

纳米胶体二氧化硅改性聚酰亚胺薄膜的制备及性能研究

贾延江¹, 安源程¹, 张燕¹, 职欣心¹, 张秀敏², 刘金刚¹, 杨洋³

(1. 中国地质大学(北京)材料科学与工程学院, 北京 100083; 2. 北京交通大学电气工程学院, 北京 100044; 3. 中国商飞复合材料中心, 上海 201324)

摘要:首先,通过缩聚法制备了基于均苯四甲酸二酐(PMDA)与4,4'-二氨基二苯醚(ODA)单体的聚酰胺酸(PAA),在聚合过程中加入不同质量分数的胶体SiO₂/N,N-二甲基乙酰胺(DMAc),制得PAA/SiO₂杂化胶液。然后将杂化胶液在洁净干燥箱中于室温~350℃进行亚胺化,制得了PI/SiO₂复合薄膜。对PI/SiO₂复合薄膜进行衰减全反射傅里叶红外光谱(ATR-FTIR)、扫描电子显微镜(SEM)、热重分析(TGA)、动态机械分析(DMA)和热机械分析(TMA)测试,并采用阻抗分析法测试SiO₂的引入对复合薄膜介电性能的影响。结果表明:成功制得了预期结构的复合薄膜,SiO₂在PI基体中分布较为均匀。SiO₂的引入提高了复合薄膜的耐热性和热尺寸稳定性,SiO₂含量为25%的PI-25薄膜5%失重温度($T_{5\%}$)和750℃时的残余质量分数分别为611℃与73%,分别较PI-0薄膜(未添加SiO₂)提高了14.7℃和9.2%。在10³~10⁶ Hz频率范围内,复合薄膜表现出较为稳定的介电常数(D_k)与介质损耗因数(D_f)。纳米SiO₂的引入略微提高了复合薄膜的 D_k 值,PI-25薄膜在1 MHz时的 D_k 值为3.58,较PI-0薄膜略有上升(D_k 为3.20)。

关键词:聚酰亚胺薄膜;胶体二氧化硅;介电性能;热性能;相容性

中图分类号:TM215.3;TQ323.7 文献标志码:A 文章编号:1009-9239(2021)11-0100-08

DOI:10.16790/j.cnki.1009-9239.im.2021.11.014

Preparation and Properties of Polyimide Films Modified with Colloidal Silica Fillers

JIA Yanjiang¹, AN Yuancheng¹, ZHANG Yan¹, ZHI Xinxin¹, ZHANG Xiumin², LIU Jingang¹, YANG Yang³
(1. School of Materials Science and Technology, China University of Geosciences, Beijing 100083, China; 2. School of Electrical Engineering, Beijing Jiaotong University, Beijing 100044, China; 3. Composites Center of Commercial Aircraft Corporation of China, Ltd., Shanghai 201324, China)

Abstract: At First, a poly(amic acid) (PAA) based on pyromellitic dianhydride (PMDA) and 4,4'-oxydianiline (ODA) was prepared by polycondensation procedure, and the PAA/SiO₂ composite solutions were obtained by adding different mass fraction of colloidal SiO₂/N,N-dimethylacetamide (DMAc) during the polymerization. Then a series of PI/SiO₂ composite films were prepared by thermal imidization of the PAA/SiO₂ composite solutions in a clean oven from room temperature to 350℃ in nitrogen. The PI composite films were characterized by the attenuated total reflectance Fourier transform infrared (ATR-FTIR), scanning electron microscopy (SEM), thermal-gravimetric analysis (TGA), dynamic mechanical analysis (DMA), and thermo-mechanical analysis (TMA), and the effect of SiO₂ on the dielectric properties of composite film was tested by the impedance analysis measurement. The results show that the composite films with expected structure are prepared, and the SiO₂ disperses in PI matrix

收稿日期:2020-12-09 修回日期:2021-04-07

基金项目:深圳市科技计划项目(JSJG20210629144539012);山东省重点研发计划重大科技创新工程项目(2019JZZY020235);上海市自然科学基金项目(17ZR1411800)

作者简介:贾延江(1996-),男(汉族),山东德州人,硕士生,主要从事低介电聚酰亚胺材料研究工作;通信作者:刘金刚(1973-),男(汉族),内蒙古赤峰人,教授,主要从事电工与电子绝缘用聚合物材料的基础与应用研究。

uniformly. The incorporation of SiO_2 improves the heat resistance and dimensional stability at high temperature of the PI composite films. The 5% weight loss temperature ($T_{5\%}$) and 750°C residual weight ratio (R_{w750}) of the PI-25 film with 25% of SiO_2 are 611.3°C and 73.1%, respectively, which are 14.7°C and 9.2% higher than those of the PI-0 film (without silica). The PI composite films exhibit stable dielectric constant (D_k) and dielectric loss factor (D_f) in the frequency range of 10^3 – 10^6 Hz. The incorporation of nano-silica slightly increases the D_k of composite films, and the D_k of the PI-25 film at 1 MHz is 3.58, which is a bit higher than that of the PI-0 film (D_k is 3.20).

