

新材料与新技术

银负载聚酰亚胺复合膜的制备及导电性能研究

朱天容 胡思前 余 凡 李艾华 张玉敏

(江汉大学光电化学材料与器件省部共建教育部重点实验室, 化学与环境工程学院, 武汉 430056)

摘 要 为了提高聚酰亚胺(PI)的导电性能,采用原位聚合法制备 PI 膜,然后通过离子交换法制备了银(Ag)负载 PI 复合膜,分别采用扫描电子显微镜(SEM)、X 射线粉末衍射(XRD)对 Ag 负载 PI 复合膜表面负载 Ag 的分散状态和结构进行了表征,通过热分析和拉力测试对 Ag 负载 PI 复合膜的热稳定性和力学性能进行了分析,并采用测电阻法对 Ag 负载 PI 复合膜的导电性能进行了测试。结果表明,Ag 均匀分布在膜的表面,颗粒大小约 $20\mu\text{m}$,膜表面有非常特征 Ag 衍射峰;对比纯 PI 膜,在硝酸银用量为 0.05mol/L 提高至 0.50mol/L 条件下,Ag 负载 PI 复合膜的分解温度由 522.10°C 降至 505.79°C ,拉伸强度由 120.2MPa 下降至 78.26MPa ,复合膜的热稳定性和力学性能下降;纯 PI 膜无导电性,Ag 负载 PI 复合膜的电阻约 1Ω ,复合膜的导电性能更好。

关键词 聚酰亚胺,Ag 负载,复合膜,导电性能

Preparation and electrical conductivity of Ag loaded PI composite membrane

Zhu Tianrong Hu Siqian Yu Fan Li Aihua Zhang Yumin

(Key Laboratory of Optoelectronic Chemical Materials and Devices(Jiangnan University),
Ministry of Education,Jiangnan University,Wuhan 430056)

Abstract In order to improve the conductivity of polyimide (PI), the PI membrane was prepared by in-situ polymerization, and then the Ag loaded PI composite membrane was prepared by ion exchange method. The dispersive state and structure of the surface loaded Ag were characterized by scanning electron microscope (SEM) and X-ray powder diffraction (XRD). The thermal stability and mechanical properties of the membrane were tested by the thermal analysis (Tg) and Tensile test. The electrical conductivity of the membrane was measured by measuring resistance method. The results shown that Ag was uniformly distributed on the surface of the membrane, the particle size was about $20\mu\text{m}$, and the membrane surface had very characteristic Ag diffraction peaks. Compared with pure PI membrane, when the dosage of silver nitrate was increased from 0.05mol/L to 0.50mol/L , the decomposition temperature of Ag-loaded composite film decreased from 522.10°C to 505.79°C , the tensile strength decreased from 120.2MPa to 78.26MPa , and the thermal stability and mechanical properties of the membrane decreased. Pure PI membrane had no conductivity, but the resistance of Ag-loaded membrane was about 1Ω , and the conductivity of the membrane was better than pure PI membrane.

Key words polyimide, Ag loading, composite membrane, electrical conductivity

聚酰亚胺(PI)是上世纪 60 年代出现的一种新型材料^[1],广泛应用于制备薄膜、纤维、泡沫塑料、复合材料、工程塑料、分离膜、胶粘剂、微电子器件、液晶显示用取向排列剂以及电和光元件等领域^[2-3]。其具有轻质、高强(其强度可与金属相媲美,且柔韧耐折)、耐高低温(能在 $-270^\circ\text{C} \sim 250^\circ\text{C}$ 范围内长期使用)^[4]、介电性能、耐磨性、耐辐射性能、尺寸稳定

性和化学稳定性优异,成为机械、电器、电工、电子、化工及微电子、信息、军工、航空航天和原子能工业等领域不可或缺的材料之一^[5]。为了进一步提高 PI 材料在光学和电传导设备的精度和使用范围,人们一直致力于研制一种表面具有优异的复合材料。电介质/金属/电介质(D/M/D)多层膜结构具有柔性基体 PI 导电薄膜,此透明导电膜在可见光区可以

基金项目:光电化学与器件教育部重点实验室开放基金项目(JDGD-201609);江汉大学博士科研启动经费项目(2012021)

作者简介:朱天容(1985-),女,博士,讲师,研究方向为高分子薄膜材料。

具有很高的光学透过率,且比单金属层薄膜有相对好的化学稳定性。D/M/D 多层膜中的金属层材料必须具有高反射低吸收的特性,银(Ag)、铝(Al)、铜(Cu)、金(Au)等材料比较适合 D/M/D 多层膜。

