

聚酰亚胺无机纳米杂化材料

颜红侠, 梁国正, 马晓燕, 黄 英
(西北工业大学化工系, 西安 710072)

摘要:聚酰亚胺(PI)作为一种功能材料,具有良好的介电性、优良力学性能,已被广泛应用于航空航天及微电子领域,但其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。无机纳米材料具有很低的热膨胀系数和较低的吸水性,非常适合于对 PI 的改性。本文阐述了 PI 纳米杂化材料的制备方法。概要介绍了 PI 纳米杂化材料的类型、特点、性能及应用领域,并对这类材料的发展前景进行了综述。

关键词:聚酰亚胺; 杂化材料; 纳米复合材料

前言

聚酰亚胺(PI)作为一种功能材料,在高温状态下,具有良好的介电性、优良力学性能等性质,已被广泛应用于航空航天及微电子领域。然而随着科学技术的发展,对材料也提出了更高的要求,PI 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。无机纳米粒子在提高材料的耐热性能、力学性能以及尺寸稳定性能等方面都表现出了较大的优势,并且 PI 具有高的玻璃化转变温度,有助于稳定以纳米尺寸分散的微粒,不使其发生聚集,二者优良的配伍性在研究纳米杂化材料方面显示出重要的理论意义及应用价值。本文综述了近年来 PI 纳米技术的制备方法、应用特性及发展状况。

1 PI 纳米杂化材料的制备方法

PI 无机纳米粒子杂化材料的制备方法通常可分为溶胶-凝胶法、直接分散法和插层聚合法等三种方法。这三种方法制备 PI 纳米杂化材料各具特色,现分述如下。

1.1 溶胶-凝胶法

溶胶-凝胶(sol-gel)法是目前制备 PI/无机纳米杂化材料最常用的方法之一^[1~3],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,形成的凝胶与聚合物 PI 不发生相分离,即可获得 PI/无机纳米复合材料。该法的关键是选择具有良好溶解性能的共溶剂,以保证二者具有很好的相容性,凝胶后不发生相分离。

以这种方法制备的典型代表是 PI/纳米 SiO₂ 杂化材料,主要原因是合成 PI 常用的前驱体聚酰胺酸是在非质子溶剂(如 DMF、DMFO、DMAC 等)中由二酐和二胺缩聚得到,而这些有机溶剂也是许多前驱体[Si(OEt)₄、(CH₃)₂Si(OEt)₂、CH₃Si(OMe)₃ 等]的良溶剂,这就为溶胶-凝胶法的水解缩合提供了便利条件,且聚酰胺酸的羧基能与 SiO₂ 前驱体的水解产物相互作用或键合,对于纳米 SiO₂ 微粒的分散起稳定化作用。另外,在 sol-gel 化过程中可加入少量的硅烷偶联剂可有效地增加两相的相容性^[3],或者选择不同的 SiO₂ 前驱体来提高两相的交联密度^[4]。因此,这类杂化材料成了研究的热点。目前研究的热点是开发或利用功能性的前驱体以改善两相的相容性。一方面,研究采用

具有功能化的 SiO_2 前驱体,如几种氨基烷氧基硅烷作为 SiO_2 前驱体,来改善杂化材料的性能^[5];另一方面,研究采用具有功能化的 PI 前驱体,如含有氨基苯基三乙氧基硅烷的聚酰胺酸作为 PI 的前驱体^[6,7],或利用可溶性的 PI 与 SiO_2 前驱体进行 sol-gel 反应。如刘孝波等^[8]采用 sol-gel 法合成双马型 PI/ SiO_2 杂化材料,可在分子级别上将 SiO_2 无机相分散在 PI 基体中,对提高双马型 PI 的耐热性具有明显的效果。

应该指出,利用 sol-gel 法制备 PI 杂化材料也有一些缺点,如 SiO_2 的前驱体大都是正硅酸烷基酯,价格昂贵而且有毒,干燥过程中由于溶剂、小分子的挥发,使材料内部产生收缩应力,致使材料脆裂。

