http://pmse.scu.edu.cn

酸碱处理对聚酰亚胺膜浸润性能及力学性能的影响

王 静，肖存勇，于政印，杨 爽，张 俊

（沈阳航空航天大学 材料科学与工程学院 辽宁省先进聚合物基复合材料制备技术重点实验室，辽宁 沈阳 110136）

摘要：由于聚酰亚胺(PI)薄膜表面极性差、黏附性不好等缺点，限制了其综合性能的发挥。文中研究了氢氧化钠(NaOH)处理浓度对PI膜表面性能和力学性能的影响。采用傅里叶变换红外光谱、X射线光电子能谱(XPS)、扫描电镜、原子力显微镜及静态接触角和动态接触角分析分别对PI膜经酸碱处理前后的表面化学结构、表面元素分析、表面形貌、表面粗糙度及表面浸润性能进行了研究。利用拉力测试仪测试了不同NaOH浓度处理后的聚酰亚胺薄膜力学强度的变化。研究结果表明，PI膜表面的O/C比从未处理的27.70%增加到47.26%，表面能从27.65 mJ/m^{2}提高到58.2 mJ/m^2。XPS结果表明，PI膜表面C—O活性基团含量增加，薄膜表面浸润性增加。随着NaOH浓度的增大，薄膜的力学强度显著下降，这与NaOH的水解作用有关系。

关键词：聚酰亚胺；氢氧化钠；表面能；亲水性；粗糙度

中图分类号：TQ323.7 **文献标识码：**A **文章编号：**1000-7555(2024)06-0085-07

聚酰亚胺(PI)薄膜具有良好的热稳定性、优异的力学性能、优异的耐化学性和抗辐射性以及特殊的介电性能，广泛应用于电子和航空航天领域[1]。PI膜通常是疏水性的，具有低表面能和高接触角。因此，为了提高PI表面的附着力，必须对其表面进行改性，以增加其润湿性[2~10]。

酸碱溶液处理是聚酰亚胺薄膜表面改性中较为有效的方法之一。酸碱处理操作简单、成本低，可使PI薄膜的表面结构和形态发生变化，提高聚酰亚胺薄膜表面的湿润性，从而在一定程度上提高PI与其他表面之间的结合力[11]。碱性溶液，如KOH或NaOH，可用于将2层聚酰亚胺[12]或PI纤维与环氧树脂黏合[13]。Park等[14]从强碱入手，发现用强碱处理聚酰亚胺薄膜后，聚酰亚胺可以与强碱溶液发生反应，在薄膜表面生成羰基，并且O/C比例会随着处理时间的延长而增大，同时聚酰亚胺的表面能也会增大。阙正波等[15]的研究表明，通过采用酸碱处理方法改性聚酰亚胺薄膜表面，可以显著改变其化学成分和形貌，并且可以提高其表面的亲水性。Lee等[16]采用高锰酸钾、KOH和乙二胺混合物处理PI薄膜，处理后，PI薄膜的接触角减小，表面粗糙度增加，并且黏附力显著提高。PI与溶液之间的相互作用能使亚胺环打开。由于其刚性的亚胺环结构，PI具有相当的耐化学性，只能在高浓度的碱溶液中水解。结果表明，碱溶液处理提高了PI膜的表面活性。当PI膜用碱性溶液处理时，亚胺环发生裂解形成羧基[17]。提高水解膜的微粗糙度、接触面积和比表面积有利于涂层在膜表面的吸附，从而保证更好的性能和结合强度。但尚未有研究系统地考察碱处理对聚酰亚胺薄膜表面润湿性、粗糙度、化学特性和力学性能的影响。

本文通过修饰PI膜的表面，系统研究了NaOH浓度对处理表面的结构和化学特性的影响。采用动态接触角分析(DCAA)、原子力显微镜(AFM)、扫描

doi: 10.16865/j.cnki.1000-7555.2024.0114
收稿日期：2023-07-24
基金项目：辽宁省属本科高校基本科研业务费专项资金资助; 沈阳市中青年科技创新人才支持计划(RC210006)；辽宁省大学生创新创业训练项目(S202310143031)
通讯联系人：王静，主要从事航空复合材料研究，E-mail: jingwang_1217@126.com

