

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2017.10.001

聚酰胺酰亚胺/二氧化硅复合材料的制备及性能^{*}

张佳裕,侯智婕,李巧玲

(中北大学理学院化学系,太原 030051)

摘要:将二氧化硅(SiO_2)纳米颗粒用阳离子表面活性剂——十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)修饰后,加入到含有L-丙氨酸的新型光学活性聚酰胺酰亚胺(PAI)中,采用新型超声波空化技术,制备出一种功能性的PAI/ SiO_2 复合材料。研究了 SiO_2 纳米颗粒含量对复合材料的复合情况和耐热性能的影响。利用傅立叶变换红外光谱仪、X射线衍射仪、扫描电子显微镜、透射电子显微镜、热重分析仪等对复合材料的结构、表面形貌和热稳定性进行表征。结果表明, SiO_2 纳米颗粒与PAI成功复合;当 SiO_2 纳米颗粒含量为10%时,复合材料的表面形貌最佳, SiO_2 纳米颗粒均匀分散在PAI基体中;复合材料失重10%时,热分解温度可达410℃,800℃下的残炭率为45.0%,极限氧指数为35.5%,热稳定性有了一定的提升。

关键词:二氧化硅;聚酰胺酰亚胺;复合材料;热稳定性

中图分类号: TQ31 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2017)10-0001-05

Preparation and Properties of Polyamide-imide/Silica Composites

Zhang Jiayu, Hou Zhijie, Li Qiaoling

(Department of Chemistry, North University of China, Taiyuan 030051, China)

Abstract: The silica (SiO_2) nanoparticles were modified by cationic surfactant cetyltrimethylammonium bromide (CTAB) and added to the novel optically active polyamide imide (PAI) containing L-alanine, using a new type of ultrasonic cavitation technology to prepare a functional PAI/ SiO_2 composite. The effects of the content of SiO_2 nanoparticles on the composite and heat resistance of the composites were studied. Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), X ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM) and thermogravimetric (TG) analysis were used to study the structure and surface morphology and thermal stability of the composites. The results show that the SiO_2 nanoparticles are successfully compounded with PAI. When the content of SiO_2 nanoparticles is 10%, the surface morphology of the composites is the best, and the nanoparticles are uniformly dispersed in the PAI matrix. When the weight loss is 10%, the thermal decomposition temperature can reach about 410℃, the carbon residue at 800℃ is 45.0%, LOI is 35.5%, and the thermal stability is improved.

Keywords: silica; polyamide-imide; composite; thermal stability

聚酰胺酰亚胺(PAI)是由柔性酰胺基团和耐热酰亚胺环有规则交替排列的一种热塑性树脂。PAI保留了聚酰亚胺原有的热学和力学性能,与聚酰亚胺相比,它具有更好的刚性结构、优异的耐热性、化学稳定性等,更易溶于有机溶剂^[1],广泛地应用于耐高温材料、电子材料、粘合剂、纤维和薄膜材料,其中耐高温材料的应用更为广泛^[2-3]。近年来,随着对PAI研究的不断深入,人们已不再满足于它现有的一些性质和用途,进而对它的一些其它功能进行开发,其中研究最多的就是增强改性,使其同其它物质进行合金化,以改善其不利的性能,满足更多用途的需要^[4-5]。

无机/有机复合材料由于其优异的性能已成为当前研究的热点。S. Mallakpour等^[6]以三乙氧

基硅烷为偶联剂制备PAI/ZnO纳米复合材料,透射电子显微镜(TEM)和扫描电子显微镜(SEM)分析结果表明,ZnO纳米颗粒已均匀分散在PAI基体中。热重(TG)分析结果表明,加入ZnO纳米颗粒可以显著地提高PAI的热稳定性,对于今后制备耐热性复合材料提供了很好的方向。Ma Xiaokun等^[7]通过超声将 TiO_2 纳米颗粒插入PAI基体中,得到PAI/ TiO_2 纳米复合材料。结果表明,复合材料在400~800℃温度范围内的热稳定性增强。经过 TiO_2 复合之后,各种性能得到了很大的提升。

