

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2012.10.001

聚酰亚胺 / 二氧化钛杂化材料的制备及性能研究^{*}倪朝晖¹, 寇晓利¹, 葛存旺¹, 蔡再生², 景晓辉^{1,2}

(1. 南通大学化学化工学院, 江苏南通 226019; 2. 东华大学化学化工与生物工程学院, 上海 201203)

摘要: 采用超声分散-原位聚合工艺制备了聚酰亚胺(PI)/二氧化钛(TiO₂)杂化膜。通过傅里叶转换红外光谱、紫外-可见光谱、扫描电子显微镜等对杂化膜进行了表征,探讨了杂化膜中TiO₂含量对杂化膜的热性能、吸湿性能和力学性能的影响。结果表明,纳米TiO₂粒子均匀分散在PI基体中,TiO₂的掺入及与有机基体的杂化提高了材料的热分解温度与玻璃化转变温度,降低了材料的吸湿性能,改善了材料的力学性能。当TiO₂含量为6%时,杂化膜的拉伸弹性模量和断裂强度达到最大值,分别为纯PI膜的2.17倍和1.63倍。

关键词: 聚酰亚胺; 二氧化钛; 杂化; 性能

中图分类号: TQ323.7 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2012)10-0004-04

Study on Preparation and Properties of Polyimide/TiO₂ Hybrid MaterialNi Zhaohui¹, Kou Xiaoli¹, Ge Cunwang¹, Cai Zaisheng², Jing Xiaohui^{1,2}

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Nantong University, Nantong 226019, China;

2. College of Chemistry and Chemical Engineering, Donghua University, Shanghai 201203, China)

Abstract: Polyimide-titanium dioxide (PI / TiO₂) hybrid membrane samples were prepared by ultrasonic dispersion-in-situ polymerization technique. Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), UV-vis absorption spectra (UV-vis), scanning electron microscopy (SEM) were used to characterize the hybrid membrane samples. The effect of contents of TiO₂ on thermal behavior, hygroscopicity and mechanical properties of hybrid membrane samples was studied. The results indicated that the nano TiO₂ particles dispersed homogeneously in polyimide matrix. The decomposition temperature, glass-transition temperature and mechanical properties of PI were enhanced by incorporating TiO₂ particles into polyimide and hybridizing with organic matrix, but the hygroscopicity was lowered. The hybrid film with TiO₂ component up to 6% exhibited the maximum tensile modulus of elasticity and breaking strength, which were 2.17 and 1.63 times as those of the pure polyimide film respectively.

Keywords: polyimide; titanium dioxide; hybrid; properties

随着现代科学技术的飞速发展,人们对材料种类和性能提出了更高要求。杂化材料已成为继单组分材料、复合材料和梯度材料之后的第四代材料^[1]。有机/无机纳米杂化材料是有机相和纳米或微米尺度的无机相结合形成的多功能材料,是集无机物、有机物和纳米粒子诸多特性于一身的,具有良好的力学、光、电和磁等性质的新材料。高聚物/无机物杂化材料的研究已成为当今高分子化学和物理、无机化学和材料化学等许多学科交叉的前沿领域,聚酰亚胺(PI)杂化材料则是该领域研究的热点^[2-3]。

PI因其优异的耐热性能和力学性能而得到广泛的关注,人们期待通过引入无机纳米粒子来制备性能更加优异的有机/无机PI杂化材料^[4-5]。

笔者以带柔性基团的4,4'-二氨基二苯醚(ODA)和均苯四甲酸二酐(PMDA)为单体,通

过超声分散-原位聚合法将无机纳米二氧化钛(TiO₂)引入PI基体中,制备了无机相分散均匀的PI/TiO₂杂化材料。并利用傅里叶转换红外光谱(FTIR)仪、紫外-可见光谱(UV-vis)、扫描电子显微镜(SEM)、热重分析(TG)仪、差示扫描量热(DSC)仪等对杂化膜进行了表征,研究了TiO₂含量对杂化膜的热性能、吸湿性能和力学性能的影响。

1 实验部分

1.1 原材料

PMDA: 化学纯, 国药集团化学试剂有限公司;

^{*} 国家自然科学基金项目(61171015)、教育部科学技术研究重点项目(109066)、江苏省自然科学基金项目(BK2005043)

联系人: 景晓辉, 博士, 教授, 主要从事纳米材料制备、聚合物合成理论与应用研究

收稿日期: 2012-08-17

ODA: 化学纯, 国药集团化学试剂有限公司;