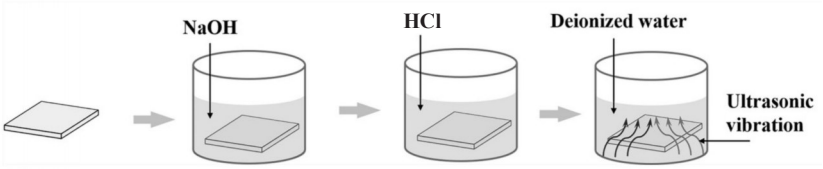


Fig. 1 Schematic of the acid-base treatment for PI film

电镜(SEM)和X射线光电子能谱(XPS)对酸碱处理前后的PI膜表面润湿性、粗糙度和化学键进行了研究，然后用拉力测试仪表征了处理后聚酰亚胺薄膜力学强度的变化。

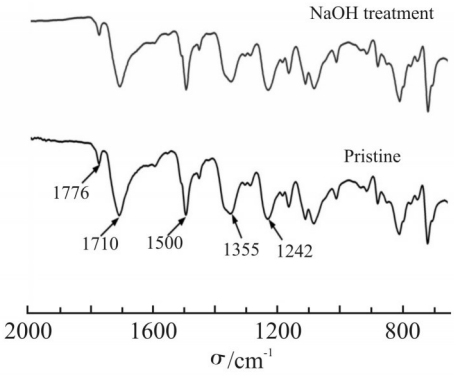


Fig. 2 FT-IR spectra of pristine and acid-base treated polyimide samples

1 实验部分

1.1 主要原料

均苯四甲酸二酐(PMDA)、4,4′-二氨基二苯醚(ODA)和对苯二胺(PDA)结构组成的聚酰亚胺薄膜：25 μm，辽宁鲸苇科技有限公司；去离子水：分析纯，沈阳市新化试剂厂；二碘甲烷：分析纯，上海麦克林生化科技有限公司；氢氧化钠：分析纯，天津奥普升化工有限公司；盐酸：分析纯，天津市曼可迪科技有限公司。

1.2 PI薄膜的酸碱处理

在室温(25 ℃)，将PI薄膜分别放入0.05 mol/L，0.1 mol/L，0.2 mol/L，0.5 mol/L和1 mol/L的NaOH溶液中水解60 min，用去离子水洗涤；然后将膜浸入0.1 mol/L的HCl水溶液中10 min，酸碱处理之后，将薄膜放入去离子水中超声清洗10 min，如Fig.1所示。

1.3 测试与表征

1.3.1 *结构分析*：采用美国Thermo Nicolet公司生产的傅里叶变换红外光谱仪获得了红外光谱；采用Thermo SCIENTIFIC ESCALAB 250Xi光谱仪采集X射线光电子能谱。

1.3.2 *力学性能测试*：采用长春机械科学研究院有限公司生产的DDL50型拉伸试验机测试PI薄膜的力学性能。拉伸速度为5 mm/min，执行标准为国标GBT1040.3-2006。

1.3.3 *形貌表征*：使用德国蔡司Sigma300场发射扫描电镜上进行薄膜表面观察；采用Multimode，3D原子力显微镜研究了酸碱处理对PI表面形貌和粗糙度的影响，每张薄膜在每个扫描区域(4 μm×4 μm)同时获取形态学图像。

1.3.4 *接触角测试*：采用德国Dataphysics公司生产的DCAA测量了PI薄膜的表面自由能。薄膜被切成1.5 cm的长度，并直接放在样品架上。将升降平台以1.2 mm/min的稳定速度升高，浸入试验液体介质(水和二碘甲烷)中。利用计算机系统计算接触角，利用Owens-Wendt方程确定表面自由能[18]。使用座滴法测试酸碱处理之后PI表面的静态接触角。

2 结果与讨论

2.1 化学结构和元素组成分析

原膜和经0.2 mol/L NaOH溶液处理PI膜的FT-IR光谱如Fig.2所示。由图可见，特征峰位于1776 cm^{-1}(C—O)，1710 cm^{-1}(C—O)，1500 cm^{-1}(C—C)，1355 cm^{-1}(C—N—C)，1242 cm^{-1}(C—O—C)。上述结果表明，光谱中没有出现新的谱带。

