

聚酰亚胺封装涂层中水的传输行为以及 涂层对水阻滞能力的劣化机制研究

张杨^{1,2}, 都诗瑶^{1,2}, 孟美江¹, 李瑛^{1,3}

(1.中国科学院金属研究所, 沈阳 110016; 2. 中国科学技术大学, 沈阳 110016;
3.东北大学, 沈阳 110819)

摘要: 目的 揭示可植入电子器件 (IEDs) 封装用聚酰亚胺材料中水的传输行为及阻滞性能劣化机制, 为寻求该封装材料的阻滞性能和寿命的评价方法、提高 IEDs 的保护能力提供基础试验数据和理论参考。方法 选择模拟体液为研究介质, 采用称重试验、电化学阻抗谱 (EIS)、形貌表征和孔隙率测定等技术手段, 研究水在聚酰亚胺涂层中的传输行为及涂层阻滞性能的劣化机制, 同时探讨生物大分子对涂层中水传输行为的影响。结果 涂层中水的传输行为包括 4 个阶段: 第一阶段为水在涂层表面的润湿过程, 此阶段吸水率在短时间内迅速增加; 第二阶段为 Fick 扩散阶段, 此阶段水的扩散系数仅为 5.6×10^{-15} cm/s; 第三阶段, 吸水率突增, 此阶段有结合水形成; 第四阶段, 吸水达到饱和, 水以自由水和结合水两种状态存在。涂层阻滞性能劣化是由于涂层在基体上的附着力较小, 仅为 1.78 MPa, 当水等侵蚀性粒子进入涂层时, 会导致涂层起泡, 阻滞性能劣化。此外, 由于涂层平均孔径小于体液中生物大分子的尺寸, 吸附在涂层表面的大分子对水在涂层中的传输起到阻滞作用。结论 聚酰亚胺涂层中水的传输速度较慢, 而且体液中的大分子会进一步阻止水的进入, 故聚酰亚胺是较为理想的体内封装材料, 通过提升涂层与基体的结合力, 可以提高涂层的服役寿命。

关键词: 植入式电子器件; 封装涂层; 聚酰亚胺; 水传输; 劣化机制; 生物大分子

中图分类号: TG174.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2021)11-0137-10

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2021.11.012

Study on Water Transport Behavior in Polyimide Packaging Coating and Its Deterioration Mechanism of Blocking Effect on Water

ZHANG Yang^{1,2}, DU Shi-yao^{1,2}, MENG Mei-jiang¹, LI Ying^{1,3}

(1. Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, China; 2. University of Science and Technology of China, Shenyang 110016, China; 3. Northeastern University, Shenyang 110819, China)

收稿日期: 2021-02-08; 修订日期: 2021-04-21

Received: 2021-02-08; Revised: 2021-04-21

基金项目: 国家自然科学基金 (51871227)

Fund: Supported by the National Natural Science Foundation of China (51871227)

作者简介: 张杨 (1995—), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为有机涂层防护。

Biography: ZHANG Yang (1995—), Female, Master, Research focus: organic coating protection.

通讯作者: 李瑛 (1968—), 女, 博士, 研究员, 主要研究方向为电化学腐蚀、有机涂层防护。

Corresponding author: LI Ying (1968—), Female, Doctor, Researcher, Research focus: electrochemical corrosion, organic coating protection.

引文格式: 张杨, 都诗瑶, 孟美江, 等. 聚酰亚胺封装涂层中水的传输行为以及涂层对水阻滞能力的劣化机制研究[J]. 表面技术, 2021, 50(11): 137-146.

ZHANG Yang, DU Shi-yao, MENG Mei-jiang, et al. Study on water transport behavior in polyimide packaging coating and its deterioration mechanism of blocking effect on water[J]. Surface technology, 2021, 50(11): 137-146.

ABSTRACT: This paper aims to reveal the water transport behavior and the degradation mechanism of the retardation performance of the polyimide materials used in the encapsulation of implantable electronic devices (IEDs), and provide a method for seeking the evaluation methods of the retardation performance and lifetime of the packaging materials, and to improve the protection ability of IEDs basic experimental data and theoretical references. Select simulated body fluid as the research medium, and use weighing experiment, electrochemical impedance spectroscopy (EIS), morphology characterization and porosity measurement and other technical means to study the water transmission behavior in the polyimide coating and the coating retardation performance. At the same time, the influence of biological macromolecules on the water transport behavior in the coating is discussed. The results show that water transport behavior includes four stages: in the first stage, water absorption rate increases rapidly in a short time, which means the coating surface is wet by water. In the second stage, the transport process of water conforms to Fick's diffusion. The diffusion coefficient of water at this stage is only 5.6×10^{-15} cm/s. In the third stage, the water absorption rate increases suddenly, which is because that water molecules interact with the polymer to form bound water. The coating has reached the saturation state in the fourth stage. Water exists in two states: free water and bound water. The deterioration of the coating retardation performance is due to the low adhesion of the coating on the substrate, which is only 1.78 MPa. When corrosive particles such as water enter the coating, the coating will foam and the retardation performance will deteriorate. Besides, when water and other corrosive particles enter the coating, it will cause the coating to foam and degrade the retardation performance. As a result, we can draw the conclusion that the water transport in the polyimide coating is low, and the macromolecules in the body fluid will further prevent the penetration of water. Therefore, polyimide is an ideal internal encapsulation material, and the service life of the coating can be increased by improving the bonding force between the coating and the substrate.

KEY WORDS: implantable electronic devices; encapsulation coating; polyimide; water transport behavior; deterioration mechanism; biomacromolecule

植入式电子设备 (IEDs) 是出于医学诊断或治疗的目的而植入到生物体或人体中的电子设备。IEDs 可以替代生物体失去的功能, 诸如心律不齐、耳聋、中风和癫痫等疾病都可以从 IEDs 中受益^[1-2]。目前, 大多数 IEDs 采用电池供电, 然而有限的电池容量会限制植入器件的使用寿命^[3]。在临床应用中, 更换耗尽的电池是不可避免的, 这不仅增加了患者的经济负担, 还为患者带来更多的痛苦和手术风险^[4]。幸运的是, 一种可以通过体内微小运动获取能量的装置——能量收集器, 已被证明可以代替电池, 不断为 IEDs 供电^[5], 电池问题在未来终将被解决, 那时电子封装的可靠性将成为限制 IEDs 永久性使用的关键因素。

有效的封装可以避免 IEDs 直接与体液接触^[6], 从而达到保护设备的目的。目前常见的封装材料包括陶瓷、金属和高分子材料^[7]。为了确保 IEDs 的长期可靠性和稳定性, 封装材料必须满足以下几点要求: 良好的生物相容性^[8]、对水和离子优异的阻滞性能^[9]以及良好的力学性能。虽然诸如钛等金属由于其优异的性能, 已广泛应用于 IEDs 中, 但其坚硬的质地和笨重的体积会大大降低患者的舒适度。作为替代品的有机材料 (如环氧树脂、硅树脂、聚酰亚胺、聚氨酯和聚对二甲苯), 由于其低渗透性、良好的生物相容性以及对于体液中粒子优异的阻滞性能而得到广泛关注^[10-11]。其中, 聚酰亚胺具有良好的生物相容性、柔性、化学稳定性和力学性能, 表现出在植入电子封装领域

