

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2012.12.004

聚酰亚胺/滑石粉复合薄膜聚集态结构对性能的影响<sup>\*</sup>翟燕<sup>1</sup>,李东红<sup>1</sup>,赵国利<sup>2</sup>,李振中<sup>1</sup>,张保卫<sup>1</sup>

(1. 太原工业学院材料工程系,太原 030008; 2. 风神轮胎股份有限公司,河南焦作 454000)

**摘要:**借助原子力显微镜、广角X射线衍射仪、扫描电子显微镜、偏光显微镜、动态热机械分析仪、力学性能测试等手段对聚酰亚胺(PI)/滑石粉复合薄膜进行分析与表征。研究表明,滑石粉起到成核剂作用,诱导PI结晶。在酰亚胺化过程中,温度升高,结晶越来越明显。随着滑石粉质量分数从0%增加到5%,复合薄膜结晶度增加,拉伸弹性模量、拉伸强度、断裂伸长率增大,热膨胀系数明显下降。当滑石粉质量分数低于5%时,复合薄膜吸水率降低。当滑石粉质量分数为3%时,复合薄膜的综合性能最佳。

**关键词:**聚酰亚胺;滑石粉;结晶;成核剂

**中图分类号:** TQ324.8

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1001-3539(2012)12-0016-05

## Effect of Morphology of Polyimide/Talc Composite Film on Its Properties

Zhai Yan<sup>1</sup>, Li Donghong<sup>1</sup>, Zhao Guoli<sup>2</sup>, Li Zhenzhong<sup>1</sup>, Zhang Baowei<sup>1</sup>

(1. Taiyuan Institute of Technology, Department of Material Engineering, Taiyuan 030008, China; 2. Aeolus Tyre Co. Ltd., Jiaozuo 454000, China)

**Abstract:** Polyimide/talc composite films were investigated and characterized by means of AFM, XRD, SEM, PLM, DMA and mechanical properties test, et al. The results showed that talc as a nucleating agent could induce crystallization of polyimide. During imidization process, more obvious crystallizations were associated with higher temperatures. With the mass fraction of talc increasing from 0% to 5%, the crystallinity, tensile elasticity modulus, tensile strength and ultimate elongation at break of polyimide/talc composite films increased and thermal expansion coefficient reduced obviously. When the mass fraction of talc was lower than 5%, water absorption of the composite films reduced. When the mass fraction of talc was 3%, the combination properties of polyimide/talc composite films was optimal.

**Keywords:** polyimide; talc; crystalline; nucleating agent

聚酰亚胺(PI)主链上含有酰亚胺环,是化学结构高度规整的聚合物,具有优良的力学性能、耐热性能、介电性能和良好的耐辐射性能,因此在机械、微电子、电工和化工等行业得到广泛应用,并且在航空、航天等尖端技术领域也得到应用<sup>[1]</sup>。对于具有结晶结构的PI薄膜,其力学性能、耐热性能、耐溶剂性能更优异<sup>[2-4]</sup>。滑石粉(Talc)作为成核剂添加到聚合物中,由于能够诱导聚合物结晶,可使制品的耐热性、刚性和尺寸稳定性得到提高<sup>[5-7]</sup>,因此笔者采用Talc填充PI制备复合薄膜,通过聚集态结构的变化研究薄膜的性能。

## 1 实验部分

### 1.1 主要原材料

均苯四羧酸二酐(PMDA):升华后使用,上海合成树脂研究所;

4,4'-二氨基二苯醚(ODA):用乙醇重结晶后,在氮气保护下抽真空干燥后使用,上海合成树脂研

究所;

N-甲基吡咯烷酮(NMP):经分子筛减压蒸馏后使用,上海群力化学试剂厂;

Talc:粒径6.5 μm,海城市丹海化工石粉厂。

### 1.2 主要仪器及设备

广角X射线衍射(WAXD)仪:X'-Pert-MPD型,Philip公司;

偏光显微镜(PLM):Leica DMLP型,美国赛明国际股份有限公司;

