

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2021.07.029

聚酰亚胺纳米复合薄膜研究进展

刘少玉,张福华,张顶顶,罗俊晖,范玉辰

(上海海事大学海洋科学与工程学院,上海 201306)

摘要:针对近年来国内外聚酰亚胺(PI)纳米复合薄膜的研究现状,从纳米粒子的添加类型角度出发,总结了有机纳米粒子(聚全氟乙丙烯、有机改性粘土和纤维素纳米晶体等)、无机纳米粒子[SiO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 和 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 等]以及复合纳米粒子(低聚硅氧烷、羧基功能化碳纳米管和还原聚苯胺修饰还原氧化石墨烯等)改性PI纳米复合薄膜的不同制备方法,以及对PI纳米复合薄膜介电性能、力学性能、热稳定性及电性能等的影响。最后对PI纳米复合薄膜的发展趋势进行了展望。

关键词:聚酰亚胺;纳米复合薄膜;改性;纳米粒子

中图分类号: TQ323.7 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2021)07-0167-04

Research Progress on Polyimide Nanocomposite Films

Liu Shaoyu, Zhang Fuhua, Zhang Dingding, Luo Junhui, Fan Yuchen

(College of Marine Science and Engineering, Shanghai Maritime University, Shanghai 201306, China)

Abstract : According to the research status of polyimide (PI) nanocomposite films in recent years, organic nanoparticles (polyperfluorinated ethylene propylene, organic modified clay, cellulose nanocrystal, etc.), inorganic nanoparticles [SiO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 , $\text{Mg}(\text{OH})_2$, etc.] and composite nanoparticles (oligosiloxane, carboxylated functionalized carbon nanotube, reduced polyaniline modified reduced graphene oxide, etc.) were summarized from the perspective of the addition types of nanoparticles. Their influences on the dielectric properties, mechanical properties, thermal stability and electrical properties of PI nanocomposite films were also mentioned. Finally, the development trend of PI nanocomposite films was prospected.

Keywords : polyimide ; nano-composite film ; modification ; nanoparticle

聚酰亚胺(PI)是一种重要的聚合物材料,具有较高的力学强度、热稳定性、导电性和耐化学药品性^[1-3]。PI薄膜在电子封装材料、印制电路板、电池隔膜、航空等领域具有重要的应用价值,例如,使用微喷技术在PI薄膜上制作高分辨率柔性电路可以极大地降低耗材用量,避免墨水与基体接触产生污染^[4];PI薄膜作为航空飞行器的保护涂层具有耐高温、耐腐蚀等优点。然而,单一PI薄膜的性能仍存在一些不足,需要进一步改善。

在制备PI薄膜的过程中,除了聚酰胺酸(PAA)溶液酰亚胺化程度控制对PI薄膜性能有一定影响之外^[5],不同的增强填料也会对PI薄膜性能产生不同的影响。纳米颗粒由于具有电、磁、热、光敏感特性和表面稳定性等性能,显著不同于通常颗粒,纳米材料的结构具有较大的比表面积、强度等优异的物理特性。因此,研究者们制备了具有独特物理化

学性质和特性的PI纳米复合薄膜,并将其应用于微电子器件、传感器、组织支架等关键技术领域^[6]。PI纳米复合薄膜即是通过在PI或PAA前驱体中加入有机或无机纳米粒子并采用合适的薄膜形成技术而发展起来的^[7]。

随着科技的进步和社会的发展,人类对材料的要求越来越高,材料的单一功能及特点已无法满足实际应用的需求。将其它无机或有机纳米材料与PI结合,制备具有高性能及多功能的PI纳米复合薄膜具有重要的研究价值。由于二酐、二胺和增强纳米粒子的多样性,近年来已开发出多种PI纳米复合薄膜材料。笔者主要介绍了有机纳米粒子、无机纳米粒子及复合纳米粒子改性PI复合薄膜的设计、制备、性能及应用^[8]。

1 有机纳米粒子改性PI薄膜

有机纳米粒子改性PI复合材料是将一种有机粒子以纳

通信作者:张福华,博士,副教授,主要从事复合材料应用基础研究

收稿日期:2021-04-13

引用格式:刘少玉,张福华,张顶顶,等.聚酰亚胺纳米复合薄膜研究进展[J].工程塑料应用,2021,49(7):167-170.

