

聚酰亚胺 / 无机纳米复合材料的制备、结构与性能

李福成

(宁夏东方有色金属集团, 石嘴山 753000)

摘要 综述了国内外聚酰亚胺 (PI) / 无机纳米复合材料的最新研究进展, 重点阐述 PI/无机纳米复合材料的制备、结构、性能及应用, 并展望了它的发展趋势。列举了几种常用无机纳米粉体的特性, 介绍了 PI/无机纳米复合材料的 3 种制备方法, 即溶胶 - 凝胶法、插层复合法、直接分散法。

关键词 聚酰亚胺 纳米复合材料 插层剂 结构 性能

聚酰亚胺 (PI) 是重复结构单元中含有酰亚胺环的芳杂环聚合物, 其中以含有酞酰亚胺结构的聚合物尤为重要, PI 聚合物早在 1908 年就已报道^[1]。自从 20 世纪 60 年代初将 PI 薄膜及清漆商品化后, PI 就得到了蓬勃发展。PI 作为功能材料是迄今为止在工业领域应用的耐热等级最高的聚合物材料, 加之其具有优异的力学性能, 因而被广泛地应用于航空航天、电子电气等领域^[2,3]。PI 的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在其中的微粒, 不会使纳米微粒聚集, 对制备复合材料十分有利。

自从 Gleiter 等报道纳米材料以来, 纳米材料以其优良的性能引起普遍关注。纳米粒子具有表面效应、小尺寸效应、量子化效应等^[4]。PI/无机纳米粒子复合材料属于有机 - 无机复合材料, 不仅兼具无机材料和有机材料的特性, 如无机材料的耐热性、低热膨胀系数及有机聚合物的韧性、延展性和可加工性等优点, 给材料的物理、化学性质带来特殊的变化, 而且由于纳米尺度的分散相, 大大增加了界面相互作用, 往往还可以起到既增韧又增强的作用。近年来, 许多人对 PI/纳米 SiO_2 复合材料进行了研究^[5-7], 但大都属于非可溶性的 PI 体系。

随着研究的深入, PI 不论作为结构材料还是功能材料都得到充分认识, PI 被认为是“没有 PI 材料的研究就不会有今天的微电子技术”。我国在该领域的研究已有 40 多年的积累, 近年来大量有关 PI 的研究和应用的相关文献报道十分活跃, 取得了许多可喜的成果, 在国民经济和国防事业中发挥了一定的作用, PI/无机纳米复合材料是该领域研究的热点之一。

1 无机纳米材料的特性^[8]

无机纳米材料的尺寸既不同于微观原子、分子团簇, 又不同于宏观体相, 是一种介于宏观固体和微观分子间的亚稳态中间物质, 是继单组分材料、复合材料、梯度功能材料之后的第 4 代材料, 其结构为至少一维尺寸在 1 ~ 100 nm。纳米粒子尺寸小、表面非配对原子多、与聚合物分子的结合能力强, 并对聚合物基体有特殊的影响, 故形成的聚合物纳米复合材料通常比相同组成的常规复合材料表现出更优异的物理、化学性能。几种常见无机纳米粒子粉体的特性如表 1 所示。

表 1 几种常见无机纳米粒子 (粉体) 的特性

项 目	纳米 碳酸钙	纳米二氧 化钛	纳米二氧 化硅	纳米 氧化铝	纳米 氧化锌	纳米 水滑石
分子式	CaCO_3	TiO_2	SiO_2-x	Al_2O_3	ZnO	$\text{Mg}_3\text{Al}_2(\text{OH})_{12}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
外观	白色粉末	白色粉末	白色粉末	白色粉末	淡黄色粉末	白色粉末
平均粒径/ nm	40	50	10 ~ 150	15 ~ 100	20	25 × 60
比表面积/ $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$		120	640	80 ~ 180	50	
密度/ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	1.6 ~ 2.5	4.2	2.2	3.9	5.6	
长径比	5 ~ 50					
熔点/ $^{\circ}\text{C}$			1 670	2 050	1 975	
折射率		2.72				

