

炭黑的“impurity-free”改性及其在聚酰亚胺薄膜中的分散特性研究*

刘星 张栋葛 万月 吴国章**

(华东理工大学材料科学与工程学院 上海市先进聚合物材料重点实验室 上海 200237)

摘要 利用聚酰胺酸(PAA)在研磨过程形成炭黑(CB)的“impurity-free”分散剂制备纳米CB填充聚酰亚胺(PI)高性能复合薄膜. 球磨CB和PAA/*N*-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)溶液的混合液, PAA在研磨过程中降解形成活性分子, 原位生成与CB表面具有反应活性和强烈物理吸附能力的“impurity-free”分散剂. 拉曼、红外以及紫外-可见光吸收光谱证实了降解PAA分子对CB的改性作用. 经改性的CB与PAA溶液共混, 涂覆固化制备PI/CB复合薄膜. TEM照片表明该分散剂可以显著促进CB粒子在PI基体中的均匀分散, 分散粒径约为200 nm. 力学性能测试和导电性能测试表明PI/CB复合薄膜的断裂伸长率大幅提高, 电阻率(ρ)重复性浮动范围从2个数量级降到1个数量级. 进一步研究发现, 研磨过程中添加高分子量PAA更有利于CB在PI基体中的均匀分散.

关键词 聚酰胺酸, 炭黑, 纳米分散

炭黑(CB)作为应用最为广泛的功能性填料之一, 其分散状态直接影响材料的表面色泽、力学强度和导电性能. 过去几十年来, 研究人员通过原位聚合、“grafting-from”和“grafting-to”表面修饰等途径开发了一系列纳米分散新技术, 为CB填充复合材料的智能化和高性能化奠定了基础. CB在聚酰胺酸(PAA)(聚酰亚胺的前驱体)中的良好分散对于提高聚酰亚胺(PI)复合体系的导电稳定性十分重要. CB分散中最常用的办法是添加分散剂, 但是如果分散剂的分子结构与聚合物基体不同, 那么很容易带来界面二次污染^[1], 导致复合体系力学强度下降; 碳粒子表面通过化学处理引入羟基、羧基和氨基后实施表面接枝改性也同样不能避免界面不匹配性^[2], 且整个化学处理过程相当复杂. 如果能使用一种和PAA基体结构相似的物质作为CB的分散剂, 将十分有利于CB在PAA中的分散, 同时有效提高复合材料力学性能. 最近有文献报道^[3], 如果聚合物分子链的回转半径与纳米粒子的粒径相当, 那么这种聚合物就有可能通过尺寸匹配效应成为纳米粒子的“impurity-free”分散剂. Delozier等^[3]合成了不同构型和低分子量的聚酰亚胺作为碳纳米管的分散

剂. 他们发现具有对称构型的低分子量的PI通过尺寸匹配效应会排布在碳纳米管表面, 抑制碳纳米管的相互聚集, 促使其均匀分散.

除了表面修饰, 在分散CB时还需要施加强大的机械外力将CB团聚体(agglomerates)分散开. 超声法^[4]被广泛用于各种纳米粒子复合体系, 并取得一定效果, 但该方法适用于稀溶液体系, 目前仍处于实验室研究阶段, 大规模应用十分困难. 球磨法通过研磨介质的高速撞击、摩擦等对体系施加强大的剪切能, 破碎纳米粒子团聚体并形成均匀分散体; 此外, 高能研磨促使待反应物质自由能升高, 促进化学反应^[5]. 该法操作简单, 成本低, 一次可以处理大量样品, 可以实现规模化生产. 我们发现, PAA在研磨过程中极易分解, 形成末端带羧基和氨基低分子量PAA^[6]. 本文通过球磨酸性CB和PAA/*N*-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)溶液的混合液, 试图利用PAA在降解过程中形成与CB粒子粒径匹配的PAA分子以及PAA分子与CB表面的化学反应原位制备CB的“impurity-free”分散剂, 实施CB粒子改性处理. 基本原理如图1所示. 采用该“impurity-free”分散剂改性的CB与PAA溶液共混, 经涂覆固化制备

* 2011-12-06 收稿, 2012-01-10 修稿; 国家自然科学基金(基金号 20974033)资助项目.

