

聚酰亚胺/绢云母复合材料的制备及表征*

张 起¹ 李笃信^{1**} 赖登旺¹ 游一兰¹ 欧宝立² 雷 霆¹

(¹ 中南大学粉末冶金国家重点实验室 长沙 410083) (² 湖南科技大学化学化工学院 湘潭 411201)

摘 要 首先采用加热和酸浸、硝酸锂处理、十六烷基三甲基溴化铵(HDTMAB)阳离子交换等多步反应制备了有机绢云母,随后通过原位聚合插层法合成了不同种类的聚酰亚胺(PI)/绢云母复合材料.研究了反应温度及有机阳离子HDTMAB加入量对绢云母改性效果的影响,采用X-射线衍射(XRD)、傅里叶变换红外光谱(FTIR)和扫描电子显微镜(SEM)对改性前后的绢云母进行了系统的分析.结果表明,改性反应温度为180℃,有机阳离子加入量为15倍的阳离子交换容量(CEC)时插层效果最理想,在此条件下,绢云母 d_{002} 晶面间距从0.99 nm扩大到2.77 nm.通过XRD和高分辨透射电子显微镜(HRTEM)对复合材料的微观结构进行了研究,采用热重分析(TGA)和力学性能测试研究了复合材料的热性能,拉伸强度、杨氏模量和断裂伸长率.结果表明,用原样绢云母制备的PI/原样绢云母复合材料是一种简单物理混合物,而PI/有机绢云母复合材料是一种剥离型纳米复合材料,同时,有机绢云母含量为1%~7%的纳米复合材料在 $2\theta=0.5^\circ\sim10^\circ$ 的衍射角范围内,均没有出现明显的衍射峰,表明有机绢云母的 d_{002} 晶面间距被扩大到4.42 nm以上.绢云母与PI质量比为5:100时,PI/有机绢云母纳米复合材料的拉伸强度、杨氏模量、断裂伸长率是PI/原样绢云母复合材料相应值的1.79、1.40和1.83倍.纳米复合材料的 T_5 (质量损失5%时的温度)随着有机绢云母含量的增加而显著提高,当有机绢云母含量为7%时,纳米复合材料的 T_5 相比纯PI可提高36℃.

关键词 绢云母, 改性, 十六烷基三甲基溴化铵, 聚酰亚胺, 复合材料

聚合物/层状硅酸盐复合材料以其优异的热稳定性、阻燃性和力学等性能,成为近年来复合材料领域的一个研究热点^[1-6].可通过熔融插层反应^[7],溶液混合插层反应^[8],原位聚合插层法^[9,10]制备聚合物/层状硅酸盐复合材料.

聚酰亚胺(PI)是一类综合性能非常优异的聚合物,由于优良的耐热性、化学稳定性和电性能而被广泛应用于航空航天、汽车、电子等领域^[11,12].将层状硅酸盐均匀分散在PI基体中形成纳米复合材料,可进一步提高PI的力学性能、电性能、耐热等性能,从而拓宽PI的应用领域.层状硅酸盐类在我国资源丰富且价格低廉,包括蒙脱石、蛭石、云母、高岭土等,其中云母具有优异的耐热、耐酸碱、绝缘、强度高、化学性质稳定等特性,作为一种增强填料在聚丙烯^[13]、环氧树脂^[14]、聚酰胺^[15]等聚合物中得到广泛应用,但用云母作为填料制备PI基纳米复合材料的研究却很少^[16-18].因此采用天然微细、纳米结构片层、性

能优异的云母矿物制备PI/云母纳米复合材料将具有的重要理论和现实意义.

制备聚合物/层状结构硅酸盐纳米复合材料的关键是通过插层-聚合方法获得层间距扩大的硅酸盐产物.其基本原理是利用层状结构硅酸盐矿物的阳离子可交换性,将有机插层剂分子插入其层间,扩大层状硅酸盐的晶面间距,同时使层状硅酸盐矿物内外表面由亲水性变为疏水性,从而增强硅酸盐结构层与聚合物分子链间的亲和性,进而有利于聚合单体或分子链插入硅酸盐结构层间.蒙脱土、蛭石等插层改性已取得了比较大的突破,但云母矿物结构呈现特异性,层间剩余负电荷为1、无层间离子可交换性,晶面间距很难扩大,因此要制备聚合物/云母纳米复合材料,关键在于降低云母的层间剩余电荷和扩大云母的晶面间距.Poncelet^[19,20]研究发现采用酸浸和加热的综合手段可明显降低蛭石、白云母的层间剩余电荷.但是白云母改性之后的晶面间距没有发生明显的扩

* 2013-07-25 收稿,2013-09-22 修稿;中南大学中央高校基本科研业务费专项资金(项目号2012zzts075)、粉末冶金国家重点实验室专项基金(基金号20120613Z)和湖南省自然科学基金(基金号13JJA004)资助项目.

** 通讯联系人, E-mail: liduxin6404@csu.edu.cn

大,不利于有机插层剂分子进入硅酸盐层间进一步进行阳离子交换反应. Yu^[21,22]用硝酸锂处理原样云母,云母的晶面间距增加到 1.22 nm 以上,有利于通过阳离子交换将有机插层剂插入云母层间.

因此为了降低绢云母(白云母的亚种或钠云母呈致密微晶集合体的亚种)的层间电荷,增大绢云母晶面间距,制备疏水有机绢云母,提高聚合物的插层效率,本文首先采用酸浸、加热和硝酸锂的综合处理手段,对绢云母进行改性,随后选择简单易得的长链季铵盐-十六烷基三甲基溴化铵(HDTMAB)作为插层剂对绢云母继续进行改性,成功制备了高层间距的有机绢云母,最后通过原位聚合插层法制备了 PI/有机绢云母纳米复合材料.研究了绢云母的制备条件对有机改性的影响以及绢云母含量对复合材料力学性能及热性能的影响,获得了一些有益的结果.

