

膜层材料与技术

聚酰亚胺-二氧化钛纳米复合薄膜的热稳定性

吴世辰¹, 殷景华^{1,2}, 李佳龙¹

(1. 哈尔滨理工大学 应用科学学院, 哈尔滨 150080;

2. 哈尔滨理工大学 工程电介质及其应用教育部重点实验室, 哈尔滨 150080)

摘要:目的 探究纳米颗粒对聚酰亚胺薄膜热稳定性的影响规律及影响机理。方法 采用原位聚合法制备 TiO_2 含量不同的 PI- TiO_2 纳米复合薄膜,通过差热热重法分析复合薄膜的热稳定性,观察复合薄膜加热后的微观形貌,探讨复合薄膜的耐热机理。结果 纳米颗粒的加入提高了薄膜的热稳定性,PI-5% TiO_2 复合薄膜失重 10% 和 50% 时的温度分别较纯 PI 膜提高了 19.3 °C 和 20.7 °C。复合薄膜的 DTA 曲线峰顶温度均高于纯 PI 膜,PI-5% TiO_2 复合薄膜峰顶温度为 637.8 °C,较纯 PI 膜提升了 40.1 °C。随着 TiO_2 含量的增加,复合薄膜 DTA 曲线反应峰峰型逐渐变窄、增高且变得尖锐,复合薄膜的导热性能有所提高。结论 纳米颗粒阻碍了聚酰亚胺分子的热运动,减缓了薄膜在分解过程中产生的空洞区域的扩散。聚酰亚胺基体中的纳米颗粒在薄膜中形成骨架结构,提高了薄膜的导热性和刚性。聚酰亚胺与纳米颗粒形成有机-无机相界面,界面层的聚酰亚胺分子具有更好的热稳定性,使得薄膜的反应热焓值增加。

关键词: 聚酰亚胺; TiO_2 ; 纳米复合薄膜; 差热热重分析; 微观结构; 热稳定性

中图分类号: TM215.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2016)01-0036-05

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2016.01.006

Thermal Stability of PI- TiO_2 Nanocomposite FilmWU Shi-chen¹, YIN Jing-hua^{1,2}, LI Jia-long¹

(1. School of Applied Science, Harbin University of Science and Technology, Harbin 150080, China;

2. Key Laboratory of Engineering Dielectric and Applications (Ministry of Education),
Harbin University of Science and Technology, Harbin 150080, China)

ABSTRACT: **Objective** To explore the influence of nanoparticles on thermal stability of polyimide film and the influence mechanism. **Methods** In-situ polymerization was adopted to prepare the PI/ TiO_2 nanocomposite film, and the thermal stability and microstructure of composite film were tested through DTA-TGA and SEM. The composite film microstructure was observed after heating

收稿日期: 2015-09-16; 修订日期: 2015-10-18

Received: 2015-09-16; Revised: 2015-10-18

基金项目: 国家自然科学基金(51077028); 黑龙江省自然科学基金(A201006)

Fund: Supported by the National Natural Science Foundation of China (51077028) and Heilongjiang Province Natural Science Fund(A201006)

作者简介: 吴世辰(1988—),男,黑龙江人,硕士研究生,主要研究方向为纳米电介质。

Biography: WU Shi-chen(1988—), Male, from Heilongjiang, Master graduate student, Research focus: nano dielectric.

通讯作者: 殷景华(1957—),女,黑龙江人,博士后,主要研究方向为无机纳米杂化材料结构与性能。

Corresponding author: YIN Jing-hua(1957—), Female, from Heilongjiang, Postdoctoral, Research focus: inorganic hybrid materials structure and properties.

to explore the mechanism of heat-resistant composite film by differential thermal analysis. **Results** The results showed that the nano-particles increased the thermal stability of film. The temperature of 5% composite film increased by 19.3 °C and 20.7 °C under weightlessness of 10% and 50% respectively, compared to the pure film. The peak temperature of film with 5% component was 637.8 °C, increased by 40.1 °C compared to the pure film. Through comparing the pattern of reaction peak, it can be found that the reaction peak of pure film was wide and smooth, while that of three kinds of composite films became narrow with the increase of components with higher and sharp pattern, indicating that the PI composition was fiercer and concentrated in the composite film.

