

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2022.01.008

# 聚酰亚胺 / 纳米钛系粒子杂化膜制备与性能

李亮荣<sup>1</sup>, 倪智超<sup>1</sup>, 陈祖杰<sup>2</sup>, 彭悦<sup>1</sup>, 彭建<sup>1</sup>, 梁娇<sup>1</sup>, 艾盛<sup>1</sup>, 章志红<sup>1</sup>

(1. 南昌大学抚州医学院, 江西抚州 344000; 2. 南昌大学第二临床医学院, 南昌 330031)

**摘要:** 采用原位聚合法和流延成膜法制备了系列纳米钛系粒子含量的聚酰亚胺 (PI)/TiO<sub>2</sub> 和 PI/BaTiO<sub>3</sub> 杂化膜, 以  $\gamma$ -巯丙基三甲氧基硅烷偶联剂 (KH590) 对纳米钛系粒子进行表面处理以提高有机-无机相之间的界面相容性, 通过傅里叶变换红外光谱、广角 X 射线衍射对杂化膜的结构进行研究, 同时分析了 TiO<sub>2</sub> 和 BaTiO<sub>3</sub> 对杂化膜热性能、亲水性、介电性和力学性能的影响。杂化膜结构研究表明, 原位聚合法成功地将纳米钛系粒子引入 PI 基体中, 纳米钛系粒子的掺杂没有破坏 PI 分子链的有序排列; PI/TiO<sub>2</sub> 杂化膜的热失重 5% 温度 ( $T_{5\%}$ ) 较纯 PI 膜都有所降低, 而 PI/BaTiO<sub>3</sub> 杂化膜的  $T_{5\%}$  普遍高于纯 PI 膜, 纳米钛系粒子质量分数达到 5% 时, PI/TiO<sub>2</sub> 和 PI/BaTiO<sub>3</sub> 杂化膜的  $T_{5\%}$  达到最大, 分别为 540℃ 和 584℃。杂化膜的亲水性和介电强度较纯膜均得到了较大提高, 但力学性能均有不同程度的降低, 当纳米钛系粒子质量分数为 15% 时, PI/TiO<sub>2</sub> 和 PI/BaTiO<sub>3</sub> 杂化膜的接触角最小, 分别为 79.3° 和 77.3°, 且 PI/BaTiO<sub>3</sub> 杂化膜的力学性能、亲水性和介电强度均高于 PI/TiO<sub>2</sub> 杂化膜。

**关键词:** 杂化膜; 硅烷偶联剂; 原位聚合法; 纳米钛系粒子

**中图分类号:** TQ323.7 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2022)01-0043-06

## Preparation and Properties of Polyimide/Nano-titanium Particles Hybrid Films

Li Liangrong<sup>1</sup>, Ni Zhichao<sup>1</sup>, Chen Zujie<sup>2</sup>, Peng Yue<sup>1</sup>, Peng Jian<sup>1</sup>, Liang Jiao<sup>1</sup>, Ai Sheng<sup>1</sup>, Zhang Zhihong<sup>1</sup>

(1. Fuzhou Medical College, Nanchang University, Fuzhou 344000, China; 2. Second Clinical Medical College, Nanchang University, Nanchang 330031, China)

**Abstract :** Polyimide (PI)/TiO<sub>2</sub> and PI/BaTiO<sub>3</sub> hybrid films with series nano-titanium particles content were prepared by in-situ polymerization and casting film forming methods. The surfaces of nano-titanium particles were treated with  $\gamma$ -mercaptopropyltrimethoxysilane coupling agent (KH590) to improve the interfacial compatibility between organic and inorganic phases. The structures of the hybrid films were studied by Fourier transform infrared spectroscopy and wide-angle X-ray diffraction. At the same time, the effects of TiO<sub>2</sub> and BaTiO<sub>3</sub> on the thermal properties, hydrophilicity, dielectric properties and mechanical properties of the hybrid films were analyzed. The structure study of the hybrid films shows that nano-titanium particles are successfully introduced into PI matrix by in situ polymerization, and the doping of nano-titanium particles does not destroy the orderly arrangement of PI molecular chain. The thermal decomposition temperature of 5% weight loss ( $T_{5\%}$ ) of PI/TiO<sub>2</sub> hybrid film is lower than that of pure PI film, while the  $T_{5\%}$  of PI/BaTiO<sub>3</sub> hybrid film is generally higher than that of pure PI film. When the content of nano-titanium particles reaches 5wt%, the  $T_{5\%}$  of PI/TiO<sub>2</sub> and PI/BaTiO<sub>3</sub> hybrid films reaches the maximum, which are 540℃ and 584℃ respectively. The hydrophilicity and dielectric constant of PI nano-titanium hybrid films are greatly improved compared with those of pure films, but the mechanical properties are reduced to varying degrees. When the content of nano-titanium particles is 15 wt%, the contact angles of PI/TiO<sub>2</sub> and PI/BaTiO<sub>3</sub> hybrid films are the smallest, which are 79.3° and 77.3° respectively. The mechanical properties, hydrophilicity and dielectric constant of PI/BaTiO<sub>3</sub> hybrid films are better than those of PI/TiO<sub>2</sub>.