1 实验部分

1.1 实验原料

3,3',4,4'-二苯酮四酸二酐(BTDA), Alfa Aesar 公司,纯度 $\geq 98.5\%$;2,2-双[4-(4-氨基苯氧基)苯基]丙烷(BAPP),常州市阳光医药原料有限公司,纯度 $\geq 99\%$;4,4'-二氨基二苯甲烷(MDA),国药集团化学试剂有限公司,纯度 $\geq 98.5\%$;N-甲基吡咯烷酮(NMP),国药集团化学试剂有限公司,纯度 $\geq 99.8\%$;绢云母,河北石家庄辰兴实业有限公司,工业品.十六烷基三甲基溴化铵(HDTMAB),国药集团化学试剂有限公司,纯度 $\geq 99.0\%$.

1.2 有机绢云母的制备

热活化:将干燥后的原样绢云母样品在电阻炉 600 °C 煅烧 1 h,样品编号 M1.

酸化:取 10 g M1 样品,在 5 mol/L 硝酸溶液中 90 °C 搅拌反应 5 h,离心分离,用蒸馏水清洗至不含 NO_3^- ,80 °C 下干燥,样品编号 M2.

钠化:取 10 g M2 样品,在饱和 NaCl 溶液中 95 °C 下搅拌反应 4 h,静置过夜,离心洗涤至无 Cl^- ,80 °C 下干燥,样品编号 M3.

硝酸锂处理:取 10 g M3 样品,与 170 g 硝酸锂混合均匀后,300 °C 反应 10 h.离心洗涤,80 °C 下干燥,样品编号 M4,并命名为 Li-绢云母.

十六烷基三甲基溴化铵处理:取适量 M4 样品,加入到一定量去离子水中,于磁力搅拌器中搅

拌 3 h,使其充分润湿分散,然后加入已经溶解了十六烷基三甲基溴化铵的水溶液,继续搅拌反应 10 h,离心分离、用无水乙醇反复洗涤 5 遍以上,用 AgNO_3 检验直至洗去 Br^- ,80 °C 烘干.

实验中加入的 HDTMAB 摩尔数分别为有机绢云母阳离子交换容量(CEC)的 7、10 和 15 倍,控制其它反应条件不变,研究不同有机阳离子加入量对 Li-绢云母改性的影响.

实验中 HDTMAB 改性 Li-绢云母时,改变反应温度,分别为 80、120、150 和 180 °C,控制其它反应条件不变,研究不同反应温度对 Li-绢云母改性的影响,改性后的绢云母分别表示为 H-绢云母-80、H-绢云母-120、H-绢云母-150 和 H-绢云母-180,数字代表相应反应温度下的产物.

1.3 聚酰亚胺/绢云母复合材料的原位聚合插层制备

250 mL 干燥三口瓶中加入 NMP 溶剂 15 mL,然后加入适量的 H-绢云母-180 样品(在制备纳米复合材料时选用的为此温度制备的有机绢云母),搅拌直至有机绢云母分散均匀为止.加入二胺单体 MDA (0.5 g, 2.5 mmol) 和 BAPP (2.07 g, 5 mmol),氮气气氛保护下,磁力搅拌完全溶解后,分批加入干燥过的 7.5 mmol 二酐 BTDA 单体,室温下磁力搅拌反应 12 h,得到淡黄色的黏稠状溶液.将此溶液液体流延法制膜,放入马弗炉中梯度升温进行热亚胺化反应,具体工艺:80 °C/2h + 100 °C/1h + 150 °C/1h + 250 °C/1h + 350 °C/1h.

实验中分别得到有机绢云母含量相对聚酰亚胺质量为 0%、1%、3%、5%、7% 的纳米复合材料,为了简化,分别命名为 PI、PIH-1、PIH-3、PIH-5 和 PIH-7,数字代表有机绢云母的质量分数.实验中为了作对比,用同样的方法制备了未经任何改性处理的原样绢云母质量分数为 5% 的复合材料,命名为 PIO-5.

1.4 测试与表征

X-射线衍射(XRD)测试在日本 D/max2550 全自动转靶 X 射线衍射仪上进行,CuK α 辐射(X 射线波长 $\lambda = 0.1542 \text{ nm}$),管电压 40 kV,管电流 250 mA,步长 0.02° ,扫描速度 $1.2(^\circ)/\text{min}$;红外光谱(FTIR)测试在美国 Thermo Nicolet 公司生产的 Nicolet 6700 型傅里叶红外光谱仪进行,KBr 压片;用美国 FEI 公司 Nova Nano SEM 230 型扫描电子显微镜(SEM)观察绢云母改性前后的微

观形貌;不同种类的 PI/绢云母复合材料用超薄显微切片机制成 70 ~ 100 nm 的薄片,放在带有碳支持膜的孔径为 65 μm 的铜网上,采用日本 JEOL 公司 JEM 2100F 型透射电子显微镜(TEM)观察其微观形貌;不同种类的 PI/绢云母复合材料薄膜的拉伸强度在美国 Instron 公司生产的 Instron 3369 力学试验机进行测定,按照 GB 13022-91 标准;热重分析(TGA)测试在德国 NETZSCH 公司生产的 STA 449C 综合热分析仪上进行,试验温度范围为 50 ~ 800 ℃,升温速率为 10 K/min,流动介质为氩气。

2 结果与讨论

2.1 不同有机阳离子加入量对插层改性的影响

图 1 为不同 HDTMAB 加入量所得绢云母的 XRD 图谱,由 Bragg 方程 $2d\sin\theta = n\lambda$ (式中 d 为硅酸盐片层之间的平均距离, 2θ 为衍射角, λ 为入射 X 射线波长) 计算所得 d_{002} 值列于表 1。

