

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2023.07.020

含氟 PI/氟化石墨烯复合薄膜的制备与性能

陈安华¹, 曾明², 李鉴桥¹, 王恒鑫¹, 彭娅¹

(1. 西华大学材料科学与工程学院, 成都 610039; 2. 重庆市食品药品检验检测研究院, 重庆 401123)

摘要: 为了降低聚酰亚胺(PI)薄膜的介电常数及介电损耗,使其满足如 5G 通信等领域的应用需求,在合成本征型含氟聚酰亚胺(FPI)的基础上引入氟化石墨烯(FG)填料制备了高含氟量 PI 薄膜。首先采用溶剂热插层辅助超声离心的方法制备了 FG 填料,利用傅里叶变换红外光谱仪、激光粒度分布仪及 X 射线衍射仪对制备的 FG 进行表征,再利用原位聚合法合成了本征型 FPI/FG 复合薄膜,并对复合薄膜的微观形貌、介电性能、力学性能及耐水性能进行测试,研究不同 FG 含量对复合薄膜结构与性能的影响。结果表明,成功制备了粒径较小的 FG 纳米填料和 FPI/FG 复合薄膜,将 FG 加入到 FPI 基体中能有效降低其介电常数,随着 FG 填料在复合薄膜中质量分数的增大,FPI/FG 复合薄膜的介电常数呈现先降低后升高的趋势,当 FG 质量分数为 1.0% 时,薄膜具有最低的介电常数 2.11 及较低的介电损耗(<0.015)。此外由于 FG 与 FPI 间较好的相互作用,使得 FPI/FG 复合薄膜的拉伸性能和耐水性得到一定改善。

关键词: 聚酰亚胺; 氟化石墨烯; 复合薄膜; 介电性能; 综合性能

中图分类号: TB332 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2023)07-0123-06

Preparation and Properties of Fluorinated PI/Fluoride Graphene Composite Films

Chen Anhua¹, Zeng Ming², Li Jianqiao¹, Wang Hengxin¹, Peng Ya¹

(1. School of Materials Science and Engineering, Xihua University, Chengdu 610039, China;

2. Chongqing Institute of Food and Drug Inspection, Chongqing 401123, China)

Abstract : In order to reduce the dielectric constant and dielectric loss of polyimide (PI) films to meet the requirements of applications such as 5G communication, PI films of high fluorine content were prepared by filling fluorinated graphene (FG) into the intrinsic fluorinated polyimide (FPI) by in-situ polymerization. The FG fillers that were firstly prepared by solvent thermal-intercalation and assisted ultrasonic centrifugation were characterized by Fourier infrared transform spectroscopy, laser particle size distribution, and X-ray diffraction. The intrinsic fluorinated polyimide (FPI)/FG composite films were synthesized by in-situ polymerization. The effects of different FG weight contents on the structures and properties of the composites were studied by testing the microscopic morphology, dielectric properties, mechanical properties, and water resistance of the composite films. It is revealed that FG with nanometer size and the intrinsic fluorinated PI composite films are both prepared successfully. The dielectric constant of FPI/FG composite films first reduces and then increases with the FG weight contents. When the weight content of FG is 1.0wt%, the lowest dielectric constant of the FPI/FG reaches up to 2.11 while the dielectric loss is less than 0.015. In addition, the tensile properties and water resistance of the FPI/FG composite films are improved due to the good interaction between FG and FPI.

Keywords : polyimide ; fluorinated graphene ; composite film ; dielectric properties ; comprehensive properties

聚酰亚胺(PI)是一种优良的电介质材料,具有高温稳定性、耐化学药品性和高强度等特性,在电子行业得到了广泛的应用。然而,由于传统 PI 较高的介电常数,使得其在高频应用中受到了限制,尤

其是应用在 5G 和射频电子器件领域中,因此降低 PI 的介电常数已成为了近年来的研究热点之一^[1-2]。目前,降低 PI 介电常数的主要方法是引入具有低极化率的 C—F 键来降低分子的极化率,从而降低 PI

基金项目: 教育部“春晖计划”科研项目(Z2010093),教育部“春晖计划”科研项目(Z2010093)

通信作者: 彭娅,教授,主要从事功能高分子材料的研究

收稿日期: 2023-06-21

引用格式: 陈安华,曾明,李鉴桥,等. 含氟 PI/氟化石墨烯复合薄膜的制备与性能[J]. 工程塑料应用, 2023, 51(7): 123-128.