Liu Shaoyu, Zhang Fuhua, Zhang Dingding, et al. Research progress on polyimide nanocomposite films[J]. Engineering Plastics Application, 2021, 49(7): 167-170.

米级的尺寸分散在PI中,得到PI纳米复合材料。通过添加有机纳米粒子,如聚全氟乙丙烯(FEP)、有机改性粘土、纤维素纳米晶体等,可得到低介电常数和介电损耗、较高热稳定性、优异力学性能等综合性能优异的PI膜材料。

Cheng Tangjian等^[9]研发了低介电、高粘附力PI/FEP纳米复合薄膜。结果表明,氟碳表面活性剂能显著改善FEP在PI基体中的分散,使PI/FEP纳米复合膜具有良好的力学性能,拉伸强度提高到46.6 MPa,断裂伸长率提高到13.7%。在10 GHz的高频下,质量分数60% FEP填充的PI纳米复合薄膜显示出极低的介电损耗(0.006)和低介电常数(2.69)。以PI/FEP纳米复合薄膜为介质绝缘层的高频柔性电路板的剥离强度达到0.75 N/mm,表明该PI/FEP纳米复合薄膜能够满足高频柔性电路板应用的要求。

制备高性能无色透明PI薄膜也是近年来的研究热点之一。无色PI是柔性有机发光二极管显示器的主要底物材料^[10]。减少着色和提高透明度最常用的方法是将含氟基团,如一CF₃结合到聚酰亚胺骨架中^[11]。H. I. Shin等^[12]以4,40-(六氟异丙基-二苯酞(6FDA)和两种二胺——双(3-氨基苯基)砜(BAS)和双(3-氨基-4-羟基苯基)砜(BAS-OH)为原料,合成了两种PAA溶液。并将不同质量分数的有机改性粘土(Cloisite30B)添加到PAA溶液中,通过溶液聚合法和热亚胺化方法合成了两种透明PI复合薄膜。PI/BAS复合膜的热稳定性和光学透明性优于PI/BAS-OH复合膜,但PI/BAS-OH复合膜具有较高的T_g和力学性能,两种有机粘土的临界质量分数为0.50%时,T_g达到最高值。

Chen Linlin等^[13]通过对分子的设计合成了无色透明PI衬底,然后加入纤维素纳米晶体(CNC)来增强衬底材料的热性能和力学性能,制得无色PI/CNC杂化基板的T_g为289℃,CTE为3.162 × 10⁻⁵ K⁻¹,拉伸弹性模量为3.72 GPa,拉伸强度为128 MPa。

H. G. Lee等^[14]采用(3-氨基丙基)三乙氧基硅烷对纳米晶纤维素进行改性,得到AF-CNC,通过自旋涂层制备PI/AF-CNC纳米复合膜。当AF-CNC质量分数从0%增加到3%时,PI/AF-CNC纳米复合薄膜的拉伸弹性模量和储能模量增大,光学透过率未降低,而水汽传输速率和介质损耗降低。虽然CNC具有优良的力学和热性能,但是从白云杉中提取纳米纤维的过程太过复杂且条件严苛。因此还需要进一步优化合成工艺。

W. Xu等^[15]以刚性PAA——聚对苯撑联苯四甲酰亚胺(BPDA-PDA)和柔性PAA——聚苯二苯醚四胺(HQDA-ODA)两种PAA溶液用电纺丝法制备了PI复合薄膜。先将不同质量比的BPDA-PDA和HQDA-ODA经热亚胺化制成PI纳米纤维带,随后,将PI纳米纤维带热压制成PI纳