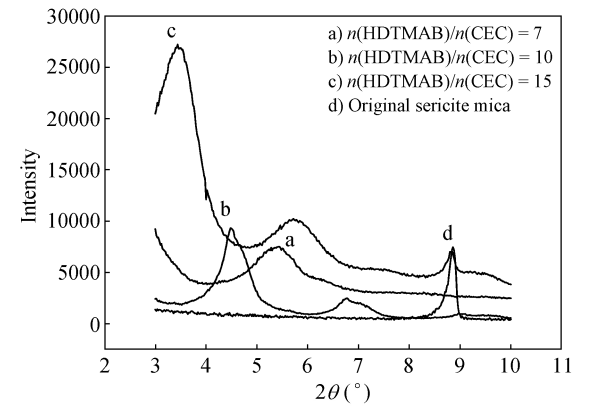


Fig. 1 XRD patterns of the sericite mica obtained with different amounts of HDTMAB added

Table 1 The d_{002} spacing values of sericite mica obtained with different amounts of HDTMAB added

$n(\text{HDTMAB})/n(\text{CEC})^a$	7	10	15
$2\theta(^{\circ})$	5.42	4.48	3.44
$d_{002}(\text{nm})$	1.63	1.97	2.57

^a $n(\text{HDTMAB})/n(\text{CEC})$: molar ratio

绢云母对有机物的吸附有离子交换吸附和疏水键吸附两种。当加入的有机阳离子量小于或等于绢云母的 CEC 时,所有的阳离子基本上都通过离子交换吸附在绢云母的层间,即使在高离子浓度的盐溶液中,也很难置换出有机阳离子^[23],所以本文采用大于 CEC 量的有机阳离子来进行插层改性。

在 Chem3D 应用程序中绘出 HDTMA⁺ 的理想结构,不同原子键长、键角的数据经过能量稳定优化,计算可得 HDTMA⁺ 的三甲基烷基季铵离子的厚度约为 0.37 nm,烷基链的厚度约为 0.22 nm,总的链长约为 2.36 nm^[24]。

由图 1 可知,当 HDTMAB 用量为 7 倍 CEC 时,出现 1.63 nm 的新衍射峰,减去绢云母硅酸盐层厚度(0.93 nm),可得插层绢云母晶面间有机相层的厚度为 0.70 nm,0.70 nm 的有机相厚度介于 HDTMA⁺ 中的 2 倍三甲基烷基季铵离子的厚度(0.74 nm)和 2 倍烷基链的厚度(0.44 nm)之间,根据朱建喜^[25]对 HDTMA⁺ 在蒙脱石层间的排布分析结果,HDTMA⁺ 应以紧密接触双层平卧为主,其中一层的阳离子端部分楔入另一层有机离子间的空隙中。

当 HDTMAB 用量为 10 倍 CEC 时,出现 1.97 nm 的新衍射峰,可得插层有机绢云母晶面间有机相层的厚度为 1.04 nm,HDTMA⁺ 应为单层倾斜排布模式,夹角 α 约为 26.1°,1.30 nm 处的衍射峰说明有部分 HDTMA⁺ 未进入绢云母层间,而是吸附于绢云母外表面。

当 HDTMAB 用量为 15 倍 CEC 时,出现 2.57 nm、1.45 nm 的新衍射峰,可得 HDTMA⁺ 应属于紧密接触双层平卧、单层倾斜两种排布模式,且单层倾斜 α 夹角约为 44.0°,1.45 nm 的衍射峰的相对强度较弱,说明具有双层平卧排布模式的插层结构层含量较少。由 XRD 图谱可知 HDTMAB 加入量为绢云母 CEC 的 15 倍时,插层改性效果最佳。但原样绢云母的 0.99 nm 处的衍射峰没有全部消失,这是因为反应温度较低,分子的运动能力不强,有机阳离子与绢云母片层间电荷的碰撞机会较少,造成 HDTMA⁺ 未能完全插层。

2.2 不同反应温度对插层改性的影响

图 2 为原样绢云母、Li-绢云母及不同温度制得的绢云母的 XRD 图谱,由 Bragg 方程计算所得 d_{001} 值列于表 2。

Table 2 The d_{001} values of original sericite mica, Li-sericite mica and the sericite mica obtained at different temperatures

Sample	$d_{002}(\text{nm})$	$d_{004}(\text{nm})$
Li-sericite mica	1.22	
H-sericite mica-80	2.57	
H-sericite mica-120	2.65	1.33
H-sericite mica-150	2.76	1.38
H-sericite mica-180	2.77	1.40
Original sericite mica	0.99	

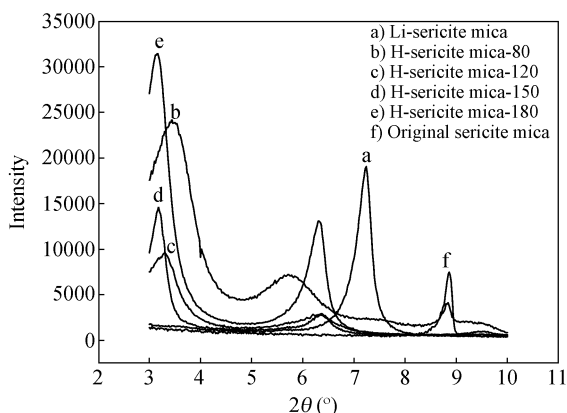


Fig. 2 XRD patterns of original sericite mica, Li-sericite mica and the sericite mica obtained with different temperature

由图2可以看出,原样绢云母的 d_{002} 衍射峰在 $2\theta = 8.86^\circ$ 处,Li-绢云母的 d_{002} 衍射峰在 $2\theta = 7.23^\circ$ 处,随着温度升高,绢云母原样的 d_{002} 衍射峰消失,说明升高温度有利于HDTMA⁺进行完全插层.由表2可知,绢云母 d_{002} 晶面间距随着温度升高有明显增加的趋势,但当温度超过150 °C时,温度再升高,插层改性效果也不再有明显的改变.对比Li-绢云母和H-绢云母-180的 d_{002} 晶面间距,可知有机插层剂的引入使绢云母层间距急剧增大,有利于下一步复合材料的制备,相比180 °C和200 °C不同温度HTDMAB处理Li-云母(硝酸锂改性过的原样云母), d_{002} 晶面间距分别扩大到2.68和2.74 nm^[22]的研究,本实验的反应温度有所降低,可能是因为硝酸锂处理之前的加热和酸浸处理,降低了绢云母的层间电荷^[19].

