复合材料学报 第22卷 第2期 4月 2005年
Acta Materiae Compositae Sinica Vol. 22 No. 2 April 2005

文章编号: 1000-3851 (2005) 02-0011-05

二氧化硅/聚酰亚胺纳米杂化薄膜室温及低温力学性能

李 艳[1,2], 付绍云[1,*], 林大杰[1,2], 张以河[1,2], 潘勤彦[1]
(1. 中国科学院 理化技术研究所, 北京 100080;
2. 中国科学院 研究生院, 北京 100039)

摘 要: 利用溶胶-凝胶技术制备了不同 SiO_2 含量的二氧化硅/聚酰亚胺(SiO_2/PI)纳米杂化薄膜。采用红外光谱(IR)和扫描电镜(SEM)手段对该体系的分子结构和断裂形貌进行了表征, 研究了聚酰亚胺薄膜室温和低温(77 K)力学性能。结果表明: 室温和低温(77 K)下, SiO_2/PI杂化薄膜的拉伸强度开始时均随 SiO_2 含量的增加而增加, 在含量为3%时达到最大值, 低温下杂化薄膜的拉伸强度明显高于室温。室温下, 杂化薄膜的断裂伸长率在含量为3%时达到最大值, 而低温(77 K)下, 薄膜的断裂伸长率的变化没有呈现明显的规律性。

关键词: 聚酰亚胺; 溶胶-凝胶法; 力学性能
中图分类号: TB 332 **文献标识码**: A

MECHANICAL PROPERTIES OF POLYIMIDE COMPOSITES FILLED WITH SiO_2 NANO-PARTICLES AT ROOM AND CRYOGENIC TEMPERATURES

LI Yan[1,2], FU Shaoyun[1,*], LIN Dajie[1,2], ZHANG Yihe[1,2], PAN Qinyan[1]
(1. Cryogenic Materials Laboratory, Technical Institute of Physics and Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China;
2. Graduate School of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China)

Abstract: *In-situ* sol-gel method was employed to prepare SiO_2/PI hybrid films with different silica contents. The mechanical properties at room temperature and cryogenic temperature (77 K) as a function of silica content were studied. The results show that the tensile strength increases with the increasing of silica particles up to 3 % and then decreases with the increasing of silica content at room and cryogenic temperatures. The cryogenic strength is obviously higher than that at room temperature. The elongation at break reaches the maximum at 3 % silica content at room temperature but has no obvious tendency at cryogenic temperature (77 K). The molecular structure and morphology of the fracture surfaces of hybrid films were analysed by using IR and SEM.

Keywords: polyimide; sol-gel method; mechanical properties

聚酰亚胺是一种耐高温的聚合物材料(热塑性聚酰亚胺的玻璃化温度为275 ℃), 具有优良的热性能、机械性能和电性能。然而随着航空航天、微电子、汽车、精密机械等高技术领域的发展, 对聚酰亚胺的性能要求越来越高[1~4]。尤其超导磁体技术的飞速发展, 使聚合物及其复合材料的低温性能倍受关注。但是聚酰亚胺材料的热膨胀系数(低温时也称冷缩系数)比导体材料要高, 热循环容易引起较大的热残余应力, 同时低温环境应用对聚酰亚胺的力学性能较常温有更高的要求。引入纳米颗粒(如: SiO_2、TiO_2 等)是改善聚酰亚胺性能的一个有效途径。目前人们常用溶胶-凝胶方法将纳米二氧化硅颗粒引入聚酰亚胺基体中来制备 SiO_2/PI纳米杂化薄膜[5~9]。纳米 SiO_2 表面存在不饱和的残键及不同键合状态的羟基, 颗粒尺寸小, 比表面积大, 表面能高, 表面严重的配位不足, 使其易与材料中的氧起键合作用, 提高分子间的键力, 同时又易于分布到高分子链的空隙中。研究表明: 利用溶胶-凝胶法在聚酰亚胺体系中引入纳米 SiO_2 可使材料常温下的强度、韧性等均有提高[5~8]。而且二氧化硅是目前所知热膨胀系数 ($\sim 5\times10^{-7}$ K^{-1}) 最小的材料之一, 将其引入到聚酰亚胺中, 可以降低杂