米复合膜。由于纳米纤维均匀分散、排列度高,基体PI与填料之间具有良好的相容性,以及良好的界面粘附相互作用^[23-25],PI纳米复合薄膜具有优异的力学性能及热性能,最高拉伸应力和拉伸弹性模量分别为(957 ± 18) MPa和(12.32 ± 0.32) GPa。

2 无机纳米粒子改性PI薄膜

将纳米SiO₂, TiO₂, Al₂O₃, Mg(OH)₂和氮化硼纳米片(BNNSs)等增强填料添加到PI基质中,可以提高PI复合材料在电学、光学、热、电光和非线性光学领域的性能^[16-19]。

Weng Ling等^[20]通过在水溶性PAA中水解正硅酸乙酯,制备了一系列高介电常数(> 4.0)、低介电损耗(< 0.0325)、高击穿强度(288.8 kV/mm)和高体积电阻率(2.498 × 10¹⁴ Ω·m)的PI/SiO₂纳米复合薄膜。随着SiO₂质量分数的增加,纳米复合薄膜的热稳定性有所提高,但力学性能普遍降低。另外,Chen Minghua等^[21]为了改善纳米粒子在PI基体中的均匀分散,采用原位聚合方法使用表面带电荷的SiO₂纳米粒子(e-SiO₂)制备PI/e-SiO₂纳米复合薄膜。由于e-SiO₂纳米粒子之间的库仑排斥,复合膜的扫描电子显微镜形貌图显示,相比SiO₂纳米粒子,e-SiO₂纳米粒子在PI基体中分散更均匀。与PI/SiO₂复合膜相比,PI/e-SiO₂复合膜的介电性能和热性能有明显提高。

熊海安等^[22]采用原位聚合法同时制备了PI/TiO₂和PI/SiO₂纳米复合薄膜,掺杂质量分数为10%的纳米TiO₂或SiO₂,均能提高PI的电导率和介电常数,SiO₂掺杂可使PI的介电常数从纯PI膜的3.4提高到3.7,而TiO₂则提高到4.0。但介质损耗相应增加,而耐电晕寿命明显提高。SiO₂掺杂对耐电晕性能的提升更为明显(由5 h提高至33 h)。由于PI与两种纳米颗粒形成的界面在电压作用下容易造成击穿,因此两种复合膜的电气强度都有不同程度降低。PI/TiO₂复合薄膜和PI/SiO₂复合薄膜的电气强度分别从纯PI的209 kV/mm下降至164 kV/mm和128 kV/mm。

Sun Duo等^[23]采用原位聚合法制备了不同Al₂O₃含量的PI/Al₂O₃纳米复合膜。加入Al₂O₃纳米粒子可明显增加导电电流密度,降低了复合薄膜空间电荷积累的阈值。PI/Al₂O₃纳米复合膜的陷阱能级密度高于纯PI,并随着Al₂O₃纳米粒子含量的增加而提高。另外,PI/Al₂O₃复合薄膜的电流峰值得到提高。因此,PI/Al₂O₃纳米复合膜具有较低的电气老化速度和较长的使用寿命。

Wang Xiangwen等^[24]采用反向沉淀法制备了纳米Mg(OH)₂颗粒,通过原位聚合以及热亚胺化法制备了不同Mg(OH)₂含量的PI/Mg(OH)₂纳米复合膜。纳米复合膜表现出优异的力学性能,添加质量分数3%的Mg(OH)₂时,PI/Mg(OH)₂的拉伸弹性模量为2851.6 MPa,比纯PI增加了

155%,介电常数提高,但热稳定性稍有下降。随着 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 含量的增加,PI/ $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 纳米复合膜的耐老化性能提高,击穿强度从纯PI膜的292 kV/mm增加到323 kV/mm,因此,PI/ $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 纳米复合膜电性能得到改善。

