

聚酰亚胺共混和复合改性的研究进展

吴小军¹ 刘西强¹ 占克军¹ 杨伟^{1,2} 杨鸣波¹

(1. 四川大学高分子材料科学与工程学院, 高分子材料工程国家重点实验室, 成都 610065;

2. 常州市广成新型塑料有限公司, 常州 213000)

摘要 综述了聚酰亚胺(PI)与其它高聚物的共混以及与无机物的复合改性研究进展,着重介绍了PI与环氧树脂、聚氨酯、聚四氟乙烯和聚醚醚酮的共混,以及PI与碳纤维、玻璃纤维、石墨、玻璃微珠、凹凸棒土、无机纳米粒子的复合改性的研究情况,并展望了PI共混和复合材料的应用前景和发展趋势。

关键词 聚酰亚胺 改性 共混 复合

聚酰亚胺(PI)是一类主链含有酰亚胺环重复单元的芳杂环高分子化合物^[1],是一种高强度、耐高低温、耐辐照、介电性能优良、阻燃性和耐磨性良好的特种工程塑料^[2],其各类制品如模塑料、复合材料、层压制品、粘结剂、分离膜等已广泛应用于航空航天、电子工业、光波通讯、防弹材料、气体分离、电子通讯等诸多领域^[3]。

随着社会和科技的发展,PI在各领域的需求量越来越大,对其性能的要求也越来越高,这也推动了PI应用领域的迅速发展。通过改性的方法提高PI的性能,赋予其新的功能、拓展其应用领域,已经受到越来越多的关注。PI的主要不足是成型加工困难,对其改性的方法很多,如在PI分子主链上引入特征结构单元进行共聚改性,引入功能性侧基进行结构与功能性的改性以及与其它高聚物进行共混改性或填充纤维、矿物粉末或其它无机填料进行复合改性等。相对于研究开发新的聚合物品种或对其进行共聚、结构改性而言,对PI进行共混和复合改性是既经济且有效的方法。笔者即从PI与其它高聚物的共混和与无机物的复合改性这两个方面对PI近年来的改性研究进展进行概述。

1 PI的共混改性

1.1 PI/EP共混物

环氧树脂(EP)具有优异的粘结性、良好的热性能和力学性能,然而纯EP脆性大,热性能及电性能等也有待进一步提高。将PI与EP进行共混可以综合两者的优点,使共混物在耐热性、粘结强度和剪切强度方面均有所提高。A. Gopal等^[4]采用梳型PI的丙酮溶液与EP混合,再加入适量氨苯矾(DDS),真空去溶剂,脱泡后固化,获得的共混物断裂韧性得到提高,且低温弹性模量和高温弹性模量也与纯EP相当。赵石林等^[5]用缩合型PI的中间体聚酰氨酸(PAA)与EP共混获得了一种性能优异的胶粘剂,经过测试发现,该共混物不仅保持了PI的高耐热性,同时提高了PI的粘附性。目前PI/EP共混材料已经成功地用作耐高温、耐航空油胶剂,但如何使其在耐热性和韧性等性能得到提高的同时又保持工艺性及共混树脂的低廉价格仍是值得研究的课题。

1.2 PI/PUR共混物

热塑性聚氨酯(PUR-T)硬度高且富有弹性,具有良好的

力学强度,耐油、耐臭氧、低温性能优异,但其耐老化性差,蓄热性较大,湿表面摩擦系数低、容易打滑。PI和PUR-T可在极性溶剂中进行溶液共混,然后烘干制得共混物膜。研究表明,该共混物在200~230℃有较宽的高弹平台;共混物膜是塑性还是高弹性取决于PI的含量,当PI质量分数为1%~5%时,薄膜的拉伸强度提高较大,热稳定性也得到提高,因此可作为耐热的热塑性弹性体使用^[6]。

1.3 PI/PTFE共混物

加成型PI具有成型工艺性好、制品孔隙率低、热性能优异等优点,但其作为摩擦材料的应用非常有限,而聚四氟乙烯(PTFE)具有优良的自润滑性,是固体材料中摩擦系数最低的。将PI与PTFE共混可提高PI的摩擦磨损性能,扩大其用途。

