

Studies on the Transparency of Polyimide Hybrid Films

Yun-hua Lu¹, Zhi-zhi Hu¹, Yong-fei Wang¹, Qing-xu Fang¹, Xing Chen²

¹ School of Chemical Engineering, University of Science and Technology Liaoning, Anshan, China

² Sinosteel Anshan Research Institute of Thermo-energy Co.LTD., Anshan, China

Abstract: Using 3,3',4,4'-biphenyl tetracarboxylic acid dianhydride(BPDA) and 3,4'-bis(m-aminophenyl) ether (3,4'-ODA) as monomers, three kinds of polyimide (PI) inorganic hybrid composite films including PI/SiO₂, PI/AlN and PI/SiO₂/AlN were prepared through the thermal imidization by means of the sol-gel reaction and situ-polymerization under supersonic methods. Their optical properties were characterized by ultraviolet-visible spectrum and X-ray diffraction spectrum. These experimental results indicated that the transmittance of three kinds of hybrid films descended with increasing inorganic component content. For PI/SiO₂/AlN system, the transmittance of PI hybrid films drastic decreased due to the phase separation.

Keywords: polyimide; nano-composites; transparency; silica; aluminium nitride

聚酰亚胺无机杂化膜材料的透明性研究

鲁云华¹, 胡知之¹, 王永飞¹, 房庆旭¹, 陈兴²

¹ 辽宁科技大学化学工程学院, 辽宁鞍山, 中国, 114044

² 中钢集团鞍山热能研究院, 辽宁鞍山, 中国, 114044

Email: 1.lee.lyh@163.com, 2.huzhizhi@163.com

摘要: 本文以 3,3',4,4'-联苯四羧酸二酐 (BPDA) /3,4'-二氨基二苯醚 (ODA) 为聚酰亚胺 (PI) 基体, 利用溶胶-凝胶法和超声分散-原位聚合法, 经热酰亚胺化制备出 PI/SiO₂、PI/AlN 和 PI/SiO₂/AlN 三种杂化膜, 并通过紫外-可见光谱和 X-射线衍射研究 PI 杂化膜的光学性能。结果表明: PI 杂化膜的透光率均随无机组分含量增加而逐渐降低; 对于 PI/SiO₂/AlN 体系, 由于更易产生相分离, PI 杂化膜的透光率最差。

关键词: 聚酰亚胺; 杂化复合材料; 透明性; 二氧化硅; 氮化铝

1 引言

聚酰亚胺 (PI) 是近半个世纪发展起来的芳香杂化聚合物中最主要的品种, 也是使用温度最高的一类高分子材料。由于具有十分优异的性能, 如优异的热稳定性、良好的机械性能、耐化学溶剂性、耐辐射, 很好的介电性能等, 已经以多种多样的形式应用于航空、航天、电气、机械、微电子和化工等领域中^[1]。然而, 随着科学技术的发展, 对材料提出了更高的要求, 人们将 PI 与二氧化硅^[2-4]、二氧化钛^[5]、碳纳米管^[6]、蒙脱土^[7]、氮化铝^[8]等无机物复合得到了杂化材料, 能够表现出更为优异的热性能、电性能和光学性能等物理化学综合性能。

在 PI 杂化材料的研究中, 大多是单一组分杂化,

两相无机组分杂化的研究很少。因此, 本文以 3,3',4,4'-联苯四羧酸二酐/3,4'-二氨基二苯醚为 PI 基体, 通过溶胶-凝胶法和超声分散-原位聚合法制备 PI/SiO₂、PI/AlN 和 PI/SiO₂/AlN 三种杂化膜, 通过紫外-可见光谱和 X-射线衍射研究不同无机组分对 PI 杂化膜透明性的影响。