应用的巨大潜力^[12]。

尽管具有上述优点, 但当聚酰亚胺长期服役于人体时, 水分子和腐蚀性粒子仍会通过扩散等途径渗透到封装材料中^[13], 从而导致诸如短路、漏电或断路等故障。在水和众多腐蚀性离子中, 水分子半径最小, 故最易在涂层中传输, 因此探究聚酰亚胺涂层对水分子的阻滞作用是评价涂层阻滞性能的关键。为探究聚酰亚胺对水的阻滞作用, Jongchul Seo 等人^[14]研究了 6 种不同聚酰亚胺在去离子水中的水传输行为。尽管他们明确了几种聚酰亚胺涂层中水传输行为相同, 均具有 2 个阶段, 但他们研究的介质为去离子水, 而非体液环境, 而体液环境与去离子水环境完全不同。因此, 研究模拟体液中水在聚酰亚胺涂层中的传输行为, 对于评价 IEDs 封装材料的阻滞性能十分重要。模拟体液是按照血液中离子浓度配制的溶液, 然而在真实的人体环境中, 蛋白质、多糖和核酸等大分子的存在不容忽视。已有研究表明, 生物大分子会吸附或沉积到植入器件上^[15], 故研究生物大分子对水传输的影响, 是探究聚酰亚胺在人体环境中的阻滞作用不可缺少的一个环节。

本项工作采用称重试验、电化学测试、傅立叶变换红外光谱、接触角测试、原子力显微镜以及扫描电子显微镜等手段, 研究了当聚酰亚胺浸泡在模拟体液中时, 水的传输行为以及涂层阻滞性能的劣化机制。同时采用称重试验和孔隙率测定揭示了大分子对水

传输行为的影响，试图为长寿命 IEDs 的设计提供关键的试验数据和理论支撑。

1 试验

1.1 样品制备

在聚酰亚胺/金属基材封装体系中，聚酰亚胺(杭州超通科技有限公司)的化学结构如图 1 所示。基材选用的是广泛应用于电子、电器行业的 T2 铜银合金板材，其中铜+银元素含量>99.9%，厚度为 3 mm。试验前，采用线切割制成合适尺寸的试样，经砂纸打磨至 800#，后经丙酮、无水乙醇处理，放入干燥器中待用。

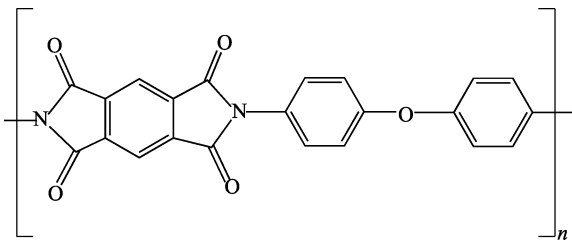


图 1 聚酰亚胺分子式
Fig.1 Chemical formula for polyimide

试验中，用 KW4A 均胶机制备了 3 种涂层样品：用于电化学测试的试样、用于 AFM 测试的试样和自由膜，涂层厚度为(30±3) μm。电化学和 AFM 试样选用的铜基材的尺寸分别为 50 mm×50 mm×3 mm 和 20 mm×20 mm×2 mm。用于电化学和 AFM 测量的聚酰亚胺/铜基体体系制备方法如下：将聚酰亚胺前聚体(聚酰胺酸)滴加到铜试样表面，并利用匀胶机旋涂均匀，通过试验选定旋涂速度为 1000 r/min，旋涂时间为 15 s；然后将涂层/铜体系放入烘箱中，并按照固化程序 100 ℃/30 min、150 ℃/40 min、290 ℃/50 min 进行固化，固化过程的升温速率为 100 ℃/h；最后将上述样品置于室温中冷却，根据 ISO 2808—1997^[16]，利用手持式涂层测厚仪(Depelako, PosiTector 6000)测量铜基板上聚酰亚胺涂层的厚度，并放入干燥器中备用。自由膜的制备方法如下：将聚酰亚胺前聚体旋涂在尺寸为 50 mm×50 mm×3 mm 的干净玻璃板上，然后将聚酰亚胺涂料/玻璃板放入烘箱中，并按照上述固化程序固化；然后用镊子将固化处理后的涂层从玻璃上剥离，使用电子螺旋测微器在 6 个随机选择的点上测量自由膜的厚度，并将测量值的平均值作为每个样品的厚度。

1.2 形貌观察和性能测试

1) ATR-FTIR 测量。使用傅立叶变换红外光谱仪(TENSEOR27, 德国布鲁克)测量样品的红外光谱^[17]，测量范围为 2000~400 cm⁻¹。在进行样品分析之前，首先进行背景扫描，而后将自由膜置于 ATR 晶体上进行 ATR-FTIR 测试。

2) SEM 观察。使用扫描电子显微镜(SEM, 日本 Hitachi SU8220)观察浸泡前后的样品，试验前将样品在真空下喷金 40 s。为使基体表面的涂层不被电压击穿，加速电压选定为 15 kV。

3) AFM 观察。AFM 可以通过被测试样表面与微型力敏感元件之间的原子间相互作用力来研究试样表面结构和性质，操作模式有接触模式、非接触模式和轻敲模式 3 种^[18]。本文选择原子力显微镜(AFM, Picoplus 2500, 美国)在轻敲模式下观察样品的微观表面形态，并通过内置软件计算得到粗糙度。样品选择为 20 mm×20 mm×2 mm 的聚酰亚胺薄膜/铜体系，将样品固定于探针下，调节仪器选择合适的视野进行扫描，将得到的数据绘制成 3D 图形。

4) CA(接触角)测量。使用接触角仪(上海方瑞仪器有限公司, JCY)对聚酰亚胺涂层进行接触角测量。将样品放在板上，用微型注射器将蒸馏水(6 μL)滴到膜表面，当水滴落下并稳定在样品表面上时，立即通过连接在测角仪上的 CCD 捕获图像。静态水接触角可以借助内置软件进行测量。在样品的不同区域进行 5 次测量，取平均值。

5) 孔隙率测量。采用 ASAP 2460 孔径分析仪(Micromeritics, 上海)在 77 K 下对 Brunauer-Emmett-Teller(BET)氮吸附等温线进行研究，通过 Barrett-Joyner Halenda(BJH)从吸附等温线的解吸分支线获得孔径分布和平均孔径。

1.3 吸水率测试

将自由膜浸泡在温度为 37 ℃、pH 为 7.2~7.4(用 1 mol/L HCl 调节)的模拟体液中，模拟体液的成分见表 1。为了研究大分子物质的影响，也将自由膜浸泡在含有大分子的模拟体液中。由于牛血清白蛋白(BSA)的氨基酸序列与人血清高度相似，且易于获得，因此试验室中常用牛血清白蛋白来研究蛋白质的性质和作用^[19]。在一定的时间间隔内从溶液中取出样品，用滤纸快速拭去残留在膜表面的溶液，然后在精度为 0.0001 g 的分析天平上进行称量，得到吸水率随时间的变化曲线。吸水率通过式(1)计算：

