

# 聚酰亚胺复合材料的防辐射性能设计

王 铎

(陕西理工学院材料学院,汉中 723001)

**文 摘** 以聚酰亚胺、氧化锆及金属铅粉为主要原材料,制备了聚酰亚胺基复合材料,并进行了 X-射线衍射、紫外射线分析。结果表明,聚酰亚胺/氧化锆+金属铅复合材料比纯聚酰亚胺具有更好的 X-射线防护性能,耐热性能仍然很好。

**关键词** 金属铅粉末,耐热,X-射线衍射

## Design of Polyimide of Composite Materials for Radiation Protection

Wang Duo

(Materials College, Shaanxi University of Technology, Hanzhong 723001)

**Abstract** Polyimide composite was made by using polyimide, zirconia, as raw materials and these composite were studied by X-ray diffraction analysis & UV. The results show that polyimide/zirconia + lead has better X-ray protection performance than the pure polyimide, and its heat resistance is also very good.

**Key words** Lead metal powder, Heat, X-ray diffraction

### 0 引言

聚酰亚胺(PI)具有优良的热稳定性、耐化学腐蚀性、抗湿性、耐辐射性、机械性和介电性,在航天航空、电器、微电子工业、低温超导、气体分离、感光刻蚀中有广泛的应用<sup>[1-3]</sup>。由于其结构和功能的特殊性,常被制成特殊材料而应用于以上领域各种苛刻的工作环境中,如:在 HT-7U 超导托卡马克核聚变实验装置国家“九五”重大科学工程项目和目前国际热核试验反应堆(ITER)等项目的超导磁体绝缘系统中都使用了大量的 PI 样品作为绝缘料。现代工业的发展对聚酰亚胺性能提出了更高的要求:既要有良好的热导率、线胀系数、介电常数,又要具有较高的力学性能及热稳定性。因此需对其改性。研究表明,PI 在高温状态下,除能保持自身的优异性能外,其大分子自身的多孔结构有助于稳定纳米甚至是微米尺寸分散的颗粒,使其不易聚集成为可能,对合成复合材料十分有利<sup>[4]</sup>。因此,将无机组分引入 PI 基体树脂中达到有机-无机性能的复合,成为目前以 PI 为有机体复合材料研究的一个热点<sup>[5-7]</sup>。

ZrO<sub>2</sub> 化学性质稳定,具有良好的热化学稳定性、高温导电性和较高的高温强度及韧性,更具有良好的机械、热学、电学、光学性质,在受到温度梯度作用时

能发生晶型转变,对提高材料韧性有较大的贡献,常被广泛地应用到冶金、电子、机械、航天航空、日化等领域<sup>[8]</sup>。

铅尽管可引起人体中毒,但却可以很好地阻挡 X-射线。本文将铅与 ZrO<sub>2</sub> 同时与聚合物形成复合材料,以期研制出一种耐热型的防 X 射线的材料。

### 1 实验

#### 1.1 主要原材料

4,4'-二氨基二苯醚(ODA),化学纯,国药集团化学试剂有限公司生产;均苯四甲酸二酐(PMDA),化学纯,国药集团化学试剂有限公司生产;N,N-二甲基乙酰胺(DMAc),分析纯,成都科龙化工试剂厂生产;铅粉末(Pb)99.5%,200 目,灰色粉末,北京怡天惠金属材料有限公司;ZrO<sub>2</sub>,单斜晶系,分析纯,天津市耀华化学试剂有限责任公司生产。

#### 1.2 原料的处理

用铬酸洗液将研钵和棒杵浸泡,然后用大量清水冲洗,最后用蒸馏水清洗若干次,置于烘箱中烘干;将 PMDA 置于研钵中,用棒杵均匀研细后,放入称量瓶中置于 220℃ 的烘箱中烘干 4 h,密封备用;将 ODA 放入经处理的研钵中研细后放入称量瓶中,置于 80℃ 下烘干 3 h 密封备用;向溶剂 N,N'-二甲基乙

