

文章编号: 1000-5862(2017)03-0221-04

电纺碳纳米纤维短纤增强的高介电常数 聚酰亚胺复合材料

王小燕, 许文慧, 侯豪情*

(江西师范大学化学化工学院 江西 南昌 330022)

摘要: 通过碳化电纺纳米纤维研磨和超声破碎制备碳纳米纤维短纤(SCNFs),并用作填料制备碳纳米纤维短纤/聚酰亚胺(SCNFs/PI)复合材料.研究了SCNFs/PI复合材料的介电性能和力学性能.结果表明:SCNFs既对这种复合材料的机械性能具有显著的改善,也是制备高介电常数复合材料的良好导电填料.与纯PI相比,含SCNFs质量分数为1%复合材料的抗拉伸强度提升了39.43%;同时,这个复合材料也显示了一个质量分数为4%的SCNFs低渗流阈值.此时的介电常数为60.79@100 Hz.这些电纺碳纳米纤维短纤增强的PI复合材料有望作为高性能介电材料在现代电子器件行业中得到良好应用.

关键词: 电纺纳米纤维; 碳化纳米纤维短纤; 高介电常数; 复合材料; 聚酰亚胺

中图分类号: O 643 文献标志码: A DOI: 10.16357/j.cnki.issn1000-5862.2017.03.01

0 引言

高介电常数材料在电子原件中起到重要的作用,可以应用于能量存储和转换器件(如电容器、驱动器和薄膜晶体管)^[1-2].为了满足现代微电子的高集成度,要求介质材料不仅具有高的介电性能,而且具有良好的柔韧性、高的机械强度和热稳定性^[3-4].目前研究较为广泛的是聚合物基复合材料,它们具有高的介电常数、良好的机械性能和优异的加工性能.一般来说,用于制备高介电聚合物基体复合材料的填料包括零维纳米颗粒(如BaTiO₃纳米颗粒)^[5]、1维纳米纤维/纳米管(如碳纳米纤维、碳纳米管)^[6-7]和2维纳米板/纳米片(例如石墨烯、氧化石墨烯)^[8-9].

电纺纳米纤维凭借其比表面积大和高孔隙率的特点已广泛应用于复合材料、过滤、储能、生物医学工程等领域^[10-15].通常,电纺碳纳米纤维材料已被证明具有优良的机械性能和良好的导电性^[16-18].近年来,纳米纤维短纤凭借其易于制备、在基质中分散良好和高比表面积的优点,在复合材料、油/水分离以及组织工程的应用上吸引了较多的关注^[19-23].

本文制备碳纳米纤维短纤(SCNFs)并用于导电填料以制造具有高介电性能的复合材料.聚酰亚胺(PI)由于其良好的机械性能、良好的热稳定性以及

耐化学性,被选择用作基质聚合物^[24].这种碳纳米纤维短纤增强的聚酰亚胺复合材料由于提高了材料的机械性能和介电常数,有望作为潜在的介电材料在现代电子器件行业中得到广泛应用.

1 材料以及制备方法

1.1 碳纳米纤维短纤和聚酰亚胺(SCNFs/PI)复合材料的制备

聚丙烯腈(PAN, Sigma-Aldrich, $M_w = 150\ 000$)粉末溶于N,N-二甲基甲酰胺(DMF, 上海化学试剂公司)中,形成质量分数为10%的溶液,然后进行静电纺丝.该工艺所施加的电压、收集距离和流速分别为20 kV、25 cm和1.0 mL·h⁻¹.静电纺聚丙烯腈纳米纤维通过铝箔收集,得到的聚丙烯腈纳米纤维毡,首先在220℃下预氧化2 h,然后在1 000℃下碳化1 h,得到碳纳米纤维.碳纳米纤维短纤(SCNFs)是通过已制备的碳纳米纤维毡切割成小块,研磨1 h,在乙醇中超声处理10 min,过滤后在60℃下干燥4 h后得到.聚酰胺酸溶液(PAA, 10%)是通过3,3',4,4'-联苯四羧酸二酐(BPDA, 常州阳光制药有限公司)和4,4'-二氨基二苯醚(ODA, 常州阳光制药有限公司)在N,N-二甲基乙酰胺(DMAc, 上海化学试剂公司)中于0℃等摩尔反应24 h获得.通过机械搅拌(3 000 r·min⁻¹)将不同质量分数的SCNFs

收稿日期: 2017-02-21

基金项目: 国家自然科学基金(21174058, 21374044), 江西省科学技术厅重大专项和技术(20114ABF05100)和江西省研究生创新基金(YC2016-B033)资助项目.