**Keywords :** hybrid film ; silane coupling agent ; in-situ polymerization ; nano-titanium particles

聚酰亚胺 (PI) 因其良好的抗辐射性、介电性、耐热性和力学性能而被广泛应用于航空航天、电子

工业和机械制造等领域<sup>[1-2]</sup>, 在《新材料产业发展指南》和《“十四五”化工新材料产业发展的战略和任

**基金项目:** 抚州市科技指导项目 (20202001)

**通信作者:** 章志红, 教授, 硕士, 主要从事卫生化学材料研究

**收稿日期:** 2021-11-18

**引用格式:** 李亮荣, 倪智超, 陈祖杰, 等. 聚酰亚胺 / 纳米钛系粒子杂化膜制备与性能 [J]. 工程塑料应用, 2022, 50(1):43-48.

Li Liangrong, Ni Zhichao, Chen Zujie, et al. Preparation and properties of polyimide/nano-titanium particles hybrid films[J]. Engineering Plastics Application, 2022, 50(1):43-48.

务》等文件中PI材料被列为先进结构与复合材料的发展重点,且PI复合材料的应用逐渐朝细分化、多元化、定制化方向发展,亟需设计优异的PI复合薄膜,相关研究必然成为今后高分子材料领域的热点之一<sup>[3]</sup>。PI结构中刚性分子链的排列高度有序,水分子难以渗入这种致密结构中,导致PI亲水性和加工成型性较差、可塑性不强,限制了PI材料在湿法造纸等领域的应用<sup>[4]</sup>,且我国电力领域要求高压直流输电材料具有稳定的介电性能,但PI分子链的这种紧密排列结构易导致材料的介电性能表现出各向异性,难以适应高频谱效率和高频化的需求,限制其在电力运输等行业的发展<sup>[5]</sup>。此外,电子器件行业正朝着大规模集成化、功能化和高运行速度化发展<sup>[6-7]</sup>,PI材料应具有更好的耐热性才能满足电子器件在运行中对热稳定性的需求,因此研发亲水性和热稳定性好、介电性稳定的PI材料显得尤为重要。

有研究发现BaTiO<sub>3</sub>具有良好的铁电性、耐热性和力学性能,TiO<sub>2</sub>具有较好的热稳定性、较高的介电常数以及独特的光学特性,将BaTiO<sub>3</sub>、TiO<sub>2</sub>纳米粒子掺入PI基体能有效改善PI膜的耐热性、亲水性、介电性。Xu等<sup>[8]</sup>采用静电纺丝法制备了PI/BaTiO<sub>3</sub>杂化膜,结果表明,BaTiO<sub>3</sub>粒子的掺入增大了基体的界面极化性,使得杂化膜的介电性提高,同时BaTiO<sub>3</sub>本身的耐热性可以赋予PI良好的热稳定性,另外,由于PI分子的刚性,PI基体与BaTiO<sub>3</sub>粒子之间存在的界面空隙会随着BaTiO<sub>3</sub>粒子含量的增加而扩大,从而导致PI基体与空气的接触面积增大,加速了PI基体在高温下分解,致使杂化膜的热稳定性随着BaTiO<sub>3</sub>粒子含量的增加呈现先升后降的趋势。Wang等<sup>[9]</sup>制备了系列TiO<sub>2</sub>含量的PI/TiO<sub>2</sub>杂化膜,研究发现,随着TiO<sub>2</sub>纳米粒子含量的增加,杂化膜的耐热性逐渐增强,其亲水性却逐渐降低,同时TiO<sub>2</sub>纳米粒子在PI基体中易团聚,致使纳米粒子与PI基体间的界面粘附性降低,杂化膜的电学和力学性能均有所下降。综上,由于无机纳米钛系粒子与PI基体的相容性较差,分散性不好,易形成团聚,因而改善高温酰亚胺化过程中无机纳米粒子团聚、解决两相界面问题是推进PI纳米钛系杂化膜商品化的关键。