^{*} 国家自然科学基金项目(51272239,20871108),山西省留学基金项目(2014-重点6)

联系人:李巧玲,教授,博士生导师,主要从事纳米功能材料研究

收稿日期:2017-07-28

研究者虽已对无机/有机复合材料进行了一定的研究,但在一些方面仍存在问题,比如:无机纳米颗粒易团聚,复合不均匀;填充无机纳米颗粒后,热性能没有较明显的提高等^[8-9]。 SiO_2 纳米颗粒尺寸小、表面能强,经表面修饰后,可以较为成功地解决上述问题。因此,笔者选用 SiO_2 纳米颗粒为填充材料,用十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)成功修饰后,制备出PAI/ SiO_2 复合材料,考察了 SiO_2 纳米颗粒用量对复合材料结构、表面形貌、热稳定性等的影响。

1 实验部分

1.1 主要原材料

含有L-丙氨酸的新型光学活性PAI:自制;

SiO_2 纳米颗粒:颗粒尺寸为20~40 nm,国药集团化学试剂有限公司;

CTAB:分析纯,国药集团化学试剂有限公司;

无水乙醇:分析纯,天津市恒兴化学试剂制造有限公司;

氢氧化钠(NaOH):分析纯,天津市天力化学试剂有限公司。

1.2 主要仪器及设备

电子天平:AUY120型,日本Shimadzu公司;

超声波照射仪:KQ2200E型,昆山市超声仪器有限公司;

台式离心机:TGL-5A型,常州润华电器有限公司;

恒温磁力搅拌器:85-2型,巩义市予华仪器有限公司;

SEM:SU-1500型,日本Hitachi公司;

TEM:H-9500型,上海震马实业有限公司;

傅立叶变换红外光谱(FTIR)仪:IR-84005型,日本Shimadzu公司;

X射线衍射(XRD)仪:RIGAKU型,日本理学公司;

仪表恒温水浴锅:DK-98-II型,上海树立仪器仪表有限公司;

TG分析仪:Q50型,美国TA公司。

1.3 试样制备

(1) SiO_2 纳米粒子表面修饰。

称取1.0 g的 SiO_2 纳米颗粒置于烧杯中,加入0.2 mol/L的NaOH溶液,控制pH值为8。在65℃条件下,加入质量分数为3%的CTAB,抽滤收集颗粒,在90℃烘箱干燥6 h,得到修饰后的 SiO_2

纳米颗粒^[10-12]。

(2) PAI/ SiO_2 复合材料的制备。

称取3.0 g的PAI粉末置于烧杯中,加入60 mL的无水乙醇。在超声波照射仪中超声30 min,使PAI均匀分布于乙醇溶液中。超声完成后,加入上述修饰后的 SiO_2 纳米颗粒,质量分数分别为5%,10%,15%,搅拌4 h,完成后使用高速离心机在1000 r/min的速度下离心1 min,倒取沉淀产物。在80℃条件下,真空烘箱中烘干4 h,得到PAI/ SiO_2 复合材料。

1.4 性能测试及表征

FTIR分析:以KBr压片法对复合材料进行结构表征,波数扫描范围为500~4000 cm^{-1} ,确定复合材料结构中的官能基团种类。

TG分析:测试PAI/ SiO_2 复合材料失重与温度之间的关系曲线,从而分析复合材料的热稳定性能。升温速率为20℃/min,在氮气气氛下测定,测试温度范围为25~800℃。

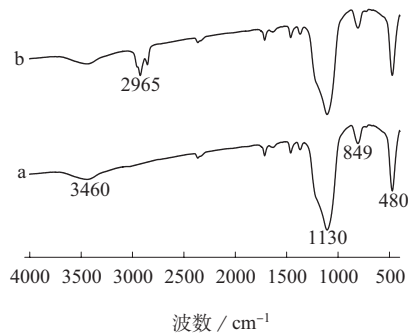
表面形貌分析:使用SEM和TEM分析PAI/ SiO_2 复合材料的表观形貌。在测试前,为使样品受到电子束轰击后产生次级电子信号,通常对所测样品进行喷金处理,以增强其导电性能。加速电压为15 kV。