收稿日期:2011-03-07

作者简介:王铎,1971 年出生,副教授,主要从事高分子材料方面的教学与研究工作。E-mail:wangduo2003@126.com

酰胺中先加入金属镁粉,在 20℃ 的温度下反应 2 h 后,静置,分层,将清液层移入磨口蒸馏瓶中进行蒸馏,馏分保存在洁净、干燥的容器中供下面实验用;将铅粉末与  $\text{ZrO}_2$  放入 85℃ 的烘箱中加热 6 h 后,放入干燥器中备用。

1.3 主要仪器设备

红外光谱分析仪,VERTEX 70 型,德国布鲁克公司;紫外分光光度计,Cary 50 紫外分光光度计,美国瓦里安中国有限公司;X 射线衍射仪,DX-2500,丹东方圆仪器有限公司;电子分析天平,GR200,日本;强力机械搅拌机,6511 型,转速 200 ~ 4000 r/min,上海标本模型厂;电热鼓风干燥箱,北京科伟永兴仪器有限公司 101 型。

1.4 材料的合成

将一定量的 ODA 加入 100 mL DMAc 中,制成溶液,并在强力搅拌下 10 min 内分数次逐渐加入 PMDA,按摩尔比二酐:二胺=1.02:1,溶液黏度逐渐增大,继续搅拌 12 h,合成聚酰胺酸(简称 PAA)胶体溶液。称取等量 PAA 若干份,分别按不加入物质、加入  $\text{ZrO}_2$ 、加入 Pb、加入“ $\text{ZrO}_2$ +Pb”后,强力搅拌 2 h,得到 PI、PI+ $\text{ZrO}_2$ 、PI+Pb、PI+ $\text{ZrO}_2$ +Pb 等复合树脂,采用涂覆、流涎法在玻璃板上涂覆一定厚度的液膜,并置于室温下 2 h,再在电热鼓风机恒温箱中由 20℃ 开始,以 20℃/30 min 升温速率,在设定的每个温度下保持 30 min,直至 200℃ 为止,使这些复合树脂固化成型,制得 PI 及复合材料样品,1# 为 PI+Pb 粉末;2# 为 PI+2%  $\text{ZrO}_2$ ;3# 为 PI+2%  $\text{ZrO}_2$ +2% Pb 粉末;4# 为 PI。待冷却后,取出密封,待用。

1.5 测试与表征

采用 X 射线衍射仪分析基体及复合材料的辐射吸收情况,测试条件: $\alpha$  轴转动范围为  $-45^\circ \sim 90^\circ$  最小转动步距 0.001°/步; $\beta$  轴转动范围:360°,最小转动步距 0.005°/步; $\gamma$  轴转动范围为  $\pm 8$  mm 水平  $45^\circ$  方向摆动; $z$  轴转动范围为 10 mm 最小移动步距 5  $\mu\text{m}$ /步。

利用 Cary50 紫外分光光度计对基体及复合材料进行测试分析,测试条件为,UV-VIS 谱带宽度: $<1.5$  nm,杂散光:220 nm (10 g/L NaI ASTM 法)  $<0.05\%$ 。波长范围:190 ~ 1100 nm,波长准确度: $\pm 0.5$  nm (541.9 nm),波长重复性: $\pm 0.1$  nm。

2 结果与讨论

2.1 X-衍射分析

将 PI 及复合材料四种样品置于 X 射线衍射仪上进行测试实验,结果见图 1 所示。

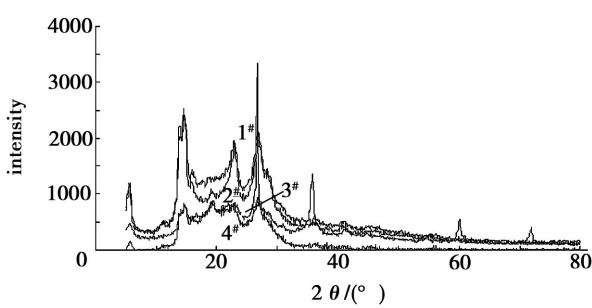


图 1 PI 及其复合材料样品的 XRD

Fig. 1 XRD of PI and its composite

由图 1 可见,4#样品的 X-射线衍射强度最强,3#样品最弱,表明,无论从任何角度照射纯 PI,X 射线都能较好地由样品内部的晶格中衍射绕过而射出,但是在 PI 中掺入氧化锆和金属铅粉末后的样品(3#样品)对 X-射线有极差的衍射效果,即 X-射线不能绕过样品晶格而出射,这是由于  $\text{ZrO}_2$  与影响了 PI 晶体的晶格排列及金属铅具有吸收 X 射线的特点双重原因所致。2#及 3#样品表明,单靠  $\text{ZrO}_2$  或者铅在 PI 中均不能较好的阻止 X-射线衍射而出射。