通信作者: 侯豪情(1958-),男,江西南昌人,教授,博士,博士生导师,主要从事高分子材料研究. E-mail: hhq201911@126.com

(0%、0.5%、1.0%、2.0%、3.0%、4.0%和5.0%)分散在稀释过的5%的PAA溶液中,并将分散体浇铸成SCNFs/PAA复合膜.然后,将复合膜在真空烘箱中60℃下干燥12h,再进行酰亚胺化(120℃下1h;300℃下1h),形成SCNFs/PI复合材料.

1.2 表征

通过扫描电子显微镜(SEM, TESCAN vega3)观察电纺纳米纤维和SCNFs/PI的形态,其加速电压为20 kV.通过在液氮中破坏纤维膜来制备用于观察横截面形态的样品.在扫描之前,样品喷金处理120 s,避免电荷积累.使用TH2819-A精密LCR计(通辉电子有限公司)在100 Hz~100 kHz的频率范围内测量其介电性能.拉伸测试将样品切割成尺寸为40 mm×5 mm的矩形,然后在CMT-8102万能电子试验机(中国深圳)上进行测试,其拉伸速度为5 mm·min⁻¹.

2 结果与讨论

2.1 SCNFs/PI复合材料的制备及形态

图1(a)显示的是通过静电纺丝,随后进行预氧化和碳化制备的连续碳纳米纤维.可以观察到,纳米纤维被随机覆盖,并且直径约为300~400 nm.在研磨和超声处理之后,将连续纳米纤维研磨成纤维长度约为3~7 μm的纳米纤维短纤(图1(b)),长宽比例为7.5~23.3.首先,将SCNFs与PAA(聚酰亚胺的前聚体)混合,然后将旋转浇铸制备的SCNFs/PAA薄膜通过热亚胺化转化为SCNFs/PI复合材料.图1(c)显示的是SCNFs/PI的光学照片,纯PI膜的颜色是亮黄色,随着SCNFs含量的增加,膜的颜色逐渐变暗.图1(d)显示的是含SCNFs质量分数为4%的SCNFs/PI复合材料的横截面SEM图像,

可以发现,SCNFs良好地分散在PI基质中(见图1(d),白色箭头).

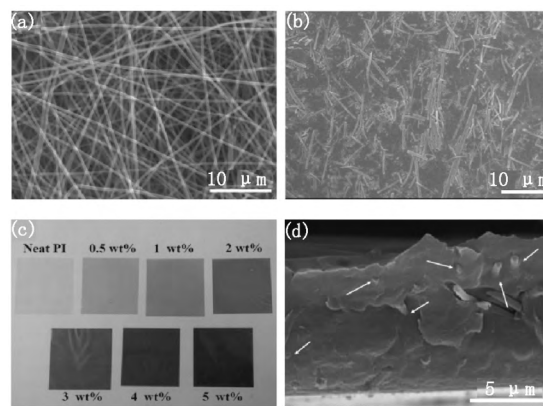


图1 连续(a)和短(b)电纺碳纳米纤维的SEM图像;含有不同量SCNF的SCNFs/PI复合材料的光学照片(c);含有4% SCNF的SCNFs/PI复合材料的横截面的SEM图像(d), (d)中的白色箭头表明SCNFs与母体树脂PI之间有良好的接触界面

2.2 介电性能

对于导电填料聚合物-基体复合材料,介电常数在渗流阈值附近急剧增加^[25-27].如图2(a)所示,当SCNFs的质量分数低于2%时,几乎没有观察到介电常数的变化.进一步增加SCNFs的含量,导致介电常数的显著增加,在SCNFs的含量达到4%时,介电常数达到最高值,在100 Hz、1 kHz、10 kHz和100 kHz的不同频率下,此质量分数时的介电常数分别为60.79、36.29、20.02和13.34.越过4% SCNFs含量后,SCNFs/PI复合材料的介电常数降低,这可能是由于复合材料中的填料含量高于阈值后有电流泄漏所致. SCNFs/PI复合材料的介电损耗随着SCNFs含量的增加而增加(见图2(b)),但是所有的介电损耗值都小于0.6,相对较小.