2 PI/无机纳米复合材料的制备方法

为了得到具有更加优异性能的 PI 复合材料, 美国 NASA Lewis 研究中心的 Serafini 等发明了改进 PI 复合材料的制备方法^[9], 这种方法是将二酯化的芳香二酸和芳香二胺及封端剂溶解在低沸点的醇类溶剂中, 形成单体混合物的浸渍液, 然后用它对增强纤维进行浸渍, 制成预浸料, 在除去预浸料中的绝大部分溶剂之后, 经过铺层的预浸料被置于 120 ~ 232 $^{\circ}\text{C}$ 的温度环境中, 此时二酸二酯和二胺单体现场就地环化生成有活性基团的酰亚胺预聚体, 然后进一步升高温度使预聚体发生加成交联反应。在 PI 复合材料中无机物以分散相的形式存在。目前制备的 PI 复合材料种类较多, 如双马来酰亚胺 (BMI) 型 PI 先进复合材料、PMR 型 PI 先进复合材料、热塑性 PI 复合材料, 乙炔封端和苯乙炔封端的 PI 复合材料。常用的制备方法有溶胶 - 凝胶法、插层复合法、直接分散法等。

2.1 溶胶 - 凝胶法

溶胶 - 凝胶法是目前制备 PI/无机纳米复合材料最常用的方法之一。其基本原理是: 无机纳米粒子的前驱体在与 PI 的前驱体或单体的共溶剂中水解和缩合, 形成的凝胶与

PI 不发生相分离,即可获得 PI/无机纳米复合材料。此法反应条件温和、两相分散均匀、允许掺杂大量的有机物和无机物,而且能得到高纯度和高均匀的复合材料,易于加工成型。该方法的优势是在开始阶段控制无机粒子的纳米尺度。1985 年 Wikes 等尝试这种方法,并取得显著成果。也有人将烷氧金属化合物或金属盐等水溶性盐或油溶性醇盐溶于水或有机溶剂形成均质溶液,溶质发生水解生成溶胶后再与 PI 缩聚形成三维网状结构的凝胶,经高温干燥除去低分子物即得 PI 纳米复合材料。

该方法目前正不断地改进,以期提高无机物含量的同时降低相分离尺寸。朱子康等^[10]通过正硅酸四乙酯(TEOS)在聚酰胺酸(PAA)/N-甲基吡咯烷酮(NMP)溶液中的溶胶-凝胶反应,制备出新型 PI/SiO₂ 纳米复合材料,用紫外-可见光(UV-VIS)、扫描电子显微镜(SEM)、傅立叶红外光谱(FTIR)、热重分析(TGA)等手段对反应过程溶解状态进行研究,发现在亚胺化前,即使 SiO₂ 含量达到 20% 时, PAA/SiO₂ 的溶解性能也不会受影响;而亚胺化后, PI/SiO₂ 杂化物仅在 SiO₂ 含量低于 5% 时能保持良好的可溶性。张传卫等^[11]利用 DSDA-DDBT 聚合物作前驱体,在 NMP 中和 TEOS 进行溶胶-凝胶反应,制备出新型 PI/SiO₂ 纳米复合材料。用红外光谱(IR)、TGA 及 SEM 等手段对复合材料膜进行了研究,发现 SiO₂ 含量为 5% 时 DSDA-DDBT/SiO₂ 纳米复合材料膜的通量 Q_1 和分离因子 α 均大于 SiO₂ 含量为 17% 的复合材料膜。Kyano 等^[12]将 PAA 与三乙胺作用得到三乙胺的盐,以甲醇为溶剂进行溶胶-凝胶化反应,得到的 PI 复合膜的形态结构和相分离尺寸都有很大的改善,可得到含 20% SiO₂ 的 PI 透明薄膜。采用含乙氧硅烷的二胺制备的功能化 PAA 与 SiO₂ 产生化学交联, SiO₂ 含量达到 70% 时仍可得到 PI 透明薄膜。