Key words: polyimide film; colloidal silica; dielectric properties; thermal properties; compatibility

0 引言

聚酰亚胺(polyimide, PI)薄膜自上世纪60年代实现商业化以来的半个多世纪里,其应用领域不断拓展,发展到今天已经成为电工、电子、航空航天等国民经济支柱产业不可或缺的重要基础材料之一^[1-3]。随着高技术领域发展对于材料性能要求的不断提高,通用型PI薄膜,如美国杜邦公司最早商业化的Kapton®PI薄膜,即聚(均苯四甲酸二酐-4,4'-二氨基二苯醚)(PMDA-ODA)逐渐暴露出一些性能上的不足,主要体现在高温尺寸稳定性、吸湿率、耐电晕以及介电性能等方面^[4-5]。例如,标准型PI(PMDA-ODA)薄膜的热膨胀系数较高,限制了其在微电子、航空航天等领域中的应用;颜色较深,限制了其在光电领域中的应用^[6];耐电晕性能较差,限制了其在变频电机绝缘领域中的应用^[7];耐原子氧侵蚀性能较差,限制了其在低地球轨道航天器中的应用^[8];吸湿率较高和湿热环境下的高温尺寸稳定性较差,限制了其在微电子领域中的应用^[9];介电常数与介质损耗偏高,限制了其在高频通讯领域中的应用等^[10]。鉴于目前单一组成结构的标准型PI薄膜在高技术领域中所面临的挑战,复合化逐渐成为其改性的主要手段。

PI薄膜的复合化改性主要是通过将某些具有特定功能的金属、无机非金属或高分子填料等与PI薄膜基体进行复合,针对性地弥补或改善基体薄膜的某些性能缺陷,从而满足特定领域应用的需求^[11-12]。常见的无机纳米粒子,如 SiO_2 、 Al_2O_3 、 TiO_2 等是目前PI薄膜复合改性领域中应用最为广泛的填料之一,尤其是在PI薄膜的电性能改性方面应用更为广泛^[13],其中又以纳米 SiO_2 改性PI薄膜的研究最为充分^[14-15]。刘俊等^[16]针对标准型PI薄膜耐电晕性能相对较差的性能缺陷,采用溶胶-凝胶法制备了PI/ SiO_2 复合薄膜。测试结果显示, SiO_2 质量分数为15%的复合薄膜的耐电晕性能较纯膜有较大幅度的提升。陈江聪等^[17]为了满足微电子工业的发展

对兼具良好耐热与介电性能PI薄膜的应用需求,采用溶胶-凝胶原位生成法制备了PI/ SiO_2 - TiO_2 三元纳米复合薄膜。测试表明, SiO_2 和 TiO_2 纳米粒子均匀分散在PI薄膜基体中,复合薄膜表现出良好的透明性。随着纳米粒子含量的增加,复合薄膜的介电常数呈现出先升高后降低的变化规律。当纳米粒子体积分数达到6%时,复合薄膜的介电常数达到最高(4.4, 50 kHz)。由此可见,纳米 SiO_2 因其自身优良的介电性能、耐热性能、高强度、高稳定性、低热膨胀等特性成为改性标准型PI薄膜最为有效的填料品种之一。

纳米 SiO_2 填料的应用形式主要包括粉体与胶体两类。其中胶体 SiO_2 (colloidal silica)在材料中的改性近年来得到了广泛的重视。胶体 SiO_2 是固体二氧化硅颗粒的稳定分散体。它外观为乳白色半透明的胶体溶液,其中 SiO_2 的质量浓度一般为10%~35%,质量浓度最高可达50%以上^[18]。胶体 SiO_2 粒径为5~100 nm,是一种纳米尺度的粒子,具有较高的比表面积(50~400 m^2/g)。与普通纳米 SiO_2 粉体相比,胶体 SiO_2 的黏度低、分散性好,可以充分填充到固体物中,尤其是对一些多孔性的物质,能够使其表面达到平滑的目的。胶体 SiO_2 具有优良的反应性,可以参与均相反应,如将其与高分子基体均匀混合,可达到改善光学、电性能以及力学性能的目的。此外,由于胶体 SiO_2 具有良好的粘接性能,通过一定的烧结或者干燥处理,可以形成稳定坚固的膜,而且它的成膜温度较低,成膜后不会再发生变质或在水中溶解。众多优良的特性使得胶体 SiO_2 在半导体晶片抛光、涂层和纺织品、熔模铸造以及纳米级填料和催化剂前体等领域中得到了广泛应用^[19]。

胶体 SiO_2 的高比表面积、无色透明、黏度低等特点使其在PI薄膜中的改性研究备受关注。HUANG J W等^[20]研究表明,通过将胶体 SiO_2 与PI前驱体PAA溶液复合,然后经过高温亚胺化后可制

得力学性能良好的复合薄膜。而且随着 SiO_2 纳米粒子含量的增加,复合薄膜的热膨胀系数(CTE)显著降低,这为胶体 SiO_2 在降低PI薄膜CTE方面的研究提供了良好的思路。YU Y Y等^[21]为了减少负性光敏型PI(PSPI)固化过程中由于丙烯酸酯侧链交联以及过量光敏剂分解挥发导致的体积收缩,采用胶体 SiO_2 单分散液进行了改性,制备了PSPI/ SiO_2 复合薄膜。测试结果显示,加入 SiO_2 纳米粒子未显著影响PSPI的光刻性能,但固化膜的热稳定性显著提高,体积收缩率明显降低。此外,YU Y Y等^[22]还将胶体 SiO_2 应用于无色透明PI薄膜的改性中。研究表明,硅溶胶的引入同样可以提高PI薄膜的热尺寸稳定性。但是要保持PI薄膜固有的光学特性需要在PI薄膜基体中引入活性位点,该位点可与硅溶胶上的活泼基团间形成化学键,进而均匀分散在PI基体中。虽然文献中对胶体 SiO_2 改性PI薄膜的研究已经有所报道,但相关领域中尚有众多基础问题有待解决。

本研究采用自制的胶体 SiO_2 /N,N-二甲基乙酰胺(DMAc)分散液与聚(均苯四甲酸二酐-4,4'-二氨基二苯醚)(Kapton[®])进行复合制备复合薄膜,采用光学手段考察 SiO_2 纳米粒子在PI基体薄膜中的分散状态,采用热学手段评估 SiO_2 纳米粒子的引入对PI复合薄膜耐热及高温尺寸稳定性的影响,并考察 SiO_2 纳米粒子的引入对PI复合薄膜介电性能的影响。

