

稀土氧化物及其在聚酰亚胺薄膜改性中的研究进展

王俊婷 王秋雯 张人龙 郭晨雨 武 晓 尹鲁蒙 刘金刚*

(中国地质大学(北京)材料科学与工程学院,北京 100083)

摘 要 综述了近年来国内外在稀土氧化物(REO)改性聚酰亚胺(PI)薄膜领域中的研究与应用进展。从 REO 的功能特性与发展现状、REO/PI 复合薄膜的研究与应用进展等方面进行了阐述。重点论述了 REO 在改性 PI 薄膜力学性能、热性能以及光学性能方面的进展情况。最后,对 REO/PI 复合薄膜的未来发展趋势进行了展望。

关键词 聚酰亚胺,稀土氧化物,复合薄膜,热性能,光学性能

Progress on the research of REO and its application in modification for PI film

Wang Junting Wang Qiuwen Zhang Renlong Guo Chenyu Wu Xiao
Yin Lumeng Liu Jingang

(School of Materials Science and Technology, China University of Geosciences, Beijing 100083)

Abstract The recent progress on the research of rare earth oxide (REO) modified polyimide (PI) composite films was reviewed. The functional features and developing status of REO, and the basic and progress of research and application of PI/REO composite films were presented. The application of REO for mechanical, thermal and optical properties modification of the PI films were emphatically introduced. At last, the future developing trends for the PI/REO composite films were prospected.

Key words polyimide, rare earth oxide, composite film, thermal property, optical property

稀土元素由于具有高电价、半径大、极化力强、化学性质活泼等特性,在现代工业中得到了广泛的重视^[1]。基于稀土元素的稀土氧化物(REO)具有热稳定性高、疏水性好、折射率高、热膨胀系数低等特性,因此近年来在聚合物材料改性中的应用得到了快速的发展^[2-4]。聚酰亚胺(PI)薄膜是一类具有优异的耐高低温稳定性和耐环境稳定性,优良的力学性能以及良好的介电性能的有机高分子薄膜材料^[5]。自从 20 世纪 60 年代首次在美国实现商业化以来,经过半个多世纪的发展,PI 薄膜已经在航空、航天、电工、电子等传统领域以及新能源、先进显示器件等新兴领域中得到了广泛应用与密切关注,逐渐成为现代工业不可或缺的基础性材料之一^[6-8]。PI 薄膜之所以能够得到学术界与工业界的广泛重视,一方面与其优良的基础性能有关外,还与其灵活多变的分子结构可设计性以及与其各种填料间良好的复合特性密切相关。例如,PI 薄膜既可以具有棕黑

色到深黄色的外观,又可以通过分子结构设计,使其具有无色透明的特性,从而满足光电领域的应用需求^[9];PI 薄膜即可设计成可长期工作于 350℃ 高温环境中,而不发生软化,同时又可以设计成具有良好的热塑性特征,可在相对较低温度下熔融,与铜箔等基材形成复合结构,从而满足柔性印制线路板的应用需求^[10];此外,PI 薄膜既可以设计成表面具有超疏水特性,同时也可以设计成具有超亲水特征等^[11]。虽然上述本征结构改性可赋予 PI 薄膜灵活多变的功能特性,但往往伴随着其固有优良特性,例如耐热稳定性、力学性能等的劣化,同时具有较高的成本。

近年来,各种填料改性 PI 薄膜的基础与应用研究得到了快速的发展。由于这种复合工艺具有成本低、实施简单、操作灵活、改性效果显著等特点,因此得到了广泛的研究。例如,与高折射率无机纳米粒子复合,PI 薄膜的折射率可提升至 1.9~2.0 之间,

基金项目:山东省重点研发计划项目(2019JZZY020235);中国地质大学(北京)基本科研业务费(2652017345)

作者简介:王俊婷(1995-),女,本科生,主要从事高性能聚酰亚胺薄膜研究工作。

联系人:刘金刚(1973-),男,博士,教授,主要从事电子与显示领域用聚酰亚胺材料的基础与应用研究。

进而满足微透镜等光电器件应用需求^[12];与陶瓷纳米粒子进行复合,PI薄膜的介电常数可从3.0左右提高到数百,进而可以满足高性能电容器的应用需求^[13];与碳纳米管、石墨烯等导电填料复合,PI薄膜的体积电阻率可从 $10^{17} \Omega \cdot \text{cm}$ 降低至 $10^2 \Omega \cdot \text{cm}$ 左右,从而满足空间领域的应用需求等^[14]。可以说,各种具备不同功能特性的填料赋予了PI薄膜各种独特的功能,因此极大地拓展了PI薄膜的应用领域。