XRD分析:Cu靶电压为40 kV,靶电流为30 mA,扫描范围为10°~90°,散射狭缝角度为1°,接收槽宽度为0.15 nm。

2 结果与讨论

2.1 FTIR分析

CTAB修饰前后 SiO_2 纳米颗粒的FTIR谱图如图1所示。



a—未修饰;b—CTAB修饰后

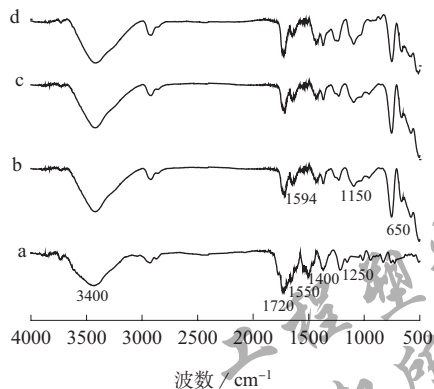
图1 CTAB修饰前后 SiO_2 纳米颗粒的FTIR谱图

由图1中的a谱图可以看出,未修饰的 SiO_2 纳米颗粒在480 cm^{-1} 左右出现Si—O的对称振动吸收峰,而在849 cm^{-1} 左右同样有Si—O的对称振

动吸收峰,在 1130 cm^{-1} 左右存在一个 Si—O—Si 的非对称振动吸收峰,这几处吸收峰都是 SiO_2 独一无二的特征峰。除了这些独有的特征峰外,在 3460 cm^{-1} 左右存在一个宽峰,这个峰是—OH 的振动吸收峰。

由图 1 中的 b 谱图可以看出,CTAB 修饰后的 SiO_2 纳米颗粒在 3460 cm^{-1} 左右的原有宽峰变弱,表明 SiO_2 表面游离的—OH 明显变少。这是由于大多数—OH 已经被反应;在 2965 cm^{-1} 处为活性剂(CTAB)中 C—H 的振动吸收峰,表明 SiO_2 表面已经成功被 CTAB 修饰^[13]。

PAI 和 PAI/ SiO_2 复合材料的 FTIR 谱图如图 2 所示。



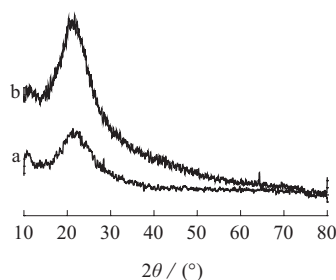
a—PAI ; b— SiO_2 纳米颗粒质量分数 5% 的 PAI/ SiO_2 复合材料;
c— SiO_2 纳米颗粒质量分数 10% 的 PAI/ SiO_2 复合材料;
d— SiO_2 纳米颗粒质量分数 15% 的 PAI/ SiO_2 复合材料

图 2 PAI 和 PAI/ SiO_2 复合材料的 FTIR 谱图

从图 2 中的 a 谱图可以看出,PAI 在 3400 cm^{-1} 左右有一个 N—H 伸缩振动吸收峰,在 1550 cm^{-1} 和 1250 cm^{-1} 处存在着—NO₂ 的吸收峰,在 1720 cm^{-1} 处左右为酰胺基羟基的特征吸收峰,在 1400 cm^{-1} 处出现 N=N 键合的吸收峰。对比 a 谱图,加入 SiO_2 后,光谱有了一定的变化。随着 SiO_2 的加入,在 $650\sim 1150\text{ cm}^{-1}$ 的区域出现了吸收峰,其与 Si—O 带的振动有关。在 3400 cm^{-1} 处的 N—H 拉伸带随着 SiO_2 的加入发生了变化,表明 PAI 中的 N—H 基团和 SiO_2 的 Si—O—Si 或 Si—O—H 基团发生了氢键合。在 1594 cm^{-1} 处的特征吸收峰来自于苯环拉伸和 O—H 在单体水中的键合。综上所述, SiO_2 纳米颗粒已与 PAI 成功进行了复合。