原膜和经0.2 mol/L NaOH溶液处理PI膜的XPS光谱如Fig.3所示。Tab.1给出了由各元素1s峰的积分强度计算出的C，N，O元素百分比和O/C比值。从XPS光谱中不难看出，原始膜表面C元素的比例高于O元素的比例，而处理膜表面O元素的峰值高于C元素的峰值，N元素的比例降低。酸碱处理的PI膜表面C含量分别从71.48%下降到66.96%。氮占比由8.72%下降到5.73%。O元素比例从19.80%上升到27.31%。PI膜表面的真实氧化情况可以用

O/C比值来表示，在Tab.1中，O/C比值分别从27.70%增加到40.79%。

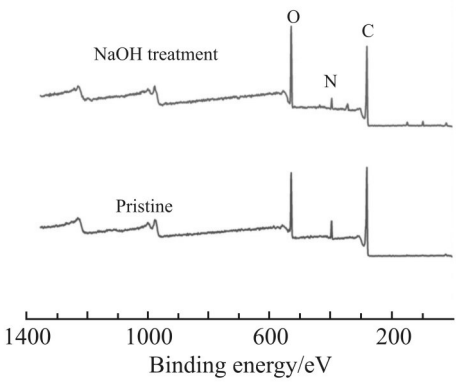


Fig. 3 XPS spectra of pristine and acid-base treated PI film

Fig.4显示了原膜和酸碱处理下C1s和O1s的曲线拟合XPS光谱。C1s光谱如Fig.4(a)所示，284.5 eV处的特征峰归属于ODA结构中的苯环，285.5 eV处的特征峰归属于PDMA结构中的C—N键。ODA单元的C—O键和PDMA单元亚胺体系内的C—O键分别在286.3 eV和288.4 eV[19]。经过表面处理后，这些峰的相对强度发生了巨大的变化。C—C，C—N，C—O和C—O键的相对比例和半峰宽如Tab.2所示。酸碱处理后，C—C键的比例急剧上升，分别从37.70%上升到47.50%。在此过程中羟基攻击PI的对称亚胺环，C—N键的比例从38.64%下降到23.09%。285.5 eV时C—N基团减少，说明在285.5 eV处主要发生键断裂，使表面出现悬空键。酸碱处理之后，C—O组也升高。聚酰亚胺表面的亚胺环被打开并转化为羧基和酰胺键，导致聚酰亚胺表面的氧原子浓度增加[20]。

C=O和C—O—C键分别在531.9 eV和532.7 eV处产生峰值。在所有处理过的PI样品中，C=O键趋于加宽，如Fig.4(b)所示。对这一现象的解释不仅在于羰基的形成，还在于含有C=O片段的其他基团的形成，如酯和羧基[21]。

2.2　表面形貌和粗糙度

原膜和经0.2 mol/L NaOH溶液处理PI膜的SEM，EDS和AFM图像如Fig.5所示。原膜表面非常光滑，无明显缺陷，如Fig.5(a)所示。如Fig.5(b)所示，经过酸碱处理后，膜表面出现斑点状缺陷，导致