界面相容性的提升可有效改善杂化膜的微观结构和性能,目前常用分散剂、表面活性剂及硅烷偶联剂等对无机纳米粒子表面进行修饰,提高纳米颗

粒的分散性,改善有机相和无机相的相容性,宋志斌等<sup>[10]</sup>用 $\gamma$ -氨丙基三乙氧基硅烷偶联剂(KH550)对BaTiO<sub>3</sub>进行表面改性,KH550的烷氧基水解后可以与BaTiO<sub>3</sub>表面的羟基发生脱水反应,从而实现“分子桥”与无机粒子表面的一端连接,使偶联剂成功接枝在BaTiO<sub>3</sub>表面得到BaTiO<sub>3</sub>-KH550,KH550中的氨基再与PI基体上的官能团作用,实现BaTiO<sub>3</sub>与PI基体间的连接,提高了两相相容性和BT分散性,由此可见选用适当无机纳米粒子表面处理剂是解决填料团聚的重要方法之一。但KH550的氨丙基易和玻璃表面羟基键合,高温后杂化膜难以脱离,而 $\gamma$ -硫丙基三甲氧基硅烷(KH590)的甲氧基和硫丙基在溶液中水解后更易与纳米无机粒子表面羟基形成键连,提高了无机粒子分散性的同时,也使杂化膜更容易脱离玻璃表面<sup>[11]</sup>。因而笔者利用KH590对TiO<sub>2</sub>和BaTiO<sub>3</sub>纳米钛系粒子进行表面处理,使用流延成膜法合成了系列纳米钛系粒子不同含量的PI/TiO<sub>2</sub>和PI/BaTiO<sub>3</sub>杂化膜,并分别对两种杂化膜的结构、热稳定性、亲水性、介电性和力学性能进行分析,以期制备出综合性能优良的PI/纳米钛系粒子杂化膜。

## 1 实验部分

### 1.1 主要原材料

3,3',4,4'-联苯四酸二酐(BPDA):分析纯,上海嘉辰化工有限公司;

4,4'-二苯醚二胺(ODA):分析纯,上海邦成化工有限公司;

N,N'-二甲基乙酰胺(DMAC):分析纯,国药集团化学有限公司;

KH590:化学纯,国药集团化学试剂有限公司;  
纳米TiO<sub>2</sub>粒子、纳米BaTiO<sub>3</sub>粒子:平均粒径100 nm,北京华大天瑞纳米材料有限公司。

### 1.2 主要设备和仪器

傅里叶变换红外光谱(FTIR)仪:FT-IR EQUINOX55型,德国Bruker公司;

X射线衍射(XRD)仪:D/max2200vpc型,日本理化公司;

热重(TG)分析仪:SDT Q600型,美国TA公司;

拉力试验机:LFPlus型,英国LLOYD公司;

接触角测量仪:OTC 25型,德国Dataphysics公司;

阻抗分析仪:4294A型,深圳市美佳特科技有限公司。

### 1.3 试样制备

分别将纳米钛系粒子、BPDA 和 ODA 放入烘箱,将烘箱调至 80℃ 过夜备用。在氮气氛围中将 ODA 溶于 DMAC,高速搅拌,2 h 后加入纳米钛系粒子,继续搅拌 5 h 后,向其中加入适量的 KH590,搅拌过夜后添加相同量的 BPDA,待生成聚酰胺酸(PAA)溶液时,将 PAA/纳米钛系粒子溶液均匀地涂抹在洁净的玻璃板上,并将其置入马弗炉中进行 60℃/12 h,120℃/1 h,150℃/1 h,200℃/1 h,250℃/2 h,300℃/1 h 热亚胺化处理,待玻璃板自然冷却至室温,水煮脱膜得到纳米钛系粒子质量分数为 5%,15%,25%,35% 的 PI/TiO<sub>2</sub> 和 PI/BaTiO<sub>3</sub> 杂化膜。

