

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2025.08.003

共混增韧改性聚酰亚胺合金材料的制备及其性能

冯献礼¹, 王伟², 陈行州³, 沈丰³

(1. 河南农业大学实验室与设备管理办公室分析测试中心, 郑州 450046;

2. 浙大宁波理工学院材料科学与工程学院, 浙江宁波 315100; 3. 宁波永灵航空科技有限公司, 浙江宁波 315191)

摘要: 为提高商品化的结晶性聚酰亚胺材料LK-3001的冲击韧性, 采用具有高冲击韧性的无定形态聚酰亚胺材料YS20对LK-3001进行了共混增韧改性研究。通过热压成型制备得到了一系列聚酰亚胺合金材料, 并系统地研究了YS20含量对合金材料结晶形态、热学、力学、摩擦磨损、耐化学品等性能以及微观形貌的影响。结果表明, 随着YS20含量的增加, 聚酰亚胺合金材料逐渐由结晶性聚合物转变为无定形态聚合物, 玻璃化转变温度呈现出逐渐上升的趋势; 当YS20的质量分数 $\geq 40\%$ 时, 合金材料无明显熔点; 所有的合金材料都表现出了非常优异的热稳定性, 5%热失重温度超过530℃; 随着YS20含量的增加, 合金材料的拉伸强度和弯曲强度都呈现出先增大再减小再增大的趋势; 合金材料的冲击强度显著提升, 微观形貌观察也表明合金材料由脆性断裂逐渐转变为韧性断裂。分析表明, 含YS20质量分数20%的聚酰亚胺合金材料具有优异的力学性能, 拉伸强度达122 MPa, 弯曲强度达192 MPa, 压缩强度达183 MPa, 无缺口冲击强度达98 kJ/m², 较LK-3001提高了118%, 且具有优异的热学、耐摩擦磨损和耐化学品等综合性能, 具有广阔的应用前景。

关键词: 聚酰亚胺; 结晶性; 热塑性; 高分子合金; 共混; 增韧; 力学性能

中图分类号: O632 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2025)08-0016-08

Preparation and properties of polyimide alloy materials through blending toughening modification

FENG Xianli¹, WANG Wei², CHEN Xingzhou³, SHEN Feng³

(1. Analytical Instrumentation Center, Laboratory and Equipment Management Office of Henan Agricultural University, Zhengzhou 450046, China;

2. School of Materials Science and Engineering, Ningbo Tech University, Ningbo 315100, China;

3. Ningbo Yongling Aviation Technology Co., Ltd., Ningbo 315191, China)

Abstract : To address the brittleness issue of commercial crystalline polyimide material LK-3001 and enhance its impact resistance, LK-3001 was modified with amorphous polyimide material YS20, which exhibitd high impact toughness. Through the thermal pressing process, a series of polyimide alloy materials were successfully prepared. The effects of varying YS20 content on the crystalline structure, thermal properties, mechanical properties, wear resistance, solvent resistance and microstructure of the alloy materials were systematically investigated. The results show that with the increase of YS20 content, the polyimide alloy material gradually changes from crystalline polymer to amorphous polymer, and the glass transition temperature shows a gradual upward trend. When the mass fraction of YS20 is not less than 40%, the alloy material has no obvious melting point. All the alloy materials show excellent thermal stability, and it temperature of the 5% weight loss exceeds 530℃. With the increase of YS20 content, the tensile strength and bending strength of the alloy material increase first, then decrease, and then increase again. The impact strength of the alloy material is significantly improved, and the microscopic morphology observation also shows that the alloy material gradually changes from brittle fracture to ductile fracture. The analysis shows that the polyimide alloy containing 20wt% YS20 has excellent mechanical properties. The tensile strength is 122 MPa, the bending strength is 192 MPa, the compressive strength is 183 MPa,

基金项目: 宁波市青年科技创新领军人才项目(2023QL045), 宁波市鄞州区技术创新挑战赛项目(2023YZQ090005), 浙江省公益技术应用研究项目(LGG22E030014), 宁波市重大科技攻关暨“揭榜挂帅”项目(2022Z004)

通信作者: 王伟, 博士, 副教授, 硕士生导师, 研究方向为耐热高分子材料

收稿日期: 2025-06-07

引用格式: 冯献礼, 王伟, 陈行州, 等. 共混增韧改性聚酰亚胺合金材料的制备及其性能[J]. 工程塑料应用, 2025, 53(8): 16-23.

FENG Xianli, WANG Wei, CHEN Xingzhou, et al. Preparation and properties of polyimide alloy materials through blending toughening modification[J]. Engineering Plastics Application, 2025, 53(8): 16-23.

and the unnotched impact strength is 98 kJ/m^2 , which is 118% higher than that of LK-3001. In addition, it has excellent comprehensive properties such as thermal, friction and wear resistance and chemical resistance, and has broad application prospects.

