and the use thereof. According to the invention, an oriented carbon nanotube bundle/epoxy resin composite material (denoted as layer B) is prepared by means of a microwave curing method, a barium titanate nanofiber/epoxy resin composite material (denoted as layer E) is prepared by means of a blade coating-heat curing method, and a composite material of a B-E-B three layer structure is formed by means of a layer-by-layer curing technology. Compared to the composite material of a conductor-insulating layer/polymer layer structure prepared in the prior art, the composite material of a three layer structure provided by the invention has a high dielectric constant (>1000, @100 Hz), a low dielectric loss and a high storage energy density; and the preparation process therefor is controllable and easy to operate, short in production cycle, and suitable for large-scale application.

(57) 摘要: 本发明公开了一种三层结构树脂基复合材料及应用。本发明通过微波固化法制备取向碳纳米管束/环氧树脂复合材料 (记为B层), 通过刮涂-热固化法制备钛酸钡纳米纤维/环氧树脂复合材料 (记为E层), 经过层层固化技术构建B-E-B三层结构复合材料。与现有技术制备的导体-绝缘层/聚合物层状结构复合材料相比, 本发明提供的三层结构复合材料兼具高介电常数 (>1000, @100Hz)、低介电损耗和高储能密度, 并且制备工艺可控易行, 生产周期短, 适合大规模应用。

PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL,
SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,
US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW。

- (84) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的地区
保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ,
NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM,
AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG,
CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU,
IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT,
RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI,
CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

本国际公布:

- 包括国际检索报告 (条约第21条(3))。

说明书

发明名称：三层结构树脂基复合材料及其应用

技术领域

[0001] 本发明涉及一种兼具高储能密度、高介电常数 (>1000 , 100Hz) 和低介电损耗 (<0.6 , 100Hz) 树脂基复合材料及其应用, 特别涉及一种三层结构树脂基复合材料及其应用, 属于介电功能复合材料技术领域。

背景技术

[0002] 随着脉冲功率设备、电子功率系统以及紧凑型、低成本电器需求的激增, 迫切需要能够存贮和瞬间输出能量的电能存储元件。电介质电容器充放电时均不涉及电化学反应, 且一般为固态, 不发生形态变化, 并具有高的使用温度, 有利于保证脉冲功率设备、电子功率系统的稳定运行及服役可靠性。高性能的介电储能材料是电介质电容器的核心材料, 其中高介电常数聚合物基复合材料具有轻质、易加工、介电性能可调等优势, 被公认为用于高性能介电电容器的最具希望的候选材料。

[0003] 线性电介质的储能密度 (U_e) 正比于电介质的介电常数 (ϵ_r) 和击穿强度 (E_b) 的平方。迄今为止, 聚合物基复合材料普遍不能兼具高介电常数和高击穿强度。例如, 陶瓷/聚合物复合材料中, 陶瓷含量即使高达50vol%以上, 介电常数仍小于100, 且结构缺陷多, 击穿强度低。导体/聚合物复合材料中, 利用渗流现象获得很高的介电常数, 但其介电性能对导体含量非常敏感, 且介电损耗高 (>1 , @ 100Hz), 易发生击穿, 而且介电常数也低于350。

[0004] 为了解决上述问题, 近年来, 人们制备了多种类型的多层结构复合材料, 但现有文献报道的多层结构复合材料的介电常数普遍较低 (<350 , @ 100Hz), 且工艺复杂, 周期较长。

[0005] 因此, 如何采用简单的工艺制备低介电损耗、高 E_b 和高 U_e 的高介电常数聚合物基复合材料依然是一项十分有挑战性的工作。在功能填充体中, 由许多单根碳纳米管在一定方向相互作用组成的取向碳纳米管束具有出色的力学性能、导电性和分散性, 相比其他一维材料, 能更有效地改善纳米复合材料的介电性能

。但是，取向碳纳米管束含量较高时，所制得的聚合物基复合材料的介电常数（265，@100Hz）仍有待进一步提高；同时取向碳纳米管束/树脂复合材料同样存在介电损耗较大、击穿强度低、储能密度低的问题。

发明概述

技术问题

[0006] 为了克服现有技术存在的不足，本发明的目的在于提供兼具高储能密度、低介电损耗和高介电常数的新型树脂基复合材料，且建立制备工艺可控易行，生产周期短，适合大规模应用的制备方法。

问题的解决方案

技术解决方案

[0007] 实现本发明目的的技术方案是：

[0008] 一种三层结构树脂基复合材料，所述三层结构树脂基复合材料的制备方法包括以下步骤：

[0009] （1）将可固化树脂体系与取向碳纳米管束混合，得到取向碳纳米管束预聚物；然后将预聚物分为第一预聚物、第二预聚物；然后将第一预聚物预固化，得到取向碳纳米管束预固化片；

[0010] （2）将能固化树脂体系与聚多巴胺包覆的钛酸钡纳米纤维混合，得到钛酸钡纳米纤维预聚物；然后将钛酸钡纳米纤维预聚物制膜后预固化得到钛酸钡纳米纤维预固化片；

[0011] （3）将钛酸钡纳米纤维预固化片浸润第二预聚物后平铺于取向碳纳米管束预固化片上；然后将第二预聚物浇注于钛酸钡纳米纤维预固化片上；再经过固化，得到三层结构树脂基复合材料。

[0012] 本发明还公开了一种三层结构树脂基复合材料的制备方法，包括以下步骤：

[0013] （1）将可固化树脂体系与取向碳纳米管束混合，得到取向碳纳米管束预聚物；然后将预聚物分为第一预聚物、第二预聚物；然后将第一预聚物预固化，得到取向碳纳米管束预固化片；

[0014] （2）将能固化树脂体系与聚多巴胺包覆的钛酸钡纳米纤维混合，得到钛酸钡纳米纤维预聚物；然后将钛酸钡纳米纤维预聚物制膜后预固化得到钛酸钡纳米

纤维预固化片；

[0015] (3) 将钛酸钡纳米纤维预固化片浸润第二预聚物后平铺于取向碳纳米管束预固化片上；然后将第二预聚物浇注于钛酸钡纳米纤维预固化片上；再经过固化，得到三层结构树脂基复合材料。

[0016] 本发明中，步骤(1)中，取向碳纳米管束的用量为可固化树脂体系质量的0.1~2%，优选0.3~1%；第一预聚物、第二预聚物等量，可以为等体积也可以为等质量，这样制备的三层结构树脂基复合材料结构匀称，利于各向性能的发挥；步骤(2)中，聚多巴胺包覆的钛酸钡纳米纤维的用量为能固化树脂体系质量的10~40%，优选15~25%，本发明无机材料添加量远低于现有技术，但是取得击穿强度为4.92的技术效果，非显而易见。

[0017] 本发明中，所述可固化树脂体系包括树脂或者树脂与固化剂；所述能固化树脂体系包括树脂或者树脂与固化剂；可固化树脂体系、能固化树脂体系可以一样也可以不一样，本发明为了区分而采用两个称呼，即表示树脂体系在一定条件下（加热、光照、微波等）可以固化，达到近100%的固化度。树脂体系可以为单独的树脂、几种树脂的组合物，也可以为树脂与对应固化剂的组合，其中树脂包括双马来酰亚胺树脂、氰酸酯树脂、环氧树脂、聚酰亚胺树脂中的一种或几种，固化剂根据树脂种类常规选择，在本发明制备方法下，可以取得高储能密度、低介电损耗和高介电常数的技术效果；本发明所谓树脂、固化剂为本领域常规术语。

[0018] 本发明中，所述聚多巴胺包覆的钛酸钡纳米纤维的制备方法包括以下步骤：

[0019] ①将钡盐、钛酸酯化合物在溶剂中混合，然后加入粘度调节剂，得到前驱体溶液；所述前驱体溶液经过静电纺丝、煅烧后，得到钛酸钡纳米纤维；

[0020] ②将盐酸多巴胺、三羟甲基氨基甲烷盐酸盐溶解在水中，然后用碱液调节pH值为8~9；然后加入钛酸钡纳米纤维进行反应，得到聚多巴胺包覆的钛酸钡纳米纤维。

[0021] 上述技术方案中，钡盐为乙酸钡，钛酸酯化合物为钛酸四丁酯，溶剂为乙酸，粘度调节剂为聚乙烯吡咯烷酮；静电纺丝的参数为1.7kV/cm；煅烧为在10°C/min的升温速率和空气气氛下，于700°C下煅烧3h；碱液为氢氧化钠水溶液；反应为

室温下振荡反应24h。钡盐、钛酸酯化合物的摩尔比为1；盐酸多巴胺、三羟甲基氨基甲烷盐酸盐、水、钛酸钡纳米纤维的质量比为0.2:0.1:100:2。

[0022] 本发明中，钛酸钡纳米纤维预固化片的厚度为50~1000 μm ，优选150~300 μm ；采用涂膜法将钛酸钡纳米纤维预聚物制膜。这样制备的三层结构树脂基复合材料能够最大程度保证高介电常数，使之保持甚至略有增大的高介电常数，同时显著提升击穿强度。

[0023] 本发明中，所述取向碳纳米管束预固化片的固化度为30%~60%；钛酸钡纳米纤维预固化片的固化度为30%~60%。固化度为本领域常规术语，对原料进行预固化既可以在低粘度下增加无机成分（碳纳米管束、钛酸钡纳米纤维）的分散性，又能够避免最后固化过程中出现流动性过大导致的三层结构不稳定的问题，同时限定预聚固化度还可以提高层间固化效果。