G. H. Hwang 等^[25]通过溶液浇铸和亚胺化制备了添加功能化六方BNNS的PI纳米复合薄膜。随着功能化六方BNNS添加量的增加,PI纳米复合膜的拉伸强度、拉伸弹性模量、热分解温度和热导率显著提高。添加质量分数30%的功能化六方BNNS时,PI纳米复合薄膜的拉伸强度从纯PI薄膜53 MPa增加到77 MPa,拉伸弹性模量从0.66 GPa增加到2.55 GPa,热分解温度从纯PI薄膜的583℃增加到602℃,平面内和平面外热导率比纯PI薄膜分别提高约1.31倍和约3.35倍。因此,在功耗大的微电子和光电器件中,该PI纳米复合膜可以作为层间绝缘体或缓冲涂层。

3 复合纳米粒子改性PI薄膜

除上述有机或无机纳米粒子之外,采用有机-无机复合纳米粒子、有机物改性无机纳米粒子以及有机物包覆的无机纳米粒子等复合纳米粒子作为增强填料也是改善PI薄膜性能的有效方法。

杂化有机-无机纳米粒子如低聚硅氧烷(POSS),具有三维笼状多面体结构。POSS的特殊结构不仅具有无机颗粒的刚性和化学稳定性等优点,而且具有弹性、介电性和与聚合物基体优异的相容性等特性。Deng Nanping 等^[26]通过引入极性 γ -氯丙基POSS(OCP-POSS)纳米粒子,采用静电纺丝技术制备了PI纳米纤维复合膜。制备的复合薄膜具有良好的热稳定性、电解质润湿性、断裂强度和离子电导率,电化学稳定性大大提高。

有机物改性的无机纳米粒子如羧基功能化碳纳米管(CNTs)、氧化石墨烯(GO)、还原聚苯胺(R-PANI)修饰还原氧化石墨烯(RGO)(RGO@R-PANI)等可改善PI薄膜的介电性能、力学性能、热稳定性等。

CNTs是广泛应用于制备介电聚合物复合膜的无机导电填料^[27]。然而,由于导电填料之间的直接连接使得聚合物复合薄膜表现出高的介电损耗。Dong Mochen 等^[28]先用羧基功能化CNTs、 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、冰乙酸(CH_3COOH)、氨水($\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$)和壳聚糖为原料制备了 Fe_3O_4 修饰的CNTs,采用溶液浇铸法制备出PI/多壁碳纳米管MWCNT@ Fe_3O_4 薄膜。MWCNTs@ Fe_3O_4 在PI膜基体中通过磁场形成链状排列,显著改善了复合膜的介电性能。在58 Hz时,添加MWCNTs@ Fe_3O_4 质量分数为1.6%,PI/MWCNTs@ Fe_3O_4 薄膜的介电常数从5.5增加到52.75,而且渗透阈值大约提高6倍。由于CNTs的中空结构^[36],平行排列的复合膜可以提高介电常数并抑制介电损耗,且表现出相

对较高的热稳定性。添加MWCNTs@ Fe_3O_4 质量分数为0.4%时,平行排列复合薄膜的拉伸强度为70 MPa,断裂伸长率提高5%,拉伸弹性模量提高23%。

郭政华等^[29]分别用混酸法和酰氯化法处理MWCNTs制得羧酸化MWCNTs(MWNTs-COOH)和酰氯化MWCNTs(MWNTs-COCl),并以4,4'-二氨基二苯醚和均苯四甲酸二酐为原料,原位聚合制备PI/改性MWCNTs复合薄膜。随着改性MWCNTs含量的增加,改性PI复合薄膜的拉伸强度先增加后减少。—COCl基团极性比—COOH基团强,MWNTs-COCl可与基体材料更好地相容。MWNTs-COCl的质量分数从1%增加到9%时,改性PI复合薄膜的结晶能力增强,热稳定性和导电性得到提高。MWNTs-COCl质量分数在3%时,PI/MWNTs-COCl复合薄膜的拉伸强度达到最大,比PI/MWNTs-COOH复合薄膜提高了15.4%。

