

玻璃微珠改性热塑性聚酰亚胺研究

章 刚 宋艳江 来育梅 王晓东 黄 培

(南京工业大学化学化工学院,南京 210009)

摘要 采用玻璃微珠改性热塑性聚酰亚胺(PI-T),考察了玻璃微珠粒径和用量对PI-T力学性能的影响,并用热机械分析仪(TMA)测定了改性PI-T的线胀系数。结果表明,改性PI-T的弯曲和拉伸弹性模量显著提高;线胀系数随玻璃微珠质量分数的增加呈降低趋势;玻璃微珠和PI-T基体的结合较差;改性PI-T的拉伸强度和冲击强度都有不同程度的降低;小粒径(5 μm)较大粒径(20 μm)玻璃微珠改性PI-T的冲击强度降低缓慢。

关键词 热塑性聚酰亚胺 玻璃微珠 力学性能 线胀系数

热塑性聚酰亚胺(PI-T)是一类含有芳杂环的高性能聚合物,具有优良的力学、耐高温、介电、耐辐射等综合性能,在航空、电子、汽车等领域有着广泛的应用^[1]。但纯PI-T仍难以单独应用于轴承、阀片、阀门等要求耐高温、低变形、低膨胀率的部件。玻璃微珠作为近年来发展起来的一种新型刚性粒子^[2,3],形状为规整球形,同时具有无毒、阻燃、低热导率、尺寸稳定性和化学稳定性好等优点^[4],其表面光滑,颗粒间聚集力很小,能很好地分散在基体树脂中,可以显著提高聚合物材料的刚度,并相应地降低材料的线胀系数^[5,6]。笔者利用玻璃微珠改性PI-T,考察了玻璃微珠粒径和用量对改性PI-T力学性能和热性能的影响。

1 实验部分

1.1 原材料

PI-T模塑料:GCPITM-M1,密度1.35 g/cm³,常州市广成新型塑料有限公司;

实心玻璃微珠:实密度2.45 g/cm³,体积密度1.36 g/cm³,选用粒径分别为5 μm 、20 μm ,分别记为GB1、GB2,法国Sovitec公司。

1.2 主要仪器、设备

微机控制电子万能试验机:CMT-4204型,深圳市新三思计量技术有限公司;

冲击强度测试仪:ZBC-4B型,深圳市新三思计量技术有限公司;

环境扫描电子显微镜(ESEM):QUANTA200型,美国FEI公司;

热机械分析仪(TMA):Diamond型,美国Perkin-Elmer公司。

1.3 试样制备

将PI-T和玻璃微珠分别按质量比100/0、95/5、90/10、85/15、70/30机械混合后,模压成型。模压

温度340℃,压力12 MPa,保温1 h,降温至200℃脱模,加工成标准试样。

1.4 性能测试

拉伸性能按GB/T 1040-1992测试;

弯曲性能按GB/T 9341-2000测试;

无缺口简支梁冲击强度按GB/T 16420-1996测试;

用ESEM观察试样脆断面形貌;

采用TMA测定试样的线胀系数。

2 结果与讨论

2.1 玻璃微珠粒径和用量对改性PI-T抗形变能力的影响

弯曲弹性模量和拉伸弹性模量是反映材料抗形变能力的重要指标。图1示出玻璃微珠粒径和用量对改性PI-T弯曲弹性模量和拉伸弹性模量的影响。由图1可见,随着玻璃微珠质量分数的增加,改性PI-T的刚性有显著的提高,相同玻璃微珠用量的条件下,粒径较大的玻璃微珠(GB2)改性PI-T的模量明显大于粒径较小的玻璃微珠(GB1)改性PI-T的模量;玻璃微珠质量分数为30%时两种体系的弯曲弹性模量都较纯PI-T提高了55%以上,而PI-T/GB1的拉伸弹性模量提高了52.35%,PI-T/GB2的拉伸弹性模量提高了89.97%。因此适当地增加玻璃微珠的粒径,可以有效地提高改性PI-T的抗形变能力。