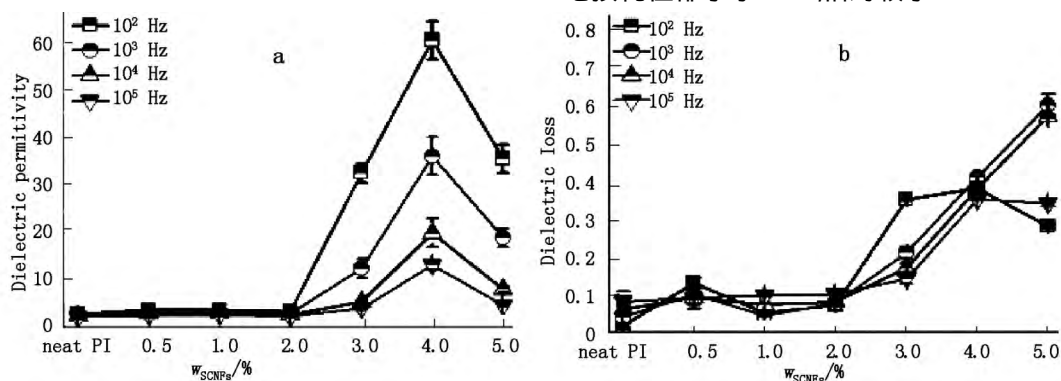


图2 不同频率下,SCNFs/PI复合材料的介电常数(a)和介电损耗(b)随SCNF含量的变化

2.3 力学性能

机械强度和韧性对于现代智能微电子是非常重要的.在本研究中,SCNFs/PI复合膜的机械强度随着SCNFs含量的增加而提高.图3(a)显示的是应

力-应变曲线,图3(b)显示了SCNFs/PI复合材料的拉伸强度和应变趋势.与纯PI膜相比,含1% SCNFs的SCNFs/PI复合膜的抗拉伸强度提高了30%,而进一步增加SCNFs的含量时,则导致抗拉伸强度有

轻微降低,但强度仍然高于纯的PI膜。SCNFs的添加显著地提高了SCNFs/PI复合材料的弹性模量(见图3(c)),含1% SCNFs的SCNFs/PI复合膜的弹性模量为3.64 GPa,是纯PI膜弹性模量(1.81 GPa)的2倍。与拉伸强度相应,当SCNF的含量高于1%后,弹性模量也随着含量的增加而逐渐下降。此外,SCNFs/PI复合膜具有良好的韧性,但随SCNFs含量

的增加,复合膜的韧性逐渐降低(见图3(d))。然而,即使添加到SCNFs质量分数为5%时,复合膜的韧性仍保持有 $5.3 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$,远远大于聚苯乙烯单纤维($0.4 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$)、电纺尼龙-6纳米纤维增强的聚甲基丙烯酸甲酯复合材料($0.7 \sim 1.2 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$)^[21]、PVA流延薄膜($2.5 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$)以及电纺PVA纳米纤维片($5 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$)^[28]。