2.2 插层复合法

插层复合法是制备聚合物基纳米复合材料的有效途径之一,其包括聚合物插层法和插层聚合法,多用于制备 PI/蒙脱土(MMT)纳米复合材料。其制备过程是将有机单体插入到大约厚 8 nm,长宽各为 10 nm 的 MMT 片层结构中进行原位聚合或将 PI 直接插入 MMT 片层间而使其剥离,此时 MMT 片层以纳米尺寸分散在 PI 基体中,大大增加了两者之间的界面面积,同时 MMT 片层与 PI 之间形成强的化学键,从而使 PI/MMT 纳米复合材料的性能得到明显提高。该方法不仅可改善材料的力学性能,还可使材料具有特殊的磁、电、非线性光学等物理性能^[13]。可用于插层复合的层状结构无机化合物有硅酸盐类、磷酸盐类、石墨、金属氧化物、二硫化物等。这些无机化合物的片层间距一般为纳米级,可容纳单体和 PI 分子,它不仅让单条 PI 链嵌入夹层,形成“嵌入型纳米复合材料”,而且可使片层状填料的片层剥离,从而以“单片形式均匀分散于 PI 中,形成“剥离型纳米复合材料”。

2.3 直接分散法

直接分散法又称为共混法^[14],它包括溶液共混、熔融共

混、乳液共混。该法是制备聚合物纳米复合材料最直接的方法。将无机纳米微粒或超微粉直接分散于 PI 或其前驱体中可以制得纳米复合材料。高速、长时间的机械搅拌加上超声波辅助是常用的分散方法,但是由于纳米粒子存在很大的界面自由能,极易发生团聚,所以利用传统的共混方法不能消除无机纳米粒子与聚合物基体之间的高界面能差。因此要将无机纳米粒子直接分散于有机基体中制备聚合物纳米复合材料,必须通过必要的化学预分散或物理机械分散方法,以打开纳米粒子团聚体,再将其均匀分散到聚合物基体中,并使之与基体材料有良好的亲和性。另外由于纳米微粒是不稳定体系,分散过程中利用流体力学和表面物理化学作用可使团聚体重新分散并使其稳定化。

Dlov 认为粒子间相互作用的总位能为排斥位能与引力位能之和。直接分散法的关键是采用物理或化学方法对纳米粒子表面进行改性,适当降低纳米粒子的引力位能或增大粒子的排斥位能,这样有助于减弱它的团聚能力,有利于它在聚合物中的分散。

3 PI/无机纳米复合材料的形态结构

H. L. Tyan 等^[15,16]用对苯二胺作为插层剂对 MMT 进行处理时,由于对苯二胺上一个-NH₂ 基团转变为-NH₃⁺ 后,可以与 MMT 层间的阴离子以离子键结合,而另一个-NH₂ 可以与进入 MMT 片层间的 PAA 上的羧基反应,因此插层剂进入 PI 分子之间。他们还用不同的氨基酸、直链烷基胺和季铵盐对 MMT 处理并作 X 射线衍射图。根据 Bragg 方程 $2d\sin\theta = \lambda$ (d 为 MMT 片层之间的平行距离, 2θ 为衍射角, λ 为入射 X 射线波长) 可以算出处理后 MMT 的层间距 d_{001} 。表 2 列出不同插层剂改性后的 MMT 在 N,N'-二甲基乙酰胺溶液(DMAC)和 PI 基体中的扩散行为及层间距。

表 2 不同插层剂改性后的 MMT 在 DMAC 和 PI 基体中的扩散行为及层间距

插层剂	扩散行为		层间距/nm
	在 DMAC 中	在 PI 中	
对氨基苯甲酸	好	好	1.27
6-氨基乙酸	好	好	1.33 ~4.96
12-烷基胺	良好	良好	1.47 ~2.87
16-烷基胺	好	好	1.50 ~3.70
16-烷基三甲基铵盐	差	差	1.89 ~4.05

朱子康等^[10]对 PI/SiO₂ 纳米复合材料在复合前后作了 IR 分析,发现随着亚胺化和 TEOS 水解-缩合反应的进行, TEOS 转变为 SiO₂ 无机相并形成网络结构。对不同含量的 3,3',4,4'-二苯甲酮四羧酸二酐(BTDA)-4,4'-二氨基二苯醚(ODA)/MMT 纳米复合材料,从其 X 射线衍射图上看到含量为 1%~7% 的有机 MMT 掺入到 PI 中时,在 $2\theta=3^\circ\sim10^\circ$ 之间无衍射峰,这表明有机 MMT 的硅酸盐片层间距大于 3 nm 或者完全剥离成单层。在制备 PAA/TEOS 复合材料时加入少量的偶联剂 γ -缩水甘油丙氧基三甲氧基硅烷(GOT-MS)到溶液中,将使杂化物中 SiO₂ 粒子微结构分散状态转变