在众多常见的金属中,选择了金属 Ag 作为负载 PI 膜的表面金属层,以提高 PI 表面的导电性能。这是因为:(1)Ag 具有非常高的导电性,电导率可高达 $6.3 \times 10^7 / \Omega \cdot \text{m}$; (2)Ag 具有很低的还原电极电势($E=0.80\text{V}$),非常容易被还原剂还原; (3)Ag 对太阳光的平面反射性最好,反射系数可达 0.93^[1]。Ag 优异的导电性和较低的电极电势,使其成为制备柔性基体 Ag 负载 PI 导电膜的理想金属,柔性基体 Ag 负载 PI 导电膜因表面高导电性,低还原电极电势的 Ag 层,再加上 PI 基体本身优异的机械性能,高分解温度、高玻璃化转变温度以及其他各方面优异性能,成为最有研究价值和应用价值的多功能复合高分子材料之一,并在许多领域都表现出巨大的研究和应用潜力^[6-7]。近年来,有关 PI 和 Ag 复合膜的改性制备和研究是异常活跃的一个研究领域。

本研究既结合了 Ag 的优异性质,也结合了 PI 基体的优异性质,采用硝酸银为 Ag 源,采用离子交换法制备了 Ag 负载 PI 复合膜并对其结构和性能进行了表征和测试。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

N,N-二甲基甲酰胺(分析纯),天津市副展化学试剂厂;*N,N*-二甲基乙酰胺(分析纯),天津市化学试剂三厂;对苯二胺(化学纯),湖北化学试剂厂;3,3',4,4'-二苯酮四羧酸二酐(化学纯),上海试剂三厂;硝酸银固体(分析纯),国药集团化学试剂有限公司;氢氧化钾固体(KOH,分析纯),湖北化学试剂厂。

恒温油水浴锅(XMTE-7000 型),上海申顺生物科技有限公司;超声波仪(VGT-1990QT 型),深圳市固特宏业机械设备有限公司;电热恒温鼓风干燥箱(PH07-9076A 型),上海精宏仪器设备有限公司;扫描电子显微镜(SEM,FEI Quanta 200 型),日本日立公司;万能拉力测试机(INSTRON. 1185 型),深圳市新三思材料检测有限公司;数字万用表(VC9801A 型),深圳市胜利高电子仪器有限公司;X 射线粉末衍射仪(XRD,AXS D8Advance 型),日本理学公司;热分析仪(Setaram SETSYS Evolu-

tion 16 型),德国 NETZSCH 公司。

1.2 Ag 负载 PI 复合膜的制备

1.2.1 聚酰胺酸的合成

采用两步缩聚法直接合成 PI 膜。为了保证可以获得高分子量的聚酰胺酸,采用正加料的方法^[5](即将二酐加入到二胺的溶液中)。称取 3,3',4,4'-二苯酮四羧酸二酐 0.02mol,对苯二胺 0.02mol,并采用恒温油水浴锅(XMTE-7000 型,上海申顺生物科技有限公司)控制反应温度为 0℃,加料时间在 1h 之间。加料完毕后,继续搅拌 3~4h,得到透明的淡黄色粘稠状聚酰胺酸树脂溶液^[5],即制得 PAA 预聚液。

1.2.2 PI 膜的制备

将制备好的 PAA 预聚液均匀涂覆到洁净的玻璃板上,采用真空干燥箱(DZF-6210 型,上海一恒科技有限公司)进行梯度升温固化成膜,即制得黄色的 PI 膜。

1.2.3 Ag 负载 PI 复合膜的制备

将合成的成品 PI 膜在去离子水中,采用超声波仪(VGT-1990QT 型,深圳市固特宏业机械设备有限公司)超声清洗 10min,再将 PI 膜放入 5mol 的 KOH 溶液中,在水浴槽控制 50℃ 条件下浸泡一定时间(40min),取出后用大量的去离子水冲洗掉表面残余的碱液^[5](用 pH 试剂检测是否含有碱液),然后将表面处理后的膜分别放入 0.05mol/L(摩尔分数,下同)、0.20mol/L 和 0.50mol/L 的硝酸银溶液中,在 25℃ 条件下离子交换 2h,清洗晾干后,最后将膜按下列程序采用电热恒温鼓风干燥箱(PH07-9076A 型,上海精宏仪器设备有限公司)进行热处理,从室温加热至 100℃ 1h,从 100℃ 加热至 200℃ 1h,从 200℃ 加热至 300℃ 1h,从 300℃ 加热至 350℃ 0.5h,保持 2h,自然冷却,即制得改性 Ag 负载 PI 复合膜,反应原理见图 1。