收稿日期: 2004-03-23; **收修改稿日期**: 2004-05-21
基金项目: 中国科学院百人计划研究基金项目; 北京市科委重大项目 (H020420020230); 国家863项目(2002AA306171)
通讯作者: 付绍云, 博士, 研究员, 博导, 主要从事纳米复合材料研究 E-mail: syfu@cl.cryo.ac.cn

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

表 1　SiO_2/ PI 杂化薄膜的制备试剂配比表

Table 1　Formulation of SiO_2/ PI hybrid films

Sample	PAA[a]/ g	TEOS/ g	H_2O/ mL	Catalyst mass fraction/ %	SiO_2 mass fraction/ %
PI	15	-	-	-	-
PS-1	15	0. 035	0. 012	5	1
PS-3	15	0. 106	0. 037	5	3
PS-5	15	0. 182	0. 063	5	5
PS-8	15	0. 301	0. 103	5	8
PS-10	15	0. 385	0. 132	5	10
PS-15	15	0. 612	0. 210	5	15

a: PAA 溶液的质量分数为 15 %

化材料的热膨胀系数[6,8]。由此可见，SiO_2/ PI 杂化薄膜较纯聚酰亚胺具有更优良的室温性能。然而目前有关聚酰亚胺/ SiO_2 纳米杂化材料的低温力学性能的研究还未见报道。

本文作者利用溶胶-凝胶法制备了不同 SiO_2 含量的 SiO_2/ PI 纳米杂化薄膜，研究了杂化薄膜的室温和低温力学性能，并利用红外光谱(IR)和扫描电镜(SEM)等手段对该体系的分子结构和断裂形貌进行了研究。

1　实验部分

1. 1　主要原料

均苯四酸二酐(PMDA)，4，4 —二氨基二苯醚(ODA)，均由杭州泰达提供；N，N —二甲基乙酰胺(DMAC)，分析纯，北京化学试剂公司生产，使用前经过分子筛脱水；正硅酸乙酯(TEOS)，分析纯，北京化学试剂厂生产。

1. 2　SiO_2/ PI 杂化薄膜的制备

在 N_2 (纯度为 99. 999 %)保护下，将 7. 0084 g ODA 溶解在 83. 0000 g DMAC 中，搅拌至澄清；取 7. 6342 g PMDA，分成 3 份，每隔 30 min 加入 1 份到上述溶液中，在室温下搅拌 6 h，即得到具有一定粘度的聚酰胺酸(PAA)溶液。将一定量 TEOS(见表 1)溶解于适量 DMAC 中，缓慢滴入适量 H_2O 和催化剂，搅拌 30 min，形成溶胶；将该溶胶缓慢地加入到 PAA 溶液中，搅拌 6 h，形成均匀的溶液；然后在玻璃板上铺膜，用逐步升温法进行亚胺化处理，分别在 80 ℃、100 ℃、120 ℃、150 ℃、180 ℃、240 ℃和 270 ℃下烘 1 h[5,6]，得到 SiO_2/ PI 纳米杂化薄膜。

1. 3　红外光谱分析

利用 Bio-Rad Win-IR 型红外光谱仪，对杂化薄膜材料的特征谱带进行分析。

1. 4　试样断口形貌分析

使用 Hitachi S-4300 型扫描电镜(SEM)对拉伸断口形貌进行观察。观察前对试样断面进行了喷金。

1. 5　力学性能测试

室温拉伸试验和低温拉伸试验在中科院理化所低温材料实验室的 RGT-20A 试验机上根据 GB13022-91 标准进行测定。拉伸速率：2 mm/ min，试样规格：宽 10 mm，标距 50 mm。

2　结果与讨论

2. 1　红外光谱分析

图 1 为二氧化硅 8 %的杂化薄膜的红外光谱图。薄膜在 1777 cm^{-1} (C = O 不对称伸缩振动)，1725 cm^{-1} (C = O 对称伸缩振动)以及 1375 cm^{-1} (亚胺环 C —N —C 的伸缩振动)左右具有较明显的吸收峰，说明聚酰胺酸经 270 ℃高温亚胺化后形成了聚酰亚胺有机相；同时在 1090 cm^{-1} 处(线性 Si —O —Si)有吸收峰和 1110 cm^{-1} 处(环状 Si —O —Si)有吸收峰，表明在热处理过程中同时发生了凝