2 实验部分

2.1 实验原料

3,3',4,4'-联苯四羧酸二酐 (BPDA) 和 3,4'-二氨基二苯醚 (3,4'-ODA), 北京波米科技有限公司。BPDA 在 180℃ 减压干燥 2h。正硅酸四乙酯 (TEOS), 国药集团化学试剂有限公司。氮化铝 (AlN), 合肥开尔纳米科技有限公司, 平均粒径 50nm, 100℃ 减压干燥 2h。N,N-二甲基乙酰胺 (DMAc), 北京化学试剂公

资助信息: 辽宁省博士启动基金 (20071102) 项目

司，减压蒸馏后分子筛干燥。

2.2 PI 杂化膜制备

(1) PI/SiO₂ 把 3,4'-ODA 溶于一定量 DMAc 中搅拌使其完全溶解，室温条件下向该溶液加入等摩尔比的 BPDA，持续搅拌 6h 得到均匀粘稠的聚酰胺酸 (PAA) 溶液，固含量为 15wt% (质量分数)。向上述 PAA 溶液中加入一定体积的 TEOS (根据不同 SiO₂ 含量换算得到) 后继续搅拌 6h，得到 PAA/TEOS 混合溶液。将该混合溶液浇注在清洁的玻璃板上，在干燥箱中进行程序化升温：80℃/1h，150℃/1h，200℃/1h，250℃/1h，300℃/0.5h。待温度降至室温后取出玻璃板于水浴中脱膜，得到约 40μm 厚的 PI-A 杂化膜，100℃干燥 2h 后待测。

(2) PI/AlN 称取纳米 AlN 粉末加入到一定量 DMAc 中，超声波分散 2h 后得到均匀悬浊液。再参照方法(1)合成 PAA 得到 PAA/AlN 混合溶液，经同样热酰亚胺化程序得到 PI-B 杂化膜。

(3) PI/SiO₂/AlN 先按方法(2)得到 PAA/AlN 混合溶液，再按方法(1)向该混合溶液中加入一定量 TEOS 并搅拌 6h，经同样热酰亚胺化程序得到 PI-C 杂化膜。所制备的 PI 杂化膜见表 1。

Table 1. Code for PI hybrid films

表 1 实验配方表

PI	Inorganic component content (wt%)						
	1	5	10	15	20	25	30
PI-A	A1	A5	A10	A15	A20	A25	A30
PI-B	B1	B5	B10	B15	B20	B25	B30
PI-C	C1	C5	C10	C15	C20	C25	C30

2.3 性能测试

紫外-可见光谱 (UV-vis) 采用美国 Perkin-Elmer 公司 Lambda-900 型光谱仪测定，扫描范围 400-800nm。X-射线衍射图谱 (XRD) 由日本 Rigaku 公司的 D/max2200PC 型 X 射线衍射仪测定，扫描角度 2θ 范围 5-40°。

3 结果与讨论

3.1 紫外-可见光谱分析

图 1(a)为 PI/SiO₂ 体系的紫外-可见光谱，随 SiO₂ 含量增加，PI 杂化膜的透过率逐渐降低。经分析：当 SiO₂ 含量较低时，由于所形成的 SiO₂ 颗粒尺寸较小，

小于可见光波长，且可以目标杂化在 PI 分子链上^[3]，使杂化膜仍能保持较好的透光性。但随 SiO₂ 含量进一步增加，所形成 SiO₂ 的尺寸大于可见光波长，并产生相分离现象，导致杂化膜透明性明显降低。

由图 1(b)可知，在 PI/AlN 体系中，随纳米 AlN 含量增加杂化膜的透过率逐渐降低，表明超声分散-原位聚合起到了较好的分散效果。分析可知：当 AlN 含量较低时，在超声作用下纳米 AlN 粒子可以比较均匀的分散在 DMAc 溶液中然后再合成 PAA。随反应进行，PAA 溶液的粘度逐渐增大，使 AlN 粒子不易从溶液中沉淀下来，保持一种稳定的悬浮状态，并在酰亚胺化的过程中保持较均匀的分散。但随纳米 AlN 含量进一步增加，AlN 易发生团聚，有机相与无机相间产生了明显的相分离现象。此外由于 AlN 与 PI 分子链间存在较多的物理作用而不是化学键接，聚集后的纳米 AlN 粒子也易从溶液中沉淀下来，形成了不均匀的分散，直接影响了 PI 杂化膜的均匀性。对 AlN 进行表面修饰处理可以增加有机相与无机相间的相容性，但本文暂不研究该影响。