[0024] 本发明中，步骤（1）中，采用微波间歇固化的方式将第一预聚物预固化；步骤（3）中，采用微波间歇固化的方式固化。优选的，微波间歇固化每次固化的时间为10~30s，间歇的时间为5~15s。本发明没有采用树脂固化领域常规的热固化方式，而是采用微波间歇固化，即微波固化一段时间后暂停一段时间，然后再微波固化-暂停，不断循环，总的固化时间根据树脂体系决定，使得得到的三层结构树脂基复合材料固化度超过97%即可。

[0025] 本发明还公开了上述三层结构树脂基复合材料在制备介电功能复合材料中的应用。

[0026] 本发明公开的三层结构树脂基复合材料的制备方法，具体举例包括以下步骤：按质量计，

[0027] （1）将100份可微波固化树脂体系与0.1~2份取向碳纳米管束混合混匀，预聚，得到预聚物A；

[0028] （2）取步骤（1）制备的预聚物A平分为两部分，将其中一半进行预固化，得到取向碳纳米管束/树脂预固化片B；

[0029] （3）将100份可热固化树脂体系与10~40份聚多巴胺包覆的钛酸钡纳米纤维混合均匀，预聚，得到预聚物C；使用涂膜器，将预聚物C刮涂成50~1000 μm 厚度的预聚物膜D；

- [0030] (4) 将步骤(3)制备的预聚物膜D进行预固化,得到钛酸钡纳米纤维/热固性树脂预固化片E;
- [0031] (5) 将步骤(4)制备的预固化片E浸润步骤(1)制备的预聚物A后,平铺在步骤(2)制备的取向碳纳米管束/树脂预固化片B上,得到双层结构复合材料B-E;
- [0032] (6) 将步骤(1)制备的预聚物A的另一半浇注到步骤(5)制备的双层结构复合材料B-E的钛酸钡纳米纤维/热固性树脂预固化片E一面,然后进行固化,得到三层结构树脂基复合材料B-E-B。
- [0033] 本发明中,所述的取向碳纳米管束可以是未经表面处理或经表面处理。
- [0034] 本发明的聚多巴胺包覆的钛酸钡纳米纤维的制备方法包括以下步骤:
- [0035] ①按摩尔量计,将1份乙酸钡和1份钛酸四丁酯溶于10份乙酸中混合均匀,添加适量聚乙烯吡咯烷酮调节粘度,形成稳定的前驱体溶液F;取前驱体溶液F,在1.7kV/cm下静电纺丝,静电纺丝结束,在40°C下干燥4h,得到初纺复合材料纳米纤维G;将初纺复合材料纳米纤维G放在马弗炉中,空气气氛下,以10°C/min的升温速率升温至700°C并保温煅烧3h,自然冷却后得到钛酸钡纳米纤维,记为BTnf。
- [0036] ②按质量计,将0.2份盐酸多巴胺和0.1份三羟甲基氨基甲烷盐酸盐溶解在100份水中,得到溶液H;将0.5份氢氧化钠溶解在100份水中,得到氢氧化钠水溶液;用氢氧化钠水溶液调节溶液H的pH值至8.5,得到溶液I;将2份钛酸钡纳米纤维浸没在溶液I中,在室温下振荡24h;反应结束后将其取出、清洗并干燥,得到聚多巴胺包覆的钛酸钡纳米纤维,记为PDA@BTnf。
- [0037] 本发明的预聚工艺、预固化工艺、固化工艺取决于所采用的树脂体系,预聚程度没有特别限制,控制预固化的固化度在30%-60%、固化的固化度>97%。

发明的有益效果

有益效果

- [0038] 与现有技术相比,本发明取得的有益效果是:
- [0039] 1、本发明以取向碳纳米管束、钛酸钡纳米纤维为功能体,设计了一种新颖的三层结构树脂基复合材料,其兼具高储能密度、高介电常数(>1000, @100Hz

) 和低介电损耗 (<0.6 , @100Hz)。

[0040] 2、本发明以取向碳纳米管束作为导体, 并采用微波固化方式固化, 构成的介电层具有独特的高介电常数。首先, 独特的管束结构使复合材料内部构成更多微电容结构, 达到更高的介电常数。其次, 微波固化所需的固化时间短, 功能体得以在树脂中分散良好。第三, 在微波辐照过程中, 与取向碳纳米管束的轴平行方向上的磁化率和极化率不同于取向碳纳米管束的轴垂直方向上的磁化率和极化率, 从而沿电磁场方向取向, 即功能体在树脂基体中沿一定方向取向, 因此所得到的碳纳米管束树脂基材料层产生更高的电极化, 具备高介电常数。

[0041] 3、钛酸钡具有优异的介电储能性能, 其中平行排列的钛酸钡纳米纤维能够在低添加量下达到高击穿强度。本发明以钛酸钡纳米纤维平行排列的树脂复合材料作为高击穿强度层, 确保了三层复合材料具有高的击穿强度。此外, 钛酸钡层的介电常数低, 而碳纳米管束层的介电常数高, 当施加外部电场时, 两层层间的介电常数之差增大, 低介电常数层将承受更高的局部电场, 从而缓解了高介电常数层的电场强度, 使材料免受完全击穿; 且由于局部电场重分布, 三层结构复合材料具备更高的介电常数。

[0042] 4、钛酸钡层存在于两个碳纳米管束层之间, 能够显著限制材料内部电荷的迁移, 从而起到很好的降低介电损耗的作用。

[0043] 5、本发明提供的三层结构树脂基复合材料的制备工艺可控, 易于规模化生产, 且周期短, 适合大规模应用; 由于三层结构复合材料兼具高介电常数和高击穿强度, 从而赋予三层结构复合材料出色的储能密度。

对附图的简要说明

附图说明

[0044] 图1是本发明实施例1提供的三层结构树脂基复合材料分别在X、Y、Z方向的扫描电镜 (SEM) 照片。

[0045] 图2是本发明实施例1提供的三层结构树脂基复合材料中钛酸钡纳米纤维/环氧树脂复合材料以及三层复合材料层与层界面处的扫描电镜照片。

[0046] 图3是本发明实施例1提供的三层结构树脂基复合材料层与层之间界面处的扫描电镜照片。

- [0047] 图4是本发明实施例1提供的三层结构树脂基复合材料、比较例1提供的取向碳纳米管束/环氧树脂复合材料、比较例2提供的钛酸钡纳米纤维/环氧树脂复合材料、比较例3提供的取向碳纳米管束/钛酸钡纳米纤维/环氧树脂复合材料和比较例4提供的双层结构复合材料 ([ACB/EP]₂) 的电导率-频率曲线。
- [0048] 图5是本发明实施例1提供的三层结构树脂基复合材料、比较例1提供的取向碳纳米管束/环氧树脂复合材料、比较例2提供的钛酸钡纳米纤维/环氧树脂复合材料、比较例3提供的取向碳纳米管束/钛酸钡纳米纤维/环氧树脂复合材料和比较例4提供的双层结构复合材料 ([ACB/EP]₂) 的介电常数-频率曲线。
- [0049] 图6是本发明实施例1提供的三层结构树脂基复合材料、比较例1提供的取向碳纳米管束/环氧树脂复合材料、比较例2提供的钛酸钡纳米纤维/环氧树脂复合材料、比较例3提供的取向碳纳米管束/钛酸钡纳米纤维/环氧树脂复合材料和比较例4提供的双层结构复合材料 ([ACB/EP]₂) 的介电损耗-频率曲线。
- [0050] 图7是本发明实施例1提供的三层结构树脂基复合材料、比较例1提供的取向碳纳米管束/环氧树脂复合材料、比较例3提供的取向碳纳米管束/钛酸钡纳米纤维/环氧树脂复合材料和比较例4提供的双层结构复合材料 ([ACB/EP]₂) 的击穿强度。
- [0051] 图8是本发明实施例1提供的三层结构树脂基复合材料、比较例1提供的取向碳纳米管束/环氧树脂复合材料、比较例3提供的取向碳纳米管束/钛酸钡纳米纤维/环氧树脂复合材料和比较例4提供的双层结构复合材料 ([ACB/EP]₂) 的储能密度。

发明实施例

本发明的实施方式

- [0052] 下面结合附图、实施例和比较例，对本发明技术方案作进一步的描述。

[0053] 实施例1

[0054]

(1) 将0.12g未经表面处理的取向碳纳米管束（长度20-100μm，直径2-5μm）和20g双酚A型环氧树脂（牌号E-51）混合，于60℃下超声震荡搅拌10min后，加入0.8g的2-乙基-4-甲基咪唑，继续搅拌10min后，在60℃下真空脱气泡20min，得到

预聚物A；将预聚物A平分为两部分，为第一预聚物、第二预聚物，取第一预聚物倒入预热好的模具，而后，将模具放入微波炉中，循环辐照5个周期（每个周期辐照工艺均为中火、加热30s、冷却10s），自然冷却后，得到固化度为60%的取向碳纳米管/环氧固化树脂复合材料预固化片B。

[0055] （2）在50°C的磁力搅拌中，将4.38g乙酸钡和5.84g钛酸四丁酯加入乙酸（20mL）中混合均匀，添加5g聚乙烯吡咯烷酮调节粘度，形成稳定的前驱体溶液F。将前驱体溶液F在1.7kV/cm下静电纺丝，纺丝环境为恒温恒湿，其中温度为30°C，相对湿度50%。静电纺丝进样速率为0.8mL/h。静电纺丝得到的初纺复合材料纳米纤维G在40°C下干燥。而后，在空气气氛下，放入马弗炉中，以10°C/min的升温速率升温至700°C后保温煅烧3h，自然冷却后得到钛酸钡纳米纤维，记为BTnf。

