

聚酰亚胺/纳米 MgO 复合材料的制备与性能研究*

李应龙 饶元元 王 维** 谈发堂 陈建国 乔学亮

(材料成形与模具技术国家重点实验室 华中科技大学材料科学与工程学院 武汉 430074)

摘 要 采用直接分散法将纳米 MgO 颗粒均匀分散在聚酰胺酸溶液中,经旋涂、热亚胺化制得聚酰亚胺/纳米 MgO 复合材料.利用傅里叶变换红外光谱(FTIR)、X 射线衍射(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)、紫外可见光谱(UV-Vis)、热重分析(TGA)和纳米划痕等测试技术对复合材料的结构和性能进行了表征.结果表明,平均粒径约为 20 nm 的纳米 MgO 颗粒均匀地分散在聚酰亚胺基体中,有机无机两组分相容性良好;复合材料在可见光区具有优良的光学透明性,在近紫外光区随着纳米 MgO 含量的增加呈现出了显著的紫外屏蔽性能;纳米 MgO 的加入能大幅提高复合薄膜的抗划伤性能,在 100 μ N 的划痕力下,划痕深度由纯聚酰亚胺的 57.4 nm 降至 10 nm 左右,且划痕的宽度也明显减小;尽管复合材料的热稳定性能较纯聚酰亚胺略有下降,但在 300 $^{\circ}$ C 以下仍具有较好的热稳定性.

关键词 聚酰亚胺, 纳米氧化镁, 复合材料, 纳米划痕

聚酰亚胺(PI)是指主链上含有酰亚胺环的一类聚合物,具有优异的热性能、介电性能和机械性能,作为一种特种工程材料,在电子电气、石油化工和航空航天等工业领域得到广泛的研究和应用^[1-3].含氟聚酰亚胺不仅改善了传统聚酰亚胺的溶解性和可加工性,还赋予了聚酰亚胺突出的光学、电学和热氧稳定性能,如 F 原子的引入降低了聚合物的介电常数和折射率、增加了 PI 制品在可见光和近红外区域的光学透明度、降低了聚合物的玻璃化转变温度 T_g 、提高了其热分解温度等,但含氟聚酰亚胺也有其自身的缺点和不足,比如低的机械强度、易产生划痕,高的热膨胀系数限制其在高温环境下的应用等^[4,5].因此,研究开发综合性能优异的聚酰亚胺材料仍是人们关注的热点之一.

近年来,随着纳米技术的发展,采用纳米材料的复合改性已成为提高高分子材料综合性能的有效手段之一.无机纳米材料和 PI 复合,不仅可以降低 PI 的热膨胀系数,改善其成型加工性能,还能显著提高其机械性能和介电性能等.纳米 MgO 作为一种新型的无机材料,以其独特的光、电、磁、热、机械和化学特性,被广泛的应用于电子、催化、陶瓷及环境与微生物等领域^[6].纳米 MgO 与聚合物复合后,复合物呈现出较强的微波与紫外吸收

特性,常用作保护层和阻挡层^[7,8].Lu 等^[9]以乙醇镁为原料,采用原位法制备了高透明的 PI/纳米 MgO 复合膜,但是制备条件苛刻、原料不易得、成本高等制约了其应用发展.本文基于含氟聚酰亚胺和纳米 MgO 优异性能,拟采用简单易操作的分散法,将纳米 MgO 直接分散于聚酰亚胺的前躯体-聚酰胺酸溶液中,在不加入任何偶联剂或表面修饰剂的条件下,制备出相容性好,综合性能优异的 PI/纳米 MgO 复合材料,并探讨其热稳定、光学和力学等性能.

1 实验部分

1.1 试剂与药品

4,4'-(六氟亚异丙基)-邻苯二甲酸酐(6FDA),分析纯,上海达瑞精细化学品有限公司;4,4'-二氨基二苯醚(ODA)、二甲基乙酰胺(DMAc)、乙酰丙酮(AcAc)、一水合柠檬酸,分析纯,国药集团化学试剂有限公司;六水合硝酸镁,分析纯,上海实验试剂有限公司.其中,ODA 经重结晶处理,DMAc 使用前减压蒸馏提纯.