2.2 玻璃微珠粒径和用量对改性PI-T热变形的影响

PI-T作为一种高性能的特种工程材料,经常在高温高压环境中使用,要求有较好的尺寸稳定性。图2示出玻璃微珠粒径和用量对改性PI-T线胀系

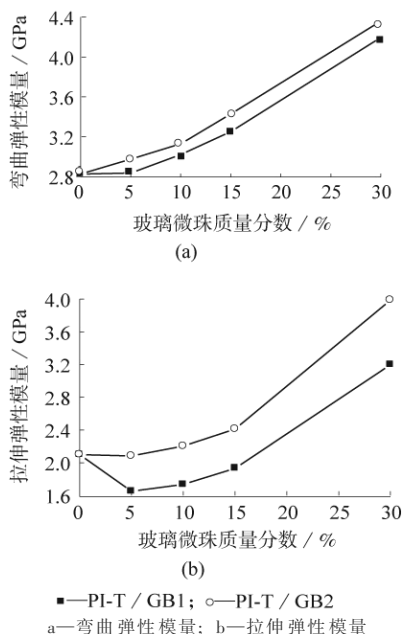


图1 玻璃微珠粒径和用量对改性 PI-T 弯曲弹性模量和拉伸弹性模量的影响

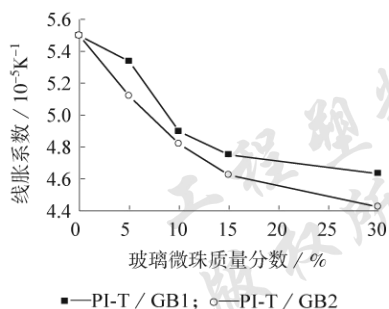


图2 玻璃微珠粒径和用量对改性 PI-T 线胀系数的影响

数的影响。由图2可以看出,玻璃微珠的加入使 PI-T 的线胀系数显著降低,大粒径玻璃微珠(GB2)的作用更为明显。GB2 的质量分数为 30% 时,改性 PI-T 的线胀系数较纯 PI-T 降低了 20%。这是因为线胀系数较小的玻璃微珠的加入引起 PI-T 线胀系数相应地降低。在同样用量下大粒径玻璃微珠(GB2)较小粒径玻璃微珠(GB1)与 PI-T 基体的界面少,同时由于位阻效应,大粒径玻璃微珠(GB2)对 PI-T 分子链段热运动的阻碍作用也相对较强,因此大粒径玻璃微珠(GB2)改性 PI-T 的线胀系数降低得更为明显。

2.3 玻璃微珠粒径和用量对改性 PI-T 拉伸强度的影响

图3示出玻璃微珠粒径和用量对改性 PI-T 拉伸强度的影响。由图3可见,除质量分数 5% 的 GB2 改性 PI-T 的拉伸强度高于纯 PI-T 外,其余均有一定程度的降低。质量分数 30% 的玻璃微珠改性

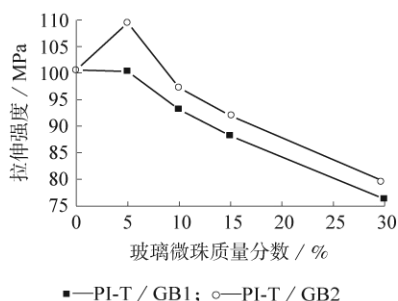


图3 玻璃微珠粒径和用量对改性 PI-T 拉伸强度的影响

PI-T 基本保持了纯 PI-T 75% 的拉伸强度。由于大粒径玻璃微珠的位阻效应较小粒径大,能更加有效地阻碍裂纹的扩展及树脂片层间的滑移,因此 PI-T/GB2 较 PI-T/GB1 能更高地保持拉伸强度。

2.4 玻璃微珠粒径和用量对改性 PI-T 冲击强度的影响

冲击强度是反应材料韧性的重要指标之一。图4为玻璃微珠粒径和用量对改性 PI-T 冲击强度的影响。由图4可见,PI-T/GB1、PI-T/GB2 的冲击强度随玻璃微珠用量的增加而均有不同程度的降低。分析认为,未经处理的玻璃微珠表面有少量亲水性羟基基团和大量的硅氧键,表现为亲水性^[7],而 PI-T 表现为憎水性,因此两者之间的相容性较差,难以形成粘结性好的界面,而粘结不好的玻璃微珠则较难引发和终止银纹、剪切带,所以玻璃微珠的加入会降低 PI-T 的韧性。由图4还可以看出,在相同玻璃微珠用量时,PI-T/GB1 的冲击强度比 PI-T/GB2 降低幅度较小。按照空穴增韧的机理,当体系的相容性较差时,分散相无机刚性粒子以规整的球状分散在 PI-T 基体的连续相中,两者之间有明显的界面,在改性 PI-T 受到冲击时,界面易于剥离而形成微小的空穴,而这些空穴也可以在一定程度上吸收冲击能量^[8],从而弥补玻璃微珠填充后造成的缺陷,体现为体系的冲击强度降低缓慢。在玻璃微珠用量相同的条件下,小粒径玻璃微珠产生的空穴较多,能更多地吸收冲击能量,所以 PI-T/GB1 的冲击强度较 PI-

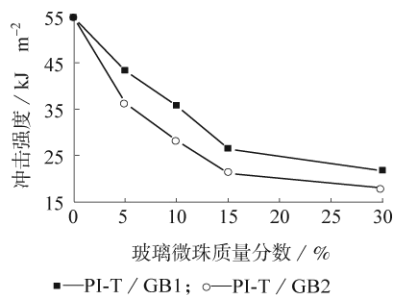
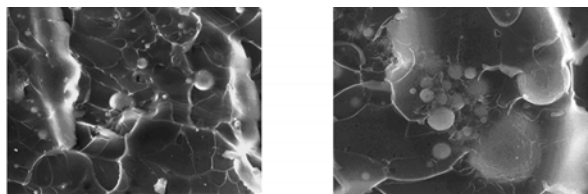