2.2 紫外测试分析

样品在紫外光谱分析仪上的测试结果如图 2 所示。

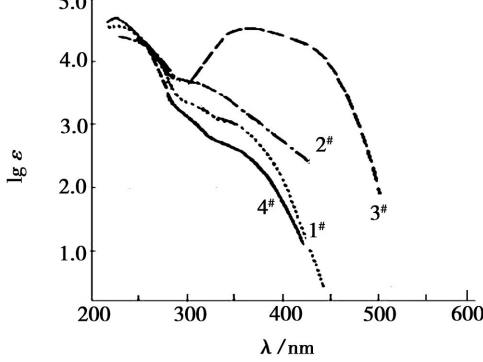


图 2 样品的 UV 测试

Fig. 2 UV test of the samples

图 2 表明,4#样品对紫外吸收很差,不具有抗紫外辐射,掺入了  $\text{ZrO}_2$  与 Pb 的复合材料 3#样品的紫外吸收峰最大,对紫外线能很强烈地吸收,很显然 1#样品与 2#样品没有  $\text{ZrO}_2$  与 Pb 共同存在时对紫外线的吸收能力强。

2.3 耐热性能测试

取相同大小的 1# ~ 4#样品各一块,置于热重分析仪上进行测试(图 3)。

PI+2%  $\text{ZrO}_2$ +2% Pb 复合材料分解推迟于 PI 基体,即使 Pb 受热会氧化,还会增重,Pb/PI 复合材料分解温度似乎会更高,热失重会更慢些,但因 Pb 仅为 2% (很少)引起的分解温度滞后极小,不能成为分解滞后的主要因素,可见,该样品材料具有较好耐热性能,而 PI+2%  $\text{ZrO}_2$  及 PI+2% Pb 样品同未掺杂的基体

样品相比较,杂化复合材料的耐热性能好,热分解温度有所提高,这是由于无机粒子与 PI 相互作用,使分子主链运动受阻,柔性减少,从而提高了耐热性能,但二者耐热性能均低于 PI+2% ZrO<sub>2</sub>+2% Pb 材料,这是由于 ZrO<sub>2</sub> 与 Pb 双重作用原因引起的。

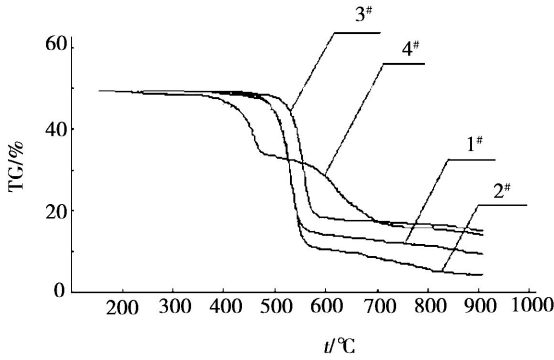


图3 样品的 TG 测试

Fig. 3 TG test of the samples

### 3 结论

(1)利用化学合成法与选定的原料配比成功制出了 PI 及 PI+ZrO<sub>2</sub>+Pb 等复合材料。

(2)ZrO<sub>2</sub> 与 Pb 能够成功的改进 PI 晶格结构,使得这种复合材料 1 能够限制 X-射线而衍射出来,能够起到保护对象受 X-射线的辐射作用。

(3)“PI+ZrO<sub>2</sub>+Pb”复合材料对紫外线具有较强的

(上接第 17 页)

### 3 结论

对复合材料飞机结构在设计和合格审定中涉及的材料许用值和设计许用值的确定原则和方法进行了全面、系统的讨论,给出了复合材料结构材料许用值和设计许用值的确定方法,阐述了材料许用值的表征和应用、试验以及试验数据的统计分析方法,并对静强度、疲劳强度、损伤容限和修理设计许用值的确定方法进行了分析。