1.2 纳米 MgO 的制备

采用柠檬酸辅助溶胶-凝胶法制备纳米 MgO,首先取 0.02 mol 的六水合硝酸镁溶解于 20 mL

* 2013-11-29 收稿,2014-02-11 修稿;湖北省自然科学基金(基金号 2012FFB02217)和中央高校基本科研业务费(基金号 HUST2012QN043)资助项目.

** 通讯联系人,E-mail:weiwang@hust.edu.cn

doi:10.11777/j.issn1000-3304.2014.13424

蒸馏水中,同时称取等摩尔量的柠檬酸溶于蒸馏水中,将两者混合均匀后置于 80 ℃ 的恒温水浴中,在连续磁力搅拌下,至形成凝胶,将凝胶置于 150 ℃ 的干燥箱中发泡,形成蓬松的白色的干凝胶,最后将干凝胶研磨成粉,放在马弗炉中 600 ℃ 下煅烧,制得白色纳米 MgO 粉末。

1.3 复合材料的制备

称取 0.2002 g (1 mmol) ODA 溶于 10 mL DMAc 中,然后分 3 次加入 6FDA (6FDA 和 ODA 的摩尔比为 1:1),每次加入前确保上次加入的 6FDA 已完全溶解,上述溶液在氩气气氛保护下室温搅拌反应 24 h,得到聚酰亚胺的前驱体聚酰胺酸(PAA)溶液. 将一定量的纳米 MgO 溶解在 DMAc 和 AcAc 的混合溶液中,然后加入到 PAA 溶液中,搅拌反应 2 h,将制得的 PAA/纳米 MgO 溶液旋涂到基片上,晾干后采用梯度升温法亚胺化,分别在 50 ℃、100 ℃、150 ℃、200 ℃、250 ℃ 保温 1 h,最后得到 PI/纳米 MgO 复合材料。

1.4 测试与表征

红外光谱(IR)采用德国 Bruker 公司 Equinox 55 型傅立叶红外吸收光谱仪测定;X 射线衍射(XRD)采用荷兰 PANalytical B. V. 公司 X' Pert PRO 型 X 射线衍射仪测定,Cu 靶, K α 射线($\lambda = 0.15418$ nm),扫描速度 0.015 (°)/s,角度范围 $2\theta = 10^\circ \sim 90^\circ$,管电压 40 kV,管电流 40 mA;复合薄膜断裂面的形貌和成分采用荷兰 FEI 公司配备

有 X 射线能量色散仪的 Sirion 200 型扫描电子显微镜进行表征,加速电压 5 kV,薄膜断面通过液氮脆裂得到,表面喷铂后进行观察;透射电子显微镜(TEM)采用荷兰 FEI 公司 Tecnai G2 20 型透射电镜进行测试;紫外可见光谱(UV-Vis)采用上海朗珀公司 UV2800 型光谱仪测定,扫描范围 200 ~ 800 nm;热重分析(TGA)采用德国耐驰公司 STA449F3 型同步热分析仪测定,升温速率 10 K/min,氩气氛;纳米划痕采用美国 Hysitron 公司 TI750 型原位微纳米力学测试系统测定,采用曲率半径 2 μm 的球形压头,划痕力 100 μN ,划痕长度 10 μm ,划痕速率 0.67 $\mu\text{m/s}$ 。

2 结果与讨论

2.1 纳米 MgO 的形貌与物相结构

图 1 为溶胶-凝胶法制备纳米 MgO 的 XRD 图谱和 TEM 照片. 从 XRD 图中可以看出,样品在 2θ 角度依次为 37.0° 、 43.0° 、 62.3° 、 74.7° 和 78.5° 时出现衍射特征峰,特征峰位置与方镁石结构的 MgO 标准图谱(JCPDS 87-0653)相吻合,分别对应 MgO 晶体的 (111)、(200)、(220)、(311) 和 (222) 晶面. 用最强衍射峰(200)晶面的相关数据,根据 Scherrer 公式计算出 MgO 的晶粒尺寸为 18.5 nm. 从图 1(b) 的 TEM 照片,可以看出纳米 MgO 粒子由于高的表面活性而呈聚集态,平均粒径在 20 nm 左右,与 XRD 分析的结果基本一致。

