

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2018.11.009

聚酰亚胺 / 碳纳米管复合材料的制备及性能

邢亮臣¹, 陈孝起², 周海军², 周萌萌², 肖继君¹, 李彦涛²

(1. 河北科技大学, 石家庄 050018; 2. 河北省科学院能源研究所, 石家庄 050081)

摘要: 选用 4 种多壁碳纳米管 (MWNTs) 为增强材料, 采用超声分散的方法将 MWNTs 分散到溶剂中, 然后加入 3, 3', 4, 4'-联苯四甲酸二酐、均苯四甲酸二酐和二氨基二苯醚通过原位聚合反应得到聚酰亚胺 (PI) / 碳纳米管 (MWNTs) 模塑粉, 并通过热压成型工艺制备了 PI / MWNTs 复合材料试样。采用傅立叶变换红外光谱仪、热重分析仪、拉伸试验机和滑动摩擦试验机等分别对复合材料的分子结构、热稳定性、力学性能以及摩擦系数等进行表征。结果表明, 长度为 10~30 μm 的长羧基 MWNTs 增强的 PI / MWNTs 复合材料的拉伸强度、断裂伸长率分别为 108.85 MPa, 4.50%, 较纯 PI 分别提高 26%, 23.6%, 摩擦系数为 0.24, 比纯 PI 下降 25%, 力学性能和耐磨性能明显增加。

关键词: 碳纳米管; 聚酰亚胺; 力学性能; 摩擦性能

中图分类号: TQ327 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2018)11-0039-04

Preparation and Properties of Polyimide / Carbon Nanotubes Composites

Xing Liangchen¹, Chen Xiaoqi², Zhou Haijun², Zhou Mengmeng², Xiao Jijun¹, Li Yantao²

(1. Hebei University of Science and Technology, Shijiazhuang 050018, China; 2. Hebei Research Institute of Energy Sources, Shijiazhuang 050081, China)

Abstract : Four kinds of multi-walled carbon nanotubes (MWNTs), such as carboxyl multi-walled carbon nanotubes and multi-walled carbon nanotubes were selected as reinforced materials, the MWNTs were dispersed in the solvent by ultrasonic dispersion, and then 3, 3', 4, 4'-biphenyltetracarboxylic dianhydride (BPDA), pyromellitic dianhydride (PMDA) and 4, 4'-diaminodiphenyl ether (ODA) were added to obtain a carbon nanotube / polyimide (PI / MWNTs) molding powder via in-situ polymerization, and various carbon nanotubes / polyimides (PI / MWNTs) were prepared via a hot-press technology. The molecular structure, thermal stability and mechanical properties of the composites were characterized by Fourier transform infrared spectrometer, thermogravimetric analyzer, universal tensile testing machine, and sliding friction tester. The results show that the tensile strength, elongation at break and friction coefficient of MWNTs / PI composites reinforced by carboxylated carbon nanotubes with the length of 10~30 μm are 108.85 MPa and 4.5%, respectively, and compared with pure PI, those of MWNTs / PI composites are increased by 26%, 23.6% and the friction coefficient is 0.24 and is decreased by 25%, respectively. The mechanical properties and the friction coefficient are significantly increased.

Keywords : carbon nanotubes ; polyimide ; mechanical property ; friction property

随着航空航天领域技术的发展, 高性能的聚合物基复合材料越来越受到关注。聚酰亚胺 (PI) 作为一种高性能的热固性工程塑料, 其综合性能较好, 广泛用于航空、航天、机械、电子和薄膜等高新技术领域。但其在单独使用时拉伸、耐磨性能差, 通过各种填料改性之后可以得到力学性能优异的 PI 复合材料。碳纳米管 (CNTs) 作为纳米材料, 具有优异的

力学、电学及化学性能, 其因管状结构, 具有特定的自润滑作用, 已经发展为很多材料的理想填料^[1-5], 近年来, 将 CNTs 与聚四氟乙烯^[6]、超高分子量聚乙烯、聚氨酯^[7]和双马来酰亚胺^[8]等高聚物结合已成为近些年的研究重点。张明艳等^[9]将不同长径比 CNTs 加入到 PI 基体中, 成功制备了杂化薄膜, 研究发现, CNTs 的加入可以有效地提高 PI 杂化薄膜的

通讯作者: 李彦涛, 正高级工程师, 主要从事高分子材料的研究与开发 E-mail: 13903116163@163.com

收稿日期: 2018-09-13

引用格式: 邢亮臣, 陈孝起, 周海军, 等. 聚酰亚胺 / 碳纳米管复合材料的制备及性能 [J]. 工程塑料应用, 2018, 46(11): 39-42.