扫描电子显微镜(SEM):JSM-5900LV型,日本株式会社;

原子力显微镜(AFM):SPM-9700型,日本岛

<sup>\*</sup> 山西省科技攻关项目(20090321063)、山西省高校科技开发项目(20101132)

联系人:翟燕,博士,主要从事耐热高分子材料和聚合物改性研究

收稿日期:2012-10-30

津公司;

动态机械热分析仪:DMA Q800 型,美国 TA 公司;

万能材料试验机:4320 型,美国 Instron 公司。

### 1.3 试样制备

#### (1) 聚酰胺酸(PAA)溶液的合成

在三口烧瓶中加入 ODA 和 NMP,搅拌使 ODA 溶于溶剂,然后按计量比分批加入 PMDA,冰浴下搅拌 12 h,得到质量分数 10% 的 PAA 溶液。特性黏度为 3.52 dL/g。

#### (2) PI/Talc 复合薄膜的制备

将 Talc 按质量分数 1%,3%,5% 分别加入 PAA 溶液中,搅拌 3 h,制备成 PAA/Talc 复合溶液,用 150  $\mu\text{m}$  厚度的刮刀将其均匀涂覆在玻璃板上,置于烘箱进行阶段升温,升温工艺为 50℃/30 min,100℃/1 h,200℃/1 h,300℃/1 h,自然冷却,所制薄膜为 PI/Talc 复合薄膜。

### 1.4 性能测试及表征

用 WAXD 仪对薄膜聚集态结构进行考察。X 光光源为  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda = 0.15418 \text{ nm}$ ),Ni 过滤,测试条件为室温,操作电压 40 kV,电流为 40 mA。测试范围为  $5^\circ < 2\theta < 35^\circ$ 。

用 PLM 观察薄膜的织构,物镜和目镜放大倍数为 10×10 倍。

用 SEM 观察薄膜断面形貌和刻蚀表面形貌,样品喷金处理。

用 AFM 观察薄膜表面形貌,硅探针针尖直径 5~10 nm,扫描频率 0.5~2 Hz。

用万能材料试验机测试薄膜拉伸性能,试样规格为  $5 \times 1 \text{ cm}^2$ ,横梁速度 5 mm/min,试样标距 20 mm。

用动态机械热分析仪测试热膨胀系数 (CTE),空气气氛,预加应力 0.5 N,测试温度 50~400℃,升温速率为 10℃/min,薄膜试样规格为  $3.5 \times 0.3 \text{ cm}^2$ 。

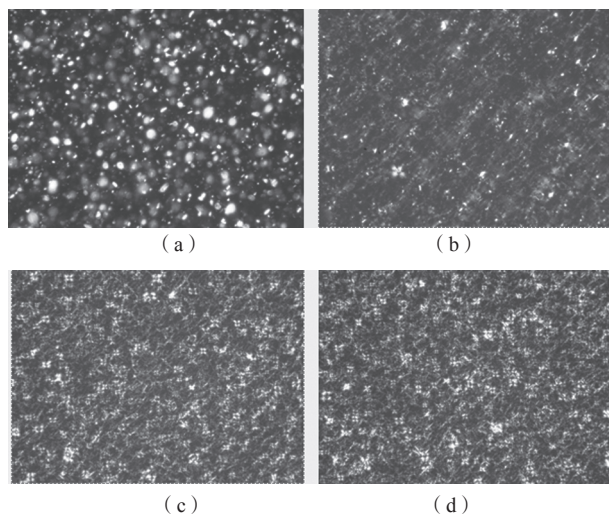
吸水率按照 GB/T 1034-1998 测试。

## 2 结果与讨论

### 2.1 酰亚胺化过程中薄膜聚集态结构的演变

PAA/Talc 复合溶液,经过 50℃/30 min,100℃/1 h,200℃/1 h,300℃/1 h 的热处理,在不同阶段的 PLM 照片如图 1 所示。