Keywords : polyimide ; crystalline ; thermoplastic ; polymer alloy ; blending ; toughening ; mechanical property

聚酰亚胺特种工程塑料因其优异的耐热性、力学强度、尺寸稳定性、耐腐蚀和耐摩擦磨损等性能,广泛应用于航空航天、电子电气、汽车和机械等领域^[1-2]。然而,聚酰亚胺材料的耐热性和加工性总是相互矛盾的,其中某一性能的提升往往是通过牺牲另一性能来实现的。如美国 Dupont 公司生产的 Vespel[®] 和日本 UBE 公司生产的 Upimol[®], 耐热性优异,但加工性差;沙特 Sabic 公司生产的 Ultem[®] 具有优异的熔融加工性,但耐热性差;美国 Amoco 公司生产的 Torlon[®] 具有较好的耐热性,也可以熔融加工,但加工周期长,加工性不够好^[3]。

结晶性聚酰亚胺特种工程塑料的出现,打破了耐热性和加工性难以均衡的僵局。结晶性聚酰亚胺材料可以像其他结晶性塑料[如聚醚醚酮(PEEK)^[4]、聚苯硫醚(PPS)^[5]等]一样,实现挤出或注射成型加工;同时,结晶性聚酰亚胺材料在高温下具有较高力学强度保持率,尤其使用碳纤维或玻璃纤维补强后,热变形温度(HDT)可达熔点(T_m)附近,使用温度大大提高。除此以外,结晶性聚酰亚胺还具有更加优异的耐化学品性、尺寸稳定性和耐摩擦磨损性等,可广泛应用于精密机器与工业机械、电子电气、医疗和汽车领域等等^[6-7]。如日本三井公司开发的 Aurum[®] 和宁波领科开发的 LK-3001[®] 就是结晶性聚酰亚胺材料的代表^[3]。

然而,结晶性聚酰亚胺材料同其他结晶性材料存在着一个共同的缺点:结晶性材料通常比无定形材料更脆,在受到冲击或弯曲时更容易断裂。因此,对结晶性材料进行增韧改性研究十分必要。聚合物的共混改性对于获得综合性能较为理想的高分子材料,提高材料的使用性能、改善加工性能、降低生产成本都具有非常重要的意义。采用共混改性的方法对 PEEK, PPS 等材料进行增韧的研究报道比较多,一般采用与其耐热性相近的热塑性材料如聚酰亚胺,聚醚砜(PES)等进行改性^[8-10]。然而针对结晶性聚酰亚胺材料的共混增韧改性研究未见报道。基于此,笔者以结晶性聚酰亚胺材料 LK-3001 为研究对象,采用冲击韧性非常好的无定形态热塑性聚酰亚胺材料 Ratem[®] YS20^[11] 对其进行增韧改性,制备得到了一系列聚酰亚胺合金材料。通过研究

YS20 含量对合金材料结晶形态、热性能、力学性能、摩擦磨损性能和微观形貌等的影响,得到了一种综合性能优异的结晶性聚酰亚胺合金材料,具有一定的创新性与应用价值。

1 实验部分

1.1 主要原材料

聚酰亚胺模塑粉:LK-3001,黄色细粉,平均粒径 $13 \mu\text{m}$,宁波领科新材料科技有限公司;

聚酰亚胺模塑粉:Ratem[®] YS20,淡黄色细粉,上海塑料研究所有限公司。

1.2 主要仪器及设备

高速混合机:SHR-100A,张家港格兰机械有限公司;

平板硫化机:XLB-0,总压力 350 kN ,最大液压力 20 MPa ,湖州顺力橡胶机械有限公司;

微机式万能试验机:WDW-50 J,济南天辰试验机制造有限公司;

简支梁冲击试验机:XJ-50Z,济南天辰试验机制造有限公司;

数显硬度计:MXHRS-150,上海伦捷机电仪表有限公司;

差示扫描量热(DSC)仪:200 PC,德国 NETZSCH 公司;

热重(TG)分析仪:209 F1,德国 NETZSCH 公司;

动态热机械分析(DMA)仪:Q800,美国 TA 公司;

X 射线衍射(XRD)仪:Ultima IV,日本 Rigaku 公司;

扫描电子显微镜(SEM):S-3400N,日本 HITACHI 公司;

摩擦试验机:M-200A,北京航天纵横检测仪器有限公司。

1.3 试样制备

首先将聚酰亚胺模塑粉 LK-3001 和 YS20 在 200°C 下干燥 2 h 以除去水分。然后将二者分别按照质量比为 $100:0, 80:20, 60:40, 40:60, 20:80, 0:100$ 的比例,加入高速混合机中,经高速搅拌,使物料混合均匀,得到具有不同比例的混合聚酰亚胺模塑粉体。按照 YS20 所占的质量分数,分别将样品命名为 $0^\#, 20^\#, 40^\#, 60^\#, 80^\#$ 和 $100^\#$ 。

采用热压机成型,将150 g粉料放入到210 mm×120 mm×*h*规格模具型腔中;将热压机升至360~380 °C,加压30~55 MPa的压力并保温保压20~30 min;降温、脱模后得到210 mm×120 mm×4 mm规格的聚酰亚胺高分子合金材料板材,再经机械加工得到标准测试样块。

1.4 测试与表征

(1)密度按GB/T 1033.1-2008测试。

(2)XRD测试。采用XRD仪,测试条件:速度2°/min,步长0.02°,扫描范围5°~40°,40 mA,40 kV,CuK α -辐射($K=1.54$)。