N, N' -二甲基甲酰胺(DMF): 分析纯, 国药集团化学试剂有限公司;

TiO_2 : 锐矿型晶型, 平均粒径 50 nm, 自制;

分散剂、偶联剂: 自制。

1.2 设备及仪器

SEM: S3400N 型, 日本日立公司;

FTIR 仪: AVATAR370 型, 美国 Nicolet 公司;

TG、DSC 仪: STA449F3 型, 德国耐驰公司;

双光束紫外可见分光光度计: TU-1901 型, 北京普析通用仪器有限责任公司;

电子万能试验机: CMT7104 型, 深圳三思仪器有限公司。

1.3 PI/TiO₂ 杂化薄膜的制备

将 TiO_2 粉体按设定的配比加入到 DMF 中, 并加入一定量的分散剂, 边搅拌边超声分散, 分散均匀后通氮气保护。加入一定量的 ODA 和偶联剂, 待 ODA 完全溶解后, 分批加入与 ODA 等摩尔的 PMDA, 搅拌 16 h, 制得聚酰胺酸(PAA)/ TiO_2 混合胶液, 于载玻片上流延成膜, 置于真空干燥箱中阶梯式程序升温: $100^\circ\text{C}/1\text{ h}$, $150^\circ\text{C}/1\text{ h}$, $200^\circ\text{C}/1\text{ h}$, $250^\circ\text{C}/1\text{ h}$, $300^\circ\text{C}/1\text{ h}$, 热亚胺化制得 PI/ TiO_2 杂化膜。

1.4 测试与表征

采用 SEM 观测样品形貌; 采用 FTIR 仪测定薄膜吸收特征谱带的变化; 采用 TG 和 DSC 仪进行材料热分析; 采用双光束紫外可见分光光度计测试薄膜光透过率; 采用电子万能试验机进行力学性能测试; 采用水煮法进行试样的吸水性能测试。

2 结果与讨论

2.1 FTIR 分析

图 1 是不同 TiO_2 含量的 PI/ TiO_2 杂化膜的 FTIR 谱图。

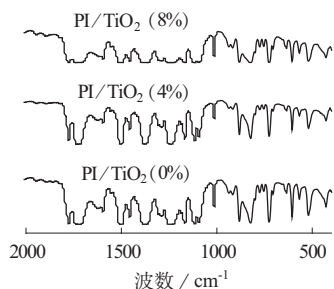


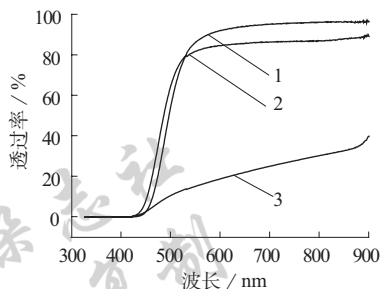
图 1 PI/ TiO_2 杂化膜的 FTIR 光谱图

由图 1 可以看出, 在 1780 cm^{-1} 和 1720 cm^{-1} 处均产生强的吸收峰, 分别为羧基自由基的 $\text{C}=\text{O}$

吸收峰和酰胺基的 $\text{C}=\text{O}$ 吸收峰, 未发现酰胺基 $\text{C}=\text{O}$ 的 1650 cm^{-1} 特征吸收峰及 $\text{C}-\text{N}-\text{H}$ 的 1550 cm^{-1} 伸缩振动峰, 说明酰亚胺化完全^[4,6]; 在 1380 cm^{-1} 处均存在着酰胺基的吸收峰, 说明杂化前后, $-\text{CN}-$ 伸展吸收带的位置没有发生变化; 在 $400\sim 850\text{ cm}^{-1}$ 区域内, 杂化膜的透光强度随膜中 TiO_2 含量的增加而下降, 这是由于纳米 TiO_2 的 $\text{Ti}-\text{O}$ 键在此区域发生的吸收所致^[7]。

2.2 UV-vis 分析

图 2 为不同 TiO_2 含量的 PI/ TiO_2 杂化膜的 UV-vis 图。



1—PI/ TiO_2 (0%); 2—PI/ TiO_2 (4%); 3—PI/ TiO_2 (8%)

