

Sol- Gel 法制备 PI/SiO₂ 纳米复合薄膜及结构与性能

姜立忠 刘久贵 冯玉仲 罗宁 宋芳 武德珍*

(北京化工大学北京市新型高分子材料制备与加工重点实验室, 北京 100029)

摘要: 采用溶胶-凝胶法(Sol-Gel)制备了二氧化硅不同质量分数的聚酰亚胺/二氧化硅(PI/SiO₂)纳米复合薄膜。并用 TEM、力学性能、吸水性能及介电性能测试等方法研究了薄膜的结构与性能。结果表明, SiO₂ 微粒均匀分散在 PI 基体中, 粒径随着 SiO₂ 含量的增加而增大; 当 SiO₂ 质量分数在 20% 以内时对 PI 基体有增强作用, 且在 10% 左右拉伸强度达到最大, 而吸水率逐渐减小, 介电常数则变化不大。

关键词: 溶胶-凝胶法; 聚酰亚胺; 二氧化硅; 纳米复合薄膜

中图分类号: TQ323.7

聚酰亚胺(PI)具有优异的力学性能、耐热性能、介电性能等, 被广泛应用于航空航天、微电子工业等高科技领域^[1]。然而, 随着微电子等行业的发展, 对聚酰亚胺的模量、强度、耐热性、吸水性等性能提出了更高的要求^[2-3]。研究表明, 用溶胶-凝胶法将无机二氧化硅(SiO₂)粒子引入到 PI 基体中制备出的聚酰亚胺/二氧化硅(PI/SiO₂)纳米复合材料在众多方面显示了明显的优势^[4]。在传统溶胶-凝胶法制备过程中, 通常加入一定量的水和偶联剂到正硅酸四乙酯的水解-缩合反应中, 然而外加水加快水解速度, 增加缩合, 使 SiO₂ 颗粒粒径过大; 虽然偶联剂改善了 SiO₂ 和 PI 两相间的相容性, 减小了 SiO₂ 颗粒的粒径, 却降低了复合薄膜的耐热性能^[5-7]。

本文以均苯四甲酸二酐(PMDA)、醚酐(ODPA)、4,4'-二胺基二苯醚(4,4'-ODA)为聚合单体, 用正硅酸四乙酯(TEOS)通过不添加水和偶联剂的溶胶-凝胶法, 制备了 PI/SiO₂ 纳米复合薄膜, 并对其结构和性能进行了研究。

1 实验部分

1.1 原料

均苯四甲酸二酐、4,4'-二胺基二苯醚, 分析纯, 醚酐, 工业纯, 上海合成树脂研究所; 正硅酸四乙酯, N,N-二甲基乙酰胺(DMAc), 分析纯, 天津市福晨化

学试剂厂。

1.2 试样制备

以 ODA 与 PMDA 质量比为 1:1.101 称取 ODA 和 PMDA, 按照聚酰胺酸溶液固体质量分数为 12% 称取适量 DMAc。将 ODA 溶于 DMAc, 水浴搅拌至完全溶解后, 分批加入 PMDA, 直至完全溶解, 继续搅拌至出现包轴现象, 停止搅拌, 制得聚酰胺酸(PAA)的 DMAc 溶液。在制得的 PAA 溶液中加入适量的 TEOS, 室温下连续搅拌 5 h 成均相。在玻璃板上用刮涂法涂膜, 采用阶梯升温法, 在烘箱中加热 80 1 h, 120 1 h, 180 1 h, 250 1 h, 300 1 h, 360 4 h 亚胺化, 得到 PI/SiO₂ 复合薄膜。

ODPA-ODA 体系 PI/SiO₂ 薄膜按同样工艺制得。两种前聚体 PAA 的反应过程如图 1。

1.3 结构分析和性能测试

用 H-800-1 透射电镜表征 PI/SiO₂ 薄膜中 SiO₂ 的粒径大小和相分离。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。按 GB 1034-70 测试 PI/SiO₂ 薄膜的吸水率。用 WY2851 高频 Q 表在室温、1 MHz 下测试 PI/SiO₂ 薄膜的介电常数。

