

PI/TiO₂ 纳米复合材料的耐溶剂和耐热性能研究*

杜宏伟** 孔 瑛

(石油大学化学化工学院 东营 257061)

摘 要 以可溶性聚酰亚胺 PI(HQDPA-DMMDA)和钛酸丁酯为原料,在共溶剂 NMP 中,通过溶胶-凝胶法制备出不同 TiO₂ 含量的 PI/TiO₂ 复合膜.采用 TEM、TG-DTG、DSC 和溶剂抽提实验等手段表征了 PI/TiO₂ 复合膜的微结构和复合材料的耐溶剂性和耐热性等性能.结果表明, TiO₂ 含量为 22.3wt% 时,复合膜中 TiO₂ 颗粒的平均尺寸为 10 nm 左右.与纯 PI 膜相比,随着 TiO₂ 含量的增加,PI/TiO₂ 复合膜的耐溶剂性能显著增强,热稳定性明显提高.复合材料的力学性能有所下降.复合膜耐溶剂性和耐热性能的提高表明 PI 分子链与 TiO₂ 无机网络间存在化学键联.

关键词 聚酰亚胺/TiO₂, 溶胶-凝胶, 纳米复合材料, 耐溶剂性能, 耐热性能

有机-无机纳米复合材料因其无机相在纳米尺寸范围内(< 100 nm),大大增强了相界面的相互作用,因此它是集无机物(刚性、尺寸稳定性和热稳定性),有机物(韧性、加工性及介电性能)和纳米粒子的诸多特性于一体的一类新型材料,与传统的复合材料相比具有明显的优点^[1].聚酰亚胺(PI)是一类综合性能非常优良的高分子材料,广泛用于航天、电子和化工等领域. TiO₂ 是一种具有独特的光学、催化、压敏和气敏等特性的半导体材料.采用不同的方法将二者在纳米尺度上进行复合以制备性能更优异的功能材料正在成为人们的研究热点^[2~4],其中,耐溶剂性能和热性能对功能材料有着重要意义.本文通过溶胶-凝胶法制备了 TiO₂ 含量高达 27.2wt% 的 PI/TiO₂ 系列复合膜材料,并对其耐溶剂性能和热性能及力学性能进行了研究.

1 实验部分

1.1 主要实验原料

3,3',4,4'-三苯二醚四酸二酐(HQDPA), 3,3'-二甲基-4,4'-二氨基二苯甲烷(DMMDA),长春应化所提供,精制后使用; N-甲基吡咯烷酮(NMP),化学纯,经减压蒸馏后使用;钛酸丁酯,化学纯;冰乙酸、三乙胺以及 N,N-二甲基乙酰胺(DMF)、四氢呋喃(THF)等均为分析纯.

1.2 可溶性 PI 的制备

在 300 mL NMP 中加入 22.60 g DMMDA 和 40.20 g HQDPA.低温下搅拌反应 24 h 得到聚酰亚胺酸溶液.用乙醇和三乙胺化学亚胺化 48 h.用乙醇沉淀所得聚合物,再经乙醇和去离子水充分洗涤后,于 150℃减压干燥 24 h,即可得到浅黄色可溶性聚酰亚胺 PI(HQDPA-DMMDA).

1.3 TiO₂ 溶胶的制备^[5]

将计量钛酸丁酯和冰乙酸与所需 NMP 总体积的一半充分混合,配成 A 液.一定量的去离子水与另一半 NMP 混合,配成 B 液.将 B 液在搅拌状态下加入到 A 液中,用浓盐酸调节混合溶液的 pH=4.0,即得稳定、透明、浅黄色 TiO₂ 溶胶.

1.4 PI/TiO₂ 复合膜的制备

将计量的 TiO₂ 溶胶在搅拌状态下滴加到 10%的聚酰亚胺 NMP 溶液中.室温下连续搅拌 24 h 后,过滤、脱气,采用刮涂法制膜,于 150℃减压干燥 24 h.水煮脱膜、干燥,即得浅黄色、透明 PI/TiO₂ 复合膜.