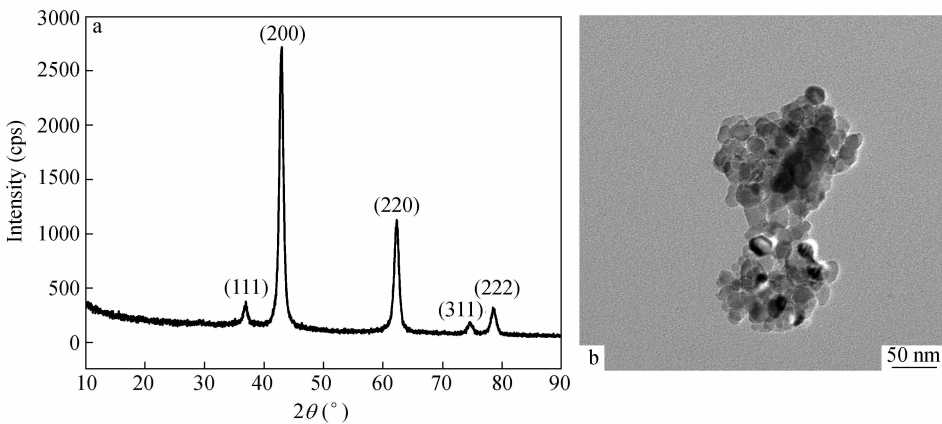


Fig. 1 XRD spectrum (a) and TEM image (b) of as-prepared nano-MgO

2.2 红外光谱分析

图 2 为纯 PI 和复合材料的红外光谱图. 图中 1785、1728、1380、722 cm^{-1} 处均出现了聚酰亚胺的特征吸收峰,其中 1785 cm^{-1} 和 1728 cm^{-1} 处的吸收峰分别对应于酰亚胺基团中 $\text{C}=\text{O}$ 的不对

称伸缩振动峰和对称伸缩振动峰,1380 cm^{-1} 和 722 cm^{-1} 处的吸收峰分别对应于酰亚胺环 $\text{C}-\text{N}-\text{C}$ 的伸缩振动和环中基团 $\text{C}=\text{O}$ 的弯曲振动. 在 1650 cm^{-1} 左右没有发现酰胺酸的特征吸收峰,这表明试样的亚胺化较为完全^[10]. 对比于

纯 PI 的红外曲线,复合薄膜在指纹区 447 cm^{-1} 处出现了 $\text{Mg}-\text{O}$ 键的伸缩振动吸收峰^[11]. 另外,以 1500 cm^{-1} 处苯环中 $\text{C}=\text{C}$ 的伸缩振动峰为内标,可以发现 1626 cm^{-1} 处的吸收峰强度随着纳米 MgO 含量的增加而逐渐增强. 这可能是由于 MgO 和 PI 结构中的 $\text{C}=\text{O}$ 之间产生了配位作用,使得部分 $\text{C}=\text{O}$ 的伸缩振动吸收峰的波数蓝移至 1626 cm^{-1} 左右而引起的^[12, 13].

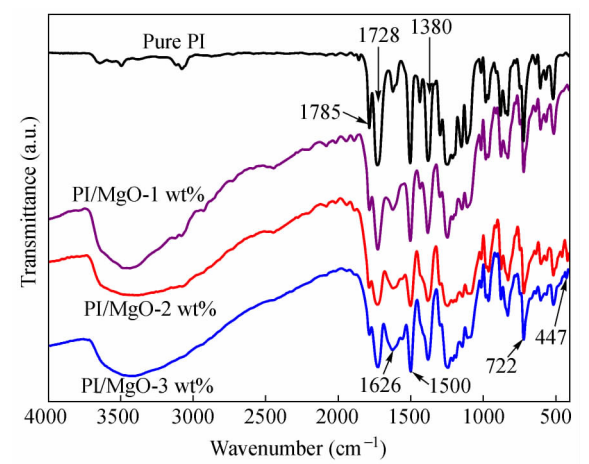


Fig. 2 The FTIR spectra of pure PI and PI/nano-MgO composites

2.3 复合材料物相结构表征

图 3 为纯 PI 和复合材料的 XRD 图谱. 在 XRD 图中,所有样品均在 $2\theta = 15.1^\circ$ 和 25.8° 附近出现了两个弥散峰,但是没有观察到 MgO 的特征衍射峰,一方面是由于加入的纳米 MgO 的量较少,另一方面可能是因为纳米 MgO 在聚合物基体中没有形成足够大的团簇^[14]. 根据 Statton 提出的评价聚合物相对结晶度的公式: $A = (I_c - I_a) / (I_c + I_u)$,可以定性分析纳米 MgO 对 PI 结晶性能的影响,式中 I_c 和 I_u 分别为几乎全部结晶和几乎