(3)拉伸强度测试。按GB/T 1040.2-2006测试,试验速度为5 mm/min。

(4)压缩强度测试。按GB/T 1041-2008测试,试验速度为5 mm/min。

(5)弯曲强度测试。按GB/T 9341-2008测试,试验速度为2 mm/min。

(6)简支梁冲击强度(无缺口)测试。按GB/T 1043.1-2008测试,摆锤能量15 J,冲击速度3.8 m/s。

(7)洛氏硬度(M)测试。按GB/T 9342-1988测试,洛氏硬度标尺选“M”。

(8)DSC表征。采用DSC仪,在N₂气氛下,气体流速为50 mL/min,测试温度范围为50~400 °C,升温速率为10 °C/min进行测试。

(9)TG分析。采用TG分析仪,在空气气氛,气体流量为50 mL/min,温度范围50~800 °C,升温速率为10 °C/min进行测试。

(10)DMA测试。采用DMA仪,在N₂气氛下,测试频率1 Hz,升温速率5 °C/min进行测试。

(11)SEM观察。采用SEM进行观察,加速电压为5.00 kV,工作距离为7.4 mm。

(12)摩擦系数、磨痕宽度测试。按GB/T 3960-2016测试,与45°钢对磨,负荷20 kg,对磨2 h。

2 结果与讨论

2.1 XRD分析

实验所用的聚酰亚胺材料均为热塑性材料,高温压制过程中均可完全塑化,经压制后可得到质地均匀的板材。采用XRD仪对所有聚酰亚胺材料的结晶形态进行了表征,结果如图1所示。由图1可见,0°样品的衍射峰强度很高,是典型的结晶性聚酰亚胺材料。压制后得到的板材不透明,并呈现亮黄色。100°样品只能观察到弥散峰出现,表明该材料

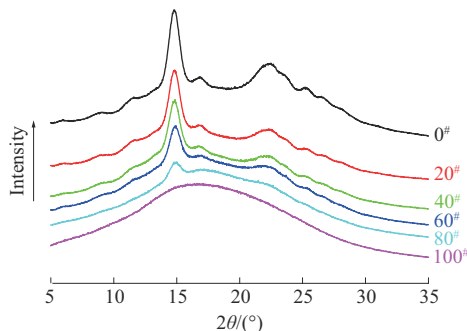


图1 聚酰亚胺合金材料的XRD曲线

Fig. 1 XRD curves of the polyimide alloy materials

为无定形材料;压制后得到透明的琥珀色板材。从0°~100°样品,随着无定形态YS20组分含量的增加,衍射峰强度逐渐减弱;2 θ 为22.3°,16.8°,14.8°处的衍射峰依次消失,材料由结晶态逐渐转变为无定形态。板材外观逐渐由不透明的黄色转为部分透明的褐色,再到全透明的琥珀色。

2.2 DSC分析

一般说来,可以通过玻璃化转变温度(T_g)来研究共混体系的相容性,聚合物共混后的 T_g 与两种聚合物分子级的混合程度有直接关系:若两种聚合物组分相容,共混物为均相体系,就只有一个 T_g ,此 T_g 取决于两组分的 T_g 和体积分数;若两组分完全不相容,形成界面明显的两相结构,就有两个 T_g ,分别等于两组分的 T_g ;部分相容体系介于上述两种情况之间^[12]。对所有的聚酰亚胺合金材料进行了DSC表征,结果如图2所示。由图2可见,所有的聚酰亚胺合金材料都只能观察到一个 T_g ,说明两种聚酰亚胺材料具有很好的相容性。0°样品的DSC曲线具有明显的结晶熔融峰,熔融温度(T_m)约为375 °C,也表明其作为一种典型的结晶性材料,与XRD结果相符;其 T_g 约为219 °C。20°样品也可以观察到明显的熔融峰, T_m 约为350 °C,说明质量分数20% YS20的加入,显著地降低了高分子合金材料的熔点,使得高

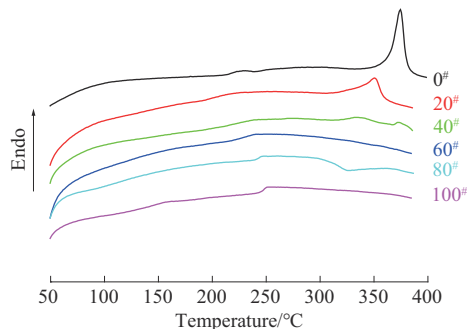


图2 聚酰亚胺合金材料的DSC曲线

Fig. 2 DSC curves of the polyimide alloy materials

分子合金材料的加工温度更低,改善了加工性能。在其他聚酰亚胺合金材料中,随着YS20组分含量的增加,几乎观察不到明显的熔融峰,玻璃化转变愈发变得明显,说明样品的结晶形态逐渐以无定形态为主。100#样品仅表现出一个明显的峰玻璃化转变峰, T_g 约为247℃,表明其是一个典型的无定形材料。该共混物体系中,随着YS20含量的增加,合金材料的 T_g 整体呈现出逐渐增大的趋势,唯有20#样品比较特别,其 T_g 值最小。推测可能是由于少量YS20的加入,其不对称的分子链结构增大了原结晶性聚酰亚胺无定形区分子链间的自由体积,有利于分子链的运动,使得 T_g 值下降。80#样品的曲线除了有一个明显的玻璃化转变峰外,还可以观察到一个明显的结晶放热峰,可能是由于少量结晶性聚酰亚胺分子链在升温过程中形成了晶核,YS20部分分子链进而发生规整排列而导致的。聚酰亚胺合金材料的热性能数据见表1。

