

聚酰亚胺/二氧化硅/银杂化薄膜的制备及其结构与性能研究^{*}

罗 宁 吴战鹏 牟南翔 姜立忠 武德珍^{**}

(化工资源有效利用国家重点实验室 北京化工大学材料科学与工程学院 北京 100029)

摘 要 采用溶胶-凝胶和原位自金属化相结合方法制备聚酰亚胺(PI)/二氧化硅(SiO_2)/银(Ag)三元复合薄膜,通过红外(FTIR)、透射电镜(TEM)、动态粘弹谱仪(DMTA)等系统地考察了热处理过程中杂化薄膜结构形态变化以及 SiO_2 含量对金属银向基体表面迁移情况和杂化薄膜各种性能的影响.实验结果表明,在热处理过程中可以同时完成聚酰胺酸的亚胺化、 SiO_2 粒子的形成及银的还原,并且可以通过改变热处理温度和时间或改变 SiO_2 含量来控制银粒子向聚合物基体表面的迁移.

关键词 聚酰亚胺, 二氧化硅, 银, 自金属化, 杂化薄膜

有机-无机非金属-金属杂化材料的制备一直是复合材料领域的研究热点.无机纳米粒子的加入可以有效地提高聚合物的力学性能和耐热性^[1],在多种制备聚合物/无机纳米粒子复合材料的方法中,溶胶-凝胶法是最为有效的一种,并得到广泛使用^[2,3].近年来,聚合物与纳米金属的复合引起人们的极大兴趣.聚合物/金属复合材料不但具有优异导电、导热等功能,并且作为电磁屏蔽材料和吸波材料在微电子、信息、军事和航空航天等方面具有广泛的应用前景^[4,5].为了得到聚合物/纳米金属复合材料,其主要制备方法有球磨法^[6]、直接分散法^[7]、光照化学法^[8]、辐射化学法^[9]、粒子注入法^[10]、模板合成法^[11]、沉积法^[12]、原位形成法^[13].

采用原位自金属化制备聚酰亚胺(PI)/银(Ag)复合材料是一种独特有效的方法^[14].原位一步自金属化是指把 PI 的预聚体聚酰胺酸(PAA)和银盐溶液混合成均一溶液,经过涂膜、热固化,银离子原地还原为初生态的银原子并聚集成金属银颗粒.这种方法能有效地解决纳米银在聚合物中的分散问题,但在热处理过程中银容易迁移至薄膜表面,并在表面形成银层^[15],而在某些应用领域人们不希望银迁移至表面.本文采用溶胶-凝胶和原位自金属化相结合的方法一步制备了 PI/ SiO_2 /Ag 三元杂化薄膜,通过添加二氧化硅无机粒子阻挠薄膜表面银层的形成,同时可以提高聚酰亚胺的强度和降低热膨胀系数.通过红外(FTIR)

和透射电镜(TEM)对复合薄膜的热处理过程的结构和相态变化进行了考察,并研究了组成和相态结构对薄膜的光学、力学和热性能的影响.

1 实验部分

1.1 主要原料

均苯四酸二酐(PMDA),4,4'-二氨基二苯醚(ODA),工业纯,均由天津绝缘材料厂提供;N,N'-二甲基乙酰胺(DMAc),分析纯,天津市福晨化学试剂厂生产,使用前经过分子筛脱水;正硅酸乙酯(TEOS),分析纯,北京化学试剂公司生产;醋酸银(AgAc),化学纯,国药集团化学试剂有限公司;六氟乙酰丙酮银(HA),自制溶剂.

1.2 SiO_2 /Ag/PI 杂化薄膜的制备

按照摩尔比为 1:1.01 的 ODA 和 PMDA,将 3.661 g ODA 溶解在 60 mL DMAc 的三口瓶中,搅拌至澄清溶液;加入一定量被 HA 溶解的醋酸银溶液,搅拌均匀;再称取 4.030 g PMDA,分批多次加入三口瓶,在冰水浴下搅拌 4 h,即可得到具有一定黏度的聚酰胺酸(PAA)/银盐的溶液.将一定量 TEOS 溶于适量的 DMAc 中,然后加入到聚酰胺酸(PAA)/银盐溶液中,搅拌 6 h 后,形成均一的溶液;然后在处理过的玻璃板上涂膜,真空干燥箱中干燥 48 h 后,在以下加热程序下进行热处理,从室温开始分别用 30 min 梯度升温至 80℃、135℃、180℃、240℃ 4 个温度,并在每个温度保温 1 h,最后用 30 min 升至 300℃,并恒温一定时间,得到

