

聚酰亚胺/二氧化硅纳米尺度复合材料的研究*

陈 艳 王新宇 高宗明 朱晓光 漆宗能**

(中国科学院化学研究所工程塑料国家重点实验室 北京 100080)

蔡忠龙

(香港理工学院应用物理系 香港)

摘 要 通过正硅酸乙酯(TEOS)在聚酰胺酸(PAA)的 N,N' -二甲基乙酰胺(DMAc), 溶液中进行溶胶-凝胶反应, 制备出不同二氧化硅含量的聚酰亚胺/二氧化硅(PI/SiO₂)复合薄膜材料. 二氧化硅含量低于 10 wt% 的样品是透明浅黄色薄膜; 二氧化硅含量高于 10 wt% 的样品是不透明棕黄色薄膜. 利用红外光谱、扫描电镜、热失重分析、动态力学分析、热膨胀系数测试和应力-应变测试等方法研究了此类材料的结构与性能. 结果表明, PI/SiO₂ 纳米复合材料具有较聚酰亚胺更高的热稳定性和更高的模量; 线膨胀系数显著降低; 拉伸强度和断裂伸长随二氧化硅含量而变化, 分别在 10 wt% 和 30 wt% 附近出现最大值.

关键词 聚酰亚胺/二氧化硅, 溶胶-凝胶, 纳米复合

近年来, 利用正硅酸酯类、正钛酸酯类或金属有机化合物的溶胶-凝胶反应与聚合反应巧妙的组合, 制备有机-无机纳米复合材料已成为材料科学新的热点. 通过选择原料和控制合成, 可以制得具有不同性能和满足广泛需要的有机-无机纳米复合材料, 在制备离子导体、非线性光学材料、光电、光色转换材料和探测等方面已表现出广阔的应用前景^[1].

聚酰亚胺(PI)是迄今在工业上实际应用的一种耐热等级最高的聚合物材料, 广泛应用于宇航、电工和微电子工业中. 在这些高技术领域中需要具有更高的模量、强度、耐温的新型材料, 尤其在微电子工业中需要降低 PI 的热膨胀系数和吸湿性.

用纳米复合的方法有可能制备出兼具优良成型性和物理力学性能的高性能 PI 膜或涂料^[2~4]. 本文报道了用正硅酸乙酯在聚酰胺酸溶液中水解-缩合的溶胶-凝胶反应, 制备聚酰亚胺/二氧化硅纳米复合材料(PI/SiO₂), 并对其结构和性能进行了研究.

1 实验部分

1.1 原料

均苯四酸酐(PMDA): 天津合成材料厂生产, 工业品, 使用前利用乙酸酐重结晶提纯.

4,4'-二胺二苯醚(DDE): 上海试剂三厂生产, 化学纯.

正硅酸乙酯(TEOS): 北京化工厂生产, 化学纯.

N,N' -二甲基乙酰胺(DMAc): 天津化学试剂二厂生产, 分析纯.

* 1995-07-08 收稿; 1995-11-30 修稿; 国家自然科学基金项目

** 通讯联系人

1.2 试样制备

图 1 是用溶胶-凝胶(sol-gel)方法制备聚酰亚胺/二氧化硅复合材料的过程. 将 DDE 溶解于 DMAc 中, 室温搅拌 30 min, 加入 PMDA 继续搅拌反应 16 h, 制得 PAA 的 DMAc 溶液. 在样品瓶中, 投入 10 g 含 10 wt% PAA 的 DMAc 溶液, 一定量 TEOS 和蒸馏水, 连续搅拌 6 h 成均相. 在玻璃板上铺膜, 干燥、热处理、亚胺化, 即得到黄色的 PI/SiO₂ 有机-无机复合材料薄膜.

