

纳米三氧化二铁改性聚酰亚胺的研究

王 铎

(陕西理工学院化学与环境科学学院, 汉中 723001)

摘要 采用化学合成法及溶胶凝胶工艺制备了聚酰亚胺(PI)/纳米 Fe_2O_3 复合材料,采用古埃法、傅立叶变换红外光谱分析、吸水性能测试、拉伸性能测试等表征了材料的结构及特有的超顺磁性。结果表明,PI/纳米 Fe_2O_3 复合材料与纯 PI 相比具有超顺磁性,且其拉伸强度大幅提高,吸水率下降。

关键词 聚酰亚胺 纳米氧化铁 超顺磁性

聚酰亚胺(PI)具有优良的化学稳定性、坚韧性、耐磨性、阻燃性、电绝缘性等。但是 PI 分子主链含有苯环和酰亚胺环结构,由于电子极化和材料结晶性,致使 PI 存在较强的分子链间作用,引起 PI 分子链紧密堆积,从而导致 PI 有明显的吸水性和热膨胀性,限制了其在高温和精密状态下的应用^[1-2]。

由于 PI 具有优异的热学性能、电学性能和力学性能,并且其高热稳定性和高玻璃化转变温度(T_g)有助于稳定以纳米尺寸分散的微粒,不使其聚集,对制备杂化材料十分有利。因此,近些年来研究制备 PI/无机纳米杂化材料成为研究的重点^[3]。

磁性纳米粒子以其特殊的超顺磁性而在巨磁电阻、磁性液体和磁记录、软磁、永磁、磁制冷、巨磁阻抗材料,以及磁光器件、磁探测器等方面具有广阔的应用前景。氧化铁作为一种磁性原料,无论在工业生产还是科学研究中都备受瞩目^[4-5]。

笔者通过控制纳米 Fe_2O_3 在聚酰胺酸(PAA)凝胶中的掺杂量,制备出性能优异的 PI/纳米 Fe_2O_3 复合材料,以期在巨磁电阻、巨磁阻抗材料及磁光器件、磁探测器等方面得到应用。

1 实验部分

1.1 主要原材料

1,2,4,5-均苯四甲酸二酐(PMDA)、4,4'-二氨基二苯基醚(ODA):均为化学纯,国药集团化学试剂有限公司;

N,N'-二甲基乙酰胺(DMAc):分析纯,天津化学试剂有限公司;

纳米 Fe_2O_3 粉:分析纯,台山化工厂。

1.2 主要仪器及设备

电子分析天平:GR-200 型,日本 A&D 有限公司;

强力机械搅拌机:6511 型,电压 220 V,电流 0.35 A,频率 50 Hz,输出功率 25 W,转速 200 ~

4 000 r/min,上海标本模型厂;

电热鼓风干燥箱:101 型,北京科伟永兴仪器有限公司;

傅立叶变换红外光谱(FTIR)仪:VERTEX 70 型,德国布鲁克公司;