^{*} 2007-01-10 收稿,2007-03-12 修稿;国家自然科学基金(基金号 50573007)、新世纪优秀人才支持计划(项目编号 NCET-040118)和北京市教委重点学科共建设项目(项目号 XK100100433, XK100100540)资助; ^{**} 通讯联系人, E-mail: WDJZ@mail.buct.edu.cn

PI/SiO₂/Ag 纳米杂化薄膜·

1.3 表征

用 Nexus 670 红外光谱仪观察杂化薄膜的红外波吸收特征谱;用 H-800-1 透射电镜表征 PI/SiO₂/Ag 薄膜中 SiO₂ 粒子和银粒子在 PI 基体中的分散情况;按国标 GB 13022-91, 在 INSTRON-1185 万能材料试验机上测试力学性能, 拉伸速率为 10.0 mm/min;采用 UV-2501 型紫外分光光度计测试薄膜对波长为 531 nm 可见光的反射率;用美国科学流变公司的动态粘弹谱仪(DMTA)测试薄膜的玻璃化温度·

2 结果与讨论

2.1 红外光谱分析

经过逐步升温法热处理得到的 PI/SiO₂/Ag 杂化薄膜的 FTIR 谱图见图 1. 由图中可以看出, 1780 cm⁻¹ 和 1710 cm⁻¹ 分别为芳香酰亚胺中 C=O 键的不对称伸缩振动吸收峰和对称伸缩振动吸收峰, 1380 cm⁻¹ (亚胺环 C-N-C 的伸缩振动) 左右具有较明显的吸收峰, 725 cm⁻¹ 为 C=O 弯曲振动吸收峰, 1500 cm⁻¹ 为苯环特征吸收峰, 说明 PAA 经 300℃ 高温热处理后形成了 PI, 而且 SiO₂ 和银粒子的引入没有破坏 PI 的分子结构. 同时在 1090 cm⁻¹ 处 (线性 Si-O-Si) 有吸收峰和 1120 cm⁻¹ 处 (环状 Si-O-Si) 有吸收峰, 表明在热处理

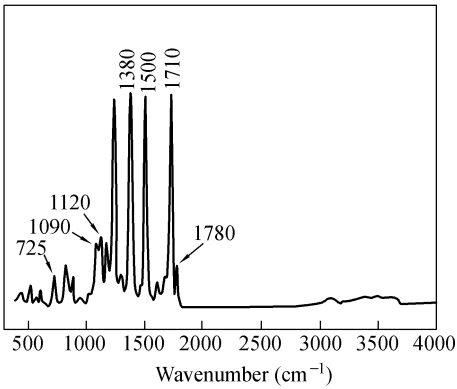


Fig. 1 FTIR spectrum of composites film with silica content of 5 wt % and silver content of 10 wt %

过程中同时发生了凝胶缩合反应, 环状 Si-O-Si 吸收峰的形成表明了热处理过程中生成 SiO₂ 粒子. 从图中没有在 1650 cm⁻¹ 处发现表征酰胺羰基的吸收峰, 这表明试样的酰亚胺化较为完全·

2.2 热处理过程对 PI/SiO₂/Ag 杂化薄膜结构形态的影响

为了观察 PI/SiO₂/Ag 杂化薄膜在热处理过程中对银的还原和银纳米粒子的形成及分布和 SiO₂ 粒子的粒径和分布的影响, 采用 TEM 考察了 Ag 含量为 10 wt % 和 SiO₂ 含量为 10 wt % 不同热处理时间的杂化薄膜的内部相态结构, 其结果如图 2 所示·