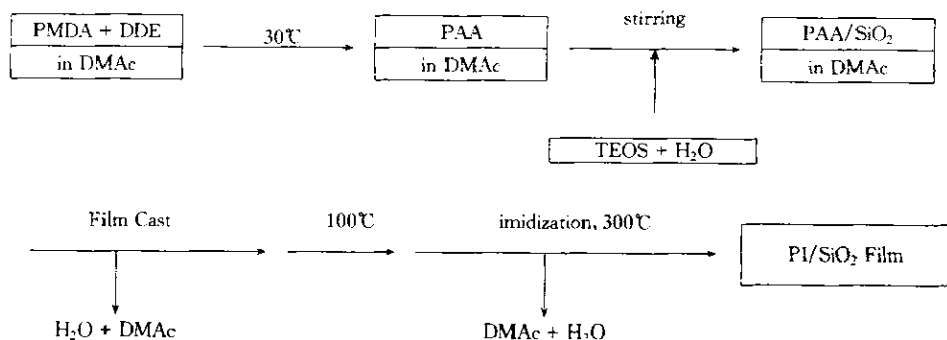


Fig. 1 Preparation of PI/SiO₂ nanocomposite by sol/gel process

1.3 性能测试

红外光谱测量: 用 BRUKER ISF113V 型 FT-IR 光谱仪, 测定用 sol-gel 法制备 PI/SiO₂ 过程中有关阶段其特征谱带的变化.

热失重测试: 用 Perkin-Elmer TGA7 型热重分析仪, 升温速度 10°C/min, 分别在空气和氮气中测定 PI 和 PI/SiO₂ 的热稳定性.

动态力学分析: 用 Perkin-Elmer DMA7 型动态分析仪测定 PI 和 PI/SiO₂ 的动态力学温度谱, 测试频率 10Hz, 升温速率 5°C/min.

线性热膨胀性能测试: 用 Perkin-Elmer TMS-2 型热机械分析仪, 升温速率 10°C/min.

应力-应变测定: 用 Instron-8500 拉力机在室温下测定 PI/SiO₂ 的力学行为和杨氏模量, 拉伸速度为 50 mm/min.

密度测定: 利用密度梯度管在 25 ± 0.5°C 下测定样品的密度.

2 结果与讨论

2.1 PI/SiO₂ 复合材料中 SiO₂ 的结构表征

表 1 列出了不同 SiO₂ 含量的 PI/SiO₂ 复合材料样品的配方. 表中 SiO₂ 含量是假定 TEOS 反应完全转变为 SiO₂ 的理论值. 仔细观察图 1, PI/SiO₂ 的制备过程各阶段的透光现象可知, TEOS 经水解缩合形成的 SiO₂ 微凝胶均匀地分散在 PI 前驱体聚酰胺酸(PAA)的 DMAc 溶液中, 溶液透明无相分离. 经干燥后除去 DMAc 的 PAA/SiO₂ 膜仍保持其透明度. 只有当高温(300°C)亚胺化过程中 SiO₂ 含量高于 10 wt% 的试样变为不透明, 说明它们在亚胺化过程中发生了相分离或 SiO₂ 微凝胶凝聚成尺寸大于可见光波长的胶团. 由于 PI 与 SiO₂ 的折光指数并不匹配, 因此, SiO₂ 小于 10 wt% PI/SiO₂ 之所以透明是由于 SiO₂ 粒子尺寸小于可见光波长. 从含量为 10 wt% 3 号样品断面的扫描电镜测得 SiO₂ 粒子尺寸为 0.1~0.2 μm, 含量为 21 wt% 4 号样品测得的 SiO₂ 粒子尺寸为 1~2 μm.

Table 1 The recipe of preparation of polyimide/silica composites films

Entry	PAA ^a (g)	H ₂ O (ml)	TEOS (ml)	Silica ^b (wt%)	Remarks ^c
1	10	1.0	0	0	T
2	10	1.0	0.2	5	T
3	10	1.0	0.4	10	T
4	10	1.0	1.0	21	O
5	10	1.0	2.0	35	O
6	10	1.0	3.0	45	O

a. 10 wt% DMAc solution; b. Calculated SiO₂ content in the composite film; c. T, transparent; O, opaque