由图 1(c)可知：在 PI/SiO₂/AlN 体系中，随 SiO₂ 和 AlN 含量增加，杂化膜的透明性急剧降低。当无机组分的含量较低时，AlN 可以均匀的分散于 PI 中，SiO₂ 也可以目标杂化在 PI 上，PI 杂化膜仍可保持较好透明性；但随无机组分含量增加，两种无机相以及有机相和无机相间极易产生相分离，导致杂化膜的透过率明显下降。

3.2 XRD 分析

图 2 为纯 PI 和三种 PI 杂化膜的 XRD 图谱。可知，纯 PI 的分子链具有一定的规整性，在 2θ=14.5° 附近存在一个强衍射峰。而当 PI 中杂化 SiO₂ 或 AlN 时，PI 的分子链排列较规整，在 2θ=14.5° 附近仍存在该衍射峰，但强度有所减弱，且在 2θ=33°，35°，37° 附近出现了 AlN 的衍射特征峰。这表明所形成的 SiO₂ 尺寸较小且目标杂化在 PI 分子链上，对 PI 分子链的规整排序影响较小，而 AlN 在超声作用下分散较均匀，聚集体不足以明显影响分子链排列。而当 SiO₂ 和 AlN 同时杂化时，在 2θ=14.5° 处的衍射峰消失，只剩下 AlN 的衍射峰，表明两种无机组分同时杂化破坏了分子链的有序排列，这与其透明性明显降低是相一致的。