[0056] （3）将0.4g盐酸多巴胺和0.2g三羟甲基氨基甲烷盐酸盐溶解在200mL水中，得到溶液H；将1g氢氧化钠溶解在200mL水中，得到氢氧化钠水溶液；用氢氧化钠水溶液调节溶液H的pH值至8.5，得到溶液I；将4gBTnf加入到溶液I中，在室温下搅拌反应24h；反应结束后将其取出、清洗并干燥，得到聚多巴胺包覆的钛酸钡纳米纤维，记作PDA@BTnf。

[0057] （4）将4gPDA@BTnf和20g双酚A型环氧树脂（牌号E-51）混合，于60°C下超声震荡搅拌10min，加入0.8g的2-乙基-4-甲基咪唑，继续超声震荡搅拌10min，得到预聚物C；在预热好的聚四氟乙烯板上刮涂厚度为200μm的预聚物膜D，在80°C下固化1h，自然冷却后，得到固化度为60%的钛酸钡纳米纤维/环氧树脂复合材料预固化片E。

[0058] （5）将步骤（4）制备的预固化片E浸润步骤（1）制备的预聚物A（第二预聚物）后，平铺在步骤（1）制备的预固化片B上，排除气泡，得到双层结构复合材料B-E；再将步骤（1）制备的预聚物A的另一半浇注到双层结构复合材料B-E的预固化片E一侧，而后将模具放入微波炉中，循环辐照15个周期（每个周期辐照工艺均为中火、加热30s、冷却10s），自然冷却后得到固化度>97%的三层结构树脂基复合材料，记作B-E-B。B-E-B中取向碳纳米管束分布扫描电镜照片、钛酸钡纳米纤维分布扫描电镜照片、层与层之间界面处的扫描电镜照片、电导

率-频率曲线、介电常数-频率曲线、介电损耗-频率曲线、击穿强度、储能密度分别如附图1、2、3、4、5、6、7、8所示。

[0059] 参见附图1，它是本发明实施例1提供的B-E-B三层结构树脂基复合材料中取向碳纳米管束在环氧树脂基体中分布的扫描电镜照片，其中图中的X、Y、Z表示分别在X、Y、Z方向的扫描电镜图。从中可见，取向碳纳米管束在环氧树脂中的分布并不是随机的，而是均匀分散、有规排布的，并且更倾向于沿着Z方向排布。

[0060] 参见附图2，它是本发明实施例1提供的B-E-B三层结构树脂基复合材料中钛酸钡纳米纤维在环氧树脂中分布的扫描电镜照片。钛酸钡纳米纤维分散均匀，但其排列更倾向沿水平方向排列。

[0061] 参见附图3，它是本发明实施例1提供的B-E-B三层结构树脂基复合材料层与层之间界面处的扫描电镜照片。从中可以看到，层间结合较好，没有空隙等缺陷存在。

[0062] 比较例1 取向碳纳米管束/环氧树脂复合材料的制备

[0063] 将0.12g未经表面处理的取向碳纳米管束（长度20-100 μm ，直径2-5 μm ）和20g双酚A型环氧树脂（牌号E-51）混合，于60 $^{\circ}\text{C}$ 下超声震荡搅拌10min后，加入0.8g的2-乙基-4-甲基咪唑，继续搅拌10min后，在60 $^{\circ}\text{C}$ 下真空脱气泡20min，得到预聚物A；将预聚物A倒入预热好的模具，而后将模具放入微波炉中，循环辐照15个周期（每个周期辐照工艺均为中火、加热30s、冷却10s），冷却后得到固化度>97%的取向碳纳米管/环氧树脂复合材料，记作ACB/EP；其电导率-频率曲线、介电常数-频率曲线、介电损耗-频率曲线、击穿强度、储能密度分别如附图4、5、6、7、8所示。

[0064] 比较例2 钛酸钡纳米纤维/环氧树脂复合材料的制备

[0065] 将4g实施例1制备的聚多巴胺包覆的钛酸钡纳米纤维PDA@BTnf和20g双酚A型环氧树脂（牌号E-51）混合，于60 $^{\circ}\text{C}$ 下超声震荡搅拌10min，加入0.8g2-乙基-4-甲基咪唑继续超声震荡搅拌10min后，在60 $^{\circ}\text{C}$ 下真空脱气泡20min，得到预聚物A；将预聚物A倒入预热好的模具，放入烘箱中，而后按照80 $^{\circ}\text{C}/2\text{h}+100^{\circ}\text{C}/2\text{h}+120^{\circ}\text{C}$ 工艺固化，并在150 $^{\circ}\text{C}$ 下后处理4h，自然冷却后，即得到固化度>97%的

钛酸钡纳米纤维/环氧树脂复合材料，记作BTnf/EP；其电导率-频率曲线、介电常数-频率曲线、介电损耗-频率曲线分别如附图4、5、6所示。

[0066] 比较例3 取向碳纳米管束/钛酸钡纳米纤维/环氧树脂复合材料的制备

[0067] 将0.12g未经表面处理的取向碳纳米管（长度20-100 μm ，直径2-5 μm ），4g实施例1制备的聚多巴胺包覆的钛酸钡纳米纤维和20g双酚A型环氧树脂（牌号E-51）混合，于60°C下超声震荡搅拌10min；而后加入0.8g的2-乙基-4-甲基咪唑继续超声震荡搅拌10min后，在60°C下真空脱气泡20min，得到预聚物A；将预聚物A倒入预热好的模具，放入烘箱中，而后按照80°C/2h+100°C/2h+120°C工艺固化，并在150°C下后处理4h，自然冷却后，即得到固化度>97%的取向碳纳米管/钛酸钡纳米纤维/环氧树脂复合材料，记作ACB/BTnf/EP；其电导率-频率曲线、介电常数-频率曲线、介电损耗-频率曲线、击穿强度、储能密度分别如附图4、5、6、7、8所示。

[0068] 比较例4 双层结构复合材料（[ACB/EP]₂）的制备

[0069] 将0.12g未经表面处理的取向碳纳米管束（长度20-100 μm ，直径2-5 μm ）和20g双酚A型环氧树脂（牌号E-51）混合，于60°C下超声震荡搅拌10min后，加入0.8g的2-乙基-4-甲基咪唑，继续搅拌10min后，在60°C下真空脱气泡20min，得到预聚物A；将预聚物A平分为两部分，取一部分倒入预热好的模具，而后，将模具放入微波炉中，循环辐照5个周期（每个周期辐照工艺均为中火、加热30s、冷却10s），自然冷却后，得到固化度为60%的取向碳纳米管/环氧固化树脂复合材料预固化片B。将步骤（1）制备的预聚物A的另一半浇注到预固化片B上，而后将模具放入微波炉中，循环辐照15个周期（每个周期辐照工艺均为中火、加热30s、冷却10s），自然冷却后得到固化度>97%的双层结构复合材料，记为[ACB/EP]₂；其电导率-频率曲线、介电常数-频率曲线、介电损耗-频率曲线、击穿强度、储能密度分别如附图4、5、6、7、8所示。

[0070] 参见附图4，它是本发明实施例1提供的三层结构树脂基复合材料B-E-B复合材料、比较例1提供的取向碳纳米管束/环氧树脂复合材料（ACB/EP）、比较例2提供的钛酸钡纳米纤维/环氧树脂（BTnf/EP）复合材料、比较例3提供的取向碳纳米管束/钛酸钡纳米纤维/环氧树脂（ACB/BTnf/EP）复合材料和比较例4提供的双

层结构复合材料 ($[\text{ACB/EP}]_2$)

) 的电导率-频率曲线。从中得知, 比较例1提供的ACB/EP复合材料、比较例2提供的BTnf/EP复合材料、比较例3提供的ACB/BTnf/EP复合材料、比较例4提供的双层结构复合材料 ($[\text{ACB/EP}]_2$)、实施例1提供的B-E-B复合材料的电导率分别达 10^{-7} 、 10^{-11} 、 10^{-9} 、 10^{-9} 、 10^{-10} 数量级 (@1Hz)。实施例1提供的B-E-B复合材料的电导率最低, 这是因为聚多巴胺包覆的钛酸钡纳米纤维/环氧树脂复合材料层的存在对复合材料内部的导电通路起到了阻碍效果, 降低了复合材料的漏电现象。

[0071] 参见附图5, 它是本发明实施例1提供的三层结构树脂基复合材料B-E-B复合材料、比较例1提供的取向碳纳米管束/环氧树脂复合材料 (ACB/EP)、比较例2提供的钛酸钡纳米纤维/环氧树脂 (BTnf/EP) 复合材料、比较例3提供的取向碳纳米管束/钛酸钡纳米纤维/环氧树脂 (ACB/BTnf/EP) 复合材料和比较例4提供的双层结构复合材料 ($[\text{ACB/EP}]_2$) 的介电常数-频率曲线。从中可知, 实施例1提供的B-E-B复合材料拥有最高的介电常数。在100Hz下, 比较例1提供的ACB/EP复合材料、比较例2提供的BTnf/EP复合材料、比较例3提供的ACB/BTnf/EP复合材料、比较例4提供的双层结构复合材料 ($[\text{ACB/EP}]_2$)、实施例1提供的B-E-B复合材料介电常数分别为797.6、21.1、350.4、828、1080.9。其中, 实施例1提供的B-E-B复合材料的介电常数值是最优值, 高于迄今已报到的含绝缘层的导体/聚合物多层复合材料的值; 比较例2提供的BTnf/EP复合材料的介电常数值是最差值, 为21.1 (@100Hz), 如果直接采用钛酸钡纳米纤维而不是聚多巴胺包覆的钛酸钡纳米纤维, 介电常数为16.9 (@100Hz)。