表1 聚酰亚胺合金材料的热性能数据

Tab. 1 Thermal property data of polyimide alloy materials

Samples	$T_g^a/^\circ\text{C}$	$T_g^b/^\circ\text{C}$	$T_m/^\circ\text{C}$	$T_{d5\%}/^\circ\text{C}$
0#	219	205	374	558
20#	211	205	350	530
40#	225	208	336, 373	537
60#	231	222		531
80#	243	227		556
100#	247	245		534

Notes: T_g^a is the glass transition temperature obtained from DSC; T_g^b is the glass transition temperature obtained from DMA; T_m is the melting temperature obtained from DSC; $T_{d5\%}$ is the temperature of 5% weight loss.

2.3 热稳定性能

采用TG分析仪对0#~100#聚酰亚胺合金材料的耐热稳定性进行了表征,结果如图3所示,5%热失重温度数据($T_{d5\%}$)见表1。0#样品由于具有致密的分子结构排列,表现了最优异的耐热稳定性, $T_{d5\%}$ 约为558℃。随着YS20组分含量的增加,聚酰亚胺合金材料的耐热性有所下降(除80#以外),但这些材料在空气气氛下仍然表现出了非常优异的耐热稳定性,其起始热分解温度超过400℃, $T_{d5\%}$ 超过530℃。80#样品的 $T_{d5\%}$ 与0#几乎相同,参照DSC曲线,推测可能是由于80#样品在升温过程中,在325℃左右产生了结晶,分子结构更加致密,使其耐热稳定性提高^[13]。

2.4 DMA性能

采用DMA仪对0#~100#聚酰亚胺合金材料的动

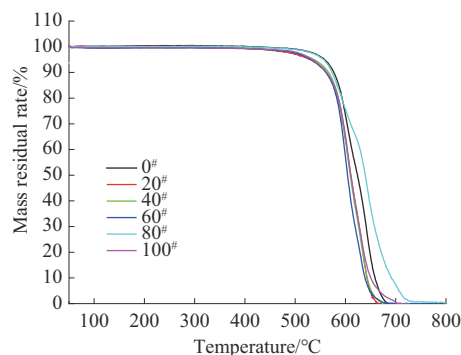
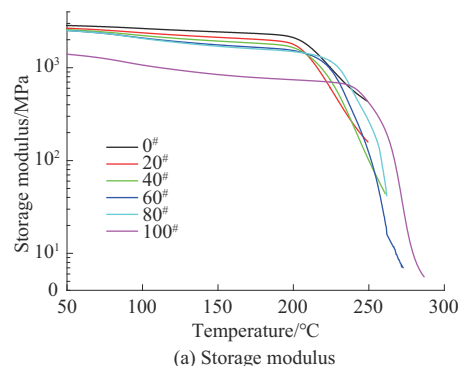


图3 聚酰亚胺合金材料的TG曲线

Fig. 3 TG curves of the polyimide alloy materials

态热机械性能进行了表征,结果如图4所示。由图4可见,由于0#样品为结晶性材料,所以具有更高的初始储能模量,为3 000 MPa左右,表现出了更高的刚性和抗变形能力;随着YS20组分含量的增加,聚酰亚胺合金材料初始储能模量随之下降,100#样品最低,约为1 400 MPa。一般可以将储能模量曲线拐点温度看作是材料的 T_g ,数值也列于表1。可以发现,除20#样品的 T_g 未明显升高,其余由储能模量曲线拐点获得的 T_g 也呈逐渐增大的趋势,由205℃逐渐增大到245℃,同DSC结果相似。此外,由储能模量曲线拐点获得的 T_g 值分别低于DSC获得的 T_g 数值,这主要是因为DSC和DMA分别从热性质



(a) Storage modulus

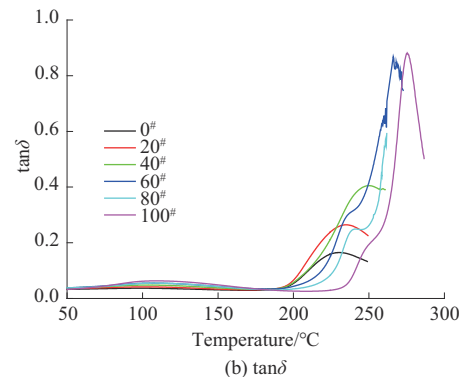
(b) $\tan \delta$

图4 聚酰亚胺合金材料的DMA曲线

Fig. 4 DMA curves of the polyimide alloy materials

和动态力学性质两个不同的角度来表征材料的玻璃化转变行为。DSC关注的是材料的热容变化,而DMA关注的是材料在动态外力作用下的弹性-黏弹性转变。尽管两种方法得到的 T_g 数值可能会有一定的偏差,但它们都能有效地反映材料的玻璃化转变特性。损耗因子($\tan\delta$)是DMA中的一个关键参数, $\tan\delta$ 越高,表明材料黏性较强,材料在形变过程中能量损耗越大,加工时流动性越好^[14]。由图4b可见,随着YS20组分含量的增大, $\tan\delta$ 逐渐变大,说明共混增韧改性制备的聚酰亚胺合金材料的流动性优于未改性聚酰亚胺。