在水热反应条件下,HDTMAB通过阳离子交换反应,插入到绢云母层间,扩大了晶面间距.同时绢云母片层表面被烷基链覆盖,由亲水性变为疏水性,有利于与聚合物的结合.当有机绢云母与聚合物结合时,聚合物分子的极性与绢云母表面

有机阳离子极性相匹配,二者间亲和作用将诱使聚合物分子向绢云母的层间迁移,使绢云母层间距进一步扩大,甚至可以得到剥离型的纳米复合材料.

2.3 绢云母改性前后的红外光谱表征

图3是原样绢云母与有机绢云母的红外分析光谱图.原样绢云母的特征谱图如下:1024 cm⁻¹附近的强烈吸收峰为Si—O—Si伸缩振动峰,400~800 cm⁻¹附近的峰为Al—O和Si—O弯曲振动峰.有机绢云母特征谱图如下:2921和2851 cm⁻¹的吸收峰是分别归属于—CH₃和—CH₂—的伸缩振动峰,1474 cm⁻¹的吸收峰为C—H弯曲振动峰,1640 cm⁻¹和1414 cm⁻¹的吸收峰处为C=C振动峰,结合XRD图谱,表明季铵盐的有机链确实已经进入了绢云母的硅酸盐片层之间^[23,26].其中3423 cm⁻¹处—OH的伸缩振动峰,是层间吸附水的表现.

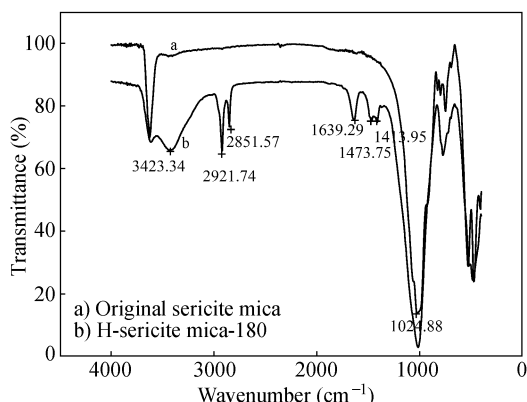


Fig. 3 IR spectra of (a) original sericite mica and (b) organophilic sericite mica

2.4 绢云母改性前后的SEM检测分析

图4为绢云母改性前后的扫描电镜(SEM)图.从图4(a)中可以看出,原绢云母为致密的片层晶体颗粒,表面结构平坦规整,端面无卷曲现

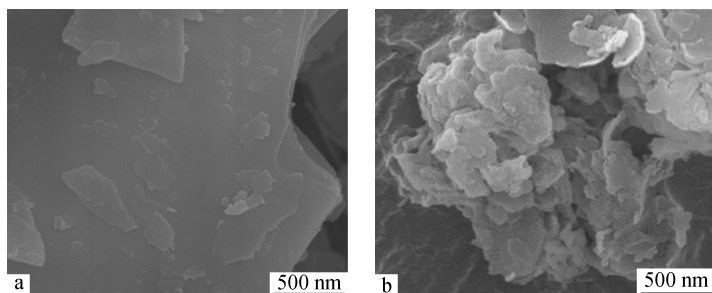


Fig. 4 SEM micrographs of (a) original sericite mica and (b) organophilic sericite mica

象. 经 HDTMAB 改性后, 由图 4(b) 可以看出有机绢云母变成了疏松的片层晶体, 表面结构卷曲松散, 凹凸不平, 这种形态有利于高聚物与绢云母片层作用, 插入硅酸盐片层.

2.5 聚酰亚胺/绢云母复合材料的 XRD 分析

图 5 为原样绢云母、H-绢云母-180、PIH-5、PIO-5 复合材料的 XRD 曲线. 原样绢云母、PIO-5 的衍射角分别为 8.86° 和 8.74° , 可得对应的晶面间距分别为 0.99 nm 和 1.01 nm , 由此可知 PI 与原样绢云母的复合体系在原位聚合插层前后, 绢云母晶面间距几乎没有变化, 表明聚合物分子链并没有插入到绢云母片层之间, 所得到的是一种常规的物理填充型复合材料. 而用改性过的有机绢云母(H-绢云母-180)制备的纳米复合材料, 绢云母层间距进一步急剧增大, 在 XRD 曲线上已没有绢云母衍射峰的存在, 表明 PI 分子链已经插入到绢云母片层中, 可能形成了纳米剥离结构.