透射电子显微镜(TEM):JEM-3010 型,日本电子株式会社广州事务所。

1.3 试样制备

制备 PI 的化学反应方程式及原理如图 1 所示。

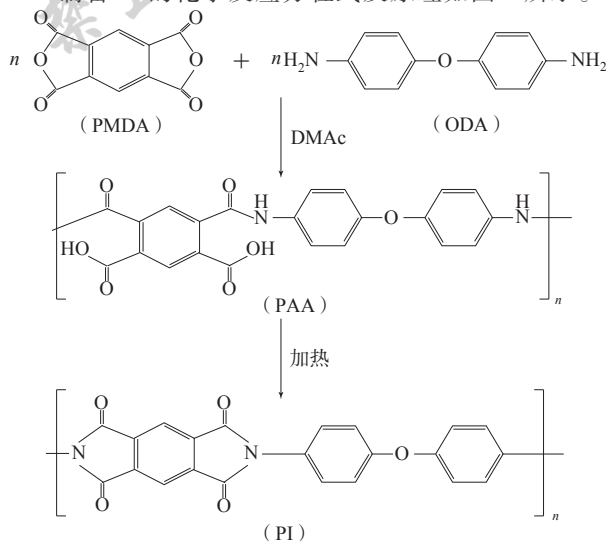


图 1 制备 PI 的化学反应方程式

将 PMDA 放入处理后的研钵中研细,并置于烘箱中干燥处理,将烘箱温度设置为 220°C ,加热烘干 4 h,使变质生成的酸脱水变成酸酐;将 ODA 放入处理后的研钵中同样方法研细,然后置于密闭烘箱中,在 80°C 下烘干 2 h;在溶剂 DMAc 中先加入处理过的金属镁条,在 20°C 下反应 1 h,静置分层后,移取清液部分,密封备用;将纳米 Fe_2O_3 粉放入研钵中研细,并置于密闭烘箱中, 150°C 下烘干 2 h。

用移液管量取 20.00 mL DMAc 于三口瓶中, 将 1.8068 g ODA 加入其中, 开启搅拌器搅拌, 待完全溶解, 将 1.9840 g PMDA 在 5 min 内, 分 3 次加入反应体系中, 搅拌 12 h 以上。使 PMDA 与 ODA 在 DMAc 中发生缩聚反应, 生成 PI 前驱体聚酰胺酸 (PAA)。将 PAA 纳米 Fe_2O_3 = 98/2、90/10、85/15 的配比, 将纳米 Fe_2O_3 粉在 5 min 内分 3 次加入其中, 开启搅拌器, 搅拌 4 h 以上。利用物质三传原理, 使纳米 Fe_2O_3 粉进入 PAA 高分子介空中, 以氢键等分子间作用力形成 PAA- Fe_2O_3 溶胶溶液。

将 PAA 及纳米 Fe_2O_3 含量不同的 PAA- Fe_2O_3 溶胶溶液分别流涎在二平板玻璃上, 制成平整且厚度均匀的湿膜。在 20℃ 下放置, 陈化 1.5 h 以上, 充分发挥溶剂。

酰亚胺化过程为: 80℃/30 min→120℃/30 min→160℃/30 min→170℃/30 min→180℃/30 min→190℃/30 min→200℃/30 min, 加热脱水, 亚胺环化, 分别制得纯 PI 及 PI/纳米 Fe_2O_3 复合材料薄膜。

1.4 性能测试及表征

薄膜试样结构采用 FTIR 仪进行分析;

复合材料的金相组织用 TEM 观察并拍照;

复合材料的超顺磁性利用古埃法计算单位铁的磁化率进行分析说明;

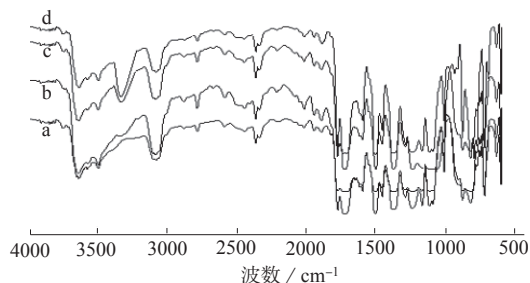
采用水煮法进行试样的吸水性能测试;

将薄膜试样在弹簧测力计上测试其拉伸强度。

2 结果与讨论

2.1 FTIR 分析

纯 PI 与 PI/ Fe_2O_3 复合材料的 FTIR 谱图如图 2 所示。



a—纯 PI; b—纳米 Fe_2O_3 质量分数为 2.0%; c—纳米 Fe_2O_3 质量分数为 10.0%; d—纳米 Fe_2O_3 质量分数为 15.0%