表 1 模拟体液成分
Tab.1 Composition of simulated body fluid

NaCl	KCl	NaHCO ₃	K ₂ HPO ₄ ·3H ₂ O	MgCl ₂ ·6H ₂ O	1 mol/L HCl	CaCl ₂	Na ₂ SO ₄	Tris
8.035 g/L	0.355 g/L	0.225 g/L	0.231 g/L	0.311 g/L	39 mL/L	0.292 g/L	0.072 g/L	6.118 g/L

$$Q_t = \frac{m_t - m_0}{m_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中： Q_t 为 t 时刻的吸水率； m_t 为 t 时刻自由膜的质量； m_0 为自由膜的初始质量。为了确保结果可靠且可重复，每组试验选取 3 个平行样品。

1.4 电化学阻抗谱 (EIS) 测试

采用 PAR2273 电化学综合测试系统，测量聚酰亚胺/铜基体系在模拟体液中的电化学阻抗谱 (EIS)。测量采用三电极体系，其中工作电极为聚酰亚胺涂层/铜金属封装体系，辅助电极为铂电极，参比电极为饱和甘汞电极 (SCE)。由于涂层体系是高阻体系，为增加信噪比，正弦波扰动信号设定为 50 mV，频率范围设定为 100 kHz~10 mHz。所有测量均在屏蔽箱中进行，以最大程度地减少外部噪声对结果的影响。EIS 数据经计算机采集后，用 ZSimpWin 软件 (普林斯顿应用研究公司) 进行分析和拟合。

2 结果及分析

2.1 水在聚酰亚胺涂层中的传输行为

当涂层浸泡在模拟体液中时，涂层质量的增加来自于吸入水的质量，因此涂层中水的增加可以清晰地反映出水在涂层中的传输行为，从而评价涂层对水的阻滞作用^[20]。本工作首先采用称重试验，测量了聚酰亚胺自由膜浸入模拟体液中不同时间内涂层质量的增加值，并通过式 (1) 计算得到吸水率。以浸泡时间为横轴，吸水率为纵轴，可获得聚酰亚胺自由膜在模拟体液中的吸水曲线，如图 2 所示。聚酰亚胺的吸水曲线包括 4 个阶段：在浸泡初期 (40 min 内)，吸水率迅速增至 1.45%，此为第一阶段；在 40 min~68 h，吸水率一直缓慢增加，此为第二阶段；而后在 68~92 h 内，吸水率急速增加，并达到了最大值，这是第三阶段；此后，在试验测量的时间内，吸水率始终稳定在最大值，此为第四阶段。根据各阶段吸水率随时间

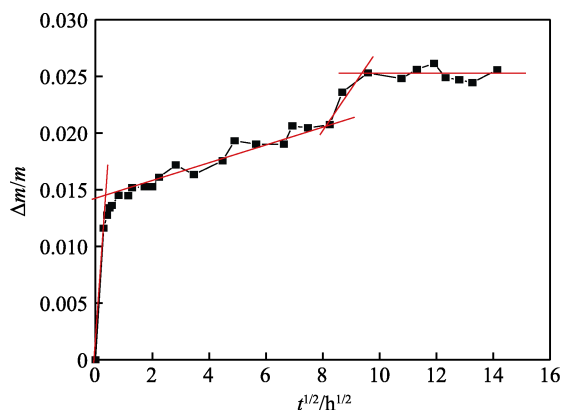


图 2 聚酰亚胺涂层在模拟体液中的吸水曲线

Fig.2 Water absorption curve for the polyimide film in simulated body fluid

的变化特点可知，吸水曲线的第一阶段为快速吸水阶段，第二阶段为缓慢吸水阶段，第三阶段为吸水突增阶段，第四阶段为吸水饱和阶段。水在环氧树脂中的传输仅包括 2 个阶段：当环氧树脂涂层浸入去离子水中后，吸水率缓慢增加，而后达到最大值，直至试验结束^[16]。因此，水在聚酰亚胺中的传输行为与在环氧树脂中明显不同，已有的水在环氧涂层中的传输规律不可用于该封装体系。

尽管针对自由膜的称重试验结果为聚酰亚胺涂层在模拟体液中的水传输行为提供了很多有用的信息，但研究涂覆在金属基材上的涂层中的水传输行为更具有参考价值。因为自由膜中水的传输是从涂层两侧同时进行的，而在实际应用中，涂层仅有一侧会接触到外界环境。由于 H_2O 的介电常数 (80) 大于一般干涂层的介电常数 (4~5)^[21]，电导率远大于有机涂层，当涂层浸入在溶液中时，涂层电容的变化被认为完全是水的渗入导致的，且即使吸水量较少时，电容的变化仍十分明显。由于 EIS 存在一定的局限性，当工作电极浸泡于溶液中后，需要待开路电位趋于稳定后，才可以开始阻抗测量，同时一次数据采集的时间需要几十分钟^[22]，因此无法提供准确的涂层浸入模拟体液后最初 1 h 内的信息，但 EIS 仍是评价水在涂层中传输行为的重要手段。

涂层浸泡不同时间后的 EIS 结果如图 3 所示。由图 3 可知，聚酰亚胺涂层在模拟体液中浸泡 15 d 的过程中，EIS 表现出明显不同的三个特征：涂层浸泡在模拟体液中的 2 h~5 d 内，Nyquist 图呈现单容抗弧，且阻抗值较大；浸泡 9~13 d 内，Nyquist 图仍仅为单容抗弧，但容抗弧半径随浸泡时间的延长而减小；当浸泡时间继续延长至 14 d 后，Nyquist 图出现 2 个容抗弧。为确定不同特征的 EIS 对应的物理意义，采用不同的等效电路 (EEC) 对 EIS 数据进行拟合。图 3a、b 中的 EEC 对应的是表现为单容抗弧的 EIS，包括溶液电阻 (R_s)、涂层电容 (Q_c) 和涂层电阻 (R_c)。由于涂层表面不平整引起了“散射效应”，故使用恒相位角元件 (CPE) 代替电容元件。根据水的传输特性可知，当 EIS 表现为上述特征时，水还未到达涂层/金属界面，EIS 主要反映了在水传输过程中涂层本体的信息。当出现双容抗弧时，EIS 对应的 EEC (见图 3c) 包括溶液电阻 (R_s)、涂层电容 (Q_c)、涂层电阻 (R_c) 以及与基体的界面反应相对应的电荷转移电阻 (R_{ct}) 和双电层电容 (Q_{dl})，这意味着涂层达到吸水饱和。同时由于界面处水的聚积，使基体金属发生腐蚀。EIS 拟合结果见表 2。

根据拟合结果，还可以得到涂层电阻、涂层电容和界面反应电阻等重要信息，其中涂层电容可以作为评价水传输行为的关键参数。30 μm 涂层/铜体系的电容随浸泡时间的变化曲线如图 4 所示， Q_c 从 2 h 到 5 d 几乎没有变化，而后突然增加，并且在浸泡 14 d 后