[0072] 钛酸钡纳米纤维是陶瓷功能体, 添加量20wt%时的比较例2提供的BTnf/EP复合材料介电常数最低。与比较例1提供的ACB/EP复合材料相比, 比较例3提供的ACB/BTnf/EP复合材料中钛酸钡纳米纤维的存在阻断了取向碳纳米管束导电网络的形成, 因此它的介电常数远低于比较例1的介电常数。

[0073] 与比较例1提供的ACB/EP复合材料相比, 比较例4提供的双层结构复合材料 ($[\text{ACB/EP}]_2$) 多一个界面层, 有较强的界面极化效应, 因此介电常数略高。实施例1提供的B-E-B复合材料有更高的介电常数, 这是由于其存在两个界面层存在

空间电荷极化。此外，取向碳纳米管束/环氧树脂复合材料层（A层）和钛酸钡纳米纤维/环氧树脂复合材料层（B层）的电导率分别为 10^{-7} 和 10^{-11} （@1Hz），它们的层间会形成比[ACB/EP]₂层间更多的电荷积累，从而形成更加显著的界面极化。因此实施例1提供的B-E-B复合材料的介电常数大幅提升。另一方面，取向碳纳米管束/环氧树脂复合材料层和钛酸钡纳米纤维/环氧树脂复合材料层的介电常数差异导致复合材料处于电场中时产生局部电场强度重新分布，介电常数低的钛酸钡纳米纤维/环氧树脂复合材料层（21.1，@100Hz）在更高的电场下极化，电极化程度更高，因此B-E-B复合材料的介电常数会增大。

[0074] 参见附图6，它是本发明实施例1提供的三层结构树脂基复合材料B-E-B复合材料、比较例1提供的取向碳纳米管束/环氧树脂复合材料（ACB/EP）、比较例2提供的钛酸钡纳米纤维/环氧树脂（BTnf/EP）复合材料、比较例3提供的取向碳纳米管束/钛酸钡纳米纤维/环氧树脂（ACB/BTnf/EP）复合材料和比较例4提供的双层结构复合材料（[ACB/EP]₂）的介电损耗-频率曲线。从中可知，实施例1提供的B-E-B树脂基复合材料的介电损耗相比比较例1提供的ACB/EP复合材料有降低，实施例1提供的B-E-B复合材料中存在钛酸钡纳米纤维/环氧树脂复合材料层的介电损耗最低（0.59，@100Hz），存在能够显著限制材料内部电荷的迁移，起到很好的降低介电损耗的作用。

[0075] 参见附图7，它是本发明实施例1提供的三层结构树脂基复合材料B-E-B复合材料、比较例1提供的取向碳纳米管束/环氧树脂复合材料（ACB/EP）、比较例2提供的钛酸钡纳米纤维/环氧树脂（BTnf/EP）复合材料、比较例3提供的取向碳纳米管束/钛酸钡纳米纤维/环氧树脂（ACB/BTnf/EP）复合材料和比较例4提供的双层结构复合材料（[ACB/EP]₂）的击穿强度图。从中可知，实施例1提供的B-E-B复合材料的击穿强度达到了4.92，是比较例3提供的ACB/BTnf/EP复合材料的击穿强度的2.5倍，这是因为B-E-B中的击穿路径长，由于中间界面层的存在，延长了击穿路径。特别的，在外加电场时，局部电场强度重新分布后，介电常数小的钛酸钡纳米纤维/环氧树脂复合材料层（可以承受高于取向碳纳米管束/环氧树脂复合材料层的电场强度）的电场强度较大，介电常数高的取向碳纳米管束/环氧树脂复合材料层局部电场强度较小，降低了击穿发生概率，从而提高B-E-B复

合材料的击穿强度，这也有利于提高多层结构复合材料的储能密度。因此三层结构树脂基复合材料显示出调整局部电场强度分布的优势。

[0076] 参见附图8，它是本发明实施例1提供的三层结构树脂基复合材料B-E-B复合材料、比较例1提供的取向碳纳米管束/环氧树脂复合材料（ACB/EP）、比较例2提供的钛酸钡纳米纤维/环氧树脂（BTnf/EP）复合材料、比较例3提供的取向碳纳米管束/钛酸钡纳米纤维/环氧树脂（ACB/BTnf/EP）复合材料和比较例4提供的双层结构复合材料（[ACB/EP]₂）的储能密度。从中可知，实施例1提供的B-E-B复合材料的储能密度最高，分别是比较例1提供的ACB/EP复合材料、比较例3提供的ACB/BTnf/EP复合材料和比较例4提供的双层结构复合材料（[ACB/EP]₂）的储能密度的12.8、18.8和7.7倍。这是因为线性材料的储能密度正比于复合材料的介电常数和击穿强度的平方，因此，B-E-B三层结构复合材料可以凭借最高的介电常数和击穿强度得到了高储能密度。这些数据说明本发明通过结构与组成设计，可以制得兼具低介电损耗、高介电常数和高击穿强度的复合材料，从而获得了高储能密度高的材料。

[0077] 实施例2

[0078] （1）将0.02g未经表面处理的取向碳纳米管束（长度20-100 μ m，直径2-5 μ m）和20g双酚A型环氧树脂（牌号E-51）混合，于60 $^{\circ}$ C下超声震荡搅拌10min后，加入0.8g的2-乙基-4-甲基咪唑，继续搅拌10min后，在60 $^{\circ}$ C下真空脱气泡20min，得到预聚物A；将预聚物A平分为两部分，取一部分倒入预热好的模具，而后，将模具放入微波炉中，循环辐照5个周期（每个周期辐照工艺均为中火、加热30s、冷却10s），自然冷却后，得到固化度为60%的取向碳纳米管/环氧固化树脂复合材料预固化片B。

[0079] （2）将2g实施例1制备的聚多巴胺包覆的钛酸钡纳米纤维PDA@BTnf和20g双酚A型环氧树脂（牌号E-51）混合，于60 $^{\circ}$ C下超声震荡搅拌10min，加入0.8g的2-乙基-4-甲基咪唑，继续超声震荡搅拌10min，得到预聚物C；在预热好的聚四氟乙烯板上刮涂厚度为160 μ m的预聚物膜D，在80 $^{\circ}$ C下固化1h，自然冷却后，得到固化度为60%的钛酸钡纳米纤维/环氧树脂复合材料预固化片E。

[0080] （3）将步骤（2）制备的预固化片E浸润步骤（1）制备的预聚物A后，平铺在

步骤（1）制备的预固化片B上，排除气泡，得到双层结构复合材料B-E；再将步骤（1）制备的预聚物A的另一半浇注到双层结构复合材料B-E的预固化片E一侧，而后将模具放入微波炉中，循环辐照15个周期（每个周期辐照工艺均为中火、加热30s、冷却10s），自然冷却后得到固化度>97%的三层结构树脂基复合材料，记作B-E-B。

[0081] 实施例3

[0082] （1）将0.12g未经表面处理的取向碳纳米管束（长度20-100 μm ，直径2-5 μm ）和20g双酚A型环氧树脂（牌号E-51）混合，于60°C下超声震荡搅拌10min后，加入0.8g的2-乙基-4-甲基咪唑，继续搅拌10min后，在60°C下真空脱气泡20min，得到预聚物A；将预聚物A平分为两部分，取一部分倒入预热好的模具，而后，将模具放入微波炉中，循环辐照5个周期（每个周期辐照工艺均为中火、加热30s、冷却10s），自然冷却后，得到固化度为60%的取向碳纳米管/环氧固化树脂复合材料预固化片B。

[0083] （2）将6g实施例1制备的聚多巴胺包覆的0酸钡纳米纤维PDA@BTnf和20g双酚A型环氧树脂（牌号E-51）混合，于60°C下超声震荡搅拌10min，加入0.8g的2-乙基-4-甲基咪唑，继续超声震荡搅拌10min，得到预聚物C；在预热好的聚四氟乙烯板上刮涂厚度为180 μm 的预聚物膜D，在80°C下固化1h，自然冷却后，得到固化度为60%的钛酸钡纳米纤维/环氧树脂复合材料预固化片E。

[0084] （3）将步骤（2）制备的预固化片E浸润步骤（1）制备的预聚物A后，平铺在步骤（1）制备的预固化片B上，排除气泡，得到双层结构复合材料B-E；再将步骤（1）制备的预聚物A的另一半浇注到双层结构复合材料B-E的预固化片E一侧，而后将模具放入微波炉中，循环辐照15个周期（每个周期辐照工艺均为中火、加热30s、冷却10s），自然冷却后得到固化度>97%的三层结构树脂基复合材料，记作B-E-B。

[0085] 实施例4

[0086] （1）将0.12g未经表面处理的取向碳纳米管束（长度20-100 μm ，直径2-5 μm ）和20g双酚A型环氧树脂（牌号E-51）混合，于60°C下超声震荡搅拌10min后，加入0.8g的2-乙基-4-甲基咪唑，继续搅拌10min后，在60°C下真空脱气泡20min，得

到预聚物A；将预聚物A平分为两部分，取一部分倒入预热好的模具，而后，将模具放入微波炉中，循环辐照5个周期（每个周期辐照工艺均为中火、加热30s、冷却10s），自然冷却后，得到固化度为60%的取向碳纳米管/环氧固化树脂复合材料预固化片B。

[0087] （2）将8g实施例1制备的聚多巴胺包覆的钛酸钡纳米纤维PDA@BTnf和20g双酚A型环氧树脂（牌号E-51）混合，于60°C下超声震荡搅拌10min，加入0.8g的2-乙基-4-甲基咪唑，继续超声震荡搅拌10min，得到预聚物C；在预热好的聚四氟乙烯板上刮涂厚度为210 μ m的预聚物膜D，在80°C下固化1h，自然冷却后，得到固化度为60%的钛酸钡纳米纤维/环氧树脂复合材料预固化片E。