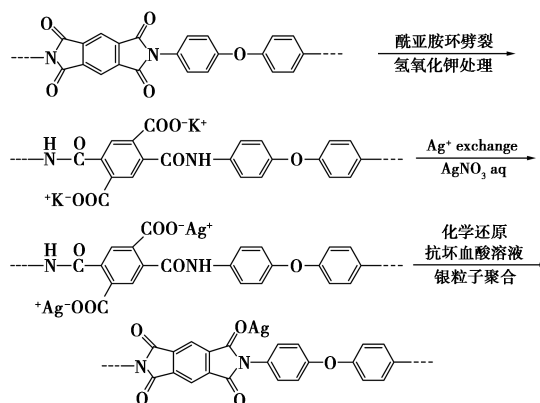


图 1 表面改性自金属化制备 Ag 负载 PI 复合膜的原理示意图

1.3 样品的测试

采用扫描电子显微镜(SEM, FEI Quanta 200 型, 日本日立公司)观察膜的表面、截面的形貌与结构, 首先将制得的 Ag 负载 PI 复合膜在液氮中快速冷却脆断, 用双面胶将 Ag 负载 PI 复合膜固定于试样台上, 金离子溅射喷金, 然后测试。采用 X 射线粉末衍射仪(XRD, AXS D8 Advance 型, 日本理学公司)对 Ag 负载 PI 复合膜的结晶结构进行测试, 首先将样品置于样品槽中, Cu K α 射线, 操作电压 40kV, 40mA, 衍射角度(2θ)为 $8\sim 50^\circ$, 测试速率 $4^\circ/\text{min}$ 。采用热分析仪(Setaram SETSYS Evolution 16 型, 德国 NETZSCH 公司)对 Ag 负载 PI 复合膜的热性能进行测试, 样品质量 $2\sim 5\text{mg}$, 温度范围 $25\sim 800^\circ\text{C}$, 升温速率 $20^\circ\text{C}/\text{min}$, 高纯氮气保护。采用万能拉力测试机(INSTRON.1185 型, 深圳市新三思材料检测有限公司)对 Ag 负载 PI 复合膜的拉伸强度、断裂伸长率、模量和最大力进行测试, 将膜用裁刀裁剪成总长约 40mm, 宽 20mm, 厚 0.3mm 的长方形长条, 用游标卡尺测量准确的长和宽, 拉伸速度 $10\text{mm}/\text{min}$, 湿度 60 H%, 温度 23°C 。

1.4 Ag 负载 PI 复合膜的导电性能测定

将纯 PI 膜, 0.5mol 硝酸银改性的 PI 膜, 0.2mol 硝酸银改性的 PI 膜和 0.05mol 硝酸银改性的 PI 膜(厚均为 0.3mm), 剪成 $1\text{cm}\times 1\text{cm}$ 、 $1\text{cm}\times 2\text{cm}$ 、 $2\text{cm}\times 2\text{cm}$ 的大小, 采用数字万用表(VC9801A 型, 深圳市胜利高电子仪器有限公司)测量每块膜两端的电阻, 包括宽, 长, 对角线三处的电阻, 求平均值并记录在表格。

2 结果与讨论

2.1 SEM 分析

纯 PI 膜和 Ag 负载 PI 复合膜的 SEM 图见图 2。从图 2(a)可以看出, 纯 PI 膜表面非常平整, 颜色较暗。从图 2(b)可以看出, 采用硝酸银改性后, PI 膜正反两面的表面均有一层光亮的 Ag 层, 具有一定的反光性, 说明 Ag 附着在膜的表面, 而且出现

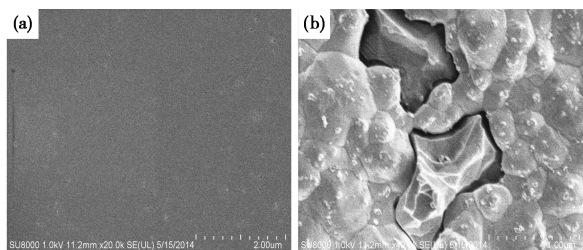


图 2 纯 PI 膜和 Ag 负载 PI 复合膜的 SEM 图
[(a) 纯 PI 膜; (b) Ag 负载 PI 复合膜]