2.2 XRD 分析

未修饰 SiO_2 纳米颗粒和 PAI 的 XRD 曲线如图 3 所示。

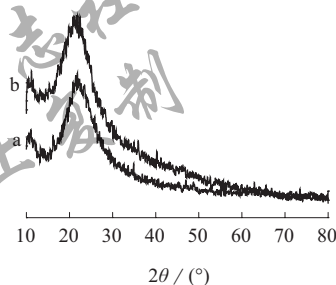


a— SiO_2 纳米颗粒; b—PAI

图 3 SiO_2 纳米颗粒和 PAI 的 XRD 曲线

由图 3 中的 a 曲线可知, SiO_2 在 $2\theta=22.56^\circ$ 处有一处宽峰,而没有出现过多的衍射峰,说明 SiO_2 的空间结构好,纯度和结晶度高;由图 3 中的 b 曲线可知, PAI 在 $2\theta=22.56^\circ$ 处同样有一处峰,但该峰较为尖锐,说明 PAI 也有很高的结晶度。

PAI/ SiO_2 复合材料的 XRD 曲线如图 4 所示。



a— SiO_2 纳米颗粒质量分数 5% 的 PAI/ SiO_2 复合材料;
b— SiO_2 纳米颗粒质量分数 10% 的 PAI/ SiO_2 复合材料

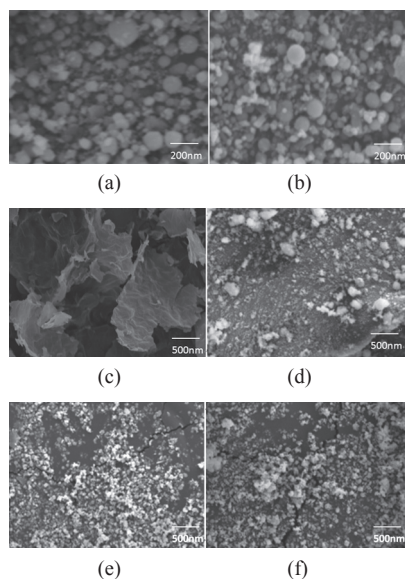
图 4 PAI/ SiO_2 复合材料的 XRD 曲线

由图 4 可知, PAI/ SiO_2 复合材料在 $2\theta=22.56^\circ$ 处出现了衍射峰,与两种纯物质峰的位置一致;衍射峰强度介于两种纯物质之间,既不尖锐,也不平缓;b 曲线较 a 曲线而言,特征衍射峰强度较强。这是由于 SiO_2 的加入量不同造成的。结果表明,在复合过程无机纳米粒子晶形并未改变,且很好地进行有序复合。德拜—谢勒公式为: $D=(0.9\lambda)/(\beta\cos\theta)$,其中 D 为微晶尺寸, λ 为辐射波长, θ 布拉格角, β 为最大峰值宽度^[14-15]。计算可知,平均微晶直径为 $22\sim 37\text{ nm}$,表明复合后的 SiO_2 纳米粒子并未发生团聚,保持了原有性质。

2.3 表面形貌分析

CTAB 修饰前后的 SiO_2 纳米颗粒及不同 SiO_2 纳米颗粒含量的 PAI/ SiO_2 复合材料的 SEM 照片如图 5 所示。

由图 5a、图 5b 可以看出,修饰前的 SiO_2 纳米颗粒形状规则,粒径均匀;修饰后的 SiO_2 纳米颗粒较修饰前而言,其形状、粒径更加优异。由图 5c 可