Chen Anhua, Zeng Ming, Li Jianqiao, et al. Preparation and properties of fluorinated pi/fluoride graphene composite films[J]. Engineering Plastics Application, 2023, 51(7): 123-128.

的介电常数^[3]。在PI中引入C-F键的主要手段有两种,一是通过引入氟化单体制备本征型含氟聚酰亚胺(FPI)^[4],这是改善PI介电性能的常见方式,Li T等^[5]利用4,4'-(六氟异丙基)二苯酐(6FDA)作为含氟二酐单体合成了具有低介电常数及介电损耗较低的本征型FPI薄膜;二是加入具有优异电绝缘性能的氟化石墨烯(FG)填料也能够有效地降低PI介电常数^[6-7],还可以增强PI的力学性能及疏水性能^[8-9]。Li等^[10]通过直接氟化氧化石墨烯(rGO)制备了FG材料并加入到PI中,FG质量分数为1.0%的复合薄膜介电常数达到最低值2.85,并且具有较低的介电损耗和吸水率。

为了提高PI的氟含量、增加氟化石墨烯与PI的相互作用,提高其界面相容性以达到降低介电常数的目的,笔者先采用溶剂热插层辅助超声离心的方法制备FG填料,再以原位聚合法制备本征型含氟聚酰亚胺/氟化石墨烯(FPI/FG)复合薄膜,研究了不同含量的FG对本征型FPI/FG复合薄膜微观结构、介电性能、力学性能、耐水性能的影响。

1 实验部分

1.1 主要原料

氟化石墨:氟碳比为0.62(CF_{0.62}),上海麦克林生化科技股份有限公司;

N-甲基吡咯烷酮(NMP):分析纯,上海阿拉丁试剂有限公司;

4,4'-(六氟异丙基)二酐酸酐(6FDA):纯度>98%,上海阿拉丁试剂有限公司;

2,2-双[4-(4-氨基苯氧基苯)]六氟丙烷(HFBAPP):纯度>97%,上海阿拉丁试剂有限公司。

1.2 主要仪器及设备

光学接触角测量仪:JH-901 A型,金华仪(北京)科技有限公司;

电子万能试验机:E44.104型,美特斯工业系统(中国)有限公司;

X射线衍射(XRD)仪:D8 Advance型,德国Brucker有限公司;

扫描电子显微镜(SEM):SUPRATM55型,德国ZEISS仪器有限公司;

宽频介电阻抗松弛谱仪:Concept50型,德国NOVOCONTROL公司;

激光粒度分布仪:JL-1177型,成都精新粉体测试设备有限公司;

傅里叶变换红外光谱(FTIR)仪:Nicolet iS10型,德国Brucker有限公司。

1.3 试样制备

(1) FG的制备。

称取氟化石墨原料放入适量NMP溶液中,放入超声仪器中一定时间均匀分散,随后对溶液进行加热回流一定时间,为进一步使其剥离充分,加热回流后再超声剥离,随后离心分离上清液和离心沉淀,取离心沉淀制得FG以备用。

(2) FPI/FG复合薄膜的制备。

首先将FG粉末加入NMP溶液中,然后加入适量的二胺HFBAPP和三批次的二酐6FDA,制备出不同FG质量分数的聚酰亚胺/FG溶液(0.1%,0.5%,1.0%,1.5%),并将溶液进行热亚胺化制得FPI/FG薄膜,分别命名为FPI,FPI/0.1%FG,FPI/0.5%FG,FPI/1.0%FG,FPI/1.5%FG。

1.4 性能测试及表征

XRD测试:使用XRD仪对材料进行XRD表征,测试的角度范围为4°~50°;