1.5 结构及性能测试

用日本产 JEOL JAX-840 型透射电镜观察复合膜材料的微观结构.样品经树脂包埋后用金刚石刀超薄切片,置于 200 目铜网上进行观察.

25℃时,将 0.1~0.15 g(精确至小数点后第 4 位)在 150℃下真空干燥、恒重后的复合膜分别浸

* 2002-08-08 收稿,2002-09-29 修稿;科技部国家重点基础研究发展规划项目(项目号 G2000026407)、山东省自然科学基金(基金号 097B02122)、中国石油天然气集团公司石油科技中青年创新基金资助项目; ** 通讯联系人

泡在 50 mL NMP、DMF、THF、三氯甲烷、丙酮等溶剂中. 72 h 后, 用 200 目不锈钢网过滤抽提剩余物. 将抽提剩余物在同样条件下干燥, 恒重. 计算剩余物的质量百分数, 由此测定复合膜的耐溶剂性能.

用热重和微商热重(TG-DTG)法测定复合膜材料的热分解性能. 仪器为日本 NETZSCH-TG209 型热分析仪. 参比物为 Al₂O₃, 升温范围为 20 ~ 800℃, 升温速率为 10.0 K/min, N₂ 气氛.

用差示扫描量热(DSC)法测定复合膜的玻璃化转变温度 T_g . 仪器为日本 NETZSCH-DSC204 型示差扫描量热仪. 采用二次升温, 升温范围为 20 ~ 300℃, 升温速率为 10.0 K/min, N₂ 气氛.

用英国产 M500-25KN 型材料实验机测定复合膜材料的力学性能. 样品为薄膜, 膜厚 10 ~ 30 μm .

2 结果与讨论

2.1 TEM 的观察

图 1 为复合膜 FH-5(含 TiO₂ 22.3%)横断面的 TEM 照片(13 × 10⁴ 倍). 照片中无色或颜色较浅的部分为 PI 有机相, 颜色较深的为 TiO₂ 无机相, 其平均颗粒尺寸约为 10 nm. 从照片可以看出, 有机相与无机相界限很模糊, 且分布较均匀. 表明两相在空间上紧密地结合在一起, 形成双相均一体系. 在宏观上表现为无机物含量较高时材料光学透明和无明显的相分离.

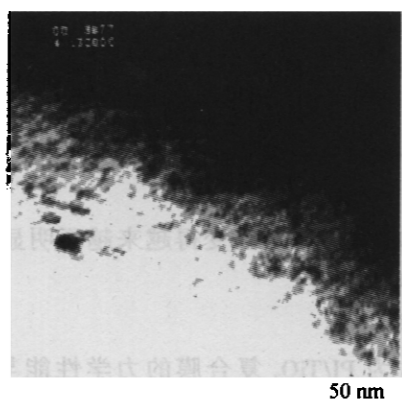


Fig. 1 TEM of the cross-section of PI/TiO₂ composite (22.3wt% TiO₂; magnification: × 130,000)

2.2 耐溶剂性能

为了便于采用溶胶-凝胶法制备复合材料, 实验中所用 PI 是可溶性的. 室温下, 它不仅能迅速溶解在 NMP 中, 在其它强极性非质子溶剂中, 如

DMF、THF 以及三氯甲烷, 也有相当好的溶解性能. 但该 PI 又不溶于丙酮、乙醇、甲苯和石油醚等一般极性或非极性溶剂中. 表 1 列出了 25℃ 时, 不同 TiO₂ 含量的复合膜在溶剂 NMP 中的溶解 72 h 后的抽提结果. 由表 1 可见, 当 TiO₂ 含量仅为 3.8% 时, 未溶解部分占复合膜质量的 61.7%. 随着 TiO₂ 含量的增加, 未溶解部分的质量百分数增大. 当 TiO₂ 含量为 27.2%, 未溶解部分高达 91.1%. 通过良溶剂将体系中未与无机网络相连的聚合物抽提去, 可以确定两相间相互作用力的强弱. 如果两相间存在共价键, 那么抽提后剩余部分的质量就会很多, 反之, 则抽提后剩余部分将会大致等于或略高于无机组分的含量^[6]. 因此, 在溶剂 NMP 中的溶解及抽提结果表明, 复合膜中 PI 分子链与 TiO₂ 无机网络间形成了化学键. 溶解过程中, 溶剂分子在与 PI 分子作用时, 除了要克服 PI 分子链间的作用力外, 还需要克服 PI 分子链与 TiO₂ 间的作用力, 从而导致复合膜的耐溶剂性能大大增强. TiO₂ 含量增加, 与 TiO₂ 无机网络间形成化学键的 PI 分子链就越多, 因而复合膜的耐溶剂性能也随之增强.