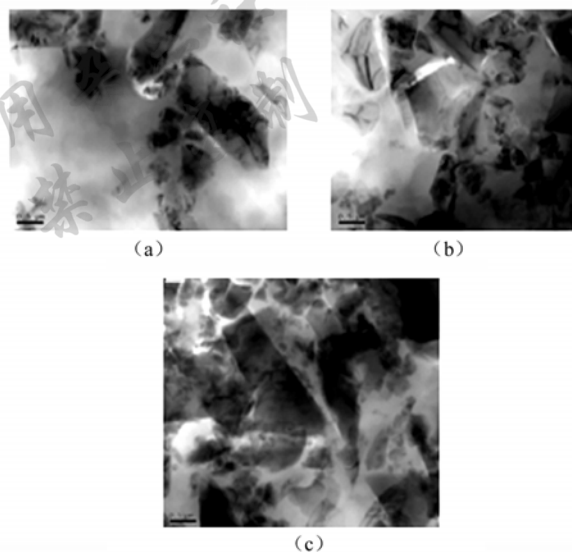
图 2 纯 PI 及 PI/纳米 Fe_2O_3 复合材料的 FTIR 谱图

图 2 中 1505 cm^{-1} 处强吸收峰为苯环的骨架伸缩振动吸收峰, 1248 cm^{-1} 处强吸收峰为醚键中的 C—O—C 的反对称伸缩振动, 726 cm^{-1} 处为 C—O 的弯曲吸收带, 1736 cm^{-1} 处为 C=O 的伸缩振动

吸收峰, 1650 cm^{-1} 处的酰胺羰基特征峰消失, 说明试样已经完全亚胺化, 1380 cm^{-1} 处为酰亚胺键中的 C—N 伸缩振动吸收峰, 说明形成了 PI。特别是在 3610 cm^{-1} 处纯 PI 没有吸收峰, 而复合材料有明显的强吸收峰, 纳米 Fe_2O_3 加入 PI 基体后出现的新峰说明掺杂无机相有可能形成了 Fe—O—Fe。1233 cm^{-1} 处的峰为 881、1117 cm^{-1} 处的峰向高波数移动并有所加强, 说明 PI 有机相和无机相形成键联型杂化体系, 两相相互影响削弱了单相本体键, 产生新键, 这就是杂化薄膜具备优良性能的原因。

2.2 金相组织分析

图 3 为 PI/纳米 Fe_2O_3 复合材料的 TEM 照片。由图 3 可见不同含量的纳米 Fe_2O_3 在基体 PI 中的分布情况。



a—纳米 Fe_2O_3 质量分数为 2.0%; b—纳米 Fe_2O_3 质量分数为 10.0%; c—纳米 Fe_2O_3 质量分数为 15.0%

图 3 PI/纳米 Fe_2O_3 复合材料的 TEM 照片

由图 3 可以看出, 增强体纳米 Fe_2O_3 可以很好地分散于 PI 中, 颗粒分布明显, 网络状结构在复合材料体系中形成, 表明小分子 Fe_2O_3 进入大分子空间后, 与聚合物大分子发生了作用, 可能以分子间作用力或氢键等形式作用, 但随纳米 Fe_2O_3 含量的增加, 颗粒分布逐渐出现堆集现象, 且分布变得越来越不均匀, 于是要对纳米 Fe_2O_3 掺入量进行控制。

2.3 PI 及其复合材料的磁化率

先将纯 PI 薄膜试样及 PI/纳米 Fe_2O_3 复合材料薄膜试样于粉碎机上粉碎, 然后分别测量空试样管、标准剂和试样在外磁场打开及关闭状态下的质量, 再计算出单位质量铁的磁化率。磁化率的大小反映