2.5 力学性能

对0[#]~100[#]聚酰亚胺合金材料在室温下的拉伸强度、弯曲强度和压缩强度进行了表征和对比,结果如图5所示,数据列于表2中。0[#]样品的拉伸强度最小,为106 MPa;随着YS20成分含量的增加,拉伸强度呈现出先增大再减小后增大的趋势,100[#]样品的拉伸强度最大,为131 MPa;20[#]次之,为122 MPa。0[#]样品的弯曲强度最小,为160 MPa;随着YS20成分含量的增加,弯曲强度也呈现出先增大再减小后增大的趋势;20[#]样品的弯曲强度最大,达到192 MPa,较0[#]样品提高了20%;40[#]次之,为182 MPa;100[#]的弯曲强度为173 MPa。所有样品的压缩强度呈现出了无规律的变化,除了60[#]的压缩强度偏小,约为156 MPa外,其他样品的压缩强度均大于180 MPa,表现出了优异的抗压缩性能。综上,所有的聚酰亚胺材料均表现出了非常优异的力学性能。

结晶的存在会导致结晶性高分子材料的韧性较差。经测试,0[#]样品的简支梁无缺口冲击强度为45 kJ/m²,明显低于其他热塑性聚酰亚胺材料。为了改善其韧性,采用YS20材料对其改性,结果发现,当添加质量分数20% YS20时,20[#]聚酰亚胺合金材料的韧性就得到了显著的提高,简支梁无缺口冲击强度达到98 kJ/m²,提高了118%;继续添加YS20后,其他聚酰亚胺合金材料表现出了更加优异的抗冲击性能,在摆锤能量为15 J、冲击速度为3.8 m/s的测试条件下,样条均未被冲断,说明YS20的添加对高分子合金材料的抗冲击性能起到了很大的改善作用。

2.6 硬度

对0[#]~100[#]聚酰亚胺合金材料的洛氏硬度进行了表征,标尺为“M”,结果如图6所示。由图6可见,

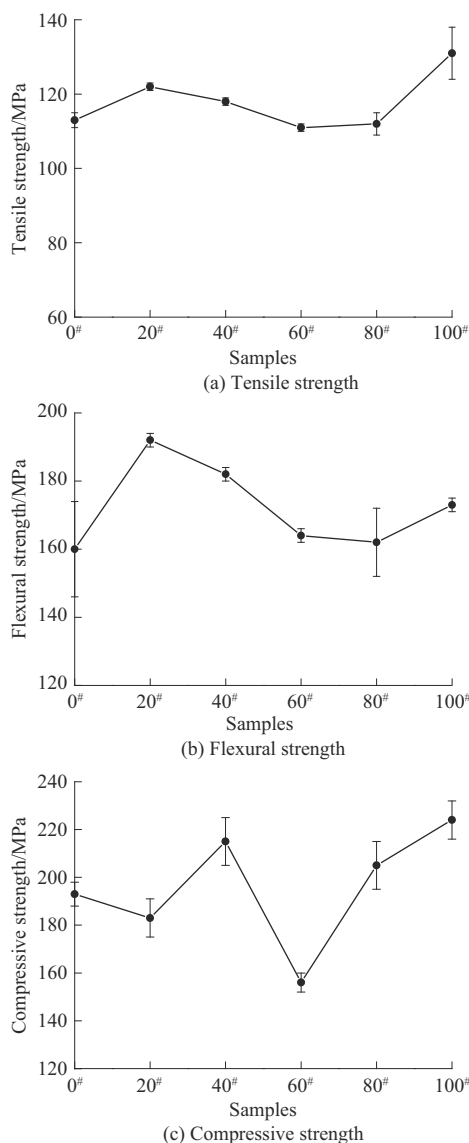


图5 聚酰亚胺合金材料的力学性能

Fig. 5 Mechanical properties of polyimide alloy materials

表2 聚酰亚胺合金材料的常温力学性能数据

Tab. 2 Mechanical property data of polyimide alloy materials at room temperature

Samples	Tensile strength/MPa	Flexural strength/MPa	Compressive strength/MPa	Impact strength/(kJ·m ⁻²)
0 [#]	106	160	193	45
20 [#]	122	192	183	98
40 [#]	118	182	215	nb
60 [#]	111	164	156	nb
80 [#]	112	162	205.0	nb
100 [#]	131	173	224	nb

Notes: nb is not broken.

