

文章编号: 1000-5862(2012)01-0001-04

高强度聚酰亚胺/Ag 复合纳米纤维的制备与表征

简绍菊^{1,2}, 胡晓嫫², 邹燕², 陈水亮², 侯豪情^{2*}

(1. 武夷学院环境与建筑工程系, 福建 武夷山 354300; 2. 江西师范大学化学化工学院, 江西 南昌 330022)

摘要: 采用电纺及热亚胺化技术制备了聚酰亚胺/Ag 纳米纤维复合材料, 用 X-射线衍射(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)及透射电子显微镜(TEM)对纤维表面形貌及结构进行了表征, 并研究其电学性能及力学性能。结果显示, 随着 Ag 含量的增加, 复合纳米纤维膜的电导率逐渐提高。当 Ag 的质量分数为 35%时, 复合纳米纤维膜的电导率为 $2.8 \mu\text{S}/\text{cm}$, 同时其拉伸强度高达 240 MPa。

关键词: 聚酰亚胺; 银; 静电纺丝; 力学性能

中图分类号: TB 331

文献标志码: A

0 引言

聚酰亚胺分子中存在稳定的芳杂环结构而具有优异的力学性能和耐热性能, 已成为最具潜力的耐高温材料^[1-4]之一。聚酰亚胺/Ag 薄膜结合了聚酰亚胺的耐高温性能和 Ag 的高导电性等特点, 在航空航天、电子信息等方面具有广泛的用途。目前含纳米银的聚酰亚胺复合材料主要是通过涂膜后经热处理的方式来制备^[5-7], 但其力学性能较差, 使其应用受到限制。电纺技术是一种有效的制备纳米纤维的技术, 其制备的纤维直径范围较宽, 从几纳米到几微米^[8]。对于柔性链聚合物, 可采用直接电纺的方法制备纳米纤维; 然而, 在电纺过程中, 在电场力的牵伸下, 高分子链在纤维中取向程度不高, 难以获得高强度的纳米纤维。而对于刚性链聚合物, 由于其在普通的有机溶剂中的溶解不好, 难以通过电纺制备高强度的纳米纤维^[9-10]。近年来, 本课题组采用间接电纺的方法, 成功制备了高强度的聚酰亚胺纳米纤维, 最高强度高达 1 GPa^[11-12]。本研究以高强度的聚酰亚胺为基体, 采用电纺技术制备高强度的聚酰亚胺/Ag 复合纳米纤维膜, 并研究了其力学性能和电学性能。

1 实验部分

1.1 实验材料与仪器

3,3',4,4'-联苯四甲酸二酐(BPDA), 纯度 $\geq 99.0\%$,

真空升华; 联苯二胺 (BPA), 纯度 $\geq 99.0\%$, 真空升华; 醚二胺 (ODA), 纯度 $\geq 99.0\%$, 真空升华; 醋酸银, 国药集团化学试剂有限公司产品; *N,N*-二甲基乙酰胺(DMAc), 国药集团化学试剂有限公司产品; 吡啶, 天津福晨化学试剂厂产品。

电子万能试验机, 深圳市新三思材料检验公司产品; 高温炭化电炉, 上海实验电炉厂产品; X-ray 衍射仪(X-ray diffraction pattern), Cu K α radiation, Siemens, D5000, 德国; 环境扫描电子显微镜(SEM), Quanta 200, 美国 FEI 公司产品; 透射电子显微镜(TEM), JEOL Ltd, 日本; 数字微欧计, PC9A 型, 上海电表厂有限公司产品。