1.2 直接分散聚合法

直接分散聚合法是采用超声波分散、机械共混等手段,使无机纳米粒子在 PI 的前驱体或预聚体中均匀分散,然后在一定条件酰胺化,形成 PI 无机杂化材料。例如,Chen 等^[9]将纳米 AlN 分散在 *N*-甲基吡咯烷酮中,形成稳定的没有 AlN 沉淀的溶液后,加入到酸酐和苯胺的混合溶液中,反应经搅拌,得到 AlN 在聚酰胺酸的均匀分散体系。在一定条件下热固化得到 AlN-PI 纳米杂化材料,其中,纳米 AlN 的平均粒径小于 10nm。由于纳米 AlN 是一种高导热性和低延展性的陶瓷粉末,在纳米复合材料中起到增强硬度、降低热延展性、增加导热性的作用。当纳米 AlN 的含量为 50% (vol) 时,复合材料的热导率可由纯基体的 0.128 提高到 1.84,而热延展系数则由 1.02×10^{-5} 降低到 1.47×10^{-5} 。

也可利用此法以 PI 的预聚体制备 PI 杂化材料,但应注意无机纳米粒子的均匀分散问题。由于纳米粒子的粒径很小,容易团聚,要实现无机纳米粒子的均匀分散,通常需对其表面进行改性。或利用表面改性剂如偶联剂进行改性,或利用机械力使颗粒细化,改变颗粒的晶格与表面活性。当 PI 的预聚体粘度较低时,经表面改性后的纳米粒子容易分散均匀,保证了杂化材料的均匀性和稳定性。因此,直接分散聚合法也可用来制备 PI 杂化材料,如 SiO_2 、 Al_2O_3 、AlN、 BaTiO_3 等超微粉可直接分散于 PI 前驱体中制得 PI 纳米杂化材料。但是由于存在纳米粒子的分散均匀性问题,目前利用直接分散聚合法制备 PI 纳米杂化材料的报道较少。

1.3 插层法

插层法是利用蒙脱土、膨润土等无机粘土的层状结构,将可溶(熔)的 PI 或 PI 的前驱体插层到粘土层间,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 纳米杂化材料^[10~14]。插层杂化材料的性能与粘土在 PI 中的含量及其分散程度有很大关系^[15],因此,目前研究的热点是无机粘土的有机改性^[15~17],即利用有机胺或有机阳离子与粘土层间的无机阳离子进行交换,使粘土的层间结构膨胀、晶面距增大,实现聚酰胺酸的有效插层,粘土中离子的交换量决定其在 PI 基体中的分散程度。另外,粘土有机化后,可使亲水性的粘土表面疏水化,提高与 PI 的相容性。常用的有机化试剂有脂肪胺、季铵盐和芳香胺(或酸)等,如对氨基苯甲酸^[18]、己基癸基胺^[19]、十六烷基吡啶氯化铵^[20]等。有机胺碳链的长短与粘土层间距扩大的程度以及聚酰胺酸插层的难易程度有很大关系。中科院化学研究所研究的 PI/蒙脱土体系是该法的典型代表^[21]。蒙脱土层间的 Na^+ 、 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 等能与烷基季铵盐或其它有机阳离子进行离子交换反应生成亲油性的有机蒙脱土,且层间的距离增大。

这种插层法与前两种方法相比,由于纳米粒子的片层结构在杂化材料中高度有序,使得杂化材料具有很好的阻隔性和各向异性。并且原料价廉,工艺简单,操作方便,环境友好,容易实现工业化

