

# PI/TiO<sub>2</sub> 纳米复合材料的制备及其热稳定性

郭玉花,王 军,李晓云,张其土,王 宁

(南京工业大学材料科学与工程学院,江苏,南京 210009)

**摘要:**PI 可与无机纳米微粒复合生成性能更加优良的复合膜材料。对以 PI 为基料、纳米 TiO<sub>2</sub> 微粒为添加物制成的 PI/TiO<sub>2</sub> 膜进行了研究,考察纳米粒子的用量及固化工艺对 PI/TiO<sub>2</sub> 膜热稳定性的影响。实验结果表明,随着 TiO<sub>2</sub> 含量的增加,PAA/TiO<sub>2</sub> 贮存时间变短,而固化后 PI/TiO<sub>2</sub> 膜的热稳定性提高。采用阶梯升温固化,固化温度为 310 时,得到的 PI/TiO<sub>2</sub> 膜热稳定性较好。

**关键词:**聚酰亚胺;纳米 TiO<sub>2</sub>;复合材料;固化工艺;热稳定性

**中图分类号:**TQ323.7 **文献标识码:**A **文章编号:**1001-9456(2005)06-0024-04

## Preparation and Thermal Stability of PI/TiO<sub>2</sub> Nano-composites

GUO Yu-hua, WANG Jun, LI Xiao-yun, ZHANG Qi-tu, WANG Ning

(College of Materials Science and Engineering, Nanjing University of Technology, Nanjing, Jiangsu 210009, China)

**Abstract:**PI may be compounded with many materials to manufacture compound film. PI/nano-TiO<sub>2</sub> composites were used. The effects of adding TiO<sub>2</sub> and solidification method on thermal stability of PI/TiO<sub>2</sub> film were studied. The result showed that with the contents of TiO<sub>2</sub> increasing, the reserved time of PAA/TiO<sub>2</sub> was shortened, while the thermal stability of PI/TiO<sub>2</sub> film was improved. In solidification process, when ascending temperature intermittently, and 310 was chosen as the highest temperature, the PI/TiO<sub>2</sub> film achieved excellent thermal stability.

**Key words:** polyimide; nanometer TiO<sub>2</sub>; composites; solidification method; thermal stability

聚酰亚胺(PI)是一类以酰亚胺环为特征结构的半结晶型结构聚合物。这类高聚物具有突出的耐热性、优良的机械性能、电学性能及稳定性等<sup>[1]</sup>,因而 PI 及其复合材料广泛应用于航空航天部门,其应用形式有纤维、薄膜、粘合剂、涂料等。然而传统的聚酰亚胺通常既不熔化又不溶解,难以加工,制成的薄膜硬、脆、强度不够,用于微电子工业尚存在降低线膨胀系数(CTE)与机械强度难以兼顾的缺点<sup>[2]</sup>。

纳米材料的晶粒尺寸、晶界尺寸、缺陷尺寸均在 100nm 以下,这样小的尺寸使材料强度、韧性和超塑性都大大提高,对材料的电学、光学、热学、机械性能等都会产生深刻的影响<sup>[3~5]</sup>。纳米 TiO<sub>2</sub> 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,而且热膨

胀系数与聚酰亚胺匹配,在 PI 中添加纳米 TiO<sub>2</sub> 可以使得 PI/TiO<sub>2</sub> 纳米复合材料的各种性能比纯聚酰亚胺有较大程度地改善。PI/TiO<sub>2</sub> 纳米复合材料的制备、性能及应用研究具有十分重要的意义,已引起人们广泛关注。现主要研究 PAA/TiO<sub>2</sub> 的制备及其稳定性, TiO<sub>2</sub> 纳米粒子的用量及固化工艺对 PI/TiO<sub>2</sub> 复合材料热稳定性的影响。

## 1 实验部分

### 1.1 主要实验原料

聚酰胺酸(PAA),北京波米科技有限公司;纳米 TiO<sub>2</sub>(锐钛矿),南京海泰纳米有限公司;硅烷偶联剂,南京曙光有机硅化工厂;N-甲基吡咯烷酮(NMP),化学纯;无水乙醇、二氧六环、三乙醇胺等均为分析纯。

### 1.2 TiO<sub>2</sub> 的表面接枝改性

\* 收稿日期:2005-04-14

基金项目:民口配套材料项目资助(MKPT-04-237)