1.2 PI/Ag 复合材料的制备

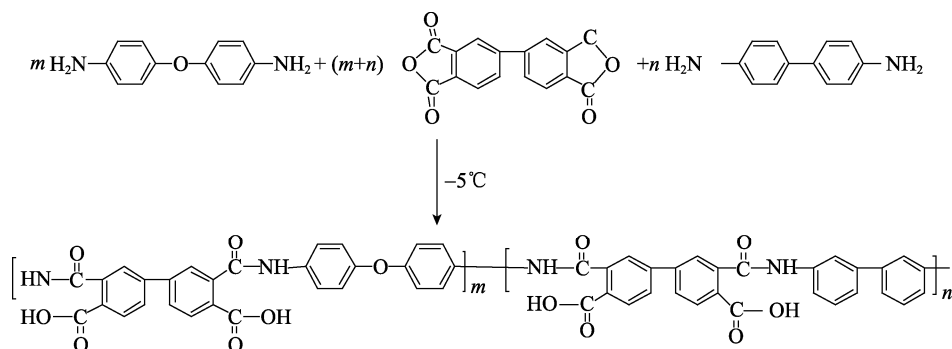
1.2.1 PAA 的合成 在三颈烧瓶中加入 2.942 2 g (0.010 0 mol)BPDA、0.737 0 g (0.004 0 mol) BPA、1.201 4 g(0.006 0 mol) ODA 和 43.930 0 g DMAc, 混合均匀, 于 -5°C 下反应 6 h, 取出, 得到含固体质量分数为 10%的聚酰胺酸预聚体溶液。有关反应方程式见 Scheme 1。

1.2.2 PI/Ag 复合材料的制备 称取一定量的醋酸银于烧杯中, 缓慢滴加吡啶溶液, 搅拌均匀, 待醋酸银完全溶解后, 加入到聚酰胺酸预聚体溶液中, 混合均匀, 形成聚酰胺酸/醋酸银纺丝溶液。将上述溶液于 100 kV/m 电场强度下进行电纺, 纳米纤维用一高速旋转的转盘接收, 制得掺杂银络合物的 BPDA-BPA-ODA 共聚聚酰胺酸高度取向电纺纳米纤维膜。60 $^\circ\text{C}$ 烘干后置于水平式电炉中按文献[12]升温程序进行亚胺化, 取出后得到含银质量分数分别

收稿日期: 2011-10-05

基金项目: 国家自然科学基金(20874041)和教育部高等学校科技创新工程重大项目培育基金(707038)资助项目。

作者简介: 侯豪情(1958-), 男, 江西鄱阳人, 教授, 博士, 主要从事高分子纳米材料研究。



Scheme 1 反应方程式

为 1%、3%、5%、8%、15%、25%、35% 的 PI/Ag 纳米纤维复合膜。

1.3 测试与表征

1.3.1 XRD 测试 样品直接固定在载玻片上即可测试。

1.3.2 SEM 测试 FEI Quanta 200 环境扫描电镜, 纤维样品直接固定在铜片上即可测试。

1.3.3 TEM 测试 Cu K α radiation, Siemens, D5000 透射电镜, 取一层较薄的样品固定在铜网格上即可测试。

1.3.4 拉伸强度的测定 拉伸强度采用电子万能实验机测定, 拉伸速度为 10 mm/min。

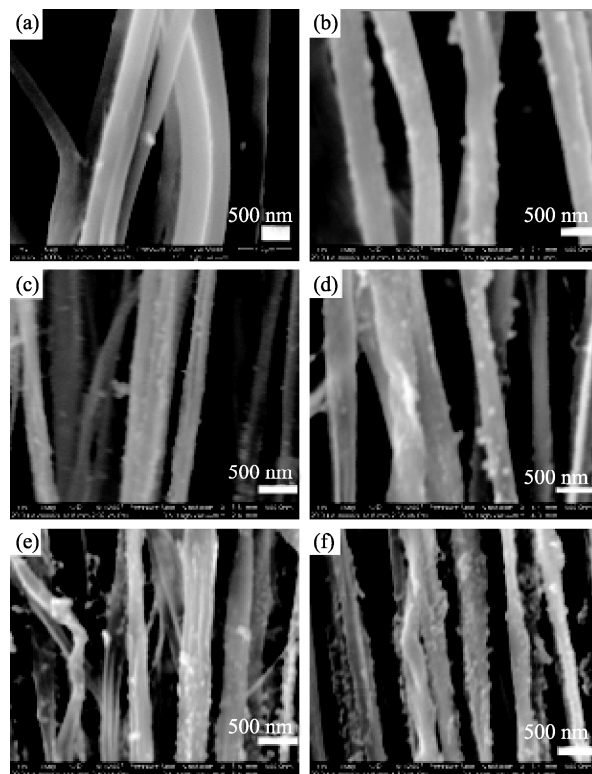
1.3.5 电导率的测定 采用数字微欧计测量其电阻并换算成电导率, 其换算公式为电导率 $=L/R \times S$, 其中 L 、 R 、 S 分别为所测量膜的长度、电阻及横截面积。