在各种PI薄膜改性填料中,REO近年来受到了广泛关注。REO一般指的是元素周期表中原子序数为57到71的15种镧系元素的氧化物,以及与镧系元素化学性质相似的ⅢB主族的钪(Sc)和钇(Y)等元素的氧化物。REO可赋予PI薄膜众多独特的功能,因此近年来在高技术领域得到了广泛的关注。

1 REO的特性

REO作为稀土材料家族中最为重要的一员,由于其具有特殊的物理化学性质,因此无论是其材料本身还是作为聚合物的改性材料均得到了广泛的重视和快速的发展。REO材料的性能特征主要表现在如下几个方面。

1.1 高疏水性

Azimi等^[15]报道了REO陶瓷材料,包括氧化铈(CeO_2)、氧化镨(Pr_6O_{11})、氧化钕(Nd_2O_3)、氧化钐(Sm_2O_3)、氧化铕(Eu_2O_3)、氧化钆(Gd_2O_3)、氧化铽(Tb_4O_7)、氧化镝(Dy_2O_3)、氧化铊(Ho_2O_3)、氧化铒(Er_2O_3)、氧化镱(Tm_2O_3)、氧化镱(Yb_2O_3)以及氧化镧(Lu_2O_3)的疏水特性。所有REO均表现出了典型的疏水性,其水接触角在 $110 \sim 115^\circ$ 之间,且表面自由能几乎可以忽略不计。他们将REO的这种疏水特性归因于REO独特的电子结构。对于常见的陶瓷材料,如 Al_2O_3 等而言,其表面通常是具有亲水性的。这主要是由于配位不饱和现象造成其表面存在大量的极性点。Al原子本身是缺电子的,其6个电子位于3个 sp^2 杂化轨道上。为了实现8个电子的饱和状态,这些原子会与界面水分子之间形成氢键,生成亲水性结构。而对于稀土元素而言,其未填充的4f轨道完全被外轨道($5\text{s}^2\text{p}^6$)的饱和8个电子所屏蔽,这种电子云屏蔽结构阻碍了REO与表面水分子的氢键作用,REO表面与水分子的极性相互作用被减弱。由于界面的水分子无法维持其氢键网络,因此会沿着这种疏水性结构发生取向,一个氢键矢量点对着表面,而3个氢键矢量

点偏离表面,从而赋予了REO良好的疏水特性。水珠在掉落到REO表面时,几乎被完全反弹回来。即使经过严苛环境处理后,REO的这种疏水特性仍可得以保持。这种疏水性特征使得REO在构筑疏水表面应用中具有广泛的应用前景。

1.2 良好的电性能

稀土元素由于其独特的电子结构,因此赋予了REO众多独特的电性能^[16]。REO的电导率通常会随着温度的升高而升高。在相同温度下,随着原子序数的增加,REO的电导率呈现出下降的趋势。一般来说,REO的电导率均较低,尤其是对于重稀土氧化物更是如此。Pr氧化物的电导率较高,属于半导体,而Ce、Nd、Eu、Gd等氧化物均属于绝缘体,具有高击穿强度、低漏电流和优良的热力学稳定性。此外,随着REO中稀土元素原子序数的增加,REO的介电常数呈现出下降的趋势。但总体而言,REO仍属于一类具有高介电常数(high- k)特征的材料。因此在电容器等储能器件中具有有良好的应用前景^[17]。

1.3 良好的热性能

REO作为一类典型的金属氧化物,本身具有优良的耐热稳定性以及耐高温尺寸稳定性,其热分解温度一般超过上千度,而热膨胀系数(CTE)相对较低^[18]。因此REO在提高聚合物材料耐热稳定性以及高温尺寸稳定性方面具有良好的应用前景。热导率与热扩散率方面,Predeep及其合作者^[19]采用瞬态平面热源技术(TPS)在室温下测试了3种典型REO粉末材料,包括 Gd_2O_3 、 Sm_2O_3 以及 Y_2O_3 的热导率与热扩散率。3种REO粉末材料的热导率与其粒径大小以及孔隙率密切相关。随着孔隙率的增加,REO晶粒间的气孔数增加,热量通过晶粒间的传导会由于空气的存在而减弱,从而会降低其热导率。一般REO粉末的热导率与热扩散率远远低于其单晶的热导率。据报道, Y_2O_3 单晶的热导率高达 $13.3 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ ^[20]。因此,在实际应用过程中,REO粉末相对于其他高热导率材料,如AlN、BN等在改善低热导率聚合物传热性能方面的应用受到较大限制。