1 实验

1.1 主要原材料

均苯四甲酸二酐(PMDA),纯度 $\geq 99.5\%$,石家庄昊普化工有限公司,180℃真空干燥24 h后使用。4,4'-二氨基二苯醚(ODA),山东冠森高分子材料科技股份有限公司,直接使用。电子级N,N-二甲基乙酰胺(DMAc),纯度 $\geq 99.8\%$, Na^+ 浓度 $\leq 2 \times 10^{-6}$,含水量 $\leq 200 \times 10^{-6}$,杭州格林达电子材料股份有限公司,直接使用。胶体 SiO_2 /水分散液,济南银丰硅制品有限责任公司,直接使用。胶体 SiO_2 /DMAc分散液(SiO_2 平均粒径为20 nm),实验室自制,直接使用。其他试剂,分析纯,上海国药集团化学试剂有限公司,直接使用。

1.2 合成与制备

设计并合成 SiO_2 质量分数分别为0~25%的一系列PI/ SiO_2 复合薄膜。以 SiO_2 质量分数为25%的

PI-25为例说明PI薄膜的制备流程。在一个配有机械搅拌器、温度计、氮气进出口以及冰水浴的1 000 mL三口瓶中加入DMAc(200.00 g)以及ODA(20.02 g,100 mmol)。氮气保护下,于10℃以下搅拌10 min得到均相溶液。加入胶体 SiO_2 /DMAc分散液(69.73 g),然后加入等摩尔比的PMDA(21.81 g,100 mmol)以及DMAc(26.50 g)。反应体系固含量调整为16.5%。5~10℃下继续搅拌反应20 h,得到浅黄色黏稠PAA/ SiO_2 溶液。在该溶液中补加DMAc,调整固含量为10%,然后将该溶液加压过滤进行纯化,去除原材料以及环境中可能带入的任何机械杂质。滤膜孔径为0.45 μm ,过滤压力为0.5 MPa。

将纯化后的PAA/ SiO_2 溶液脱泡后倾倒在干净玻璃板上,采用刮刀进行涂膜,通过控制刮刀狭缝的宽度来控制湿膜以及最终固化膜的厚度。随后将玻璃板置于洁净干燥箱中,按照80℃/3 h+120℃/1 h+150℃/1 h+180℃/1 h+250℃/1 h+300℃/1 h+350℃/1 h程序升温制膜,全程氮气保护。自然冷却至室温,在干净的去离子水中浸泡,取出从玻璃板上脱下的薄膜,置于80℃的鼓风干燥箱中干燥2 h,除去薄膜上的水分,最终得到PI-25复合薄膜。

其他PI薄膜包括PI-0、PI-5、PI-10以及PI-20均按照类似的工艺制备,其 SiO_2 质量分数分别为0、5%、10%、20%。

1.3 性能测试与表征

PI薄膜的衰减全反射傅里叶红外光谱(ATR-FTIR)采用日本岛津公司的IRAffinity-1S型傅里叶变换红外光谱仪测试,扫描范围为4 000~400 cm^{-1} 。PI薄膜的紫外-可见光谱(UV-Vis)采用日本日立公司的U-3900型紫外-可见分光光度计进行测试。PI薄膜的黄度指数(YI)采用美国爱色丽公司的X-rite Ci7800型台式分光光度计按照ASTM D1925进行测试,样品厚度为25 μm 。颜色参数按照国际照明委员会(CIE)Lab计量。 L^* 代表明度,100代表白色,0代表黑色;正 a^* 值代表红色,负 a^* 值代表绿色;正 b^* 值代表黄色,负 b^* 值代表蓝色。PI薄膜的表面形貌采用日本Technex Lab公司的Tiny-SEM 1540型电子显微镜(SEM)测试,并采用附属的能谱分析(EDS)功能对薄膜表面的元素分布进行测试。

PI薄膜的热分解温度采用美国铂金埃默尔公司的TGA 4000型热重分析仪(TGA)测试,温度范围为30~760℃,升温速率为20℃/min,测试环境为

氮气, 气体流量为 20 mL/min; PI 薄膜的玻璃化转变温度 (T_g) 采用日本精工株式会社的 DMS6100 型动态机械分析仪 (DMA) 测试, 温度范围为 30~400℃, 升温速率为 5℃/min, 频率为 1 Hz, 测试环境为氮气, 气体流量为 20 mL/min。PI 薄膜的线性热膨胀系数 (CTE) 采用德国耐驰公司的 TMA 402F3 型热机械分析仪 (TMA) 测试, 温度范围为 30~450℃, 升温速率为 5℃/min, 测试环境为氮气, 气体流量为 20 mL/min。

PI 薄膜的介电常数 (D_k) 与介质损耗因数 (D_f): 采用美国安捷伦公司的 Aligent 4294A 型阻抗分析仪测试薄膜的电容值 C_p , 测试频率为 $10^3 \sim 10^6$ Hz, 测试时在薄膜上下两侧均匀涂上导电银浆。PI 薄膜的 D_f 值直接测试得到, 而 $D_k(\epsilon)$ 通过式 (1) 计算得到。

$$\epsilon = \frac{d \times C_p}{A \times \epsilon_0} \quad (1)$$

式 (1) 中: d 为薄膜厚度; A 为薄膜样品面积; C_p 为电容值; ϵ_0 为真空介电常数, $\epsilon_0 = 8.854 \times 10^{-12}$ F/m。