2 结果与讨论

2.1 复合纤维的形貌

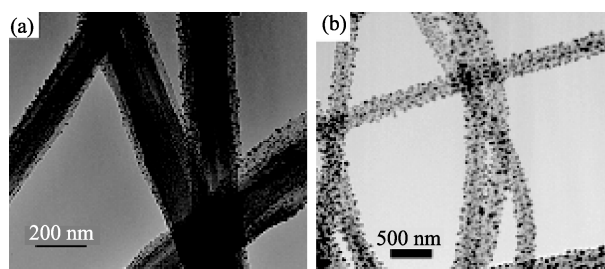
采用扫描电子显微镜(SEM)对所制得的取向 PI/Ag 纳米纤维形貌进行表征, 如图 1 所示。从图 1 可以看出, 复合膜中纳米纤维直径较均匀且具有较高的取向, 随着银含量的增加, 纤维的直径逐渐减小, 表面沉积的银颗粒易团聚使得纤维表面变得粗糙。可能的原因是纺丝液的导电性随着银含量的增加而增大, 使得溶液的电荷密度增加, 射流上的电场牵伸力增强, 从而使得纤维的直径变细^[13]。

图 2 为纳米纤维复合膜的透射电镜图, 图 2(a) 复合纤维中银的质量分数为 15%, 图 2(b) 是银的质量分数为 35% 的纤维形貌图。从图 2 可以发现, 随着银含量的增加, 部分银粒子迁移到薄膜表面聚集成银层且银颗粒在纤维表面团聚现象更加明显。可能的原因: 一方面聚酰亚胺基体(PI BPDA-BPA-ODA)结构单元中含有醚基和羰基, 链段柔顺性好,



含银质量分数为: (a) 1%, (b) 5%, (c) 8%, (d) 15%, (e) 25%, (f) 35%。

图 1 PI/Ag 纳米纤维 SEM 图



(a) 15%, (b) 35%。

图 2 不同含银质量分数 PI/Ag 纳米纤维 TEM 图

且具有较大的自由体积, 使得银易迁移和集聚到薄膜表面; 另一方面纳米银具有极高的表面自由能, 很不稳定, 会自动集聚, 热处理时会加剧银粒子的自聚从而在膜表面团聚成大颗粒。

2.2 复合纤维的 X-ray 数据

图 3 是含 Ag 的质量分数为 25% 的 PI/Ag 复合材料样品的 X-ray 图。从图 3 可以看出, 在 2θ 为 38.1° 、 44.3° 、 64.4° 、 77.5° 、 81.5° 的附近出现了 5 个衍射峰, 它们分别归属于面心立方相金属银的(111)、(200)、(220)、(311)、(222)的 5 个晶面的衍射峰, 无其它杂质峰, 说明聚酰亚胺纳米纤维中的醋酸银在热处理过程中完全转化为立方晶体结构的单相纳米银颗粒。