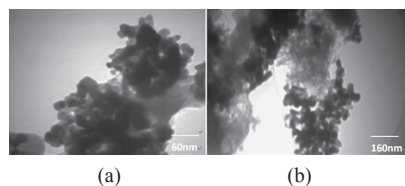


a—未修饰的 SiO₂ 纳米颗粒; b—CTAB 修饰后的 SiO₂ 纳米颗粒;
c—PAI; d—SiO₂ 纳米颗粒质量分数 5% 的 PAI/SiO₂ 复合材料;
e—SiO₂ 纳米颗粒质量分数 10% 的 PAI/SiO₂ 复合材料;
f—SiO₂ 纳米颗粒质量分数 15% 的 PAI/SiO₂ 复合材料

图5 CTAB 修饰前后的 SiO₂ 纳米颗粒及不同 SiO₂ 纳米颗粒含量的 PAI/SiO₂ 复合材料的 SEM 照片

以看出, PAI 的断裂面均匀、连续, 表面较为光滑。由图 5d~ 图 5f 可以看出, 随着修饰后的 SiO₂ 纳米颗粒加入量的增加, PAI 表面的 SiO₂ 纳米颗粒越来越多。加入量为 5% 时, 可观察到表面的 SiO₂ 纳米颗粒, 但较为分散, 不太均匀; 加入量为 10% 和 15% 时, 较加入量为 5% 而言, SiO₂ 纳米颗粒在表面的分散性较好, 较为均匀。由图 5e 可以看出, 当加入量为 10% 时, SiO₂ 纳米颗粒均匀分散在 PAI 基体中, 没有任何聚集; 当加入量为 15% 时, SiO₂ 纳米颗粒也较为均匀地分散在 PAI 基体中, 但不如加入量为 10% 优异。结果表明, 三种不同比例的 SiO₂ 纳米颗粒都成功分散到 PAI 基体中且具有较好的复合效果, 但当加入量为 10% 时, 复合材料的复合程度最好。

SiO₂ 纳米颗粒质量分数 10% 的 PAI/SiO₂ 复合材料的 TEM 照片如图 6 所示。



放大倍数: a—500 万倍; b—150 万倍

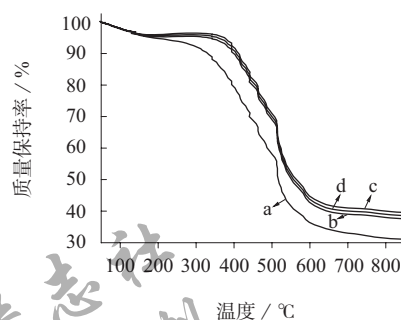
图6 SiO₂ 纳米颗粒质量分数 10% 的 PAI/SiO₂ 复合材料的 TEM 照片

由图 6 可进一步看出, 当 SiO₂ 纳米颗粒的加

入量为 10% 时, 仅有极少的 SiO₂ 纳米颗粒聚集, 大部分纳米颗粒都均匀分布且分散性好。证实了修饰后的 SiO₂ 纳米颗粒的均匀分散 (平均粒径低于 50 nm), 表明 CTAB 和超声在分散 SiO₂ 纳米颗粒中发挥了重要作用, 同时表明修饰后的 SiO₂ 纳米颗粒成功地均匀分散在 PAI 基体中。

2.4 TG 分析

PAI 和不同 SiO₂ 纳米颗粒含量的 PAI/SiO₂ 复合材料的 TG 曲线如图 7 所示。



a—PAI; b—SiO₂ 纳米颗粒质量分数 5% 的 PAI/SiO₂ 复合材料;
c—SiO₂ 纳米颗粒质量分数 10% 的 PAI/SiO₂ 复合材料;
d—SiO₂ 纳米颗粒质量分数 15% 的 PAI/SiO₂ 复合材料