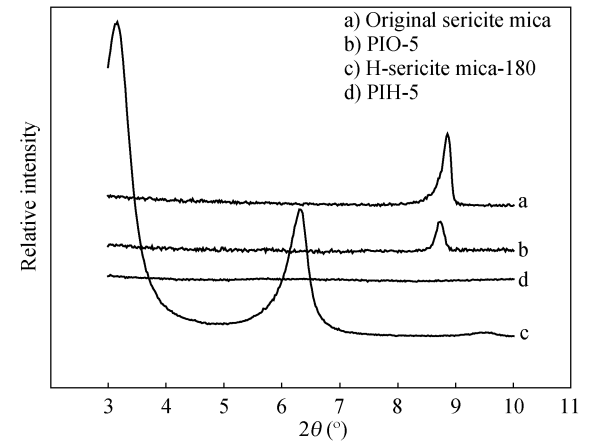


Fig. 5 XRD patterns for different kinds of sericite mica and PI/sericite mica composites

图 6 是不同有机绢云母含量的 PI/有机绢云母纳米复合材料的 XRD 分析图谱, 由图可知 PIH-1、PIH-3、PIH-5 和 PIH-7 4 种纳米复合材料在 $2\theta = 0.5^{\circ} \sim 10^{\circ}$ 衍射角范围内均没有明显的衍

射峰, 说明有机绢云母的 d_{002} 晶面间距扩大到 4.42 nm ($2\theta < 1^{\circ}$) 或者是有机绢云母在纳米复合材料中以剥离态形式存在^[27].

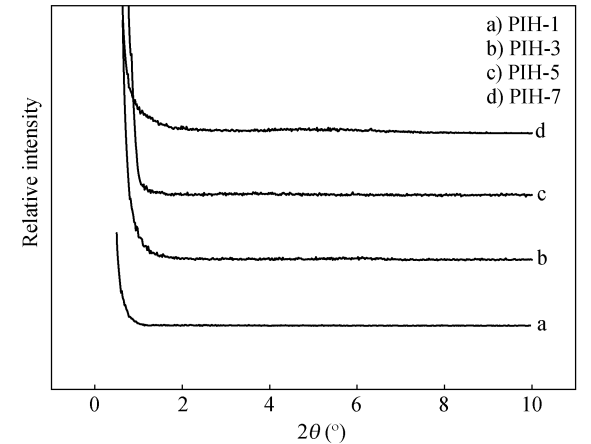


Fig. 6 X-ray diffraction patterns of PI/organophilic sericite mica nanocomposites

2.6 聚酰亚胺/绢云母复合材料 TEM 表征

图 7 为 PIO-5、PIH-5 和 PIH-7 3 种复合材料的高分辨透射电镜图, 黑色线为分散在聚合物中的有机绢云母. 从图 7(a) 可以看出, PIO-5 复合材料中大部分原样绢云母片层以明显团聚形式分散在 PI 基体中, PI 相与原样绢云母片层界面清晰, 硅酸盐无机相和聚合物有机相为两相分离状态. 而图 7(b) 可以看出在 PIH-5 纳米复合材料中, 有机绢云母均匀分散在聚合物基体中, 大部分已经被剥离成单个有机绢云母片层, 有机绢云母相和 PI 相界面模糊. 由图 7(c) 可以看出 PIH-7 纳米复合材料中没有微米级的团聚体存在, 且绢云母具有大的长径比, 部分有机绢云母形成几纳米尺寸的片层, 还有一部分有机绢云母片层被剥离开来分散在 PI 基体中, 呈现出部分剥离(插层/剥离)形态结构. 由此可见, PI/有机绢云母与 PI/原样绢云母两种复合材料具有不同的微观结构, 前者是

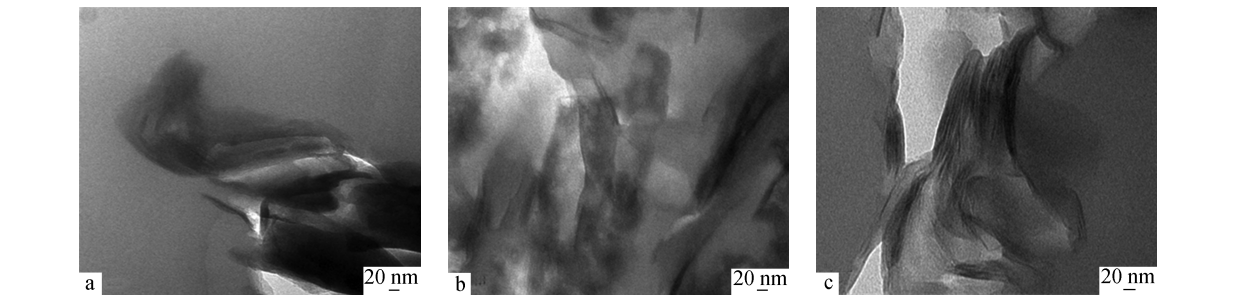


Fig. 7 High resolution TEM micrographs of (a) PIO-5, (b) PIH-5 and (c) PIH-7 composites

一种剥离型纳米复合材料,后者是原样绢云母与 PI 的简单的物理混合物,这与 XRD 的实验结果一致.

2.7 聚酰亚胺/绢云母复合材料力学性能分析

实际应用时总是要求高聚物具有必要的力学性能,因此对于大部分材料来说,力学性能也显得很重要,图 8(A)~8(C)为纯 PI 及复合材料的力学性能图,相应的数值如表 3 所示.

由纯 PI 和复合材料的拉伸强度(图 8(A))和杨氏模量(图 8(B))可知,纳米复合材料的拉伸强度和杨氏模量随着有机绢云母含量的增加而增大,当有机绢云母含量为 7% 时,纳米复合材料拉伸强度和杨氏模量为 167.7 MPa 和 6 GPa,分别是纯 PI 相应值的 1.77 和 1.5 倍.由 TEM 图(图 7(b),图 7(c))可知有机绢云母在 PI 基体中分散均匀,同时存在剥离态纳米微粒,这些导致有机绢云母和 PI 基体间有很强的界面黏附,PI 分子链在有机绢云母片层中的插层效应也限制了聚酰亚胺分子链的运动^[27],因此导致纳米复合材料拉伸强度和杨氏模量的显著增加.同时两者间强相互作用也能够有效抑制拉伸剪切带的形成,有机

绢云母的片层结构也能够有效的阻止剪切裂纹的扩展^[28],因而 PI/有机绢云母纳米复合材料的拉伸强度能够得到显著的提高.但添加未改性过的原样绢云母时,硅酸盐无机相和聚合物有机相为两相分离状态,绢云母在 PI 基体中明显团聚(图 7(a)),因此绢云母片层不能与 PI 接触,导致两者之间弱的界面强度;同时颗粒较大(或团聚)的绢云母还容易形成应力集中点,因此 PI/原样绢云母复合材料的拉伸强度和杨氏模量远远低于同质量分数的 PI/有机绢云母纳米复合材料的相应值.