黄丽等^[7]用PTFE作为热固性PI的减摩增韧材料,采用简单机械共混法、气流粉碎共混法等不同的共混工艺制备了共混物,对PTFE在共混过程中粒径的变化及对共混材料摩擦磨损性能、微观结构的影响进行了研究、探讨,发现气流共混法制备的共混物中PTFE粒径变小,共混材料的冲击强度有所提高;同时PTFE粒径的减小、数量的增多均有利于向摩擦面转移,缩短材料达到摩擦动态平衡的时间,从而提高了共混材料的摩擦磨损性能。

1.4 PI-T/PEEK共混物

聚醚醚酮(PEEK)具有优异的力学性能、耐化学药品性和耐高能辐射性能,作为半结晶热塑性高聚物,尽管玻璃化转变温度(T_g)较低(150℃),但熔点为340℃左右,可在较高温度下保持一定的力学性能,因而被广泛应用于工程领域。来育梅等^[8]研究了以机械共混方式制备的热塑性PI(PI-T)/PEEK共混物的流变性能、热性能和相容性。结果表明,共混物的结晶温度和熔点与共混物中PI-T的含量有关,随着PI-T含量的减少,共混物的结晶温度和熔点均升高,在高温时的力学性能(较之PI-T)得到了改善;通过机械共混,熔体流动速率(MFR)随PI-T含量的增加和熔体温度的升高而增大,材料的加工性能得到改善。

2 PI的复合改性

近年来,PI复合材料和应用越来越受到重视。通常作为填料使用的无机物和各种纤维材料均具有良好的力学性能,与高聚物进行复合可降低材料的热膨胀系数,提高物理力学性能,改善成型加工性。用以制备PI复合材料的纤维材料和无机物主要包括碳纤维(CF)、玻璃纤维(GF)、石墨、玻璃微珠、凹凸棒土、无机纳米粒子如 TiO_2 、 SiO_2 、粘土等。

2.1 PI/CF复合材料

CF以其高比强度、耐磨损、耐疲劳、热膨胀系数小,以及自润滑性好等优异性能成为近年来最重要的增强材料之一。在PI中添加一定组分的CF,材料的力学性能、耐高温性能及摩擦性能均有显著提高,但纤维的表面性质、质量分数及纤维分布对复合材料的力学性能有着非常重要的影响^[9]。宋艳江等^[10]采用双螺杆挤出方法在PI-T中添加CF,研究了CF种类、用量及其成型方法对材料力学性能的影响。结果表明,CF的加入能显著提高材料的常温 and 高温力学强度,并且CF的种类不同,其增强PI-T的效果也不同。另外,还发现复合材料的拉伸、弯曲强度均随着CF用量的增大而升高;所以相对于模压成型方法,注塑成型可获得更高强度的复合材料。朱鹏等^[11]系统考察了工况(温度、速度及载荷)对PI-T/CF复合材料摩擦磨损行为的影响。研究表明,随着温度升高,分子链相对滑移能力增强,体现出良好的自润滑特性,复合材料的摩擦系数和磨损率均有所下降,而载荷、速度及其交互作用对材料摩擦磨损行为影响不显著。PI/CF复合材料具备了高强度、高模量、耐高温、耐辐射且质轻的综合性能,因而特别适用于军事和航天领域如制造航天发动机的涡轮叶片等。

2.2 PI/GF复合材料

GF具有优良的力学性能、较好的耐热性、良好的介电性能,是雷达罩等复合材料制品中最常用的增强体。PI/GF复合材料综合了PI和GF各自的优点,可作为大功率、耐高温透波复合材料而获得应用。华向阳等^[12]采用薄膜镶嵌法制备了短切GF增强PI复合材料PI/GF-3和PI/GF-9,所用PI单体为二苯酮四酸二酐(BTDA)、4,4'-二氨基二苯甲烷(MDA)和降冰片烯二酸酐(NA),所制复合材料PI/GF-3和PI/GF-9在23℃时的弯曲强度分别为252 MPa和305 MPa,250℃下的弯曲强度分别为200 MPa和234 MPa。Ngo等^[13]用感光GF布浸渍PI(6FDA/DMDE)制备了PI/感光性GF复合材料,其折射率为1.57,拉伸弹性模量为3.5 GPa,在光学领域具有很高的应用价值。詹茂盛等^[14]合成了嵌段共聚PI,利用膜熔渗与层压法制备了一系列嵌段共聚PI/GF复合材料。结果表明,理论分子量为2.4万~3万、刚性段含量为33.33%的嵌段共聚PI与GF具有良好的界面粘接力,并且该复合材料力学性能也较好。