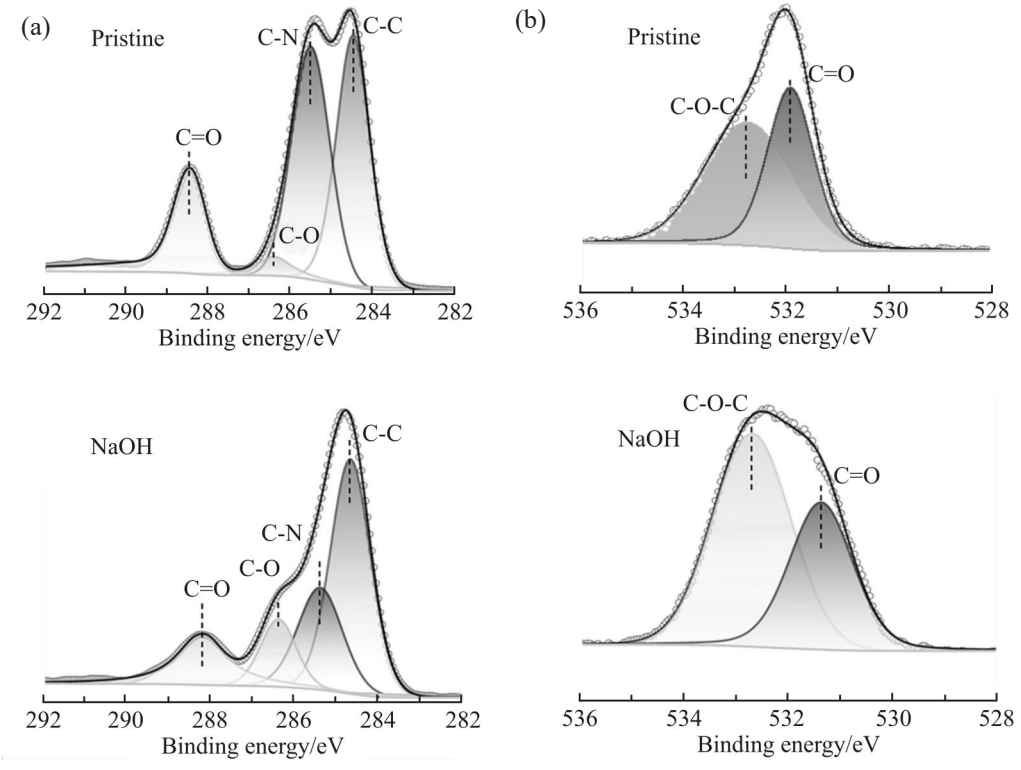


Fig. 4 Curve-fitted XPS spectra of (a) C1s and (b) O1s for pristine and acid-base treatment

Tab. 1 Elemental ratios of pristine and treated PI films

	Element content /%				
	C	O	N	O/C	N/C
Pristine	71.48	19.80	8.72	27.70	12.20
Acid-base	66.96	27.31	5.73	40.79	8.56

Tab. 2 Fitting parameters for deconvolution of C1s and O1s peaks

Peak		C1s				O1s	
Bonds		C—C	C—N	C—O	C=O	C—O—C	C=O
Pristine	Peak energy/eV	284.48	285.51	286.40	288.45	532.74	531.91
	FWHM/eV	1.00	1.09	1.00	0.89	1.95	1.06
	Proportion/%	37.70	38.64	4.17	19.49	56.08	43.92
Acid-base	Peak energy/eV	284.66	285.38	286.38	288.16	532.74	531.91
	FWHM/eV	1.17	1.31	1.04	1.31	1.76	1.43
	Proportion/%	47.50	23.09	12.17	17.24	61.80	38.20