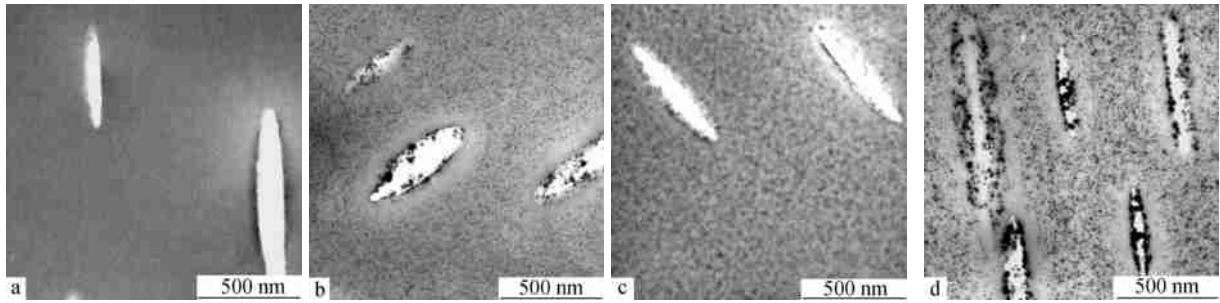


Fig. 2 TEM photographs of inside of composites films heated at different temperatures and times
a) 135℃, 1 h; b) 240℃, 1 h; c) 300℃, 1 h; d) 300℃, 2 h

从图 2 可以看出, TEOS 水解得到的 SiO₂ 颗粒在聚合物基体中呈现条状分散, 这主要是由于在用刮涂法制备薄膜时刚性的 PAA 聚合物大分子链发生了取向, 使得 TEOS 在缩聚生成 SiO₂ 时也具有一定的长径比和方向性. 银的还原电位很低 ($E^{\circ}=0.80\text{ V}$), 通过加热, 醋酸银热分解生成金属银, 随着热时间的延长和温度的提高, 越来越多的银离子被还原成银原子, 并聚集成细小的银粒子·

银粒子聚集的原因是, 初生态银粒子具有很高的表面自由能, 它们会自聚集成更大的银粒子以降低其表面自由能达到稳定态^[16]·

当薄膜加热至 135℃ 并保持 1 h 时, 薄膜中只观察到 SiO₂ 粒子, 而没有发现银粒子, 说明此时银还没有被还原或聚集成较大的能够观察到的粒子; 当温度升高至 240℃ 并保持 1 h 时, 薄膜内有大量的细小银粒子形成, 并均匀分散在 PI 基体

中,但有少量银粒子聚集在 SiO₂ 粒子表面;此后,随着温度的升高和热处理时间的增加,银粒子尺寸有所增加,但其粒径仍保持在 10~20 nm 左右且分散很均匀(图 2c),继续延长热处理时间,银粒子的粒径没有变化,只是有更多的银粒子聚集在 SiO₂ 粒子表面.虽然银粒子有聚集的倾向,但由于 PI 聚合物基体链段使银粒子的聚集受到一定限制;同时, SiO₂ 粒子的存在对银的聚集有一定的成核作用,使其周围的银粒子向其表面聚集,并造成周围 100 nm 左右 PI 基体中出现银的空带

(图 2d).银粒子向 SiO₂ 粒子表面聚集的原因极有可能是,TEOS 原位生成 SiO₂ 粒子的同时,还生成乙醇吸附在 SiO₂ 粒子周围,而在较低的温度下,乙醇可以还原银离子生成银原子^[17],这些银原子吸附在 SiO₂ 粒子周围,同时对其它银离子的还原起到一定的成核作用,促使其它后还原的银粒子向其表面聚集;此外,由于原位生成的 SiO₂ 粒子表面吸附有乙醇和水,使得其周围的 PI 聚合物基体链段的含量相对少,这种结构对银粒子的限制相对小,有利于银粒子在 SiO₂ 粒子表面聚集.