2.3 PI/石墨复合材料

石墨具有典型的片层结构,作为固体润滑剂常用于降低

聚合物的摩擦系数,从而改善聚合物的摩擦性能^[15]。黄丽坚等^[16]采用压制成型方法制备了石墨填充PI-T复合材料。研究发现,石墨的加入降低了复合材料的弯曲强度和拉伸强度;干摩擦条件下复合材料的摩擦系数随着石墨含量的增加而稳步降低,最终保持在0.1左右;石墨含量为30%时,复合材料磨损率仅为纯PI-T的2.9%;油润滑条件下复合材料的摩擦系数比干摩擦时降低了一个数量级。费海燕等^[17]研究了石墨和CF填充对PI-T基复合材料的导热行为的影响。研究表明,CF、石墨填充PI-T能提高复合材料的导热性能,且PI-T/石墨复合材料的导热性能显著优于PI-T/CF复合材料。

2.4 PI/玻璃微珠复合材料

玻璃微珠是近年来发展起来的一种新型刚性粒子,形状为规整球形,其优点在于球形度高、抗压、粒度基本可控,且无毒、阻燃、尺寸稳定性和化学稳定性好。研究表明,玻璃微珠可以有效地改善聚合物的性能^[18-19]。陈霖霖等^[20]研究了PI-T/实心玻璃微珠复合材料在干摩擦和水润滑两种工况下的摩擦磨损性能。结果表明,实心玻璃微珠的填充较好地改善了PI-T的摩擦磨损性能。在干摩擦条件下,玻璃微珠在磨损表面富集,起到了良好的承载作用,并以其优异的导热性能和耐高温性能强化了摩擦热的移出;在水润滑条件下,水起到冷却及边界润滑的作用,材料磨损率较干摩擦条件下降低了1个数量级,且以疲劳磨损为主。

2.5 PI/凹凸棒土复合材料

凹凸棒土是一种富含镁、铝的硅酸盐矿物,其基本结构使其形成一种天然的一维棒状纳米材料,具有独特的分散、耐高温、抗盐碱等良好的胶体性质和较高的吸附脱色能力,并具有一定的可塑性及粘结力^[21-22]。郭洪等^[23]通过溶液聚合法以聚酰胺酸(PI前聚体)和凹凸棒土合成制备了PI/凹凸棒土纳米复合材料。研究表明,凹凸棒土含量为3%时,其在PI基体中分散性较好;而在含量为7%时凹凸棒土出现部分团聚现象。当使用温度超过330℃时,PI/凹凸棒土纳米复合材料的储能模量下降较慢, T_g 和热分解温度均增加15~30℃。同时也有研究表明,PI/凹凸棒土纳米复合材料在机械耐磨性能方面有明显的增强作用^[24]。

2.6 PI/无机纳米粒子复合材料

自从Gleiter等报道纳米材料以来,纳米材料以其纳米粒子具有表面效应、小尺寸效应、量子化效应等优良的性能而引起普遍关注。PI/无机纳米粒子复合材料不仅兼具无机材料和有机材料的特性,如把无机材料的耐热性、高温热稳定性、低热膨胀系数和有机聚合物良好的韧性、延展性和可加工性等优点综合到单一材料中,将大幅度改善材料的物理化学性质,而且由于纳米尺度的分散性,大大增强了界面相互作用,往往使材料既增韧又增强。目前,常用于PI材料改性的无机纳米粒子有纳米 CaCO_3 、纳米 TiO_2 、纳米 SiO_2 、纳米 Al_2O_3 、纳米水滑石、纳米ZnO等,常用的制备方法有溶胶-凝胶法、插层复合法、直接分散法等。