** 通讯联系人, E-mail: wgz@ecust.edu.cn

doi:10.3724/SP.J.1105.2012.11381

PI/CB 复合薄膜. 通过各种表征方法研究了炭黑的“impurity-free”改性及其在聚酰亚胺薄膜中的分散特性. 另外, 聚酰胺酸分子量增加会导致回转

半径的变化, 我们同时考察了研磨过程中添加不同分子量的聚酰胺酸对 CB 分散的影响.

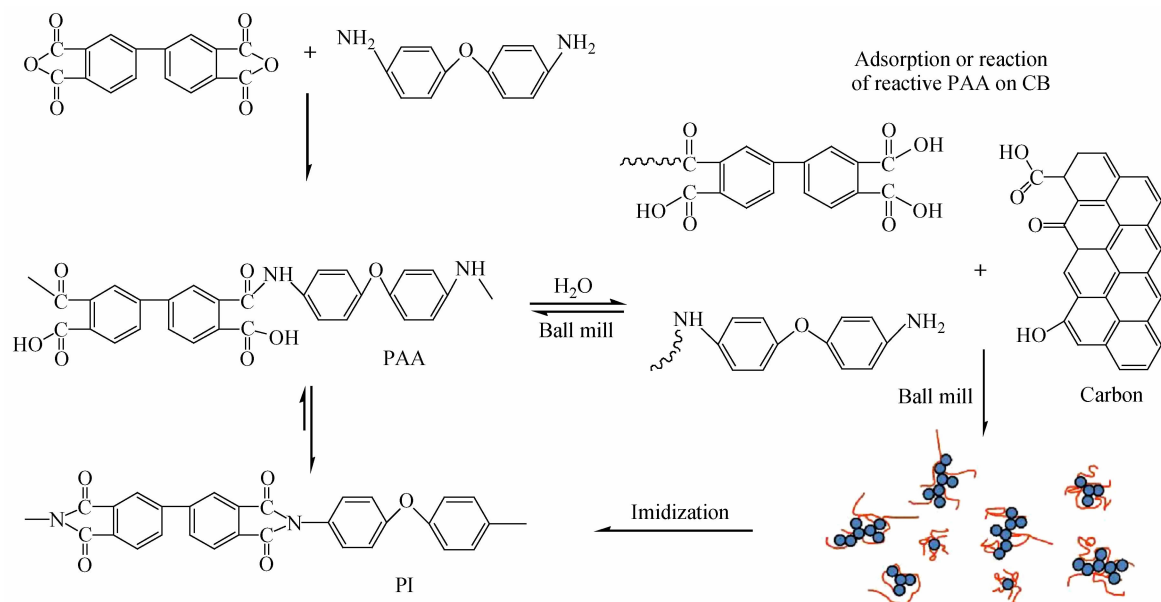


Fig. 1 A schematic diagram of PI preparation and carbon particle dispersion using self-degraded low molecular PAA as an impurity-free dispersant

1 实验部分

1.1 主要原料

溶剂 *N*-甲基-2-吡咯烷酮 (NMP), 上海凌峰化学试剂厂, 经分子筛除水后使用; 3,3',4,4'-联苯四甲酸二酐 (BTDA), 常州阳光药业有限公司; 4,4'-二氨基二苯醚 (ODA), 常州阳光药业有限公司; 所有试剂均为分析纯. CB (Cabot, Mogul-L) 使用前在真空烘箱中 110℃ 烘干.

1.2 PAA 合成

将 326 g NMP 加入容积为 500 mL 三口烧瓶中, 再加入 0.08 mol ODA. 搅拌至 ODA 完全溶解, 再缓慢加入 0.08 mol BPDA. 20 min 后再加入一定量的 PA, 接着加入 30 g NMP. 25℃ 下反应 10 h, 氮气保护. 最后生成 PAA 含量为 10 wt% 的溶液. 改变 PA 的添加量获得一系列不同特性黏度的 PAA. PAA 各种特性参数如表 1 所示.

1.3 PAA 改性 CB 的制备

调节 CB, PAA 及 NMP 配比使 CB 母液 (master batches; MB) 中 PAA/CB = 4/15, CB 含量为 6.06 wt%, 采用球磨机研磨 20 h, 获得 PAA 改性 CB 母液. 改变加入的 PAA 的种类, 制备一系列不同分子量 PAA 改性的 CB 母液, 表 2 是各种母

液的特性参数.