Xing Liangchen, Chen Xiaoqi, Zhou Haijun, et al. Preparation and properties of polyimide / carbon nanotubes composites[J]. Engineering Plastics Application, 2018, 46(11): 39-42.

拉伸强度。李珍莲等^[10]通过湿法混料成功制备了PI/CaCO₃-石墨复合材料,研究发现,CaCO₃与石墨在协同作用下,复合材料的摩擦性能最佳。姚聪迪等^[11]通过球磨和超声两种分散方法,制备了PI/石墨烯复合材料,研究发现,球磨法制备的复合材料,石墨烯均匀地包覆在PI表面,热压成型后形成更完整的导电网状结构。

不同的MWNTs在聚合物基体中的分散情况大不相同,为了比较几种MWNTs的增强效果,笔者通过原位聚合法制备了一系列MWNTs改性的PI/MWNTs复合模塑粉,并通过热压成型工艺制备试样,研究了4种不同MWNTs对PI的热性能、力学性能和摩擦性能等的影响,发现该材料可用于耐高温齿轮、轴承和刹车片方面。

1 实验部分

1.1 主要原材料

4,4'-二氨基二苯醚(ODA):工业级,南通汇顺化工有限公司;

均苯四甲酸二酐(PMDA):工业级,如皋市乐恒化工有限公司;

3,3',4,4'-联苯四甲酸二酐(BPDA):工业级,石家庄海力精化有限责任公司;

羧酸化长多壁碳纳米管(MWNTs_{COOH-L}):羧基含量2%,直径20~30 nm,长度10~30 μm,纯度>98%,中国科学院成都有机化学有限公司;

长多壁碳纳米管(MWNTs_L):直径20~30 nm,长度10~30 μm,纯度>98%,中国科学院成都有机化学有限公司;

羧酸化短多壁碳纳米管(MWNTs_{COOH-S}):羧基含量2%,直径10~20 nm,长度0.5~2 μm,纯度>95%,南京先锋纳米材料科技有限公司;

短多壁碳纳米管(MWNTs_S):直径10~20 nm,长度0.2~2 μm,纯度>95%,南京先锋纳米材料科技有限公司;

N,N'-二甲基乙酰胺(DMAC):分析纯,天津市永大化学试剂有限公司;

4A级分子筛:天津市永大化学试剂有限公司。

1.2 主要仪器及设备

电热鼓风干燥箱:101-2AB型,天津市泰斯特仪器有限公司;

超声细胞粉碎机:SCIENTS-1200E型,宁波新芝生物科技股份有限公司;

热压成型机:ZG-200T型,东莞市正工机电设备科技有限公司;

高速中药粉碎机:ZN-400A型,长沙市岳麓区中南制药机械厂;

傅立叶变换红外光谱(FTIR)仪:Spectrum 100型,Perkin Elmer股份有限公司;

差示扫描量热(DSC)仪:200F3型,耐驰仪器商贸上海有限公司;

热重(TG)分析仪:TGA-Q50型,美国Waters公司;

微机控制电子万能试验机:104C型,深圳万测试验设备有限公司;

塑料洛氏硬度计:XHR-150型,上海奥龙迪检测设备有限公司;

塑料滑动摩擦试验机:BTF-069型,长春市彼特福科技有限公司。

1.3 纯PI和PI/MWNTs复合材料的制备

首先将质量分数为0.5%的不同的MWNTs利用超声细胞粉碎机(400 W/1 h)分散到DMAc溶剂中,加入一定物质的量之比的二酐与二胺,在不高于20℃下搅拌4 h,加入带水剂与催化剂,升温回流3 h,冷却,用丙酮洗涤多次,抽滤后放入烘箱中,80,170,260℃梯度升温各2 h,得到PI及PI/MWNTs复合材料模压粉。通过模压成型工艺压制156 mm×20 mm×5 mm的样条,根据性能测试标准要求制成不同规格的试样,并测试其性能。聚合反应方程式如图1所示。

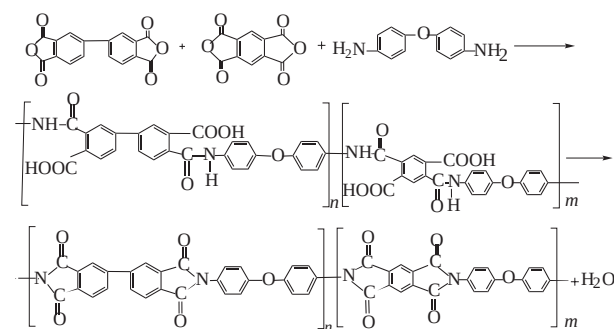


图1 聚合反应方程式

1.4 测试与表征

TG分析:氮气气氛,升温速度为20℃/min,测试范围为30~900℃;