图 8(C)是纯 PI 和复合材料的断裂伸长率图,从图中可以看出纯 PI 的应变在 2.3% 左右,拉伸过程中的塑性变形不是很明显,这是由聚酰亚胺分子链的刚性结构所致^[28]. PIO-5 复合材料因绢云母的团聚,导致断裂伸长率降低,而添加 7% 有机绢云母后,纳米复合材料的断裂伸长率达到 4% 左右,和纯 PI 相比复合材料的塑性形变特性有所增强,结合纳米复合材料的拉伸强度,可得有机绢云母的添加对 PI 基体能够起到既增强又增韧的效果.

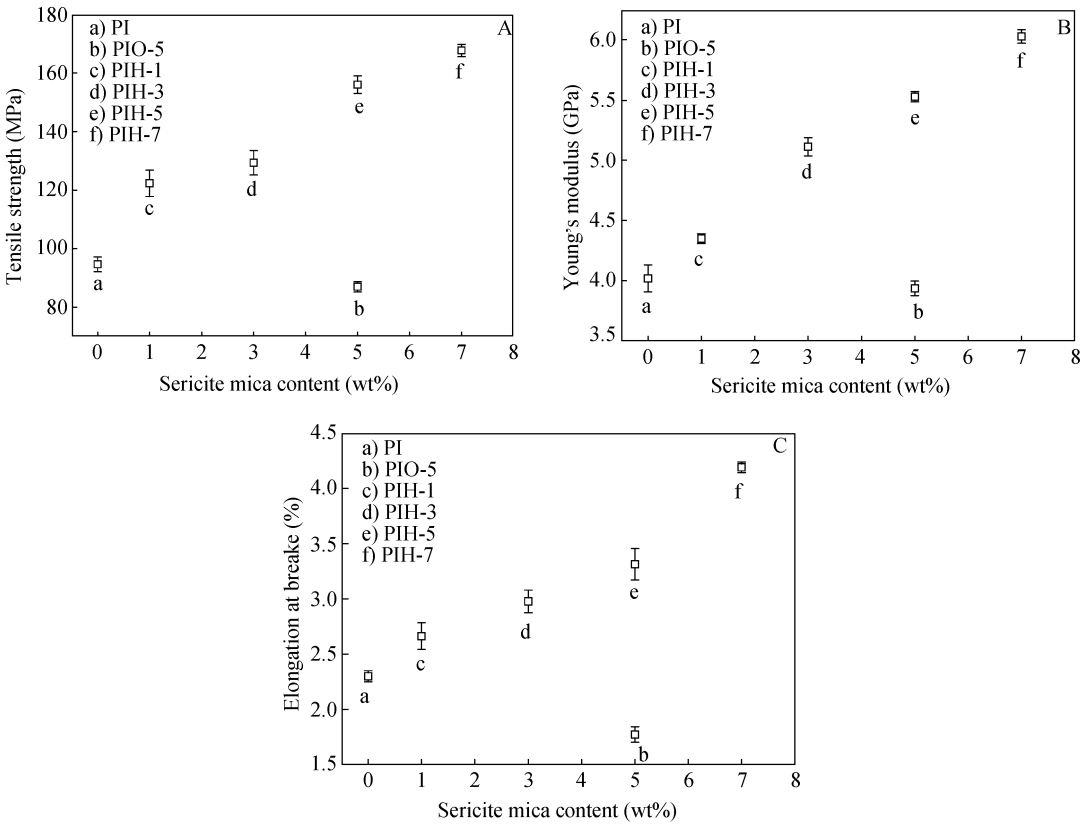


Fig. 8 Mechanical properties of composites with different sericite mica contents: (A) tensile strength, (B) Young's modulus and (C) elongation at break (average values of five repeated readings)

Table 3 Mechanical properties of PI and PI/sericite mica composites

Sample	Tensile strength (MPa)	Young's modulus (GPa)	Elongation at break (%)
PI	94.7	4	2.3
PIH-1	122.3	4.4	2.6
PIH-3	129.4	5.1	2.9
PIH-5	156.1	5.5	3.3
PIO-5	87.2	3.9	1.8
PIH-7	167.7	6	4.2

2.8 聚酰亚胺/有机绢云母纳米复合材料的热性能分析

图 9 为纯 PI 及部分纳米复合材料的热重分析图谱. PI、PIH-1、PIH-3、PIH-5、PIO-5 和 PIH-7 的 T_5 、 T_{10} (失重 5% 和 10% 的温度) 和 800 °C 时的质量残余值分别列于表 4. 由实验结果可以看出,随着有机绢云母含量的增加,纳米复合材料的热稳定性和纯 PI 相比有显著的提高. 添加 7% 有机绢云母时,纳米复合材料的 T_5 高达 510 °C,和纯 PI 相比 (474 °C) 提高了 36 °C. 这是因为均匀分散在 PI 基体中的纳米级有机绢云母片层可以起到良好的屏障作用,减缓复合材料热降解过程中的热和气、液态产物的传递,同时,绢云母片层能够有效的抑制插层进入层间 PI 分子链的运动,因此能够提高复合材料的热降解温度,大大延缓复合材料的降解过程,从而提高纳米复合材料的热稳定性^[29,30]. 由 TEM(图 7(a)) 和 XRD(图 5) 分析,可知在 PIO-5 复合材料中,PI 分子链并没有插层进入绢云母层间,因此 PI 分子链运动不受绢云母片层的限制,所以和 PIH-5 纳米复合材料相比,其热稳定有所降低.