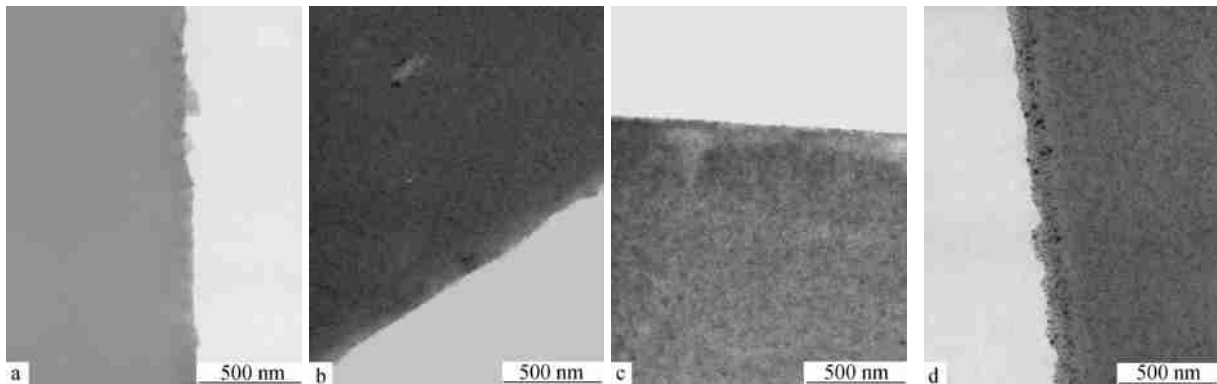


Fig. 3 TEM photographs of surfaces of composites films heated at different temperatures and times
a) 135°C, 1 h; b) 240°C, 1 h; c) 300°C, 0 h; d) 300°C, 2 h

为了进一步观察 SiO₂ (10 wt %)粒子的存在对银粒子由薄膜内部的向表面迁移的情况,采用 TEM 对不同热处理温度和时间时薄膜的横断面进行了观察研究.从图 3 的 TEM 照片可以看出,随着热处理过程的进行,热处理温度到 300°C 时还没有银粒子迁移至薄膜的表面,在 300°C 恒温加热 2 h 时才有少量的银粒子迁移至薄膜的潜表层.从不同 SiO₂ 含量的 PI/SiO₂/Ag 三元杂化薄膜在 300°C 恒温 5 h 的 TEM 照片(图 4)可以看出,在没有 SiO₂ 的薄膜中,有大量的银粒子迁移至表面,并在表面形成了厚度约为 200 nm 的较为连续的银层,当复合薄膜中的 SiO₂ 含量为 5 wt %时,迁移至薄膜表面的银粒子大大降低,银层的厚度约为 100 nm,当 SiO₂ 用量增加到 15 wt %时,已经基本没有银粒子迁移至薄膜表面.从前面的分析可知, SiO₂ 粒子的加入,对银粒子的聚集有一定的成核作用,使得银粒子在到达薄膜表面之前聚集并达到稳定态,另外, SiO₂ 对银粒子向表面的迁移有一定的阻挡作用,所以随着 SiO₂ 用量的增加,成核作用和阻挡作用更加显著,使得薄膜表面银粒

子的分布量降低.通过上述分析表明,银粒子向表面的迁移和聚集程度一方面可以通过改变热处理温度和时间来控制,也可以通过改变 SiO₂ 用量来控制.

2.3 SiO₂ 含量杂化薄膜的表面反射率的影响

当一定量的银粒子迁移至表面时,薄膜的表面会呈现金属光泽,并使薄膜的反射率提高,为此考察了杂化薄膜的反射率与 SiO₂ 用量之间的关系,其结果如图 5 所示.将薄膜的空气面定义为上表面,靠玻璃面定义为下表面.随着 SiO₂ 含量的增加,薄膜两表面的反射率都在逐步减低,这是由于 SiO₂ 影响了银粒子向表面迁移,而且随着 SiO₂ 含量的增加,有更多的银粒子被 SiO₂ 吸附在其周围并停留在 PI 基体内部,只有少部分的银迁移团聚到表面,从而降低了薄膜的反射率.从所制备的薄膜的外表也可以看出,当薄膜中 SiO₂ 用量达到 15 wt %时,薄膜表面没有金属光泽,因为没有或很少有银粒子迁移至表面,并且薄膜呈现黑色,这是由于银粒子在 PI 基体中呈纳米尺寸分散所致.