作者简介:郭玉花(1977-),女,硕士研究生,主要从事功能材料的研究。

将 TiO<sub>2</sub> 纳米粉末在加入适量分散剂的无水乙醇中分散 30min,然后缓慢加入含有硅烷偶联剂的无水乙醇液,搅拌均匀,超声震荡,待充分反应后,洗涤、烘干、研磨,收集样品得到改性 TiO<sub>2</sub>。

### 1.3 PI/TiO<sub>2</sub> 复合材料的制备

将计量的改性 TiO<sub>2</sub> 粉末分散于少量二氧六环,搅拌并超声震荡后加入到含有分散剂的 PAA 中,搅拌并超声震荡,得到棕黄色的 PAA/TiO<sub>2</sub> 黏稠液体。涂覆在陶瓷片上,加热固化,即得到黄色的 PI/TiO<sub>2</sub> 膜。

### 1.4 性能测试

采用日本 JSM-5900 扫描电镜,观察纳米 TiO<sub>2</sub> 的形貌。

将分散好的适量 PAA/TiO<sub>2</sub> 黏稠液体装在小玻璃瓶中,静置,观察沉降情况,记录贮存时间。将 PAA/TiO<sub>2</sub> 涂覆在陶瓷片上,阶梯升温固化,得到黄色的 PI/TiO<sub>2</sub> 膜,在不同温度下烘烤,测其失重情况,探讨固化机理及耐高温性能。用德国 Netzsch STA 449C 型综合热分析仪测复合膜的热稳定性。

## 2 结果与讨论

### 2.1 纳米 TiO<sub>2</sub> 颗粒的形貌

纳米 TiO<sub>2</sub> 颗粒一次粒子比表面积大,表面能高,热力学上不稳定,因此易于凝结聚集。如图 1 为纳米 TiO<sub>2</sub> 颗粒的 SEM 照片,团聚现象比较严重。纳米粒子的平均粒径为 55nm,在粒度分布上大都处在 35~90nm 范围之内。

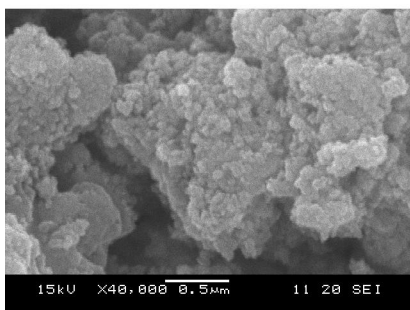


图 1 纳米 TiO<sub>2</sub> 的 SEM 照片

### 2.2 PAA/TiO<sub>2</sub> 的稳定性

随着 TiO<sub>2</sub> 含量增加,PAA/TiO<sub>2</sub> 黏稠液体的颜色由棕黄色变为浅黄色,且涂膜固化后透明性下降。但是当 TiO<sub>2</sub> 的含量增加到一定数量时,粒子间相互结合力变大,形成类似具有较大“粒径”的 TiO<sub>2</sub> 颗粒。当“粒径”小于入射光波长时,光可以绕过粒子向各个

方向传播,这时涂膜透明度较好;当“粒径”大于入射光波长时,入射光照射到粒子表面就会发生反射,从而使涂膜透明度变差。改性过的纳米 TiO<sub>2</sub> 表面含有许多活性基团,易形成有反应基团的简单有机纳米“团簇”,使得粒子有很高的活性,可以同高聚物更加紧密地键合,有助于纳米粒子在 PAA 中分散,形成稳定的复合体系;但是当 TiO<sub>2</sub> 粒子增多时,粒子间相互结合力变大,TiO<sub>2</sub> 粒子的移动变得困难,在 PAA 中的分散性降低,使得 PAA/TiO<sub>2</sub> 的稳定性降低。

图 2 为不同 TiO<sub>2</sub> 含量 PAA/TiO<sub>2</sub> 混合液的贮存时间(在 15℃ 的条件下)。由图可知,当 TiO<sub>2</sub> 质量含量 4% 的时候,可贮存两个星期,当 TiO<sub>2</sub> 质量含量为 1.5% 时可贮存一个月。另外,随着 TiO<sub>2</sub> 含量的增加,其稳定性能下降,贮存时间变短。这也进一步证明了当 TiO<sub>2</sub> 加入量增多时,在 PAA 中容易团聚,产生沉降,从而使得贮存时间变短。