SEM测试:在液氮条件下对薄膜进行低温脆断,然后在薄膜表面喷金处理后观察断面形貌;粒径测试:将样品放入蒸馏水中进行超声震荡使其分散均匀,采用激光粒度分布仪测试填料粒径;

接触角测试:将薄膜放置在光学接触角测量仪上进行测试,在薄膜上滴加水滴并测量其与薄膜接触的角度;

力学性能测试:将复合薄膜裁成哑铃状放入烘箱中干燥处理,采用GB/T 528-2009测试,拉伸速率为5 mm/min;

介电性能测试:试样长宽皆为30 mm,测试范围:1~10⁶ Hz,测试前将样品进行烘干干燥处理,并保持表面干净无裂纹;

FTIR分析:将氟化石墨和FG分别与KBr按一定比例混合研磨后压成片状与复合薄膜一起进行FITR测试,扫描范围均为4 000~500 cm⁻¹;

疏水性测试:将实验所制得的薄膜放入真空干燥箱中烘干然后称重得 m_1 ,随后分别称量和记录其浸润在蒸馏水中达到平衡后的质量 m_2 ,然后按公式(1)计算其平均值。

$$W=(m_2-m_1)/m_1 \times 100\% \quad (1)$$

式中: W ——吸水率,%;

m_2 ——浸泡后的质量,g;

m_1 ——干燥时的质量, g。

2 结果与讨论

2.1 FG的FTIR分析

图1是FG和氟化石墨的FTIR谱图,氟化石墨与FG均在 $1\ 330\text{ cm}^{-1}$ 和 $1\ 210\text{ cm}^{-1}$ 处出现相应的吸收峰,分别归属于 $-\text{CF}_2$ 官能团的特征吸收峰及C—F键的伸缩振动吸收峰^[14],并且FG曲线的 $-\text{CF}_2$ 与C—F键的特征吸收峰强度与氟化石墨相比并没有降低,说明通过溶剂热插层辅助超声离心的方法未使FG的C—F键遭到破坏。而FG在 $1\ 640\text{ cm}^{-1}$ 处出现新的特征吸收峰对应为C=C双键的伸缩振动,这是由于处理过后得到的FG主要由具有高比表面积的一类石墨烯片层构成,故出现了C=C的吸收峰。

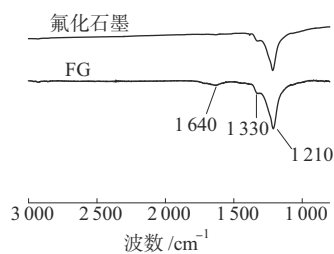


图1 FG与氟化石墨的FTIR图谱

2.2 FG的XRD分析

图2为FG和氟化石墨的XRD谱图。氟化石墨和FG均在 $2\theta \approx 13.8^\circ$ 和 $2\theta \approx 41^\circ$ 出现了相同的衍射峰,分别代表了高含氟量六方晶系化合物特有的(001)晶面以及类石墨状结构中C—C形成的(100)晶面^[11]。不同之处在于氟化石墨在衍射角为 $2\theta = 25.9^\circ$ 处存在一个(002)晶面的衍射峰,而FG在该位置没有出现衍射峰,说明了FG在片层堆砌方向的规律性较差,主要由不规则的类石墨烯片层构成^[12-13],由此表明了氟化石墨已剥离为FG。

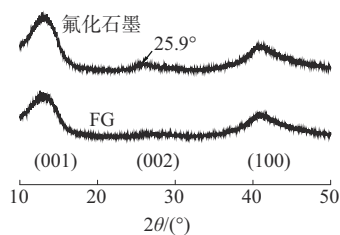
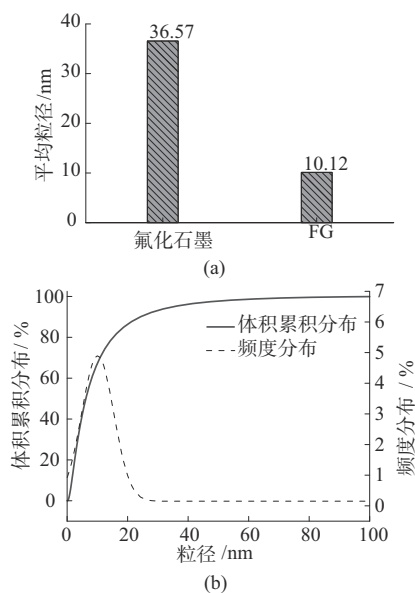