拉伸性能根据GB/T 1447-2005测试,哑铃状试样,试样宽部尺寸为20 mm,窄部为10 mm,长为156 mm,厚度为4~5 mm,拉伸速度为2 mm/min;

洛氏硬度根据JB/T 7409-2015测试,选用HRM标尺,试验力为980.7 N;

摩擦磨损性能根据GB/T 3960-2016测试,样

条尺寸为 30 mm×7 mm×6 mm, 试验环材料为 45# 钢, 外径为 20 mm, 转速为 200 r/min, 试验时间为 2 h, 试验负荷为 196 N。

2 结果与分析

2.1 PI 及 PI/MWNTs 复合材料的 FTIR 分析

图 2 为纯 PI 和 PI/MWNTs 复合材料的 FTIR 谱图。由图 2 可知, 在纯 PI 的 FTIR 光谱图中, 1773 cm^{-1} 和 1707 cm^{-1} 处为五元亚胺环上的不对称和对称伸缩振动峰, 1365 cm^{-1} 处为 C—N 键的伸缩振动峰, 729 cm^{-1} 处为聚酰亚胺 C=O 弯曲振动峰, 1234 cm^{-1} 为主链中 C—O—C 的伸缩振动峰。由 PI/MWNTs 的曲线看出, 1774 cm^{-1} 和 1707 cm^{-1} 处为五元亚胺环上的 C=O 不对称和对称伸缩振动峰, 1365 cm^{-1} 处为 C—N 键的伸缩振动峰, 724 cm^{-1} 处为聚酰亚胺 C=O 弯曲振动峰, 1236 cm^{-1} 为主链中 C—O—C 的伸缩振动峰。其余 PI/MWNTs 复合材料的特征吸收峰与纯 PI 一致。由此说明, PI/MWNTs 复合材料的特征吸收峰和纯 PI 的特征吸收峰基本一致, 说明 MWNTs 的加入并没有影响聚酰胺酸的亚胺化, 成功制备了 PI/MWNTs 复合材料。由于 MWNTs 加入量相对 PI 基体较少, 在 FTIR 谱图中不明显, 可以看出 MWNTs 的加入对 PI 结构无影响。

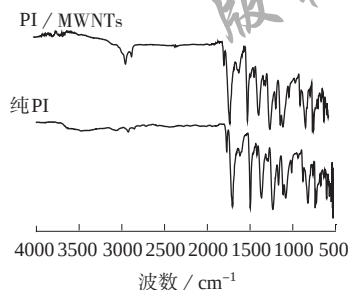
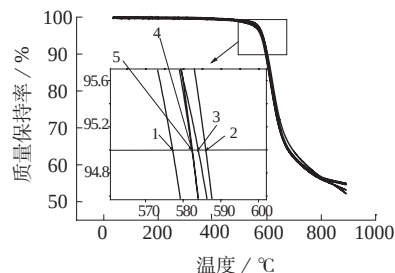


图 2 纯 PI 和 PI/MWNTs 复合材料的 FTIR 谱图

2.2 PI 及 PI/MWNTs 复合材料的热分析

图 3 为不同 MWNTs 改性 PI/MWNTs 复合材料的 TG 曲线。从图 3 可以看出, 纯 PI 在失重 5% ($T_{5\%}$) 时的温度为 577°C , 而添加少量不同 MWNTs 的复合材料 PI/MWNTs_{COOH-L}、PI/MWNTs_{COOH-S}、PI/MWNTs_L、PI/MWNTs_S 的 $T_{5\%}$ 分别为 $582, 582, 584, 586^{\circ}\text{C}$, 相比于纯 PI, 由于 MWNTs 的导热性能较好, 且 MWNTs 的加入阻碍了 PI 分子链的运动, 链段分解时需要的能量增加, 使复合材料的耐热性略有增加, 且不含羧基的 MWNTs 较含羧基的 MWNTs 热稳定性提高明显。