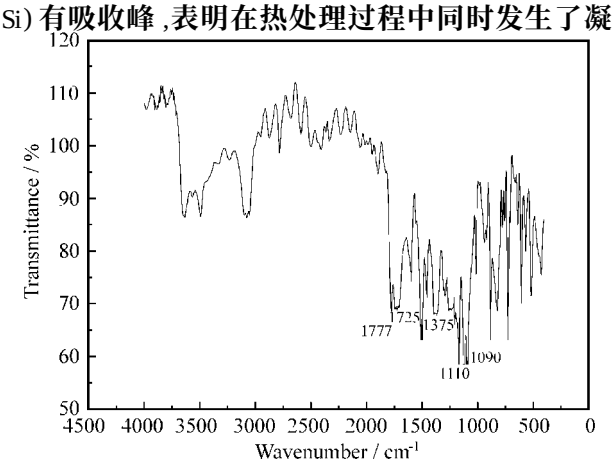

图 1　PS-8 杂化薄膜的红外光谱图

Fig. 1　IR spectra of PS-8 hybrid film

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

胶缩合反应，环状 Si —O —Si 吸收峰的形成表明了在热处理过程中生成了很多物理交联点并形成了紧密的网络结构。

2.2　力学性能表征

室温和低温条件下杂化薄膜的拉伸强度和断裂伸长率分别如图 2 和图 3 所示。室温下 SiO_2/ PI 杂化薄膜的拉伸强度随二氧化硅含量的增加而增加，先增大后下降，在 3 %处达到最大值。和拉伸强度的变化相似，杂化薄膜的断裂伸长率也随 SiO_2 含量的增加先增加后下降，在 3 %处达到最大值。在室温条件下，适量二氧化硅纳米颗粒的引入对聚酰

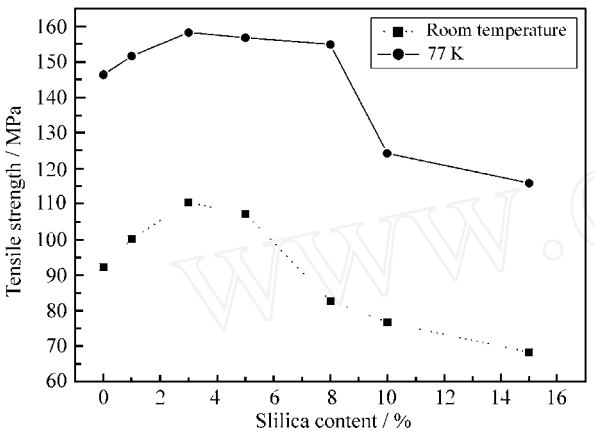

图 2　室温及低温(77 K)条件下杂化薄膜的拉伸强度与二氧化硅含量的关系图

Fig. 2　The tensile strength of hybrid films at room temperature and 77 K with silica content

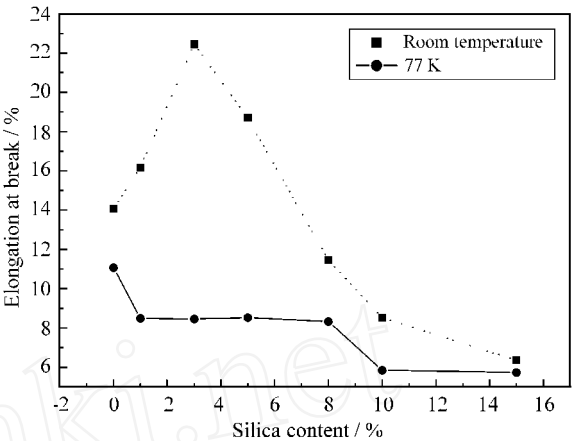

图 3　室温及低温(77 K)条件下杂化薄膜的断裂伸长率与二氧化硅含量的关系图

Fig. 3　The elongation at break of hybrid films at room temperature and 77 K with silica content