[0088] （3）将步骤（2）制备的预固化片E浸润步骤（1）制备的预聚物A后，平铺在步骤（1）制备的预固化片B上，排除气泡，得到双层结构复合材料B-E；再将步骤（1）制备的预聚物A的另一半浇注到双层结构复合材料B-E的预固化片E一侧，而后将模具放入微波炉中，循环辐照15个周期（每个周期辐照工艺均为中火、加热30s、冷却10s），自然冷却后得到固化度>97%的三层结构树脂基复合材料，记作B-E-B。

[0089] 实施例5

[0090] （1）将0.11g未经表面处理的取向碳纳米管束（长度20-100 μ m，直径2-5 μ m）和20g双酚A型环氧树脂（牌号E-51）混合，于60°C下超声震荡搅拌10min后，加入0.8g的2-乙基-4-甲基咪唑，继续搅拌10min后，在60°C下真空脱气泡20min，得到预聚物A；将预聚物A平分为两部分，取一部分倒入预热好的模具，而后，将模具放入微波炉中，循环辐照5个周期（每个周期辐照工艺均为中火、加热30s、冷却10s），自然冷却后，得到固化度为60%的取向碳纳米管/环氧固化树脂复合材料预固化片B。

[0091] （2）将4g实施例1制备的聚多巴胺包覆的钛酸钡纳米纤维PDA@BTnf和20g双酚A型环氧树脂（牌号E-51）混合，于60°C下超声震荡搅拌10min，加入0.8g的2-乙基-4-甲基咪唑，继续超声震荡搅拌10min，得到预聚物C；在预热好的聚四氟乙烯板上刮涂厚度为400 μ m的预聚物膜D，在80°C下固化1h，自然冷却后，得到固化度为60%的钛酸钡纳米纤维/环氧树脂复合材料预固化片E。

[0092] (3) 将步骤(2)制备的预固化片E浸润步骤(1)制备的预聚物A后,平铺在步骤(1)制备的预固化片B上,排除气泡,得到双层结构复合材料B-E;再将步骤(1)制备的预聚物A的另一半浇注到双层结构复合材料B-E的预固化片E一侧,而后将模具放入微波炉中,循环辐照15个周期(每个周期辐照工艺均为中火、加热30s、冷却10s),自然冷却后得到固化度>97%的三层结构树脂基复合材料,记作B-E-B。

[0093] 实施例6

[0094] (1) 将0.15g未经表面处理的取向碳纳米管束(长度20-100 μm ,直径2-5 μm)和20g双酚A型环氧树脂(牌号E-51)混合,于60°C下超声震荡搅拌10min后,加入0.8g的2-乙基-4-甲基咪唑,继续搅拌10min后,在60°C下真空脱气泡20min,得到预聚物A;将预聚物A平分为两部分,取一部分倒入预热好的模具,而后,将模具放入微波炉中,循环辐照5个周期(每个周期辐照工艺均为中火、加热30s、冷却10s),自然冷却后,得到固化度为60%的取向碳纳米管/环氧固化树脂复合材料预固化片B。

[0095] (2) 将3.5g实施例1制备的聚多巴胺包覆的钛酸钡纳米纤维PDA@BTnf和20g双酚A型环氧树脂(牌号E-51)混合,于60°C下超声震荡搅拌10min,加入0.8g的2-乙基-4-甲基咪唑,继续超声震荡搅拌10min,得到预聚物C;在预热好的聚四氟乙烯板上刮涂厚度为200 μm 的预聚物膜D,在80°C下固化1h,自然冷却后,得到固化度为60%的钛酸钡纳米纤维/环氧树脂复合材料预固化片E。

[0096] (3) 将步骤(2)制备的预固化片E浸润步骤(1)制备的预聚物A后,平铺在步骤(1)制备的预固化片B上,排除气泡,得到双层结构复合材料B-E;再将步骤(1)制备的预聚物A的另一半浇注到双层结构复合材料B-E的预固化片E一侧,而后将模具放入微波炉中,循环辐照15个周期(每个周期辐照工艺均为中火、加热30s、冷却10s),自然冷却后得到固化度>97%的三层结构树脂基复合材料,记作B-E-B。

[0097] 实施例7

[0098] (1) 将0.13g表面羟基化的取向碳纳米管束(长度20-100 μm ,直径2-5 μm)和20g双酚A型环氧树脂(牌号E-51)混合,于60°C下超声震荡搅拌10min后,加入0

.8g的2-乙基-4-甲基咪唑，继续搅拌10min后，在60°C下真空脱气泡20min，得到预聚物A；将预聚物A平分为两部分，取一部分倒入预热好的模具，而后，将模具放入微波炉中，循环辐照5个周期（每个周期辐照工艺均为中火、加热30s、冷却10s），自然冷却后，得到固化度为60%的取向碳纳米管/环氧固化树脂复合材料预固化片B。

[0099] （2）将4g实施例1制备的聚多巴胺包覆的钛酸钡纳米纤维PDA@BTnf和20g双酚A型环氧树脂（牌号E-51）混合，于60°C下超声震荡搅拌10min，加入0.8g的2-乙基-4-甲基咪唑，继续超声震荡搅拌10min，得到预聚物C；在预热好的聚四氟乙烯板上刮涂厚度为300 μ m的预聚物膜D，在80°C下固化1h，自然冷却后，得到固化度为60%的钛酸钡纳米纤维/环氧树脂复合材料预固化片E。

[0100] （3）将步骤（2）制备的预固化片E浸润步骤（1）制备的预聚物A后，平铺在步骤（1）制备的预固化片B上，排除气泡，得到双层结构复合材料B-E；再将步骤（1）制备的预聚物A的另一半浇注到双层结构复合材料B-E的预固化片E一侧，而后将模具放入微波炉中，循环辐照15个周期（每个周期辐照工艺均为中火、加热30s、冷却10s），自然冷却后得到固化度>97%的三层结构树脂基复合材料，记作B-E-B，介电常数为1072.1（@100Hz），击穿强度达到了4.76。如果将步骤（3）中预聚物A的另一半浇注到B-E的预固化片B一侧，其他条件不变，得到的三层结构树脂基复合材料B-B-E的介电常数为798.6（@100Hz），击穿强度3.03。

[0101] 实施例8

[0102] （1）将0.07g表面羟基化的取向碳纳米管束（长度20-100 μ m，直径2-5 μ m）和20g双酚A型环氧树脂（牌号E-51）混合，于60°C下超声震荡搅拌10min后，加入0.8g的2-乙基-4-甲基咪唑，继续搅拌10min后，在60°C下真空脱气泡20min，得到预聚物A；将预聚物A平分为两部分，取一部分倒入预热好的模具，而后，将模具放入微波炉中，循环辐照4个周期（每个周期辐照工艺均为中火、加热30s、冷却10s），自然冷却后，得到固化度为40%的取向碳纳米管/环氧固化树脂复合材料预固化片B。

[0103] （2）将2g实施例1制备的聚多巴胺包覆的钛酸钡纳米纤维PDA@BTnf和20g双

酚A型环氧树脂（牌号E-51）混合，于60°C下超声震荡搅拌10min，加入0.8g的2-乙基-4-甲基咪唑，继续超声震荡搅拌10min，得到预聚物C；在预热好的聚四氟乙烯板上刮涂厚度为150 μ m的预聚物膜D，在80°C下固化45min，自然冷却后，得到固化度为40%的钛酸钡纳米纤维/环氧树脂复合材料预固化片E。

[0104] （3）将步骤（2）制备的预固化片E浸润步骤（1）制备的预聚物A后，平铺在步骤（1）制备的预固化片B上，排除气泡，得到双层结构复合材料B-E；再将步骤（1）制备的预聚物A的另一半浇注到双层结构复合材料B-E的预固化片E一侧，而后将模具放入微波炉中，循环辐照15个周期（每个周期辐照工艺均为中火、加热30s、冷却10s），自然冷却后得到固化度>97%的三层结构树脂基复合材料，记作B-E-B。

[0105] 实施例9

[0106] （1）将0.16g表面羟基化的取向碳纳米管束（长度20-100 μ m，直径2-5 μ m）和20g双酚A型环氧树脂（牌号E-51）混合，于60°C下超声震荡搅拌10min后，加入0.8g的2-乙基-4-甲基咪唑，继续搅拌10min后，在60°C下真空脱气泡20min，得到预聚物A；将预聚物A平分为两部分，取一部分倒入预热好的模具，而后，将模具放入微波炉中，循环辐照5个周期（每个周期辐照工艺均为中火、加热10s、冷却10s），自然冷却后，得到固化度为30%的取向碳纳米管/环氧固化树脂复合材料预固化片B。

[0107] （2）将6g实施例1制备的聚多巴胺包覆的钛酸钡纳米纤维PDA@BTnf和20g双酚A型环氧树脂（牌号E-51）混合，于60°C下超声震荡搅拌10min，加入0.8g的2-乙基-4-甲基咪唑，继续超声震荡搅拌10min，得到预聚物C；在预热好的聚四氟乙烯板上刮涂厚度为275 μ m的预聚物膜D，在80°C下固化1h，自然冷却后，得到固化度为30%的钛酸钡纳米纤维/环氧树脂复合材料预固化片E。