图7 PAI 和不同 SiO₂ 纳米颗粒含量的 PAI/SiO₂ 复合材料的 TG 曲线

从图 7 可以看出, 在 150℃ 左右所有曲线都有下降趋势, 表明有部分质量损失, 相当于水分和溶剂的损失。当温度达到 350℃ 时, PAI 开始分解。当加入修饰后的 SiO₂ 纳米颗粒时, 复合材料的分解温度升高, 可达到 400℃ 以上。表明 SiO₂ 纳米颗粒的加入, 提高了复合材料的热稳定性。同时, 相比于纯 PAI 基体, 在同样的温度下, 复合材料的所有曲线都有沿质量保持率上移的趋势, 表明复合材料的质量损失小于纯 PAI 基体。随着温度的升高, 当失重达到 40% 左右时基本不再变化, 较纯 PAI 基体的失重率而言, 提高约 10%。结果表明, 在加入 SiO₂ 纳米颗粒后, 复合材料较纯 PAI 基体而言, 热稳定性有了一定的提升。复合材料的热稳定性数据列于表 1。极限氧指数 (LOI) 基于 Van Krevelen 和 Hoftyzer 方程计算: $LOI = 17.5 + 0.4C_R$, 其中 C_R 为 800℃ 时的残炭率^[16-17], LOI 结果列于表 1。

表1 PAI 和 PAI/SiO₂ 复合材料的热稳定性数据

样品	SiO ₂ 纳米颗粒 质量分数 / %	T ₅ / ℃	T ₁₀ / ℃	800℃时的 残炭率 / %	LOI / %
PAI	0	220	350	33.0	30.7
PAI/SiO ₂ 复合材料	5	380	402	40.0	33.5
	10	385	410	45.0	35.5
	15	382	405	42.0	34.3

注: T₅, T₁₀ 表示复合材料失重 5% 和 10% 的热分解温度。

当 SiO₂ 纳米颗粒加入量为 10% 时,复合材料的耐热性能最突出,失重 10% 的热分解温度可达 410℃,800℃ 时的残炭率为 45.0%,LOI 为 35.5%。

3 结论

将 SiO₂ 纳米颗粒用阳离子表面活性剂 CTAB 修饰后,加入到含有 L-丙氨酸的新型光学活性 PAI 中,采用新型的超声波空化技术,制备出一种功能性的 PAI/SiO₂ 复合材料。结果表明,CTAB 已成功对 SiO₂ 纳米颗粒进行了修饰,修饰后的粒子更为均匀分散;修饰后的 SiO₂ 纳米颗粒都成功分散到 PAI 基体中且具有较好的复合效果;当 SiO₂ 纳米颗粒的加入量为 10% 时,复合到 PAI 基体中的 SiO₂ 纳米颗粒均匀分散,几乎没有聚集,复合效果最好;在加入 SiO₂ 纳米颗粒后,复合材料较纯 PAI 基体而言,热稳定性有一定的提升,当加入量为 10% 时,复合材料的耐热性能最为突出,失重 10% 的热分解温度可达 410℃,800℃ 时的残炭率为 45.0%,LOI 为 35.5%,可广泛应用于耐高温材料和搪瓷丝行业。