2 结果与讨论

2.1 PI/SiO₂ 复合薄膜的相态结构考察

图 2 为不同 SiO₂ 质量分数的 PI/SiO₂ 薄膜的 TEM 照片。由图 2 可见, SiO₂ 微粒成球形均匀分散在 PI 基体中, 绝大多数颗粒的尺寸小于 100 nm。同时, 粒径分布较为均一, 并且颗粒之间彼此隔离, 在 PI 基体中呈分散相。比较发现, 随着 SiO₂ 含量

收稿日期: 2004-08-27

第一作者: 男, 1978 年生, 硕士生

*通讯联系人

E-mail: wdz@mail.buct.edu.cn

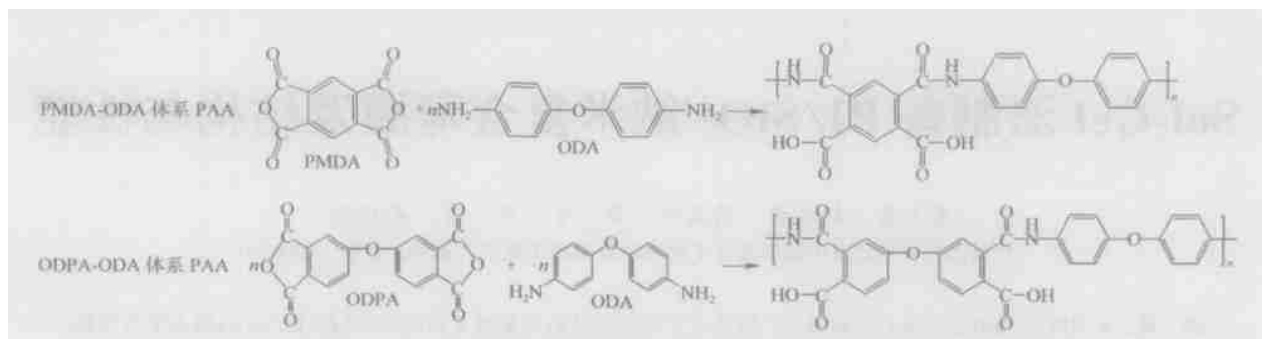
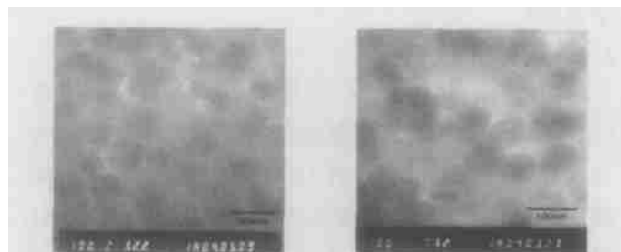


图 1 两种聚酰胺酸的反应过程

Fig. 1 Reactions of two kinds of polyamicacid

的增加,微粒尺寸逐渐增大,由 10% 时 50 nm 左右增加到 15% 时的 80 nm 左右,有个别颗粒达到 100 nm。总之,当 SiO₂ 质量分数小于 15% 时 PI/SiO₂ 薄膜中粒子大小大多数仍在纳米范围内。



w_{SiO₂} = 10%

w_{SiO₂} = 15%

图 2 不同 SiO₂ 质量分数的 PI(PMDA-ODA)/SiO₂ 薄膜的 TEM 照片(放大 100 000 倍)