所有材料的洛氏硬度值相差不大;随着YS20成份含量的增加,洛氏硬度逐渐减小,由111逐渐减小到107。所有材料均具有较大的硬度,反映了这些材

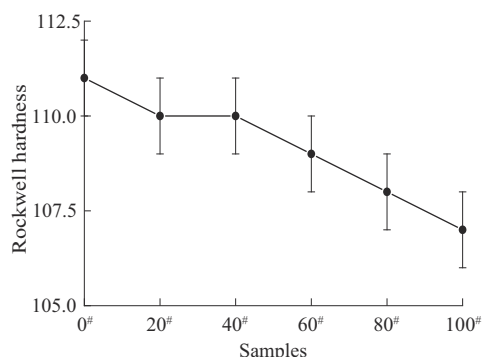


图6 聚酰亚胺合金材料的洛氏硬度

Fig. 6 Rockwell hardness of polyimide alloy materials

料具有较强的抵抗外力变形的能力和较好的刚性。

2.7 摩擦磨损性能

对0#~100#聚酰亚胺合金材料的耐摩擦磨损性能进行了表征,得到摩擦系数和磨痕宽度如图7所示。由图7可以发现,0#与100#样品的摩擦系数比较接近,约为0.32;随着YS20成分含量的增加,摩擦系数和磨痕宽度呈现出无规则的变化规律,这与两相结合程度有关;其中20#和80#样品表现出了较低的摩擦系数,约为2.8。0#样品由于具有更高的刚性,因此磨痕宽度比100#样品小,约为3.2 mm;20#样品的磨痕宽度最小,约为3.0 mm,其他合金材料的磨痕宽度在3.2~3.4 mm之间,总体差异不大。

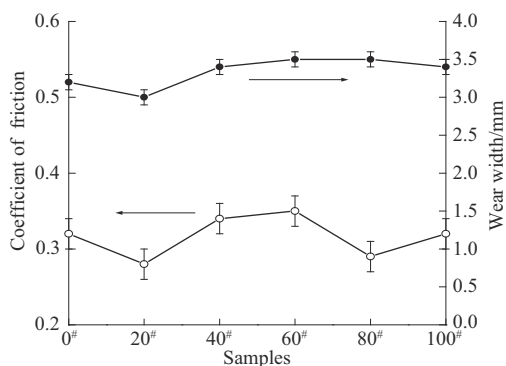


图7 聚酰亚胺合金材料的摩擦系数和磨痕宽度

Fig. 7 Coefficient of friction and wear width of polyimide alloy materials

2.8 耐溶剂性研究

众所周知,结晶性材料具有非常优异的耐化学药品性,为了探究聚酰亚胺合金材料的耐化学药品性,将所有试样(80 mm×10 mm×4 mm)完全浸于溶剂中并停留10 d,观察试样的变化情况。溶剂包括浓硫酸、35%硫酸、浓硝酸、35%硝酸、浓盐酸、10%盐酸、10% NaOH、氯仿、乙二醇和二甲苯。样条变化情况包括没有改变(○)、稍微龟裂(△)和膨胀(×)。试样具体情况见表3。由表3可见,0#和20#试样除

了在浓硝酸中会发生稍微龟裂外,在其他溶剂中都没有变化,表现出了非常优异的耐化学药品性,这主要是因为它们内部的结晶相发挥主导作用。40#和60#样品除了在10%盐酸、乙二醇和二甲苯中几乎没有变化外,在其他浓酸、浓碱和氯仿中,都会发生不同程度的膨胀或龟裂,说明其耐溶剂性较差;这主要是因为它们内部结晶相和无定形相的比例大致相同;两相共混时,相容性差,导致样品致密性差,溶剂更易进入到试样中,使得试样从内部受到溶剂的腐蚀。80#和100#样品以YS20成分为主,除了在强酸、强碱和氯仿中会发生不同程度的膨胀或龟裂外,在其他试剂中表现了较好的耐溶剂性。

表3 聚酰亚胺合金材料的耐溶剂性

Tab. 3 Solvent resistance of polyimide alloy materials

Solvent	0#	20#	40#	60#	80#	100#
Concentrated sulfuric acid	○	○	×	×	×	×
35% sulfuric acid	○	○	×	×	×	×
Concentrated nitric acid	△	△	×	×	×	×
35% nitric acid	○	○	×	×	×	×
Concentrated hydrochloric acid	○	○	×	×	×	×
10% hydrochloric acid	○	○	○	○	○	○
10% NaOH	○	○	×	×	○	○
Chloroform	○	○	△	△	△	△
Ethylene glycol	○	○	○	○	○	○
Xylene	○	○	○	○	○	○

Notes: ○ is no change, △ is slight cracking, × is swelling.

2.9 SEM分析

采用SEM对拉伸后样条的断面形貌进行了表征,结果如图8所示。由于0#样品为结晶性聚酰亚胺,表现为脆性断裂,断面可明显观察到层状结构,表面粗糙,像是若干颗粒堆积而成。加入质量分数20%的YS20以后,无定形态的YS20均匀地分布于结晶性聚酰亚胺上,就像在0#样品的颗粒外层披上了一层强韧的细纱,光滑而且明亮,将颗粒连接成一个整体,如8b所示;因此20#样品在宏观性质上表现出拉伸强度、弯曲强度和冲击强度的显著增加。当YS20的质量分数达到40%时,断面形貌呈现出鳞片结构,层次分明,原来分散的颗粒仿佛变成了一片片更大的鳞片,紧密地连接在一起,脆性断裂开始向韧性断裂转变。当YS20的质量分数达到60%时,断面形貌呈现出一片均匀连接的整体结构,光滑而且明亮。当YS20的质量分数达到80%和100%时,断面形貌也呈现出一片均匀连接的整体结构,光滑且明亮,而且可以明显地观察到撕裂和纤维状结构,与无定形态样品断面结构相符。由

