

# 溶胶-凝胶法制备 $\text{SiO}_2$ - $\text{TiO}_2$ /聚酰亚胺杂化材料及其性能

李小刚 李宏运 益小苏

(北京航空材料研究院,北京 100095)

**文 摘** 采用溶胶-凝胶法制备了纳米  $\text{SiO}_2$ - $\text{TiO}_2$  溶胶,然后通过共混法制得  $\text{SiO}_2$ - $\text{TiO}_2$ /聚酰亚胺杂化材料,SEM、DMTA 和 TGA 等方法研究了无机组分的含量对聚酰亚胺性能的影响。结果表明: $\text{SiO}_2$ - $\text{TiO}_2$ /聚酰亚胺杂化材料的冲击强度和弯曲强度随无机粒子含量变化而变化,当无机粒子含量为 3% (质量分数) 时二者出现最大值,其冲击强度较纯树脂提高了 177%,弯曲强度提高了 54.6%。另外,随着  $\text{SiO}_2$ - $\text{TiO}_2$  无机材料的增加,杂化材料热稳定性亦有所提高。

**关键词** 溶胶-凝胶法,聚酰亚胺,杂化材料,力学性能,热性能

## Preparation and Properties of $\text{SiO}_2$ - $\text{TiO}_2$ /Polyimide Hybrid Materials Via Sol-Gel Process

Li Xiaogang Li Hongyun Yi Xiaosu

(Beijing Institute of Aeronautical Materials, Beijing 100095)

**Abstract** In this paper, the  $\text{SiO}_2$ - $\text{TiO}_2$ /polyimide hybrid materials were prepared by using silicon and aluminum sols obtained by sol-gel method. The mechanical properties, structure, and thermal properties of hybrid materials were studied by means of SEM, DMTA, and TGA. The results show that the impact strength and flexural strength of hybrid materials are all improved by adding inorganic particles, when the content of inorganic particles is 3%, the mechanical properties are the best. The impact strength and flexural strength are 177% and 54.6% higher than those of pure resin, respectively. The thermal stability of hybrid materials is better than that of pure resin.

**Key words** Sol-gel method, Polyimide, Hybrid materials, Mechanical property, Thermal property

### 0 引言

热固性聚酰亚胺(PI)以其优异的耐热氧化稳定性、高温下突出的力学性能以及很好的化学物理稳定性等,近年来在汽车、航天及船舶等尖端技术领域得到了广泛的应用。但聚酰亚胺树脂脆性大,损伤容限低、易开裂,因此如何在保持其热性能,提高韧性,对于聚酰亚胺树脂的应用有着非常重要的实际意义<sup>[1-4]</sup>。

近年来,利用纳米材料对聚合物改性已经成为聚合物改性的主要手段之一<sup>[5]</sup>,纳米粒子与聚合物复合不仅可使聚合物的强度、刚性、韧性得到明显提高,而且还可以提高聚合物的耐热性<sup>[6-10]</sup>。本文利用溶胶-凝胶法制备了纳米  $\text{SiO}_2$ - $\text{TiO}_2$ /聚酰亚胺杂化材料,并对其微观结构、力学性能及热性能等进行研究。

### 1 实验

#### 1.1 原材料

正硅酸乙酯(TEOS),分析纯,广东汕头市西陇化工厂;盐酸,分析纯,上海化学试剂五厂;钛酸四丁酯 [ $\text{Ti}(\text{OBu})_4$ ],分析纯,天津市可米欧化学试剂有限公司;丙酮,分析纯,广东西陇化工厂;N,N'-二甲基乙酰胺(DMAc),分析纯,天津市北方天医化学试剂厂;聚酰亚胺树脂,自制。

#### 1.2 $\text{SiO}_2$ - $\text{TiO}_2$ /聚酰亚胺杂化材料的制备

将 TEOS、 $\text{Ti}(\text{OBu})_4$  和 DMAc 以一定比例加入到三口烧瓶中,搅拌均匀,然后升温度至  $85^\circ\text{C}$ ,加入盐酸和蒸馏水的混合物,搅拌反应 6 h,室温陈化 24 h,制得纳米  $\text{SiO}_2$ - $\text{TiO}_2$  溶胶。

室温下,将预先制备的聚酰胺酸加入到三口瓶中,超声搅拌均匀后,向其中加入所需数量的纳米  $\text{SiO}_2$ - $\text{TiO}_2$  溶胶,超声搅拌 30 min,得到  $\text{SiO}_2$ - $\text{TiO}_2$ /聚酰胺酸前驱体。混合液继续反应 12 h,然后利用机械