随着酰亚胺化温度的升高,酰亚胺化程度增大,结晶越来越明显。50℃时,溶剂含量较高,虽然



a—50℃; b—100℃; c—200℃; d—300℃

图 1 酰亚胺化过程中 PI/Talc 薄膜的 PLM 照片

PAA 在溶剂作用下具有较强的流动能力,但当溶剂含量较大时, PAA 中大量的—NH 和—COOH 已与溶剂 NMP 中的=O 形成氢键,而 Talc 的加入并不会使这些氢键破坏,所以 Talc 与 PAA 难以发生相互作用, Talc 颗粒尺寸仍较大,在溶剂中并没有形成良好的分散,如图 1a 所示。当温度升到 100℃时,溶剂含量减少, PAA 与溶剂形成的氢键已有一部分发生破坏,这时自由的—NH 和—COOH 就会与 Talc 中的氧形成氢键, Talc 片层起到交联点作用,团聚的 Talc 颗粒被分散开来,如图 1b 所示。正是 Talc 与 PAA 的这种氢键作用才导致 Talc 颗粒在 PAA 基体中均匀分散。Talc 层状结构的存在促使 PAA 薄膜在 100℃时呈现网状织构。当酰亚胺化温度升高到 200℃, Talc 与 PAA 形成的氢键发生破坏, PAA 发生酰亚胺化反应向着刚性链结构的 PI 转变,此时溶剂基本挥发完全,薄膜内残留溶剂极少, Talc 颗粒失去运动能力,不会再发生团聚。因此图 1c 没有观察到大尺寸的颗粒,但是发现许多以中心为核向四周生长的晶体,这表明在酰亚胺化过程中, Talc 形成晶核,诱导半刚性的 PMDA-ODA 分子链发生结晶,同时还保持了网状织构特征。当酰亚胺化温度继续升高到 300℃,结晶进一步增大,同时 Talc 颗粒在薄膜中分布的均匀性和网状结构的特征均保持下来,如图 1d 所示。

图 2 为 Talc 的 WAXD 图。从图 2 可看出,在  $9.41^\circ$  和  $28.65^\circ$  处出现明显尖锐的衍射峰,在  $6.09^\circ$ ,  $12.33^\circ$ ,  $18.85^\circ$ ,  $25.05^\circ$ ,  $34.47^\circ$  出现相对较弱的衍射峰。根据其衍射峰的位置很容易判断 Talc 呈层状

结构。PAA/Talc 复合溶液在 100℃ 处理 1 h 后所得薄膜的 WAXD 图如图 3 所示。从图 3 可以清楚看到, Talc 的晶体衍射峰, 说明 Talc 晶体的层状结构在 PAA 薄膜中得以保持, 没有产生剥离等变化。只是 Talc 在衍射角为 34.45° 处(层间距  $d=0.26$  nm)表现出的衍射峰在 PAA 薄膜中并没有出现, 从理论上讲, 短程有序结构作用力强, 不容易被破坏, 这就说明随着溶剂的挥发, Talc 与 PAA 发生相互作用, 使这个衍射峰被掩盖, 即 PAA 中的一 NH 和—COOH 与 Talc 中 Si—O 四面体的活性氧形成氢键。这一结果与在 PLM 下所观察到的网状织构相吻合。当酰亚胺化温度升高到 200℃ 和 300℃ 时, 所获得薄膜的 WAXD 图(图 3)也均在衍射角为 6.09°, 9.41°, 12.33°, 18.85°, 25.05°, 28.65° 处出现衍射峰, 而且随着温度的升高, 结晶度逐渐增强, 如表 1 所示。