Conclusion The study indicated that the nano-particles hindered the thermal motion of PI and slowed down the void spread of film in the process of decomposition. The nano-particles formed the skeleton structure in the matrix, improving the thermal conductivity and rigidity of film. PI molecules at the interface of organic-inorganic phase interface had better thermal stability.

KEY WORDS: PI; TiO₂; nanocomposite film; DTA-TGA; microstructure; thermal stability

随着变频调控技术的广泛应用,人们对绝缘材料的开发和应用提出了更高的要求,传统、单一的绝缘材料已经满足不了实际应用和科学发展的需要。聚酰亚胺(PI)薄膜具有优良的绝缘性能,被广泛应用在电气、电子和交通等行业中^[1-4]。无机纳米材料也由于其优良的性能被广泛应用于各行各业^[5-8]。有研究表明,在聚酰亚胺中加入无机纳米氧化物可以显著提高材料的耐电晕老化、击穿场强和介电常数等性能^[9-12]。由于绝缘击穿是局部放电、介质发热和空间电荷等因素综合效应引起的,因此绝缘材料需拥有耐局部放电、高耐热性和电荷消散功能^[13-16],但目前针对聚酰亚胺材料热稳定性及其机理的研究较少。

文中采用气相纳米 TiO₂ 颗粒,通过原位聚合法制备 PI-TiO₂ 纳米复合薄膜,讨论纳米 TiO₂ 组分对薄膜热稳定性的影响,并研究复合薄膜的耐热机理。

1 实验

1.1 PI-TiO₂ 纳米复合薄膜的制备

所用气相纳米 TiO₂ 颗粒为混晶型,其中锐钛矿与金红石质量比为 80 : 20,平均粒径为 21 nm, BET 法测得其比表面积为 (50±15) m²/g,热导率为 1.80 W/(m·K)。混晶结构增加了 TiO₂ 晶格的缺陷密度,从而增加了纳米颗粒捕获基体的能力。此外,气相纳米 TiO₂ 较其他单晶型纳米 TiO₂ 具有更好的分散性,从宏观上看,气相纳米 TiO₂ 颗粒组成的堆垛更松散和蓬松。

将 TiO₂ 放入烘箱中,在 100 °C 下烘烤 12 h。称取一定质量的 4,4'-二氨基二苯醚(ODA)和 TiO₂,加入到二甲苯乙酰胺(DMAC)中,超声震荡 1 h,得到分散均匀的混合溶液,再经机械搅拌 30 min,使其进一步分散,并使混合溶液降温。继续机械搅拌混合溶液

1 h,在此次搅拌过程中,将一定质量的均苯四甲酸酐(PMDA)分 5 次加入到混合溶液中,待 ODA 与 PMDA 质量比为 1 : 1.05 时,溶液黏度迅速增加,出现爬杆现象,得到聚酰胺酸(PAA)溶液。将制得的 PAA 溶液静置后,涂布到玻璃板上,通过阶梯式升温进行亚胺化,获得 PI-TiO₂ 复合薄膜。通过改变 TiO₂ 的添加量,制得不含 TiO₂ 的纯 PI 薄膜和 TiO₂ 质量分数分别为 5%,10%,15% 的 PI-TiO₂ 复合薄膜,控制薄膜厚度为 (30±3) μm。

1.2 性能测试与结构表征

采用美国 PE 公司 Pyris6 型热重分析仪进行差热热重分析,测试 4 种组分薄膜的热稳定性。该热重分析仪为上皿式热天平,由于仪器较为精密,对试样的粒度和用量有特殊的要求。试样粒度越小,分解反应进行得越完全,因此将试样制备成 1 mm×1 mm 的正方形片状薄膜。试样用量越大,本身的温度梯度就越大,对热传导和气体扩散都不利;而试样用量过小,在实际操作过程中会产生较大误差。综合这两方面考虑,取试样质量为 7~8 mg 进行测试。测试条件为:在空气氛围下,升温速度为 10 °C/min,温度范围为 400~800 °C。

利用 FEI/飞利浦公司生产的 Quanta 200 扫描电子显微镜(SEM)观察不同温度下薄膜的微观形貌,测试电压为 15 kV。

2 结果与分析

2.1 掺杂组分对复合薄膜热重特性的影响

图 1 为不同组分 PI-TiO₂ 薄膜的热重曲线。表 1 列出了以 400 °C 时薄膜的质量为参考质量,各组分样品分别失重 10%,50% 的温度及剩余物的质量分数