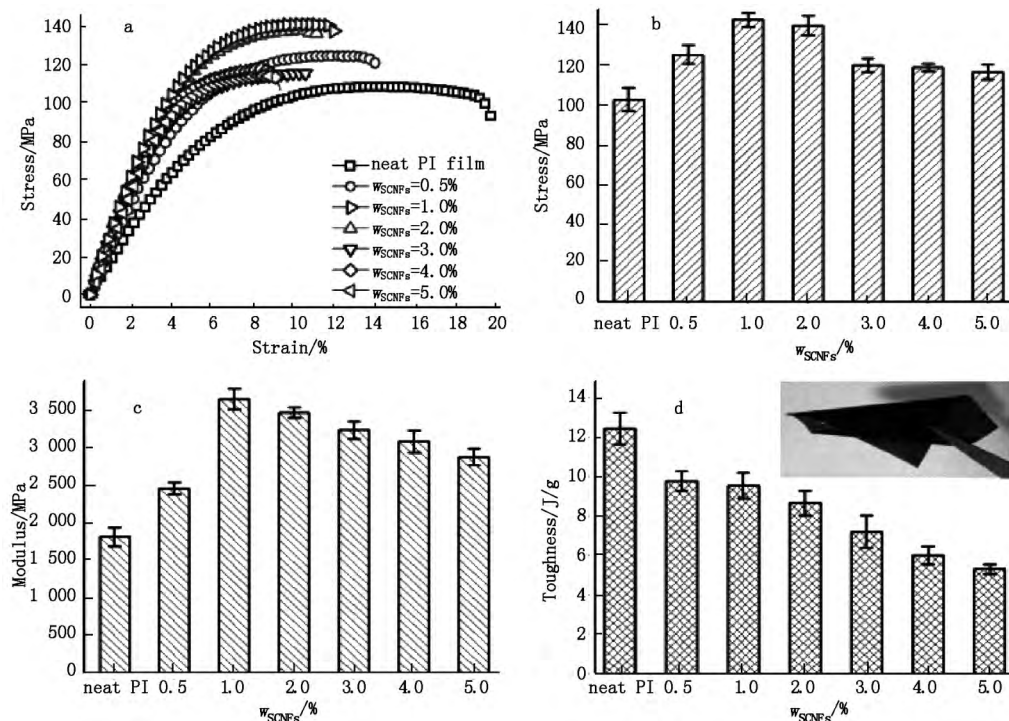


图3 含有不同量SCNFs的SCNFs/PI复合材料的应力-应变曲线(a)、拉伸强度(b)、弹性模量(c)和韧性(d)。(d)中的插图照片是含有5% SCNFs的SCNFs/PI复合材料的卷绕状态

3 结论

制备了电纺碳纳米纤维短纤(SCNFs),并将其用作导电填料制备了具有高介电性能的SCNFs/PI复合膜材料。SCNFs/PI复合膜材料显示了一个质量分数为4%的SCNFs的低渗流阈值,此时的介电常数为 $60.79@100 \text{ Hz}$ 。在添加SCNFs改善其介电性能的同时,并没有减弱SCNFs/PI复合材料的机械强度。这种具有高介电常数的SCNFs/PI复合膜材料有望在现代电子器件行业中得到广泛应用。

4 参考文献

- [1] Dang Zhimin, Yuan Jinkai, Zha Junwei, et al. Fundamentals, processes and applications of high-permittivity polymer-matrix composites [J]. Prog Mater Sci, 2012(57): 660-723.
- [2] Zhang Lin. Development of polymer-based 0-3 composites with high dielectric constant [J]. Journal of Advanced Dielectrics 2012, 1(1): 389-406.
- [3] Liao Xiaojian, Ding Yichun, Chen Linlin, et al. Polyacrylonitrile-derived polyconjugated ladder structures for high performance all-organic dielectric materials [J]. Chem Commun 2015, 51(50): 10127-10130.
- [4] Ding Yichun, Wu Qiong, Zhao Dan, et al. Flexible PI/BaTiO₃ dielectric nanocomposite fabricated by combining electrospinning and electrospraying [J]. Eur Polym J, 2013, 49(9): 2567-2571.
- [5] Xu Wenhui, Ding Yichun, Jiang Shaohua, et al. High permittivity nanocomposites fabricated from electrospun polyimide/BaTiO₃ hybrid nanofibers [J]. Polymer Composites 2016, 37(3): 794-801.
- [6] Jana S. Dielectric properties and conductivity of carbon nanofiber/semi-crystalline polymer composites [J]. Acta Mater 2008, 56(10): 2381-2388.
- [7] Xu Wenhui, Ding Yichun, Jiang Shaohua, et al. Mechanical flexible PI/MWCNTs nanocomposites with high dielectric permittivity by electrospinning [J]. Eur Polym J, 2014, 59: 129-135.
- [8] Zha Junwei, Zhu Tianxing, Wu Yunhui, et al. Tuning of thermal and dielectric properties for epoxy composites