了复合薄膜的磁响应能力,外加磁场一定时,磁化率越大,表明试样具有越高的磁响应能力。利用磁学性质测量试样的磁化曲线,如图 4 所示。

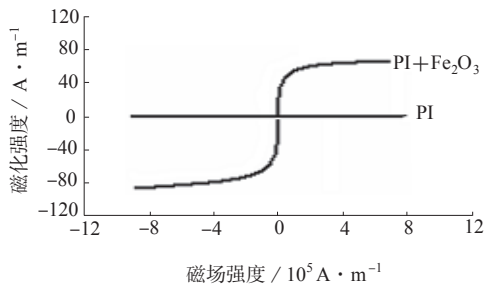


图 4 纯 PI 及 PI/纳米 Fe₂O₃ 复合材料薄膜的磁化曲线

从图 4 可以看出,纯 PI 不具备超顺磁性(见图 4 中水平直线);PI/纳米 Fe₂O₃ 复合材料的磁化强度则随着外加磁场强度的增大而增大,且两者之间呈非线性关系。当外加磁场增大到一定值时,继续增大外加磁场强度,磁化强度则保持不变,此时达到饱和且磁化曲线为一条过原点的单一曲线,说明当外加磁场为 0 时,PI/纳米 Fe₂O₃ 复合材料几乎没有剩磁,具有超顺磁性。

2.4 PI 及其复合材料的吸水性能

将纯 PI 及 PI/纳米 Fe₂O₃ 复合材料先烘干至恒重,再将其放入水中进行不同时间的水煮,取出晾干,烘干至恒重,各自的吸水性能测试结果见图 5。

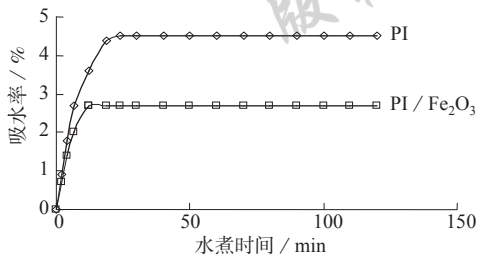


图 5 PI 及其复合材料的吸水性能

图 5 表明,两种薄膜试样浸入水中便迅速吸水,均在 10 ~20 min 内达到最大值;但含有纳米 Fe₂O₃ 粒子的 PI/纳米 Fe₂O₃ 复合材料的吸水率较低。这说明加入纳米 Fe₂O₃ 粒子减少了 PI 大分子链与水分子之间的结合,其吸水率为 2.7%。

2.5 PI 及其复合材料的力学性能

纯 PI 及 PI/纳米 Fe₂O₃ 复合材料的拉伸强度见

表 1、表 2。

表 1 纯 PI 的拉伸强度

项 目	基 体			
	PI - 1	PI - 2	PI - 3	PI - 4
拉伸强度 /MPa	7.2	7.6	8.0	6.9

表 2 PI/Fe₂O₃ 复合材料的拉伸强度

项 目	PI - 1 / Fe ₂ O ₃	PI - 2 / Fe ₂ O ₃	PI - 3 / Fe ₂ O ₃	PI - 4 / Fe ₂ O ₃
拉伸强度 /MPa	16.1	15.8	16.5	17.2

由表 1、表 2 可以看到,纯 PI 的拉伸强度较高,而纳米 Fe₂O₃ 粒子的引入使得 PI/Fe₂O₃ 复合材料的拉伸强度又有所提高,这主要是由于纳米 Fe₂O₃ 粒子在 PI 体系中得到均匀的分散。从而使复合材料由无机相与有机相以纳米至微米尺度内复合而成,两相界面存在较强或较弱化学键,最终使得复合体系的拉伸强度提高。

3 结论

(1) 采用直接掺杂法,将纳米 Fe₂O₃ 粒子掺入 PAA 中,经亚胺化后成膜。

(2) 通过 FTIR、TEM 分析可以看出,纳米 Fe₂O₃ 粒子存在于薄膜试样中且分散均匀,并与 PI 基体发生键合,从而提高了薄膜试样的热性能与力学性能。

(3) 古埃法证明了复合薄膜试样中纳米 Fe₂O₃ 粒子的存在使其具有超顺磁性。

(4) 吸水性能测试表明,由于 Fe₂O₃ 分子与 PI 分子相互作用,使得 PI 与水分子的键合机会及结合牢固程度减弱,吸水率随之降低。

参 考 文 献

[1] 薛书凯,姜昱.聚酰亚胺/无机纳米杂化材料的研究[J].化工新型材料,2006,34(5):5~7.