图 2 PI/ TiO_2 杂化膜的 UV-vis 图

由图 2 可见, PI/ TiO_2 杂化膜在可见光区的透过率低于纯 PI 薄膜, 而且随薄膜中 TiO_2 含量的增加而明显降低, 说明 PI 与 TiO_2 的杂化提高了 PI 薄膜对可见光的吸收。由图 2 还可见, 当波长小于 400 nm 后, 纯 PI 与 PI/ TiO_2 杂化薄膜的透过率均降为零, 表明无机纳米粒子的引入对 PI 材料在紫外光区的光吸收不会产生较明显的影响。

2.3 SEM 分析

图 3 为 PI/ TiO_2 杂化膜断面的 SEM 照片。

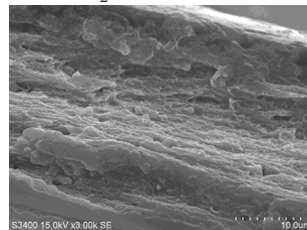


图 3 PI/ TiO_2 杂化膜断面 SEM 照片

从图 3 可以看出, 有机相为连续相, PI/ TiO_2 杂化材料经热亚胺化后, 连续相 PI 呈纤维网状, 球状 TiO_2 颗粒均匀分散在有机相中, 未发生大的团聚。这是因为无机物与有机基体之间产生键连, 迫使 PI 分子链折叠变少, 链段沿直线趋势发展, 成取向纤维状分布, 而反应过程中高分子链段的位阻效应以及基体的高玻璃化转变温度(T_g)使得无机物难以团聚。由图 3 还可看出, 由于无机颗粒被 PI 分

子包裹着,从而增大了粒子的表观尺寸,被包裹粒径为 300~500 nm。

2.4 TG, DSC 分析

热性能是衡量杂化材料的一个重要指标。图 4 为 PI 及杂化膜的 TG 图。由图 4 曲线可得,未杂化 PI 膜的初始热分解温度(T_d)为 562.5℃,杂化膜中 TiO_2 含量为 4%,6%,8% 时初始 T_d 分别为 568.2, 575.1, 583.2℃,可见杂化后的初始 T_d 不仅得到提高而且随 TiO_2 含量的增加而提高。这说明无机组分与有机基体之间存在较强的键连,从而提高了 PI 分子链在加热过程中断裂需要的能量。

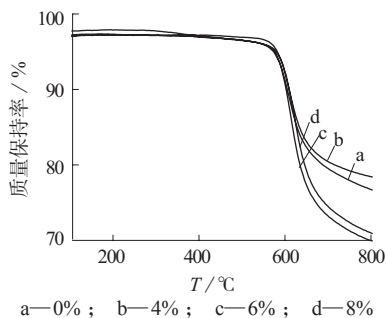


图 4 不同 TiO_2 含量时 PI / TiO_2 杂化膜 TG 图

DSC 测试结果显示,上述 4 个样品对应的 T_g 分别为 352.7, 354.5, 372.9, 397.6℃。表明杂化膜的 T_g 随着无机组分含量的增加而逐渐增大,这是因为无机网络的存在使 PI 分子链的刚性增强,对其热运动起到制约作用^[8]。

2.5 吸湿性能

将不同 TiO_2 含量的 PI / TiO_2 杂化膜试样烘干至恒重,称重,然后放入沸水中,进行不同时间的水煮,取出晾干,称重测试其吸湿性能,结果见图 5。

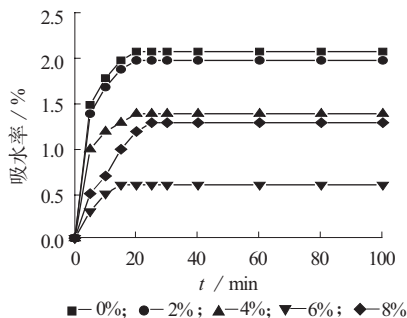


图 5 不同 TiO_2 含量时 PI / TiO_2 杂化膜的吸湿性能

图 5 表明,所有试样在浸入水中后便迅速吸水并在 20~30 min 内吸水率达到最大。随着水煮时间的延长至 30 min 后,所有试样的质量均几乎恒定不变,说明此时试样中水分已达到饱和。由图 5 可见,所有 PI / TiO_2 杂化膜都比纯 PI 膜有更低的吸