1.4 高折射率(high- n)

折射率(n)是固体材料最为重要的光学性能参数之一,在很多情况下直接影响着材料的光学性质及其应用场合。按照Lorentz-Lorenz方程,固体材料的折射率一般与其分子结构中组成成分的摩尔折射率(R_M)和摩尔体积(R_V)密切相关。一般而言, R_M 越高、 R_V 越低,材料的 n 值越高。对于稀土元

素而言,当其原子序数增加时,不是在 5d、6p 等外层轨道增加电子数,而是在其内层 4f 电子层逐渐增加电子数,因此原子核对电子的吸引力逐渐增加,导致电子层的屏蔽作用逐渐减弱。随着稀土元素原子序数的增加,离子半径逐渐缩小(“镧系收缩现象^[21]”),摩尔体积逐渐减小,其折射率逐渐增加。REO 晶体普遍具有 high- n 特征。而且随着原子序数的增加,REO 的 n 值呈现出先增加、后降低的趋势。 Gd_2O_3 的折射率达到最高($n=1.983^{[22]}$)。

综上所述,REO 材料在表面特性、折射率、介电常数、CTE 以及阻燃等方面的独特性能使其在聚合物,包括 PI 改性领域得到了广泛的重视^[23]。

2 稀土氧化物/PI 复合薄膜研究与应用进展

REO 通常具有较大的密度,因此在与聚合物进行复合时,REO 在聚合物中的沉降问题显得尤为突出。此外,对于纳米级 REO 粉末来说,其团聚结块问题较为突出。REO 纳米粉体在改性聚合物方面的优势在于由于稀土元素较强的配位能力,一般会与聚合物分子结构中的 N、O 等元素形成配合,从而有利于保持 REO 在复合体系中的稳定性和相对良好的分散性。PI 分子结构中的酰亚胺环单元含有两个 O 原子和一个 N 原子,而 PI 前驱体,聚酰胺酸(PAA)分子结构中的酰胺酸单元除了含有 N 元素外,还含有更高比例的 O 元素。因此,从分子结构特征预测,PI 或 PAA 与 REO 之间一般会具有良好的相容性。利用 PI 分子结构中的 N、O 原子之间可与 REO 形成良好配位的特性,近年来 REO 在改性 PI 薄膜方面取得了快速的发展。

热性能、力学性能、光学性能改善方面,Bian 等^[24]通过溶液共混法制备了一系列 Eu_2O_3 复合 PI 薄膜。PI 基体选择了基于 3,3',4,4'-二苯酮四酸二酐(BTDA)与 4,4'-二氨基二苯醚(ODA)的聚酰胺酸(PAA)。 Eu_2O_3 与 PAA 的质量比分别为 0、0.5%、1.0%、2.0%、3.0%、5.0%与 10.0%。热亚胺化后发现,当 Eu_2O_3 /PAA 低于 3.0%时,复合溶液呈现出透明的状态,而当超过 3.0%时,复合溶液变得不再透明。热性能测试结果显示, Eu_2O_3 的加入可提高 PI 薄膜的玻璃化转变温度(T_g), Eu_2O_3 /PAA=10%时,薄膜 T_g 增加了 17℃,还可增加其高温尺寸稳定性, Eu_2O_3 /PAA=5%时,薄膜 CTE 降低了 17.4%;力学性能测试显示, Eu_2O_3 的加入可显著地提高 PI 薄膜的拉伸强度, Eu_2O_3 /PAA=1.0%时,薄膜拉伸强度提高了 23%;而光学性能测

试表明, Eu_2O_3 的加入可以提高 PI 薄膜的折射率, Eu_2O_3 /PAA=5%时,薄膜在 633nm 处的折射率由初始的 1.679 提高到 1.828。