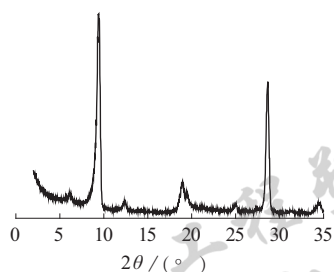


图 2 Talc 粉末的 WAXD 图

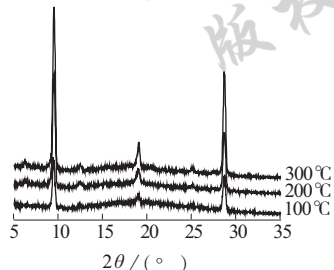
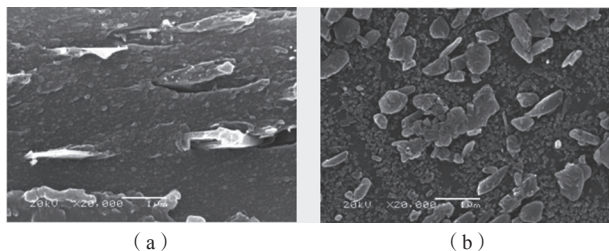


图 3 酰亚胺化过程中 PI/Talc 薄膜的 WAXD 图

表 1 酰亚胺化过程中 PI/Talc 复合薄膜的结晶度

| 温度 / °C | 100   | 200   | 300   |
|---------|-------|-------|-------|
| 结晶度 / % | 37.51 | 47.35 | 55.26 |

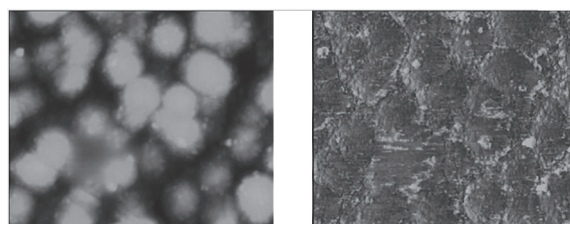
图 4 是 PI/Talc 复合薄膜拉伸断裂表面和刻蚀表面的 SEM 照片。



a—拉伸断裂表面; b—刻蚀表面

图 4 PI/Talc 复合薄膜拉伸断裂表面和刻蚀表面的 SEM 照片

由图 4a 可以看出, 片状 Talc 颗粒平行于薄膜表面排列。通过 AFM 观察 PI 薄膜表面结构, 如图 5 所示。大量的颗粒均匀分散在薄膜表面上, 颗粒形状规则, 尺寸约为 0.8~1 μm。将 PI 薄膜表面用 NaOH 溶液刻蚀 20 min, 其 SEM 照片见图 4b。Talc 颗粒完全裸露在外面, 尺寸与图 5 完全吻合, 形状也接近。上述现象表明 Talc 的片晶层状结构起到成核剂作用, 诱导半刚性 PMDA-ODA 型 PI 分子链结晶。



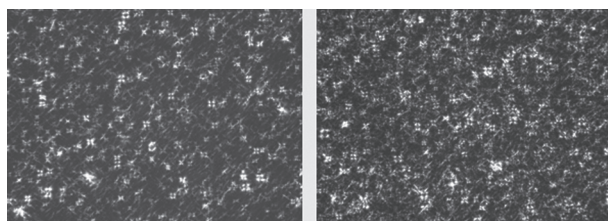
(a) (b)

a—高度图; b—相图

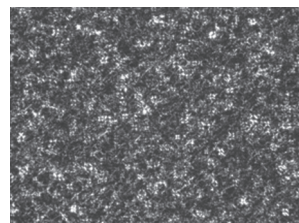
图 5 PI/Talc 复合薄膜表面的 AFM 照片

## 2.2 Talc 添加量对复合薄膜聚集态结构的影响

图 6 是不同 Talc 添加量下 PI/Talc 薄膜的 PLM 照片。由图 6 可见, Talc 添加量越多, 晶体堆积越密集, 网状织构更加明显。因为 Talc 添加量增大, 单位体积内暴露在外的活性氧增多, 自然与 PAA 形成氢键的数目会增多, 起交联点作用的 Talc 片层数目也增多, 因此网状织构表现得更加明显。



(a) (b)