全部非晶的标准样品衍射强度, I_u 为待测样品强度^[15]. 在相同的 I_c 和 I_a 情况下,样品的 I_u 越大则相对结晶度越高. 在图 3 中,复合材料的衍射强度随着纳米 MgO 含量的增加而逐渐减小,表明纳米 MgO 的引入降低了 PI 的结晶度. 分析认为是 PI 分子结构中的 $\text{C}=\text{O}$ 基团与 MgO 之间形成的配位作用阻止了分子链的有序堆砌,抑制了 PI 的结晶^[9, 16].

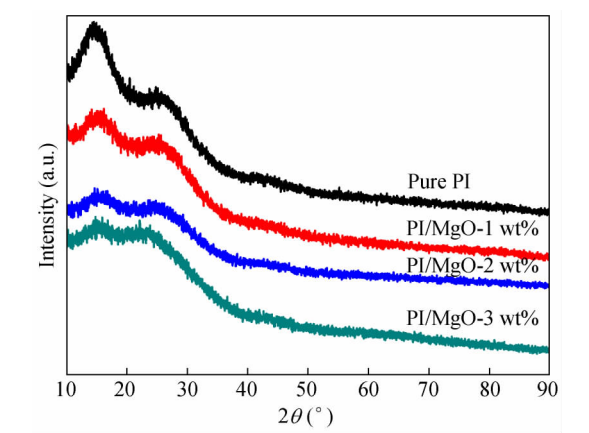


Fig. 3 X-ray diffraction spectra of pure PI and PI/MgO composites

2.4 复合材料的断面形貌分析

图 4 (a) 是场发射扫描电镜观察到的 PI/MgO-2 wt% 复合薄膜断面形貌图. 从图中可以看出,纳米 MgO 颗粒在聚合物基体中分散均匀,平均粒径约 20 nm ;复合材料中有机无机两组分相容性良好,无明显相分离. 由此可知,直接分散法能很好的将纳米 MgO 均匀分散在 PI 基体中,当然这种分散均匀可能是由聚酰胺酸和 MgO 配位作用引起的. 图 4 (b) 是复合材料的能谱分析图,可以明显地观察到 C 、 O 、 F 和 Mg 元素信号,没有检测到其它杂质元素,这与复合材料的元素组成

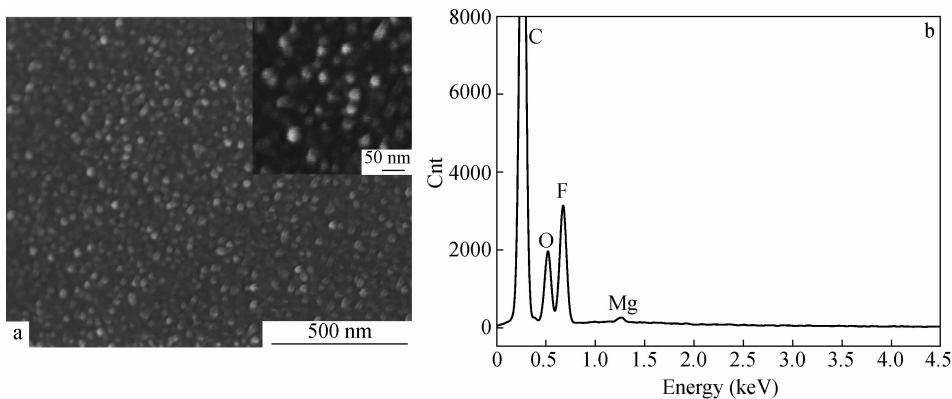


Fig. 4 SEM photograph (a) and EDAX pattern (b) of composites containing 2 wt% MgO

相一致.