生产。

2 P1 无机纳米杂化材料的应用及其性能

2.1 用作气体分离膜

气体膜分离技术是分离科学中崛起的富有生命力的技术,它具有设备简单、操作方便、无污染和无相变等优点。而膜材料是气体膜分离技术的基础和先导。在目前研究的众多膜材料中,PI 的综合性能最佳,已在许多工业分离过程中获得成功。但已实用的 PI 材料也存在一定缺陷,主要是透气速率与透气选择性之间的矛盾,即膜的透气选择性较高时则透气速率较低,如何解决 PI 膜材料透气速率与透气选择性之间的矛盾,并保持优良的机械性能,是目前研究的热点^[22~30]。分离膜的性能一方面与选择的 PI 的结构有关,另一方面也与无机纳米粒子的种类及其含量有关。如将过渡金属有机络合物 $\text{Zn}(\text{ArBu}_2)_2$ 、 $\text{Cr}(\text{ArBu}_2)_2$ 与特定结构的 PI 杂化,结果表明,过渡金属有机络合物的加入,可以保持材料优良的力学性能、耐热性能和耐溶剂性能,并对材料的结构产生了影响,表现在分子链间距与自由体积都有所增大,因而也使膜的透气速率有所增加,但膜的透气选择性却变化不大。原因在于膜材料的透气选择性与聚合物分子链活动性的大小有关,加入金属络合物后,并没有因为分子链之间填充了少量的添加剂而降低分子链的僵硬程度。而且,由于过渡金属与聚酰胺酸中的羧基可发生络合作用形成分子链间的交联,使分子链的刚性增强,因而,在链间距增大的同时,材料的透气选择性没有明显的下降^[29]。另外,用氟化的 PI/ TiO_2 纳米杂化薄膜,与纯 PI 薄膜相比,该杂化膜具有较高的空隙率和机械强度,用 O_2 、 N_2 、 CO 、 H_2 、 CH_4 等进行该气体分离膜的渗透性的研究表明,除了 CO 和 H_2 以外,使用其它气体时比纯的 PI 膜活化能更高,而 CO 和 H_2 的活化能之所以没有纯 PI 膜高,是因为这两种气体与温度相互作用较为显著。而对于 SiO_2 含量不同的 PI/ SiO_2 杂化膜,杂化膜的玻璃化温度 T_g 均随 SiO_2 含量的增加而升高,这是由于 SiO_2 与 PI 之间形成键联,限制了 PI 网络结构中分子链和链段间的运动,从而使 T_g 升高。相比之下,在酸性条件下制备的杂化膜比在碱性条件下合成的杂化膜对 T_g 的影响更大一些;杂化膜具有较好的气体渗透性能和亲水性能,其 $\text{H}_2\text{O}/\text{N}_2$ 和 $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4$ 的分离系数远大于努森扩散的理论值^[30]。

2.2 用作感光材料

在光电领域,PI/无机纳米杂化材料常用于制作光波导、光联接等光学器件。感光 PI 杂化材料除具有常规 PI 的优良性能外,还可在材料上直接刻蚀图形,简化工艺步骤,成为该领域研究的热点。目前,研究的焦点是合成不同结构的具有光敏性的 PI 基体,并与不同的纳米粒子进行杂化,以提高感光材料热稳定性和力学性能^[31~37],如选用光敏性的 PI 与 TiO_2 的前驱体钛酸丁酯以 sol-gel 法制备 PI/ TiO_2 纳米杂化材料。该杂化材料在掩模板下经 UV 曝光后得到的光刻图形轮廓清晰、线条陡直,表明新的杂化材料仍具有良好的感光灵敏度和光刻图形能力。不仅保持了 PI 的图形刻蚀功能,还具有高的折射率,有利于制作光学器件^[37]。而另一种光敏 PI/ SiO_2 杂化材料,当 SiO_2 的含量 $\leq 10\%$ (wt) 时,杂化材料除了保持光敏 PI 原有的感光性能外,其热稳定性、力学性能以及基底粘附性能均有明显地提高,同时材料的热膨胀系数也显著地降低^[38]。

2.3 用作固体润滑膜及自润滑复合材料

PI 由于具有 PI 优良的摩擦性能,其静摩擦系数与动摩擦系数很接近,防止爬行的能力好,并且具有自润滑作用、耐高温、耐辐照、机械性能好。因此,在摩擦领域也有广泛应用。早期人们对 PI 在摩擦领域中的研究主要集中在以 PI 作为固体润滑膜方面,而对 PI 复合材料研究较少。例如,