图8可见,随着YS20含量的增加,断面形貌呈现规律性变化,样条由脆性断裂逐渐转变为韧性断裂^[15-16]。这主要是由于:(1)结晶性材料LK-3001的结晶区的刚性较高,分子链的滑移和变形能力较差,在受到外力冲击时,容易发生脆性断裂;加入热塑性材料YS20后,可以形成两种材料的共混体系,这种共混体系中,两种材料的分子链相互缠结,形成物理交联网络;当材料受到外力冲击时,无定形改性材料YS20能够通过分子链的滑移和变形吸收能量,从而分散应力,减少脆性断裂的可能性。(2)加入的热塑性材料YS20具有较高的韧性和无定形特性,其在共混体系中形成韧性相,能够有效抑制裂纹的扩展。韧性相的存在使得材料在受到冲击时,裂纹的扩展路径变得更为曲折,从而延缓断裂过程,提高冲击韧性。

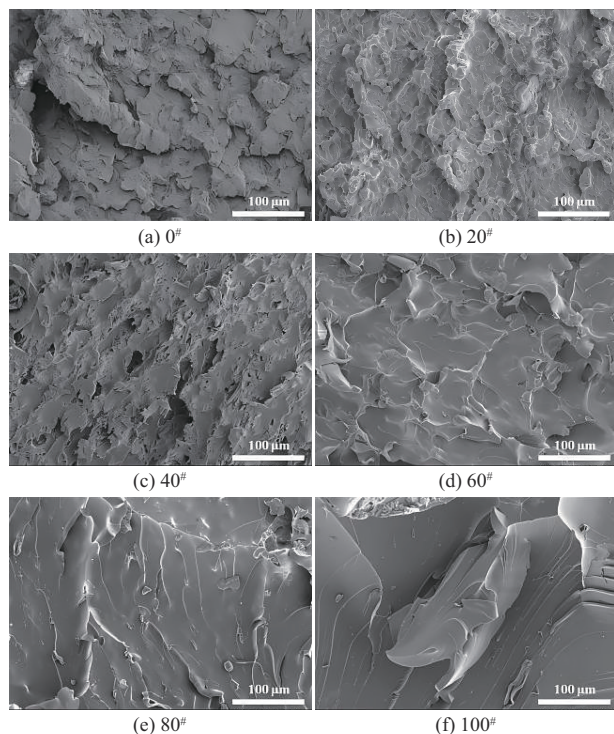


图8 聚酰亚胺合金材料的SEM照片

Fig. 8 SEM photos of polyimide alloy materials

3 结论

(1)通过将无定形态的聚酰亚胺材料与结晶态的聚酰亚胺材料共混,制备得到了一系列聚酰亚胺合金材料,所有的材料都表现出了优异的耐热稳定性和力学性能。

(2) XRD和DSC结果表明,随着YS20含量的增加,聚酰亚胺合金材料逐渐由结晶性聚合物转变为无定形态聚合物, T_g 整体呈现出逐渐上升的趋势。

(3)力学性能测试结果表明,随着YS20含量的增加,拉伸强度和弯曲强度都表现出了先增大再减小后增大的趋势;简支梁无缺口冲击强度逐渐增大;压缩强度变化规律不明显;相比于0#样品,20#样品的拉伸强度、弯曲强度和冲击强度都有显著的增加,尤其冲击强度提高了118%。