2.2 聚酰胺酸与正硅酸乙酯水解高聚物凝胶(PAA/SiO₂)亚胺化前后的 FTIR 分析

图 2 是 4 号样品(含 SiO₂ 21wt%)亚胺化前(a)和 300℃ 热处理 3 h 亚胺化后(b)样品的傅里叶红外光谱图. 由图中可以看出, 由 PAA 转变为 PI 时, 在红外光谱中表现为 1650 cm⁻¹处的酰胺羰基吸收峰的消失, 在 1725 cm⁻¹和 1778 cm⁻¹处尖锐的亚胺羰基吸收峰的出现, 表明样品通过热处理, 亚胺化较完全. 另外, 在 1092 cm⁻¹和 830 cm⁻¹处的吸收峰表明 Si—O 键的吸收, 由这种 Si—O 键的链接聚集形成体系中的 SiO₂ 无机相. 这样, 有机聚合物相和无机相形成了一个强相互作用的复合体系.

2.3 PI/SiO₂ 复合材料的密度

利用密度梯度的方法测定不同二氧化硅含量 PI/SiO₂ 样品的密度, 如图 3 所示. 随着二氧化硅含量的增加, 样品的密度呈线性加和规律增加. 由线性拟合外推的二氧化硅密度为 1.657 g·cm⁻³, 小于二氧化硅玻璃密度(2.22 g·cm⁻³). 这是由于在形成二氧化硅的溶胶-凝胶的转化过程中存在微孔穴的影响, 从样品平面扫描电镜照片也可以观察到微孔穴的存在.

2.4 PI/SiO₂ 的热膨胀行为

图 4 是线性热膨胀系数(α_1)和二氧化硅含量的关系. 少量二氧化硅的加入, 使 α_1 显著降低, 然后达到平缓, 随二氧化硅含量的变化, 变化较小. 具体数值列于表 2 中. 例如, 1 号样品(不含 SiO₂) α_1 是 $3.5 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$, 而 2 号样品(SiO₂ 含量为 5 wt%)的 α_1 是 $2.3 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$.

2.5 PI/SiO₂ 复合材料的热重分析

图 5 是部分薄膜样品在空气中的热失重曲线, 结果列于表 2 中. 样品的热分解温度随着二氧化硅含量的增加而升高, 1 号样品(不含二氧化硅)的热失重的温度为 655℃, 3 号

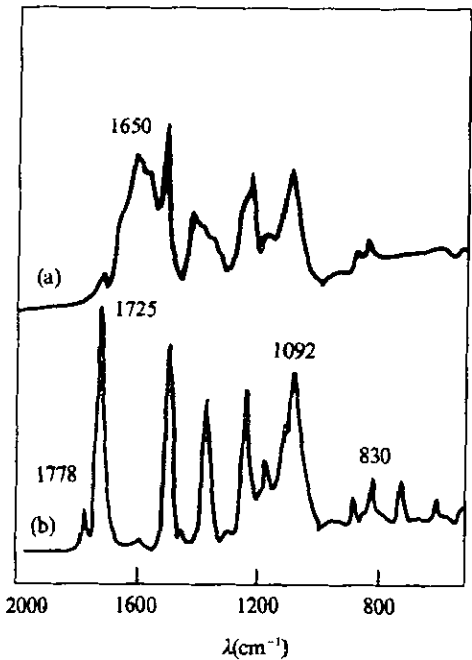


Fig. 2 FTIR spectra of polyimide/silica sample 4 (containing silica 21 wt%) (a) before heating; (b) after heating at 300℃ for 3 h

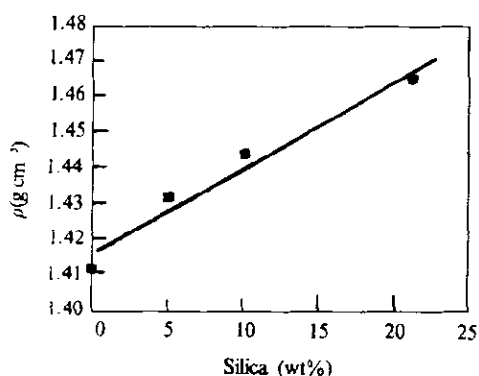


Fig. 3 Effect of SiO_2 content on density of polyimide/silica hybrid films

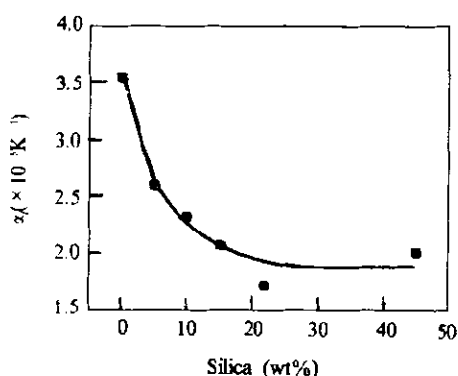


Fig. 4 Relationship between thermal expansion coefficient (TEC) and content of silica in polyimide-silica films