2.5 复合材料的光学性能

复合材料的光学性能通过紫外可见光谱来表征,如图 5 所示. 由图 5 可见,复合材料在可见光区呈现出良好的光学透明性,550 ~ 800 nm 的透光率都在 90% 以上,这说明膜中纳米 MgO 颗粒的平均粒径较小且分散均匀,光波容易通过,但是少量反射和散射的发生还是使复合膜的可见光透过率较纯 PI 的略差. 在近紫外光区(200 ~ 400 nm),由于纳米 MgO 颗粒对紫外光的吸收,复合材料屏蔽紫外线的截止波长随着纳米 MgO 含量的增加向可见光区逐渐红移,由 300 nm 增加到了 360 nm,基本覆盖了紫外光区域,呈现出良好的紫外屏蔽性能.

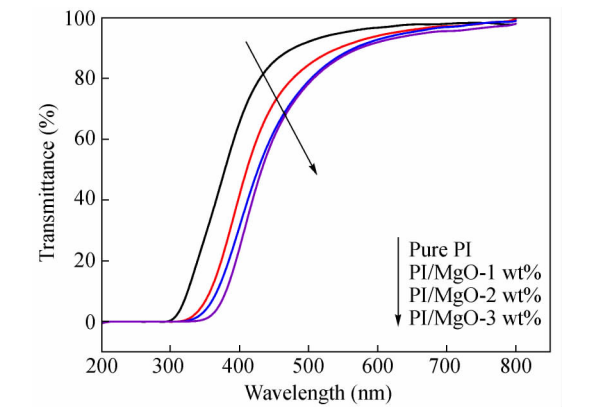


Fig. 5 UV-Vis absorption spectra of pure PI and PI/nano-MgO composites

2.6 复合材料的热稳定性

利用 TGA 对复合材料的热稳定性进行研究,结果如图 6 所示. 可以看出,在 300 ℃ 之前,复合膜有少量的失重,且失重率随着纳米 MgO 含量的增加而增大,这是由于复合材料中吸附的少量水和气体小分子挥发引起的^[17],纳米 MgO 增强了复合材料的吸附性能. 复合材料的 5% 热失重温度都在 400 ℃ 以上,800 ℃ 时的剩余组分均超过了 46%,表明所制备的复合材料具有良好的耐热稳定性. 但是纳米 MgO 的引入,使得复合材料的热稳定性相对于纯 PI 有所降低,且随着纳米 MgO 含量的增加,下降程度随之增大. 分析可能归结于两个原因:纳米 MgO 表面吸附了小分子物质热分解以及金属 Mg 原子对 PI 的催化氧化分解^[18,19].

2.7 复合材料的力学性能

表 1 列出了复合材料纳米划痕的最大深度数

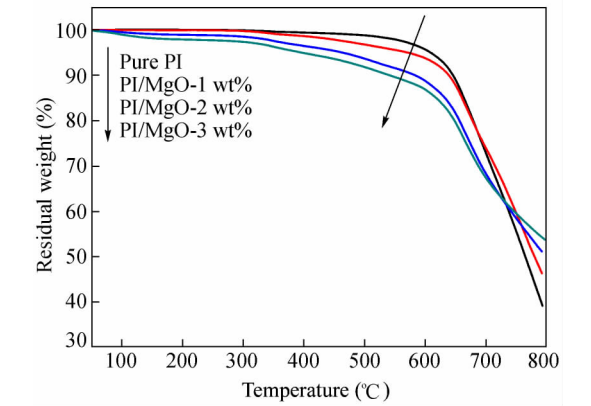


Fig. 6 TGA curves of pure PI and PI/nano-MgO composites

据,由测试得到划痕处中央纵截面划前和划后的扫描高度曲线,取两者差值的最大值为探头划入的最大深度. 从表 1 中可以看出,在相同的划痕力、划痕速率和划痕长度的条件下,探头划入复合材料的最大深度较纯 PI 显著减小,并且随着纳米 MgO 含量的增加而逐渐减小,但纳米 MgO 含量不同的复合材料之间差别不大. 由此可见,少量的纳米 MgO 引入,即可增加 PI 的表面强度和硬度,提高其力学性能. 作为高硬度的无机氧化物,纳米 MgO 均匀分散到聚酰亚胺基体中,能有效的提高复合材料整体的硬度;另外,有机无机两组分之间形成的配位作用,也在一定程度上提高了复合材料的表面强度^[20].