(1) PI/TiO₂ 纳米复合材料

纳米 TiO₂ 具有较好的热稳定性、化学稳定性和优良的光学、电学及力学特性,可以提高材料的耐老化性能及耐高温性能,采用不同的方法将 PI 和 TiO₂ 在纳米尺度上进行复合以制备性能更优异的功能材料正成为人们的研究热点。王军等^[25] 制备了 PI/TiO₂ 纳米复合材料,用热重法测定了其热分解动力学参数,讨论了 TiO₂ 对纳米复合材料热性能的影响。结果显示,随着 TiO₂ 含量的增加,复合材料的活化能呈先上升后下降趋势,且都大于纯 PI 的活化能,并在纳米 TiO₂ 质量分数为 20% 时有最大分解活化能,说明纳米 TiO₂ 的加入有助于提高复合材料的热稳定性。杜宏伟等^[26] 以可溶性 PI (HQDPA-DMDA) 和钛酸丁酯为原料,通过溶胶-凝胶法制备出不同纳米 TiO₂ 含量的 PI/纳米 TiO₂ 复合膜,并测试了其耐溶剂性和耐热性等性能。与纯 PI 膜相比,随着纳米 TiO₂ 含量的增加,PI/纳米 TiO₂ 复合膜的耐溶剂性能显著增强,热稳定性明显提高,但该纳米复合材料的力学性能有所下降。

(2) PI/SiO₂ 纳米复合材料

纳米 SiO₂ 是由硅或有机硅的氯化物高温水解生成的一种超微细粉末,由于其量子尺寸、量子隧道效应、特殊的光电性能、高磁阻现象,以及高温下仍有强度高、韧性好、稳定性好等特性,使纳米 SiO₂ 广泛应用于各个领域^[27]。PI/SiO₂ 纳米复合材料的主要制备方法有:溶胶-凝胶法、原位分散聚合法。该复合材料可用作气体分离膜、感光杂化材料和包装材料等,在摩擦领域也有广泛应用^[28]。

在 PI 有机聚合网络中引入 SiO₂ 无机质点,可改善网络结构,提高材料的物化性能、力学性能和热稳定性等性能。微电子领域使用的 PI 一般要求具有可溶性,将可溶性 PI 前驱体与纳米 SiO₂ 复合,可制得可溶性 PI/SiO₂ 纳米复合材料^[29],当硅含量低于 5% 时,复合材料能溶于强极性溶剂中,而且韧性和强度同时提高。在体系中加入适量偶联剂能增强两相间的相容性和界面作用。研究还发现纳米 SiO₂ 在 PI 中的分散状态和含量对体系的光学和力学性能都有影响。

(3) PI/粘土纳米复合材料

采用插层法将可溶(熔) PI 或 PI 的前驱体插层到蒙脱土(MMT)、膨润土等无机粘土层间,粘土在 PI 的前驱体聚合或与 PI 熔体混合的过程中剥离为纳米尺度的结构片层,均匀分散到 PI 基体中而成 PI-粘土纳米杂化材料。

李桂英等^[30] 以均苯四甲酸酐和 4,4'-二氨基二苯醚为原料,利用溶液聚合原位插层法制备了 PI/MMT 纳米复合材料。研究表明,该复合材料的透明性与纯 PI 相同,十六烷基三甲基溴化铵插入到 MMT 层间而使层间距增大;MMT 在 PI 基体中的分散达到了纳米水平,并与基体间形成了强的化学结合;复合材料具有更优异的耐热性且随着有机 MMT 含量(1%~5%)的增加,热分解温度升高。

雷勇等^[31] 以均苯四甲酸二酐和 4,4'-二氨基二苯醚单体合成的 PI 为基体,以有机化纳米 MMT 为无机相,制备了

PI/MMT 纳米复合薄膜。与纯 PI 薄膜相比,加入 4% MMT 的 PI 薄膜的表面电阻率提高 48%,体积电阻率提高 13.2%,拉伸强度提高 78%,断裂伸长率提高 40%,且耐热性能也得到一定的提高。

3 结语

PI 以其较好的热稳定性和优异的力学性能在高性能工程塑料、光学材料、摩擦学材料等领域具有广阔的开发及应用前景,而 PI 与其它树脂或无机材料构成的共混或复合材料也已应用于航空电缆、高温绝缘电器、航天发动机喷管、微电子器件中的介电层、防燃服和装甲部队的防护服等特殊用途上。