Fusaro^[38,39]通过研究发现PI的化学结构不同,其固体润滑膜的摩擦系数和磨损率有所差异,有的摩擦系数小而磨损率大,有的摩擦系数大而磨损率小。Fusaro还用氟化石墨对PI固体润滑膜进行改性,改性后的润滑膜与钢的粘结强度高、韧性好、摩擦系数小、磨损率低。近期,作者用直接分散法制备了双马型PI/Si₃N₄纳米复合材料,考察了纳米Si₃N₄添加量对材料摩擦学性能的影响^[40],结果表明:纳米Si₃N₄粒子对聚双马来酰亚胺摩擦磨损性能具有明显的改性作用,尤其是当纳米以Si₃N₄的添加量为1.5%时,杂化材料的摩擦磨损性能最佳,摩擦系数降为0.25,磨损率下降72%。由于纳米粉末神奇的表面活性及界面效应,赋予了杂化材料力学性能和摩擦磨损性能完美的统一,在摩擦过程中有可能发生摩擦化学反应,改变转移膜的特征,呈现出明显的减摩抗磨作用。与传统的自润滑材料相比,这类材料具有成型容易、耐热性好、承载能力大等特点,是一类耐高温、超耐磨、低摩擦的新型自润滑复合材料。

2.4 用作微电子器件或包装材料

在微电子领域,降低材料的介电常数可以加快信号的传输速度、减少信号干扰和感应耦合,便于器件的小型化和密集化。PI具有优异介电性能,并且在宽广的温度范围和频率范围内仍能保持不变。因此,PI无机纳米杂化材料也常用于微电子领域^[41~43]。杂化材料的性能与杂化材料的制备方法、PI的类型、无机纳米粒子的品种及其含量有密切的关系。例如用sol-gel法将可溶性PI与经修饰改性的钛酸丁酯溶液混合,制得PI/TiO₂杂化材料,TiO₂以球状纳米微粒均匀分散在PI基体中,含10%TiO₂的杂化膜具有高热稳定性与韧性,其介电常数为3.5^[41]。若将以碳酸钡、钛酸丁酯和乳酸反应制得钛酸钡多晶相分散到聚酰胺酸溶液中,可制得PI/BaTiO₃杂化材料^[42]。此杂化材料的性能与BaTiO₃的含量有很大关系,低含量(<1%BaTiO₃)的杂化膜,BaTiO₃以小于50nm的球状颗粒均匀分散于PI基体中,高含量(如30%)杂化膜是具有光滑表面的韧性薄膜,后者介电常数与压电常数比纯PI提高了近一倍。如果要降低杂化材料的介电常数,可在PI分子中引入氟原子^[44]或者改变无机化合物的结构^[45],如氟化的PI/层状硅酸盐纳米杂化材料^[44],当硅酸盐的含量为3%时,室温下10h后杂化材料的吸水率只有0.11%,比纯基体的下降59%,杂化材料的机械性能、热膨胀性,耐湿性和介电性优良,可用于微电子领域(如印刷电路板)。

另外,通过改变PI的结构可获得延展性好的PI纳米杂化材料,用作包装材料。Gu等^[46]以聚酰胺酸的三乙铵盐为PI的前驱体制备了一种新型的PI/粘土杂化材料,与其它两种PI/粘土杂化材料相比,这种新型的PI/粘土杂化材料具有最好的延展性,最低的热膨胀系数。Kim等^[47]以两种不同的可溶的聚酰胺酸和聚酰胺乙酯作为前驱体,用sol-gel法制得PI/SiO₂杂化材料,该杂化材料具有良好的机械性能,可作为包装材料。