(4)耐化学品性能测试表明,相较于其他比例的合金材料,0#和20#样品除了在浓硝酸中会发生稍微龟裂外,在其他溶剂中都几乎没有变化,表现出了非常优异的耐化学品性。

(5) SEM结果表明,随着YS20含量的增加,断面形貌呈现规律性变化,样条由脆性断裂逐渐转变为韧性断裂。

(6)综上所述,20#样品在结晶性、热稳定性、熔融加工性、力学性能、耐化学品性和摩擦磨损性能方面均表现优异,具有广泛的应用潜力。

参考文献

- [1] 潘震,任茜,何志斌,等.热塑性聚酰亚胺工程塑料及其透明化研究进展[J].工程塑料应用,2022,50(6):159-165,171.
PAN Zhen, REN Xi, HE Zhibin, et al. Research progress on thermoplastic polyimide engineering plastics and their transparentization [J]. Engineering Plastics Application, 2022, 50(6):159-165, 171.
- [2] 徐广锐.含苯并噁唑结构耐高温聚酰亚胺模塑料制备及性能[J].工程塑料应用,2020,48(8):36-40,45.
XU Guangrui. Preparation and properties of high temperature resistant polyimide molding plastics with benzoxazole group [J]. Engineering Plastics Application, 2020, 48(8):36-40, 45.
- [3] 丁孟贤.聚酰亚胺化学、结构与性能的关系及材料[M].2版.北京:科学出版社,2012.
DING Mengxian. Polyimide-the relationship between chemistry, structure and properties, and materials [M]. Beijing: Science Press, 2012.
- [4] 周浩,程祥,闫新华,等.聚醚醚酮增材与减材复合加工对比实验[J].工程塑料应用,2022,50(4):46-51.
ZHOU Hao, CHENG Xiang, YAN Xinhua, et al. Comparative experiment on additive and subtractive combined machining of polyetheretherketone [J]. Engineering Plastics Application, 2022, 50(4):46-51.
- [5] 赵乐,陆承志,王少飞,等.碳纤维增强聚苯硫醚复合材料结晶结构与性能调控[J].工程塑料应用,2022,50(1):72-77.
ZHAO Le, LU Chengzhi, WANG Shaofei, et al. Control of crystal structure and performances of carbon fiber reinforced polyphenylene sulfide composite [J]. Engineering Plastics Application, 2022, 50(1):72-77.
- [6] 陈志平,姬亚宁,周福龙,等.低熔点高结晶性热塑性聚酰亚胺薄膜的制备及性能研究[J].绝缘材料,2016,49(10):43-47.

- CHEN Zhiping, JI Yaning, ZHOU Fulong, et al. Preparation and properties of thermoplastic polyimide film with low melting point and high crystallinity[J]. *Insulating Materials*, 2016, 49(10):43–47.
- [7] 张鸿飞. 基于三苯双醚二酐可熔融加工结晶性聚酰亚胺的合成与性能研究[D]. 宁波:中国科学院大学(中国科学院宁波材料技术与工程研究所), 2017.
- ZHANG Hongfei. Synthesis and properties of melt-processable crystalline polyimide based on triphenyl diether dianhydride[D]. Ningbo: Ningbo Institute of Material Technology, Chinese Academy of Sciences, 2017.
- [8] 王运良. 一种热塑性聚酰亚胺改性聚醚醚酮树脂的研究[D]. 长春:吉林大学, 2012.
- WANG Yunliang. Study of poly(ether ether ketone) resin modified by a thermoplastic polyimide[D]. Changchun: Jilin University, 2012.
- [9] 张舒雯. 聚醚醚酮酮纳米微球制备及增韧聚醚醚酮研究[D]. 长春:吉林大学, 2023.
- ZHANG Shuwen. Preparation of PEKEKK nanospheres and study on its toughening of PEEK[D]. Changchun: Jilin University, 2023.
- [10] 许珂, 张佰城, 李秉辉, 等. 聚苯硫醚改性研究进展[J]. *现代塑料加工应用*, 2023, 35(5):47–50.
- XU Ke, ZHANG Baicheng, LI Binghui, et al. Research progress in modification of polyphenylene sulfide[J]. *Modern Plastics Processing and Applications*, 2023, 35(5):47–50.
- [11] WU Liangfei, ZHANG Zhaozhu, YANG Mingming, et al. WU L F, ZHANG Z Z, YANG M M, et al. Surface modification of YS-20 with polydopamine for improving the tribological properties of polyimide composites[J]. *Friction*, 2022, 10(3):411–421.
- [12] 高春梅, 奚旦立, 杨晓波, 等. 聚偏氟乙烯/聚氯乙烯相容性研究[J]. *膜科学与技术*, 2006, 26(5):21–25.
- GAO Chunmei, XI Danli, YANG Xiaobo, et al. Study on the compatibility of PVDF/PVC[J]. *Membrane Science and Technology*, 2006, 26(5):21–25.
- [13] 陈晓玲, 王经逸, 施伟章, 等. 含三氟甲基二胺单体对聚酰亚胺薄膜性能的影响[J]. *工程塑料应用*, 2024, 52(12):41–45.
- CHEN Xiaoling, WANG Jingyi, SHI Weizhang, et al. Effect of trifluoromethyl-containing diamine monomers on properties of polyimide films[J]. *Engineering Plastics Application*, 2024, 52(12):41–45.
- [14] 李兴建, 吕佳宁, 姚新宽, 等. 动态热机械分析技术在高分子形状记忆效应表征中的应用进展[J]. *材料导报*, 2024, 38(22):262–272.
- LI Xingjian, LYU Jianing, YAO Xinkuan, et al. Progress in application of dynamic thermomechanical analysis technique in characterization of polymeric shape memory effects[J]. *Materials Reports*, 2024, 38(22):262–272.
- [15] 杨皓然, 张荣希, 段同生, 等. 高韧耐热 PLA/PBS 共混材料的制备及性能[J]. *工程塑料应用*, 2022, 50(6):25–30.
- YANG Haoran, ZHANG Rongxi, DUAN Tongsheng, et al. Preparation and properties of PLA/PBS blends with high toughness and heat resistance[J]. *Engineering Plastics Application*, 2022, 50(6):25–30.
- [16] 王顺, 王康宁, 陈琦, 等. 高度可溶性聚酰亚胺增韧萘型环氧树脂[J]. *工程塑料应用*, 2021, 49(6):8–15.
- WANG Shun, WANG Kangning, CHEN Qi, et al. Naphthalene type epoxy resin reinforced with highly soluble polyimide[J]. *Engineering Plastics Application*, 2021, 49(6):8–15.