1.4 PI 复合薄膜的制备

分别将各 MB 和 PAA4 溶液配比至所需 CB 浓度, 添加 NMP 的调节混合液的黏度在 600 ~ 800 mPa·s 之间. 在球磨机下混合 1 h. 再将该混合液在真空中脱泡 1 h, 然后将溶液均匀铺覆在玻璃板上置于烘箱中阶段性升温. 以 1 K/min 的速度将烘箱升到 120℃, 恒温 2 h 蒸发溶剂, 然后以 2 K/min 的速度将烘箱升到 300℃. 在 300℃ 保持 10 min, 停止加热, 冷却至室温.

1.5 仪器表征

采用乌氏黏度计测定 PAA 特性黏数, 毛细管径 0.6 mm, 测试温度 25℃. 采用 NDJ-5S 数显黏度仪测定样品的表观黏度, 转速 6 r/min. 采用 Via-reflex 显微拉曼光谱仪测量 CB 的拉曼曲线, 辐射波长为 785 nm. 分别将 MB0 和 MB4 反复用 NMP 离心洗涤, 去除游离在混合液中的 PAA, 得到 CB-0 和 CB-PAA4. 真空干燥后测试. 采用 Nicolet 5700 测量 CB 的红外性能. 样品处理方法同拉曼, 用 KBr 压片法进行测试. 采用 carry 500 测试 UV-Vis 吸收曲线, 波段 200 ~ 800 nm, 测量时采用 10 mm 的石英比色皿, 将 MB0 和 MB4 稀释到 CB 浓度为 20 mg/L. 采用 Philips CM200FEG

透射电镜观察 PI 膜中的 CB 的分散形貌. 将 PI/CB 复合薄膜包埋在环氧树脂中, 用超薄切片机切出 60~90 nm 厚的薄片进行观察. 采用万能材料试验机 (Instron 4320) 测量薄膜的力学性能, 拉

伸速度 10 mm/min, 相对湿度 50%. 采用 Keithley 6487 测量样品的直流电阻, 样品和电极之间涂有导电银浆保证接触良好, 相对湿度 50%.

Table 1 Properties of various PAAs used

Sample code	Solvent	Solid content (wt%)	Molar amount of PA (mol)	Apparent viscosity (mPa·s)	$[\eta]$ (dL/g)
PAA1	NMP	10	0.00832	565	1.10
PAA2	NMP	10	0.00200	1460	1.42
PAA3	NMP	10	0.00100	4200	2.60
PAA4	NMP	10	0	31700	3.30

Table 2 Properties of various master batches (MB)

MB code	Composition of MB	Ratio of dispersant/CB	Content of CB (wt%)	Apparent viscosity (mPa·s)
MB0	CB/NMP	/	6.06	22
MB1	CB/PAA1/NMP	4/15	6.06	23
MB2	CB/PAA2/NMP	4/15	6.06	25
MB3	CB/PAA3/NMP	4/15	6.06	28
MB4	CB/PAA4/NMP	4/15	6.06	35

2 结果讨论

2.1 研磨过程中 PAA 对 CB 的改性作用

我们在前文^[6]中已经发现, 研磨过程中的升温效应和环境中的水分子使得 PAA 迅速降解. 在 12 h 内, PAA 的特性黏度从 2.60 dL/g 降到 0.66 dL/g, 分子量不断下降, 之后 PAA 的黏度基本保持不变. 由于 PAA 不断降解, 当其分子回转半径降到和 CB 粒径匹配时, 就可能与 CB 产生自适应效应^[3], 同时伴随着 CB 粒子和 PAA 的接枝反应.

图 2 是未经 PAA 改性的 CB (CB-0) 和经 PAA4 改性的 CB (CB-PAA4) 拉曼光谱图. 图中粗糙曲线代表解析前样品的原始光谱, 光滑细实线代表解析后样品的各个分峰. 解析后的具体结果见表 3. 图中 D 峰由 sp^3 杂化的碳原子引起^[7~9], 与 CB 聚集体内的无序区域有关; A 峰由 sp^n 杂化的碳原子引起, 表示 CB 中的无定型碳; G 峰由 sp^2 杂化的碳原子引起, 与 CB 聚集体内的有序区域有关. 在和 PAA 分子共混研磨时, 故 sp^2 、 sp^n 型碳原子的吸收峰的强度相对下降, G 峰相对强度上升. 可能在高能研磨过程中, PAA 分子链发生断裂产生的自由基被炭黑捕获, 使碳使得 sp^2 、 sp^n 型碳原子转变成 sp^3 碳原子.