3 结束语

PI无机杂化材料的应用前景极为广阔,其机械性能优良,热稳定性好,适于用作耐磨及结构材料;材料中无机物含量可控,重量轻,便于加工,可用于制造交通工具、飞机部件等;其高阻隔性、各项异性,可用于制造各种容器、油箱等;优异的光学性能,在光学尤其是非线性光学领域大有用武之地。目前,PI杂化材料的研究与开发还处于起步阶段,有待进一步研究的问题还很多,可从以下几方面进行:(1)研究PI与无机物的界面键合型式和界面的稳定性问题;(2)研究PI杂化材料的杂化机理及其的结构与性能;(3)根据需要控制相分离尺寸和形态结构;(4)开发新的杂化体系,采用新的杂化方法或多种杂化方法相结合等。随着人们对杂化材料理论的深入研究,PI无机杂化材料必

将发挥更大的作用。

参考文献:

- [1] Ivoku Y, Kakimoto M, Imai Y. *High Perform Polym*, 1994, 6(1):53.
- [2] Huang J C, Zhu Z K, Yin J, et al. *J Appl Polym Sci*, 2001, 79(5):794.
- [3] Xenopoulos C, Mascia L, Shaw S L. *Mater Sci Eng C; Biomimetic Materials*, 1998, 6(2-3):99.
- [4] Hsiue G H, Chen J K, Liu Y L. *J Appl Polym Sci*, 2000, 76(11):1609.
- [5] Schrotter J C, Smaih M, Guizard C. *J Appl Polym Sci*, 1996, 61(12):2137.
- [6] Sysel P, Pulec R, Maryska M. *Polym J*, 1997, 29(7):607.
- [7] Bershtein V A, Egorava L M, Yakushev P N, et al. *Polym Int*, 1997, 43(2):129.
- [8] 刘孝波, 戚绢, 江露侠, 等. *成都科技大学学报*, 1996, (6):51.
- [9] Chen X H, Gonsalves K E. *J Mater Res*, 1997, 12:1274.
- [10] Hsiao S H, Liou G S, Chang L M. *J Appl Polym Sci*, 2001, 80(11):2067.
- [11] Huang J C, Zhu Z K, Yin J, et al. *Polymer*, 2001, 42:873.
- [12] Abdallaa M O, Dean D, et al. *Polymer*, 2002, 43:5887.
- [13] LeBaron P C, Wang Z, Pinnavaia T J, *Appl Clay Sci*, 1999, 15:11.
- [14] Rathawan M, Wittaya L, Anuvat S, et al. *Comp Sci Tech*, 2001, 61:1253.
- [15] Yang Y, Zhu Z K, Yin J, et al. *Polymer*, 1999, 40(15):4407.
- [16] Delozier D M, Orwoll R A, Cahoon J F, *Polymer*, 2002, 43:813.
- [17] Delozier D M, Orwoll R A, Cahoon J F, et al. *Polymer*, 2003, 44:2231.
- [18] Zhu Z K, Yang Y, Yin J, et al. *J Appl Polym Sci*, 1999, 73(11):2063.
- [19] Chang J H, Park D K, Ihn K J. *J Appl Polym Sci*, 20002, 84(2):2294.
- [20] Gu A J, Kuo S W, Chang F C. *J Appl Polym Sci*, 2001, 79(10):1902.
- [21] 漆宗能, 马永梅, 张泽源, 等. *化工进展*, 2001, (2):1.
- [22] Xua Z K, Xia L, Wang J L, et al. *J Memb Sci*, 2002, 202:27.
- [23] Jonquieres A, Cleiamet R, Lochon P, *Prog Polym Sci*, 2002, 27:1803.
- [24] Kong Y, Du H G, Yang J R, et al. *Desalination* 2002, 146:49.
- [25] Hibshman C, Cornelius C J, Marand E, *J Memb Sci*, 2003, 211:25.
- [26] Yanagishita H, Kitamoto D, Haraya K, et al. *J Memb Sci*, 2001, 188:165.
- [27] Zhong S H, Li C F, Xiao X F. *J Memb Sci*, 2002, 199:53.
- [28] Ryan L B, William J K. *J Memb Sci*, 2003, 211:299.
- [29] 史德青, 孔瑛, 杨金荣, 等. *高分子学报*, 2000, (4):457.
- [30] 李传峰, 钟顺和. *催化学报*, 2001, 22(5):449.
- [31] Liu L, Lu Q H, Yin J, et al. *Mater Chem Phys*, 2002, 74:210.
- [32] Liu L, Lu Q H, Yin J, et al. *Mater Sci Enging C*, 2002, 22(1):61.
- [33] Zhu P K, Li Z B, Feng W, et al. *J Appl Polym Sci*, 1995, 55:1111.
- [34] Chiang P C, Whang W T. *Polymer*, 2003, 44:2249.
- [35] 刘丽, 路庆华, 印杰, 等. *高等化学学报*, 2001, 22(11):1943.
- [36] 曹峰, 朱子康, 印杰. *高等化学学报*, 2000, 13(3):325.
- [37] Zhu Z K, Yin J, Cao F, et al. *Advanced Materials*, 2000, 12, (14):1056.
- [38] Fusaro R L. *ASLE Trans*, 1982, 25(4):456.
- [39] Fusaro R L. *Lubr Enging*, 1980, 36(3):143.
- [40] 颜红侠, 宁荣昌, 马晓燕, 等. *摩擦学报*, 2001, 21(6):452.
- [41] Tong Y J, Li Y S, Xie F C, et al. *Polym Int*, 2000, 49(11):1543.