1—纯PI; 2—PI/MWNTs_S; 3—PI/MWNTs_L;
4—PI/MWNTs_{COOH-S}; 5—PI/MWNTs_{COOH-L}

图 3 不同 MWNTs 改性 PI/MWNTs 复合材料的 TG 曲线

2.3 不同 MWNTs 对 PI/MWNTs 复合材料力学性能的影响

表 1 为不同 MWNTs 对 PI/MWNTs 复合材料力学性能的影响。

表 1 纯 PI 和 PI/MWNTs 复合材料的力学性能

样品	拉伸强度 / MPa	断裂伸长率 / %
纯 PI	86.40	3.64
PI/MWNTs _{COOH-L}	108.85	4.50
PI/MWNTs _{COOH-S}	88.17	2.57
PI/MWNTs _L	93.15	3.49
PI/MWNTs _S	89.63	2.81

由表 1 看出, 纯 PI 的拉伸强度为 86.40 MPa, 断裂伸长率为 3.64%, PI/MWNTs_{COOH-L} 的拉伸强度为 108.85 MPa, 断裂伸长率为 4.50%, 拉伸强度和断裂伸长率分别提高了 26.0% 和 23.6%, 另外 3 种 MWNTs 对 PI 改性效果不明显, 这是由于 MWNTs_{COOH-L} 上的 —COOH 可与 PI 主链上的 C=O 和 —O— 形成氢键和共价键^[12-14], 会使断裂时需要破坏的高分子主价键的比例大大增加, 而主价键的强度比范德华力的强度高 20 倍左右^[9], 并且在拉伸过程中, MWNTs_{COOH-L} 与 PI 更容易实现搭接重叠, MWNTs_{COOH-L} 在复合材料被拉断之前承载了一定的拉应力, 证明 MWNTs_{COOH-L} 与 PI 基体之间有很强的作用力。而 MWNTs_{COOH-S} 和 MWNTs_S 的加入, 对复合材料的拉伸性能影响较小, 但是其断裂伸长率降低, 这是因为 MWNTs_{COOH-S} 和 MWNTs_S 极性较弱, 不能与 PI 基体形成很强的相互作用, 更多的是充当了杂质, 可能使复合材料内部形成缺陷, 导致断裂伸长率降低。

2.4 不同 MWNTs 对 PI/MWNTs 复合材料洛氏硬度的影响

表 2 为不同 MWNTs 对 PI/MWNTs 复合材料洛氏硬度的影响。从表 2 可以看出, 4 种 MWNTs 的引入使复合材料的洛氏硬度有小幅度的提高, MWNTs 为管状结构具有很好的承载能力, 且硬度较大, 但由于添加量很小, 硬度提高不明显。

表2 纯PI和PI/MWNTs复合材料的洛氏硬度

样品	洛氏硬度
纯PI	105.4
PI/MWNTs _{-COOH-L}	106.5
PI/MWNTs _{-COOH-S}	106.9
PI/MWNTs _{-L}	107.1
PI/MWNTs _{-S}	107.3

2.5 不同MWNTs对PI/MWNTs复合材料摩擦性能的影响

表3为不同MWNTs对PI/MWNTs复合材料摩擦性能的影响。从表3可以看出,这4种MWNTs均能提高复合材料的摩擦能力。可归因于MWNTs减摩耐磨的3点作用:①MWNTs的管状轴承效应和自润滑效应;②MWNTs的纤维状结构阻止了基体带状结构的大面积破坏;③MWNTs在对偶件表面形成的转移膜隔离了复合材料与对偶件的直接接触,降低了磨损率,减小了摩擦系数^[15]。其中,PI/MWNTs_{-COOH-L}复合材料的摩擦系数最低,复合材料的耐磨性能最好,摩擦系数只有0.24,降低了25%。这是由于长羧基MWNTs与PI基体之间存在很强的作用力,在滑动过程中可以更好地形成转移膜,且在高速转动中,少量磨屑覆盖在PI表面,形成了第三固相,避免了PI与对偶件的直接接触,可以起到润滑作用。复合材料本身耐高温性能较好,在滑动过程中不会因生热而变形,在耐高温齿轮、轴承和刹车片方面可以有很好的应用。

表3 纯PI和PI/MWNTs复合材料的摩擦系数

样品	摩擦系数
纯PI	0.32
PI/MWNTs _{-COOH-L}	0.24
PI/MWNTs _{-COOH-S}	0.30
PI/MWNTs _{-L}	0.30
PI/MWNTs _{-S}	0.27

3 结论

采用超声分散机将4种不同的MWNTs分散到PI基体中,制备了4种PI/MWNTs复合材料。其中长度为10~30 μm的长羧基碳纳米管的加入使PI的拉伸强度和断裂伸长率分别提高了26.0%和23.6%,摩擦系数降低了25%,因其优异的综合性能,此材料可用作耐高温齿轮、轴承和刹车片方面。由于添加量较小,MWNTs对PI/MWNTs复合材料的热性能和硬度只有小幅度提高。