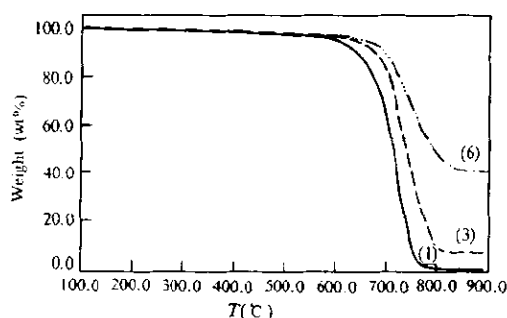


Fig. 5 TG curves of Polyimide/silica hybrid films at a heating rate of $10^\circ\text{C min}^{-1}$ in air. (1), (3) and (6): polyimide films containing 0, 10 and 45 wt% of silica

量在 10 wt% 以下的样品 T_g 与 PI 相同, 因此表明低于 10 wt% 时 SiO_2 无机相对 PI 的 T_g 影响不明显. 而当 SiO_2 大于 10 wt% 有明显的增加.

样品(二氧化硅含量为 10 wt%)的热失重的温度为 689°C , 提高 34°C , 说明由于无机粒子 SiO_2 的加入, 提高了有机聚合物-聚酰亚胺的耐热等级. 这是由于 PI/ SiO_2 复合材料中的纳米量级的 SiO_2 微粒和有机相之间存在强相互作用, 从而提高了 PI 分子链在加热过程中断裂需要的能量. 样品在 800°C 的热分解残余量与二氧化硅含量的理论计算值相近.

2.6 PI/ SiO_2 的力学行为

图 6 是样品 1、2、3 和 4 的动态力学温度谱. 结果表明二氧化硅含量较高的样品具有较高的储能模量, 由 $\tan\delta$ 峰温决定的玻璃化转变温度(T_g)数值列于表 2 中. 二氧化硅含

Table 2 Thermal properties of polyimide-silica hybrid films

Entry	Silica ^a (wt%)	T_g^b ($^\circ\text{C}$)	Ash ^c (%)	T_d^d ($^\circ\text{C}$)	M ($\times \text{GPa}$)	T_g ($^\circ\text{C}$)	TEC ($\times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$)
1	0	655	1.01	659	1.50	402	3.5
2	5	669	5.09	667	1.20	403	2.3
3	10	689	10.02	676	1.72	407	2.3
4	21	—	—	—	1.75	423	1.7
6	45	697	45.06	697	—	—	2.0

a. Calculated silica content in hybrid films; b. Decomposition temperature determined by TG in air (onset point); c. Residual ash at 800°C ; d. Decomposition temperature determined by TG in N_2 (onset point)

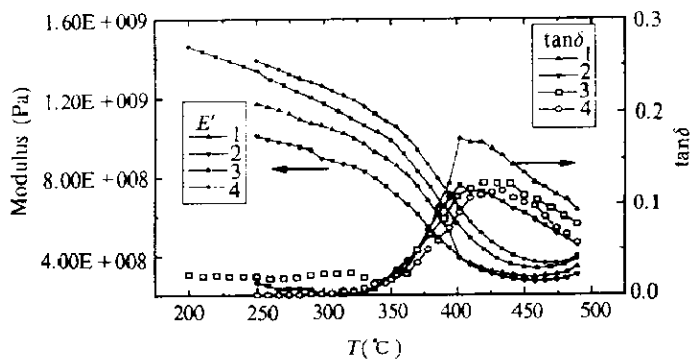


Fig. 6 DMA curves of polyimide/silica films. 1, 2, 3 and 4: polyimide films containing 0, 5, 10 and 21 wt% of silica