石墨烯作为纳米填充剂时,存在的两大问题是在水介质中的不溶性以及团聚现象,导致石墨烯与聚酰亚胺基体界面之间的相互作用减弱。石墨烯氧化物作为石墨烯的前体,克服了石墨烯的这些缺点^[30-31]。王伟等^[32]以苯基异氰酸酯改性GO为填料,通过原位聚合法成功制备了PI/改性GO复合薄膜。当填料质量分数为1%时,复合薄膜的拉伸强度达到69.1 MPa,拉伸弹性模量达到2.31 GPa,复合薄膜的稳定性能也得到提高。S. Fazil 等^[33]合成了乙基三乙氧基硅烷功能化GO改性PI纳米复合薄膜。改性PI复合薄膜在800℃时拉伸弹性模量提高了80%,介电常数增加了3.46倍,热稳定性得到改善。同时,纳米复合材料的热稳定性也略有改善。

Feng Hao 等^[34]研究了PI/还原聚苯胺(R-PANI)修饰RGO(RGO@R-PANI)纳米复合薄膜。在RGO表面修饰的R-PANI的空间效应不仅阻止了RGO的聚集,而且改善了RGO@R-PANI纳米片在PI基体中的分散,使得PI/RGO@R-PANI纳米复合膜比PI/RGO纳米复合膜的介电常数高,而介电损耗较低。添加质量分数20%的RGO@R-PANI时,PI/RGO@R-PANI纳米复合膜的介电常数最高(25.84),失重温度为480℃,表明纳米复合薄膜是极端温度下介电材料的候选材料。

除上述改性之外,引入具有核壳结构的纳米粒子,为实现聚合物纳米复合材料中更大的能量密度提供了可能。Wu Zhiqiang 等^[35]采用溶液浇铸法制备了含钛酸钡@聚多巴胺(BT@PDA)纳米粒子改性PI纳米复合薄膜。与纯PI薄膜相比,PI/BT@PDA纳米复合薄膜的介电常数显著提高,并且随着BT纳米粒子的增加而增大。在固定BT含量下,PI/BT@PDA纳米复合薄膜的击穿强度优于未处理BT改性PI薄膜,且纳米复合薄膜在500℃具有良好的热稳定性。

4 结语

科研工作者在纳米粒子改性PI薄膜领域进行了大量研究,有机纳米粒子、无机纳米粒子及复合纳米粒子都可改善PI纳米复合薄膜的性能。 SiO_2 、 TiO_2 、 Al_2O_3 和CNTs等作为提高PI纳米复合薄膜性能的材料,面临的挑战仍然是基体与增强体之间的界面结合问题,这将影响PI纳米复合薄膜的力学性能。此外,PI纳米复合薄膜的其它性能,如耐电晕性和介电性能,在高温环境下也会受到影响。尽管科研工作者已经对此进行了相应的改进,并提高了PI纳米复合薄膜的力学性能、热稳定性和电绝缘性,但在PI纳米复合薄膜的低界面键合力和温度行为方面还需要进一步深入研究。基于此,使用原位聚合法制备PI纳米复合薄膜得到了广泛的研究,但此方法缺点是设备成本高,聚合温度难以控制,直接影响了复合薄膜的性能。因此,需要继续探索更低成本、更加环保、易得的原材料,优化制备复合薄膜的制备工艺条件,研究具有更好综合性能的复合膜材料。