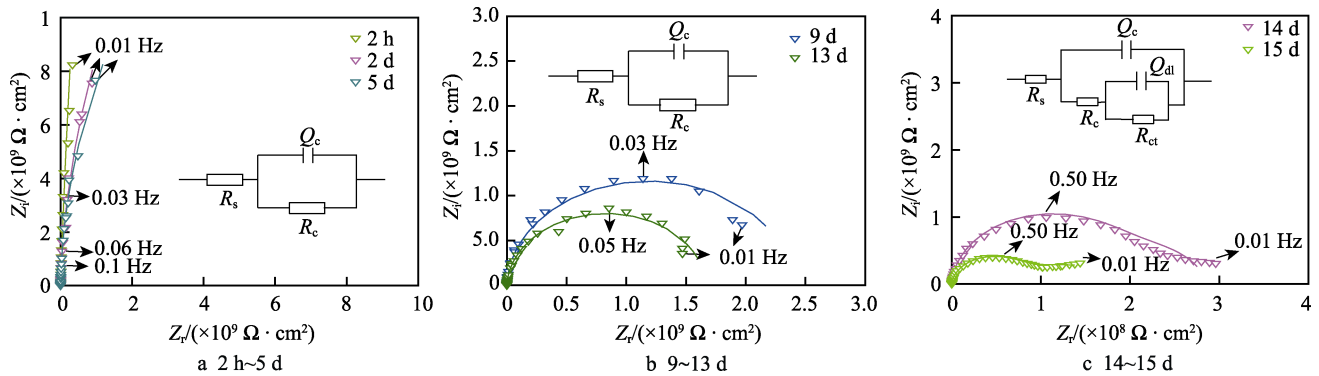


图 3 聚酰亚胺涂层/铜体系浸泡不同时间后的 EIS 测试结果
Fig.3 EIS test results of polyimide coating/copper system immersed for different time

表 2 涂层/铜系统 EIS 的拟合结果
Tab.2 Fitting parameters of EIS corresponding to the coating/copper system

Time	$R_s/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$R_{cp}/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$R_{cl}/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$\text{CPE1}/(\text{s}^n \cdot \Omega \cdot \text{cm}^{-2})$	n	$\text{CPE2}/(\text{s}^n \cdot \Omega \cdot \text{cm}^{-2})$	n	$\sum \chi^2/(\times 10^3)$
2 h	6	3.452×10^{11}		1.456×10^{-9}	0.989			1.674
2 d	5	8.538×10^{10}		1.482×10^{-9}	0.987			11.76
5 d	6	8.237×10^{10}		1.475×10^{-9}	0.988			9.5
9 d	6	2.339×10^{10}		1.565×10^{-9}	0.984			9.234
13 d	5	1.679×10^9		1.736×10^{-9}	0.974			6.252
14 d	6	2.163×10^8	6.969×10^{10}	1.87×10^{-9}	0.965	4.709×10^{-8}	0.8579	1.7
15 d	6	7.724×10^7	1.242×10^8	2.096×10^{-9}	9.574	3.286×10^{-8}	0.5	2.2

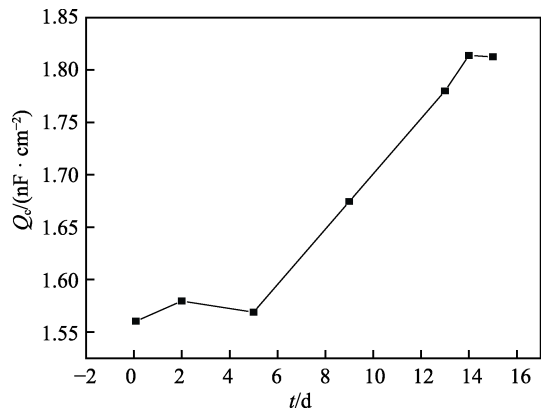


图 4 涂层电容随时间的变化曲线
Fig.4 Dependence of coating capacitance C_c of coating on immersion time

达到稳定状态。与吸水曲线不同，借助涂层电容随时间的变化所反映的水在涂层中的传输行为只经历了 3 个不同阶段。这是因为需要浸泡 1 h 待电位稳定后方可采集数据，因此 EIS 无法捕获浸泡初期的传输行为。可见，测试结果没有反映出自由膜所表现出来的最初 40 min 内的快速吸水阶段。除此之外，EIS 与称重试验的结果十分吻合，均表现出吸水率缓慢增加，而后陡然增加至最大值，最后达到稳定状态的 3 个不同水传输阶段。

2.2 水传输行为的机制研究

为了深入探究水在涂层中的传输行为，本文针对

吸水曲线的 4 个阶段分别进行分析。研究表明，当亲水性涂层浸入溶液中时，会发生润湿作用，表现为短时间内水分子在涂层表面快速铺展；而后由于浓度梯度，水分子会由溶液一侧传输到涂层中；当涂层中的水达到一定量时，水分子可能会和涂层基团发生作用，从而形成结合水。

为揭示第一阶段的机理，首先测定接触角来确定涂层表面的亲水性，如图 5 所示。聚酰亚胺涂层表面的接触角为 76.3° ，表现出亲水性 ($CA < 90^\circ$) [23-24]。此结论也可以由红外结果得到进一步佐证，如图 6 所示。其吸收峰出现在 1774 、 1714 、 1596 、 1496 、 1454 、 1372 、 818 、 722 cm^{-1} 处。 1774 cm^{-1} 和 1714 cm^{-1} 处的强吸收峰分别对应于酰亚胺基团 $\text{C}=\text{O}$ 不对称和对称伸缩振动， 1596 cm^{-1} 和 1454 cm^{-1} 处的弱峰对应于苯环骨架的伸缩振动， 1496 cm^{-1} 处的尖峰对应于苯环的 $\text{C}=\text{C}$ 振动[25]， 1372 cm^{-1} 处的峰为聚亚胺中 $\text{C}-\text{N}$ 伸缩振动产生， 818 cm^{-1} 处的峰对应于苯环对取代峰，而 722 cm^{-1} 处的强吸收峰对应于 $\text{C}=\text{O}$ 变角振动[26]。这些特征峰证实了聚酰亚胺的存在，同时也说明聚酰亚胺中具有许多亲水基团，能够表现出亲水性[27]。因此，可以确定吸水曲线的第一阶段为润湿作用。润湿作用不仅由涂层表面亲水性决定，而且受到涂层表面粗糙度影响。根据热力学原理，润湿粗糙表面的趋势大于润湿平面，即聚酰亚胺涂层表面越粗糙，润湿作用越强。图 7 是涂层/铜体系中涂层表面的三维图像。由图 7 可知，涂层表面分布着凸起结构，较为粗糙，

水易于在涂层表面的润湿。综上所述,吸水曲线第一阶段快速吸水的原因是浸泡初期水在涂层表面的快速润湿作用。

水在涂层中的传输有 2 种:Fick 扩散和非 Fick 扩散。研究表明,当水在涂层中的传输过程满足 Fick

扩散时,满足式(2)。

$$\frac{M_t}{M_\infty} = \frac{4}{l} \sqrt{\frac{D}{\pi}} \cdot \sqrt{t} \quad (2)$$