### 1.4 测试与表征

**FTIR 表征:**通过 FTIR 仪分析杂化膜的结构,扫描范围 400~4000 cm<sup>-1</sup>,分辨率 1 cm<sup>-1</sup>。

**广角 XRD (WAXRD) 测试:**用 XRD 仪表征杂化膜的晶体结构,CuKα-射线,Ni 过滤,操作电压为 40 kV,电流 20 mA,扫描速度 1.5°/min,扫描范围 4°~50°,室温。

**热稳定性测试:**用 TG 分析仪测量杂化膜的热稳定性,氮气氛围,升温速度为 10℃/min,室温~800℃。

**力学性能测试:**用拉力试验机测定杂化膜的力学性能,拉伸速度 20 mm/min。

**接触角测试:**用接触角测量仪测得杂化膜的接触角。

**介电性能测试:**用阻抗分析仪测得杂化膜的介电常数,室温,频率 1 kHz。

## 2 结果与讨论

### 2.1 FTIR 分析

图 1 为纳米钛系粒子质量分数为 5% 时的 PI/TiO<sub>2</sub> 和 PI/BaTiO<sub>3</sub> 的 FTIR 谱图。图 1 中 710 cm<sup>-1</sup> 左右为 PI 羰基的弯曲振动峰,832 cm<sup>-1</sup> 处的峰是由苯环上氢振动所引起,1250 cm<sup>-1</sup> 处的吸收峰由芳香族的 C—O—C 不对称伸缩振动所引起,1498,1480,1455,1380,1355 cm<sup>-1</sup> 处的一系列峰为苯环的骨架振动,1372 cm<sup>-1</sup> 处的共振峰为杂化膜内 C—N—C 的伸缩振动<sup>[12]</sup>,1618 cm<sup>-1</sup> 附近则为羰基与芳环的共轭振动,1776 cm<sup>-1</sup> 和 1715 cm<sup>-1</sup> 左右出现的吸收峰为 PI 羰基的特征峰<sup>[13]</sup>。但图 1 中未在 1550 cm<sup>-1</sup> 和 1650 cm<sup>-1</sup> 处出现酰胺羰基的 C—N—H 和 C=O 共振峰,这表明原位聚合法可以有

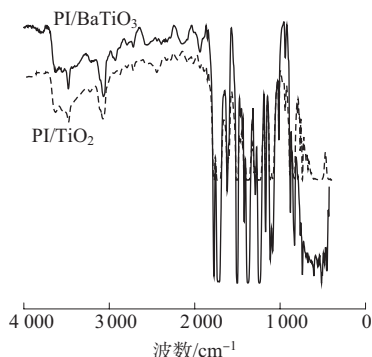


图 1 PI/纳米钛系粒子杂化膜的 FTIR 谱图

效地将 TiO<sub>2</sub> 和 BaTiO<sub>3</sub> 粒子掺入 PI 基体中,酰亚胺化完全<sup>[14-15]</sup>。

### 2.2 WAXRD 分析

图 2 为纯 PI 及纳米钛系粒子质量分数为 5% 的 PI/TiO<sub>2</sub> 和 PI/BaTiO<sub>3</sub> 杂化膜的 WAXRD 谱图。由图 2 可得,两种杂化膜的 2θ 在 22.8° 左右均出现了一个 PI 的宽峰, TiO<sub>2</sub> 在 2θ 为 25.4° 时出现最强衍射峰, BaTiO<sub>3</sub> 在 2θ 为 31.8° 时出现最强衍射峰,而 PI 的宽峰并没有因掺杂纳米钛系粒子而发生变化<sup>[16-17]</sup>。采用 Bragg 公式 [如式 (1) 所示] 对两种杂化膜 PI 的晶距进行计算,发现 TiO<sub>2</sub> 和 BaTiO<sub>3</sub> 的掺杂并未对 PI 的晶距造成影响。

$$2d\sin\theta=n\lambda \quad (1)$$

式中:  $d$ ——晶距;

$\theta$ ——入射光与晶面之夹角;

$n$ ——衍射级数;

$\lambda$ ——X 射线的波长。

上述结果表明, PI 具有一定的结晶性,纳米钛系粒子的掺杂没有破坏 PI 分子链的有序排列。

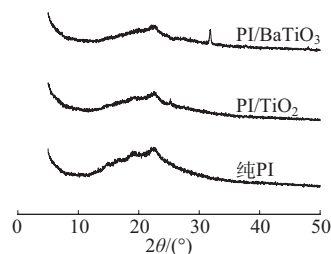


图 2 纯 PI 及 PI/纳米钛系粒子杂化膜的 WAXRD 谱图

### 2.3 热稳定性分析

图 3 为纯 PI 及纳米钛系粒子质量分数为 5% 的 PI/TiO<sub>2</sub> 和 PI/BaTiO<sub>3</sub> 杂化膜的 TG 曲线。由图 3 可知,50~80℃ 区间杂化膜质量略有减少,这是因为杂化膜杂质和水分蒸发所致,但其含量极低,在 200~500℃ 区间杂化膜 TG 曲线基本平缓,说明 PI 杂化膜的热亚胺化完全,质量基本不变,600℃ 左右为

酰亚胺环的特征分解<sup>[18]</sup>,导致质量急剧减少,TG曲线陡降,700℃后酰亚胺环基本分解完全,曲线波动较小逐渐变得平缓。

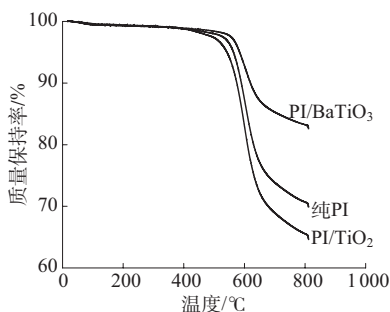


图3 纯PI及PI/纳米钛系粒子杂化膜的TG曲线

表1为PI/纳米钛系粒子系列杂化膜的失重5%时的温度( $T_{5\%}$ )。由表1可知,用KH590处理的纳米钛系粒子质量分数为35%时,两种PI杂化膜的 $T_{5\%}$ 高于未经KH590处理的杂化膜,其热稳定性更好,这归因于KH590中的甲氧基和硫丙基能够与TiO<sub>2</sub>和BaTiO<sub>3</sub>的羟基相结合,有利于增大纳米粒子在PI基体内的分散度,改善有机无机相间的相容性,说明KH590有效抑制了纳米粒子间的团聚,使得PI杂化膜耐热性增强。