PI 薄膜的体积电阻率测试采用 PC68 型数字高阻计测试。

2 结果与讨论

2.1 PI 薄膜制备及其化学组分和光学性能

目前商业化胶体 SiO_2 分散液主要以水为分散介质, 这与胶体 SiO_2 的制备工艺密切相关。胶体 SiO_2 可以通过多种方法和起始原料制备, 包括离子交换法、硅烷水解和缩合法^[23-24]、含水硅酸盐的中和或电渗析法、硅直接氧化法、硅胶或粉末的胶溶或研磨法等。其中离子交换法最为成熟, 其应用也最为广泛。采用离子交换技术去除水玻璃中的碱, 可制得胶体 SiO_2 。如果反应继续下去, 纳米胶体 SiO_2 最终会聚合形成无定形 SiO_2 颗粒。在适当的时间加入碱可以阻止缩聚反应, 因此未改性的纳米胶体 SiO_2 通常分散在碱性水溶液中。水是 PI 或其前驱体聚酰胺酸 (PAA) 的不良溶剂, 考虑到 PI 薄膜改性对于胶体 SiO_2 在 PI (或 PAA) 良溶剂中的分散性要求, 采用溶剂置换法将商业化胶体 SiO_2 的分散液由水置换成 DMAc。图 1 给出了置换前后胶体 SiO_2 的透射电镜 (TEM) 测试结果。从图 1 可以看出, 溶剂置换未影响纳米 SiO_2 粒子的粒径和分散状态。

在此工作基础上, 设计并合成了 SiO_2 质量分数分别为 0~25% 的一系列 PI/ SiO_2 复合薄膜, 制备反

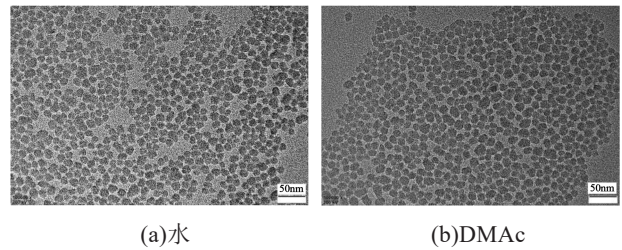


图 1 胶体 SiO_2 在不同分散液中的 TEM 图

Fig.1 TEM images of colloidal SiO_2 in different dispersion liquid

应式如图 2 所示。最终的 PI/ SiO_2 复合薄膜外观上为棕黄色透明材料。

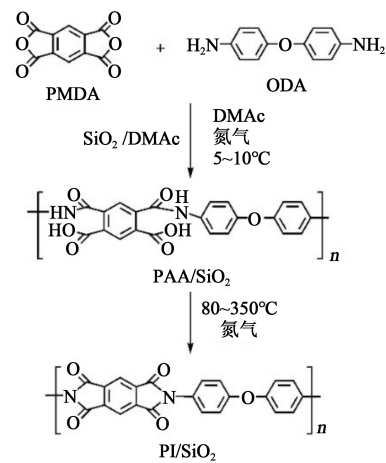


图 2 PI/ SiO_2 复合薄膜的制备反应式

Fig.2 Preparation reaction of PI/ SiO_2 composite films

图 3 给出了 PI-0 及 PI/ SiO_2 复合薄膜的 ATR-FT-IR 谱图。

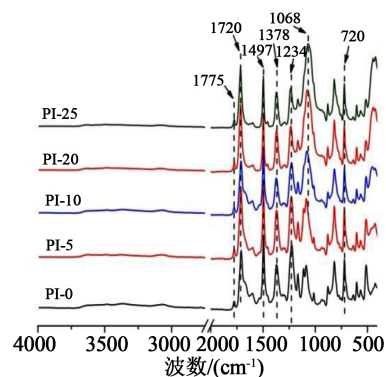


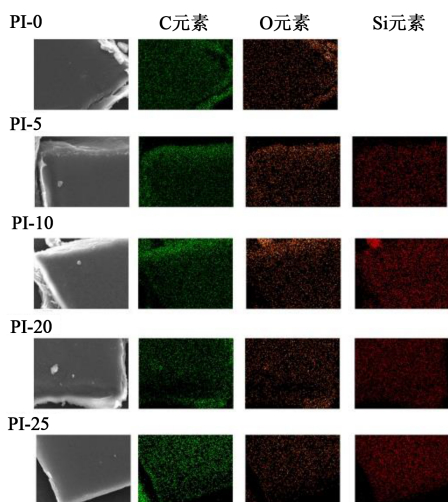
图 3 PI 薄膜的 ATR-FTIR 曲线

Fig.3 ATR-FTIR curves of PI films

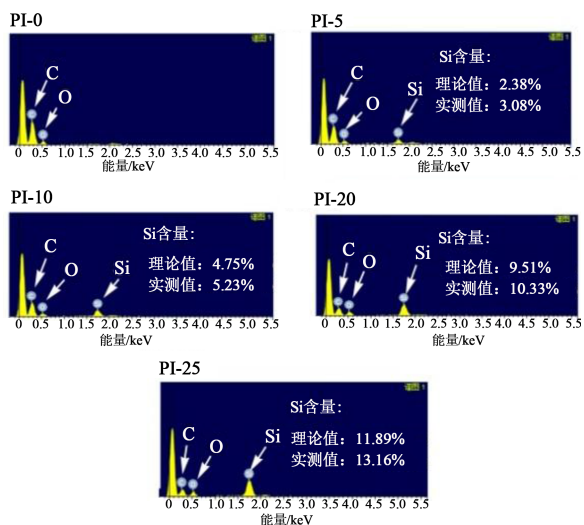
从图 3 中可以准确观察到酰亚胺环的特征吸收峰, 包括位于 1775 cm^{-1} 的非对称羰基伸缩振动、 1720 cm^{-1} 的对称羰基伸缩振动、 1378 cm^{-1} 的 C-N

伸缩振动以及位于 720 cm^{-1} 的酰亚胺环 $\text{C}=\text{O}$ 弯曲振动峰。同时,还可以观察到苯环 $\text{C}=\text{C}$ 键位于 1497 cm^{-1} 的伸缩振动峰以及醚键 ($-\text{O}-$) 位于 1234 cm^{-1} 的伸缩振动峰。在 PI-5、PI-10、PI-20 以及 PI-25 的谱图中还观察到 SiO_2 的 $\text{Si}-\text{O}$ 键位于 1068 cm^{-1} 的伸缩振动峰,而该吸收峰在 PI-0 谱图中未观察到,表明 SiO_2 成功地复合到薄膜体系中。