Table 1 The maximum depth of nano-scratches of pure PI and PI/nano-MgO composites

Sample	Pure PI	PI/MgO-1 wt%	PI/MgO-2 wt%	PI/MgO-3 wt%
The maximum depth (nm)	57.4	13.4	11.7	9.0

图 7 是纯 PI 和复合材料划痕处的显微照片. 照片中出现的明暗差别代表着薄膜的高度起伏,明亮处的位置要高于黑暗处. 对比发现,纯 PI 膜的划痕宽度最大,而复合膜的划痕宽度则显著变窄,纳米 MgO 含量不同的复合膜划痕宽度相近. 这说明纯聚酰亚胺材料较软,测试时划痕边缘有起伏,而加入纳米 MgO 后,薄膜的强度和硬度都大幅提高,划痕宽度和探头直径近似相等. 结合表 1 数据,可以看出纳米 MgO 的引入,不仅提高了 PI 膜纵向的力学性能,而且提高了薄膜横向的力学性能.

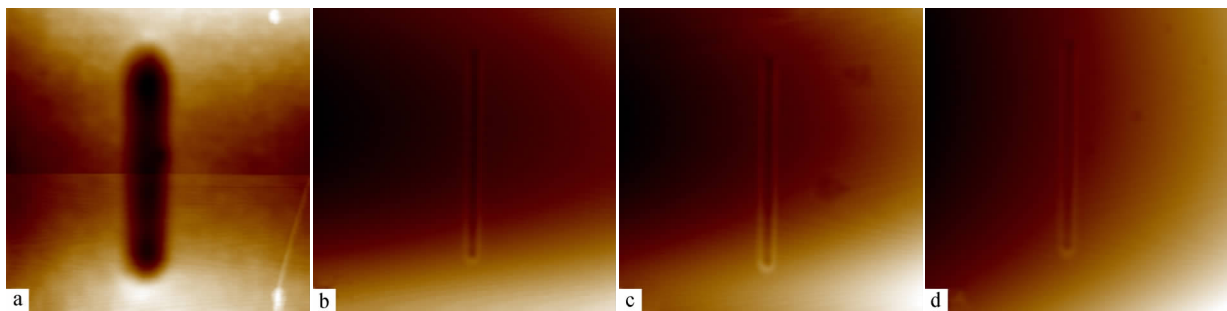


Fig. 7 Scratch photomicrographs of PI films containing of (a) 0, (b) 1 wt%, (c) 2 wt% and (d) 3 wt% MgO

3 结论

采用直接分散法制备了不同纳米 MgO 质量分数的 PI/纳米 MgO 复合薄膜,有机无机两组分相容性良好,纳米 MgO 颗粒在聚合物中分散均匀,平均粒径在 20 nm 左右,复合薄膜呈现出优异

的光学透明性和紫外屏蔽性能. 纳米 MgO 的引入,尽管使 PI 的热分解温度有所降低,但可以大幅提高薄膜的抗划伤性能,划痕的深度和宽度都较纯 PI 薄膜有显著降低,且复合材料在 300 ℃ 下仍具有较好的热稳定性.