表1 PI/纳米钛系粒子系列杂化膜的 $T_{5\%}$  /℃

| 杂化膜类型                 | 0   | 5   | 15  | 25  | 35  | 35(未处理) |
|-----------------------|-----|-----|-----|-----|-----|---------|
| PI/TiO <sub>2</sub>   | 566 | 540 | 534 | 498 | 537 | 532     |
| PI/BaTiO <sub>3</sub> | 566 | 584 | 536 | 568 | 576 | 558     |

据表1分析发现,随纳米钛系粒子含量增加,两种杂化膜的 $T_{5\%}$ 先降后升,其原因可能是纳米粒子含量的增大,导致纳米粒子团聚加剧,从而影响PI分子间的排列与取向,使得PI基体内的缺陷数量增多,纳米粒子对PI杂化膜的补强作用减弱,热稳定性有所降低。另外,因纳米粒子表面活化能较大,其与PI分子键连形成了稳定有机-无机界面<sup>[19]</sup>,键连的PI分子在两相界面处紧密整齐排列,这能阻碍PI酰亚胺环以及芳香环的热运动,所以当纳米粒子含量进一步增大时,其热稳定性反而有所升高。当纳米粒子含量较低时,团聚占主导作用,随着含量增加,其与PI分子间形成的稳定结构对酰亚胺环的阻碍则占主导作用,因此杂化膜的 $T_{5\%}$ 呈现先降后升的趋势。

表1中可知,PI/TiO<sub>2</sub>杂化膜的 $T_{5\%}$ 较纯PI(566℃)都有不同程度的降低,TiO<sub>2</sub>质量分数为5%时, $T_{5\%}$ 达到最高,为540℃,但仍低于纯PI 26℃,而PI/BaTiO<sub>3</sub>的 $T_{5\%}$ 大都高于纯PI,最高达584℃

(BaTiO<sub>3</sub>质量分数为5%),其热稳定性优于PI/TiO<sub>2</sub>杂化膜,这可能是因为TiO<sub>2</sub>粒子上处于电子缺位的Ti可夺取PI基体内的C=O基团中O原子上的孤对电子,形成了稳定的C—O—Ti键连结构<sup>[20]</sup>,一个PI分子可与多个TiO<sub>2</sub>形成C—O—Ti化学键,致使TiO<sub>2</sub>粒子之间极易形成团聚,导致PI/TiO<sub>2</sub>杂化膜的热稳定性较低。

#### 2.4 力学性能分析

图4为不同粒子含量的PI/纳米钛系粒子杂化膜的拉伸强度和断裂伸长率。由图4可得,PI/纳米钛系粒子杂化膜的拉伸强度和断裂伸长率较纯膜(140 MPa, 18.15%)均有所降低,且随着两种纳米钛系粒子含量的增加而下降,这归咎于纳米钛系粒子可与PI基体形成多个界面,在外界应力的作用下,PI杂化膜易形成微裂纹,产生应力集中<sup>[21]</sup>,另一方面,随着纳米粒子含量的增大,纳米粒子团聚现象越来越严重,粒径的增大会导致界面作用力减小,致使PI杂化膜产生更多缺陷,从而使得杂化膜的力学性能下降,但拉伸强度均高于45 MPa,仍能较好地满足PI分离膜材料等行业的需求<sup>[22-23]</sup>。

由图4分析发现,较PI/BaTiO<sub>3</sub>杂化膜,PI/TiO<sub>2</sub>杂化膜力学性能更低,这是因为BaTiO<sub>3</sub>粒子与PI基体之间具有较好的结合作用,粒子与聚合物之间存在着界面作用力<sup>[24]</sup>,一定程度上可缓解BaTiO<sub>3</sub>纳米粒子的团聚;而TiO<sub>2</sub>纳米粒子在高温酰亚胺化过程中更易发生布朗运动,致使TiO<sub>2</sub>粒子上的缺位氧原子易与PI形成氢键,另外TiO<sub>2</sub>粒子与PI基体形成的C—O—Ti键连结构<sup>[20]</sup>,这都会使TiO<sub>2</sub>粒子极易发生团聚,导致PI/TiO<sub>2</sub>杂化膜的热稳定性降低的同时,也会致使其力学性能大幅下降。