(热重曲线末端直线部分)。由表1可以看出,各组分样品最终剩余物的质量分数与纳米颗粒的含量相近,说明实验中产生的误差较小,聚酰亚胺基体在升温过程中已完全分解。复合薄膜的实际组分与热重曲线的变化结果相符。

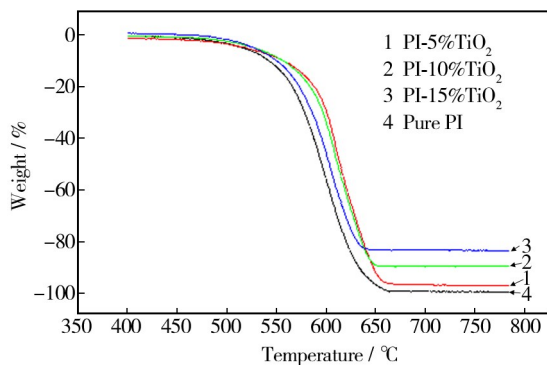


图1 不同组分 PI-TiO₂ 薄膜的热重曲线

Fig. 1 TGA curves of the different components of PI-TiO₂ films

表1 不同组分 PI-TiO₂ 的失重参数

Tab. 1 Weight-loss parameters of the different components of PI-TiO₂

TiO ₂ 质量 分数/%	失重温度/°C		剩余物 质量分数/%
	失重 10%	失重 50%	
0	542.9	596.0	0.7
5	562.2	616.7	4.7
10	558.8	614.0	10.8
15	547.5	603.5	16.1

可以发现,三种复合薄膜的热分解温度均高于纯PI膜,说明纳米颗粒的添加提高了薄膜的热分解温度。PI-5% TiO₂ 复合薄膜失重10%和50%时的温度分别较纯PI膜提高了19.3 °C和20.7 °C,随着TiO₂含量的增加,复合薄膜的热分解温度逐渐降低,PI-15% TiO₂ 复合薄膜失重10%和50%时的温度较纯PI膜仅分别提高了4.6 °C和6.5 °C。

纳米颗粒具有非常大的表面活化能,随着纳米颗粒加入到聚酰亚胺基体中,纳米颗粒与聚酰亚胺分子通过物理及化学作用相结合,形成有机-无机相界面,被纳米颗粒捕获的大量聚酰亚胺分子在界面区域的分布更为有序和致密。受到纳米颗粒的影响,在逐渐升温的过程中,聚酰亚胺分子中的芳香环热运动受阻,因此薄膜的热分解温度提高。

纳米颗粒的表面结构特殊,具有很高的活性,容易发生团聚,纳米颗粒含量越高,团聚越多;同时,纳

米颗粒的加入改变了聚酰亚胺的结晶度以及聚酰亚胺分子的排列和取向;这两方面的共同作用使得薄膜内缺陷的数量增加,纳米颗粒对薄膜的补强作用减弱,因此纳米颗粒含量越高,薄膜分解温度越低。不过总体上看,纳米颗粒对薄膜热稳定性的贡献大于损失。

2.2 掺杂组分对复合薄膜差热特性的影响

图2为不同组分PI-TiO₂薄膜的差热曲线,表2列出了各曲线的反应峰峰顶温度和反应峰面积。三种复合薄膜的峰顶温度均高于纯PI膜,PI-5% TiO₂ 薄膜峰顶温度为637.8 °C,较纯PI膜提升了40.1 °C。随着TiO₂含量的增大,峰顶温度逐渐降低,变化趋势与热重曲线一致。