图 3 是 CB-0 和 CB-PAA4 红外谱图. PAA 分子和 CB 粒子在高能研磨时发生化学反应, 使得 PAA 分子的接枝到 CB 粒子表面. CB-PAA4 曲线

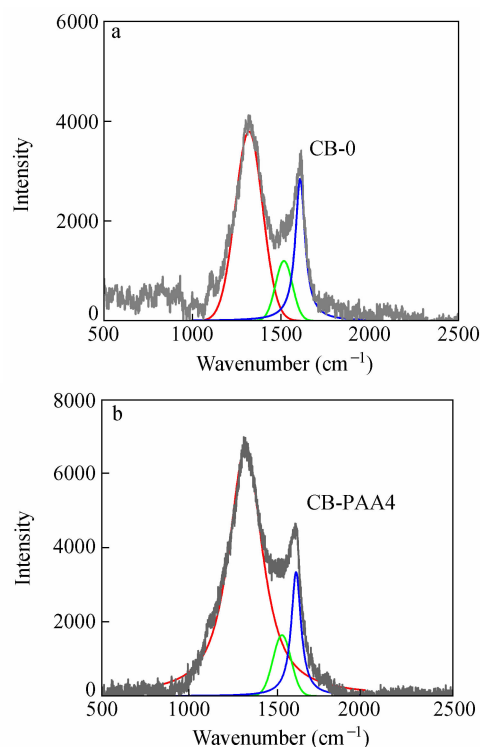


Fig. 2 Raman spectra of (a) CB-0 and (b) CB-PAA4

上 1723 cm^{-1} 处的吸收峰^[10] 是由于 $C=O$ 振动引起, 1502 cm^{-1} 处吸收峰是由于苯环吸收引起, 1374 cm^{-1} 处吸收峰是由于聚酰胺酸在干燥过程中酰亚胺化形成的酰亚胺环中的 $C-N$ 振动引起, 1236 cm^{-1} 和 1111 cm^{-1} 处吸收峰是由于聚酰胺酸或聚酰亚胺中的醚键 $C-O$ 吸收引起, 723 cm^{-1} 处吸收峰由 $C=O$ 的弯曲振动引起. CB-0 红

外吸收曲线上除了 1722 cm⁻¹处 C=O 的吸收峰,无明显其他吸收峰.

Table 3 Raman spectra data for CB and CB-PAA4

Sample	Peak location (cm ⁻¹)	Peak mode	Intensity (peak area %)	I_D/I_G
CB-0	1318.4	D	62.5	2.5
	1515.2	A	12.3	
	1606.6	G	25.3	
	1320.1	D	80.3	
CB-PAA4	1526.9	A	7.4	6.5
	1607.0	G	12.3	

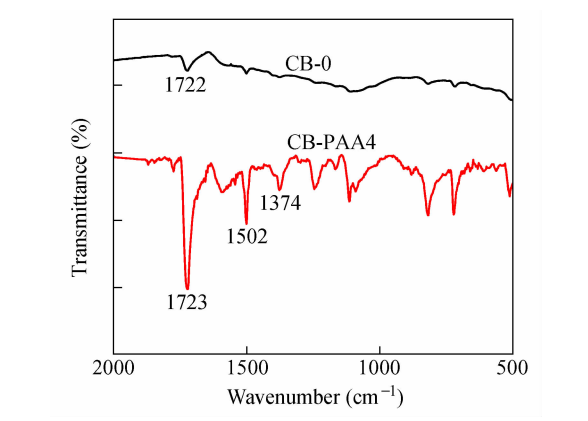


Fig. 3 IR spectra of CB and CB-PAA4

图 4 是 CB-0 和 CB-PAA4 在 NMP 中的紫外-可见光吸收光谱,溶剂 NMP 和分散剂 PAA 的吸收强度已经除去. 在高能研磨过程中 PAA 链段和

CB 发生强相互作用,使得 CB 在 NMP 中的溶解度^[11]提高,在同样浓度下 CB-PAA 的吸收强度明显高于未经改性的 CB-0 的吸收强度.