[0108] （3）将步骤（2）制备的预固化片E浸润步骤（1）制备的预聚物A后，平铺在步骤（1）制备的预固化片B上，排除气泡，得到双层结构复合材料B-E；再将步骤（1）制备的预聚物A的另一半浇注到双层结构复合材料B-E的预固化片E一侧，而后将模具放入微波炉中，循环辐照15个周期（每个周期辐照工艺均为中火、加热30s、冷却10s），自然冷却后得到固化度>97%的三层结构树脂基复合材

料，记作B-E-B。

[0109] 实施例10

[0110] (1) 将0.19g未经表面处理的取向碳纳米管束（长度20-100 μm ，直径2-5 μm ）和20g双酚A型环氧树脂（牌号E-51）混合，于80°C下超声震荡搅拌10min后，加入5g二氨基二苯甲烷，继续搅拌10min后，在80°C下真空脱气泡20min，得到预聚物A；将预聚物A平分为两部分，取一部分倒入预热好的模具，而后，将模具放入微波炉中，循环辐照4个周期（每个周期辐照工艺均为中火、加热30s、冷却10s），自然冷却后，得到固化度为50%的取向碳纳米管/环氧固化树脂复合材料预固化片B。

[0111] (2) 将8g实施例1制备的聚多巴胺包覆的钛酸钡纳米纤维PDA@BTnf和20g双酚A型环氧树脂（牌号E-51）混合，于80°C下超声震荡搅拌10min，加入5g二氨基二苯甲烷，继续超声震荡搅拌10min，得到预聚物C；在预热好的聚四氟乙烯板上刮涂厚度为270 μm 的预聚物膜D，在80°C下固化45min，自然冷却后，得到固化度为50%的钛酸钡纳米纤维/环氧树脂复合材料预固化片E。

[0112] (3) 将步骤（2）制备的预固化片E浸润步骤（1）制备的预聚物A后，平铺在步骤（1）制备的预固化片B上，排除气泡，得到双层结构复合材料B-E；再将步骤（1）制备的预聚物A的另一半浇注到双层结构复合材料B-E的预固化片E一侧，而后将模具放入微波炉中，循环辐照15个周期（每个周期辐照工艺均为中火、加热30s、冷却10s），自然冷却后得到固化度>97%的三层结构树脂基复合材料，记作B-E-B。

[0113] 实施例11

[0114] (1) 将10g双马来酰亚胺基二苯甲烷与8.6g二烯丙基双酚A化合物在130°C搅拌加热至透明溶液，然后加入0.1g未经表面处理的取向碳纳米管束（长度20-100 μm ，直径2-5 μm ），140°C下预聚50min，倒入预热好的模具，在140°C下真空脱气泡30min，得到预聚物A；将预聚物A平分为两部分，取一部分倒入预热好的模具，而后，将模具放入微波炉中，循环辐照5个周期（每个周期辐照工艺均为中火、加热30s、冷却10s），自然冷却后，得到固化度为60%的取向碳纳米管/双马来酰亚胺树脂复合材料预固化片B。

[0115] (2) 将10g双马来酰亚胺基二苯甲烷与8.6g二烯丙基双酚A化合物在130°C搅拌加热至透明溶液, 然后加入8g实施例1制备的聚多巴胺包覆的钛酸钡纳米纤维PD A@BTnf, 140°C下预聚50min, 倒入预热好的模具, 在140°C下真空脱气泡30min, 得到预聚物C; 在预热好的聚四氟乙烯板上刮涂厚度为250 μ m的预聚物膜D, 在140°C下固化50min, 自然冷却后, 得到固化度为60%的钛酸钡纳米纤维/双马来酰亚胺树脂复合材料预固化片E。

[0116] (3) 将步骤(2)制备的预固化片E浸润步骤(1)制备的预聚物A后, 平铺在步骤(1)制备的预固化片B上, 排除气泡, 得到双层结构复合材料B-E; 再将步骤(1)制备的预聚物A的另一半浇注到双层结构复合材料B-E的预固化片E一侧, 而后将模具放入微波炉中, 循环辐照15个周期(每个周期辐照工艺均为中火、加热30s、冷却10s), 自然冷却后得到固化度>97%的三层结构树脂基复合材料, 记作B-E-B, 介电常数为1062.8(@100Hz), 击穿强度达到了4.79。如果将步骤(1)与步骤(3)采用不间断微波辐照, 其他条件不变, 得到的三层结构树脂基复合材料B-E-B的介电常数为882.6(@100Hz), 击穿强度3.62; 如果将步骤(1)与步骤(3)采用加热方式(160°C下固化60min)替换间歇微波方式, 其他条件不变, 得到的三层结构树脂基复合材料B-E-B的介电常数为738.8(@100Hz), 击穿强度3.38。

[0117] 实施例12

[0118] (1) 将10g双马来酰亚胺基二苯甲烷与8g二烯丙基双酚A化合物在130°C搅拌加热至透明溶液, 然后加入0.37g未经表面处理的取向碳纳米管束(长度20-100 μ m, 直径2-5 μ m), 140°C下预聚50min, 倒入预热好的模具, 在140°C下真空脱气泡30min, 得到预聚物A; 将预聚物A平分为两部分, 取一部分倒入预热好的模具, 而后, 将模具放入微波炉中, 循环辐照5个周期(每个周期辐照工艺均为中火、加热30s、冷却10s), 自然冷却后, 得到固化度为60%的取向碳纳米管/双马来酰亚胺树脂复合材料预固化片B。

[0119] (2) 将10g双马来酰亚胺基二苯甲烷与8g二烯丙基双酚A化合物在130°C搅拌加热至透明溶液, 然后加入4g实施例1制备的聚多巴胺包覆的钛酸钡纳米纤维PD A@BTnf, 140°C下预聚50min, 倒入预热好的模具, 在140°C下真空脱气泡30mi

n, 得到预聚物C; 在预热好的聚四氟乙烯板上刮涂厚度为200 μ m的预聚物膜D, 在140°C下固化50min, 自然冷却后, 得到固化度为60%的钛酸钡纳米纤维/双马来酞亚胺树脂复合材料预固化片E。

[0120] (3) 将步骤(2)制备的预固化片E浸润步骤(1)制备的预聚物A后, 平铺在步骤(1)制备的预固化片B上, 排除气泡, 得到双层结构复合材料B-E; 再将步骤(1)制备的预聚物A的另一半浇注到双层结构复合材料B-E的预固化片E一侧, 而后将模具放入微波炉中, 循环辐照15个周期(每个周期辐照工艺均为中火、加热30s、冷却10s), 自然冷却后得到固化度>97%的三层结构树脂基复合材料, 记作B-E-B。

权利要求书

- [权利要求 1] 一种三层结构树脂基复合材料，其特征在于，所述三层结构树脂基复合材料的制备方法包括以下步骤：
- （1）将可固化树脂体系与取向碳纳米管束混合，得到取向碳纳米管束预聚物；然后将预聚物分为第一预聚物、第二预聚物；然后将第一预聚物预固化，得到取向碳纳米管束预固化片；
- （2）将能固化树脂体系与聚多巴胺包覆的钛酸钡纳米纤维混合，得到钛酸钡纳米纤维预聚物；然后将钛酸钡纳米纤维预聚物制膜后预固化得到钛酸钡纳米纤维预固化片；
- （3）将钛酸钡纳米纤维预固化片浸润第二预聚物后平铺于取向碳纳米管束预固化片上；然后将第二预聚物浇注于钛酸钡纳米纤维预固化片上；再经过固化，得到三层结构树脂基复合材料。
- [权利要求 2] 根据权利要求1所述三层结构树脂基复合材料，其特征在于，步骤（1）中，取向碳纳米管束的用量为可固化树脂体系质量的0.1~2%，第一预聚物、第二预聚物等量；步骤（2）中，聚多巴胺包覆的钛酸钡纳米纤维的用量为能固化树脂体系质量的10~40%。
- [权利要求 3] 根据权利要求1所述三层结构树脂基复合材料，其特征在于，所述可固化树脂体系包括树脂或者树脂与固化剂；所述能固化树脂体系包括树脂或者树脂与固化剂；所述聚多巴胺包覆的钛酸钡纳米纤维的制备方法包括以下步骤：
- ①将钡盐、钛酸酯化合物在溶剂中混合，然后加入粘度调节剂，得到前驱体溶液；所述前驱体溶液经过静电纺丝、煅烧后，得到钛酸钡纳米纤维；
- ②将盐酸多巴胺、三羟甲基氨基甲烷盐酸盐溶解在水中，然后用碱液调节pH值为8~9；然后加入钛酸钡纳米纤维进行反应，得到聚多巴胺包覆的钛酸钡纳米纤维。
- [权利要求 4] 根据权利要求3所述三层结构树脂基复合材料，其特征在于，所述树脂包括双马来酰亚胺树脂、氰酸酯树脂、环氧树脂、聚酰亚胺树脂中

的一种或几种；钡盐为乙酸钡，钛酸酯化合物为钛酸四丁酯，溶剂为乙酸，粘度调节剂为聚乙烯吡咯烷酮；静电纺丝的参数为1.7kV/cm；煅烧为在10°C/min的升温速率和空气气氛下，于700°C下煅烧3h；碱液为氢氧化钠水溶液；反应为室温下振荡反应24h。