抗摩擦、磨损性能改善方面,Pan 等^[25]通过物理超声分散法制备了 La_2O_3 /PAA 复合溶液,并通过高温亚胺化工艺制备了 La_2O_3 /PAA 复合薄膜。他们系统地研究了 La_2O_3 微粒子对 PI 薄膜表面与摩擦性能的影响。研究结果显示,加入 La_2O_3 微粒子后,复合薄膜的表面粗糙度增加,表面自由能降低,表面疏水性提高。复合薄膜的摩擦力与摩擦系数降低了 70%,磨损率降低了 30%。由此可见, La_2O_3 微粒子的加入显著地提高了 PI 薄膜的抗摩擦、磨损性能,使其在摩擦材料领域中具有良好的应用前景。Zhang 等^[26]采用 $LaCl_3$ 乙醇溶液处理碳纤维表面,然后与 PI 粉末进行混合,制备了 PI/碳纤维复合材料。研究结果显示,稀土处理的碳纤维表面粗糙度提高,增加了许多活性点,因此可与 PI 基体树脂间形成良好的复合,显著地提升了复合材料的弯曲性能,同时复合材料的摩擦系数与磨损率也大大降低。Li 等^[27]同样采用 $LaCl_3$ 乙醇溶液处理了碳纤维表面,然后与热塑性 PI 进行复合。为了保证 $LaCl_3$ 对碳纤维表面的处理效果,在 $LaCl_3$ 乙醇溶液中还加入了乙二胺四乙酸(EDTA)、氯化铵以及硝酸等物质。测试结果显示,稀土处理可以显著地改善碳纤维与 PI 基体间的界面粘接力,因此可提高 PI/碳纤维复合材料的拉伸与弯曲强度。而且,强的界面粘接力使得碳纤维不易从 PI 基体中解离出来,因此显著地提高了 PI 复合材料的耐摩擦磨损性能。

降低 PI 薄膜 CTE 方面,Thompson 等^[28]针对传统 PI 薄膜,尤其是无色透明 PI 薄膜,如基于 4,4'-(六氟异丙基)双邻苯二甲酸二酐(6FDA)与含氟二胺 2,2-双[(4-氨基苯氧基)苯基]六氟丙烷(BDAF)的 6FDA/BDAF 体系以及基于 6FDA 以及间位取代二胺,1,3-双(3-氨基苯氧基)苯(133APB)的 6FDA/133APB 体系 CTE 高的缺陷,采用溶胶-凝胶法,将 R_2O_3 (R =镧系金属,包括 La、Sm、Eu、Gd、Ho、Er、Tm)纳米粒子原位引入到上述 PI 薄膜中,显著地降低了其 CTE 值。测试结果显示,上述 REO 的引入最高可使 6FDA/BDAF 以及 6FDA/133APB 薄膜体系的 CTE 值降低 40%左右,同时复合薄膜的模量显著增加。CTE 降低程度远高于传统 SiO_2 或剥离的蒙脱土改性 PI 薄膜。

提高气体阻隔性能方面,Espuche 等^[29]利用水

合乙酰丙酮镧(Ⅲ)络合物在高温下可分解得到纳米 La_2O_3 的特性,将 La_2O_3 纳米粒子均匀分散到 6FDA/133APB 薄膜体系中。性能测试结果显示,随着复合薄膜中 La_2O_3 纳米粒子含量的增加,其 H_2 渗透系数(P_{H_2})与 CO_2 渗透系数(P_{CO_2})以及 CO_2 扩散系数(D_{CO_2})均逐渐减小,这表明 REO 在其中起到了阻碍气体扩散的作用,这对于扩展 PI 薄膜的应用领域具有重要的推动作用。

3 结语

REO 改性弥补了 PI 薄膜固有的众多性能缺陷,并且赋予了其许多独特的功能。随着对 REO 材料认识的不断加深及其新功能与特性的不断被发掘,其在 PI 薄膜改性方面的研究会更加深入。尤其是随着航空、航天、能源、环境等众多高技术领域的快速发展,REO/PI 复合薄膜在空间飞行器绝缘、超级电容器、太阳能电池等器件中的应用会得到更为广泛的重视。可以预见,REO 与 PI 这两类高技术材料的有机结合势必会衍生出综合性能更为优异的新型薄膜材料。未来如何解决好 REO 与 PI 薄膜体系的高效复合是该领域亟需解决的关键技术问题。