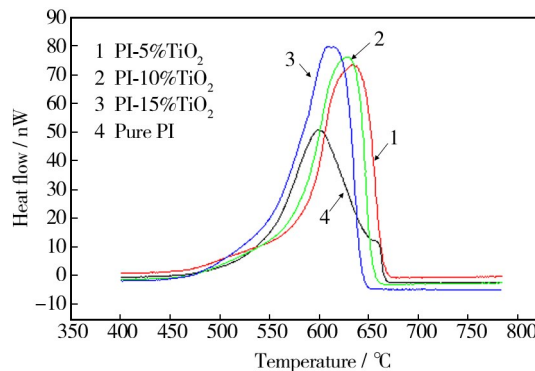


图2 不同组分 PI-TiO₂ 薄膜的差热曲线

Fig. 2 DTA curves of different components of PI-TiO₂ film

表2 不同组分 PI-TiO₂ 薄膜的峰顶温度

Tab. 2 Peak temperatures of different components of PI-TiO₂ film

TiO ₂ 质量分数/%	峰顶温度 t /°C	反应峰面积 A
0	599.7	119.9
5	637.8	157.7
10	634.5	159.1
15	610.8	173.9

对比反应峰峰型可以发现,纯PI膜的反应峰峰型较宽且平坦,在650 °C出现拐点,为聚酰亚胺侧基与苯环骨架间较强的C—C单键分解产生的反应峰次峰^[17];对于复合薄膜的反应峰,随着TiO₂含量的增加,峰型逐渐变窄、增高且变得尖锐。复合薄膜中的纳米颗粒对聚酰亚胺的热分解产生了影响,聚酰亚胺的分解更为剧烈和集中,导致反应峰次峰消失,主峰增高且尖锐。纳米TiO₂具有较高的热导率,加入后

必然会提升薄膜整体的导热系数;同时,纳米颗粒在基体中均匀分散且形成界面层,其含量越高,界面层体积越大,最终纳米 TiO_2 颗粒相互之间形成导热网络,进一步提高了薄膜整体的导热系数。良好的导热性能可以有效降低薄膜内部的温度梯度,避免薄膜内热量的局部积累,在相同的分解温度下,使更多的聚酰亚胺分子参与分解。反应峰面积为峰形与内插基线所围的面积,通过 Rsz2000 热分析软件计算得到。根据能量测量公式可知,反应峰面积与反应热焓成正比:

$$\Delta H = K \cdot A \cdot R / (m \cdot s) \quad (1)$$

式中: ΔH 为试样转变的热焓, m 为试样质量, A 为反应峰面积, R 为仪器的热量量程, s 为记录仪走纸速度, K 为仪器校正常数。通过对比反应峰面积可知,复合薄膜的热焓值高于纯 PI 膜,分解所需的能量更多,热稳定性更好。

2.3 微观形貌及热稳定机理

为了研究薄膜在热分解过程中的微观形貌,使用差热热重分析仪在相同条件下将样品分别加热至 620 $^{\circ}\text{C}$ 和 800 $^{\circ}\text{C}$,再进行 SEM 测试,图 3 为 PI-5% TiO_2 薄膜的 SEM 图。如图 3a 所示,在 620 $^{\circ}\text{C}$ 加热后,样品中存在大量的空洞区域,白色的纳米 TiO_2 颗粒相互联结,形成骨架结构,黑色物质为尚未分解完全的聚酰亚胺,形成的有机物质镶嵌在纳米 TiO_2 颗粒组成的骨架中。如图 3b 所示,在 800 $^{\circ}\text{C}$ 加热后,聚酰亚胺分解完全,纳米颗粒组成的骨架结构更为致密,空洞区域变小。这说明随着温度升高,聚酰亚胺分解,纳米 TiO_2 颗粒逐渐聚集,相互联结成更为紧密的骨架结构。纳米颗粒形成的骨架结构一方面增加了薄膜的刚性,制约了聚酰亚胺分子的热运动;另一方面增加了薄膜的导热性能。

为了研究纳米 TiO_2 颗粒对聚酰亚胺薄膜热稳定性的影响,通过图 4 所构建的模型进行分析:

1) 在薄膜受热分解初期,非界面层的聚酰亚胺分子开始分解,分解后产生的空洞逐渐增多,纳米颗粒的存在导致空洞由外向内的扩散受阻,使聚酰亚胺分子热分解速率变慢,因此复合薄膜的初始失重温度均高于纯 PI 膜。

2) 随着聚酰亚胺的进一步分解,纳米颗粒也逐渐聚集,相互联结,形成骨架结构。骨架结构一方面形成了良好的导热网络,使薄膜内温度梯度降低,复合薄膜 DTA 曲线峰型增高且变得尖锐;另一方面增加了薄膜的刚性,进一步制约了聚酰亚胺分子的受热