式中: t 为浸泡时间; M_t 和 M_∞ 分别表示 t 时刻的吸水量和饱和吸水量; l 为涂层的厚度; D 为水在涂层中的扩散系数。由式(2)可知,当水的传输行为满足 Fick 扩散,涂层的吸水量与时间的平方根成正比,且斜率为 $\frac{4}{l} \sqrt{\frac{D}{\pi}}$ 。由图 2 可以观察到,第二阶段大致为线性区域,故使用 $y=ax$ 拟合第二阶段^[28]。结果表明,吸水率与 \sqrt{t} 线性相关,水在第二阶段传输符合 Fick 定律,且扩散系数为 5.6×10^{-15} cm/s。根据 Fick 扩散特点,此阶段的水不与涂层相互作用,能够在涂层中自由地传输^[28],即为自由水。

在吸水曲线的第三阶段中,吸水率突然增加,表明此阶段水的传输行为或存在状态发生了突变。在第三阶段,吸水率已经达到 2%,此时水分子易与涂层中的聚合物相互作用,导致涂层内部形成非自由扩散的水簇。为了辨析第三阶段水的存在状态,本工作进行了如下的水解吸附试验:将聚酰亚胺自由膜浸入模拟体液后,取出,擦干,并用精度为 0.0001 g 的电子天平称量,之后将自由膜置于 80 °C 的烘箱中脱水 12 h,再次称量,最后将上述自由膜置于 130 °C 的烘箱中干燥 12 h,并再次称量。称重结果见表 3。通常认为吸附的水分子有 3 种不同的存在状态^[29]:游离的水分子,它既与其他水分子相互作用,也不与环境作用;聚集的水分子,这些分子与其他水分子相互作用形成水簇;与聚合物基团之间局部相互作用的水分子(结合水)。在 80 °C 挥发的水是自由水(不与聚合物相互作用),这类水的扩散符合 Fick 定律。在 130 °C 挥发的水是结合水(与聚合物相互作用)。从表 3 中可以看出,第三阶段吸收的水中包括结合水,因此这阶段为涂层中的水与聚酰亚胺相互作用形成结合水的过程。

表 3 水在聚酰亚胺自由膜中传输的不同阶段的水解吸附值
Tab.3 Water desorption data at different stages of water transport in polyimide free film

	g		
	10 min	26 h	7 d
80 °C	0.004	0.0087	0.0344
120 °C	0	0	0.0083

最后,根据图 2 中的吸水曲线可知,第四阶段的聚酰亚胺薄膜已吸水饱和。此阶段,涂层的吸水率不再变化,而且水以自由水和结合水的形式存在。

综上所述,在温度为 37 °C、pH 值为 7.2~7.4 的模拟体液中,30 μ m 自由膜的水传输过程包括四个阶段:第一阶段为润湿过程,此阶段吸水率在短时间内迅速增加;第二阶段为 Fick 扩散过程,扩散系数为

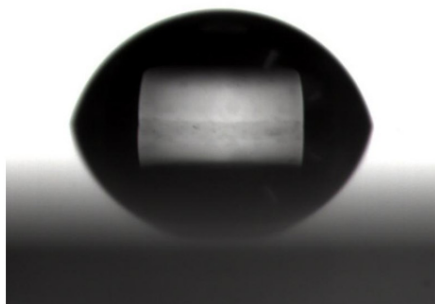


图 5 聚酰亚胺涂层的接触角测试
Fig.5 Contact angle of the polyimide coating

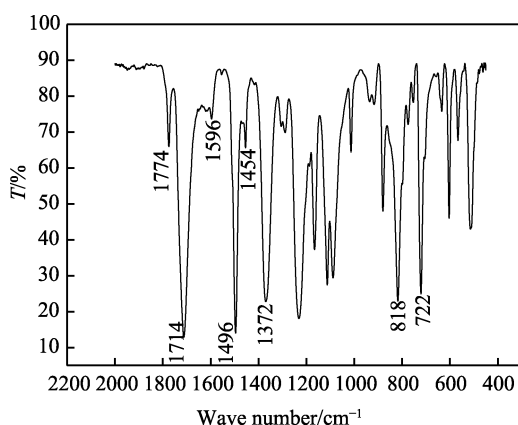


图 6 聚酰亚胺涂层的 FTIR 光谱
Fig.6 FTIR spectra of polyimide coating

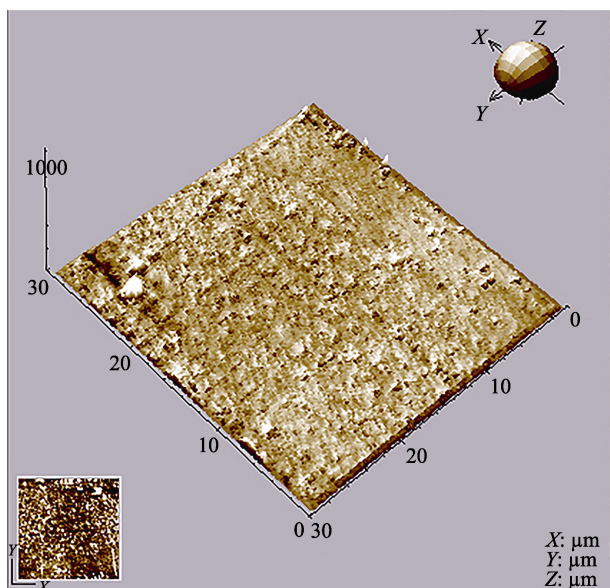


图 7 聚酰亚胺涂层的 AFM 三维图像 (30 μ m \times 30 μ m)
Fig.7 3D image of AFM with polyimide coating (30 μ m \times 30 μ m)

$5.6 \times 10^{-15} \text{ cm/s}$ (比环氧树脂中水的传输扩散系数小 5 个数量级^[16]); 第三阶段, 吸水率突增, 此阶段有结合水形成; 第四阶段, 吸水达到饱和, 水以自由水和结合水两种状态存在。

前人研究结果表明^[14], 当聚酰亚胺自由膜浸泡在去离子水中时, 吸水曲线包括 2 个阶段: 第一阶段为水在涂层中的 Fick 扩散阶段, 第二阶段为吸水饱和阶段。浸泡在模拟体液中的聚酰亚胺自由膜, 其吸水曲线不仅包括 Fick 扩散和吸水饱和阶段, 还包括浸泡初期水在亲水性聚酰亚胺表面的润湿阶段和结合水形成阶段。其中润湿阶段的不同, 是因为本工作中浸泡初期称量的时间间隔为 5 min, 而润湿过程主要发生在浸泡初期 30 min 内。但 Jongchul Seo 等人^[14]的工作中, 浸泡初期称量的时间间隔为 30 min, 因此他们设计的试验方法无法获得最初的润湿过程信息。