了许多大小、形状不同的瓦片状结构, 说明许多尺寸很小的球形 Ag 粒子堆积形成的, Ag 层不是单分子整齐排列层, 局部会发生 Ag 粒子的聚集, Ag 颗粒大小约 20nm, 且镶嵌在 PI 高分子基体表面, 这是银离子经还原为 Ag 附着在膜的表面。

2.2 XRD 分析

纯 PI 膜和 Ag 负载 PI 复合膜的 XRD 谱图见图 3。从图可以看出, 采用硝酸银改性后的 PI 复合膜在 34.26° 处和 44.22° 处出现了衍射峰, 在 37.86° 处出现了较强的衍射峰, 而金属 Ag 的标准衍射峰在 34.26° 、 37.86° 和 44.22° 处, Ag 负载 PI 复合膜出现了与 Ag 标准图谱一样的衍射峰, 表面 Ag 被还原出来, Ag 颗粒发生了相互堆集, 形成了越聚越大的 Ag 颗粒和越来越完善的晶体。

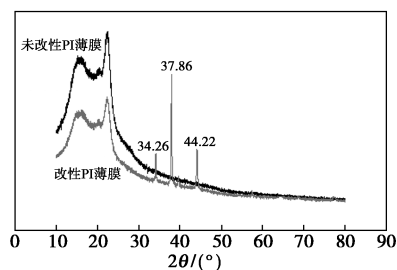


图 3 纯 PI 膜和 Ag 负载 PI 复合膜的 XRD 谱图

2.3 热性能分析

纯 PI 膜和硝酸银不同浓度改性的 Ag 负载 PI 复合膜的分解温度曲线见图 4。纯 PI 膜和硝酸银不同浓度改性的 Ag 负载 PI 复合膜的分解温度和含银量见表 1。从图 4 和表 1 可知, 纯 PI 膜的分解温度为 609.45°C ; 硝酸银浓度从 0.05mol/L (含银量为 17.14%) 增长至 0.50mol/L (含银量为 41.49%) 改性后 Ag 负载 PI 复合膜的分解温度从 522.10°C 降至 505.79°C , 说明硝酸银浓度越高, Ag 改性后的 Ag 负载 PI 复合膜的热分解温度下降越大, 这是因为膜中 Ag 作为单独的一相存在, 在一定程度上破坏了基体 PI 的连续性, 使 PI 交联固化程度有所降低, 从而使分解温度降低^[8], 表面 Ag 的浓

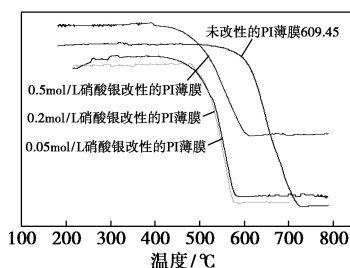


图 4 纯 PI 膜和硝酸银不同浓度改性的 Ag 负载 PI 复合膜的分解温度曲线图

表 1 纯 PI 膜和硝酸银不同浓度改性的 Ag 负载 PI 复合膜的分解温度和含银量

硝酸银浓度/ (mol·L ⁻¹)	分解温度/ ℃	初始质量/ mg	剩余质量/ mg	含银量/ %
0	609.45	2.08	0	0
0.50	505.79	2.41	1.00	41.49
0.20	517.38	2.60	0.83	32.92
0.05	522.10	2.10	0.36	17.14

度越大,这种效应就越明显,复合膜的分解温度降低就越大。

2.4 力学性能分析

纯 PI 膜和 Ag 负载 PI 膜的断裂伸长率、拉伸模量、拉伸强度和最大力见表 2。从表 2 可知,与纯 PI 膜相比,在硝酸银添加量为 0.05mol/L 条件下,Ag 负载后的 Ag 负载 PI 复合膜的断裂伸长率由 18.84% 下降至 14.89%,拉伸强度由 120.2MPa 下降至 78.26MPa,最大力由 22.74N 下降至 13.33N,但膜的拉伸模量由 1228.15MPa 上升至 1330.83MPa。这是由于高温处理后,银离子被还原并在膜表面聚集,使得复合膜的模量有很明显的提高,经高温处理后,膜的断裂伸长率和拉伸长度明显降低,说明高温处理破坏了膜的内部结构,这表明 PI 膜在硝酸银溶液中的离子交换、水解断链和 Ag 的掺杂及其热催化氧化降解作用,并没有对复合膜的基体结构产生很严重的破坏作用,PI 母体膜的优良力学性能得以保持^[9]。