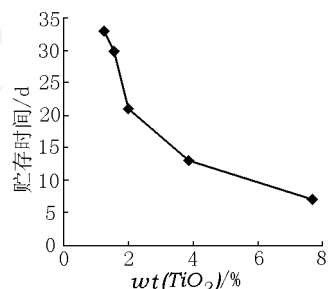


图 2 不同含量 TiO<sub>2</sub> 的 PAA/TiO<sub>2</sub> 液体的贮存时间

### 2.3 PAA/TiO<sub>2</sub> 的固化曲线及固化机理

将 PAA/TiO<sub>2</sub> 涂覆在陶瓷片上,固化采用阶梯升温的方法,减少气孔的产生,形成致密的 PI 膜。固化曲线如图 3,其最高固化温度分别为 230 (系列 2)、270 (系列 3)、310 (系列 1)。

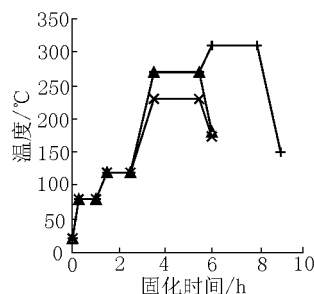
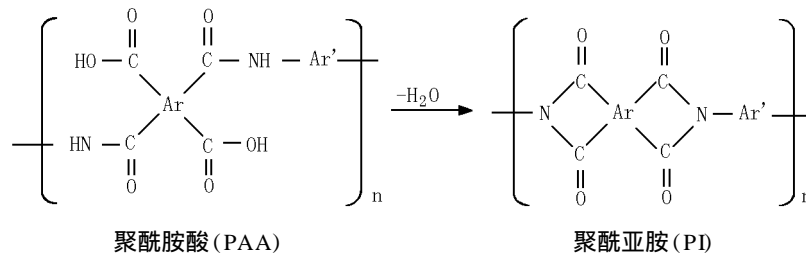


图 3 PAA/TiO<sub>2</sub> 的升温固化曲线

- + - 系列 1; - x - 系列 2; - - 系列 3。

聚酰亚胺(PD)的固化,实质就是聚酰胺酸(PAA)加热脱水环化,其反应式如下:



在加入改性纳米粒子后, 纳米粒子的有机端与 PAA 以某种化学方式相结合<sup>[6]</sup>, 随着 PAA 的环化, 无机相穿插在 PI 中, 形成有机-无机的复合体系。

亚胺化温度对 PI 的性能影响很大, 由室温升到 80 °C 下固化 40min, 可以先除去一些低分子溶剂, 并防止表面迅速固化成膜而阻碍后面亚胺化时水的排除, 致使 PAA 水解及膜中产生小气孔; 120 ~ 150 °C 被认为是急剧环化脱水的阶段<sup>[7]</sup>, 在此阶段要缓慢形成固含量约 70 % 的含有一定溶剂的 PAA 膜; 在 200 °C 以下是 PI 韧脆转变区, 亚胺化速率剧增的同时伴随着酰胺酸的降解, 酰胺酸和酰亚胺并存, 玻璃化温度低、强度差、薄膜脆。在还有溶剂存在的酰胺酸/酰亚胺阶段, 混合物的玻璃化温度 ( $T_g$ ) 低, 但它在亚胺化过程中逐

步升高, 所以亚胺化必须加热到聚合物与残留溶剂混合物的“有效玻璃化温度”以上, 这个阶段升温速度要慢。而在 200 °C 以上, 随着热环化率增加, PI 的机械性能明显提高, 薄膜变韧, 玻璃化温度升高; 300 °C 以上时, 发生亚胺化后的二次化学转变和链节结构改变, 形成交联, 使薄膜强度、弹性、模量增加<sup>[8]</sup>。

#### 2.4 固化工艺对热稳定性的影响

固化工艺对 PI/TiO<sub>2</sub> 的热稳定性有重大影响, 实验主要研究了不同的固化制度对 PI/TiO<sub>2</sub> 热稳定性的影响。不同固化温度对复合膜的色泽影响如图 4 所示。PI/TiO<sub>2</sub> 膜加热时随着溶剂的逸失, 热亚胺化反应使得带色的基团相互作用, 沿主链方向形成带色的共轭体系, 颜色由浅棕黄色逐渐变深。