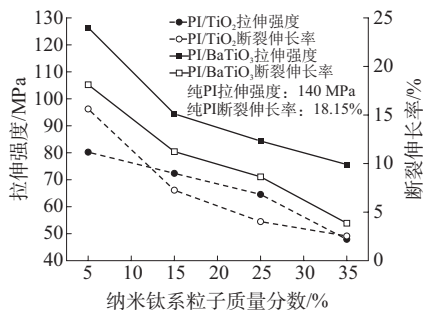


图4 不同纳米钛系粒子含量的杂化膜拉伸性能

#### 2.5 亲水性分析

图5为不同粒子含量的PI/纳米钛系粒子杂化膜的接触角曲线,接触角越小,杂化膜的表面能越大,亲水性越好。由图5可知,PI/BaTiO<sub>3</sub>杂化膜的

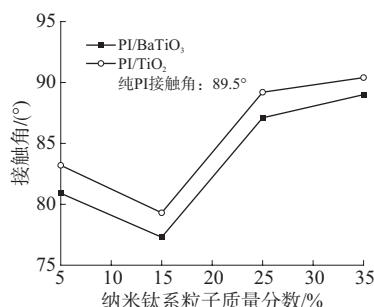


图5 不同纳米钛系粒子含量的杂化膜接触角

接触角普遍低于 PI/TiO<sub>2</sub>, 具有更加优良的亲水性, 这可能是因为 TiO<sub>2</sub> 纳米粒子相比于 BaTiO<sub>3</sub> 其表面活性更强, 粒子之间更易形成团聚, 致使 PI/TiO<sub>2</sub> 杂化膜与水的接触面积减少, 与水成氢键能力较弱, 亲水性更差。

图5表明, 杂化膜接触角呈现先降低后升高的趋势, 当粒子质量分数为15%时, 杂化膜的接触角最小, PI/BaTiO<sub>3</sub> 和 PI/TiO<sub>2</sub> 杂化膜的接触角分别为77.3°和79.3°, 分别比纯PI(89.5°)降低了12.2°和10.2°, 这归因于TiO<sub>2</sub>和BaTiO<sub>3</sub>粒子表面都含有极性羟基<sup>[11,25]</sup>, 使杂化膜表面极性羟基数目增多, 与水构成氢键的能力增强, 提高了亲水性。随粒子含量增加, 其团聚现象越来越严重, 与水的接触表面积减小, 同时PI分子链上吸附的纳米粒子增多, 水分子不易与酰亚胺环接触, 导致杂化膜的亲水性降低。

## 2.6 介电性能分析

介电常数是衡量介电性能的重要指标, 表2列出不同纳米钛系粒子含量的PI/纳米钛系粒子杂化膜的介电常数。由表2可得, 两种杂化膜的介电常数均高于纯PI(2.91), 随着纳米钛系粒子含量的增加, 杂化膜的介电常数逐渐增大, 这归因于两种纳米钛系粒子均在PI基体中形成了有机-无机界面相<sup>[26]</sup>, 增大了PI整体的界面极化性, 致使杂化膜介电常数增大。

表2 不同纳米钛系粒子含量的PI/杂化膜的介电常数

| 杂化膜类型                 | 纳米钛系粒子质量分数/% |       |       |       |       |
|-----------------------|--------------|-------|-------|-------|-------|
|                       | 0            | 5     | 15    | 25    | 35    |
| PI/TiO <sub>2</sub>   | 2.91         | 3.09  | 3.73  | 3.80  | 3.99  |
| PI/BaTiO <sub>3</sub> | 2.91         | 16.22 | 24.54 | 31.62 | 37.02 |

由表2可知, 杂化膜的介电常数随着纳米钛系粒子含量的增加而有一定程度升高, 且PI/BaTiO<sub>3</sub>杂化膜介电常数均远高于PI/TiO<sub>2</sub>杂化膜, 这可能是因为BaTiO<sub>3</sub>纳米粒子作为一种无机铁电陶瓷粒子, 具有典型的ABO<sub>3</sub>钙钛矿结构, 其在室温下为四方铁电相, 具有优异的铁电性能, 自身介电常数更大<sup>[27]</sup>, 因此其掺入PI基体中对PI介电性能的改善

效果更加明显, PI/BaTiO<sub>3</sub>杂化膜的介电性能更加优异, 这有利于PI在嵌入式薄膜电容器领域的应用。

## 3 结论

(1) FTIR及WAXRD表征说明, 原位聚合法成功地将纳米钛系粒子引入PI基体中, 纳米钛系粒子的掺入未破坏PI的有序结构。

(2) PI/BaTiO<sub>3</sub>杂化膜的 $T_{5\%}$ 普遍高于纯PI膜(566℃), 最高达584℃, 而PI/TiO<sub>2</sub>杂化膜的 $T_{5\%}$ 普遍低于纯PI。

(3) PI/纳米钛系粒子杂化膜的拉伸强度和断裂伸长率均低于纯PI(140 MPa, 18.15%), 且随着纳米钛系粒子含量的增大, PI/纳米钛系粒子杂化膜的拉伸强度和断裂伸长率逐渐下降, 但PI/BaTiO<sub>3</sub>杂化膜的拉伸强度和断裂伸长率始终高于PI/TiO<sub>2</sub>杂化膜, 但能满足相关工业需求。