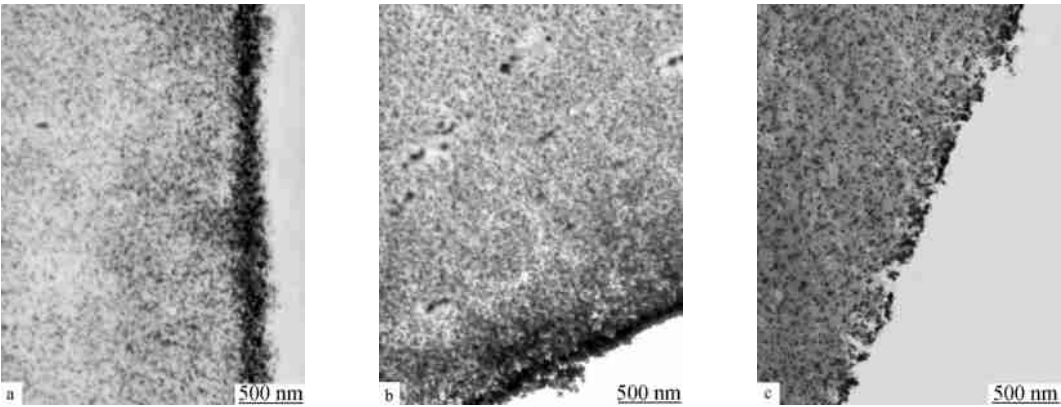


Fig. 4 TEM photographs of surfaces of composites films with silver content of 10 wt% and different silica content
a) 0 wt%; b) 5 wt%; c) 15 wt%

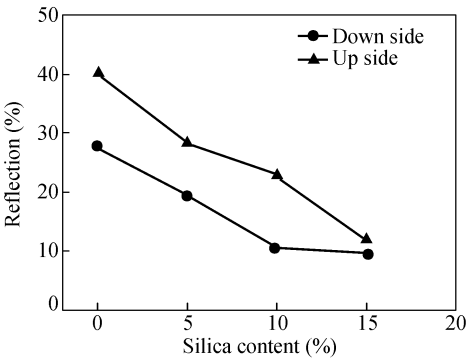


Fig. 5 The relationship of reflection and two sides of composite films with different silica content

2.4 杂化薄膜的力学性能和热性能

为了考察三元杂化薄膜的体系组成对其力学性能的影响,分别考察了纯PI膜和杂化薄膜拉伸强度、断裂伸长率和拉伸模量,并通过DMTA测试了薄膜的玻璃化转变温度(T_g),结果见表1.

表1列出的数据是5次重复实验所得到的薄膜力学性能的平均值(括号内表明5次测量值的标准偏差).从表1可以看出,随着 SiO_2 含量的增加,杂化薄膜的拉伸模量逐步上升,这是由于无机相的引入导致薄膜中聚合物分子的形变能力变差,此外,PAA分子链在亚胺化形成PI时与 SiO_2 的网状结构形成部分交联,进一步使得大分子的伸展受限,从而提高了杂化薄膜的模量;但随着 SiO_2 用量的增加,薄膜的拉伸强度和断裂伸长率

下降,这主要是由于 SiO_2 不是以纳米尺寸分散在PI基体中,这种粒子的存在,会导致应力集中,从而促使材料断裂.从表1中还可以看出,10 wt%的银的加入引起薄膜的模量和强度增加,这主要是由于银粒子是以纳米尺寸分散在PI基体中,能够对基体起到增强的作用.DMTA分析结果表明, SiO_2 用量对薄膜的玻璃化温度影响较小.

Table 1 The mechanical properties and T_g of hybrid films^a

Silver (wt %)	Silica (wt %)	Modulus (MPa)	Tensile strength (MPa)	Elongation (%)	T_g (°C)
0	0	1720.3 (82.6)	114.45 (8.5)	31.5 (2.7)	380.0
10	0	2983.7 (134.3)	128.5 (10.2)	26.8 (2.2)	345.9
10	5	3154.9 (178.1)	104.4 (8.9)	12.98 (1.1)	347.5
10	10	3316.5 (104.2)	101.4 (6.7)	10.84 (1.0)	346.8
10	15	3371.5 (201.8)	89.0 (9.4)	7.94 (1.3)	338.9

^a The standard deviations from 5 measurements are shown in parentheses.