[2] 王铎.热固性聚酰亚胺复合材料的制备及性能研究[J].工程塑料应用,2007,35(5):25~28.

[3] Jiang Lizhong, Liu Jiugui, Wu Dezhen, et al. A methodology for the preparation of nanoporous polyimide films with low dielectric constants[J]. Thin Solid Films, 2006, 510(1/2): 241~246.

[4] Drabika M, Kousala J, Pihosha Y. Composite SiO_x hydrocarbon plasma polymer films prepared by RF magnetron sputtering of SiO₂ and polyimide[J]. Vacuum, 2007, 28(1): 920~927.

[5] 丁军,赵继红,李伟.中等粒径葡萄糖超顺磁性氧化铁纳米颗粒的制备[J].中国实验诊断学,2007,11(1):102~104.

STUDY ON MODIFICATION OF POLYIMIDE WITH NANO IRON OXIDE

Wang Duo

(School of Chemistry and Environmental Science, Shaanxi University of Technology, Hanzhong 723001, China)

ABSTRACT PI/nano Fe₂O₃ was made by chemical synthesis and sol-gel process. the materials's structures and unique and super-paramagnetic was characterized by Gouy's, FTIR, water absorption test and tensile strength test. The results showed that the

composite had super-paramagnetism, low water absorption and high tensile strength compared with pure PI.

KEYWORDS polyimide, iron oxide nanoparticles, super-paramagnetism

锦湖日丽推出高光免喷涂“黑又亮”阻燃 ABS 树脂

锦湖日丽公司高光产品包括高光 PMMA/ABS HAM8541、高光 ABS 728、高光阻燃 PC/ABS HAC8250NH 和 HAC8265FR。针对原料成本上涨对注塑厂家的压力,锦湖日丽加大研发力度,成功开发牌号为“高光 HFA700”的阻燃 ABS 树脂。

高光 HFA700 特点是“黑又亮”免喷涂,可以替代高光阻燃 PC/ABS 树脂,降低生产成本。高光 HFA700 阻燃 ABS 满足 RoHS 要求,阻燃级别为 UL 94 V-0 级。用于有阻燃要求的家用电器外包装,注塑出的制品外观黑亮,高贵典雅、稳重大气,可与高光阻燃 PC/ABS 媲美。(中塑网)

科技奥运,材料先行

——面向奥运的材料推广平台开通

著名的国家体育场“鸟巢”顺利通过验收时,全世界的媒体争相报道这一为世人所称道的建筑奇迹。然而,为这座结构复杂、施工困难、充满挑战的建筑主体提供重要支撑的众多材料企业,却一直藏于幕后。此时,专注服务材料企业的《新材料产业》杂志携和氏璧化工(简称 NCM)在第一时间与人民网合作,开通了以信息交流、工程报道和企业推广为核心的奥运报道平台——“科技奥运,材料先行”网络专题。

报道平台一经推出就获得了相当高的点击率,得到了来自企业、政府、甚至社会民众的广泛关注。网站在第一时间同步滚动报道了最新的奥运场馆建设及材料企业参与实况,为大家带来最新的工程进展信息。

奥运材料报道平台向公众揭开了国家体育馆太阳能发电系统的能源材料、自清洁玻璃中的纳米材料、可降解餐盒、购物袋中的绿色材料的神秘面纱、巧夺天工的“鸟巢”钢结构、晶莹剔透的“冰立方”、韵味十足的“祥云”火炬、耳目一新的“鲨鱼泳衣”、“聪明”球衣、“神奇”跑鞋当中材料科技的奥秘。