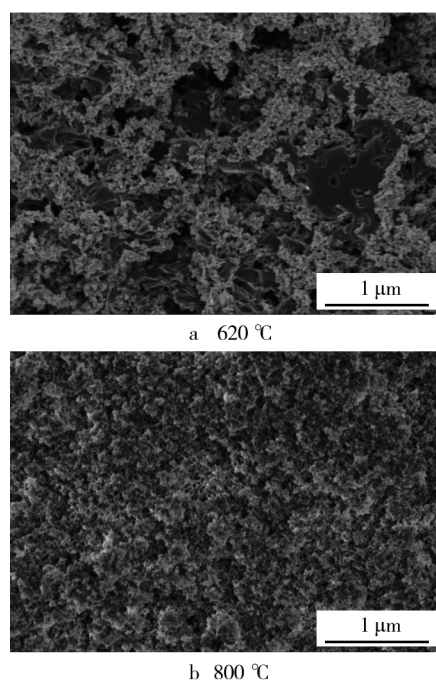


图3 不同温度下 PI-5% TiO_2 薄膜的微观形貌

Fig. 3 Microstructure of PI-5% TiO_2 film under different temperatures

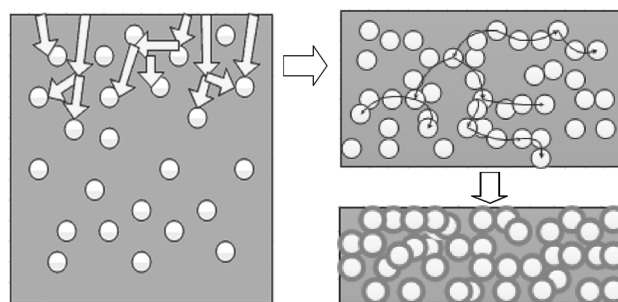


图4 复合薄膜热分解示意

Fig. 4 Sketch map of thermal decomposition of composite film

分解。

3) 界面层的聚酰亚胺分子由于被纳米颗粒所捕获,分解所需的能量更高,界面层的聚酰亚胺分解温度高于非界面层的聚酰亚胺,具有更好的热稳定性,因此复合薄膜的 DTA 曲线反应峰面积更大,反应热焓值更高。

在以上三个方面的共同作用下,复合薄膜的热稳定性优于纯 PI 膜。

3 结论

1) 纳米颗粒的加入阻碍了聚酰亚胺分子芳香环的热运动,使薄膜的热分解温度增高。随着纳米 TiO_2

含量的增加,复合薄膜的热分解温度略有降低。

2) 纳米颗粒的加入使薄膜中产生了有机-无机相界面,界面层的聚酰亚胺分子具有更好的热稳定性,因此薄膜的反应热焓值增加。

3) 纳米颗粒在薄膜中形成的网络阻碍了聚酰亚胺分解产生的空洞区域扩散,并且纳米颗粒在薄膜分解的过程中不断聚集,形成骨架结构,增加了薄膜的刚性和导热性能,从结构上提高了薄膜的热稳定性。