改性 PI 材料能够满足航空航天、微电子、电气、能源化工等高新技术应用领域发展的要求,具有较高的科学研究价值和市场推广应用价值。然而,目前多数改性工作还处于实验室研究阶段,尚未实用化,所以未来改性 PI 材料研究和发展的方向将是改善工艺流程,寻求降低成本的新途径;进一步开展工业实验研究,扩大用途,开拓市场,尽早实现多样化、工业化和民用化。

参考文献

- [1] 许建南,等.塑料材料[M].北京:中国轻工业出版社,1999:296-299.
- [2] 张武最,等.合成树脂与塑料合成纤维[M].北京:化学工业出版社,1999:586-589.
- [3] 李友清,等.精细石油化工进展,2003,4(3):38-46.
- [4] Gopala A, et al. Journal of Applied Polymer Science, 1998, 70(5):943-951.
- [5] 赵石林,等.粘接,2000,21(4):7-9.
- [6] Chen Jiangning, et al. Polymer, 2000, 42(4):1493-1500.
- [7] 黄丽,等.高分子材料科学与工程,1999,15(3):81-84.
- [8] 来育梅,等.机械工程材料,2006,30(7):25-28.
- [9] Ye Changming, et al. Journal of Applied Polymer Science, 2006(6):3806-3810.
- [10] 宋艳江,等.材料科学与工程学报,2007,25(3):363-366.
- [11] 朱鹏,等.润滑与密封,2007,32(2):98-101.
- [12] 华向阳,等.塑料工业,2000,28(6):19-20.
- [13] Ngo, et al. US, 420069[P]. 1995-06-27.
- [14] 詹茂盛,等.塑料,2006,35(6):1-5.
- [15] 李文忠,等.润滑与密封,2006(4):29-31.
- [16] 黄丽坚,等.材料科学与工程学报,2008,26(2):268-272.
- [17] 费海燕,等.复合材料学报,2007,24(5):44-49.
- [18] 丁雪佳,等.塑料,2003,32(2):19-22.
- [19] 杨伟,等.高分子材料科学与工程,2005,21(2):249-252.
- [20] 陈震霖,等.润滑与密封,2006,31(5):38-43.
- [21] 吴国华,等.硅酸盐学报,2002,36(1):81-85.
- [22] Samyn P, et al. Polymer Engineering Science, 2003, 43(8):1477-1487.
- [23] 郭洪,等.中国科学技术大学学报,2006,36(1):122-124.
- [24] Lai Shiquan, et al. Macromolecular Materials and Engineering,

2005, 290(3): 195-201.

[25] 王军,等. 塑料工业, 2007, 35(S1): 244-246.

[26] 杜宏伟,等. 高分子学报, 2003(2): 288-292.

[27] 颜红侠,等. 中国塑料, 2004, 17(8): 71-73.

[28] 李传峰,等. 催化学报, 2001, 22(5): 449-452.

[29] 唐婷婷,等. 合成技术及应用, 2006, 21(3): 25-29.

[30] 李桂英,等. 山东大学学报: 理学版, 2003, 38(5): 1-5.

[31] 雷勇,等. 绝缘材料, 2001(1): 5-8.

PROGRESS IN RESEARCH OF POLYIMIDE BASED BLENDS AND COMPOSITES

Wu Xiaojun¹, Liu Xiqiang¹, Zhan Kejun¹, Yang Wei^{1,2}, Yang Mingbo¹

(1. College of Polymer Science and Engineering, State Key Laboratory of Polymer Materials Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065, China; 2. Guangcheng Novel Plastics Company Ltd., Changzhou 213000, China)

ABSTRACT The advances in modification of polyimide (PI) via blending with polymers and compounding with inorganic materials were reviewed, with an emphasis on the blending of PI with epoxy (EP), polyurethane (PUR), polytetrafluoroethylene (PTFE), poly(ether-ether-ketone) (PEEK) and the compounding of PI with carbon fiber (CF), glass fiber (GF), graphite, glass bead, attapulgite and inorganic nano particles. The application and developing trends of PI based blends and composites were also discussed.