(4) 纳米钛系粒子的掺入提高了PI/纳米钛系粒子杂化膜的亲水性和介电常数, 且PI/BaTiO<sub>3</sub>杂化膜的亲水性优于PI/TiO<sub>2</sub>杂化膜, 介电常数也远高于后者。

## 参考文献

- [1] 于广, 魏化震, 李大勇, 等. 碳纳米管含量对聚酰亚胺/碳纤维复合材料性能的影响[J]. 工程塑料应用, 2020, 48(5):147-152.  
Yu Guang, Wei Huazhen, Li Dayong, et al. Effects of carbon nanotube content on properties of polyimide/carbon fiber composites[J]. Engineering Plastics Application, 2020, 48(5):147-152.
- [2] 李亮荣, 丁永红, 齐海霞, 等. 表面改性纳米TiO<sub>2</sub>粒子杂化PI薄膜的制备与性能研究[J]. 化工新型材料, 2012, 40(1):57-61.  
Li Liangrong, Ding Yonghong, Qi Haixia, et al. Preparation and properties investigations of hybrid films of polyimide(PI) doped with surface modified nano-TiO<sub>2</sub> particles[J]. New Chemical Materials, 2012, 40(1):57-61.
- [3] 李仲平, 冯志海, 徐樾华, 等. 我国高性能纤维及其复合材料发展战略研究[J]. 中国工程科学, 2020, 22(5):28-36.  
Li Zhongping, Feng Zhihai, Xu Lianghua, et al. Development strategies for china's high-performance fibers and their composites[J]. Strategic Study of CAE, 2020, 22(5):28-36.
- [4] Chang J J, Niu H Q, Wu D Z. High performance polyimide fibers[M]. London:Woodhead Publishing, 2017:301-323.
- [5] Peng X H, Zhong M, Kong M L, et al. Largely improved dielectric properties of polyimide composites by tuning content and formation of CsPbBr<sub>3</sub> nanocrystals[J]. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2021, 157. DOI:10.1016/J. JPCS.2021.110180.
- [6] 陈恒水. 聚酰亚胺复合材料在微电子领域的应用研究[J]. 塑料科技, 2020, 48(6):48-51.  
Chen Hengshui. Research on application of polyimide composite in microelectronics field[J]. Plastics Science and Technology, 2020,