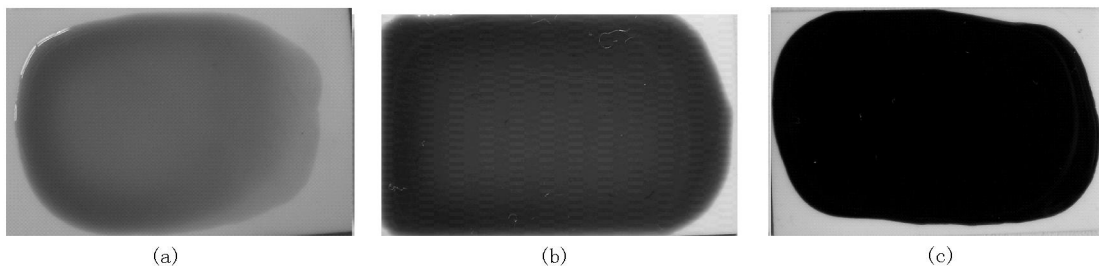


图 4 不同温度下的 PI/TiO<sub>2</sub> 膜色泽变化  
(a) 120 °C, 1h; (b) 310 °C, 2h; (c) 400 °C, 2h。

固化温度对 PI/TiO<sub>2</sub> 膜的热稳定性有较大影响。由于 PAA 与溶剂形成了稳定的配合物, 在低温固化后, PAA 膜尽管干燥至“固态”, 仍然会含有 25 % ~ 28 % 的溶剂<sup>[7]</sup>。PAA/TiO<sub>2</sub> 涂膜在 120 °C 固化后虽然已经表现干燥, 但是在再高温加热时会有较大失重。如表 1 所示, PI/TiO<sub>2</sub> 膜 (1.5 %) 在 120 °C 固化后, 放于 270 °C 下加热 2h, 平均失重 19.6 %, 在 310 °C 下加热 2h, 平均失重 20.4 %, 由 270 °C ~ 310 °C 的热失重为 0.8 %。即 PAA 环化脱水转为 PI 的亚胺化反应在 270 °C 已基本完成, 进一步提高温度是为了使亚胺化更加完全, 并使部分结构重组, 提高膜的强度。

表 1 由不同固化曲线固化的 PI/TiO<sub>2</sub> 膜的热失重

wt(TiO <sub>2</sub> )/ %	120 °C 固化后 PAA/TiO <sub>2</sub> 的热失重/ %	
	270 °C, 2h (系列 3)	310 °C, 2h (系列 1)
1.2	14.5	17.3
1.5	19.6	20.4

图 5、6 是含 1.5 % wt(TiO<sub>2</sub>) % 的 PAA/TiO<sub>2</sub> 经不同的固化曲线固化后, 于 400 °C 下烘烤后的失重曲线。由图可知, 随着加热时间的增加, 热失重增加, 到一定时间后数值变化不大。230 °C (系列 2) 固化的 PI 复合膜在 400 °C 下 7h 后失重维持在 8.4 % 左右, 而 310 °C (系列 1) 固化的 PI 复合膜在 400 °C 下 10h 后失重约为 4.5 %。

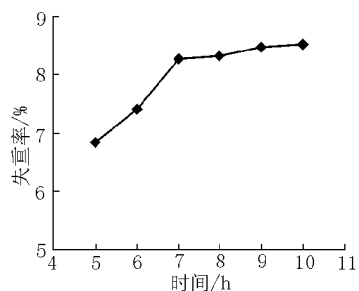


图5 230 固化后 400 热失重曲线

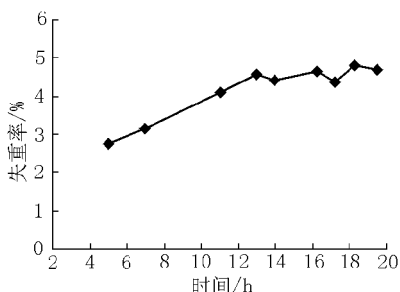


图6 310 固化后 400 热失重曲线

2.5 TiO<sub>2</sub> 含量对热稳定性的影响

由图 7、8 可知 PI 膜的 5% 热失重温度约为 480，而 PAA/TiO<sub>2</sub> (3.8%) 膜的 5% 热失重温度约为 490，比纯粹的 PI 膜提高了 10；而且反映在 DSC 曲线中分解峰值温度也由 563 提高到 623，可见加入 TiO<sub>2</sub> 后，膜的热稳定性有所提高。再如表 2 所示，随着 TiO<sub>2</sub> 的增加，其在高温下耐烘烤的时间也在增加。这表明 TiO<sub>2</sub> 粒子与 PI 分子链间的作用干扰了 PI 分子间的排列，使 PI 分子链的刚性增强，使其热运动受到制约，且随着 TiO<sub>2</sub> 含量的增加，PI 分子