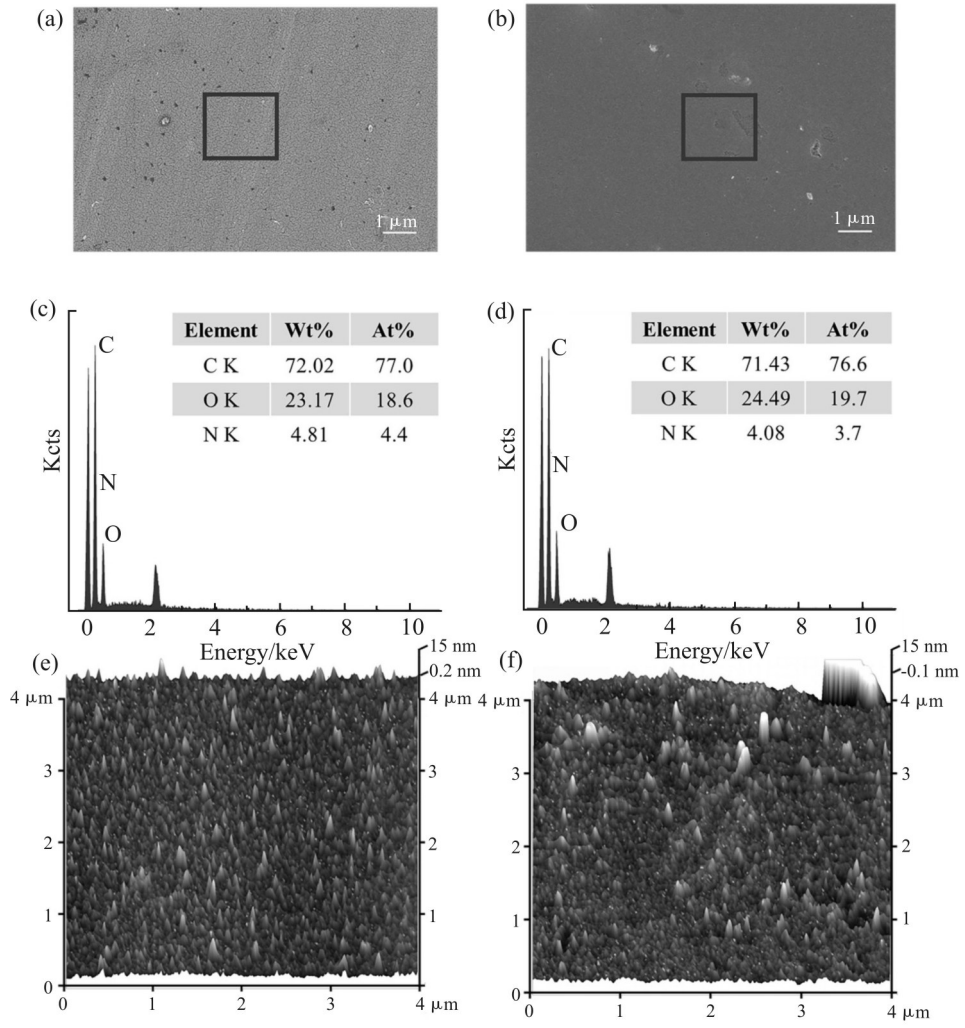


Fig. 5 SEM images, element mappings and AFM images of the PI film surface: (a), (c)and (e) pristine; (b), (d)and (f) acid-base treatment

聚酰亚胺膜的内层与外界环境接触，这一现象可归因于NaOH的水解，过度水解会切断聚酰亚胺链，导致一些低分子量聚合物片段被去除。如Fig.5(c~d)所示，EDS中元素含量的变化趋势与XPS曲线相似，表面元素O/C增加了2.12%。

Tab. 3 Surface roughness of PI samples

Sample	R_q/nm	R_a/nm	R_z/nm
Pristine	1.75	1.28	7.7
Acid-base treatment	2.92	1.60	12.8

为了进一步探索薄膜处理引起的表面变化，AFM图像如Fig.5(e~f)所示。将处理后的PI膜表面的最大高度粗糙度R_z与未处理的PI样品进行比较(Tab.3)。原始PI膜表面相对均匀平坦。如Fig.5(f)所示，酸碱处理后薄膜表面蚀刻明显，表面有明显的尖端凸起，均方根粗糙度(R_q)从1.75 nm上升到2.92 nm，算术平均粗糙度(R_a)从1.28 nm增加到1.60 nm。综上所述，酸碱处理对PI样品表面的刻蚀比较大。

2.3 表面润湿性

表面自由能被广泛用于表征一种材料对另一种材料的润湿性。表面自由能由极性和色散组分组成，可通过测量样品与水和二碘甲烷的接触角得到。从Fig.6(a)的结果可以清楚地看出，酸碱处理后，水的动态接触角明显减小，在浓度为0.2 mol/L时取得最小值38.7°，而二碘甲烷的动态接触角没有显著变化。此外，低NaOH浓度对PI样品表面亲水性的影响非常有限。但随着碱液浓度的升高，水接触角也随之增大，整体呈现先减小再增加的趋势，值得注意的是，静态接触角也有相同的趋势。聚酰亚胺样品的表面自由能如Fig.6(b)所示。从Fig.6(b)可以清楚地看出，酸碱处理后PI样品的表面自由能明显增加，随着NaOH浓度的增加，酸碱处理的样品的表面能(Fig.6(b))表现出非单调的行为，在0.2 mol/L时，表面自由能最大，达到58.2 mJ/m^2，相比于原膜的表面能增加了42.3%。