KEYWORDS polyimide, modification, blend, composite

Vermont 使用树脂传递模塑设备开发新品

美国 Vermont 公司近日宣布低压树脂传递模塑设备(RTM)成为其生产制造资源之一。目前公司正用它来开发“RTM Light”功能。

RTM 工艺是指将树脂通过压力注入含有干纤维预成型体的封闭空腔中。执行副总裁兼总经理介绍, RTM 提供了制造大体积零件的低成本的潜能。通过这项选择, VCI 公司可以很快为客户提供更多效益。

VCI 设计并生产先进的复合结构材料, 产品广泛地用于航空航天、医药和工业市场。公司通过了 ISO9001: 2000 和 AS9100 认证, 并且还通过了 Nadcap(国家航空航天和国防合同方授信项目)对于合成材料加工方面的认可。制造方法包括常规和激光成型法、高压成型、烘箱及平板硫化成型、RTM Light 成型、CNC 加工、抛光、油漆和装备等。支持服务功能包括产品设计、分析、测试、加工设计及装配。

(工程塑料网)

台湾台塑宁波基地雏形已现

日前从宁波经济技术开发区管委会获悉, 至 2008 年底, 台湾台塑关系企业(简称台塑)宁波石化一期 9 个项目已悉数建成投产。

早在 20 世纪 90 年代初, 台塑就瞄准大陆石化工业快速发展所带来的巨大商机, 在宁波布局建设石化系列项目, 最终将宁波项目建成台塑的第三大石化产业基地。台塑宁波石化项目总体规划为: 建设以年产 120 万 t 乙烯为龙头、中下游石化工厂及配套的码头和自备热电厂等 20 多个项目的石化专区。项目总投资约 100 亿美元, 占地面积约 87 万 m², 项目一次规划, 计划分两次实施。其中一期项目总投资 20.7 亿美元。

台塑宁波石化基地有效填补了浙江乃至华东地区各种石化产品需求的缺口。经初步测算, 台塑设想中的宁波投资项目全部建成投产后, 一年可创产值 500 亿元以上。

(工程塑料网)

拜耳聚氨酯科技造就轻便坚固船体

热塑性塑料及热固性塑料加工商加拿大 Camoplast 公司日前针对私人船舶项目推出了一款新的解决方案, 可以显著减轻船身的质量, 却不影响它的坚固性和各项其它的性能。据 Camoplast 的材料供应商拜耳方面称, 使用该种新材料成本比传统产品更少。

这种船身近日在第 29 届美国复合材料展览会上的拜耳展厅亮相, 船身长 3.6 m, 宽 0.9 m, 首次采用长玻璃纤维注射工艺和拜耳的 BaydurSTR814 聚氨酯系统配方工艺。

长久以来, 私人船舶的船身都是由玻璃纤维增强树脂为原料, Camoplast 方面也为寻找理想的代替品做了很多努力, 最终敲定长玻璃纤维注射工艺法以满足客户对坚固轻质的经济型船身的要求。在完成这项工艺时长玻璃纤维和树脂的注射是同步完成的, 需要克服的困难就是聚氨酯树脂快速的固化将增加用该工艺制造船身等大型器件。对此 Camoplast 和拜耳以及德国塑机生产商克劳玛菲(KraussMaffei)携手推出了 Camoplast 长玻璃纤维工艺。

首先拜耳方面提供了专有的 BaydurSTR814 聚氨酯系统, 它拥有长达 60 s 的固体开放时间, 是传统型产品的 6 倍, 这就赋予该工艺足够长的时间将增强玻璃纤维注射到狭小的空间, 从而形成船体坚固的骨架。同时 KraussMaffei 也将其长玻璃纤维注射工艺的挤出能力从 180 g/s 提高到 300 g/s, 使各部件更为密实。

使用聚氨酯作为原料一举两得, 在使生产商收益的同时也考虑到了消费者的需求, 它比聚酯材料密度小, 因而可以显著减轻船身质量, 提高船体的航行速度。用这种新材料制造出来的 THECLF-MADE 船体相比以前的基础型产品减轻了 25% 的质量。

Camoplast 方面的工程部主管在拜耳的新闻发布会上表示, 使用拜耳提供的 BaydurSTR814 解决方案, 船身被显著加固, 完全有能力抵御大浪的侵袭, 确保船只的安全。

(PUWORLD)