为细小的连续相, 而用二甲基二乙氧基硅烷(DMES) 部分代替 TEOS 将使纳米粒子还原为不连续相。透射电镜观察进一步表明了硅酸盐片层在 PI 基体中的纳米分散形态, 当 MMT 含量为 3% 时, 厚度为 1 nm 的片层均匀分散在 PI 基体中, 片层平面大致与薄膜表面平行取向。

4 PI/无机纳米复合材料的性能及应用

4.1 性能

(1) 力学性能 在材料的使用过程中, 对材料本身的刚性、耐热性和尺寸稳定性要求非常高, 无机填料作为添加剂可使材料满足这一要求, 但是上述性能的提高, 往往带来冲击强度、断裂伸长率的降低, 一般来讲两者难以同时兼顾, 而纳米粉体的出现可以改变这一情况。陈祥宝等^[17]研究了 LP-15 PI 纳米复合材料的力学性能, 讨论了温度对复合材料力学性能的影响, 并得出了 LP-15 PI/AS₄ 纳米复合材料的温室力学性能, 如表 3 所示。由表 3 可以看出, 以 AS₄ 纤维增强的 LP-15 PI 纳米复合材料具有优异的温室力学性能, 其拉伸性能、弯曲性能等都与 KH304 PI 复合材料和高性能环氧树脂(EP) 复合材料相当。层间剪切性能低于高性能 EP 复合材料。曹峰等^[18]研究 PI/SiO₂ 纳米复合材料力学性能时发现随着 SiO₂ 含量的增加, 材料的拉伸弹性模量、断裂伸长率、断裂强度增加, 加入适量的插层剂, 有利于增加有机分子与无机分子之间的相容性, 从而可制备强度和韧性更加优异的复合材料。

表 3 几种 PI 纳米复合材料的温室力学性能			
项 目	LP-15 PI/AS ₄	KH304 ¹⁾ PI/T300	5228 EP ²⁾ /T300
0°弯曲强度/MPa	1950	1589	1780
0°弯曲弹性模量/GPa	134	116	130
0°拉伸强度/MPa	1850	1605	1740
0°拉伸弹性模量/GPa	140	137	135
90°拉伸强度/MPa	45	41	40
90°拉伸弹性模量/GPa	9.8	8.8	10.3
0°压缩强度/MPa	980	1035	1230
0°压缩弹性模量/GPa	138	112	110
0°层间剪切强度/MPa	87	103	105
泊松比	0.32	0.294	0.28

注: 1) KH304—化学组成和 PMR-15 相同的 PI 树脂体系, 中科院化学所研制;
2) 5228 EP—高韧性耐湿热 EP 体系, 北京航空材料研究院研制。

(2) 热性能 PI 复合材料的长期使用温度为 300℃, 短期使用温度为 540℃, 为了进一步提高复合材料的使用温度, 大量研究工作集中在 PI 先进复合材料上。PI 纳米复合材料的耐热性通常高于纯 PI, 尤其在高温时更为明显, 并且通过纳米粒子填充可以降低 PI 的热膨胀系数, 这是由于无机物的热膨胀系数较低, 形成硬质纳米网络造成聚合物自由体积降低的缘故。