图2 氟化石墨与FG的XRD谱图

2.3 FG粒径分析

图3为氟化石墨与FG的平均粒径对比图及FG粒径分布图。由图3a可知,氟化石墨和FG的平均粒径大小为 10.12 nm 和 36.57 nm ,经氟化石墨剥离后得到的FG粒径大幅减少了72.3%。这是由于层

状堆积的氟化石墨被剥离后变为了少层的FG纳米填料。由图3b可知,FG的粒径集中分布在 $8\sim 15\text{ nm}$ 范围内,结合FTIR, XRD和粒径表征可以证明通过溶剂热插层辅助超声剥离的方法成功制备了FG纳米填料。



a—氟化石墨与FG的平均粒径对比图;b—FG粒径分布图

图3 氟化石墨和FG的粒径及粒径分布图

2.4 FPI/FG复合薄膜FTIR分析

图4为FPI/FG复合薄膜的FTIR谱图,在波数为 $1\ 000\sim 1\ 350\text{ cm}^{-1}$ 范围内存在对应C—F键的伸缩振动吸收峰,并且由于FG存在少量的C=O含氧基团和大量的C—F键,随着其添加量的增多,C—F和C=O的吸收峰强度也随之提高。复合薄膜均在 $1\ 374, 718, 1\ 721, 1\ 780\text{ cm}^{-1}$ 处出现了明显的PI特征峰,分别代表了C—N的伸缩振动、C=O的弯曲振动、C=O的对称伸缩振动和C=O的不对称伸缩振动。此外在FTIR谱图中均未观察到聚酰胺酸的特征吸收峰,由此可知,在FPI基体中添加不同含量的FG均可以成功制备亚胺化程度较高的复合薄膜。

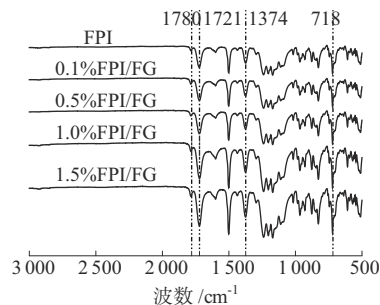
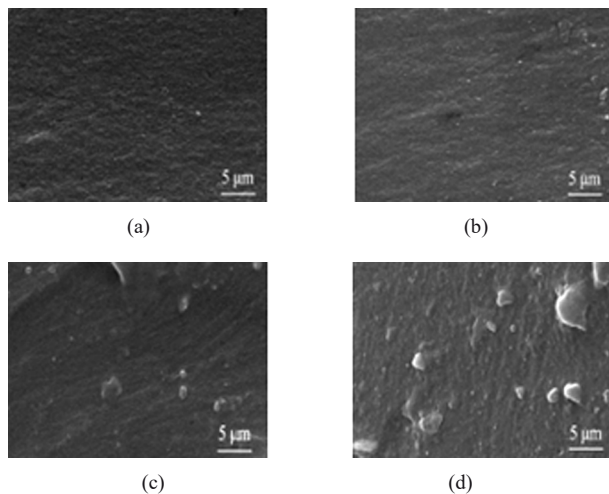


图4 FPI/FG的FTIR谱图

2.5 FPI/FG的断面形貌

图5为FPI/FG复合薄膜的SEM照片。当FG填料质量分数不高于1%时,FG填料能够较均匀地分散到FPI基体中且团聚体较少,并且填料与基体间有良好的结合,这归因于FG与FPI间具有相似的分子结构和相互作用力,使得FG与基体间有良好的相容性;但是随着FG质量分数继续增加至1.5%时,由图5d可见,FG在FPI基体中的分散情况变差,团聚体明显增多。