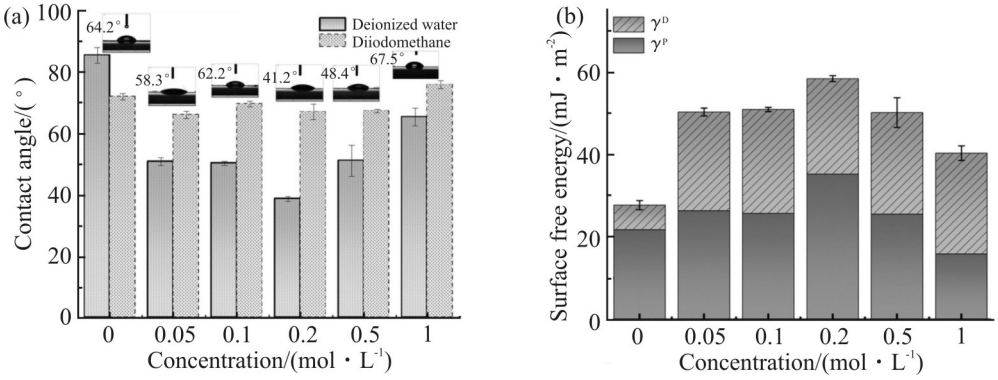


Fig. 6 (a) Contact angle and (b) surface free energy of PI film

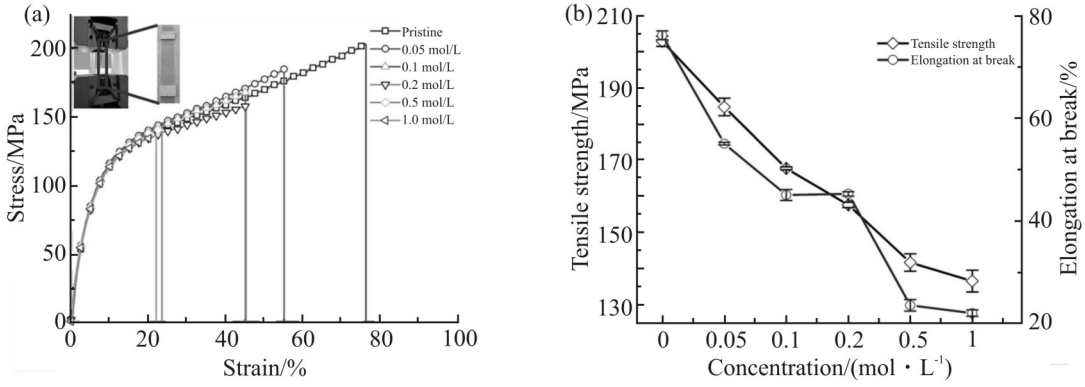


Fig. 7 Mechanical characteristics of polyimide films treated with NaOH at various concentrations
(a): stress-strain curves; (b): tensile strength and elongation

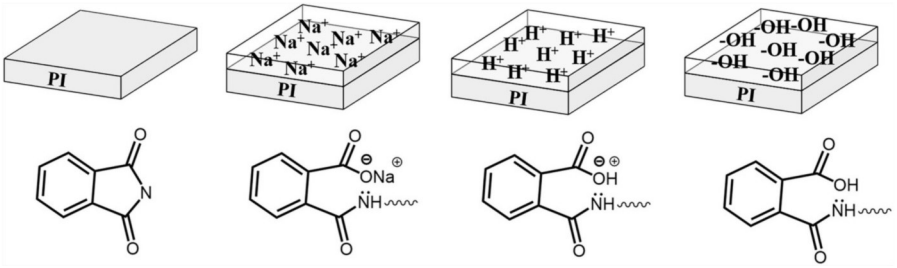


Fig. 8 Surface modification mechanism diagram of PI films

2.4 酸碱处理对聚酰亚胺膜力学性能的影响

Fig.7描述了不同浓度的NaOH处理后PI薄膜的力学性能。从Fig.7(a)中可以明显看出，酸碱处理后，薄膜力学性能显著下降，且随着碱浓度越大，性能下降的越明显。当处理浓度达到1 mol/L时，拉伸强度仅为原膜202 MPa的67.3%。且薄膜的断裂伸长率也基本符合这个规律，NaOH溶液浓度越大，薄膜断裂时的伸长率越小。