(下转第 43 页)

A Review on the Blending Modification of Biodegradable Poly (β -Hydroxybutyrate) and Poly (β -hydroxybutyrate-*co*- β -hydroxyvalerate) with Biodegradable Polymers

LI Jing, LIU Jing-jiang^{*}

(State Key Laboratory of Polymer Physics and Chemistry, Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022, China)

Abstract: The recent development in miscibility, crystallization, thermal properties, processability, mechanical properties and biodegradability of poly (β -hydroxybutyrate) or poly (β -hydroxybutyrate-*co*- β -hydroxyvalerate) with biodegradable polymers blends are reviewed in present article. Performance of poly (β -hydroxybutyrate) and poly (β -hydroxybutyrate-*co*- β -hydroxyvalerate) had been improved significantly in these blends.

Key words: Poly (β -hydroxybutyrate) ; Poly (β -hydroxybutyrate-*co*- β -hydroxyvalerate) ; Biodegradable polymers ; Polymer blends

(上接第 32 页)

- [42] Tong Y J, Li Y S, Liu J P, et al. J Appl Polym Sci, 2002, 83,1810.
- [43] Yoda N, Polym Advan Tech, 1997, (8),215.
- [44] Jiang L Y, Lei C M, Wei K H, Advanced Materials, 2002,14(6),426.
- [45] Tsai M H, Whang W T. Polymer, 2001,42,4197.
- [46] Gu A J, Chang F C. J Appl Polym Sci, 2001,79(2),289.
- [47] Kim Y, Lee W K, Cho W J, et al. Polym Int, 1997,43(2),129.

Polyimide-inorganic Nanometer Hybrid Materials

YAN Hong-xia LIANG Guo-zheng MA Xiao-yan HUANG Ying

(Department of Chemical Engineering, Northwestern Polytechnic University, Xi'an, 710072, China)

Abstract: Polyimide (PI) has been considered to be suitable matrix polymers for advanced technological applications in the microelectronics and aircraft industries, because it possess excellent chemical, physical, thermal and mechanical properties. With the increasing and urgent market demand to produce higher-performance electronic devices with smaller size, lighter weight and better quality, the applications of PI are limited owing its high coefficient of thermal expansion and moisture absorption in higher-performance electronic devices at high temperature. To date, one of the best ways to improve properties of PI is to introduce nanometer materials into the PI matrix and yield polyimide nanocomposites of inorganic nanometer hybrid. In this paper, the preparation methods of polyimide hybrid materials were illustrated firstly. Then the normal types, properties and applications of polyimide hybrid materials were introduced. In addition, the tendency of polyimide hybrid materials was predicted.

Key words: Polyimide ; Hybrid materials ; Nanocomposite