进一步测试了 PI-0 及 PI/ SiO_2 复合薄膜的表面形貌,SEM 及相关的 EDS 测试结果如图 4 所示。



(a)SEM 与 EDS 图



(b)EDS 扫描元素分布图

图 4 PI 薄膜的 SEM 与 EDS 图

Fig.4 SEM and EDS images of PI films

从图 4(a)可以看出,采用刮涂法以及程序升温固化工艺制备的厚度约为 $25\text{ }\mu\text{m}$ 的 PI 薄膜具有良好的表面平整性。EDS 测试显示,对于 PI-0 薄膜而言,其表面均匀分布着 C 与 O 元素,而对于 PI/ SiO_2

复合薄膜而言,除了 C 与 O 元素之外还检测到均匀分布的 Si 元素。通过对上述薄膜表面的元素进行半定量分析,结果如图 4(b)所示。从图 4(b)可以看出,随着薄膜中 SiO_2 含量的增加,C 与 O 元素含量逐渐减少,Si 元素含量逐渐增加。Si 元素的实测值与理论值较为接近,均略高于理论含量,这可能与在玻璃基板上制膜有关。

进一步通过光学性能测试,间接地评估 SiO_2 纳米粒子在 PI 薄膜中的分散与分布状况。图 5~6 分别给出了厚度约为 $25\text{ }\mu\text{m}$ 的 PI 薄膜 UV-Vis 谱图和 CIE Lab 三维谱图,PI 薄膜的光学性能数据如表 1 所示。

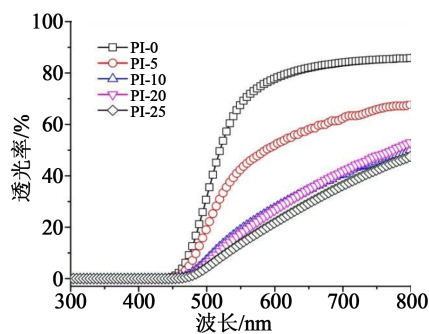


图 5 PI 薄膜的 UV-Vis 曲线

Fig.5 UV-Vis plots of PI films

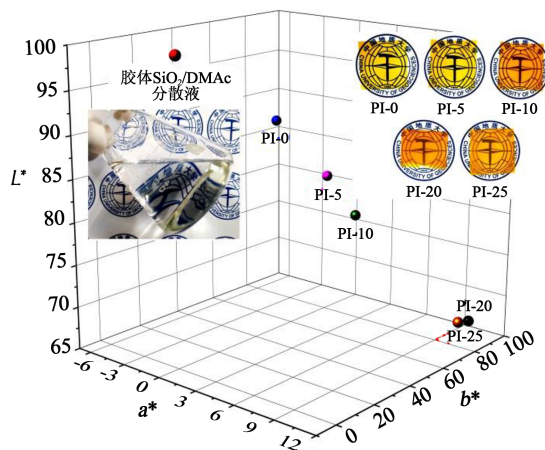


图 6 胶体 SiO_2 /DMAc 分散液以及 PI 薄膜的 CIE Lab 光学参数

Fig 6 CIE Lab optical parameters of colloidal silica/DMAc dispersion and PI films

由图 5 和表 1 可以看出,随着 SiO_2 纳米粒子含量的增加,PI 复合薄膜的光学透明性逐渐下降。以 PI 薄膜在 550 nm 波长处的透光率 (T_{550}) 为例,PI-0 薄膜的 T_{550} 为 67.9% ,而 PI-5、PI-10、PI-20、PI-25 薄膜的 T_{550} 值分别为 42.6% 、 19.1% 、 17.5% 以及 13.6% 。这

表1 胶体 SiO₂/DMAc 分散液以及 PI 薄膜的光学性能

Tab.1 Optical properties of colloidal silica/DMAc dispersion and PI films

| 样品 | λ_{cut} /nm | T_{550} /% | L^* | a^* | b^* | 浊度 /% |
|-------------------------|------------------------|-----------------|-------|-------|-------|----------|
| 胶体 SiO ₂ 分散液 | — | — | 99.93 | 0.05 | 0.71 | — |
| PI-0 | 436 | 67.9 | 86.80 | -5.51 | 88.55 | 0.68 |
| PI-5 | 450 | 42.6 | 80.78 | -1.35 | 90.96 | 24.17 |
| PI-10 | 458 | 19.1 | 76.65 | 1.19 | 90.20 | 65.27 |
| PI-20 | 464 | 17.5 | 66.86 | 10.22 | 91.30 | 63.80 |
| PI-25 | 466 | 13.6 | 66.58 | 9.63 | 89.63 | 68.25 |