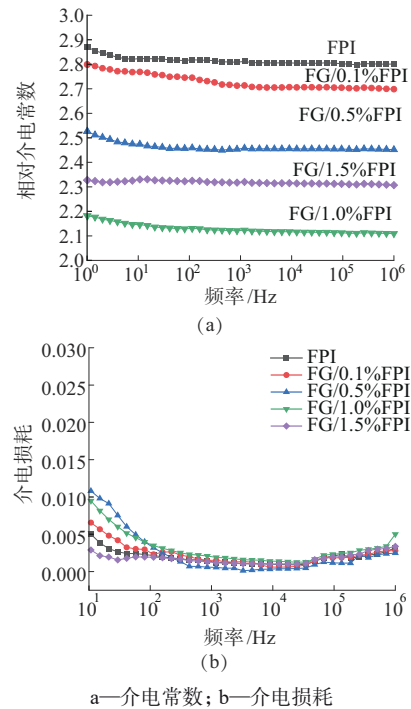
a—FPI/0.1%FG; b—FPI/0.5%FG; c—FPI/1.0%FG; d—FPI/1.5%FG

图5 不同FG含量的FPI/FG复合薄膜的SEM照片

2.6 介电性能分析

图6显示了FPI/FG复合薄膜的介电性能。由图6a可知介电常数随FG含量的变化情况,纯FPI薄膜的介电常数为2.86,随着FG的逐渐加入,薄膜的介电常数随之下降,当FG质量分数为1.0%时达到最小值,为2.11。FPI/FG薄膜介电常数下降的原因主要有两个,一是FG中含有大量丰富的低极化率C—F键,大量强电负性的氟原子可降低材料整体的分子极化率,随着FG添加量的增多,C—F键的含量也越多,这导致了复合膜中的介电常数将进一步地减少;二是FG大的比表面积会导致体系自由体积的增加,降低了堆砌的密度,进而引起介电常数下降。当FG质量分数为1.5%时,介电常数随着FG含量的增加反而升高,结合SEM结果分析是由于随着FG含量的提高,在FPI基体中的分散情况变差出现团聚现象,在外电场的作用下使得聚合物中的自由电荷容易移动到团聚处,产生空间电荷局部聚集的情况,从而使得自由电荷的分布发散,进而引发宏观偶极矩的生成,最终导致材料的界面极化效应增

强,使得介电常数升高^[15]。图6b反映了FPI/FG复合薄膜的介电损耗变化情况。FPI/FG复合薄膜在1 MHz左右频率范围内,介电损耗大致位于0.002~0.015之间,FG的加入则对复合薄膜的介电损耗值影响不大。



a—介电常数; b—介电损耗

图6 FPI/FG复合薄膜的介电性能

2.7 耐水性能分析

图7与图8分别为FPI/FG复合薄膜的接触角和吸水率图,反映了FG含量对复合薄膜耐水性能的影响情况。FPI的接触角为72.1°,吸水率为1.1%,随着FG含量的增加,接触角增大,吸水率降低,当FG质量分数为1.5%时,接触角增大至83.4°,吸水率为0.59%。这是因为FG不仅具有优异的低表面能及疏水性,还与FPI间有良好的相互作用,在FPI基体中能够均匀分散形成网络状结构阻碍了环境中的水分子渗入,使得复合薄膜的接触角增大,吸