(c)

a—1%; b—3%; c—5%

图 6 不同 Talc 添加量下 PI/Talc 薄膜的 PLM 照片

图 7 是不同 Talc 添加量下 PI/Talc 薄膜的 WAXD 图。

从图 7 可看出, 随着 Talc 添加量的增多, 在衍射角为 6.09°, 9.41°, 12.33°, 18.85°, 25.05°, 28.65° 的

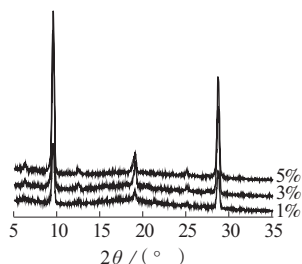


图7 不同 Talc 添加量下 PI/Talc 薄膜的 WAXD 图

衍射峰强度逐渐增强;当 Talc 质量分数为 1% 时,在衍射角  $10^{\circ} \sim 28^{\circ}$  之间,基线略微向上凸起,随着 Talc 添加量的增大,基线越来越平。基线向上凸起与 PI 相关,如图 8 的 PI 薄膜在  $17.6^{\circ}$  处出现较宽的衍射峰,正是这个峰的存在导致基线的变化。这些现象说明 Talc 非常容易诱导 PMDA-ODA 型 PI 分子链结晶。

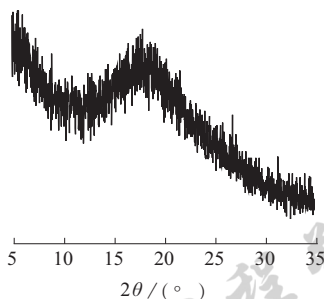


图8 PMDA-ODA 型 PI 薄膜的 WAXD 图

### 2.3 Talc 添加量对复合薄膜性能的影响

表 2 为 Talc 的添加量对 PI/Talc 复合薄膜的结晶度与力学性能的影响。从表 2 发现,随着 Talc 添加量的增大,复合薄膜拉伸弹性模量和拉伸强度增大,这是由于 Talc 添加量的增加导致 PI 结晶度增加造成的。另外,当 Talc 质量分数为 1%, 3%, 5% 时,断裂伸长率比纯 PI 分别增加了 23.8%, 48.5%, 70.2%, 它并没有随着结晶度的增加而下降。因为 Talc 片层起着类似交联点的作用,在受到拉伸应力作用时,只有当所有的交联点都发生断裂才能导致薄膜材料破坏。因此断裂伸长率随 Talc 添加量的增大而增加。

表 2 PI/Talc 复合薄膜的结晶度与力学性能

| Talc 质量分数 / % | 结晶度 / % | 拉伸弹性模量 / GPa | 拉伸强度 / MPa | 断裂伸长率 / % |
|---------------|---------|--------------|------------|-----------|
| 0             |         | 2.087        | 104.70     | 15.95     |
| 1             | 41.56   | 2.452        | 131.98     | 19.75     |
| 3             | 55.26   | 2.671        | 144        | 23.69     |
| 5             | 69.12   | 2.913        | 154.27     | 27.15     |

图 9 是不同 Talc 添加量下 PI/Talc 薄膜的 CTE 值。从图 9 发现, Talc 的加入,使薄膜的 CTE 明显下降,当 Talc 的质量分数仅为 1% 时, CTE 就

下降了 57%,随着 Talc 添加量的增大, CTE 继续下降,但幅度不大。这是因为随着 Talc 添加量的增大,一方面结晶度增加,分子链排列紧密,晶区间绷紧的连接分子抑制了非结晶区的热膨胀。另一方面则因为网状结构的存在,链间的作用力阻碍了 PI 分子链的运动。