参考文献

- [1] 崔小明.稀土催化剂在橡胶领域的应用研究新进展[J].精细与专用化学品,2018,26(2):37-40.
- [2] 管海凤,廖列文.稀土纳米氧化物的研究进展[J].贵州化工,2004,29(1):30-32.
- [3] Charalampides G, Vatalis K I, Apostoplos B, et al. Rare earth elements: industrial applications and economic dependency of Europe[J]. Procedia Economics and Finance, 2015, 24: 126-135.
- [4] Fanciulli M, Scarel G. Rare earth oxide thin films: growth, characterization, and applications[M]. Berlin: Springer-Verlag, 2007, 1-13.
- [5] 刘金刚,倪洪江,房光强,等.特种聚酰亚胺薄膜制备技术新进展[J].绝缘材料,2015,48(1):1-9.
- [6] 刘金刚,倪洪江,高鸿,等.超薄聚酰亚胺薄膜研究与应用进展[J].航天器环境工程,2014,31(5):470-475.
- [7] 刘金刚,倪洪江,郭远征,等.柔性显示器件用聚酰亚胺基板的研究与应用进展[J].精细与专用化学品,2014,22(9):1-6.
- [8] 刘金刚,张秀敏,田付强,等.耐高温聚合物电介质材料的研究与应用进展[J].电工技术学报,2017,32(16):14-24.
- [9] 刘金刚,倪洪江,周伟峰,等.无色透明耐高温聚合物光学薄膜研究与应用[J].新材料产业,2014,11:57-65.
- [10] 刘金刚,倪洪江,王超,等.柔性印制线路板用高性能聚酰亚胺薄膜研究与应用进展[C].东莞:第十五届中国覆铜板技术-市场研讨会暨覆铜板产业协同创新国际论坛论文集,2014.
- [11] 龚光明,吴俊涛,刘金刚,等.具有超高粘附力的超疏水耐高温界面材料的电纺制备与性能[C].上海:2013年全国高分子学
- 术论文报告会,2013.
- [12] Liu J G, Ueda M. High refractive index polymers: fundamental research and practical applications[J]. Journal of Materials Chemistry, 2009, 19: 8907-8919.
- [13] Liu L P, Zhang Y H, Lv F Z, et al. Polyimide composites composed of covalently bonded BaTiO_3 @ GO hybrids with high dielectric constant and low dielectric loss[J]. RSC Advances, 2016, 6: 86817-86823.
- [14] Jiang Q, Wang X, Zhu Y T, et al. Mechanical, electrical and thermal properties of aligned carbon nanotube/polyimide composites[J]. Composites: Part B, 2014, 56: 408-412.
- [15] Azimi G, Dhiman R, Kwon H M, et al. Hydrophobicity of rare-earth oxide ceramics[J]. Nat Mat, 2013, 12: 315-320.
- [16] Imanaka N. Binary rare earth oxides[M]. in: Adachi G, Imanaka N, Kang Z C (eds). Dordrecht: Springer, 2004, 111-133.
- [17] Zhao L. Design of higher-k and more stable rare earth oxides as gate dielectrics for advanced CMOS devices[J]. Materials, 2012, 5: 1413-1438.
- [18] Fernandes S M D C, Ramanathan L V. Rare earth oxide coatings to decrease high temperature degradation of chromia forming alloys[J]. Materials Research, 2004, 7(1): 135-139.
- [19] Predeep P, Saxena N S. Effective thermal conductivity and thermal diffusivity of some rare earth oxides[J]. Physica Scripta, 1997, 55: 634-636.
- [20] Touloukian Y S. Thermophysical properties of matter[M]. New York: IFI/Plenum, 1970, 242.
- [21] 李红山,张艺,许家瑞.稀土氧化物对 LLDPE 热氧稳定性的影响[J].塑料,2008,37(1):23-25.
- [22] 干福熹,姜中宏,蔡英时.无机玻璃中稀土氧化物的光学及光谱性质 I. 折射率、平均色散及折射率[J].科学通报,1963,8(9):50-52.
- [23] 牛红梅.稀土氧化物在聚烯烃电缆中的协同阻燃作用[J].塑料,2011,40(3):23-25.
- [24] Bian L J, Qian X F, Yin J, et al. Preparation and properties of rare earth oxide/polyimide hybrids[J]. Polym Testing, 2002, 21: 841-845.
- [25] Pan Z H, Wang T C, Chen L, et al. Effects of rare earth oxide additive on surface and tribological properties of polyimide composites[J]. Applied Surface Science, 2017, 416: 536-546.
- [26] Zhang X R, Zhao P, Pei X Q, et al. Flexural strength and tribological properties of rare earth treated short carbon fiber/polyimide composites[J]. EXPRESS Polymer Letters, 2007, 1(10): 667-672.
- [27] Li J, Cheng X H. Effect of rare earth solution on mechanical and tribological properties of carbon fiber reinforced thermoplastic polyimide composite[J]. Tribology Letters, 2007, 25(3): 207-214.
- [28] Thompson D S, Thompson D W, Southward R E. Functional condensation polymers[M]. in: Carraher C E, Swift G G (eds), New York: Kluwer, 2002, 3-15.
- [29] Espuche E, David L, Rochas C, et al. In situ generation of nanoparticulate lanthanum(Ⅲ) oxide-polyimide films: characterization of nanoparticle formation and resulting polymer properties[J]. Polymer, 2005, 46: 6657-6665.

收稿日期:2018-12-17