注: λ_{cut} 表示紫外截止波长。

表明虽然胶体 SiO₂ 纳米粒子的 DMAc 分散液可与 PAA 基体形成均相的复合, 但亚胺化成膜过程中, 随着 DMAc 的挥发, SiO₂ 纳米粒子仍然会发生一定的聚集, 从而导致 PI 薄膜的透光率降低。将商业化胶体 SiO₂ 水分散液中的水用 DMAc 替换后会带来一些物理性质的变化。一方面, DMAc 与水相比极性较高, 因此有利于提高胶体 SiO₂ 分散液的稳定性^[25]。但另一方面, DMAc 的沸点(166℃)要远高于水, 因此要从 PI 或 PAA 薄膜中挥发掉所需要的温度更高, 时间更长。随着 DMAc 的挥发, PI 或 PAA 的黏度会逐渐增加, 不利于纳米 SiO₂ 粒子的分散, 因此有可能会增加纳米 SiO₂ 粒子的团聚。但这种聚集程度明显弱于直接采用 SiO₂ 纳米粉体与 PI 薄膜进行复合的情况^[26]。后者通常添加小于 5% 的质量分数就会引起复合薄膜透光率的急剧降低。此外, 由图 5 还可以观察到, SiO₂ 纳米粒子的团聚对 PI 复合薄膜透光率的影响程度在其质量分数超过 10% 时变得不再显著, 这可能是由于当胶体中 SiO₂ 纳米粒子的含量达到一定程度时, 其在固化膜中逐渐形成一定的连续相。由于 SiO₂ 纳米粒子的分散较为均匀, 因此对可见光的透过率相对保持在一定的程度上。这种均匀的分布与分散从复合薄膜的 CIE Lab 光学参数测试结果中也可以看出。由图 6 及表 1 可以看出, 胶体 SiO₂/DMAc 分散液具有优异的光学特性, 其 L^* 、 a^* 、 b^* 参数与纯水相比($L^*=100$ 、 $a^*=0$ 、 $b^*=0$)略微偏黄。未添加 SiO₂ 的 PI-0 薄膜外观呈现出金黄色($b^*=88.55$; 浊度=0.68%)。与 SiO₂ 复合后, 随着 SiO₂ 纳米粒子含量的增加, 薄膜的明度 L^* 逐渐降低, 黄度指数 b^* 趋于升高, 浊度逐渐升高。与透光率 T_{550} 值的变化规律类似, 薄膜的浊度变化呈现出先显著升高后趋于稳定的变化趋势, 从侧面反映了 SiO₂

纳米粒子在 PI 基体薄膜中相对较好的分散与分布程度。这一点从图 6 中嵌入的薄膜外观图也可以看出, 即使 SiO₂ 纳米粒子质量分数达到 25%, 制得的 PI-25 薄膜依旧显示出良好的透明性。

2.2 热性能

通过 TGA、DMA 和 TMA 手段评估了 SiO₂ 纳米粒子的引入对 PI 复合薄膜耐热性及高温尺寸稳定性的影响规律, 结果如图 7~8 所示, 各项热性能参数测试结果如表 2 所示。

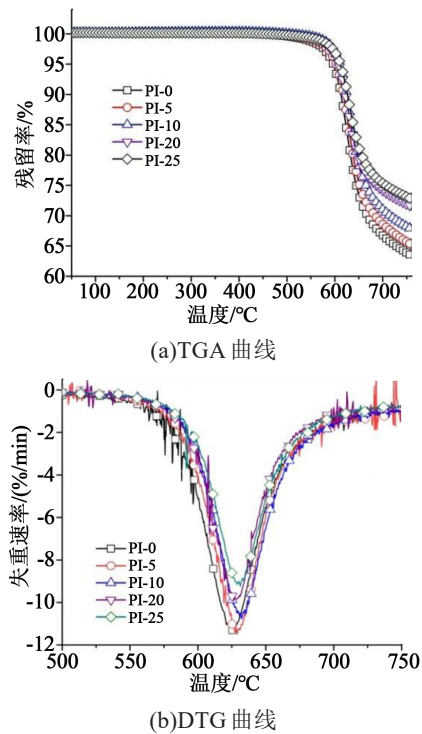


图7 PI 薄膜的 TGA 与 DTG 曲线
Fig.7 TGA and DTG plots of PI films

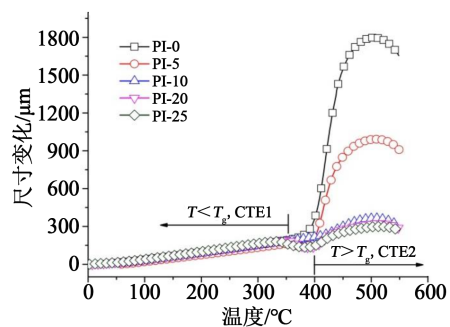


图8 PI 薄膜的 TMA 曲线
Fig.8 TMA plots of PI films

从图 7(a) 的热失重曲线可以明显看出, PI 薄膜表现出良好的耐热性, 其 5% 失重温度 ($T_{5\%}$) 达到或超过了 600℃, PI 薄膜在 750℃ 时的残留率 (R_{w750}) 为

表2 PI薄膜的热性能

Tab.2 Thermal properties of PI films

| 样品 | T_g /°C | $T_{5\%}$ /°C | $T_{10\%}$ /°C | R_{w750} /% | T_{max} /°C | CTE1 /($\times 10^{-6} K^{-1}$) | CTE2 /($\times 10^{-6} K^{-1}$) |
|-------|--------------|------------------|-------------------|------------------|------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|
| PI-0 | 384 | 597 | 613 | 64 | 626 | 39.0 | 103.0 |
| PI-5 | 389 | 603 | 618 | 66 | 629 | 36.7 | 64.9 |
| PI-10 | 389 | 610 | 625 | 68 | 632 | 39.2 | 41.5 |
| PI-20 | 403 | 608 | 623 | 72 | 628 | 40.0 | 27.8 |
| PI-25 | 416 | 611 | 627 | 73 | 631 | 40.9 | 28.9 |

注: T_g : 玻璃化转变温度, DMA 测试中 $\tan\delta$ 峰值温度; $T_{5\%}$ 、 $T_{10\%}$: 5% 与 10% 失重温度; R_{w750} : 750°C 时的残余质量分数; T_{max} : 分解最快时温度; CTE1: 温度低于 T_g 时 (60~300°C) 的热膨胀系数; CTE2: 温度高于 T_g 时 (60~410°C) 的热膨胀系数。

64%~73%。从图 7(b) 的 DTG 曲线可以看出, PI 薄膜分解最快时的温度为 626~632°C。随着复合薄膜中 SiO_2 纳米粒子含量的增加, 薄膜的 $T_{5\%}$ 与 R_{w750} 均有增大的趋势, 表明 SiO_2 纳米粒子的引入提高了薄膜的耐热稳定性, 这与 SiO_2 本身优良的耐热性密切相关。