Fig. 2 TEM photo of PI(PMDA-ODA)/SiO₂ film with different SiO₂ contents

2.2 PI/SiO₂ 复合薄膜拉伸强度研究

从图 3 可知,随着 SiO₂ 含量增加, PMDA-ODA 体系制备的 PI/SiO₂ 及 ODPA-ODA 体系制备的 PI/SiO₂ 薄膜拉伸强度均呈现先增加后下降的趋势,且均在 SiO₂ 质量分数为 10% 时,拉伸强度出现最大值。从前面的 PI/SiO₂ 复合薄膜相态考察可知,在 SiO₂ 质量分数小于 20% 时,大部分的 SiO₂ 粒子尺寸小于 100 nm 且在 PI 基体中分散均匀,这些 SiO₂ 纳米粒子可吸附 PI 大分子,起到物理交联点的作用,使得复合薄膜的强度提高。当 SiO₂ 含量较低时,尽管生成的 SiO₂ 粒子较小、比表面积大、对高分子链的吸附能力强,由于含量低、粒间距大,所以增强作用不明显。随着 SiO₂ 含量的增加,纳米粒子数量增加,体系中物理交联点增加,拉伸强度逐渐提高;当 SiO₂ 质量分数达到 10% 时, SiO₂ 以单个粒子分散在 PI 基体中,且粒径较小,所以纳米效应明显,增强作用达到最佳;进一步增加 SiO₂ 含量,不仅粒

子尺寸有所增大,而且有些粒子发生团聚,造成纳米效应减弱, SiO₂ 对基体的增强作用降低。

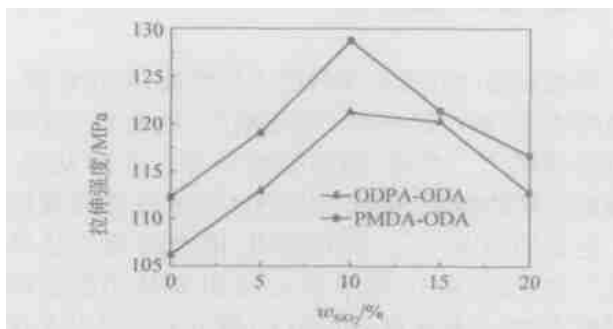


图 3 SiO₂ 质量分数与 PI/SiO₂ 薄膜拉伸强度关系曲线

Fig. 3 Curve of tensile strength vs. SiO₂ content of PI/SiO₂ film

ODPA-ODA 体系 PI/SiO₂ 薄膜拉伸强度比 PMDA-ODA 体系低,这是由于 ODPA-ODA 体系中含有一 O—,使体系大分子链刚性低于 PMDA-ODA 体系的缘故。

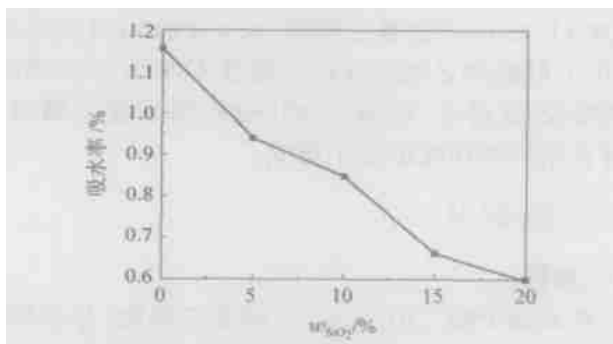


图 4 SiO₂ 质量分数与 PI(PMDA-ODA)/SiO₂ 薄膜吸水率关系曲线

Fig. 4 Curve of water absorption vs. SiO₂ content of PI(PMDA-ODA)/SiO₂ film

2.3 薄膜吸水率与 SiO₂ 含量之间关系

图 4 是 PI/SiO₂ 纳米复合薄膜吸水率与 SiO₂ 含

量之间的关系曲线。可以看出,随 SiO₂ 含量的增加,PI/SiO₂ 纳米复合薄膜的吸水率逐渐降低。说明 SiO₂ 的加入减少了 PI 大分子链与水分子的结合。

2.4 薄膜介电常数与 SiO₂ 含量之间关系

PI/SiO₂ 纳米复合薄膜是一种有机/无机纳米杂化材料,作为集成电路板中的绝缘材料是其应用之一。因此,本文考察了 PI/SiO₂ 纳米复合薄膜的介电常数与 SiO₂ 含量之间关系,结果如图 5 所示。从图 5 中可以看出,随着 SiO₂ 含量的增加,PI/SiO₂ 薄膜的介电常数呈下降趋势,但变化很小,这是由于 SiO₂ 粒子是由许多粒径更为细小的纳米 SiO₂ 松散的而非紧密的聚集在一起的,这就有可能在 SiO₂ 粒子内部形成填充有空气的缝隙,而空气的介电常数为 1,这就使得复合薄膜的介电常数降低。