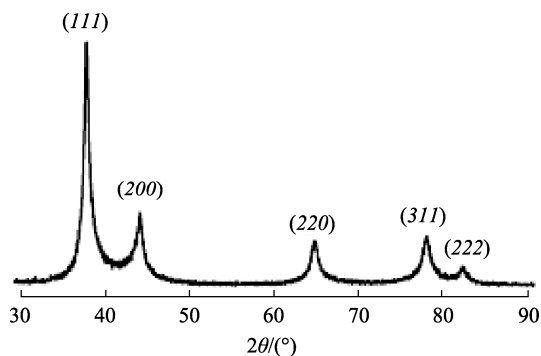


图 3 含银质量分数 25% 的 PI/Ag 纳米纤维的 XRD 图

2.3 力学性能

图 4 为 PI/Ag 复合材料的拉伸强度与银含量的关系图。结果显示: PI 掺杂银后, 拉伸强度随着银含量的增加呈现下降的趋势, 可能的原因: 一方面是在高温下, Ag 作为催化剂催化聚酰亚胺降解反应; 另一方面, 留在基体中的单相银粒子会在一定程度上破坏聚酰亚胺基体的完整性。当 Ag 的质量分数超过 10% 时, 复合纤维的强度下降程度降低; 且当 Ag 的质量分数高达 35% 时, 复合膜的强度仍保持在 240 MPa 以上; 而文献[5-7]报道的 PI/Ag 纳米复合材料, 当 Ag 的质量分数为 13% 时, 强度均低于 150 MPa。

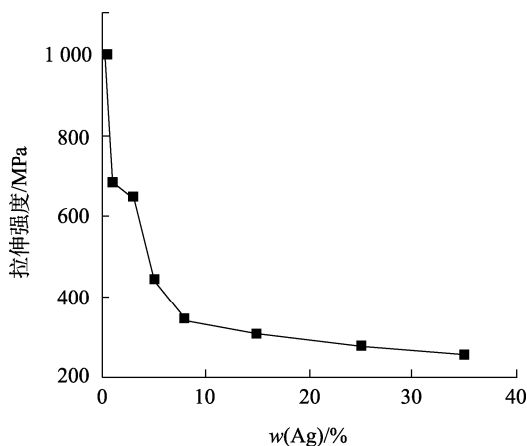


图 4 PI/Ag 复合材料的拉伸强度与银含量的关系图

2.4 导电性能

图 5 为 PI/Ag 复合材料的电导率与银含量的关系图。图 5 显示, 随着银含量的增加, 电导率也随着增加。从图 1 上可以看出, 当银含量较低时, 纤维表面的银粒子相互分离, 不能形成连续的导电层, 因此复合纤维膜的导电率较低; 当 Ag 的质量分数增加到 35% 时, 部分银粒子迁移集聚到纤维表面, 有利于形成连续的导电层, 因此复合纤维的电导率有所提高, 达到 $2.8 \mu\text{S}/\text{cm}$ 。但复合材料中纳米银易团聚, 大量银粒子被 PI 隔断, 易形成空隙, 不能形成良好的导电网络, 致使其导电率偏低。

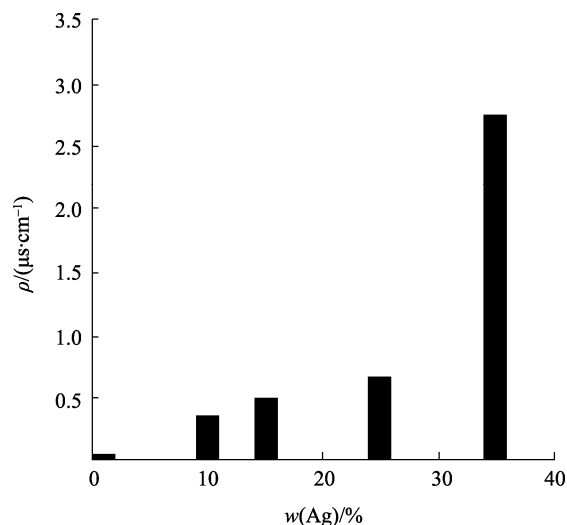


图 5 PI/Ag 复合材料的电导率与银含量的关系图

3 结论

本文以 BPDA、BPA 和 ODA 为单体在低温下合成 PAA, 以醋酸银为银源, 通过静电纺丝技术和原位一步法制备了具有高度取向的 PI/Ag 电纺纳米纤维复合膜。纳米银颗粒以面心立方晶格结构的形式存在于聚酰亚胺纳米纤维中。随着膜中银含量的增加, 复合纤维膜的电导率逐渐提高, 其力学性能则呈现下降的趋势; 但当 Ag 的质量分数为 35% 时, 复合纤维的电导率可达 $2.8 \mu\text{S}/\text{cm}$, 同时其拉伸强度仍可保持在 240 MPa 以上。

4 参考文献

- [1] Kim B S, Bae S H, Park Y H. Preparation and characterization of polyimide/carbon-nanotube composites [J]. Macromol Res, 2007, 15(4): 357-362.