首先，由于NaOH溶液会引起PI分子链的水解断裂，表面的聚酰亚胺薄膜被碱液腐蚀后，聚酰亚胺薄膜的内部结构暴露了出来，导致聚酰亚胺薄膜的内部直接与空气接触，产生的刻蚀缺陷在整个拉伸试验过程中提供了足够的裂纹萌生区。因此，在加载试验中，它们加速了断裂扩展的速度，导致力学性能下降。SEM结果显示，酸碱处理过程中，缺陷数量显著增加。其次，表面分子结构的断裂对样品的显微组织和力学性能产生了影响。

2.5 机理分析

Fig.8为PI膜表面改性机理图。将PI膜浸泡在NaOH溶液中，NaOH碱处理为开环反应，可将Na^+离子植入PI最上层，随后与酸质子化生成钠盐聚酰胺酸(PAA)层。为了形成羧酸和酰胺，氢氧化钠溶液中的羟基攻击对称的亚胺环并破坏C—N—C键，提高表面生成的官能团浓度，薄膜的润湿性最终得到提高。

3 结论

本文包括修饰PI膜的表面，并研究处理表面的结构和化学特性。采用多种表征方法对酸碱处理前后的PI膜表面润湿性、粗糙度和化学键进行了研究。使用拉力测试仪表征处理前后聚酰亚胺薄膜力学特性的变化，得出以下主要结论。

（1）酸碱处理后，聚酰亚胺表面接触角降低至41.2°，表面能从27.65 mJ/m²提高到58.2 mJ/m²。说明酸碱处理可有效提高PI薄膜表面浸润性。

（2）酸碱处理后，PI膜表面的O/C比从未处理的27.70%增加到47.26%。XPS结果表明，PI膜表面C=O活性基团含量增加。说明PI薄膜经过酸碱处理后，氢氧化钠溶液中的羟基攻击对称的亚胺环并破坏C—N—C键，表面生成羧基和酰胺键。

（3）PI薄膜经过酸碱处理表面会产生刻蚀缺陷，导致表面粗糙度增加。但随着NaOH浓度的增大，薄膜的力学强度显著下降，断裂时的伸长率也减小。

参考文献：

[1] Shao H, Chen N, Li S, *et al.* Preparation and evaluation of a polyimide-coated ultrafine gilt molybdenum wire and its knitted mesh used for electromagnetic reflectors[J]. Polymers, 2017, 9: 734.

[2] Seshadri A, Forrest E C, Shirvan K. Why ionizing radiation enhances surface wettability[J]. Applied Surface Science, 2020, 514: 145935.

[3] Zhang W, Yang P, Cao Y, *et al.* Evaluation of fiber surface modification via air plasma on the interfacial behavior of glass fiber reinforced laminated veneer lumber composites[J]. Construction and Building Materials, 2020, 233: 117315.

[4] Al-Balushi M A, Karimi M, Al-Maamari R S. Impact of acid and base numbers and their ratios on wettability alteration of the calcite surface[J]. Energy & Fuels, 2019, 34: 245-257.

[5] Song B, Li L, Lin Z. Water-dispersible graphene/polyaniline composites for flexible micro-supercapacitors with high energy densities[J]. Nano Energy, 2015, 16: 470-478.

[6] Cen-Puc M, Schander A, Vargas Gleason M G, *et al*. An assessment of surface treatments for adhesion of polyimide thin films[J]. Polymers, 2021, 13: 1955.

[7] Qu H, Wang Z, Cang D. Flexible bandpass filter fabricated on polyimide substrate by surface modification and in situ self-metallization technique[J]. Polymers, 2019, 11: 2068.

[8] Akram M, Jansen K M B, Ernst L J. Atmospheric plasma

modification of polyimide sheet for joining to titanium with high temperature adhesive[J]. International Journal of Adhesion and Adhesives, 2016, 65: 63-69.

[9] Recek N. Biocompatibility of plasma-treated polymeric implants [J]. Materials, 2019, 12: 240.