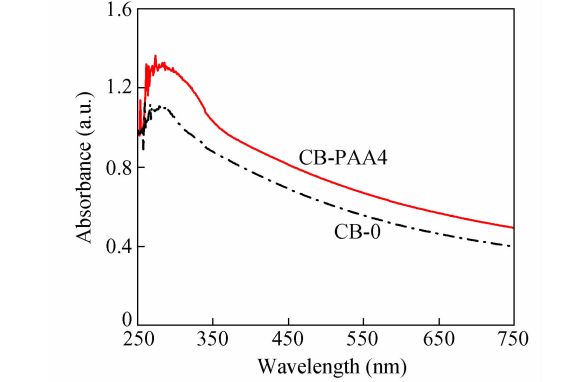


Fig. 4 UV-Vis spectra of CB-0 and CB-PAA4 in NMP

2.2 CB 的分散形貌

图 5 是 PAA4 改性的 CB 填充 PI 复合薄膜 (PI/CB-PAA4)和未经 PAA 改性的 CB 填充 PI 复合薄膜 (PI/CB-0)的 TEM 照片,CB 含量均为 10 wt%. 从图中可以看出未经 PAA 改性的 CB 凝聚现象很严重,CB 的凝聚颗粒很大,约有 500 nm,如图 5(c)和 5(d)所示. 在高能研磨时加入 PAA,CB 团聚体的粒径变小,约为 200 nm,CB 的分散均匀性明显提高,如图 5(a)和 5(b)所示. 说明 PAA 分子在高能研磨时发生强烈的吸附和化学反应,稳定了 CB 粒子的分散,减小了 CB 分散粒径.

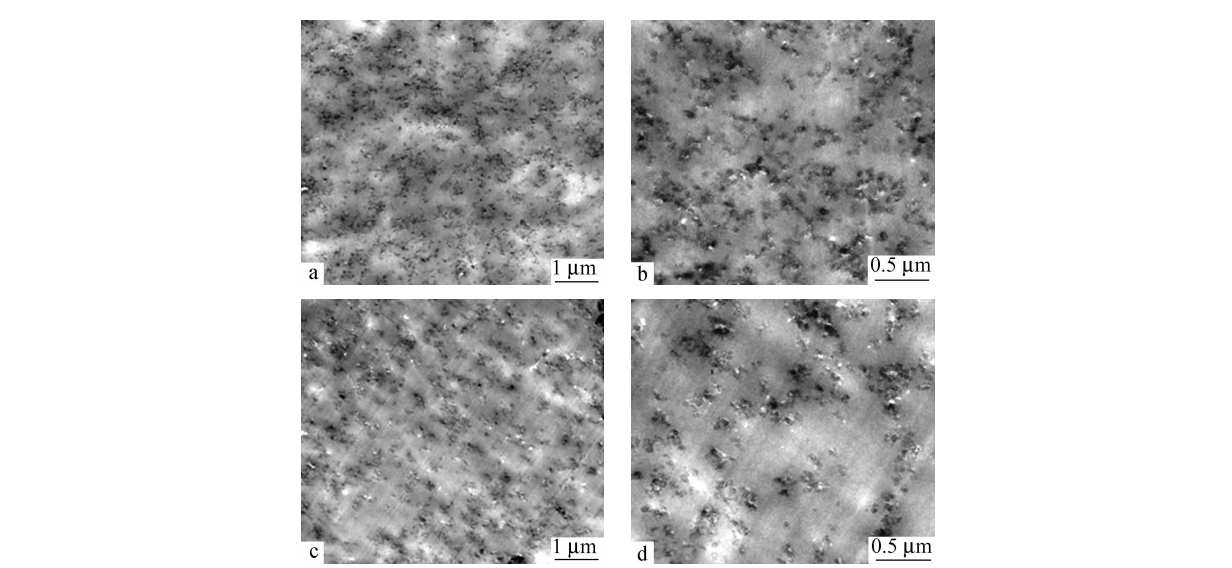


Fig. 5 TEM pictures for (a and b) PI/CB-PAA4 (10 wt%) films and (c and d) PI/CB-0 (10 wt%) films

2.3 力学性能

图 6 是 PI/CB-PAA4 和 PI/CB-0 的机械性能

随 CB 含量的变化情况. 在相同 CB 含量下,PI/CB-PAA4 系列薄膜断裂伸长率和拉伸强度始终

高于 PI/CB-0 系列薄膜,且力学性能的均匀性也优于 PI/CB-0 系列薄膜. PI/CB-PAA4 系列薄膜断裂伸长率提高至少 50%,重复性测试的浮动范围从 17% 降到 11%;拉伸强度提高 2 ~ 10 MPa,重复性测试的浮动范围从 12 MPa 降到 5 MPa. 随着

CB 含量的增加,两者的断裂伸长率都逐渐下降;而拉伸强度先随 CB 含量的升高而上升,在 10 wt% 达到极值,然后逐渐下降. 由于 CB 含量超过 10 wt%,体系发生渗流转变,材料的脆性增强,内部缺陷也增多,导致强度下降.