参考文献

- [1] Ge J J, Zhang D, Li Q, et al. Multiwalled carbon nanotubes with chemically grafted polyetherimides[J]. J Am Chem Soc, 2005, 127(28):9984-9985.
- [2] Bin Y Z, Oishi K, Koganemaru A, et al. Catalytic effect of nickel under carbonization of polyimide films[J]. Carbon, 2005, 43(8):1617-1627.
- [3] Gooding J J. Nanostructuring electrodes with carbon nanotubes: A review on electrochemistry and applications for sensing[J]. Electrochim Acta, 2005, 50 (15):3 049-3 060.
- [4] 郭政华, 雷丹妮, 刘婷, 等. 多壁碳纳米管 / 聚酰亚胺复合薄膜的制备与性能研究 [J]. 山东化工, 2018, 47(12):16-21.
Guo Zhenghua, Lei Danni, Liu Ting, et al. Preparation and properties of multi-walled carbon nanotubes / polyimide composite films[J]. Shandong Chemical Industry, 2018, 47(12):16-21.
- [5] 段春燕. 聚酰亚胺 / 无机纳米复合材料的研究进展 [J]. 中国医药指南, 2008, 14(6):84-86.
Duan Chunyan. Research progress of polyimide / inorganic nanocomposites[J]. Guide of Chinese Medicine, 2008, 14(6):84-86.
- [6] Shi Yijun, Feng Xin, Diao X S, et al. Tribological and mechanical properties of carbon nanofiber-filled PTFE composites[J]. Key Engineering Materials, 2007, 104(4):2 430-2 437.
- [7] Song Haojie, Zhang Zhaozhu, Men Xuehu. Surface-modified carbon nanotubes and the effect of their addition on the tribological behavior of a polyurethane coating[J]. European Polymer Journal, 2007, 43(10):4 092-4 102.
- [8] Liu Lina, Gu Aijuan, Fang Zhenping, et al. The effects of the variations of carbon nanotubes on the micro-tribological behavior of carbon nanotubes / bismaleimide nanocomposite[J]. Compos Part A Applied Science Manufacture, 2007, 38(9):1 957-1 964.
- [9] 张明艳, 崔宇, 吴琼, 等. 聚酰亚胺 / 多壁碳纳米管杂化薄膜力学性能研究 [J]. 功能材料, 2014, 45(24):24 035-24 040.
Zhang Mingyan, Cui Yu, Wu Qiong, et al. Mechanical properties of polyimide / multi-walled carbon nanotubes hybrid film[J]. Journal of Functional Materials, 2014, 45(24):24 035-24 040.
- [10] 李珍莲, 张新瑞, 王廷梅, 等. 复合填充改性聚酰亚胺润滑材料的摩擦学性能 [J]. 润滑与密封, 2016, 41(10):82-85.
Li Zhenlian, Zhang Xinrui, Wang Tingmei, et al. Tribological properties of complex filled polyimide lubricating composites[J]. Lubrication Engineering, 2016, 41(10):82-85.
- [11] 姚聪迪, 徐禄波, 魏艳萍, 等. 球磨法制备高导电聚酰亚胺 / 石墨烯复合材料 [J]. 工程塑料应用, 2018, 46(1):22-26.
Yao Congdi, Xu Lubo, Wei Yanping, et al. Preparation of PI / GR composites by ball milling with high electrical conductivity[J]. Engineering Plastics Application, 2018, 46(1):22-26.
- [12] Nyquist R A, Putzig C L, Clark T L, et al. Infrared study of intramolecularly hydrogen bonded aromatic carbonyl containing compounds in various solvents[J]. Vibrational Spectroscopy, 1996, 12(1):93-102.
- [13] Gutmann V. The donor-acceptor approach to molecular interactions [M]. New York : Plenum Press, 1978.
- [14] So H H, Cho J W, Sahoo N G. Effect of carbon nanotubes on mechanical and electrical properties of polyimide / carbon nanotubes nanocomposites[J]. European Polymer Journal, 2007, 43(9):3 750-3 756.
- [15] 刘琳, 程思. 富勒烯和碳纳米管在润滑体系中的研究进展 [J]. 材料导报, 2009, 23(7):13-16.
Liu Lin, Cheng Si. Research progress on fullerene and carbon nanotubes in lubricating systems[J]. Materials Review, 2009, 23(7):13-16.