#### 参考文献

[1] 沈真. 复合材料飞机结构设计许用值及其确定原则[J]. 航空学报, 1998, 19(4): 385

[2] 沈真, 柴亚南, 杨胜春, 等. 复合材料飞机结构强度规范要点概述[J]. 航空学报, 2006, 27(5): 784

[3] 沈真, 陈普会, 唐啸东, 等. 复合材料结构设计值和冲击损伤容限许用值[J]. 航空学报, 1993, 14(12): B575

[4] 沈真, 陈普会, 杨胜春, 等. 复合材料结构设计许用值和韧性树脂评定技术[J]. 结构强度, 2001(4): 1

[5] 沈真, 杨胜春, 陈普会, 等. 复合材料抗冲击性能和结构压缩设计许用值[J]. 航空学报, 2007, 28(3): 561

[6] Wang J T, Poe C C, Ambur D R, et al. Residual strength prediction of damaged composite fuselage panel with R-curve method [J]. Composites Science and Technology, 2006, 66(14): 2557

吸收能力,从而因防止紫外线辐射而起到保护作用。

#### 参考文献

[1] 张亚丽, 沈孝洪. 聚酰亚胺/硝酸铅辐射防护材料的制备和性能研究[J]. 工程塑料应用, 2010, 38(2): 7-11

[2] 吴小军, 刘西强, 占克军, 等. 聚酰亚胺共混和复合改性的研究进展 [J]. 工程塑料应用, 2009, 37(2): 19-21

[3] 张保坦, 李茹, 陈修宁, 等. 有机硅-聚酰亚胺类耐高温材料合成方法及应用述评[J]. 工程塑料应用, 2010, 38(2): 11-14

[4] 王铎. 聚酰亚胺/纳米碳化硅复合样品的制备及性能研究[J]. 绝缘材料, 2007, 40(2): 7-9

[5] 刘秋萍, 等. 聚酰亚胺/硅石-钛酸钡纳米复合材料的制备与表征[J]. 陕西师范大学学报(自然科学版), 2007, 35(2): 65-68

[6] Qiu W L, Luo Y J, Chen F T, et al. Morphology and size-control of inorganic particles in polyimide hybrids by using SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> mixed oxide[J]. Chinese Journal of Polymer Science, 2003, 44(19): 5821-5826

[7] Cheng Bei, Ding Beidao, Cheng Chuan, et al. Microstructure and crystal orientation relationship of ZrO<sub>2</sub> laminated ceramics [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2005, 22(1): 59-63

[8] 全仁夫, 杨迪生, 吴晓春, 等. 二氧化锆梯度复合羟基磷灰石生物材料的制备及其生物相容性[J]. 复合材料学报, 2006, 23(3): 114-122

(编辑 任涛)

[7] Atadero R A, Karbhari V M. Sources of uncertainty and design values for field-manufactured FRP [J]. Composite Structures, 2009, 89(1): 83

[8] 沈真, 杨胜春, 陈普会, 等. 复合材料抗冲击性能和结构压缩设计许用值[J]. 航空学报, 2007, 28(3): 561

[9] 沈真, 张子龙, 王进, 等. 复合材料损伤阻抗和损伤容限的性能表征[J]. 复合材料学报, 2004, 21(5): 140

[10] Paolo Feraboli. Composite materials strength determination within the current certification methodology for aircraft structures [J]. Journal of Aircraft, 2009, 46(4): 1365

[11] 中国航空研究院. 复合材料飞机结构耐久性/损伤容限设计指南[M]. 北京: 航空工业出版社, 1995

[12] Department of Defense. Polymer matrix composite guidelines for characterization of structural materials [S]. MIL-HDBK-17-3F Composite Materials Handbook, 2002, 1

[13] 中国航空研究院. 复合材料结构设计手册[M]. 北京: 航空工业出版社, 2001

[14] Jean Rouchon. Certification of composite aircraft structures: achievements and challenges [C]//The 1<sup>st</sup> International Symposium on Aircraft Airworthiness. Beijing, 2009

[15] 赵渠森, 杨国章, 等编著. 复合材料飞机结构件制造技术[M]. 北京: 国防工业出版社, 1989

(编辑 任涛)