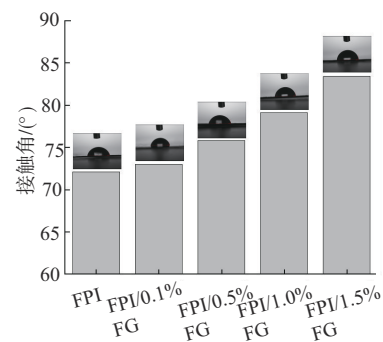


图7 FPI/FG复合薄膜的接触角图

水率降低,提高了复合薄膜的耐水性。

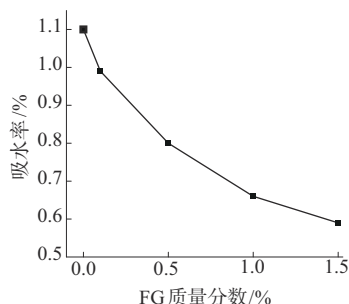


图8 FPI/FG复合薄膜的吸水率图

2.8 力学性能分析

图9为FPI/FG复合薄膜的拉伸性能。在加入FG后,复合薄膜的拉伸性能均较FPI有所提高,拉伸强度在FG质量分数为1.0%时,达到最大值97 MPa,较FPI增加了14.1%,其原因为FG能够均匀分散在基体中并与基体有良好的相互作用,可以让外加载荷更有效地从FPI基体上传递到FG的片层结构上去,以实现FG对基体的增强效果^[16-17]。而当FG质量分数小于1.0%时FPI/FG复合薄膜的断裂伸长率均高于FPI,这主要是因为具有大比表面积的FG与FPI间良好的相互作用抑制了裂纹的产生,从而使得复合薄膜断裂伸长率提高。当FG质量分数超过1.0%时,拉伸性能出现下降,结合SEM分析可知,这主要归因于FG产生团聚现象,使复合薄膜内部应力分布不均,应力在薄膜局部范围内出现大幅增加,导致应力集中^[18],进而降低复合薄膜的拉伸强度及断裂伸长率,从而使得复合薄膜的力学性能下降。

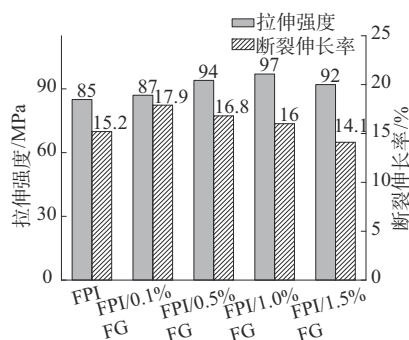


图9 FPI/FG复合薄膜的拉伸性能

3 结论

(1)通过FTIR、粒径测试和XRD表征表明,利用溶剂热插层辅助超声剥离法成功制备了粒径较均匀的FG填料。

(2)通过FITR测试表明采用两步法可获得具有

不同FG含量的亚胺化程度较高的FPI/FG复合薄膜。

(3)随着FG填料的加入,复合薄膜的介电常数得到有效降低,当FG质量分数为1.0%时,其介电常数由纯FPI的2.86降至2.11,并且具有较低的介电损耗。

(4)FPI/FG复合薄膜的拉伸性能与疏水性能得到明显改善,当FG质量分数为1%时,FPI/FG复合薄膜的拉伸性能和断裂伸长率为97 MPa,16%,较纯FPI分别提升14.1%,5.3%;当FG质量分数为1.5%时,吸水率为0.59%,较纯FPI降低了46.4%。

参考文献

- [1] 熊林颖,张雅峰,王恒鑫,等. PI/CCTO@Al₂O₃复合薄膜制备及性能[J]. 工程塑料应用,2021,49(11):9-13,20.
Xiong Linying, Zhang Yafeng, Wang Hengxin, et al. Preparation and properties of PI/CCTO@Al₂O₃ composite films[J]. Engineering Plastics Application, 2021, 49(11):9-13, 20.
- [2] 杨煜培,莫钦,熊林颖,等. 多孔结构聚酰亚胺基介电材料研究进展[J]. 工程塑料应用,2020,48(10):157-161.
Yang Yupei, Mo Qin, Xiong Linying, et al. Research progress on polyimide-based dielectric materials with porous structure[J]. Engineering Plastics Application, 2020, 48(10):157-161.
- [3] 贝润鑫,陈文欣,张艺,等. 低介电常数聚酰亚胺薄膜的研究进展[J]. 绝缘材料,2016,49(8):1-11.
Bei Runxin, Chen Wenxin, Zhang Yi, et al. Research progress of low dielectric constant polyimide films[J]. Insulating Materials, 2016, 49(8):1-11.
- [4] 李彬,夏瑶,安洪利,等. 含氟聚酰亚胺的设计、合成及应用性能研究进展[J]. 精细化工,2021,38(7):1314-1324.
Li Bin, Xia Yao, An Hongli, et al. Research progress in the design, synthesis and application properties of fluorine-containing polyimides[J]. Fine Chemicals, 2021, 38(7):1314-1324.
- [5] Li Tao, Sun Yu, Dai Haiyang, et al. Characterization of intrinsic low-polyimide films studied by positron annihilation[J]. Materials Science and Engineering: B, 2022, 278. DOI: 10.1016/J.MSEB.2022.115652.
- [6] 陈钰玮,简凌峰,翁梦蔓,等. 聚酰亚胺介电性能改性的研究进展[J]. 绝缘材料,2021,54(9):9-14.
Chen Yuwei, Jian Lingfeng, Weng Mengman, et al. Research progress on dielectric properties modification of polyimide[J]. Insulating Materials, 2021, 54(9):9-14.
- [7] 张明艳,程同磊,高升,等. 微电子工业用低介电聚酰亚胺薄膜研究进展[J]. 绝缘材料,2016,49(6):7-11.
Zhang Mingyan, Cheng Tonglei, Gao Sheng, et al. Research progress of low-k polyimide films for microelectronics industry[J]. Insulating Materials, 2016, 49(6):7-11.
- [8] 张汉宇,张亨. 含氟聚酰亚胺的合成及性能研究进展[J]. 有机氟工业,2016(3):32-38.