- 48(6):48–51.
- [7] 贾庆民. 5G移动通信网络中缓存与计算关键技术研究[D]. 北京: 北京邮电大学, 2019.
- Jia Qingmin. Research on key technologies of caching and computing in 5G mobile communication network[D]. Beijing: Beijing University of Posts and Telecommunications, 2019.
- [8] Xu W H, Ding Y C, Jiang S H, et al. High permittivity nanocomposites fabricated from electrospun polyimide/BaTiO<sub>3</sub> hybrid nanofibers[J]. *Polymer Composites*, 2014, 37(3):794–801.
- [9] Wang L, Gong G F, Shen J Y, et al. Fabrication of low dielectric constant polyimide/TiO<sub>2</sub> nanofibers with enhanced UV-light shielding properties[J]. *High Performance Polymers*, 2018, 31(8):986–995.
- [10] 宋志斌, 张邦文, 张奇伟, 等. 表面修饰对钛酸钡与聚酰亚胺复合材料结构和介电性能的影响[J]. *材料科学*, 2016, 6(3):133–141.
- Song Zhibin, Zhang Bangwen, Zhang Qiwei, et al. The influence of surface modification on the structure and dielectric properties for barium titanate and polyimide composites[J]. *Material Sciences*, 2016, 6(3):133–141.
- [11] 李亮荣, 丁永红, 孙戊辰, 等. 表面改性纳米 BaTiO<sub>3</sub> 杂化聚酰亚胺薄膜的合成及其热性能[J]. *合成化学*, 2012, 20(3):302–305.
- Li Liangrong, Ding Yonghong, Sun Wuchen, et al. Synthesis and thermal performance of PI/BaTiO<sub>3</sub> hybrid films[J]. *Chinese Journal of Synthetic Chemistry*, 2012, 20(3):302–305.
- [12] Sun G H, Zhang S, Yang Z D, et al. Fabrication and mechanical, electrical properties study of isocyanate-based polyimide films modified by reduced graphene oxide[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2020, 143. DOI:10.1016/j.porgcoat.2020.105611.
- [13] Sheng W L, Shi J L, Hao H M, et al. Polyimide-TiO<sub>2</sub> hybrid photocatalysis: visible light-promoted selective aerobic oxidation of amines[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 379. DOI:10.1016/j.cej.2019.122399.
- [14] Ru J S, Min D M, Li S T, et al. Enhanced energy storage properties of thermostable sandwich-structured BaTiO<sub>3</sub>/polyimide nanocomposites with better controlled interfaces[J]. *Materials & Design*, 2021, 197. DOI:10.1016/j.matdes.2020.109270.
- [15] 豆高雅, 康永. 原位法 PI/TiO<sub>2</sub> 复合材料的制备及性能研究[J]. *橡塑技术与装备*, 2017, 43(12):10–15.
- Dou Gaoya, Kang Yong. Study on preparation and properties of in-situ PI/TiO<sub>2</sub> composites[J]. *China Rubber/Plastics Technology and Equipment*, 2017, 43(12):10–15.
- [16] Liu J D, Zhang X, He Y F, et al. A simple route to prepare anatase TiO<sub>2</sub> film onto polyimide substrate by DC pulsed magnetron sputtering[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2020, 243. DOI:10.1016/j.matchemphys.2020.122678.
- [17] Wang M, Li W L, Hou Y F, et al. Effect of BaTiO<sub>3</sub> nanowires on dielectric properties and energy storage density of polyimide composite films[J]. *Ceramics International*, 2015, 41(10):13 582–13 588.
- [18] Zhao F X, Zhu J D, Peng T P, et al. Preparation of functionalized halloysite reinforced polyimide composite aerogels with excellent thermal insulation properties[J]. *Applied Clay Science*, 2021, 211. DOI:10.1016/j.clay.2021.106200.
- [19] 吴世辰, 殷景华, 李佳龙. 聚酰亚胺-二氧化钛纳米复合薄膜得热稳定性[J]. *表面技术*, 2016, 45(1):36–40.
- Wu Shichen, Yin Jinghua, Li Jialong. Thermal stability of PI-TiO<sub>2</sub> nanocomposite film[J]. *Surface Technology*, 2016, 45(1):36–40.
- [20] 黄旭炜, 李庆民, 邹亮. 聚酰亚胺纳米复合绝缘体系中 TiO<sub>2</sub> 颗粒团聚现象的微观作用机制研究[J]. *绝缘材料*, 2020, 53(2):14–21.
- Huang Xuwei, Li Qingmin, Zou Liang. Research on microscopic mechanism of TiO<sub>2</sub> particles aggregation phenomenon in polyimide nanocomposite insulating system[J]. *Insulating Materials*, 2020, 53(2):18–25.
- [21] 任冠伦. 高介电聚酰亚胺复合材料制备及性能研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨理工大学, 2021.
- Ren Guanlun. Preparation and properties of high dielectric polyimide composites[D]. Harbin: Harbin University of Science and Technology, 2021.
- [22] 杜宏伟, 孔瑛, Ying Zheng, 等. 聚酰亚胺/TiO<sub>2</sub> 有机-无机纳米复合膜材料的合成与表征[J]. *高分子材料科学与工程*, 2004(1):83–86.
- Du Hongwei, Kong Ying, Ying Zheng, et al. Study on polyimide/TiO<sub>2</sub> organic-inorganic nanocomposite material[J]. *Polymer Materials Science and Engineering*, 2004, 20(1):83–86.
- [23] 陈召钰. 含氨基聚芳醚酮类气体分离膜的制备与性能研究[D]. 长春: 长春工业大学, 2019.
- Chen Zhaoyu. Preparation and properties of amino-poly(aryl ether ketone) gas separation membranes[D]. Changchun: Changchun University of Technology, 2019.
- [24] 吴再辉, 秦珊, 白帆, 等. 阻抗渐变高介电钛酸钡/聚酰亚胺复合薄膜的设计与制备[J]. *复合材料学报*, 2016, 33(12):2 712–2 717.
- Wu Zaihui, Qin Shan, Bai Fan, et al. Design and fabrication of high-dielectric BaTiO<sub>3</sub>/polyimide composite film with impedance gradient[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2016, 33(12):2 712–2 717.
- [25] Wang Y J, Wu X J, Feng C G, et al. Improved dielectric properties of surface modified BaTiO<sub>3</sub>/polyimide composite films[J]. *Microelectronic Engineering*, 2016, 154:17–21.
- [26] Wan B Q, Li H Y, Xiao Y H, et al. Enhanced dielectric and energy storage properties of BaTiO<sub>3</sub> nanofiber/polyimide composites by controlling surface defects of BaTiO<sub>3</sub> nanofibers[J]. *Applied Surface Science*, 2020, 501. DOI:10.1016/j.apsusc.2019.144243.
- [27] 肖云辉. 复合改性铁电、聚合物基材料的介电和储能特性研究[D]. 包头: 内蒙古科技大学, 2020.
- Xiao Yunhui. Dielectric and energy storage characteristics of composite modified ferroelectric and polymer-based materials[D]. Baotou: Inner Mongolia University of Science & Technology, 2020.