从表 2 可以看出, 随着复合薄膜中 SiO_2 纳米粒子含量的增加, 薄膜的 T_g 也显示出升高加的趋势。PI-25 复合薄膜的 T_g 为 416°C, 较 PI-0 薄膜提高了 32°C。这同样可归因于 SiO_2 本身优良的耐热性。

由图 8 以及表 2 的 CTE 数据可以看出, PI 薄膜在温度达到 T_g 之前以及 T_g 之后表现出迥然不同的尺寸变化行为。当 $T < T_g$ 时, SiO_2 纳米粒子的加入对于 PI 薄膜 CTE 的影响并不十分显著。PI-0 薄膜在 60~300°C 的 CTE 为 $39.0 \times 10^{-6} K^{-1}$, 而 PI-25 薄膜在 60~300°C 的 CTE 则为 $40.9 \times 10^{-6} K^{-1}$ 。但是当 $T > T_g$ 时, SiO_2 纳米粒子的加入对于 PI 薄膜 CTE 的影响则变得十分显著。PI-0 薄膜在 60~410°C 的 CTE 高达 $103.0 \times 10^{-6} K^{-1}$, 而 PI-25 薄膜在 60~410°C 的 CTE 则仅为 $28.9 \times 10^{-6} K^{-1}$ 。造成这种现象的主要原因是温度超过 T_g 时, PI 复合薄膜表现出一定的收缩特性, 而 PI-0 薄膜则显著膨胀。这可能是由于硅-氧三维网络对 PI 分子链运动的抑制造成的。即便如此, SiO_2 纳米粒子的加入无疑是增加了 PI 复合薄膜的高温尺寸稳定性, 尤其是当温度在薄膜玻璃化转变温度以上时。

2.3 介电性能

PI 薄膜的介电常数 (D_k) 与介质损耗因数 (D_f) 随着频率变化的曲线如图 9 所示, 体积电阻率与介电

性能数据如表 3 所示。

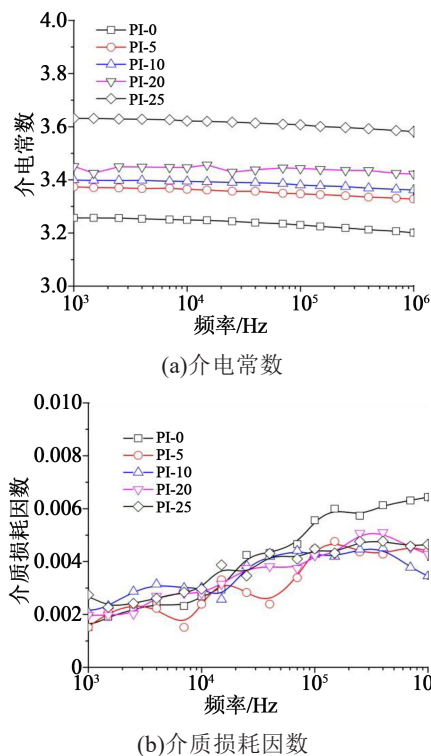


图9 PI薄膜的介电谱图

Fig.9 Dielectric spectra of PI films

表3 PI薄膜的介电性能

Tab.3 Dielectric properties of PI films

| 样品 | 体积电阻率 /($\times 10^{16} \Omega \cdot cm$) | D_k (10^3 Hz) | D_k (10^6 Hz) | D_f (10^3 Hz) | D_f (10^6 Hz) |
|-------|--|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| PI-0 | 75.4 | 3.26 | 3.20 | 0.002 | 0.006 |
| PI-5 | 28.9 | 3.40 | 3.36 | 0.002 | 0.004 |
| PI-10 | 18.1 | 3.37 | 3.33 | 0.002 | 0.004 |
| PI-20 | 5.0 | 3.45 | 3.42 | 0.002 | 0.004 |
| PI-25 | 6.5 | 3.63 | 3.58 | 0.003 | 0.005 |

从表 3 可以看出, 随着 SiO_2 纳米粒子含量的增加, PI 复合薄膜的体积电阻率逐渐降低。从图 9 可以看出, 对于 SiO_2 含量固定的 PI 薄膜体系而言, 其 D_k 与 D_f 值随着测试频率的增加未出现显著变化, 而对于 SiO_2 含量变化的 PI 薄膜体系而言, 随着 SiO_2 含量的增加, 复合薄膜的 D_k 值呈现出逐渐增加的趋势, 这与文献[27]报道的结果一致。复合薄膜体积电阻率的降低以及 D_k 值的增加一方面与 SiO_2 纳米粒子表面含有大量羟基有关, 极性羟基的存在使得复合薄膜的吸水率增加, 进而使得介电性能劣化。但更为重要的是, 纯 SiO_2 纳米粒子的 D_k 值高达

3.77, D_f 值在 0.004 左右^[28], 高于 Kapton[®] 型 PI 薄膜的介电常数。因此随着 PI 复合薄膜中 SiO₂ 纳米粒子含量的增加, 其 D_k 值略有升高。

3 结论

采用自制的胶体纳米 SiO₂/DMAc 分散液与 PAA(PMDA-ODA) 进行复合, 然后经过高温亚胺化反应制得了一系列 PI/SiO₂ 复合薄膜。SEM 及 EDS 测试表明, SiO₂ 纳米粒子均匀分散在 PI 基体中。透光率以及黄度指数测试间接印证了 SiO₂ 纳米粒子在 PI 复合薄膜的均匀分散。热性能测试显示, SiO₂ 纳米粒子的引入在一定程度上提高了 PI 复合薄膜的耐热性及高温尺寸稳定性。介电性能测试显示, SiO₂ 纳米粒子的引入会在一定程度上引起体积电阻率的降低以及介电常数的升高。可以预见, 如果对 SiO₂ 纳米粒子的表面进行改性, 降低其亲水特性, 有望获得介电性能更为优异的 PI 复合薄膜。