参考文献

- [1] ARAGONESES A, MUDARRA M, BELANA J, et al. Study of Dispersive Mobility in Polyimide by Surface Voltage Decay Measurements[J]. *Polymer*, 2008, 49: 2440—2443.
- [2] DANG Z, ZHA J, CHEN G. Advanced Calcium Copper Titanate/Polyimide Functional Hybrid Films with High Dielectric Permittivity[J]. *Adv Mater*, 2009, 21(20): 2077—2082.
- [3] 陈炯,尹毅,李喆,等. 纳米 SiO_x /聚乙烯复合介质强场电导的预电应力效应研究[J]. *中国电机工程学报*, 2006, 26(7): 146—151.
CHEN Tong, YIN Yi, LI Zhe, et al. The Effect of Electrically Pre-stressing of High Field Conduction in the Nanocomposite of Polyethylene and Nano- SiO_x [J]. *Proceeding of the CSEE*, 2006, 26(7): 146—151.
- [4] 王霞,吴超一,何华琴,等. 茂金属聚乙烯改性低密度聚乙烯中空间电荷机理的研究[J]. *中国电机工程学报*, 2006, 26(7): 158—162.
WANG Xia, WU Chao-yi, HE Hua-qin, et al. Study on Mechanism of Space Charge in Low Density Polyethylene Modified by Metallocene Catalyzed Polyethylene [J]. *Proceeding of the CSEE*, 2006, 26(7): 158—162.
- [5] 杨庆祥,赵斌,员霄,等. 纳米 Y_2O_3 对过共晶 Fe-Cr-C 堆焊合金表面微观组织与耐磨性的影响[J]. *表面技术*, 2015, 44(4): 42—47, 53.
YANG Qing-xiang, ZHAO Bin, YUAN Xiao, et al. Influence of Nano- Y_2O_3 on Microstructure and Wear Resistance of Fe-Cr-C Hardfacing Alloy Surface [J]. *Surface Technology*, 2015, 44(4): 42—47, 53.
- [6] 吴姚莎,王迪,曾德长. 纳米 NiCrBSi-TiB₂ 涂层在硫酸熔盐中的热腐蚀行为研究[J]. *表面技术*, 2015, 44(4): 113—117.
WU Yao-sha, WANG Di, ZENG De-chang. Hot Corrosion Behavior of the Nanostructured NiCrBSi-TiB₂ Coating in Molten Sulfate Salt [J]. *Surface Technology*, 2015, 44(4): 113—117.
- [7] 宋东东,高瑾,李瑞凤,等. 碳纳米管复合水性丙烯酸涂层的腐蚀性能研究[J]. *表面技术*, 2015, 44(3): 47—51.
SONG Dong-dong, GAO Jin, LI Rui-feng, et al. Study on Corrosion Performance of Acrylic-based Waterborne Coating Containing Carbon Nanotubes [J]. *Surface Technology*, 2015, 44(3): 47—51.
- [8] 杜三明,靳俊杰,肖宏滨,等. 纳米 Al_2O_3 等离子喷涂涂层的制备及性能分析[J]. *表面技术*, 2015, 44(6): 1—6, 16.
DU San-ming, JIN Jun-jie, XIAO Hong-bin, et al. Preparation and Properties Analysis of Plasma Sprayed Nano Alumina Coatings [J]. *Surface Technology*, 2015, 44(6): 1—6, 16.
- [9] ZHAO G F, ISHIZAKA T, KASAI H, et al. Ultralow-dielectric-constant Films Prepared from Hollow Polyimide Nanoparticles Possessing Controllable Core Sizes [J]. *Chemistry of Materials*, 2009, 2(2): 419—424.
- [10] MAITY P, BASU S. Degradation of Polymer Dielectrics with Nanometric Metal-oxide Fillers due to Surface Discharges [J]. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, 2008, 15(1): 52—62.
- [11] LIU X X, YIN J H, SUN D B. Small Angle X-ray Scattering Study on the Nanostructure of Polyimide Films [J]. *Chinese Physics Letters*, 2010, 27: 096103.
- [12] LIU X X, YIN J H, CHEN M H, et al. Effect of Content on Microstructure and Dielectric Performance of PI/ Al_2O_3 Hybrid Films [J]. *Nanoscience and Nanotechnology Letters*, 2011, 3: 1—4.
- [13] CHEN G. A New Model for Surface Potential Decay of Corona-charged Polymers [J]. *J Phys D Appl Phys*, 2010, 43: 055405-1—055405-7.
- [14] LEE Y J, HUANG J M. Low-dielectric, Nanoporous Polyimide Films Prepared from PEO-POSS Nanoparticles [J]. *Polymer*, 2005, 46(23): 10056—10065.
- [15] MOLINIE P. Charge Injection in Corona-charged Polymeric Films: Potential Decay and Current Measurements [J]. *J Electrostatics*, 1999, 45(4): 265—273.
- [16] TUNCER E, SAUERS I, JAMES D R, et al. Enhancement of Dielectric Strength in Nanocomposites [J]. *Nanotechnology*, 2007, 18(32): 325704.
- [17] 黄例研,史焱,金熹高. 可溶性聚酰亚胺的热分解[J]. *中国科学(B辑)*, 1999, 29(4): 319—326.
HUANG Li-yan, SHI Yi, JIN Xi-gao. Thermal Decomposition of Soluble Polyimide [J]. *Science in China (Series B)*, 1999, 29(4): 319—326.