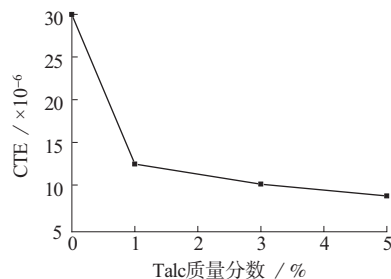


图9 不同 Talc 添加量下 PI/Talc 薄膜的 CTE 值

图 10 是不同 Talc 添加量下 PI/Talc 薄膜的吸水率。从图 10 看出, Talc 质量分数低于 5% 时, PI 薄膜的吸水率小于纯 PI 薄膜。但随着 Talc 添加量的增加,薄膜的吸水率又逐渐增大。这是由于吸水率与薄膜的结晶度和 Talc 的添加量相关。Talc 具有一定的吸水性,但吸水性较小,因此薄膜的吸水率会随着 Talc 添加量的增加而增大。另外,纯 PI 具有一定有序度,尚未发生结晶,但是 Talc 填充的 PI 存在明显结晶现象,结晶导致 PI 分子链排列紧密,自由体积减小,因此吸水性下降。这两个因素对吸水性的影响相反,哪个因素占主导地位就决定了薄膜吸水性的。当 Talc 质量分数为 1% 和 3% 时,吸水率比纯 PI 薄膜分别下降了 37% 和 30%,此时可认为结晶对吸水性的影响占有主导地位,而当 Talc 质量分数为 5% 时,吸水率仅比纯 PI 薄膜下降了 5%,可认为此时 Talc 的添加量对吸水性的影响占有主导地位。

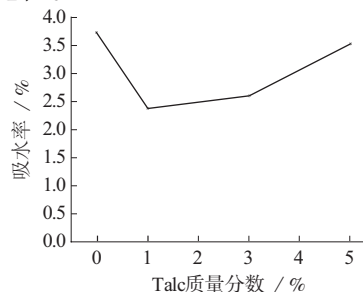


图10 不同 Talc 添加量下 PI/Talc 薄膜的吸水率

根据上述讨论,当 Talc 质量分数为 3% 时, PI/Talc 复合薄膜综合性能最佳。

### 3 结论

(1) 在 PI 中添加 Talc, Talc 的片晶层状结构起

到成核剂作用,诱导半刚性 PMDA-ODA 型 PI 分子链结晶。Talc 添加量增大,薄膜的结晶度增加,晶体堆砌更加密集,网状结构更为明显。

(2) 在酰亚胺化过程中,随着温度升高,复合薄膜结晶越来越明显。

(3) 随 PI 中 Talc 的质量分数从 0% 增加到 5%,复合薄膜的拉伸弹性模量、拉伸强度以及断裂伸长率增大,CTE 明显下降;当 Talc 质量分数小于 5% 时,相对于纯 PI,复合薄膜吸水率降低。

(4) 当 Talc 质量分数为 3% 时,复合薄膜的综合性能最佳。

#### 参考文献

- [1] 丁孟贤. 聚酰亚胺—化学、结构与性能的关系及材料[M]. 北京: 科学出版社, 2006.
- [2] Xu Yikun, Zhan Maosheng, Wang Kai. Structure and properties of polyimide films during a far infrared-induced imidization process [J]. J Polym Sci Part B: Polym Phys, 2004, 42: 2490-2501.
- [3] Heberer D P, Cheng S Z D, Barlay J S, et al. Crystallization and morphology of semicrystalline poly imides [J]. Macromolecules, 1991, 24: 1890-1898.
- [4] 翟燕, 朱蓉琪, 顾宜. ODA/pPDA-PMDA 嵌段共聚酰亚胺薄膜聚集态结构的研究[J]. 高等学校化学学报, 2009, 30(7): 1449-1453.
- [5] Pukanszky B, Moczo J. Morphology and properties of particulate filled polymers [J]. Macromol Symp, 2004, 214: 115-134.
- [6] Haubruge H G, Daussin R, Jonas A M, et al. Epitaxial nucleation of poly (ethylene terephthalate) by talc: Structure at the lattice and lamellar scales [J]. Macromolecules, 2003, 36: 4452-4456.
- [7] Kaggwa G B, Huynh L, Ralston J, et al. The influence of polymer structure and morphology on talc wettability [J]. Langmuir, 2006, 22: 3221-3227.