我们选取 FH-4 作为实验对象, 进一步考察了复合膜在其它常见溶剂中的溶解情况, 实验结果列于表 2. 由表 2 可见, 和 PI 一样, FH-4 也不溶于丙酮、乙醇、乙酸、甲苯和石油醚, 但在 PI 的良溶剂 DMF、THF 和三氯甲烷中仅有小部分发生溶解, 未溶解部分的质量百分数分别为 77.9、84.0 和 72.6.

2.3 TG-DTG 和 DSC 分析

图 2 和图 3 分别为不同 TiO₂ 含量 PI/TiO₂ 复合膜的 TG 和 DSC 曲线. 表 3 列出了相关实验数据. 由表 3 中的 TG-DTG 数据可见, 复合膜的 5%、10% 的分解温度 $T_{5\%}$ 、 $T_{10\%}$ 以及分解速率最快时的温度 T_g 均比纯 PI 明显提高. 例如, 含 TiO₂ 13.6wt% 的复合膜 FH-3 的上述三个分解温度分别比纯 PI 提高了 12、38 和 82℃; 随 TiO₂ 含量的增加, 分解温度也随之增加. 这是由于 TiO₂ 无机网络与 PI 分子间存在较强的作用, 热分解除了需要克服 PI 分子链的化学键断裂所需要的能量外, 还需克服 PI 分子链与 TiO₂ 无机网络间的作用力所需要的能量, 因此复合膜的耐热性能提高.

从图 3 及表 3 中 DSC 的相关数据可见, 复合膜均仅有一个玻璃化转变温度 T_g , 且玻璃化转变

Table 1 The solubility of PI/TiO₂ composites with the different contents of TiO₂ in NMP (25℃, 72 h)

Sample	PI	FH-1	FH-2	FH-3	FH-4	FH-5	FH-6
Content of TiO ₂ (wt%)	0	3.8	8.4	13.6	17.7	22.3	27.2
Initial weight (g)	0.1253	0.1131	0.1233	0.1361	0.1275	0.1317	0.1402
Weight after 72 h (g)	0.0003	0.0698	0.0846	0.1014	0.1008	0.1109	0.1277
Residue (wt%)	0	61.7	68.5	74.5	79.1	84.2	91.1

Table 2 The solubility of the composite FH-4 in different solvents (25℃, 72 h)

Solvent	DMF	THF	CHCl ₃	Acetone	Ethanol	Acetic acid	Toluene	Petroleum ether
Initial weight (g)	0.1275	0.1340	0.1206	0.1129	0.1163	0.1032	0.1302	0.1316
Weight after 72 h (g)	0.1008	0.1126	0.0876	0.1130	0.1161	0.1303	0.1305	0.1314
Residue (wt%)	77.9	84.0	72.6	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0

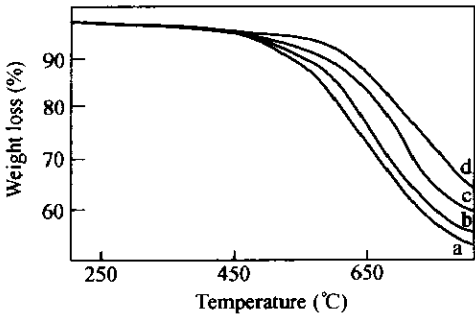


Fig. 2 TG curves of PI/TiO₂ composites with different TiO₂ contents(wt%)
a) 0; b) 3.8; c) 8.4; d) 13.6