本研究中第三阶段结合水形成过程的出现, 笔者认为聚酰亚胺所处的介质不同所致。与在去离子水中不同, 在模拟人体液中, 随着水分子在涂层中的传输, 模拟体液中的离子 (如 Cl^- 或 Na^+ 等) 会在其后进入涂层, 进入涂层中的离子会与其中的水分子发生水化现象^[30], 即离子与水之间的静电作用使得水分子在离子周围聚拢, 最终使离子与水分子之间以离子对或者水分子包围离子的形式存在。这类水合离子半径大, 因此在涂层中的传输速率较小, 甚至会被阻滞在涂层的缺陷处, 从而使得传输的水滞留在涂层内部。当水量达到一定程度时, 这些水分子就会与聚合物发生相互作用, 形成结合水。通过以上分析, 笔者断定, 若以聚酰亚胺涂层作为封装材料置于人体内, 随体液中离子在涂层中的渗入, 涂层中将形成结合水, 这在一定程度上会限制水在涂层中的传输, 提高涂层的阻水作用。

2.3 聚酰亚胺涂层阻滞作用的劣化机制

水分子的侵入势必会引起电子器件的失效, 当水分子到达基体并引起腐蚀时, 涂层就已经丧失了阻滞作用。轻微的腐蚀就会引起电子器件功能异常, 若诱

发枝晶腐蚀, 还会导致电子器件短路。同时, 溶解的腐蚀产物会增加水的电导率, 也可以致使电子器件直接发生短路。当电子器件全面腐蚀时, 还会造成断路。故研究聚酰亚胺涂层阻滞作用的劣化机制, 对评价和改进涂层性能具有重要作用。

由 EIS 结果可知, 在涂层浸泡 14 d 后, Nyquist 图包括 2 个容抗弧。通过对数据拟合可知, 此时已经存在了基体金属的反应电阻 R_t , 表明水分子已经到达基体, 并在界面聚积成了水相, 涂层对水的阻滞作用已经丧失。SEM 对浸泡前以及浸泡 14 d 后涂层表面形貌 (见图 8) 的观察结果也显示, 未浸泡的涂层表面致密且均匀。然而在浸泡 14 d 后, 涂层表面观察到起泡。研究表明, 引起涂层起泡的原因主要包括以下几种^[31-32]: 当腐蚀性粒子进入涂层后, 会引起金属基体腐蚀, 碱性的腐蚀产物会造成涂层内外存在较大的渗透压, 致使涂层起泡; 当中性溶液进入涂层后, 涂层内外的浓度差会导致涂层失效; 当酸性溶液进入涂层后, 会使基体发生腐蚀, 并析出氢气, 从而导致起泡。无论是何种原因, 起泡失效的诱因皆是侵蚀性粒子进入到基体界面, 并在界面处聚积。因此, 无论是什么原因, 涂层起泡都表明了涂层阻滞性能的劣化。在浸泡 14 d 后的 SEM 图中, 还可以见到许多深色的斑状结构 (如 A 位置), 说明此处涂层物理或化学性质发生了变化。由 X 射线能谱 (见图 9) 分析可知, 该处仅包含 C、O、Ca、Au 等元素, 其中 C、O 是聚酰亚胺涂层的主要成分, 总的质量分数为 94.23%, Ca 是模拟体液中的成分, Au 是涂层喷金时引入的元素。能谱中并未出现 Cu, 说明该处并没有裸露出来的金属铜, 涂层对基体仍起到封装作用。因此可以断定, 涂层阻滞性能劣化的原因是起泡。有研究表明, 当涂层中侵入某些粒子 (如 Cl^- 和 Na^+) 时, 会在 SEM 图中表现为深色区域^[33], 但测试结果显示涂层中不存在介质含有的离子。而笔者的前期研究结果显示, 较长时间浸泡的涂层中会形成结合水, 因此推测深色斑点很有可能是涂层与水分子反应导致涂层物性变化所致。

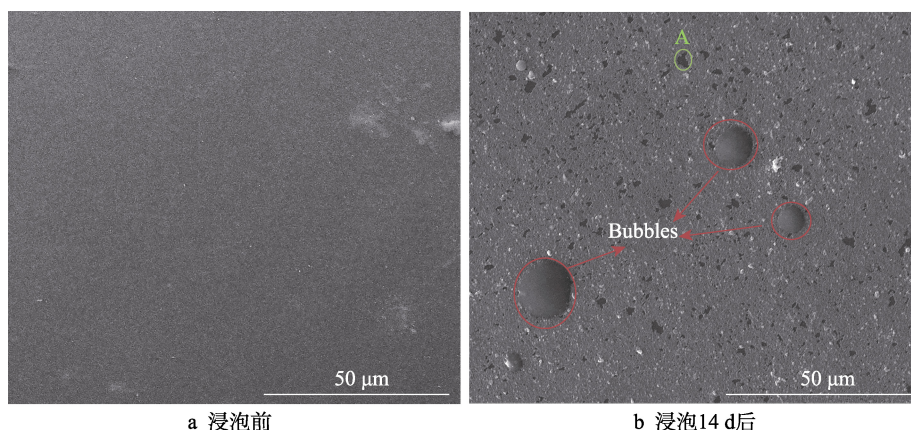


图 8 聚酰亚胺涂层的 SEM 形貌

Fig. 8 SEM micrographs of 30-micron coating surface: a) before immersion; b) 14 d after immersion

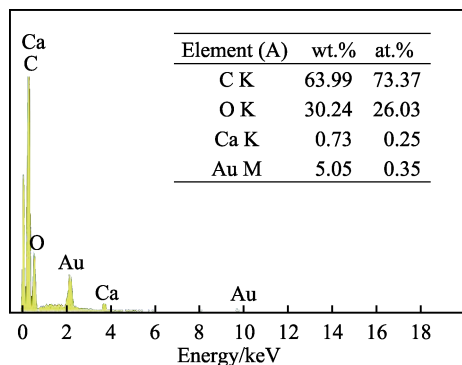


图9 聚酰亚胺涂层中A区域的EDS分析结果
Fig.9 EDS analysis of area A in polyimide coating

对于在实际工业环境中使用的涂料而言, 起泡是一个严重的质量问题。普遍认为, 涂料的吸水性是引起起泡失效的重要原因之一^[34], 且当涂层在基体表面附着力较小时, 更易发生起泡失效^[35]。为进一步探究起泡劣化机制, 本工作开展了干态附着力的测试。根据涂层的脱落面积和拉伸试柱面积的大小关系, 可以将附着力的断裂形式分为3种: 若涂层脱落面积小于试柱面积, 说明涂层界面的附着力较大; 若涂层脱落面积等于试柱面积, 说明涂层界面附着力较弱; 当涂层脱落面积大于试柱面积时, 界面处的结合力很差, 涂层已完全丧失附着能力。从图10可知, 未浸泡涂层的脱落面积等于试柱面积, 且附着力仅为1.8 MPa, 远小于环氧树脂在金属基体上的附着力(12 MPa)^[36]。这说明涂层的附着力较差, 涂层对基体的保护作用较弱, 进一步证明水的侵入, 是导致涂层起泡的主要原因。