- filled with electrospun alumina fibers and graphene nanoplatelets through hybridization [J]. *J Mater Chem C*, 2015, 3(27): 7195-7202.
- [9] Wang Zepu, Keith Nelson J, Henrik Hillborg, et al. Graphene oxide filled nanocomposite with novel electrical and dielectric properties [J]. *Adv Mater* 2012, 24(23): 3134-3137.
- [10] Li Dan, Xia Younan. Electrospinning of nanofibers: reinventing the wheel? [J]. *Adv Mater* 2004, 16(14): 1151-1170.
- [11] 李婷婷, 舒红英, 徐佩. 电纺纳米纤维的研究及应用 [J]. *江西化工* 2008(3): 48-50.
- [12] Huang Zhengming, Zhang Y Z, Kotaki M, et al. A review on polymer nanofibers by electrospinning and their applications in nanocomposites [J]. *Compos Sci Technol*, 2003, 63(15): 2223-2253.
- [13] Chen Yu, Han Donghua, Ouyang Wen, et al. Fabrication and evaluation of polyamide 6 composites with electrospun polyimide nanofibers as skeletal framework [J]. *Compos: Part B* 2012, 43(5): 2382-2388.
- [14] Thavasi V, Singh G, Ramakrishna S. Electrospun nanofibers in energy and environmental applications [J]. *Energy Environ Sci* 2008, 1(2): 205-221.
- [15] Agarwal S, Jiang Shaohua. Nanofibers and electrospinning [M]. Springer Berlin Heidelberg 2015: 1323-1337.
- [16] Duan Gaigai, Zhang Hean, Jiang Shaohua, et al. Modification of precursor polymer using co-polymerization: A good way to high performance electrospun carbon nanofiber bundles [J]. *Mater Lett* 2014, 122(5): 178-181.
- [17] Wang Yu, Serrano S, Santiago-Aviles J J. Conductivity measurement of electrospun PAN-based carbon nanofiber [J]. *Mater Sci Lett* 2002, 21(13): 1055-1057.
- [18] Michio Inagaki, Yang Ying, Kang Feiyu. Carbon nanofibers prepared via electrospinning [J]. *Adv Mater*, 2012, 24(19): 2547-2566.
- [19] Stojkovic A, Agarwal S. Short electrospun fibers by UV cutting method [J]. *Macromol Mater Eng*, 2008, 293(293): 895-899.
- [20] Jiang Shaohua, Duan Gaigai, Schöbel J, et al. Short electrospun polymeric nanofibers reinforced polyimide nanocomposites [J]. *Compos Sci Technol* 2013, 88(10): 57-61.
- [21] Jiang Shaohua, Greiner A, Agarwal S. Short nylon-6 nanofiber reinforced transparent and high modulus thermoplastic polymeric composites [J]. *Compos Sci Technol* 2013, 87(9): 164-169.
- [22] 吴巍, 段惠川, 张文杰, 等. 明胶/聚己内酯纳米纤维电纺膜在表皮组织工程中的应用 [J]. *组织工程与重建外科杂志* 2014, 10(2): 61-68.
- [23] Duan Gaigai, Jiang Shaohua, Jérôme V, et al. Ultralight, soft polymer sponges by self-assembly of short electrospun fibers in colloidal dispersions [J]. *Adv Funct Mater*, 2015, 25(19): 2850-2856.
- [24] Ding Mengxian. Isomeric polyimides [J]. *Prog Polym Sci*, 2007, 32(6): 623-668.
- [25] Ma Jing. Physical properties of composites near percolation [J]. *Annu Rev Mater Res* 2010, 40(1): 131-151.
- [26] Zhang Lin, Wang Wei, Wang Xiaogang, et al. Metal-polymer nanocomposites with high percolation threshold and high dielectric constant [J]. *Appl Phys Lett*, 2013, 103(23): 232903.
- [27] Zhang Lin, Bass P, Cheng Z Y. Revisiting the percolation phenomena in dielectric composites with conducting fillers [J]. *Appl Phys Lett* 2014, 105(4): 42905.
- [28] Blond D, Walshe W, Young K, et al. Strong tough electrospun polymer-nanotube composite membranes with extremely low density [J]. *Adv Funct Mater* 2010, 18(17): 2618-2624.

The High Dielectric Permittivity Composites of Polyimide and Short Electrospun Carbon Nanofibers

WANG Xiaoyan, XU Wenhui, HOU Haoqing*

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Jiangxi Normal University, Nanchang Jiangxi 330022, China)

Abstract: The high dielectric permittivity composites are prepared by using short carbon nanofibers (SCNFs) as fillers mixed in polyimide (PI) matrix. The SCNFs are obtained by electrospinning followed with grinding and ultrasonic breaking. The dielectric and mechanical performances of the SCNFs-filled polyimide (SCNFs/PI) composites are investigated. The measurement results show that the SCNFs significantly improve the mechanical performances and are good conductive fillers for preparing the high dielectric permittivity composites. Compared with neat polyimide the composites containing 1wt% SCNFs have a more than 39% improvement in tensile strength. The SCNFs/PI composites have a low percolation threshold of 4wt% for the dielectric permittivity (60.79@100 Hz). These SCNFs/PI composites can be good candidates for making high performance dielectric materials for modern electronic applications.

Key words: electrospun nanofibers; short carbon nanofibers; high dielectric permittivity; composites; polyimide

(责任编辑: 刘显亮)