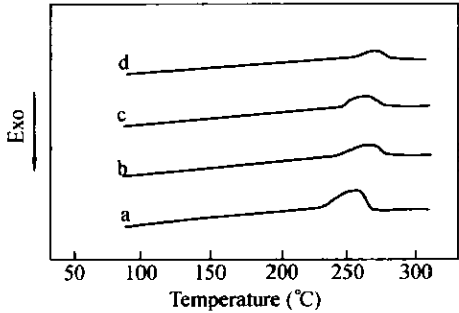


Fig. 3 DSC curves of PI/Ti with composites different TiO₂ contents(wt%)
a) 0; b) 3.8; c) 8.4; d) 13.6

Table 3 The thermal resistance properties of PI/TiO₂ (under N₂)

Samples	TiO ₂ (wt%)	T _{d5%} (℃)	T _{d10%} (℃)	T _{dt} (℃)	T _{onset} (℃)	T _{offset} (℃)	T _g (℃)	ΔT _g (℃)
PI	0	504	528	520	244.5	253.2	251.4	8.7
FH-1	3.8	511	558	593	251.6	261.7	258.9	10.1
FH-2	8.4	514	561	598	253.2	265.0	261.6	11.8
FH-3	13.6	516	566	602	255.8	266.1	262.1	10.3

T_{onset}, T_{offset}:The temperature of outset and offset of T_g; ΔT_g:The temperature range of T_g

范围 ΔT_g 在 PI 与 TiO₂ 复合后变宽.表明无机组分和有机组分已充分地结合为一个均相体系,这和 TEM 观察到的结果一致;复合膜的 T_g 随着无机组分含量的增加而逐渐增大,玻璃化转变区变得越来越不明显,有随 TiO₂ 含量进一步增加而消失的趋势.例如,复合膜 FH-1 和 FH-3 的 T_g 分别比 PI 提高了 7.5℃和 10.7℃.这表明 TiO₂ 无机网络与 PI 分子链间的作用使 PI 分子链的刚性增强,使其热运动受到制约,且随着 TiO₂ 含量的增加,PI 分子链热运动受到限制的程度也随之增加.因此,复合膜的 T_g 随着 TiO₂ 含量的增加而逐

渐增大,玻璃化转变区变得越来越不明显,显示出无机材料的特性.

2.4 力学性能

表 4 为 PI/TiO₂ 复合膜的力学性能与 TiO₂ 含量间的关系.从表 4 可见,复合膜的断裂强度 ϵ 和断裂伸长率 δ 与纯 PI 膜的相比均有不同程度的下降.由于实验样品较薄,测定结果重复性较差,故得到的只是一些离散的点.但从已有的数据来看,复合膜的断裂强度都 ≥ 42 MPa,断裂伸长率都 $\geq 5.7\%$,均为韧性断裂.复合膜力学性能下降的主要原因可能是,在复合过程中酸性的 TiO₂ 溶胶

在一定程度上引起 PI 分子量减小的缘故.所以,通过改变合成方法或控制合成条件有可能改善 PI/TiO₂ 复合膜的力学性能.

2.5 PI/TiO₂ 的结构推测

由于 PI/TiO₂ 复合膜的耐溶剂和耐热性能的提高和 PI 与 TiO₂ 溶胶复合前后体系的结构变化有关,对此我们作了如下的推测.

Table 4 Mechanic properties of PI/TiO₂ composites with different TiO₂ contents

Sample	PI	FH-1	FH-2	FH-3	FH-4	FH-5	FH-6
TiO ₂ (wt%)	0	3.8	8.4	13.6	17.7	22.3	27.2
ε (MPa)	107	-	48	98	56	42	73
δ (%)	24	-	10	13	5.7	8.8	13

ε: Tensile strength; δ: Elongation at break

当 TiO₂ 溶胶与 PI 在共溶剂 NMP 中共混时, TiO₂ 溶胶可以充分地分散在舒展开了的 PI 分子链中,二者可形成均相体系.低温下(50℃)绝大部分溶剂挥发,体系中 TiO₂ 溶胶逐渐转化为具有三维网络结构的 TiO₂ 凝胶.同时,PI 分子链则在逐渐形成的 TiO₂ 凝胶三维网络中卷曲并相互缠绕,这样 PI 分子链就以三维网络为骨架形成一个在空间上连续的有机网络.进行热处理时(150℃,真