泵脱除溶剂及反应副产物,最后按照适当固化工艺在热压机上将其压制成浇注体。

### 1.3 测试与表征

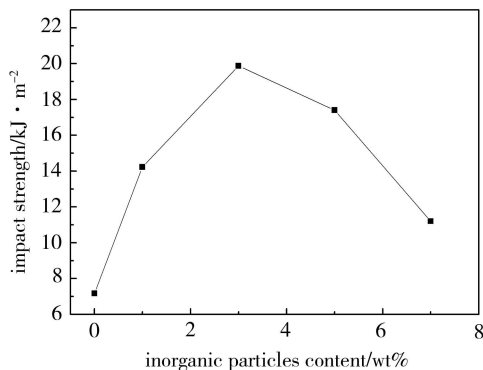
采用美国流变科学公司生产的 DMTA-V 型动态热机械分析仪,升温速率为 5℃/min;采用中川电器科技有限公司 Diamond TG/DTA 型热重/差热综合热分析仪,氮气气氛,升温速率为 20℃/min,温度范围为室温至 700℃;冲击性能按照 GB/T 2571—1995 标准,在 XJJ-50 型冲击试验机上进行测定;弯曲性能按照 GB/T 2570—1995 标准,在 WDW-50 型电子万能试验机上进行测定;采用 Quanta-200 型环境扫描电镜观察冲击断口形貌。

## 2 结果与分析

### 2.1 无机粒子对聚酰亚胺热性能的影响

无机粒子含量对 SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>/聚酰亚胺杂化材料 T<sub>g</sub> 的影响如表 1 所示,随无机相含量的增大,T<sub>g</sub> 呈先增大后减小的趋势,但变化不大。其原因可能是:当无机相含量较低时,无机粒子在聚合物基体中分散均匀,粒子与基体之间存在强的相互作用,这会阻碍分子链的移动,使得杂化材料的 T<sub>g</sub> 升高;当无机相含量进一步增大,粒子之间可能团聚成较大的颗粒,使得纳米粒子与基体之间相容性变差,从而引起 T<sub>g</sub> 的降低。

图 1 为 SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>/聚酰亚胺杂化材料的 TGA 曲线。由图可知,将 SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> 引入聚酰亚胺体系后,体系的热稳定性逐渐上升,这是因为无机粒子中的 Si-O 和 Ti-O 的键能远大于 C-C 的键能,故杂化材料



(a) 冲击强度

热稳定性提高。

表 1 含不同量无机粒子的杂化材料的 T<sub>g</sub>

Tab.1 T<sub>g</sub> of hybrid materials with different inorganic particles contents

content of inorganic particles / %	T <sub>g</sub> / °C	content of inorganic particles / %	T <sub>g</sub> / °C
0	287.2	5	284.6
1	289.4	7	278.4
3	291.8		

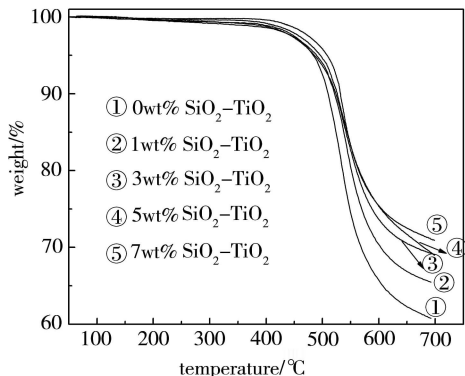
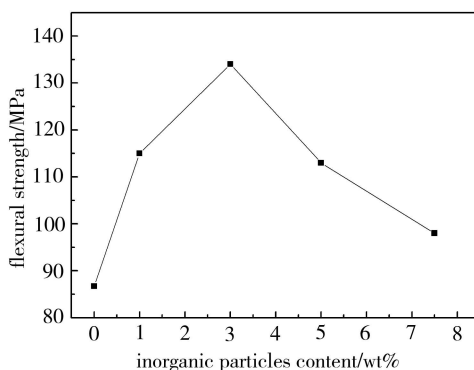


图 1 含不同量无机粒子的杂化材料的热失重曲线

Fig. 1 TG curves of hybrid materials with different content of inorganic particles

### 2.2 无机粒子对聚酰亚胺力学性能的影响

图 2 为 SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>/聚酰亚胺杂化材料的冲击强度及弯曲强度与无机粒子含量的关系曲线。



(b) 弯曲强度

图 2 无机粒子含量对杂化材料冲击强度和弯曲强度的影响

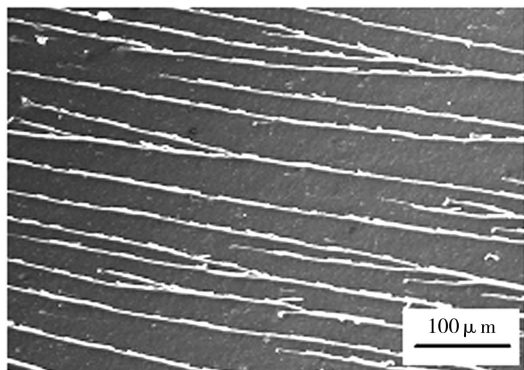
Fig. 2 Effect of inorganic particles content on impact strength and flexural strength of hybrid materials