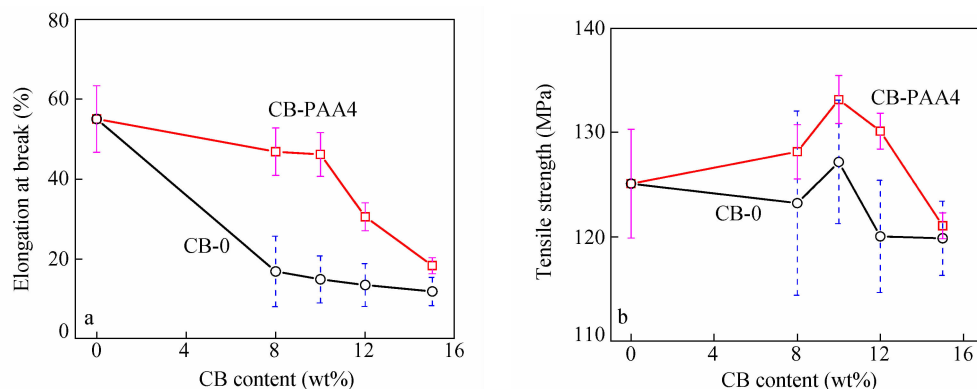


Fig. 6 (a) Elongation at break and (b) tensile strength of various PI/CB films

2.4 薄膜的电性能

图 7 是 PI/CB-PAA4 和 PI/CB-0 的电阻率(ρ)随 CB 含量的变化情况. CB 含量在 10 wt% ~ 12 wt% 时,材料发生的渗流现象. 经 PAA4 改性后的 CB 填充 PI 时,由于 CB 团聚颗粒的减小、分散均匀性的提高,复合薄膜的电阻率重复性有了很大的改善,浮动范围基本在 1 个数量级内. 而 PI/CB-0 系列薄膜的电阻率的浮动在 2 个数量级左右.

2.5 不同分子量的聚酰胺酸对 CB 分散的影响

图 8 是 PAA4 改性的 CB 填充 PI 复合薄膜 (PI/CB-PAA4) 和经 PAA1 改性的 CB 填充 PI 复

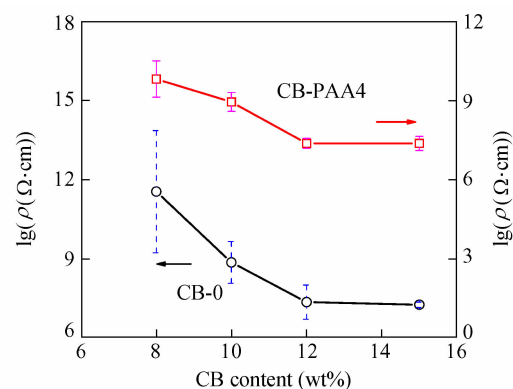


Fig. 7 Electrical resistivity (ρ) versus CB content for various PI/CB films

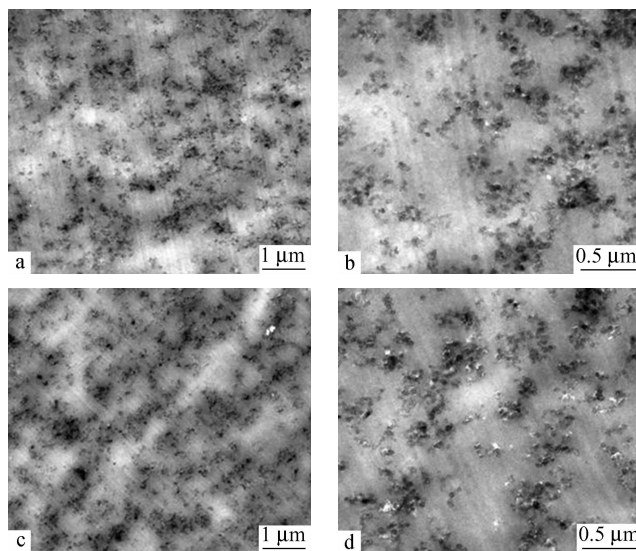


Fig. 8 TEM pictures for PI/CB-PAA4 (12 wt%) (a and b) and PI/CB-PAA1 (12 wt%) (c and d) films