空干燥), TiO₂ 凝胶因溶剂层的消失而转化为 TiO₂ 无机三维网络.一方面,由于分散均匀且有 PI 有机网络的隔离作用,网络中 TiO₂ 颗粒的大小能有效地保持在其溶胶时的尺寸(<100 nm)范围内.另一方面, TiO₂ 颗粒表面不但具有庞大的比表面,有很高的活性,而且在凝胶过程中尚未缩合完全的羟基(—OH)也停留在 TiO₂ 颗粒表面.这都为 TiO₂ 无机三维网络与 PI 的化学键合(氢键或其它配位键)提供了可能.当 TiO₂ 溶胶浓度较低时(即复合膜中 TiO₂ 含量较低),热处理后形成的 TiO₂ 无机组分所占体积分数较少,在 PI 基质中只能形成局部、分散的三维网络结构.当 TiO₂ 溶胶浓度较高时(即复合膜中 TiO₂ 含量较高),情况正好相反,大量纳米级的 TiO₂ 在 PI 有机网络中足以形成连续的、完整的无机 TiO₂ 三维网络,两个网络以 TiO₂ 纳米颗粒为交联点相互贯穿,即成为有机-无机互穿网络.该互穿网络的形成,可有效地阻止溶剂分子对 PI 分子作用;同时,在受热时也可严重地限制 PI 分子链段的运动.因此,复合膜的耐溶剂性能和耐热性能得到明显提高.

REFERENCES

1 Cao Feng(曹峰),Zhu Zhikang(朱子康),Yin Jie(印杰).J Func Polym(功能高分子学报),2000,13(3):325 ~ 328
2 Li Chuanfeng(李传峰),Zhong Shunhe(钟顺和).Acta Polymerica Sinica(高分子学报),2002,(3):326 ~ 330
3 Yoshida M,Lal M,Kumar N,Prasad P N.J Mater Sci,1997,32:4047 ~ 4051
4 Hu Q,Marand E,Dhingra S,Fritsch D,Wen J,Wilkes G.J Membr Sci,1997,135:65 ~ 79
5 Du Hongwei(杜宏伟),Kongying(孔瑛).Chin J Appl Chem(应用化学),2002,19(9):882 ~ 885
6 Huang Zhuhua(黄智华),Qiu Kunyuan(丘坤元).Acta Polymerica Sinica(高分子学报),1997,(4):434 ~ 438

STUDY ON SOLVENT RESISTANCE AND THERMAL RESISTANCE OF POLYIMIDE/TITANIA NANOCOMPOSITES

DU Hongwei, KONG Ying

(College of Chemistry and Chemical Engineering , University of Petroleum , Dongying 257061)

Abstract A series of polyimide/titania (PI/TiO₂) nanocomposite membranes with different contents of TiO₂ were fabricated by sol-gel process based on an organic soluble PI and the tetrabutyl titanate in the common solvent NMP. TEM was employed to observe the microstructure of the composite membrane. The solvent resistance was measured through extraction experiment in polar solvents such as NMP, DMF and THF *et al* , at 25℃ for 72 h. The thermal properties were investigated by DT-DTG and DSC. The result showed that the average size of TiO₂ particles was about 10 nm in the composite membrane, which contained TiO₂ 22.3% by weight. The solvent resistance and the thermal properties of the composites were greatly enhanced as compared with the pure PI. The residues of the extraction of the composites in NMP increased with the contents of TiO₂ , and so did the thermal decomposition temperatures and the glass transition temperatures. All of these changes showed that the molecular chains of PI were chemically attached to the three-dimension framework of TiO₂ nano-particles in the composites. An assumption was promoted to explain the relationship between the properties and the structures of PI/TiO₂ nano-composites .

Key words Polyimide/TiO₂ , Sol-gel , Nanocomposite , Solvent resistance , Thermal properties