图10 聚酰亚胺涂层附着力测试的断面形状
Fig.10 Section shape in polyimide coating adhesion test

2.4 大分子对水传输行为的影响

上述讨论的环境是根据血浆中离子成分而配制的模拟体液, 但血浆中大分子(如蛋白质)对水传输的影响不可忽略。血浆中含量最多的蛋白质是血清白蛋白, 目前血清白蛋白已经成为研究蛋白质相关性质的理想模型, 但是人血清白蛋白应用于科学研究具有产量少、成本高等缺点, 而牛血清白蛋白(BSA)与

人血清白蛋白为同源蛋白, 现已成为研究蛋白质作用机理最常用的蛋白质之一, 因此本工作选择BSA来研究蛋白质对水传输行为的影响。

自由膜在含有BSA的模拟体液中和普通模拟体液中浸泡后的质量增量曲线如图11所示。由图11可知, 在含有BSA的模拟体液中的水传输行为, 与在没有BSA的模拟体液中完全不同。在含有BSA的模拟体液中, 质量增量曲线(曲线1)包括3个阶段: 浸泡后自由膜的质量大幅度增加, 且在9 h内始终维持在2.85%左右, 这为第一阶段; 在9~252 h内, 自由膜质量缓慢增加, 此为吸水曲线的第二阶段; 从252 h开始直至试验结束, 自由膜的质量保持不变, 此为第三阶段。通过对比两条曲线可以发现, 曲线1第一阶段质量增加的幅度远高于曲线2。这是BSA在涂层表面附着并逐渐达到吸附平衡所致。曲线1的第二阶段为水传输阶段, 很明显, 在含有BSA的溶液中的水传输速率远小于不含BSA溶液中的水传输速率。这是因为BSA在涂层表面吸附, 从而覆盖住一定的水传输通道, 最终一定程度上阻止了水在聚酰亚胺涂层中的传输行为。此结果可以通过涂层的孔径分布及平均孔径的结果得到进一步验证。

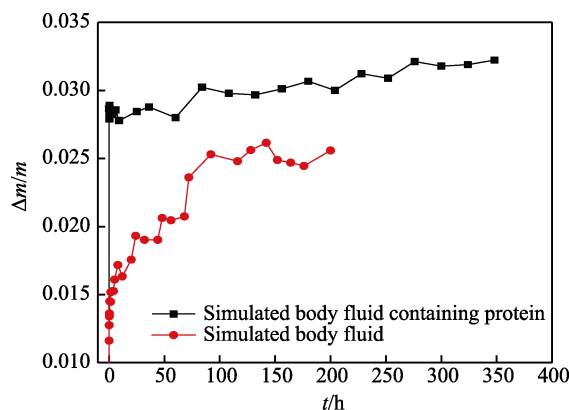


图11 聚酰亚胺薄膜在不同介质中的吸水曲线
Fig.11 Water absorptin curve for the polyimide film in different environments

孔径分布常表示为单位质量涂层总孔体积对孔径的变化率(dV/dD)与孔径(D)的关系, 其中 dV/dD 表示在测量过程中的某个相对压力下, 单位质量涂层在单位孔径下的总孔体积, 也就是总孔面积。又因为试验中数据采集点非常密集, 相对压力变化量趋于无限小时, 也就是孔径变化趋于无限小, 孔表面积变化趋于无限小, 因此此时总孔面积的变化可以认为是孔数量的变化, 如图12所示。由图12可知, 聚酰亚胺自由膜的孔径主要分布在14 nm以下, 只有少量分布在20 nm以上。根据BJH计算得到的结果, 涂层的平均孔径为4.8 nm。根据前人的研究结果, BSA的大小约为14 nm×4 nm×4 nm^[37], 因此BSA可以覆盖大多数聚酰亚胺薄膜中的孔隙, 从而阻碍水的传输。

综上所述, 尽管由于聚酰亚胺涂层中的孔隙、亲

水基团以及高的饱和吸水率(约 2.6%)导致涂层在模拟体液中的阻滞效果并不理想,但 BSA 等大分子的附着作用,使得聚酰亚胺作为 IED 的封装材料,在人体环境中具有相对较好的阻滞性。

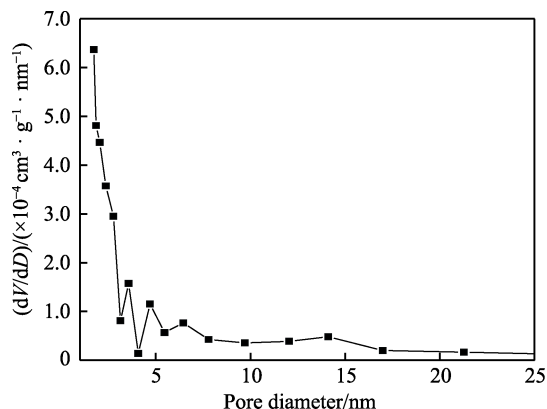


图 12 聚酰亚胺自由膜的孔径分布曲线

Fig.12 Distribution curve of pore diameter for free film

3 结论

1) 聚酰亚胺自由薄膜在模拟体液中的水传输行为包括 4 个阶段: 第一阶段为润湿过程, 此阶段吸水率在短时间内迅速增加; 第二阶段为 Fick 扩散过程, 扩散系数为 5.6×10^{-15} cm/s; 第三阶段, 吸水率突增, 此阶段有结合水形成; 第四阶段, 吸水达到饱和, 水以自由水和结合水两种状态存在。在四个阶段中, 第二阶段吸收的水为自由水, 可在涂层中自由传输并在界面处聚集, 从而形成水相, 最后破坏涂层的阻滞性能, 是决定涂层阻滞作用的关键阶段。

2) 聚酰亚胺薄膜阻滞作用劣化的原因是, 涂层与基体结合力较小, 当水传输到基体界面时, 会引起涂层起泡。适当增加涂层与基体结合力或改变涂层制备技术, 以得到本体缺陷少的聚酰亚胺表面涂层, 是提高涂层的阻滞性能的有效途径。

3) 大分子蛋白质会吸附在聚酰亚胺涂层的表面并覆盖水的传输通道, 在一定程度上阻止水在其中的传输。因此, 尽管聚酰亚胺具有较高的饱和吸水率, 但是仍可作为 IEDs 的封装材料。

参考文献:

- [1] AQUILINA O. A brief history of cardiac pacing[J]. Images in paediatric cardiology, 2006, 8(2): 17-81.
- [2] DEMOSTHENOUS A. Advances in microelectronics for implantable medical devices[J]. Advances in electronics, 2014, 4: 1-21.
- [3] DAGDEVIREN C, LI Zhou, WANG Zhong-lin. Energy harvesting from the animal/human body for self-powered electronics[J]. Annual review of biomedical engineering,