H. L. Tyan 等^[19]研究了不同 MMT 含量的 BTDA-ODA/ MMT 纳米复合材料在失重 5% 时的起始分解温度(T_d)、 T_g 和对应 PAA 溶液的粘度, 如表 4 所示。由表 4 可以看出, 随着 MMT 含量的增加, T_d 逐渐升高, T_g 升高, 这也是因为硅酸盐片层的加入阻碍了 PI 分子链的运动, PAA 溶液的粘度也略有增加。含 2% 云母的 PI 复合材料的热膨胀系数可降低 60%^[20]。不同 SiO₂ 含量的 PI 复合材料的 T_d 、 T_g 和热膨胀系数如表 5 所示^[21]。由表 5 可见, 随 SiO₂ 含量的增加, 复合材料的 T_d 、 T_g 提高, 热膨胀系数呈线性下降。被认为是 T_d 、 T_g 的增加是由于 SiO₂ 粒子与 PI 基体之间的相互结合, 它们之间的作用力改变了 PI 的应力作用点, 使 PI 分子链运动受阻, 柔性降低。

表 4 PI/MMT 纳米复合材料的 T_d 、 T_g 和 PAA 溶液的粘度				
有机 MMT 质量分数 /%	T_d /℃	T_g /℃ (由 DSC 测得)	T_g /℃ (由 DMA 测得)	PAA 溶液的粘度 /dL·g ⁻¹
0	633	275.5	260.7	0.931
1	646	277.2	261.8	0.923
2	651	277.9	262.3	1.024
3	657	278.8	263.5	1.031
5	659	278.7	265.1	1.041
7	660	281.9	265.8	1.046

表 5 PI/SiO ₂ 纳米复合材料的热性能			
SiO ₂ 质量分数 ¹⁾ /%	T_d ²⁾ /℃	T_g /℃	热膨胀系数 /10 ⁻⁶ ·K ⁻¹
0	509	266	65.9
5	516	267	56.1
10	528	270	49.7
20	532	276	46.6
30	527	286	39.9

注: 1) 计算值;
2) 通过 TGA 测试, N₂ 气氛, 升温速率 20℃/min。

4.2 应用^[21~27]

PI 作为一种功能材料, 在高温状态下具有良好的介电性能和优良的力学性能, 已被广泛应用于各个领域。

(1) 用作气体分离膜 在目前研究的众多膜材料中, PI/无机纳米复合材料的综合性能最佳, 已在许多工业分离过程中获得应用, 但 PI 材料也存在一些缺点, 如膜的透气选择性较高时则透气速率较低, 解决此类问题是目前研究的重点。另外分离膜的性能一方面与选择的 PI 的结构有关, 另一方面与无机纳米粒子的种类及其含量有关。

(2) 用作感光材料 在光电领域, PI/无机纳米复合材料常用于制作广波导, 光联接等光学器件, 感光 PI 复合材料除具有常规 PI 的优良性能外, 还可在材料上直接刻蚀图形, 简化了工艺步骤。目前研究的热点是合成不同结构的具有光敏性能的 PI 基体, 并与不同的纳米粒子进行复合化, 以提高感光材料的热稳定性和力学性能^[21]。

(3) 用作微电子器件、包装材料 PI 具有优异的介电性能, 并且在很宽的温度范围和频率范围内仍能够保持不变, 因此可用作微电子器件材料。另外改变 PI 的结构, 可获得

延展性良好的 PI 纳米复合材料,用作包装材料。

5 结语

PI/无机纳米复合材料的应用前景极为广阔,其优异的力学性能、热性能和气液阻隔性能使其适于用作结构材料等,基体中无机纳米粉体的含量可控、便于加工,可用于制造交通工具、飞机部件等。其优异的光学性能使其在光学尤其是非线性光学领域有很重要的作用。因此 PI/无机纳米复合材料的研究具有很大的科学价值和实际意义,但目前的研究和开发还处于探索起始阶段,有许多问题还有待进一步研究解决,可以从以下几个方面进行:

(1) 研究有机-无机物之间的相容性、两相界面结合模型和稳定性,以制备更好的结构材料。

(2) 研究 PI/无机纳米复合材料的形成机理、形成条件及其结构与性能的关系,解释一些微观现象。

(3) 利用新的复合方法或多种复合方法相结合使用等,开发新的复合材料。

可以预期,随着人们对复合材料理论的深入研究,PI/无机纳米复合材料必将发挥更大的作用。

参考文献

- 1 Bogart M T, et al. Am Chem Soc, 1908, 30: 1 140
- 2 Landrydj, et al. Polymer, 1992, 33(7) : 1 496
- 3 Katzm, et al. IEEE Electrical Insulation Magazine, 1997, 13: 24
- 4 Ahmade, et al. Chem, 2001, 13: 3 320
- 5 陈艳,等. 高分子学报, 1997(1) : 73
- 6 Morikawa A, et al. Polymer Journal, 1992, 24: 107
- 7 Mascia L, et al. Polymer, 1995, 36: 3 649
- 8 李福成. 2004 年中国材料研讨会论文集. 北京: 2004.
- 9 丁孟贤,等. 聚酰亚胺新型材料. 北京: 科学出版社, 1998.
- 10 朱子康,等. 塑料, 2000, 29(2) : 9
- 11 张传卫,等. 高分子材料科学与工程, 2003, 19(5) : 180
- 12 Kyano, et al. J Polym Sci: Polym Chem, 1997, 35: 2 289
- 13 周春华,等. 工程塑料应用, 2002, 30(12) : 60
- 14 朱维平,等. 现代塑料加工应用, 2002, 14(4) : 50
- 15 Tyan H L, et al. Polymer, 1999, 40: 4 877
- 16 Agag T, et al. Polymer, 2001, 42: 3 399
- 17 陈祥宝,等. 纤维复合材料, 1997, 25(4) : 25
- 18 曹峰,等. 功能高分子学报, 2000, 13(3) : 325
- 19 Tyan H L, et al. J Polymer Sci: Polymer Phys, 2000, 38: 2 873
- 20 徐庆玉,等. 功能高分子学报, 2002, 15(2) : 207
- 21 刘丽,等. 高等化学学报, 2001, 22(11) : 1 943
- 22 史德青,等. 高分子学报, 2000(4) : 457
- 23 李传锋,等. 催化学报, 2001, 22(5) : 449
- 24 Zhu Z K, et al. Photosensitive, 2000, 12(14) : 1 055
- 25 Yoshida M, et al. J Mater Sci, 1997, 32: 4 047
- 26 田茂忠,等. 雁北师范学院学报, 2001, 17(6) : 28
- 27 李桂英,等. 化学通报, 2002(11) : 742

PREPARATION, STRUCTURE AND PROPERTIES OF POLYAMIDE /MINERAL NANOCOMPOSITE

Li Fucheng

(Eastern Nonferrous Metals Group of Ningxia, Shizuishan 753000, China)

ABSTRACT Recent progress of the polyamide/mineral nano-compsites was introduced. The development on the preparation, structure, properties and potential applications of polyamide/mineral nano-composites was reviewed emphatically, and the development trend of polyamide/mineral nano-composite was predicted. The characteristics of several nano-particles in common use were enumerated, and three preparation methods such as sol-gel method, intercalation method and dispersion method of polyamide/mineral nano-composite were introduced. As the dispersibility of nano-particles in polyamide/mineral nano-composite was good, a new net structure was formed in the polymer metirx. Nano-particles altered the properties of polyamide hybrid material such as mechanical property, thermal property and melt flowability. The properties of the material were modified obviously by adding interpose ingredient.

KEYWORDS polyamide, nano-composite, interpose ingredient, structure, property

《工程塑料应用》杂志开设“技术转让与合作”栏目

为做好广大作者、读者单位最新科研成果及新产品、新技术的推广服务,《工程塑料应用》杂志社将在《工程塑料应用》杂志和工程塑料网站(www.engplastics.net) 上开设“技术转让与合作”栏目,以方便买卖双方的有效交流与沟通。栏目内容可涉及科研成果及专利技术的转让,公司新产品、新技术简介等各方面。

《工程塑料应用》是中文核心期刊,是中国工程塑料工业协会会刊,国内外公开发行,屡获国家期刊奖,是中国塑料行业的权威媒体,知名度高,发行量大。可确保您发布的信息有足够的浏览量。

欢迎各有关企事业单位踊跃投稿! 投稿时请提供所发布信息的真实性证明,并加盖单位公章。具体刊登事宜请与编辑部直接联系,电话: 0531-85878057, 传真: 0531-85947355, E-mail: master@engplastics.net

《工程塑料应用》杂志社