奥运材料报道平台的适时开通,让广大材料生产商、用户及市民在感叹先进材料科技力量的同时也感受着材料科技与艺术、文化以及生活相结合的独特魅力。

为此,本届奥运会科学技术委员会主席林文漪高度评价了此平台从材料科技的角度为“科技奥运”宣传工作所做出的努力,并为专题亲笔题词“科技奥运,材料先行”,以勉励材料科技工作者再接再厉,助力奥运,促进发展!(垣)

北京奥运场馆内饮用后的塑料瓶全部绿色回收

北京奥运场馆生活垃圾可回收物资源利用工作启动仪式 7 月 23 日在北京举行。这一环保项目主要是对奥运会期间北京比赛场馆内饮用后的塑料瓶全部进行绿色回收与再利用,以确保北京奥运场馆的清洁环保。

可口可乐(中国)饮料有限公司副总裁鲁大卫介绍说,

北京奥运会比赛期间,各个奥运场馆将产生大量饮用后的塑料瓶,为贯彻绿色奥运理念,保持场馆内的绿色清洁,可口可乐(中国)饮料有限公司与盈创再生资源有限公司联合推动并实施这些塑料瓶的专业化回收和环保再利用。

据了解,经过现代先进工艺的加工生产,奥运场馆饮用后的塑料瓶再利用后可以制成衣物纤维,还可以通过自动化密闭流程加工成为瓶级切片,从而达到 100% 的无限循环再利用,大大节省了能源的消耗。如此高附加值的再生利用还降低了各种环境污染,环保效益尤为突出。(中塑网)

树脂/超细玻璃空心微珠复合材料问世

中国科学院合肥物质科学研究院通过对超细微珠表面采用自行研发的改性处理剂和复合工艺,使空心微珠能均匀分散在聚合物基体中,微珠与基体具有良好的界面结合,从而获得综合性能高的聚合物/超细空心微珠复合材料。

据了解,添加 20% 空心微珠的改性聚丙烯(PP)与纯 PP 相比,缺口冲击强度提高 80%~100%,拉伸模量、弯曲模量均提高 50% 以上,弯曲强度也有所提高,只有拉伸强度基本保持不变或小幅下降。

超细空心微珠属于无机物,耐磨性能优于 PP。此外,它对紫外线具有反射作用,能提高复合材料的抗紫外性能。

据介绍,利用粉煤灰中的超细空心微珠改性聚合物,一方面可发挥空心微珠的特性,使聚合物的力学性能、耐磨性、隔热、绝缘性能等得到大幅提高,获得高性能聚合物新材料。另一方面,采用此种改性超细空心微珠制成的适合于 PP 或聚乙烯的母粒,通过共混添加可使制品的力学性能、耐磨性、隔热性能大幅提高,同时降低材料成本,非常适合对材料有高刚性、韧性要求的注塑制品行业。(中聚网)

日本利用特殊塑料发明光驱动马达

日本共同社日前报道说,日本研究人员最近利用一种特殊塑料可在不同光照下伸缩的特性,发明了一种光驱动马达。

据报道,东京工业大学高分子化学专业教授池田富树等 2003 年发现,一种主要成分为偶氮苯的塑料经紫外线照射后出现收缩,经可见光照射后又恢复原状,但这种变化需要在高温条件下才能实现。

经数年试验后,研究人员通过改变这种塑料的具体成分,成功使其在室温条件下经可见光和紫外线照射实现伸缩,并利用这种特性带动马达运转。

研究人员说,普通的太阳能动力装置需要安装太阳能电池才能实现装置的运转,而这种光动力马达可直接利用太阳能驱动。

研究人员希望以此为契机,进一步研究出新型太阳能动力装置。池田富树教授说,将来制造完全采用塑料的汽车也不是梦。(中聚网)