

耐高温聚酰亚胺/纳米复合薄膜的合成及其电性能研究

严伟兴 邹敏 张飞 李晓奋 胡大宁

(西安长峰机电研究所, 西安 710065)



摘要: 制备均苯型聚酰亚胺/纳米三氧化二铝复合薄膜, 通过超声机械共混法对纳米颗粒进行物理分散, 使用扫描电镜 (SEM)、红外光谱 (FT-IR) 分别对复合材料表面微观形貌和结构进行了表征与研究, 通过介电谱测试系统对PI复合材料进行电性能方面的分析研究。结果发现: 纳米颗粒分散均匀, 超声波对纳米颗粒有很好的分散效果; 频率在 $10^2 \sim 10^5$ Hz之间, PI复合薄膜介电常数和介电损耗角正切随纳米 Al_2O_3 含量质量分数的增加而增大。

关键词: 聚酰亚胺薄膜; 纳米三氧化二铝; 超声机械共混; 电学性能

Study on Synthesis and Dielectric Properties of Polyimide Nano-alumina Composite Films

Yan Weixing Zou Min Zhang Fei Li Xiaofen Hu Daning

(Xi'an Changfeng Research Institute of Mechanism and Electricity, Xi'an 710065)

Abstract: Polypyromellitimide/nano-alumina composite films were prepared. Nano-particles were dispersed by ultrasonic-mechanical mixing method. The surface morphology and structure of PI composite film were examined and characterized by SEM and FTIR spectrometer, and the electrical properties were researched by use of dielectric spectroscopy test system. The results showed that dielectric constant and the dielectric loss of composite film improve when the content of nano-alumina was increasing between $10^2 \sim 10^5$ Hz.

Key words: polyimide film; nano-alumina; ultrasonic mechanical mixing; electrical properties

1 引言

均苯聚酰亚胺 (PI) 是最早应用的聚酰亚胺品种, 其可在 $-240 \sim 260^\circ\text{C}$ 下长期使用, 在 400°C 可短期使用。PI不仅耐高低温好, 而且在高温下也具有优异的介电性能、热学稳定性、耐燃性、低膨胀系数和耐腐蚀等等, 广泛应用于宇航、航空、兵器、船舶等国家军品领域^[1]。随着技术的发展, 行业对材料提出了更高精度和性能的要求, 由于纳米材料具有表面效应、小尺寸效应等, 而PI/无机纳米氧化物复合材料综合了无机纳米材料的优异性能与有机高分子材料的优点, 所以必然成为了研究的热点之一。本实验研制了不同

含量三氧化二铝 (Al_2O_3) 的PI/纳米复合薄膜, 并测试分析了其微观形态、结构和电学性能。

2 实验

2.1 试验原料

4,4'-二氨基二苯醚, 简称ODA, 化学纯; 均苯四甲酸酐, 简称PMDA, 化学纯; N,N'-二甲基乙酰胺 (溶剂), 简称DMAC; 纳米三氧化二铝, 简称 Al_2O_3 , 自制。

2.2 仪器与设备

宽带介电谱测试系统, JSM-6390LV; 傅里叶变

作者简介: 严伟兴 (1987-), 助理工程师, 高分子材料与工程专业; 研究方向: 防热隔热材料的研究与应用。

收稿日期: 2013-12-12

换红外光谱仪, Nicolet 6700; 超声波清洗器, KQ-50B。

2.3 试样制备

通过超声-机械共混法合成PI纳米复合薄膜。

a. 制备聚酰胺酸(PAA)溶液。首先从烘箱取出烘制好的ODA溶于DMAc溶剂中, 高速搅拌(溶液形成大漩涡)40min左右, 然后, 开启超声波清洗器, 并将三口烧瓶浸入超声波清洗器的水中, 同时加入少量的PMMA(1/5), 继续搅拌15min, 此时频率转至28kHz; 然后分5次加入处理好的纳米Al₂O₃, 再搅拌分散60min左右, 此时频率转至40kHz; 接着开始分4次把剩余的PMMA(4/5)加入溶液中, 搅拌反应时间50min左右, 此时频率转至24kHz。最后, 用5%~8%的PMMA来调解PAA溶胶黏度达到要求。

b. 热亚胺化。按亚胺化工艺对PAA溶胶进行热亚胺化过程。

2.4 测试方法

采用红外光谱仪主要观察PAA黏胶是否完全热亚胺化; 采用SEM主要观察无机纳米氧化物的分散及颗粒是否达到纳米级别; 采用介电谱测试系统对试样进行电学性能的相关测试与研究。