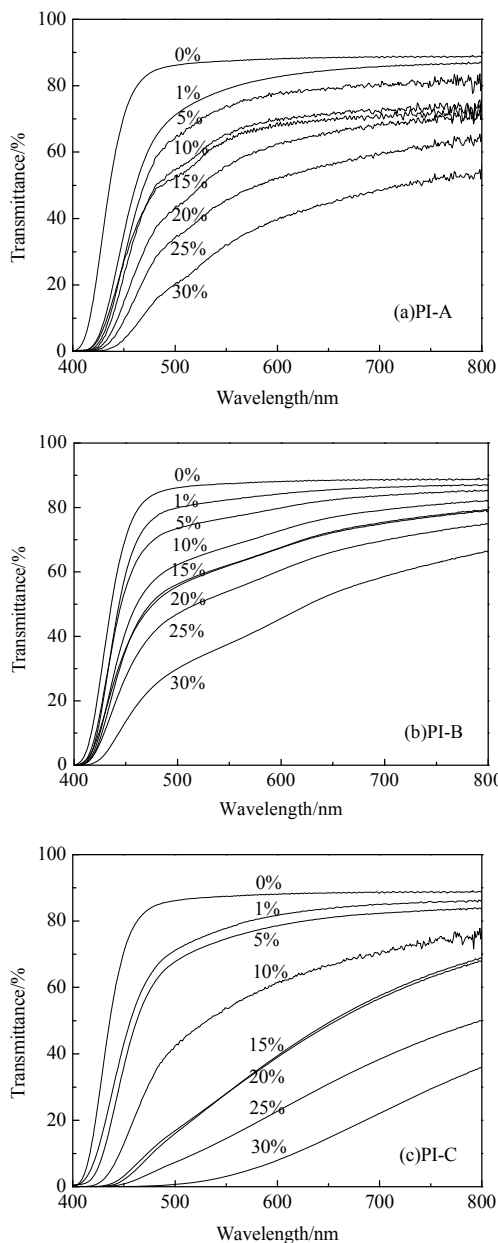


Figure 1. UV-vis spectrum of PI hybrid films

图1 PI杂化膜的紫外-可见光谱

4 结论

本文利用溶胶-凝胶法和超声分散-原位聚合法制备出3种PI无机杂化膜,其透明性均随无机组分含量增加而降低。对于PI/SiO₂和PI/AlN体系,当无机组

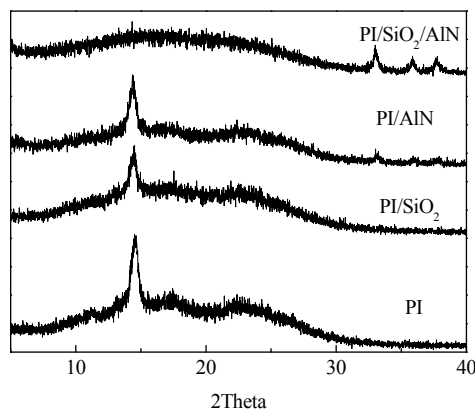


Figure 2. XRD curves of pure PI, A15, B15 and C15

图2 纯PI及其杂化膜A15, B15, C15的XRD图

分含量较高时仍能保持较好的透明性,且不影响PI分子链的规整排序,而PI/SiO₂/AlN体系的透明性则明显降低,这主要是由相分离引起的。

References (参考文献)

- [1] Menxian Ding, Polyimides: Chemistry, Relationship between Structure and Properties and Materials[M]. Beijing: Science Press, 2006: 1-7 (Ch).
丁孟贤. 聚酰亚胺-化学、结构与性能的关系及材料 [M]. 北京: 科学出版社. 2006: 1-7.
- [2] Sh. Al-Kandary, A. A. M. Ali and Z. Ahmad. New polyimide-silica nano-composites from the sol-gel process using organically-modified silica network structure[J]. *Journal of Materials Science*, 2006, 41(10): 2907-2914.
- [3] Yikun Xu, Maosheng Zhan. Preparation and characterization of nano-SiO₂/PI on-target hybrid composite films[J]. *Journal of Aeronautical Materials*, 2003, 23(2): 33-38(Ch).
徐一琨, 詹茂盛. 纳米二氧化硅目标杂化聚酰亚胺复合材料膜的制备与性能表征[J]. *航空材料学报*, 2003, 23(2): 33-38.
- [4] Ning Luo, Zhanpeng Wu, Nanxiang Mou, etc. Preparation and characterization of polyimide/silica/silver composite films[J]. *Frontiers of Chemical Engineering in China*, 2008, 2(3): 291-295.
- [5] Süleyman Köytepe, Turgay Seçkin, Nilüfer Kıvrılcım, etc. Synthesis and Dielectric Properties of Polyimide-Titania Hybrid Composites[J]. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 2008, 18(2): 222-228.
- [6] Hu YZ, Wu LP, Shen JF, etc. Amino-functionalized multiple-walled carbon nanotubes-polyimide nanocomposite films fabricated by in situ polymerization[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2008, 110(2): 701-705.
- [7] Hyo-Seong Jin, Jin-Hae Chang, Jeong-Cheol Kim. Synthesis and Characterization of Colorless Polyimide Nanocomposite Films Containing Pendant Trifluoromethyl Groups[J]. *Macromolecular Research*, 2008, 16(6): 503-509.
- [8] Xiaojing Hao, Zhimin Dang, Haiping Xu. Research on aluminum nitride/polyimide nanocomposite films with high thermal conductivity and low dielectric permittivity[J]. *Journal of Functional Materials*, 2007, 38(10): 1618-1620(Ch)
郝晓静, 党智敏, 徐海萍. 高导热率及低介电常数的AlN/PI纳米复合薄膜研究[J]. *功能材料*, 2007, 38(10): 1618-1620.