参考文献

- [1] Diaham S, Locatelli M L. Dielectric properties of polyamide-imide[J]. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2013, 46(18):doi:10.1088/0022-3727/46/18/185302.
- [2] Mallakpour S, Zada Nazari A. Synthesis and characterization of novel heat stable and processable optically active poly(amide-imide) nanostructures bearing hydroxyl pendant group in an ionic green medium[J]. *Journal of Polymers and the Environment*, 2013, 21(1):132-140.
- [3] 张佳裕,李巧玲. 聚酰胺酰亚胺改性研究进展[J]. *工程塑料应用*, 2017, 45(4):124-128.
Zhang Jiayu, Li Qiaoling. Advances in modification of polyamide[J]. *Engineering Plastics Applications*, 2017, 45(4):124-128.
- [4] Hajibeygi M, Shabanian M. Poly(amide-imide) / organoclay nanocomposites using glycine as a natural amino acid: study on fire and thermal behavior[J]. *Polymer International*, 2014, 63(3):514-520.
- [5] Mallakpour S, Mani L. Novel polyvinylpyrrolidone nanocomposites with dispersed poly(amide-imide) / nano-ZrO₂ as new nanofiller: morphology, thermal and optical properties[J]. *Polymer Bulletin*, 2015, 72(10):2421-2433.
- [6] Mallakpour S, Zeraatpisheh F. Preparation and morphology distinguishing of novel ZnO ultrafine particle filled nanocomposites contain new poly(amide-imide) via ultrasonic process[J]. *Journal of Polymer Research*, 2012, 19(7):1-10.
- [7] Ma Xiaokun, Lee N H, Oh H J, et al. Preparation and characterization of silica / polyamide-imide nanocomposite thin films[J]. *Nanoscale Research Letters*, 2010, 5(11):1846-1851.
- [8] Mallakpour S, Khani M. Nanoparticles dispersion in processing nanostructure chiral poly(amide-imide)s based on 7v-trimellitylimido-z, -leucine / TiO₂ nanocomposites: allocation and properties[J]. *Journal of the Chilean Chemical Society*, 2013, 58(1):1603-1608.
- [9] Mallakpour S, Dinari M. Facile synthesis of nanocomposite materials by intercalating an optically active poly(amide-imide) enclosing (L)-isoleucine moieties and azobenzene side groups into a chiral layered double hydroxide[J]. *Polymer*, 2013, 54(12):2907-2916.
- [10] Abdolmaleki A, Mallakpour S, Rostami M. The fabrication and characterization of nanocomposites containing new poly(amide-imide) based on 4,4-methylenebis(3-chloro-2,6-diethyl trimellitimide) and carboxylic acid-functionalized multiwalled carbon nanotubes[J]. *High Performance Polymers*, 2016, 28(3):255-262.
- [11] Gubanov G, Kononova S, Bronnikov S, et al. Nanocomposites based on aromatic polyamide-imide and magnesium hydrosilicate nanotubes[J]. *Journal of Macromolecular Science: Part B*, 2014, 53(4):555-567.
- [12] Faghihi K, Asghari A, Hajibeygi M. Synthesis and characterization of thermally stable poly(amide-imide)-montmorillonite nanocomposites based on bis(4-carboxyphenyl)-N, N'-pyromellitimide acid[J]. *Bulletin of the Chemical Society of Ethiopia*, 2013, 27(1):95-104.
- [13] Feng Yan, Xiong Tianrou, Xu Haibo, et al. Polyamide-imide reinforced polytetrafluoroethylene nanofiber membranes with enhanced mechanical properties and thermal stabilities[J]. *Materials Letters*, 2016, 182:59-62.
- [14] Li Fuyun, Li Yi, Chung T S, et al. Development and positron annihilation spectroscopy (PAS) characterization of polyamide imide (PAI)-polyethersulfone (PES) based defect-free dual-layer hollow fiber membranes with an ultrathin dense-selective layer for gas separation[J]. *Journal of Membrane Science*, 2011, 378(1-2):541-550.
- [15] Mallakpour S, Dinari M. Insertion of novel optically active poly(amide-imide) chains containing pyromellitoyl-bis-L-phenylalanine linkages into the nanolayered silicates modified with L-tyrosine through solution intercalation[J]. *Polymer*, 2011, 52(12):2514-2523.
- [16] Wang Yan, Chung T S, Wang Huan. Polyamide-imide membranes with surface immobilized cyclodextrin for butanol isomer separation via pervaporation[J]. *AIChE Journal*, 2011, 57(6):1470-1484.
- [17] Faghihi K, Asghari A, Hajibeygi M. Synthesis and characterization of thermally stable poly(amide-imide)-montmorillonite nanocomposites based on bis(4-carboxyphenyl)-N, N'-pyromellitimide acid[J]. *Bulletin of the Chemical Society of Ethiopia*, 2013, 27(1):95-104.