- [权利要求 5] 根据权利要求3所述三层结构树脂基复合材料，其特征在于，钡盐、钛酸酯化合物的摩尔比为1；盐酸多巴胺、三羟甲基氨基甲烷盐酸盐、水、钛酸钡纳米纤维的质量比为0.2:0.1:100:2。
- [权利要求 6] 根据权利要求1所述三层结构树脂基复合材料，其特征在于，钛酸钡纳米纤维预固化片的厚度为50~1000 μ m；采用涂膜法将钛酸钡纳米纤维预聚物制膜。
- [权利要求 7] 根据权利要求1所述三层结构树脂基复合材料，其特征在于，所述取向碳纳米管束预固化片的固化度为30%~60%；钛酸钡纳米纤维预固化片的固化度为30%~60%。
- [权利要求 8] 根据权利要求1所述三层结构树脂基复合材料，其特征在于，步骤（1）中，采用微波间歇固化的方式将第一预聚物预固化；步骤（3）中，采用微波间歇固化的方式固化。
- [权利要求 9] 根据权利要求8所述三层结构树脂基复合材料，其特征在于，微波间歇固化每次固化的时间为10~30s，间歇的时间为5~15s。
- [权利要求 10] 权利要求1所述三层结构树脂基复合材料在制备介电功能复合材料中的应用。