表 2 纯 PI 膜和 Ag 负载 PI 膜的断裂伸长率、拉伸模量、拉伸强度和最大力

材料名称	试样 宽度/ mm	试样 厚度/ mm	试样 标距/ mm	断裂 伸长 率/%	拉伸 模量/ MPa	拉伸 强度/ MPa	最大 力/N
纯 PI 膜	18.92	0.01	49.18	18.84	1228.15	120.2	22.74
Ag 负载 PI 膜	19.91	0.01	35.81	14.89	1330.83	78.26	13.33

2.5 导电性能分析

纯 PI 膜和硝酸银不同浓度改性的 PI 复合膜的特定面积两端的电阻见表 3。从表 3 可知,没有添加硝酸银的纯 PI 膜电阻无限大,说明纯 PI 膜不导电;Ag 负载后的 Ag 负载 PI 复合膜的电阻明显降低,约 1Ω,说明 Ag 已完全覆盖在膜表面,形成了紧密的 Ag 层,含 Ag 量越高,电阻越低,说明导电性能越好,采用添加 0.2mol/L 硝酸银改性的 Ag 负载 PI 复合膜的导电性能要高于添加 0.05mol/L 硝酸银改性的 Ag 负载 PI 复合膜,但添加 0.5mol/L 硝酸银改性的 Ag 负载 PI 复合膜与添加 0.2mol/L 硝

酸银改性的 Ag 负载 PI 复合膜的电阻相差不大,说明导电性能相差不大,改性后的膜电阻存在饱和值,约 1Ω。

表 3 纯 PI 膜和硝酸银不同浓度改性的 PI 复合膜的

特定面积两端的电阻

硝酸银浓度/ (mol·L ⁻¹)	电阻/Ω		
	面积 (1cm×1cm)	面积 (1cm×2cm)	面积 (2cm×2cm)
0	∞	∞	∞
0.05	1.1	1.1	1.2
0.20	1.1	1.2	1.2
0.50	1.2	1.5	1.4

3 结论

(1)采用离子交换法成功制备了 Ag 负载 PI 复合膜。Ag 颗粒镶嵌在 PI 膜的表面,直径约 20nm,膜表面是单质 Ag。

(2)采用不同浓度的硝酸银改性后的 Ag 负载 PI 复合膜与纯 PI 膜对比,在硝酸银用量为 0.05mol/L 提高至 0.50mol/L 条件下,Ag 负载 PI 复合膜的热分解温度由 522.10℃ 降至 505.79℃,拉伸强度由 120.2MPa 下降至 78.26MPa,Ag 负载 PI 复合膜的热分解温度和力学性能下降。

(3)不同浓度硝酸银改性后的 Ag 负载 PI 复合膜与纯 PI 膜对比,电阻明显降低,从无限大降低至约 1Ω,导电性能显著提高。

参考文献

- [1] 齐胜利,吴战鹏,武德珍,等.具有高表面反射性和导电性的聚酰亚胺-银复合薄膜的制备[J].高分子通报,2013(4):133-145.
- [2] 孙光.常温湿法制备聚酰亚胺/银复合薄膜的微结构与性能研究[D].北京:北京化工大学,2010.
- [3] 刘莹.离子交换和化学还原技术制备聚酰亚胺金属复合薄膜[D].北京:北京化工大学,2010.
- [4] 张清华,陈大俊,丁孟贤.聚酰亚胺纤维[J].高分子通报,2001,(5):66-72.
- [5] 余韵.海泡石的流变行为及其聚酰亚胺纳米复合薄膜的结构与性能研究[D].北京:北京化工大学,2009.
- [6] 杨帅奇.双面高反射高导电聚酰亚胺银复合薄膜的室温制备技术研究[D].北京:北京化工大学,2009.
- [7] Southward R E, Thompson D W. Reflective and conductive silvered polyimide membranes for space applications prepared via a novel single-stage self-metallization technique[J]. Materials & Design, 2001, 22(7): 565-576.
- [8] Akamatsu K, Ikeda S, Nawafune H. Site-selective direct silver metallization on surface-modified polyimide layers[J]. Langmuir, 2003, 19(24): 10366-10371.
- [9] 牟书香.聚酰亚胺表面功能化复合材料的制备及结构与性能研究[D].北京:北京化工大学,2010.

收稿日期:2018-04-10

修稿日期:2019-07-27