综上所述,用原位一步法制备了PI/ SiO_2 /Ag三元杂化薄膜,而 SiO_2 的加入,对薄膜中银粒子的聚集和迁移起到一定的成核和阻止作用,使得迁移至薄膜表面的银粒子量减少和引起薄膜的反射率降低.同时二氧化硅的加入增加了杂化薄膜的模量,而对薄膜的玻璃化转变温度的影响较小.

REFERENCES

1 Shao Huaqi(邵怀启),Zhong Shunhe(钟顺和)·Acta Polymerica Sinica(高分子学报),2005,(4):513~518
2 Jiang L Z,Liu J G,Wu D Z,Li H Q,Jin R G·Thin Solid Films,2006,510:241~246
3 Li Chuanfeng(李传峰),Zhong Shunhe(钟顺和)·Acta Polymerica Sinica(高分子学报),2002,(3):326~330
4 Zhang Xiongwei(张雄伟),Huang Rui(黄锐)·Journal of Functional Material(功能材料),1994,25(6):492~499
5 Tan Songting(谭松庭),Zhang Mingqiu(章明秋),Rong Mirzhi(容敏智),Zeng Hammin(曾汉民),Li Baoen(黎宝恩)·Journal of Material Engineering(材料工程),1998,(12):15~18
6 Giri A K·J Appl Phys,1997,81(3):1348~1350
7 Naka K,Itoh H,Park S Y·Polym Bull,2004,52:171~176
8 Zhou Y,Hao L Y,Zhu Y R,Hu Y,Chen Z Y·J Nanoparticle Res,2001,3:377~381
9 Chen Wenming(陈文明),Li Buqing(李布青),Yuan Yang(远扬)·Journal of University of Science and Technology of China(中国科学技术大学学报),2001,31(5):590~595
10 Boldyryeva H,Kishimoto N,Umeda N,Kono K,Plaskin O A,Takeka Y·Nucl Instru Meth B,2004,219:953~958
11 Li Guoping(李国平),Luo Yunjun(罗运军),Tan Huimin(谭惠民)·Acta Chimica Sinica(化学学报),2004,62(12):1158~1161
12 Biswas A,Aktas O C,Kanzow J,Saeed V,Strunskus T,Zaporojtchenko V,Faupel F·Mater Lett,2004,58:1530~1534
13 Suresh P,Yi L,Wong C P·J Appl Polym Sci,2004,93:1531~1538
14 Southward R E,Thomp son D W·Adv Mater,1999,11:1043~1047
15 Song Fang(宋芳),Wu Dezhen(武德珍),Zhang Qian(张倩),Qi Shengli(齐胜利),Jiang Lizhong(姜立忠),Jin Riguang(金日光)·Acta Polymerica Sinica(高分子学报),2006,(2):325~329
16 Wu Z P,Wu D Z,Yang W T,Jin R G·J Mater Chem,2006,16:310~316
17 Xu Hui(徐惠),Qu Xiaoli(曲晓丽),Zhai Jun(翟均),Wang Yi(王毅),Shi Jianxin(史建新)·Precious Metals(贵金属),2006,27:22~29

PREPARATION OF POLYIMIDE/SILICA/SILVER COMPOSITE FILMS AND STUDIES ON THEIR STRUCTURE AND PROPERTIES

LUO Ning, WU Zhanpeng, MOU Nanxiang, JIANG Lizhong, WU Dezhen
(State Key Laboratory of Chemical Resource Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029)

Abstract Polyimide/silica/silver hybrid films were prepared *via* the combination of sol-gel method and *in situ* single-stage self-metallization technique. The structure of polyimide films in the thermal curing process and the influence of silica content on the transfer and aggregation of silver particles to the surface of hybrid films were investigated. Films were characterized by transmission electron microscopy, dynamic mechanical thermal analysis, Fourier transform infrared spectroscopy, ultraviolet visible spectroscopy and mechanical measurements. The results indicated that there was no degradation of polyimide matrix after the formation of silica and silver particles. Silica acted as the nucleus for the silver particles. With increasing the content of silica, more and more silver particles keep in the hybrid films instead of transferring onto the surface of the hybrid films, and the reflections of hybrid films decreased gradually.

Key words Polyimide, Silica, Silver, Self-metallization, Hybrid films