#### 大庆石化聚乙烯新品下线

近日,大庆石化公司塑料厂 DMDA8920 聚乙烯新产品成功下线,各项经济技术指标达到设计要求,标志着 120 万 t 乙烯工程、新建年产 25 万 t 的全密度装置成功生产出首个聚乙烯牌号新产品。

聚乙烯 DMDA8920 产品具有良好的拉伸、抗断裂性能,广泛应用于多种容器、游乐场所特型玩具及生活日用塑料制品的生产,是石化公司塑料厂首次使用己烯为共聚单体生产聚乙烯树脂。

这个产品属高密度,牌号切换密度跨度较大。在新装置开工时间短、实际操作经验不足条件下,这个厂的技术人员在装置现场,细心摸索精心调整装置,努力降低产品牌号切换风险,使 DMDA8920 产品各项指标全部合格。

(工程塑料网)

#### 再生商 MBA 聚合物公司凭借绿色技术获殊荣

MBA Polymers Inc 公司已在“走向绿色”硅谷全球企业 200 强中上榜,上榜的企业都“采用了突破创新的方法和技术,在绿色技术领域有实力颠覆现有企业及老牌企业”。

这家总部位于美国加州 Richmond 的公司从事耐用品再生,进行分拣后销售多个级别的消费后塑料。

该公司即将迎来 20 周年庆,现已发展成为世界领先的对消费后耐用品进行塑料再生的企业,这些耐用品包括电脑、电子产品、商用设备、电器和汽车。

该公司目前有 3 座工厂,分别位于英国、奥地利和中国,年总产能为 175 kt。

(慧聪网)

#### 2012 年前三季度我国塑料制品增长水平同比回落

2012 年前三季度,我国塑料制品生产增长水平较 2011 年同期有一定程度落差,许多产品产量及增长水平不及 2011 年同期。发布的《2013-2017 年中国塑料制品行业调查及投资前景分析报告》数据显示:2012 年 1~9 月,全国塑料制品

累计总产量为 4112.93 万 t,同比增长 10.22%,增幅较 2011 年同期下降 9.72%。9 月当月,我国生产塑料制品 506.7 万 t,同比增长 6.67%,增幅较 2011 年同期下降 17.62%。

从各省市的产量来看,2012 年 1~9 月,浙江省塑料制品的产量达 683.6 万 t,同比增长 12.18%,占全国总产量的 16.62%。紧随其后的是广东省、山东省和江苏省,分别占总产量的 16.16%、8.26% 和 6.43%。

前三季度,在被统计的大类塑料制品中,主要塑料制品业产品累计产量及增长情况表现如下。

全国塑料薄膜的产量达 690.1 万 t,同比增长 8.56%。2012 年 9 月份,我国生产塑料薄膜 85.5 万 t,同比增长 11.77%。从各省市的产量来看,2012 年 1~9 月,我国塑料薄膜生产的前三省市是浙江省、广东省和江苏省,分别占总产量的 32.57%、13.4% 和 9.87%。

全国泡沫塑料的产量达 128.5 万 t,同比增长 22.06%。2012 年 9 月份,我国生产泡沫塑料 14.76 万 t,同比减少 7.12%。从各省市的产量来看,2012 年 1~9 月,我国泡沫塑料生产的前三省市是广东省、江苏省和浙江省,分别占总产量的 43.61%、9.41% 和 9.06%。

全国塑料人造革、合成革的产量达 220.9 万 t,同比增长 15.17%。2012 年 9 月份,我国生产塑料人造革、合成革 28.8 万 t,同比增长 19.67%。从各省市的产量来看,2012 年 1~9 月,我国塑料人造革、合成革生产的前三省市是浙江省、福建省和江苏省,分别占总产量的 42.49%、21.91% 和 12.43%。

全国日用塑料制品的产量达 327.4 万 t,同比增长 11.53%。2012 年 9 月份,我国生产日用塑料制品 40.78 万 t,同比增长 19.5%。从各省市的产量来看,2012 年 1~9 月,我国日用塑料制品生产的前三省市是广东省、浙江省和江苏省,分别占总产量的 24.22%、22.22% 和 7.67%。

(慧聪网)