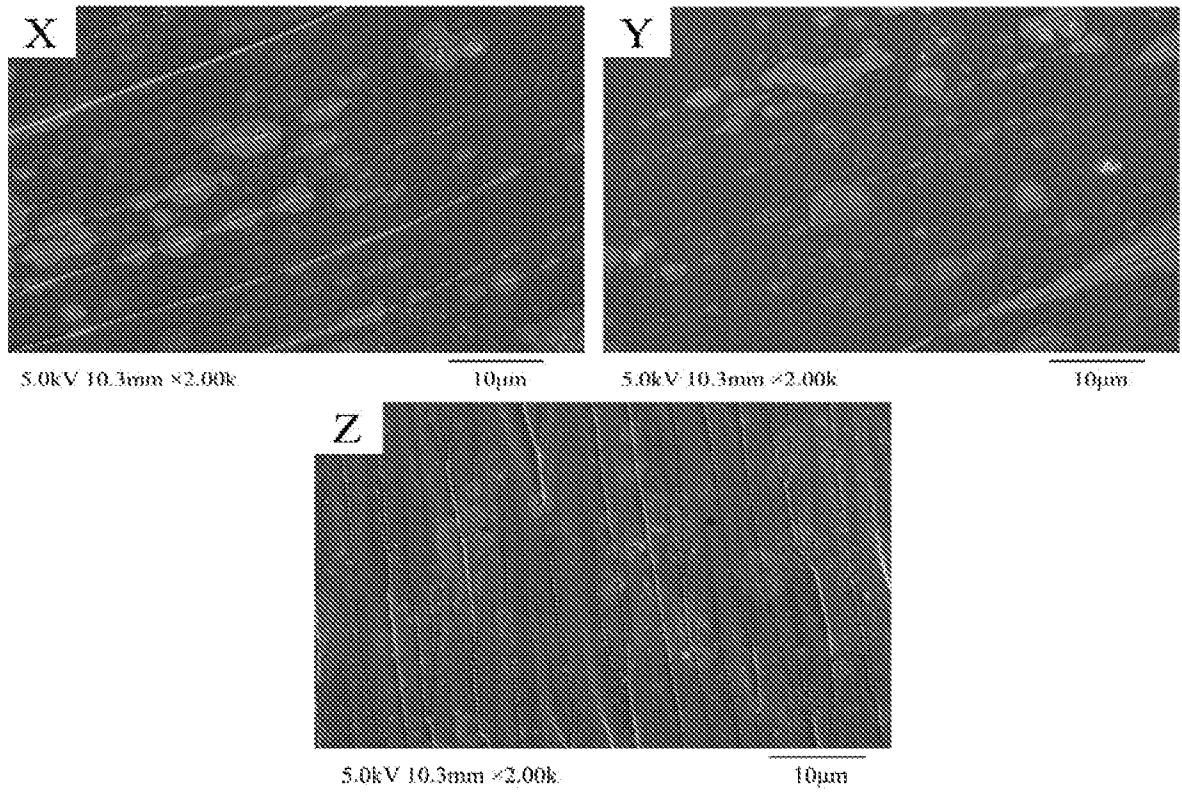


图 1

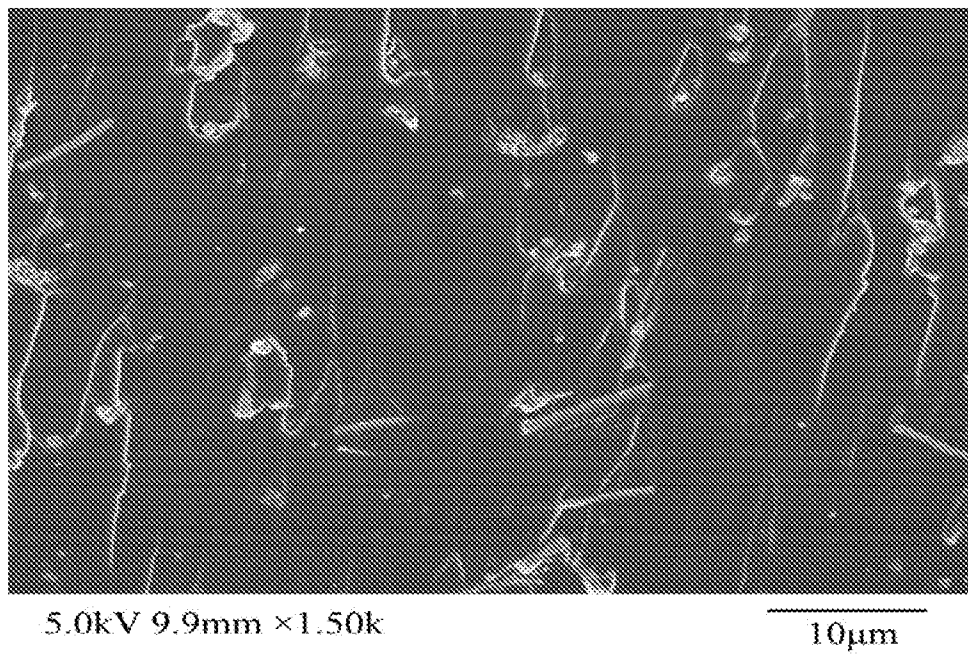


图 2

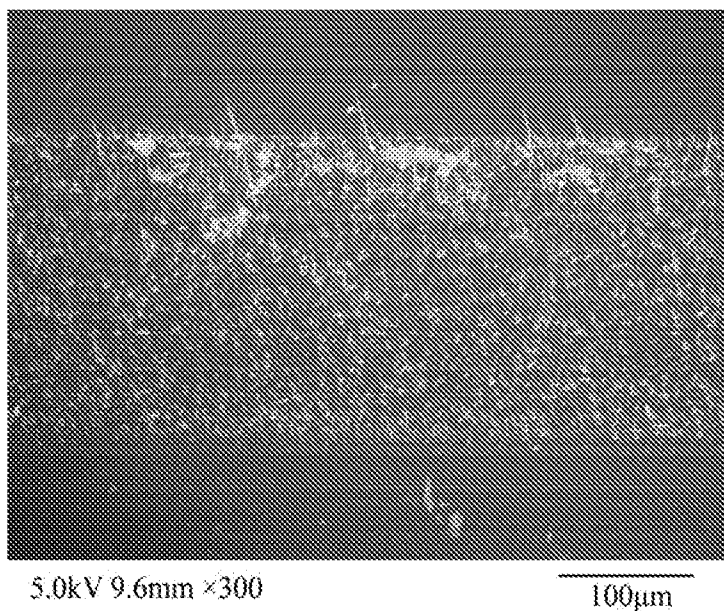


图 3

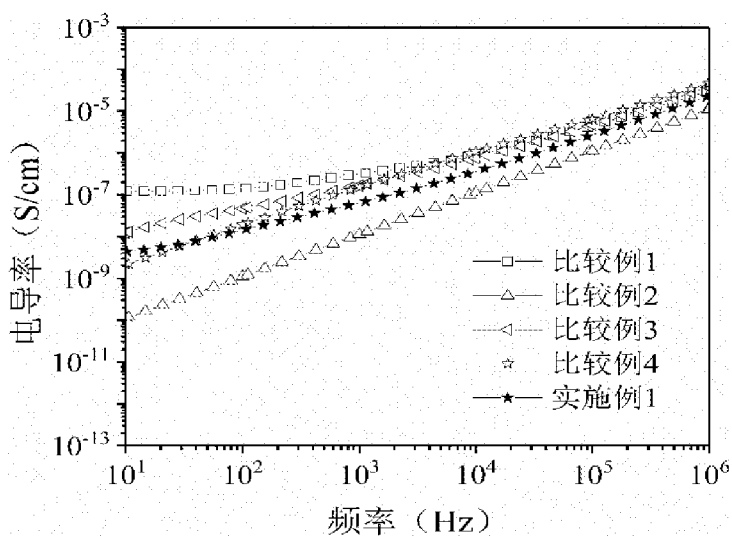


图 4

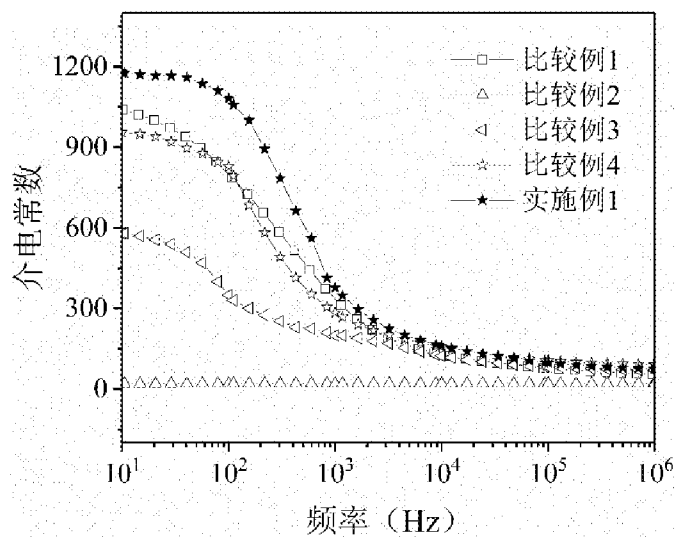


图 5

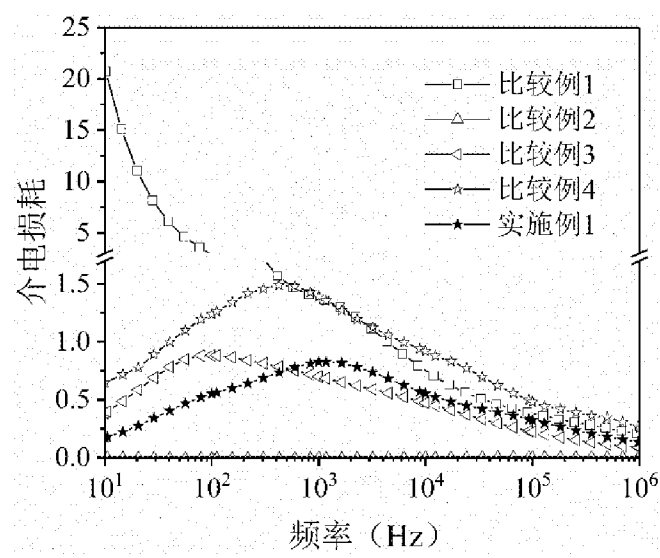


图 6

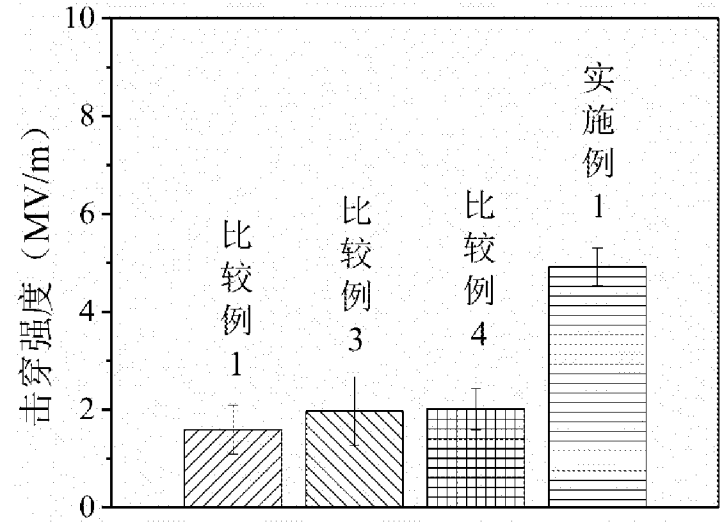


图 7

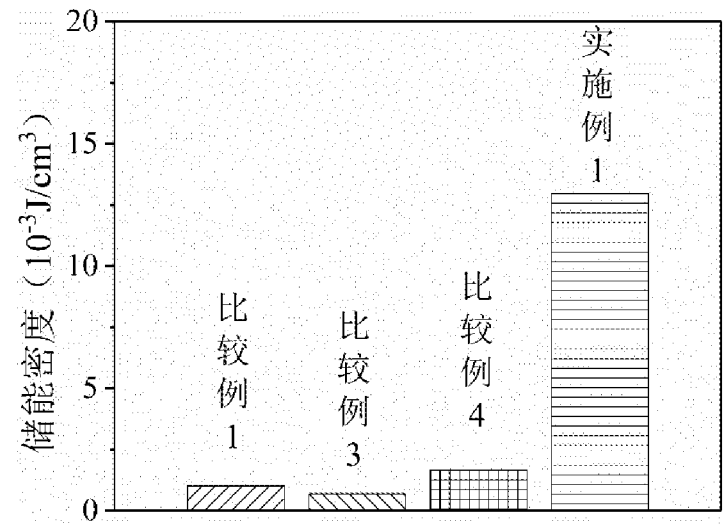


图 8

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2019/071833

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B32B 27/28(2006.01)i; C08J 5/24(2006.01)i; C08J 3/28(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B32B; C08J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CNABS; VEN; CNKI: 钛酸钡, 纤维, 层, 多巴胺, 介电, 包覆, 碳纳米管, barium titanate, fiber, fibre, layer?, dopamine, clad +, coat+, cabon nanotube?, dielectric

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	CN 107415118 A (SOOCHOW UNIVERSITY) 01 December 2017 (2017-12-01) description, paragraphs [0005]-[0016]	1-10
Y	CN 102504449 A (TSINGHUA UNIVERSITY) 20 June 2012 (2012-06-20) description, paragraphs [0005]-[0021]	1-10
Y	WO 2017121204 A1 (ZHANGJIAGANG INSTITUTE INDUSTRIAL TECHNOLOGIES SOOCHOW UNIVERSITY) 20 July 2017 (2017-07-20) claims 1-10	1-10
A	CN 107538661 A (SOOCHOW UNIVERSITY) 05 January 2018 (2018-01-05) entire document	1-10



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

09 October 2019

Date of mailing of the international search report

14 October 2019

Name and mailing address of the ISA/CN

China National Intellectual Property Administration
No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao Haidian District, Beijing
100088
China

Facsimile No. (86-10)62019451

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2019/071833

Patent document cited in search report				Publication date (day/month/year)		Patent family member(s)		Publication date (day/month/year)	
CN	107415118	A	01 December 2017	CN	107415118	B		16 July 2019	
CN	102504449	A	20 June 2012	CN	102504449	B		23 April 2014	
WO	2017121204	A1	20 July 2017	US	2019016644	A1		17 January 2019	
				CN	105419328	B		16 January 2018	
				CN	105419328	A		23 March 2016	
CN	107538661	A	05 January 2018	CN	110014541	A		16 July 2019	
				CN	107538661	B		28 May 2019	

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2019/071833

A. 主题的分类 B32B 27/28(2006.01)i; C08J 5/24(2006.01)i; C08J 3/28(2006.01)i 按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类																	
B. 检索领域 检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号) B32B; C08J 包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献 在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用)) CNABS; VEN; CNKI: 钛酸钡, 纤维, 层, 多巴胺, 介电, 包覆, 碳纳米管, barium titanate, fiber, fibre, layer?, dopamine, clad+, coat+, cabon nanotube?, dielectric																	
C. 相关文件 <table border="1"> <thead> <tr> <th>类 型*</th> <th>引用文件, 必要时, 指明相关段落</th> <th>相关的权利要求</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Y</td> <td>CN 107415118 A (苏州大学) 2017年 12月 1日 (2017 - 12 - 01) 说明书第[0005]-[0016]段</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>CN 102504449 A (清华大学) 2012年 6月 20日 (2012 - 06 - 20) 说明书第[0005]-[0021]段</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>WO 2017121204 A1 (ZHANGJIAGANG INST IND TECHNOLOGIES SOOCHOW UNIV) 2017年 7月 20日 (2017 - 07 - 20) 权利要求1-10</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 107538661 A (苏州大学) 2018年 1月 5日 (2018 - 01 - 05) 全文</td> <td>1-10</td> </tr> </tbody> </table>			类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求	Y	CN 107415118 A (苏州大学) 2017年 12月 1日 (2017 - 12 - 01) 说明书第[0005]-[0016]段	1-10	Y	CN 102504449 A (清华大学) 2012年 6月 20日 (2012 - 06 - 20) 说明书第[0005]-[0021]段	1-10	Y	WO 2017121204 A1 (ZHANGJIAGANG INST IND TECHNOLOGIES SOOCHOW UNIV) 2017年 7月 20日 (2017 - 07 - 20) 权利要求1-10	1-10	A	CN 107538661 A (苏州大学) 2018年 1月 5日 (2018 - 01 - 05) 全文	1-10
类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求															
Y	CN 107415118 A (苏州大学) 2017年 12月 1日 (2017 - 12 - 01) 说明书第[0005]-[0016]段	1-10															
Y	CN 102504449 A (清华大学) 2012年 6月 20日 (2012 - 06 - 20) 说明书第[0005]-[0021]段	1-10															
Y	WO 2017121204 A1 (ZHANGJIAGANG INST IND TECHNOLOGIES SOOCHOW UNIV) 2017年 7月 20日 (2017 - 07 - 20) 权利要求1-10	1-10															
A	CN 107538661 A (苏州大学) 2018年 1月 5日 (2018 - 01 - 05) 全文	1-10															
☐ 其余文件在C栏的续页中列出。 ☒ 见同族专利附件。																	
* 引用文件的具体类型: “A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件 “E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利 “L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件(如具体说明的) “O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件 “P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件 “T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件 “X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性 “Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性 “&” 同族专利的文件																	
国际检索实际完成的日期 2019年 10月 9日		国际检索报告邮寄日期 2019年 10月 14日															
ISA/CN的名称和邮寄地址 中国国家知识产权局(ISA/CN) 中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088 传真号 (86-10)62019451		授权官员 王新力 电话号码 86+010-62084980															

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2019/071833

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利			公布日 (年/月/日)
CN	107415118	A	2017年 12月 1日	CN	107415118	B	2019年 7月 16日
CN	102504449	A	2012年 6月 20日	CN	102504449	B	2014年 4月 23日
WO	2017121204	A1	2017年 7月 20日	US	2019016644	A1	2019年 1月 17日
				CN	105419328	B	2018年 1月 16日
				CN	105419328	A	2016年 3月 23日
CN	107538661	A	2018年 1月 5日	CN	110014541	A	2019年 7月 16日
				CN	107538661	B	2019年 5月 28日