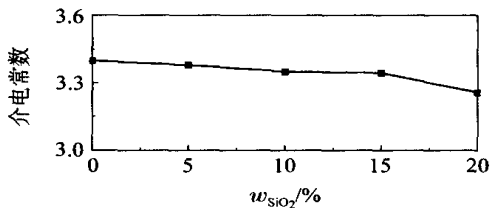


图 5 SiO₂ 质量分数与 PI(PMDA-ODA)/SiO₂ 薄膜介电常数关系曲线

Fig. 5 Curve of dielectric constants vs. SiO₂ content of PI(PMDA-ODA)/SiO₂ film

3 结论

(1) 通过不加水 and 偶联剂的 Sol-Gel 法成功制备出 PI/SiO₂ 薄膜。

(2) TEM 观察表明, SiO₂ 微粒成球形均匀分散在 PI 基体中, 粒径随 SiO₂ 含量的增加而增大, 但在 SiO₂ 质量分数 15% 以内时粒径小于 100 nm。

(3) 性能测试表明, 复合薄膜的拉伸强度随着 SiO₂ 质量分数的增加呈现先增加后减小的趋势, 在质量分数为 10% 时出现最大值, 薄膜的吸水率得到改善, 介电常数略有下降。

参 考 文 献

- [1] Kioul A, Mascia L. Compatibility of polyimide-silicate ceramers induced by alkoxy silane silane coupling agents [J]. *J Non-crystall Sol*, 1994, 175(2): 169 - 186
- [2] Mascia L, Kiall A. Polyimide-silica hybrid materials by Sol-Gel processing [J]. *J Mater Sci Lett*, 1994, 13(9): 641 - 643
- [3] 高生强, 杨士勇. 高性能聚酰亚胺材料及其在电子工业中的应用 [J]. *绝缘材料通讯*, 1999(1): 11 - 18
- [4] 丁孟贤, 何天白. 聚酰亚胺新型材料 [M]. 北京: 科学出版社, 1998, 263 - 270
- [5] Laura L Beecroft, Norbert A Johnen, Christopher K Ober. Covalently linked, transparent silica-poly (imide) hybrids [J]. *Polymers for Advanced Technologies*, 1997, 8(5): 289 - 296
- [6] 衷敬和, 吴宝华, 张明艳, 等. 溶胶-凝胶法制备聚酰亚胺/二氧化硅纳米杂化薄膜 [J]. *哈尔滨理工大学学报*, 2004, 9(1): 102 - 105
- [7] 尚修勇, 朱子康, 印杰, 等. 偶联剂对 PI/SiO₂ 纳米复合材料形态结构及性能的影响-I [J]. *复合材料学报*, 2000, 17(4): 15 - 19

Preparation of PI/SiO₂ nanocomposite films by Sol-Gel process and its structure and properties

JIANG Li-zhong LIU Jiu-gui FENG Yu-zhong LUO Ning SONG Fang WU De-zhen

(Beijing Key Laboratory of Preparation and Processing of Novel Polymer Materials, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: A series of polyimide/silica (PI/SiO₂) nanocomposite films with different silica contents were successfully prepared by Sol-Gel reaction. TEM, mechanical analysis, water absorption and dielectrics property analysis were employed to characterize the structure and properties of PI/SiO₂ films. The results indicate that the SiO₂ particles homogeneously disperse in the PI matrix and the size of particles increase with the increase in the contents of SiO₂. If the content of SiO₂ is no more than 20% in the matrix of PI, the tensile strength of the film can be improved and reaches a maximum at 10%, the water absorption reduces and the dielectric constants changes a little with the increase in the contents of SiO₂.

Key words: Sol-Gel process; polyimide; silica; nanocomposite films

(责任编辑 朱晓群)