水率,说明适量的无机组分掺入及与有机基体的杂化对 PI 大分子链与水分子之间的结合起了阻碍作用,从而降低了 PI 的吸湿性能,这对用于制造变压器、电动机、电容器、电缆、绝缘槽衬、印刷线路板、半导体封装材料的 PI 具有积极的意义。由图 5 还可以看出,PI / TiO_2 杂化膜的吸水率随基体中无机组分含量的增加不断降低, TiO_2 质量分数为 6% 时,吸水率最低,抗湿性能最佳,比纯 PI 膜降低了 1.5%,其效果好于以纳米 SiC 为无机组分的杂化^[9]。但是继续提高 TiO_2 含量并不能使杂化膜的吸水率进一步下降, TiO_2 质量分数由 6% 提高至 8% 后,杂化膜的吸水率又开始回升,其原因尚待进一步分析。

2.6 力学性能

将制得的每个薄膜样品切成 5 个宽 20 mm,长 15 cm 的试样逐一进行测试,取其测试结果的平均值。表 1 列出了不同 TiO_2 含量的 PI / TiO_2 杂化膜的力学性能。

表 1 PI / TiO_2 杂化膜的力学性能

样品	拉伸弹性模量(E) / GPa	断裂强度(σ_b) / MPa	断裂伸长率(δ) / %
PI / TiO_2 (0%)	2.3	68.2	5.4
PI / TiO_2 (2%)	3.2	74.4	4.7
PI / TiO_2 (4%)	3.8	75.7	3.8
PI / TiO_2 (6%)	5.0	111.0	5.7
PI / TiO_2 (8%)	3.6	86.4	4.8

由表 1 可见,杂化膜的 E 和 σ_b 均高于纯 PI 膜,这与文献 8 报道的结果相反。表 1 中数据显示,随着无机组分含量的增加, E 和 σ_b 先上升后下降,这种趋势与文献 4 的报道相似。当无机组分质量分数为 6% 时, E 和 σ_b 达到最大值,分别为 5.0 GPa 和 111.0 MPa,为纯 PI 的 2.17 倍和 1.63 倍,这表明 PI / TiO_2 的杂化能够比较明显提高 PI 的 E 和 σ_b 。而 δ 随 TiO_2 含量的变化总体上呈先下降后上升的趋势,当 TiO_2 掺杂量为 6% 时,杂化膜的 δ 达到最大,但变化幅度不大。总之,当 TiO_2 掺杂量为 6% 时,杂化膜所呈现的力学性能较佳。

3 结论

通过原位聚合和流延成膜法制备了不同 TiO_2 含量的 PI / TiO_2 系列杂化膜,纳米 TiO_2 粒子能均匀分散在杂化膜里。

(1) PI / TiO_2 的杂化提高了 PI 对可见光的吸收。PI / TiO_2 杂化膜对可见光的吸收随 TiO_2 含量增加而提高。

(2) PI / TiO_2 的杂化改善了 PI 的抗湿性能。

杂化膜中 TiO_2 质量分数为 6% 时,吸水率最低,抗湿性能最佳。

(3) PI / TiO_2 的杂化提高了 PI 的 T_d 和 T_g 。 PI / TiO_2 杂化膜的 T_d 和 T_g 随着 TiO_2 含量的增加而提高。

(4) PI / TiO_2 的杂化改善了 PI 的力学性能。当 TiO_2 质量分数为 6% 时, PI / TiO_2 杂化膜的 E 和 σ_b 达到最大值,分别为 5.0 GPa 和 111.0 MPa,为纯 PI 的 2.17 倍和 1.63 倍。

参考文献

- [1] 李传峰,钟顺和.溶胶凝胶法合成聚酰亚胺二氧化钛杂化膜[J].高分子学报,2002,(3):326-330.
- [2] 马向辉,孙淑清,段春燕.聚酰亚胺/ TiO_2 - SiO_2 纳米复合材料的制备及表征[J].化学工业与工程,2008,25(1):36-39.
- [3] Southward R E, Thompson D S, Thorntont, et al.Enhancement of dimensional stability in soluble fluorinated polyimides via the in

situ formation lanthanum (III)-oxo-polyimide nanocomposites[J]. Chem Mater, 1998, (10): 486-494.