3 结果与讨论

3.1 红外光谱分析聚酰亚胺薄膜

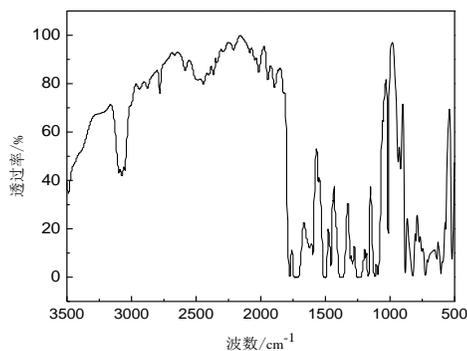


图1 PI的各官能团的红外光谱图

从图1中可以看到, 1596cm⁻¹处、1608cm⁻¹处^[2]的特征峰分别为Al-O-Al和Al-OH的伸缩振动引起的。而1730cm⁻¹和1898cm⁻¹处的吸收峰, 代表着亚胺羰基的存在, 720cm⁻¹与1369cm⁻¹处出现的特征峰, 表明PI复合薄膜通过热处理已经亚胺化, 该样品为PI。3485cm⁻¹处吸收峰的峰强度明显减弱, 603cm⁻¹与1304cm⁻¹处出现的特征峰是C-N基团通过振动吸收的贡献, 是由于样品中依然会留存未环化的PAA单元的分子链段^[3]。

3.2 扫描电镜图分析

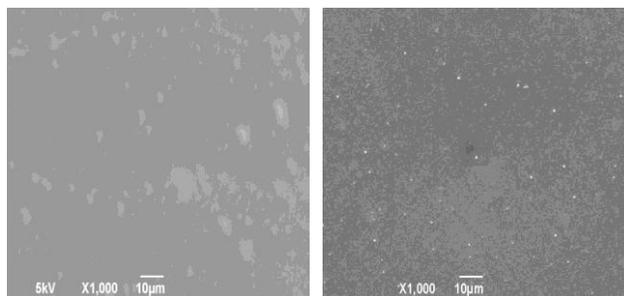


图2 纯PI(左)与含量为4% nano-Al₂O₃的PI(右)复合薄膜的SEM

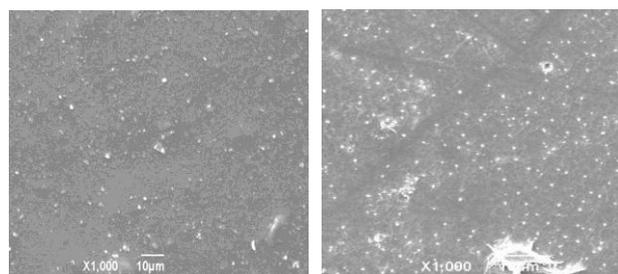


图3 含量为6%(左)和8% nano-Al₂O₃的PI(右)复合薄膜SEM

从图2和图3可以看出, 制备的PI/Al₂O₃复合薄膜中纳米颗粒均匀的分散在分子链段中(SEM图中白点为Al₂O₃微粒)。并且还可明显地观察到随着纳米Al₂O₃含量的增加, 纳米颗粒越来越紧密, 尺寸也有所增大, 这是由于纳米颗粒极易发生二次团聚, 而纳米颗粒的尺寸大小的控制是主要通过机械搅拌和超声波的击碎和分散作用^[4]。从图2和图3可看到PI/Al₂O₃复合薄膜中的纳米平均粒径为达到纳米级别(100nm以下)。

3.3 电学性能

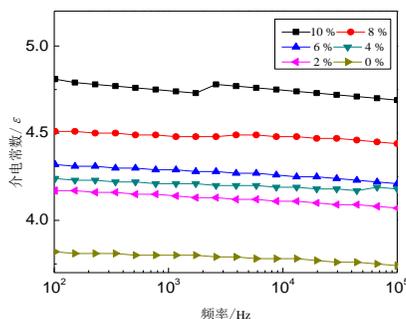


图4 ε与 nano-Al₂O₃含量的关系

(下转第52页)