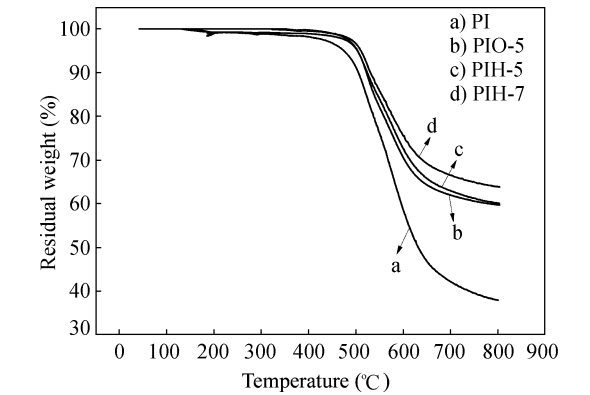


Fig. 9 TGA curves of PI and PI/sericite micacomposites

由表 4 可以得出随着有机绢云母含量的增加,纳米复合材料在 800 °C 的热分解残留率与纯

Table 4 Thermal properties of PI and PI/sericite mica composites

Sample	T_5 (°C)	T_{10} (°C)	Weight percent of residue at 800 °C
PI	474	505	37.9
PIH-1	493	518	56.4
PIH-3	501	523	58.9
PIH-5	503	524	60.1
PIO-5	502	521	59.7
PIH-7	510	530	63.9

PI 相比,也明显提高,说明纳米复合材料的耐燃性也得到改善. 表明在 PI 基体中引入有机绢云母后能够显著增强复合材料热分解时的成炭能力,并且成炭量随着有机绢云母用量的增加而增多^[31].

3 结论

(1) 通过热活化和酸浸、硝酸锂处理、十六烷基三甲基溴化铵阳离子交换等方法,成功制备了有机绢云母,通过比较分析,当温度 180 °C,有机阳离子加入量为 15 倍的 CEC 时,插层改性最佳,此条件下制备的绢云母 d_{002} 晶面间距扩大到 2.77 nm. SEM 检测结果显示,经有机阳离子插层改性后,绢云母层间距明显增大,且表面较粗糙,有利于有机绢云母与高聚物之间的复合.

(2) 不同种类的绢云母与 PI 原位插层聚合后得到的 PI/绢云母复合材料的微观结构不同. 有机绢云母含量为 5% 和 7% 时得到的分别是一种剥离型和部分剥离型纳米复合材料,而 PI/原样绢云母复合材料是绢云母与 PI 的简单物理混合物,绢云母片层团聚在一起,与 PI 呈两相分离状态.

(3) 绢云母与 PI 质量比为 5:100 时,PI/有机绢云母纳米复合材料的拉伸强度、杨氏模量和断裂伸长率是 PI/原样绢云母复合材料相应值的 1.79、1.40 和 1.83 倍. 当有机绢云母含量为 7% 时,纳米复合材料的拉伸强度达到最大值,为纯 PI 相应值的 1.77 倍.

(4) 有机绢云母的加入明显改善纳米复合材料的热稳定性,且随着有机绢云母含量的增加,纳米复合材料的改善效果随之增强,当有机绢云母含量为 7% 时, T_5 相比纯 PI 提高 36 K.

致谢 感谢浙江大学徐颖提供的透射电镜分析;感谢李昆、何桂强在论文研究思路上的帮助,感谢史红霞在计算机文献检索方面的工作.

REFERENCES

1 Liu S P, Hwang S S, Yeh J M, Hung C C. *Int Commun Heat Mass*, 2011, 38(1): 37 ~ 43

2 Anoukou K, Zaïri F, Naït-Abdelaziz M, Zaoui A, Messenger T, Gloaguen J M. *Compos Sci Technol*, 2011, 71(2): 206 ~ 215

3 Calcagno C, Mariani C, Teixeira S, Mauler R. *Compos Sci Technol*, 2008, 68(10-11): 2193 ~ 2200

4 Duan Xianjian(段先健), Zheng Jingxin(郑景新), Kang Xu(康旭), Ding Mingming(丁明明), Zheng Ding(郑丁), Tan Hong(谭鸿), Fu Qiang(傅强). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2011, (1): 114 ~ 119

5 Li Huizhang(李辉章), Pang Daolin(庞道林), Lai Chengyue(赖承钺), Li Fang(李方), Wang Xiuli(汪秀丽), Wang Yuzhong(王玉忠). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2011, (6): 633 ~ 638

6 Huang Anmin(黄安民), Wang Xiaoping(王小萍), Jia Demin(贾德民). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2012, (6): 660 ~ 665

7 Zhang M, Ding P, Du L, Qu B. *Mater Chem Phys*, 2008, 109(2-3): 206 ~ 211

8 Zulfikar S, Ahmad Z, Sarwar M I. *Polym Adv Technol*, 2008, 19(12): 1720 ~ 1728

9 Kuila T, Bose S, Khanra P, Kim N H, Rhee K Y, Lee J H. *Composites: Part A*, 2011, 42(11): 1856 ~ 1861

10 Samakande A, Hartmann P C, Cloete V, Sanderson R D. *Polymer*, 2007, 48(6): 1490 ~ 1499

11 Kim Y, Chang J H, Kim J C. *Macromol Res*, 2013, 20(12): 1257 ~ 1263

12 Guo Miaocai(郭妙才), Li Songnian(李松年), Wang Xiaogong(王晓工), Liu Gang(刘刚), Yi Xiaosu(益小苏). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2012, (3): 278 ~ 283