从图 2 可看出,当无机粒子加入聚酰亚胺树脂中,树脂浇注体的冲击强度及弯曲强度都有了较大的提高,这表明树脂韧性得到了改善。当树脂浇注体中加入 1% 的无机粒子时,冲击强度从 7.17 升至 14.23 kJ/m<sup>2</sup>,提高了 98.5%;弯曲强度从 86.7 升至 115 MPa,提高了 32.6%。当无机粒子加入量为 3% 时,浇注体冲击强度和弯曲强度达到最大值,分别为 19.87 kJ/m<sup>2</sup> 和 134 MPa,分别较纯树脂提高了 177% 和 54.6%。而随着无机粒子含量的进一步提高,冲

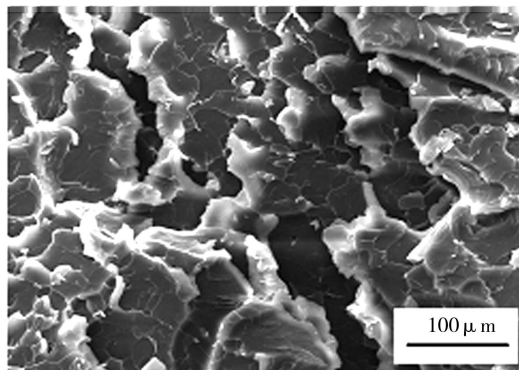
击强度和弯曲强度均出现了明显的下降。这是因为分散在聚酰亚胺基体中的无机粒子相当于体系化学反应与物理吸附的活性点,聚合物长链与纳米活性点以化学键或物理吸附的方式建立起牢固的连接。当材料受到载荷作用时,这些连接可以传递应力、阻碍分子链段间的滑移、提高杂化材料的力学性能。但随着纳米无机相含量增大,粒子之间会发生团聚,形成大的颗粒,这就相当于在树脂内部形成了缺陷,使得杂化材料的冲击强度和弯曲强度下降。

## 2.3 断口形貌分析

SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>/聚酰亚胺树脂浇注体的断口形貌见



(a) 0 wt% SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>



(b) 3 wt% SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>

图3 冲击断口形貌的扫描电镜图

Fig.3 SEM micrographs of impact fracture surface of the hybrid materials

从图3(a)中可以看出这是一个典型的脆性断裂,冲击断面非常光滑,且在同一方向上发生断裂,具有明显的海岸线结构,这说明裂纹在扩展的过程中所遇到的阻力很小,延伸容易,能量损耗小,冲击韧性低。

从图中3(b)可看出,无机相的加入使得浇注体断口形貌发生了明显的变化,浇注体的断口粗糙,条纹不清晰,且出现了凹凸不平的“鳞片状”形貌。这是因为无机粒子在树脂基体中能较好地诱发银纹,当受到冲击载荷时,裂缝通过银纹作用向各个方向展开,吸收了更多的能量,使得浇注体吸收的断裂能增大,韧性得到了提高。另外,纳米粒子之间也会产生塑性变形,使得应力分散。

## 3 结论

利用溶胶凝胶法制备了纳米 SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> 溶胶,并通过共混法在聚酰亚胺树脂中引入了无机粒子,从而制得 SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>/聚酰亚胺杂化材料。适当含量无机粒子的引入对杂化材料的弯曲强度和冲击强度都有明显的提升,当无机粒子含量为3wt%时二者出现最大值,其冲击强度较纯树脂提高了177%,弯曲强度提高了54.6%。另外,无机粒子的引入提高了杂化材料的热稳定性,对  $T_g$  的影响不大。

## 参考文献

[1] 吕通健,何天白,刘维莲,等.高韧性PMR聚酰亚胺复合材料树脂基体的研究[J].高分子材料科学与工程,

图3。

1996(1):139-143

[2] 谭必恩,益小苏.航空发动机用PMR聚酰亚胺树脂基复合材料[J].航空材料学报,2001,21(3):55-62

[3] 杨士勇,高生强.耐高温聚酰亚胺树脂及其复合材料的研究进展[J].宇航材料工艺,2000,30(1):1-6

[4] 李生柱.聚酰亚胺新进展[J].化工新型材料,1997(1):3-5

[5] 张立德,牟季美.纳米材料和纳米结构[M].北京:科学出版社,2001

[6] Al-Kandary S H, Ali A A M, Ahmad Z. Morphology and thermo-mechanical properties of compatibilized polyimide-silica nanocomposites [J]. J. Appl. Polym. Sci., 2005, 98: 2521-2531

[7] 钟顺和,李传峰.聚酰亚胺-二氧化硅杂化膜的制备与表征[J].催化学报,2001,22(5):449-452

[8] Liu L, Lu Q, Yin J, et al. Preparation of photosensitive polyimide/titania hybrid by sol-gel method [J]. Mater. Chem. Phys., 2002, 74: 210-215

[9] Liu W D, Zhu B K, Zhang J, et al. Preparation and dielectric properties of polyimide/silica nanocomposite films prepared from sol-gel and blending process [J]. Polym. Adv. Technol., 2007, 18: 522-528

[10] Wu J T, Yang S Y, Gao S Q, et al. Preparation, morphology and properties of nano-sized Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/polyimide hybrid films [J]. Eur. Polym. J., 2005, 41: 73-81

(编辑 李洪泉)