表 2 不同 TiO<sub>2</sub> 含量的 PI/TiO<sub>2</sub> 膜的耐温时间

TiO <sub>2</sub> (wt %)	450 下耐温时间/h	500 下耐温时间/h
0	2	0.5
1.5	4	1.5
3.8	5.5	1.5
7.6	7	2

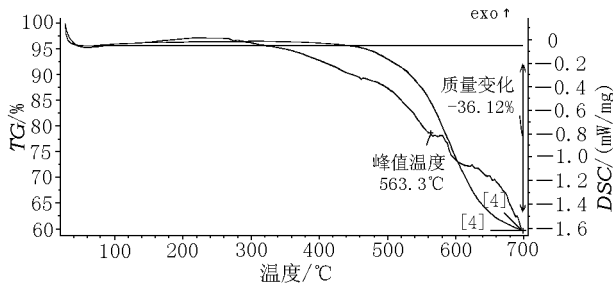


图7 PI膜的 TG及 DSC 曲线

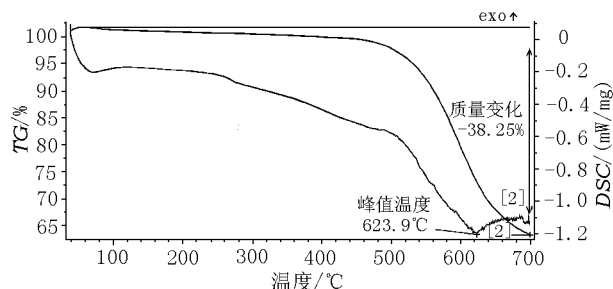


图8 PI/TiO<sub>2</sub> (3.8%)膜的 TG及 DSC 曲线

链热运动受到限制的程度也随之增加，因此复合膜的耐高温性能随着 TiO<sub>2</sub> 含量的增加而增加。

3 结论

实验制备的 PAA/TiO<sub>2</sub> 具有较好的稳定性能，在 wt(TiO<sub>2</sub>) % 为 1.5 % 时，可在 10 下贮存 1 个月，无沉淀产生；采用梯度升温固化，最高固化温度为 310 (系列 1)，可以得到较高亚胺化的 PI/TiO<sub>2</sub> 膜，其热稳定性良好，在 400 下 20h，热失重为 4.7 %；450 下 4h、500 下 1.5h 膜保持完好，无破裂及脱落现象。wt(TiO<sub>2</sub>) % 为 3.8 % 时，PI/TiO<sub>2</sub> 膜的 5 % 热失重温度约为 490，比纯粹的 PI 膜提高了 10，DSC 曲线中分解峰值温度提高了 60。随着 TiO<sub>2</sub> 的增加，PI/TiO<sub>2</sub> 膜在高温下耐烘烤的时间延长。

参考文献：

- [1] 李友清,刘丽,刘润山.聚酰亚胺研究[J].精细石油化工进展.2003,4(3):38-42.
- [2] 丁孟贤,何天白.聚酰亚胺新型材料[M].北京:科学出版社,1998:264-267.
- [3] 张立德,牟季美.纳米材料和纳米结构[M].北京:科学出版社,2001:2-5.
- [4] 方征平,徐钰珍,许承威.纳米粒子对聚合物的改性机理[J].材料科学与工程学报.2003,21(2):279-282.
- [5] 蒋子铎,关壁耀.二氧化钛的表面化学改性[J].现代化工,1991,11(5):14-18.
- [6] Ying Kong, Hong-wei Du, Jir-rong Yang. Study on polyimide/TiO<sub>2</sub> nanocomposite membranes for gas separation[J]. Desalination, 2002, (146): 49-55.
- [7] 刘润山,郭铁东,赵文秀.芳香聚酰亚胺化学若干问题[J].高分子材料科学与工程,1994,10(2):1-8.
- [8] 王家俊.聚酰亚胺氮化铝复合材料的制备与性能研究[D].浙江:浙江大学博士论文,2001.

(本文编辑 WJW)