- 2017, 19(1): 85-108.
- [4] LI Ning, YI Zhi-ran, MA Ye, et al. Direct powering a real cardiac pacemaker by natural energy of a heartbeat[J]. ACS nano, 2019, 13(3): 2822-2830.
- [5] BAUER S, BAUER-GOGONEA S, GRAZ I, et al. 25th anniversary article: A soft future: From robots and sensor skin to energy harvesters[J]. Advanced materials, 2014, 26(1): 149-162.
- [6] VANHOESTENBERGHE A. Implantable electronic devices technology challenges for long-term human implantation[J]. Sensor review, 2009, 29(4): 345-348.
- [7] HOGG A, AELLEN T, UHL S, et al. Ultra-thin layer packaging for implantable electronic devices[J]. Journal of micromechanics and microengineering, 2013, 23(7): 075001.
- [8] KARAMI M A, INMAN D J. Linear and nonlinear energy harvesters for powering pacemakers from heart beat vibrations[M]. Bellingham: Spie-Int Soc Optical Engineering, 2011.
- [9] KO W H. Packaging of microfabricated devices and systems[J]. Materials chemistry and physics, 1995, 42(3): 169-175.
- [10] LI Chang-zheng, CAUWE M, MADER L, et al. Accelerated hermeticity testing of biocompatible moisture barriers used for the encapsulation of implantable medical devices[J]. Coatings, 2019, 10(1): 19.
- [11] LACOUR S P, COURTINE G, GUCK J. Materials and technologies for soft implantable neuroprostheses[J]. Nature reviews materials, 2016, 1(10): 16063.
- [12] SUZUKI T, MAEDA T, CHINZEI T, et al. Flexible microelectrode for interfacing regenerating peripheral nerves[C]//Proceedings of the 19th annual international conference of the IEEE Engineering in Medicine and Biology Society. Chicago, IL, USA: IEEE, 1997.
- [13] METZ S, BERTSCH A, BERTRAND D, et al. Flexible polyimide probes with microelectrodes and embedded microfluidic channels for simultaneous drug delivery and multi-channel monitoring of bioelectric activity[J]. Biosensors and bioelectronics, 2004, 19(10): 1309-1318.
- [14] SEO J, HAN H. Water diffusion studies in polyimide thin films[J]. Journal of applied polymer science, 2001, 82(3): 731-737.
- [15] GAMBLE J L. Chemical anatomy, physiology, and pathology of extracellular fluid. fifth edition[J]. Soil science, 1952, 74(5): 403.
- [16] LIU Ying, WANG Jiang-wei, LIU Li, et al. Study of the failure mechanism of an epoxy coating system under high hydrostatic pressure[J]. Corrosion science, 2013, 74: 59-70.
- [17] 朱蕾, 苏艳. 傅里叶红外光谱分析在环境试验中的应用[J]. 环境技术, 2002, 20(3): 5-9.
- ZHU Lei, SU Yan. Application of Fourier transform infrared spectroscopy(FTIR) analysis in environmental testing[J]. Environmental technology, 2002, 20(3): 5-9.
- [18] 朱杰, 孙润广. 原子力显微镜的基本原理及其方法学研究[J]. 生命科学仪器, 2005, 3(1): 22-26.

- ZHU Jie, SUN Run-guang. Introduction to atomic force microscope and its manipulation[J]. Life science instruments, 2005, 3(1): 22-26.
- [19] KARIMI S, NICKCHI T, ALFANTAZI A. Effects of bovine serum albumin on the corrosion behaviour of AISI 316L, Co-28Cr-6Mo, and Ti-6Al-4V alloys in phosphate buffered saline solutions[J]. Corrosion science, 2011, 53(10): 3262-3272.
- [20] MOUSAVI S R, ASGHARI M, MAHMOODI N M. Chitosan-wrapped multiwalled carbon nanotube as filler within PEBA thin film nanocomposite (TFN) membrane to improve dye removal[J]. Carbohydrate polymers, 2020, 237: 116128.
- [21] LAVAERT V, DE COCK M, MOORS M, et al. Influence of pores on the quality of a silicon polyester coated galvanised steel system[J]. Progress in organic coatings, 2000, 38(3-4): 213-221.
- [22] 曹楚南, 张鉴清. 电化学阻抗谱导论[M]. 北京: 科学出版社, 2002: 155-156.
- CAO Chu-nan, ZHANG Jian-qing. An introduction to electrochemical impedance spectroscopy[M]. Beijing: Science Press, 2002: 155-156.
- [23] MITTAL K L. Advances in contact angle, wettability and adhesion[M]. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc., 2013.
- [24] ISHIDA H, HUANG M T. Infrared spectral assignments for a semicrystalline thermoplastic polyimide[J]. Spectrochimica acta part A: Molecular and biomolecular spectroscopy, 1995, 51(3): 319-331.
- [25] 吴瑾光. 近代傅里叶变换红外光谱技术及应用 [M]. 北京: 科学技术文献出版社, 1994.
- WU Jin-guang. Modern Fourier transform infrared spectroscopy and its application[M]. Beijing: Science and Technology Documentation Press, 1994.
- [26] 王卫, 李承祥, 张国斌, 等. 聚酰亚胺的合成与研究[J]. 材料导报, 2008, 22(2): 119-120, 128.
- WANG Wei, LI Cheng-xiang, ZHANG Guo-bin, et al. Synthesis and studies of polyimide[J]. Materials review, 2008, 22(2): 119-120, 128.
- [27] KARADUMAN Y, ONAL L. Water absorption behavior of carpet waste jute-reinforced polymer composites[J]. Journal of composite materials, 2011, 45(15): 1559-1571.
- [28] PAUL A, LAURILA T, VUORINEN V, et al. Fick's laws of diffusion[M]. Cham: Springer International Publishing, 2014: 115-139.
- [29] VAN DER WEL G K, ADAN O C G. Moisture in organic coatings—A review[J]. Progress in organic coatings, 1999, 37(1-2): 1-14.
- [30] TIELROOIJ K J, GARCIA-ARAEZ N, BONN M, et al. Cooperativity in ion hydration[J]. Science, 2010, 328(5981): 1006-1009.
- [31] HAMADE R F, DILLARD D A. Assessing the effects of shear, compression, and peel on the cathodic degradation of elastomer-to-metal adhesive bonds[J]. International journal of adhesion and adhesives, 2005, 25(2): 147-163.
- [32] FUNKE W. Blistering of paint films and filiform corrosion[J]. Progress in organic coatings, 1981, 9(1): 29-46.
- [33] 宋轶黎. 腐蚀性介质在有机涂层中的传递过程研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2014: 63-68.
- SONG Yi-li. Research of aggressive medium uptake in organic coating[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2014: 63-68.
- [34] LIU Bao-sheng, WEI Ying-hui, CHEN Wei-yi, et al. Blistering failure analysis of organic coatings on AZ91D Mg-alloy components[J]. Engineering failure analysis, 2014, 42: 231-239.
- [35] YANG X F, TALLMAN D E, BIERWAGEN G P, et al. Blistering and degradation of polyurethane coatings under different accelerated weathering tests[J]. Polymer degradation and stability, 2002, 77(1): 103-109.
- [36] 刘樱. 高静水压力下有机涂层的失效机制和寿命预测 [D]. 北京: 中国科学院研究生院, 2011.
- LIU Ying. Failure mechanisms and lifetime prediction of organic coatings under high hydrostatic pressures[D]. Beijing: Graduate School of Chinese Academy of Sciences, 2011.
- [37] WRIGHT A K, THOMPSON M R. Hydrodynamic structure of bovine serum albumin determined by transient electric birefringence[J]. Biophysical journal, 1975, 15(2): 137-141.