拉伸应力-应变测得的杨氏模量、抗张强度和断裂伸长的结果分别总结在图 7 和图 8

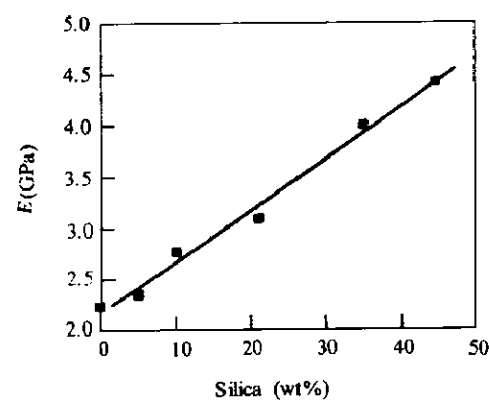


Fig. 7 Relation of modulus with silica content

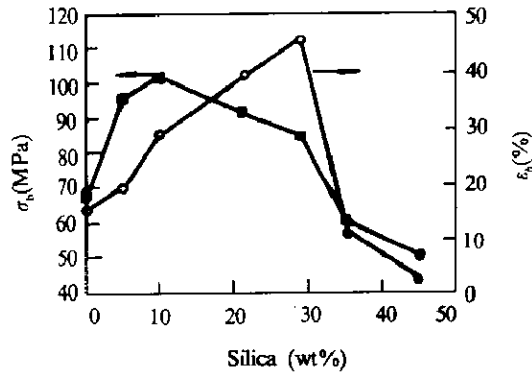


Fig. 8 Relations of tensile strength and elongation at break with content of silica in polyimide/silica hybrid films

中,图 7 是杨氏模量与二氧化硅含量的关系.由图中可以看出,杨氏模量随着二氧化硅含量的增加而线性增加,1 号样品(不含二氧化硅)的 E 为 2.2 GPa,6 号样品(二氧化硅含量 45 wt%)的 E 为 4.4 GPa,模量显著增加.图 8 是样品的拉伸强度和断裂伸长与二氧化硅含量的关系,二者随着二氧化硅含量的增加,首先增加,然后下降,分别在二氧化硅含量为 10wt% 和 30wt% 左右达到最高值,说明纳米量级的二氧化硅微粒对 PI/SiO₂ 复合材料其含量在此范围内对 PI 同时具有增强和增韧的效果.

REFERENCES

- 1 Jeffrey Brinker, George C. Scherer W. Sol-Gel Science, New York: Academic Press, 1989, 804~870
- 2 Astushi Morikawa, Yoshitake Iyoku, Masa-aki Kakimoto, et al. Polymer Journal, 1992, 24(1):107~113
- 3 Raymond H Glaser, Garth L Wilkes. Polymer Bulletin, 1988, 19:51~57
- 4 Langlet M, Walz D, Mange P, et al. Journal of Non-Crystalline Solids, 1992, 147 & 148:488~492

STUDY ON POLYIMIDE/SILICA NANOCOMPOSITE FILMS

CHEN Yan, WANG Xinyu, GAO Zongming, ZHU Xiaoguang, QI Zongneng

(Institute of Chemistry, Academia Sinica, Beijing 100080)

CHOY C. L.

(Department of Applied Physics, Hong Kong Polytechnic University, Hong Kong)

Abstract In order to improve the thermal stability and mechanical behavior of polyimide, a series of polyimide/silica composite films with different silica content up to 45 wt% were successfully prepared by sol-gel reaction of tetraethoxysilane in the presence of polyamic acid, a precursor of polyimide. The films with silica content less than 10 wt% were yellow and transparent, whereas the films with silica content higher than 10 wt% were yellow and opaque. The structure and physical properties were studied by FT-IR, TGA, DMA, TEC, stress-strain analysis and SEM. The results indicated that these polyimide/silica composite materials were nanocomposite materials. The density, decomposition temperature and modulus increased with increasing silica content, and the linear thermal expansion coefficient of the silica in the composite films decreased, whereas tensile strength and elongation at break have maximum with the change of silicate content.

Key words Polyimide/Silicate, Sol-gel, Nanocomposite