REFERENCES

- 1 Chen jiangcong(陈江聪),He guowen(贺国文),Chen jun(陈俊),Wen jiebin(文杰斌),Li hengfeng(李衡峰). Polymer Materials Science and Engineering(高分子材料科学与工程),2012,28(11):153~157
- 2 Wang Maogong(王茂功),Zhong Shunhe(钟顺和). Acta Polymerica Sinica(高分子学报),2006,(6):833~837
- 3 Yu Y Y,Chien W C,Tsai T W. Polym Test,2010,29(1):33~40
- 4 Huang Xiaohua(黄孝华),Huang Wei(黄卫),Yan Deyue(颜德岳). Acta Polymerica Sinica(高分子学报),2012,(5):552~560
- 5 Zhang Lijuan(张丽娟),Yu Xinhai(虞鑫海). Insulating Materials(绝缘材料),2009,42(3):14~19
- 6 Aramendia M A,Borau V,Jiménez C,Marinas J M,Ruiz J R,Urbano F J. Appl Catal, A:General,2003,244(2):207~215
- 7 Heo J N,Kim W S,Jeong T W,Yu S G,Lee J H,Lee C S,Yi W K,Lee Y H,Yoo J B,Kim J M. Physica B,2002,323(1):174~176
- 8 Li Qiang(李强),Wang linsheng(王麟生),Wang Haixia(王海霞),Lu Rongli(卢荣丽),Liu Tian(刘甜). Chinese Journal of Applied Chemistry(应用化学),2006,23(10):1145~1149
- 9 Lu J W,Wang W,Zhang A Q,Tan F T,Qiao X L. J Sol-Gel Sci Technol,2012,63:495~500
- 10 Luo Ning(罗宁),Wu Zhanpeng(吴战鹏),Mou Nanxiang(牟南翔),Jiang Lizhong(姜立忠),Wu Dezhen(武德珍). Acta Polymerica Sinica(高分子学报),2007,(11):1047~1051
- 11 Chen-Yang Y W,Yang H C,Li G J,Li Y K. J Polym Res,2005,11(4):275~283
- 12 Shi X,Zhu G,Wang X,Li G,Fang Q,Zhao X,Wu G,Tian G,Xue M,Wang R,Qiu S. Cryst Growth Des,2005,5(1):341~346
- 13 Nakamoto K. Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds. 6th edition. New Jersey:John Wiley & Sons,2009. 65~66
- 14 Du Hongwei(杜宏伟),Kong Ying(孔瑛),Ying Zheng,Shi Deqing(史德青). Polymer Materials Science and Engineering(高分子材料科学与工程),2004,20(1):83~86
- 15 Statton W O. J Appl Polym Sci,1963,7(3):803~815
- 16 Kim J Y,Jung H S,Hong K S. J Am Ceram Soc,2005,88(3):784~787
- 17 Li Chuanfeng(李传峰),Zhong Shunhe(钟顺和). Acta Polymerica Sinica(高分子学报),2002,(3):326~330
- 18 Boggess R K,Taylor L T. J Polym Sci,Part A:Polym Chem,1987,25(2):685~702
- 19 Noack V,Eychmuller A. Chem Mater,2002,14(3):1411~1417
- 20 Sinha S K,Song T,Wan X,Tong Y. Wear,2009,266(7):814~821

Studies on Preparation and Properties of Polyimide/ Nano-MgO Composites

Ying-long Li, Yuan-yuan Rao, Wei Wang*, Fa-tang Tan, Jian-guo Chen, Xue-liang Qiao

(*State Key Laboratory of Material Processing and Die & Mould Technology, College of Materials Science & Engineering,
Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074*)

Abstract Polyimide/nano-MgO composites without using any coupling agents or surface modifiers were prepared successfully by direct dispersing nano-MgO particles into the polyamic acid solution followed by spin coating and thermal imidization. The structures and properties of the composites were characterized by means of Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), Ultraviolet-visible spectroscopy (UV-Vis), thermal gravimetric analyses (TGA) and nano-scratch test. The results showed that nano-MgO particles with average size of *ca.* 20 nm were well dispersed in the polyimide matrix, and the compatibility between the organic and inorganic components was good. The as-prepared composites exhibited excellent optical transparency in the visible region and good UV-shielding properties in the near ultraviolet region. The UV-shielding properties of the composites increased with increasing amount of nano-MgO. It was found that the anti-scratch properties of the composites were enhanced substantially with the addition of nano-MgO. Under a scratching force of 100 μN , the scratching depth dropped from 57.4 nm of pure PI to about 10 nm of PI/nano-MgO composites, and the width of the scratches also decreased significantly. Although the thermal stability of the composites was slightly inferior to pure PI, they still possessed fairly good thermal stability under the temperature of 300 $^{\circ}\text{C}$.

Keywords Polyimide, Nano-MgO, Composite, Nano-scratch

* Corresponding author: Wei Wang, E-mail: weiwang@hust.edu.cn