- [4] 李亮荣,丁永红,齐海霞,等.表面改性纳米 TiO_2 粒子杂化 PI 薄膜的制备与性能研究[J].化工新型材料,2012,40(1):57-60.
- [5] Deng Y Y, Wu M, Liu X G, et al.Novel inorganic morphologies found in polyimide/silica hybrid films[J].Eur Polym J,2010,46(12):2255-2260.
- [6] 樊友兵,李鸿岩.聚酰亚胺/纳米二氧化钛复合物的合成与性能研究[J].绝缘材料,2004,(3):22-25.
- [7] Tong Yuejin, Li Yuesheng, Xie Fengchao, et al.Preparation and characteristics of polyimide/ TiO_2 nanocomposite film[J]. Polym.Int,2000,(49):1543-1547.
- [8] 杜宏伟,孔瑛,史德青.聚酰亚胺/ TiO_2 有机-无机纳米复合材料的合成与表征[J].高分子材料科学与工程,2004,20(1):83-86.
- [9] 王铎.聚酰亚胺/ SiC 纳米复合材料的制备及特性[J].合成技术及应用,2006,21(3):45-48.

美国开发可降解的生物塑料容器

美国爱荷华州立大学在“生物塑料容器作物系统—绿色产业的绿色技术”计划的生态研究中居于领导地位,目前正与 R&D / Leverage 公司及多家研究机构合作开发环保型园艺容器。这是一个由农业部资助的多机构研究计划,目的是开发可商业化的生物塑料容器,以取代每年耗资 71.2 亿美元在特种作物上的以石油为基础的包装产品。根据研究,生物塑料容器的使用有望使这个领域每年节约 7.06 亿美元。生物塑料容器能无害降解,而且可利用国内的生物可再生原料。

爱荷华州立大学的研究团队制定了 14 种方案,结果发现生物塑料容器的模具制作过程的挑战远远大于传统的容器。R&D / Leverage 公司在模具制造方面的优势可以很好地帮助团队克服这个困难,该公司设计的独特模具,使得生物塑料产品在开模的时候容器能完全脱落。(科学时报)

以色列企业用创新方法回收塑料制成环保手袋

每天人类产生大量的塑料垃圾,以及浪费的木材。将它们回收再利用始终是一个受人关注的话题。以色列一家环保公司将这些材料无害化处理后,制造成了环保的手提包和各种收纳袋,不仅美观,而且销路不错。

这家名叫 ElyaRecycling 的公司获得了一项专利,即在回收塑料的基础上,用创新方法提出其中的天然成分,使用其制造新的无害化的环保产品。根据测算,这可以减少原材料所需能源的 50%~83%,既经济又环保。

ElyaRecycling 在以色列和国外的一聚乙烯为基础的可循环环保产业中,处于领先和优势地位。他们使用的这种技术,通过利用超过 200℃ 的高温,将聚乙烯产品进行清洗,熔化和码垛,使其最终无害化。目前已经生产出 5000 多种的环保手提袋和办公用品。(中国色母粒网)

生物降解 PBS 树脂在新疆诞生

一般的塑料垃圾在自然界的残留时间达百年以上。现在一种新的塑料制品在新疆诞生,该产品可在几周至几个月内发生生物降解反应,而且不会留下任何残留物。

近日,新疆蓝山屯河化工股份有限公司下属聚酯公司研发的生物降解 PBS 树脂产品研制成功,该产品不仅对环境无污染、对人体也是无毒无害,填补了生物降解树脂 PBS 产品在中国西北五省区的空白。与其它生物降解塑料相比,生物降解 PBS 树脂是目前降解塑料加工性能最好的材料,可在堆肥、水体等接触微生物条件下发生降解,在正常储存和使用过程中性能稳定。

据该公司副总经理赖勇介绍,今后,该公司还将依托新疆的石油化工资源,继续围绕现有化工新材料产业,进一步发展现有石化产业,形成规模优势,适时介入煤化业务,延伸产业链,提升企业竞争力,将公司打造成为“主业突出、业绩优良”的上市公司和西部化工新材料行业的领袖企业。

(中国色母粒网)

金发科技 30 亿投建新材料产业园

9 月 17 日,金发科技和广东省梅州市人民政府在梅州签署了《合作意向书》,公司计划投资 30 亿元负责规划、开发建设“金发科技新材料产业园”。

梅州市人民政府则负责在梅州高新技术产业园提供 1000 亩土地用于前述产业园的建设。双方同意成立由梅州市市长任组长、公司董事长,梅州市指定一名副市长任副组长的工作领导小组以推动合作事项。

公司目前具备可降解塑料、木塑复合材料、耐高温尼龙特种工程塑料、高性能碳纤维及复合材料等高端化工新材料产品的生产能力。金发科技作为国内的改性塑料龙头,其新材料转型一直被市场所期待。(中国色母粒网)