合薄膜(PI/CB-PAA1)的 TEM 照片,CB 含量均为 12 wt%. 从图中可以看出 PI/CB-PAA1 中的 CB (图 8(c)和 8(d))凝聚现象比 PI/CB-PAA4(图 8(a)和 8(b))严重. 研磨改性过程中,添加的 PAA 的分子量的提高有助于 CB 粒子 PI 薄膜中的均匀分散. 图 9 是经不同分子量 PAA 改性的 CB 填充 PI 复合薄膜(CB 含量为 12 wt%)的机械性能. 图中 CB-PAA_x 表示填充的 CB 经 PAA_x 改性,CB-0 表示 CB 未经 PAA 改性. 随着 PAA 分子量的增大,改性 CB 和基体 PI 界面情况得到改善,断裂伸长率和拉伸强度均有明显提高,均匀性也逐渐

改善. 其中,PI/CB-PAA4 的断裂伸长率比 PI/CB-PAA1 提高了 110%,拉伸强度提高 10%. 另外,随着 PAA 分子量的增大,CB/PI 复合薄膜的电性能均匀性逐渐提高. 如图 10 所示,PI/CB-PAA1 的电阻率的浮动在 1.5 个数量级左右,而 PI/CB-PAA4 的电阻率的浮动在 0.5 个数量级内. 研究表明,研磨过程中添加高分子量 PAA 更有利于 CB 在 PI 基体中的均匀分散. 这可能是因为较大分子量 PAA 降解过程中有更大概率形成更多含量“impurity-free”分散剂,促使炭黑更加均匀分散,抑制凝聚.

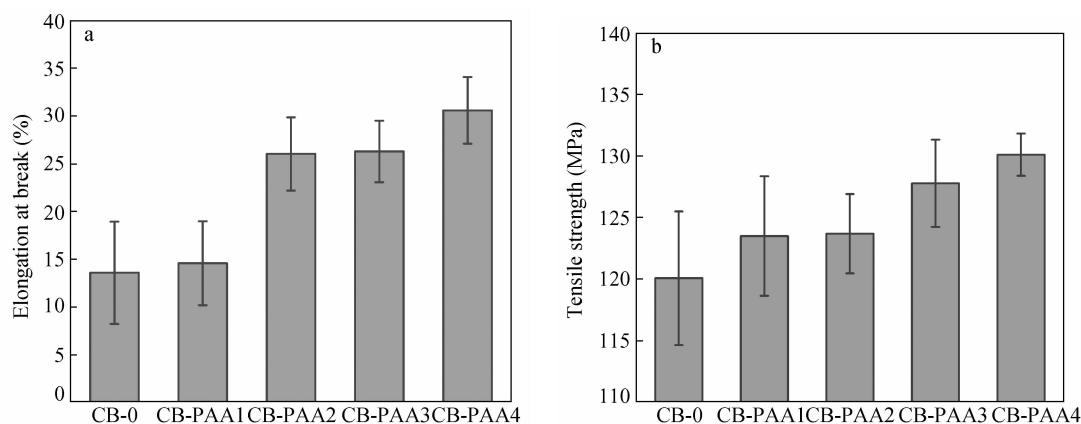


Fig. 9 Variation in (a) elongation at break and (b) tensile strength for PI/CB (12 wt%) films with CB modified by PAAs of different molecular weights

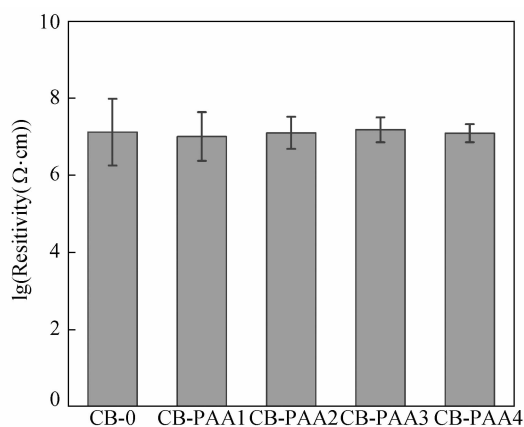


Fig. 10 Influences of CB modified by PAAs of various molecular weights on electrical properties of PI/CB (12 wt%) films