图4 玻璃微珠粒径和用量对改性 PI-T 冲击强度的影响

T/GB2 体系降低缓慢。

2.5 ESEM 分析

图 5 是 PI-T/GB1 试样脆断面的 ESEM 照片。由图 5 可见,玻璃微珠与 PI-T 基体的结合很松散,在受到外力冲击时容易脱粘而形成空穴。同时由图 5a 可见,少量填充时,玻璃微珠能较好地分散在 PI-T 基体中,基本没有团聚现象;而用量较大(见图 5b)时,玻璃微珠出现团聚现象,使改性 PI-T 的刚性急剧上升,脆性增大,韧性降低。



(a)

(b)

a—GB1 质量分数为 5%; b—GB1 质量分数为 30%

图 5 PI-T/GB1 试样脆断面的 ESEM 照片(a 为 800 倍,b 为 2500 倍)

3 结论

(1) 玻璃微珠可以阻碍 PI-T 分子链和链段运动,表现为玻璃微珠改性 PI-T 的抗形变能力显著提高。随玻璃微珠用量的增加,改性 PI-T 的弯曲弹性模量和拉伸弹性模量都有明显提高,大粒径玻璃微珠的作用尤为突出。

(2) 玻璃微珠改性 PI-T 的线胀系数随玻璃微珠用量的增加而呈降低趋势。大粒径玻璃微珠改性 PI-T 的线胀系数降低得更为明显,质量分数为 30% 时较纯 PI-T 降低 20% 以上,有效降低了改性 PI-T 在高温环境中的热变形性。

(3) 玻璃微珠与 PI-T 的相容性较差,界面粘结强度不高,致使改性 PI-T 的冲击强度和拉伸强度有一定程度的降低。

参考文献

- 1 丁孟贤,何天白.聚酰亚胺新型材料.北京:北京科技出版社,1998.
- 2 Kurauchi T, Ohta T. Energy in blends of polycarbonate with ABS and SAN. J Mater Sci, 1985, 25(12): 741
- 3 王贵军,樊洪斌,宋六九,等.玻璃微珠在复合材料中的应用.纤维复合材料,2001,18(3): 11
- 4 Lee J, Yee A F. Role of inherent matrix toughness on fracture of glass bead filled epoxies. Polymer, 2000, 41(23): 452
- 5 梁基照, Li R K Y, Tjong S C. 微珠填充 LDPE 复合物的拉伸弹性模量.工程塑料应用,1997, 25(2): 8
- 6 Bigg D M. Mechanical properties of particulate filled polymer. Polym Comps, 1987(8): 115
- 7 丁雪佳,李亮,余鼎声,等.空心玻璃微珠填充 PP 复合材料的结构与性能研究.中国塑料,2002, 16(12): 43
- 8 郁锋,张环,杨群.聚合物增韧体系中的形态学研究.塑料科技,2001(2): 25

STUDY ON THERMOPLASTIC POLYIMIDE MODIFIED BY GLASS BEAD

Zhang Gang, Song Yanjiang, Lai Yumei, Wang Xiaodong, Huang Pei

(Chemistry and Chemical Engineering Institute, Nanjing University of Technology, Nanjing 210009, China)

ABSTRACT The effects of glass bead content and its size on the mechanical property of thermoplastic polyimide (PI-T) modified by glass bead were considered. The coefficient of thermal expansion was measured by thermal mechanical analyzer (TMA). The results indicated that the tensile and flexural modulus were improved by filling glass bead; the coefficient of thermal expansion was decreased with the increase of filler content; the combination was weak between the matrix and filler; the impact and tensile strength were fallen down. The toughness of PI-T modified by small glass bead with 5 μm in diameter was higher than that of PI-T modified by big one with 20 μm in diameter.

KEYWORDS thermoplastic polyimide, glass bead, mechanical property, coefficient of thermal expansion

肇庆华芳公司“完全生物降解塑料”进入工业化生产

广东省肇庆市华芳降解塑料有限公司研发的完全生物降解塑料技术已经完成初试、中试,并采用国产设备进入工业化生产。该完全生物降解塑料技术工艺简单、原料易得、生产过程中无污染、采用独特的技术路线,使用生物降解的组分:60%氧化淀粉、20%聚乙烯醇、15%甘油、5%复合助剂。根据各型号产品配方,可采用吹膜或流延方式生产出垃圾袋、包装袋、保鲜袋、工业品包装等系列产品。这些塑料制品在使用过程中的强度和作用与普通塑料一样,成本和售价接近普通塑料。目前,肇庆华芳公司“完全生物降解塑料”

技术已申报了 4 项发明专利,并已通过省部级科技成果鉴定。(沈镇平)

西欧 PET 消费增速加快

据 CMAI 分析,2005 年西欧市场 PET 消费呈加快增势,估计增速为 6%~7%,总消费量将达 250 万 t,而 2004 年增速为 3%~4%。CMAI 预计,2005~2010 年西欧市场 PET 年消费增速为 5%。

CMAI 认为,2005 年西欧市场 PET 用量增长的原因之一是英国和西班牙用 PET 瓶盛装矿泉水增多,而德国增长更多。PET 瓶将进一步替代玻璃瓶盛装矿泉水。(丰洋)