参考文献

- [1] Salunkhe P H, et al. Polymer-Plastics Technology and Materials, 2020, 59(1):95–105.
- [2] Li Linshuang, et al. Polymer-Plastics Technology and Materials, 2019, 58(2):172–181.
- [3] Pasahan A A, et al. Polymer-Plastics Technology and Materials, 2019, 58(10):1 125–1 139.
- [4] 金文涛,等. 工程塑料应用, 2019, 47(9):82–86.
Jin Wentao, et al. Engineering Plastics Application, 2019, 47(9):82–86.
- [5] 翟燕,等. 工程塑料应用, 2016, 44(5):p.47–50.
Zhai Yan, et al. Engineering Plastics Application, 2016, 44(5):47–50.
- [6] Monsef K H, et al. Polymer-Plastics Technology and Materials, 2020, 59(7):733–752.
- [7] Jiang Shaohua, et al. Polymer Chemistry, 2018, 9(20):2 685–2 720.
- [8] Kausar A. Polymer-Plastics Technology and Materials, 2020, 59(15):1 621–1 639.
- [9] Cheng Tangjian, et al. Macromolecular Materials and Engineering, 2021.doi:10.1002/mame.202100086.
- [10] Choi M, et al. Science Advances, 2018, 4(4).doi:10.1126/sciadv.aas8721.
- [11] Xiao Tianchen, et al. Polymer Bulletin, 2017, 74(11):4 561–4 575.
- [12] Shin H I, et al. Polymers (Basel), 2020, 12(1).doi:10.3390/polym-12010135.
- [13] Chen Linlin, et al. Advanced Materials Interfaces, 2020, 7(20).doi:10.1002/admi.202000928.
- [14] Lee H G, et al. Materials Today Communications, 2017, 13(1): 275–281.
- [15] Xu W, et al. Journal of Applied Polymer Science, 2018, 135(47).doi:10.1002/app.46849.
- [16] Bhutta M S, et al. Polymers, 2021, 13.doi:10.3390/polym-13040640.
- [17] Huang Jindong, et al. Nanomaterials, 2021, 11.doi:10.3390/nano-11030562.
- [18] Ahmadizadegan H, et al. Journal of the Iranian Chemical Society, 2017, 14:777–789.
- [19] Smirnova V E, et al. Polymer Science Series A, 2021, 63:307–317.
- [20] Weng Ling, et al. Polymer Composites, 2017, 38(4):774–781.
- [21] Chen Minghua, et al. Surface & Coatings Technology, 2017, 320(1):59–64.
- [22] 熊海安,等. 绝缘材料, 2017, 50(5):30–34.
Xiong Hai'an, et al. Insulation materials, 2017, 50(5):30–34.
- [23] Sun Duo, et al. Surface & Coatings Technology, 2017, 320:53–58.
- [24] Wang Xiangwen, et al. Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials, 2017, 27(1).doi:10.1007/s10904-017-0641-6.
- [25] Hwang, G H, et al. Journal of Applied Polymer Science, 2020, 138(18).doi:10.1002/app.50324.
- [26] Deng Nanping, et al. Composites Science and Technology, 2020, 192.doi:10.1016/j.compscitech.2020.108080.
- [27] He Dalong, et al. Composites Part A:Applied Science and Manufacturing, 2017, 93:137–143.
- [28] Dong Mochen, et al. Journal of Materials Science:Materials in Electronics, 2020, 32:524–542.
- [29] 郭政华,等. 山东化工, 2018, 47(12):16–18, 21.
Guo Zhenghua, et al. Shandong Chemical Industry, 2018, 47(12):16–18, 21.
- [30] He Zhenzhen, et al. Composites Part A:Applied Science and Manufacturing, 2018, 104:89–100.
- [31] Lin Pengcheng, et al. Nanoscale, 2016, 8(4):2 403–2 411.
- [32] 王伟,等. 化学工程师, 2019, 33(4):1–5.
Wang Wei, et al. Chemical Engineer, 2019, 33(4):1–5.
- [33] Fazil S, et al. Nanomaterials and Nanotechnology, 2019, 9.doi:10.1177/1847980418821037.
- [34] Feng Hao, et al. Composites Part A:Applied Science and Manufacturing, 2018, 109:578–584.
- [35] Wu Zhiqiang, et al. Journal of Alloys and Compounds, 2020, 845(1).doi:10.1016/j.jallcom.2020.156171.