3 结论

本文利用 PAA 在降解过程中形成活性分子,

原位制备具有与 CB 表面具有反应活性和强烈物理吸附能力的“impurity-free”分散剂. PAA 分子和 CB 粒子发生强烈的吸附和化学反应,使得 SP² 和 SPⁿ 型碳原子转变成 SP³ 碳原子,对 CB 粒子进行原位改性. 改性后的 CB 在 NMP 中的溶解度明显提高. 用改性过的 CB 填充 PI 可以显著提高 CB 的分散均匀性、薄膜的韧性和强度. 在相同 CB 含量下,PAA 改性 CB 填充 PI 复合薄膜断裂伸长率至少提高 50%,浮动范围从 17% 降到 11%;拉伸强度浮动范围从 12 MPa 降到 5 MPa;电阻率浮动范围从 2 个数量级降到 1 个数量级. 研磨过程中添加高分子量 PAA 更有利于 CB 在 PI 基体中的均匀分散.

REFERENCES

- 1 Islam M F, Rojas E, Bergey D M, Johnson A T, Yodh A G. *Nano Lett.*, 2003, 3: 269 ~ 273
- 2 Arlen M J, Wang D, Jacobs J D, Justice R, Trionfi A, Hsu J W P, Schaffer D, Tan L S, Vaia R A. *Macromolecules*, 2008, 41: 8053 ~ 8062
- 3 Delozier D M, Watson K A, Smith J G, Clancy T C, Connell J W. *Macromolecules*, 2006, 39: 1731 ~ 1739
- 4 Li Q, Wu G, Ma Y, Wu C. *Carbon*, 2007, 45(12): 2411 ~ 2416
- 5 Wu H, Zhao W, Hu H, Chen G. *J Mater Chem*, 2011, 21(24): 8626 ~ 8632
- 6 Wu G Z, Tang Y C, Weng R X. *Polym Degrad Stab*, 2010, 95: 1449 ~ 1455
- 7 Fang M, Wang K, Lu H, Yang Y, Nutt S. *J Mater Chem*, 2009, 19: 7098 ~ 7105
- 8 Raites Y, Skinner C H, Jiang F, Duffy T S. *J Nuclear Mater*, 2008, 75: 365 ~ 369
- 9 Wu H, Zhao W, Hu H, Chen G. *J Mater Chem*, 2011, 21: 8626 ~ 8632
- 10 Mittal K L. *Polyimides: Fundamentals and Applications*. 1th ed. New York: CRC Press, 1996. 15 ~ 200
- 11 Kevin D. Ausman, Richard P, Oleg L, Rodney S R. *J Phys Chem B*, 2000, 104(38): 8911 ~ 8915

IMPURITY-FREE MODIFICATION AND NANO-DISPERSION OF CARBON BLACK IN POLYIMIDE FILMS

Xing Liu, Dong-ge Zhang, Yue Wan, Guo-zhang Wu

(Shanghai Key Laboratory of Advanced Polymeric Materials, School of Materials Science and Engineering,
East China University of Science & Technology, Shanghai 200237)

Abstract Carbon black (CB)-filled polyimide (PI) composites were prepared using self-degradated low molecular poly(amic acid) (PAA) as impurity-free dispersant. CB and PAA/*N*-methyl-2-pyrrolidone (NMP) solution were milled in ball miller. The impurity-free dispersant was prepared in the process of *in situ* degradation of PAA by high-energy milling process, which was active to carbon black (CB) surface. The effect of PAA modification on the CB particles was researched by Raman, IR and UV-Vis. TEM observation showed that the PAA modified CB particles dispersed uniformly in the mixtures with an average CB size of about 200 nm. The toughness, tensile strength and the reproducibility of resistivity for resulted CB/PI composite films were greatly improved. The elongation of resulted CB/PI films was raised at least 50%, and sample-to-sample variation of elongation was decreased from 17% to 11%. The tensile strength variation range was reduced from 12 MPa to 5 MPa. Resistivity variation range was decreased from two orders down to an order. The molecular weight of PAA added in milling progress played an important role on the dispersion of CB. The dispersion uniformity of CB in PI matrix was greatly improved as the increase of PAA molecular weight.

Keywords Polyamic acid, Carbon black, Nano-dispersion