- Zhang Hanyu, Zhang Heng. Research progress in synthesis and properties of fluorinated polyimide[J]. *Organo-Fluorine Industry*, 2016(3):32-38.
- [9] 黄兴文, 朋小康, 刘荣涛, 等. 低介电常数改性聚酰亚胺材料的研究进展[J]. *功能材料*, 2021, 52(5):5 018-5024, 5049.
- Huang Xingwen, Peng Xiaokang, Liu Rongtao, et al. The progress of low dielectric constant modified polyimide materials[J]. *Journal of Functional Materials*, 2021, 52(5):5 018-5024, 5049.
- [10] Li Yulong, Chen Teng, Liu Yang, et al. Simultaneously enhance dielectric strength and reduce dielectric loss of polyimide by compositing reactive fluorinated graphene filler[J]. *Polymer*, 2022, 254. DOI:10.1016/J. POLYMER.2022.125084.
- [11] Gong Peiwei, Wang Zhaofeng, Wang Jinqing, et al. One-pot sonochemical preparation of fluorographene and selective tuning of its fluorine coverage[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, 22(33):16 950-16 956.
- [12] Meduri P, Chen Honghao, Xiao Jie. Tunable electrochemical properties of fluorinated graphene[J]. *Journal of Materials Chemistry, A. Materials for Energy and Sustainability*, 2013, 1. DOI: 10.1039/C3TA11710C.
- [13] He Dongqing, Wang Zhiguo, Long Jiapeng, et al. Preparation of fluorinated graphene oxide/polyimide composites with low dielectric constant and moisture resistance[J]. *Nano*, 2018, 13(8): 96-107.
- [14] 郑帅周. 两种典型二维材料的制备及其摩擦学性能研究[D]. 兰州: 兰州理工大学, 2017.
- Zheng Shuaizhou. Preparation and tribological properties of two typical two-dimensional materials[D]. Lanzhou: Lanzhou University of Technology, 2017.
- [15] 刘媛, 高许, 晏忠钠, 等. 基于铈酸银微纳颗粒的介电复合材料的储能性能[J]. *中国有色金属学报*, 2021, 31(8):2 039-2 050.
- Liu Yuan, Gao Xu, Yan Zhongna, et al. Energy storage properties of dielectric composites based on silver niobate micro-nano particles[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2021, 31(8):2 039-2 050.
- [16] Ha H W, Choudhury A, Kamal T, et al. Effect of chemical modification of graphene on mechanical, electrical, and thermal properties of polyimide/graphene nanocomposites[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2012, 4(9):4 623-4 630.
- [17] Ye Xiangyuan, Gong Peiwei, Wang Jinqing, et al. Fluorinated graphene reinforced polyimide films with the improved thermal and mechanical properties[J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2015, 75:96-103.
- [18] Cao Li, Sun Qingqing, Wang Haixia, et al. Enhanced stress transfer and thermal properties of polyimide composites with covalent functionalized reduced graphene oxide[J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2015, 68:140-148.