13 Akil H M, Rasyid M F A, Sharif J. *Proce Chem*, 2012, 4: 65 ~ 72

14 Tamura K, Yokoyama S, Pascua CS, Yamada H. *Chem Mater*, 2008, 20(6): 2242 ~ 2246

15 Uno H, Tamura K, Yamada H, Umeyama K, Hatta T, Moriyoshi Y. *Appl Clay Sci*, 2009, 46(1): 81 ~ 87

16 Zhang Y H, Dang Z M, Xin J H, Daoud W A, Ji J H, Liu Y. *Macromol Rapid Commun*, 2005, 26: 1473 ~ 1477

17 Zhang Y H, Fu S Y, Li R K Y, Wu J T, Li L F, Ji J H. *Compos Sci Technol*, 2005, 65(11-12): 1743 ~ 1748

18 Jin H S, Chang J H. *J Appl Polym Sci*, 2008, 107(1): 109 ~ 117

19 del Rey Perez Caballero F, Poncelet G. *Micropor Mesopor Mat*, 2000, 41(1-3): 169 ~ 181

20 del Rey Perez Caballero FJ, Poncelet G. *Micropor Mesopor Mat*, 2000, 37(3): 313 ~ 327

21 Yu X, Zhao L, Gao X, Zhang X, Wu N. *J Solid State Chem*, 2006, 179(5): 1569 ~ 1574

22 Yu X, Zhao L, Gao X, Zhang X, Wu N. *J Solid State Chem*, 2006, 179(5): 1525 ~ 1535

23 Zhang Lin(张林), Chen Jienan(陈介南), Liu Jin(刘进), Hu Jinbo(胡进波), Yu Wenji(于文吉). *Acta Materiae Compositae Sinica(复合材料学报)*, 2009, 26(5): 93 ~ 98

24 Han Wei(韩炜), Zhang Yao(张尧), Liu Wei(刘炜), Wu Chifei(吴驰飞). *Acta Petrologica Et Mineralogica(岩石矿物学杂志)*, 2005, 24(6): 612 ~ 616

25 Zhu Jianxi(朱建喜), He Hongping(何宏平), Guo Jiugao(郭九皋), Yang Dan(杨丹), Xie Xiande(谢先德). *Chinese Science Bulletin(科学通报)*, 2003, 48(3): 302 ~ 306

26 Lv S, Zhou W, Li S, Shi W. *Eur Polym J*, 2008, 44: 1613 ~ 1619

27 Chen-Yang Y W, Lee Y K, Chen Y T, Wu J C. *Polymer*, 2007, 48(10): 2969 ~ 2979

28 Liang Z M, Yin J, Xu H J. *Polymer*, 2003, 44(5): 1391 ~ 1399

29 Kaushik A, Ahuja D, Salwani V. *Composites: Part A*, 2011, 42: 1534 ~ 1541

30 Chen S, Wang Q, Wang T. *Mater Chem Phys*, 2011, 130(1-2): 680 ~ 684

31 Liu Jichun(刘继纯), Chen Quan(陈权), Jing Mengmeng(井蒙蒙), Lu Chang(陆昶), Zhang Yuqing(张玉清). *Acta Materiae Compositae Sinica(复合材料学报)*, 2011, 28(6): 50 ~ 58

Preparation and Characterization of Polyimide/Sericite Mica Composites

Qi Zhang¹, Du-xin Li^{1*}, Deng-wang Lai¹, Yi-lan You¹, Bao-li Ou², Ting Lei¹

(¹ State Key Laboratory of Powder Metallurgy, Central South University, Changsha 410083)

(² School of Chemistry and Chemical Engineering, Hunan University of Science and Technology, Xiangtan 411201)

Abstract The sericite mica was first treated by heating and acid dipping followed by LiNO_3 treatment. The organophilic clay was subsequently achieved by inorganic-organic ion exchange in the hydrothermal reaction of LiNO_3 -treated sericite mica with intercalating agent-hexadecyltrimethylammonium bromide solution. Finally, a series of polyimide (PI)/sericite mica composites were prepared *via in situ* polymerization reaction. The effects of the reaction temperature and the amount of intercalating agent added on the modification of sericite mica were investigated. The structures of modified and original sericite mica were systemically characterized with X-ray diffraction (XRD), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and scanning electron microscopy (SEM), showing the best intercalating effect was observed when the reaction temperature was 180 °C and the amount of intercalating agent added was fifteenfold the cation exchange capacity (CEC). Under the above reaction conditions, the d_{002} basal spacing of the sericite mica was increased from 0.99 nm to 2.77 nm. The structure of the composites was investigated by XRD and high resolution transmission electron microscopy (HRTEM), and the thermal stability and the mechanical properties were studied by means of thermogravimetric analysis (TGA) and mechanical property measurements, indicating that the PI/original sericite mica composite was a simple physical blend of PI and pure sericite mica, while the PI/organic sericite mica nanocomposites was an exfoliated structure with 5 wt% loading, and the nanocomposites with the content of 1 wt% ~ 7 wt% organophilic sericite mica exhibited no observable peaks in the range of $0.5^\circ \sim 10^\circ$ (2θ), which revealed that majority of the d_{002} -spacing of organophilic sericite mica had been intercalated to a distance of more than 4.42 nm ($2\theta < 1^\circ$). When the mass ratio of sericite mica and PI was 5:100, the tensile strength, Young's modulus and elongation at break of the PI/organic sericite mica nanocomposites are 1.79, 1.40 and 1.83 times those of the PI/original sericite mica counterpart, respectively. The thermogravimetric analysis showed that the thermal stability was tremendously enhanced with the increasing organophilic sericite mica content and the nanocomposites with 7 wt% loading revealed a 36 K increment in T_5 (the temperature at 5 wt% weight loss) compared with pristine PI.

Keywords Sericite mica, Modification, Hexadecyltrimethylammonium bromide, Polyimide, Composites

* Corresponding author; Du-xin Li, E-mail: liduxin6404@csu.edu.cn