[10] Gupta M K. Investigations on jute fibre-reinforced polyester composites: effect of alkali treatment and poly (lactic acid) coating[J]. Journal of Industrial Textiles, 2020, 49: 923-942.

[11] 慕慧峰, 刘凯, 李中华, 等. 酸碱处理条件对聚酰亚胺薄膜表面改性的影响[J]. 电镀与涂饰, 2016, 35(24): 1286-1290.
Mu H F, Liu K, Li Z H, *et al*. Effect of acid-base treatment conditions on surface modification of polyimide films[J]. Electroplating & Finishing, 2016, 35(24): 1286-1290.

[12] Lee K W, Kowalczyk S P, Shaw J M. Surface modification of BPDA-PDA polyimide[J]. Langmuir, 1991, 7: 2450-2453.

[13] Tian G, Chen B, Qi S, *et al.* Enhanced surface free energy of polyimide fibers by alkali treatment and its interfacial adhesion behavior to epoxy resins[J]. Composite Interfaces, 2015, 23: 145-155.

[14] Park S J, Lee E J, Kwon S H. Influence of surface treatment of polyimide film on adhesi-on enhancement between polyimide and metal films[J]. Bulletin of the Korean Chemical Society, 2007, 28: 188-192.

[15] 阙正波,王晓东,黄培,等. 酸碱处理对聚酰亚胺薄膜的表面改性[J]. 高分子材料科学与工程,2010,26(5):39-42.
Que Z B, Wang X D, Huang P, *et al.* Surface modification of polyimide films by acid-base treatment[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2010, 26(5): 39-42.

[16] Lee S, Park S S, Lee H K. Improvement of adhesion between copper layer and polyimide films modified with alka-line potassium permanganate and/or alkali surface treatments[J]. Macromolecular Symposia, 2007, 249-250: 586.

[17] Mu S, Wu Z, Qi S. Preparation of electrically conductive polyimide/silver composite fibers via in-situ surface treatment [J]. Materials Letters, 2010, 64: 1668-1671.

[18] Wang J, Chen P, Li H. Surface characteristic of poly (p-phenylene terephthalamide) fibers with oxygen plasma treatment [J]. Surface Interface Analysis, 2008, 40: 1299-1303.

[19] Ektessabi A, Hakamata S. XPS study of ion beam modified polyimide films[J]. Thin Solid Films, 2000, 377: 621-625.

[20] Min K J, Park S C, Lee K H, *et al*. Interfacial adhesion characteristics between electroless-plated Ni and polyimide films modified by alkali surface pretreatment[J]. Journal of Electronic Materials, 2009, 38: 2455-2460.

[21] Clark D T, Thomas H R. Applications of ESCA to polymer chemistry. XVII. Systematic investigation of the core levels of simple homopolymers[J]. Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition, 1978,16: 791-820.

Effect of Acid-Base Treatment on Wettability and Mechanical Properties of Polyimide Membrane

Jing Wang, Cunyong Xiao, Zhengyin Yu, Shuang Yang, Jun Zhang
(*School of Materials Science and Engineering & Liaoning Key Laboratory of Advanced Polymer Matrix Composites, Shenyang Aerospace University, Shenyang 110136, China*)

ABSTRACT: Due to the poor polarity and poor adhesion of polyimide (PI) films, the comprehensive performance of PI films is limited. The effect of sodium hydroxide (NaOH) concentration on the surface and mechanical properties of PI films was studied. Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), scanning electron microscopy (SEM), atomic force microscopy (AFM) and static contact angle and dynamic contact angle analysis (DCAA) were used to analyze the surface chemical structure, surface morphology, surface roughness and surface wetting properties of PI films before and after acid and alkali treatment. The mechanical strength of polyimide films treated with different concentrations of NaOH was measured by tensile tester. The results show that the O/C ratio of PI film surface increases from 27.70% to 47.26%, and the surface energy increases from 27.65 mJ/m^2 to 58.2 mJ/m^2. The results of XPS show that the content of C-O active group on the surface of PI film increases, and the infiltration of PI film surface is increased. With the increase of the concentration of NaOH, the mechanical strength of the film decreases significantly, which is related to the hydrolysis of NaOH.

Keywords: polyimide; sodium hydroxide; surface free energy; hydrophilic; roughness