- [2] Auman B C, Chen Yujean, Huang Shengyu, et al. Highly adhesive polyimide copper clad laminate and method of making the same [P]. U S P, 2009: 428458.
- [3] Senturia S D. Polyimides in microelectronics [M]. American Chemical Society, 1987: 428-436.
- [4] Berger. Polyimide containing silicones as protective coating on semiconductor device [P]. U S P, 1977: 4030948.
- [5] Southward R E, Thompson D W. Synthesis of silvered polyimide films prepared from silver(I) complexes and BPDA/4,4'-ODA [J]. Chem Mater, 2004, 16: 1277-1284.
- [6] Southward R E, Thompson D S, Thompson D W. Inverse chemical vapor deposition: A novel single stage synthesis of highly reflective and conductive silvered polymeric films [J]. Chem Mater, 1999, 11: 501-507.
- [7] 吴战鹏, 武德珍, 齐胜利, 等. 聚酰亚胺结构对聚酰亚胺银复合薄膜的反射和导电性能的影响 [J]. 高分子材料科学与工程, 2006, 22(1): 95-98.
- [8] Huang Gaobo, Chen Shuiliang, Lai Chuilin, et al. Electrospun polymer nanofibres with small diameters [J]. Nanotechnology, 2006, 17: 1558-1563.
- [9] Chuangchote S, Supaphol P. Fabrication of aligned poly(vinyl alcohol) nanofibers by electrospinning [J]. J Nanosci Nanotechnol, 2006, 6: 125-129.
- [10] Duan Gaigai, Jiang Shaohua, Chen Shuiliang, et al. Heat and solvent resistant electrospun polybenzoxazole nanofibers from methoxy-containing polyaramide [J]. Journal of Nanomaterials, 2010: 219562-219567.
- [11] Huang Chaobo, Chen Shuiliang, Darrell H, et al. High-strength mats from electrospun poly(p-phenylene biphenylteracarboximide) nanofibers [J]. Advanced Materials, 2006, 18: 668-671.
- [12] Chen Shuiliang, Hu Ping, Cheng Chuyun, et al. Electrospun nanofiber belts made from high performance copolyimide [J]. Nanotechnology, 2008, 19: 1-9.
- [13] Deitzel J M, Kleinmeyer J, Hirvonen J K, et al. Controlled deposition of electrospun poly(ethylene oxide) fibers [J]. Polymer, 2001, 42: 8163-8170.

The Preparation and Characterization for High-Strength Electrospun Polyimide/Ag Composite Nanofibres

JIAN Shao-ju^{1,2}, HU Xiao-wu², ZOU Yan², CHEN Shui-liang², HOU Hao-qing^{2*}

(1. Department of Environment and Architectural Engineering, Wuyi University, Wuyishan Fujian 354300, China;
2. College of Chemistry and Engineering, Jiangxi Normal University, Nanchang Jiangxi 330022, China)

Abstract: Silvered/polyimide composite nanofibres were fabricated from the poly(amic acid) (BPDA-BPA-ODA) by electrospinning and thermal imidization. The morphology and structure of electrospun fiber mat were characterized by X-ray diffraction, scanning and transmission electron microscopes. Experimental results show that the electronic conductivity of the composites increased with increase of silver content and reached up to 2.8 $\mu\text{S}/\text{cm}$ and 240 MPa, respectively with silver content of 35%.

Key words: polyimide; silver; electrospinning; mechanical properties

(责任编辑: 刘显亮)