参考文献:

- [1] 刘金刚, 张秀敏, 田付强, 等. 耐高温聚合物电介质材料的研究与应用进展[J]. 电工技术学报, 2017, 32(16): 14-24.
- [2] ZHANG X M, LIU J G, YANG S Y. A review on recent progress of R&D for high-temperature resistant polymer dielectrics and their applications in electrical and electronic insulation [J]. Review of Advanced Material Sciences, 2016, 46: 22-38.
- [3] 周升, 樊友兵, 李亚涛. 均苯型聚酰亚胺绝缘漆亚胺化工艺及其对材料性能影响的研究[J]. 绝缘材料, 2003, 36(6): 34-36.
- [4] 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.
- [5] 游茜. 含芳杂环结构的聚酰亚胺/SiO₂ 杂化薄膜及性能研究[J]. 上海化工, 2020, 45(3): 10-14.
- [6] 张盼盼, 兰中旭, 俞燕蕾, 等. 透明耐高温聚酰亚胺薄膜的制备及形状记忆性能的研究[J]. 复旦学报(自然科学版), 2020, 59(1): 109-115.
- [7] 马平川, 马莉莉, 杨正慧, 等. 二维水滑石纳米片对氧化铝/聚酰亚胺复合薄膜耐电晕性能的影响[J]. 应用化学, 2020, 37(6): 666-672.
- [8] 李卓, 宋海旺, 刘金刚, 等. 含磷聚酰亚胺薄膜在原子氧环境中的降解研究[J]. 航天器环境工程, 2011, 28(3): 228-232.
- [9] 曹华燕, 梁延斌, 廖子雄, 等. 适用于湿热环境的聚酰亚胺复合薄膜的制备及性能研究[J]. 绝缘材料, 2019, 52(10): 46-51.
- [10] 皇甫梦鸽, 李一丹, 张燕, 等. 面向 5G 应用需求的低介电高分子材料研究与应用进展[J]. 绝缘材料, 2020, 53(8): 1-9.
- [11] 马平川, 马莉莉, 杨正慧, 等. 正电性纳米层状材料对聚酰亚胺电性能的影响[J]. 绝缘材料, 2020, 53(8): 25-31.
- [12] 刘松, 田付强, 王毅, 等. 聚酰亚胺基 BN 微纳米复合材料的电气绝缘性能研究[J]. 绝缘材料, 2017, 50(2): 24-29, 34.
- [13] 刘金刚, 张秀敏, 任卫卫, 等. 玄武岩纤维增强聚酰亚胺复合材料及其在电工绝缘领域中的应用进展[J]. 绝缘材料, 2016, 49(12): 19-27.
- [14] RIBEIRO T, BALEIZAO C, FARINHA J P S. Functional films from silica/polymer nanoparticles[J]. Materials, 2014, 7: 3881-3900.
- [15] ZOU H, WU S, SHEN J. Polymer/silica nanocomposites: Preparation, characterization, properties, and applications[J]. Chemical Review, 2008, 108: 3893-3957.
- [16] 刘俊, 何明鹏, 陈昊, 等. 二氧化硅/聚酰亚胺纳米复合薄膜的制备与性能研究[J]. 绝缘材料, 2009, 42(6): 1-3, 8.
- [17] 陈江聪, 贺国文, 陈俊, 等. 聚酰亚胺/二氧化硅-二氧化钛三元纳米复合材料的制备及介电性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2012, 28(11): 153-157.
- [18] 段晓娜, 孙羊羊, 张海红, 等. 硅溶胶的研究进展及应用[J]. 硅酸盐通报, 2014, 33(4): 836-840.
- [19] 魏震, 汪为磊, 刘卫丽, 等. 硅溶胶的有机改性及应用[J]. 应用化工, 2020, 49(3): 836-840.
- [20] HUANG J W, WEN Y L, KANG C C, et al. Preparation of polyimide-silica nanocomposites from nanoscale colloidal silica[J]. Polymer Journal, 2007, 39(7): 654-658.
- [21] YU Y Y, CHIEN W C, LAI C L. Synthesis and optical properties of photosensitive polyimide/silica hybrid thin films[J]. Materials Chemistry and Physics, 2009, 113: 567-573.
- [22] YU Y Y, CHIEN W C, TSAI T W. High transparent soluble polyimide/silica hybrid optical thin films[J]. Polymer Testing, 2010, 29: 33-40.
- [23] RAHMAN I A, PADAVETTAN V. Synthesis of silica nanoparticles by sol-gel: Size-dependent properties, surface modification, and applications in silica-polymer nanocomposites - A review [J]. Journal of Nanomaterials, 2012, 2012: 132424.
- [24] ASGHAR K, GHOLAM REZA V, MOHAMMAD A, et al. Preparation and characterization of colloidal silica in alkaline and constant range of pH[J]. Iran Journal of Chemistry and Chemical Engineering, 2008, 27(4): 65-70.
- [25] 张丹, 王世敏, 董兵海, 等. 硅溶胶稳定性影响因素的研究进展[J]. 胶体与聚合物, 2011, 29(2): 88-90.
- [26] OBERDISSE J. Aggregation of colloidal nanoparticles in polymer matrices[J]. Soft Matter, 2006, 2: 29-36.
- [27] ABDALLA S, AL-MARZOUKI F, OBAID A, et al. Action of colloidal silica films on different nano-composites[J]. Results in Physics, 2016, 6: 209-214.
- [28] ZHANG L L, ZHANG J H, CHEN X L, et al. Modified silica ceramic for frequency selective surface radome[J]. Journal of the Ceramic Society of Japan, 2015, 123(10): 937-941.