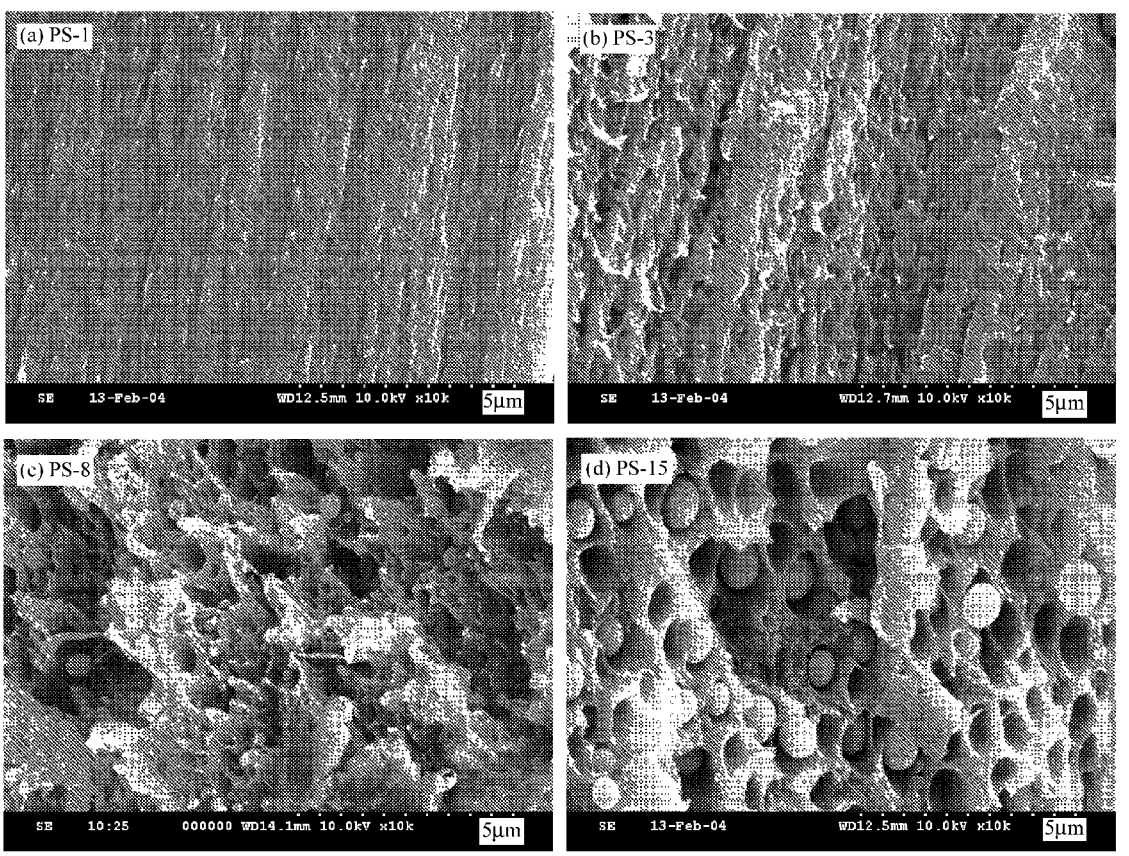

图 4　杂化薄膜室温拉伸断口的扫描电镜图

Fig. 4　SEM photographs of tensile fracture surfaces at room temperature of hybrid films

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

亚胺薄膜起到了增强增韧的效果。

低温(77 K)下杂化薄膜的拉伸强度随二氧化硅含量的变化也在 3 %时达到最大值，随着二氧化硅含量继续升高，拉伸强度逐渐下降；断裂伸长率在 1 %～8 %之间时为 8.5 %左右，在 10 %和 15 %时下降至 5.8 % 左右。但均低于纯 PI 的断裂伸长率。比较室温和低温条件下的数据还可以看出，相同的 SiO_2 含量时，低温条件下杂化薄膜的拉伸强度均比室温条件下明显提高，而断裂伸长率均比室温条件下明显降低。这是由于在低温下，有机材料分子之间运动冻结，分子间作用力加强，使材料的强度增加，韧性降低。

2.3　扫描电镜分析

图 4 为室温条件下杂化薄膜的拉伸断口扫描电镜图。从图中可以看到，室温拉伸断口表面上，纳米二氧化硅颗粒脱粘所产生的空穴遍布裂纹发生区的表面，基体发生了充分拉伸形变从而产生了大量的撕裂带。随着二氧化硅含量的增加，断口形貌越来越粗糙，基体连续性变差。

对于颗粒填充聚合物体系来讲，影响体系强度和韧性的因素很多，包括基体-分散相的界面粘结、颗粒粒径、粒径分布以及平均颗粒间距等等[9]。从图 4(a)和图 4(b)中可以看到，1 %和 3 %含量的杂化薄膜中，二氧化硅颗粒平均粒径大约在 40 nm 和 60 nm 左右(从图 5(a)和图 5(b)中可以更清楚地看到)，颗粒和基体之间的界面粘结和相容性较好，形成了连续的相态。当受外力时，粒子不易与基体脱离，而且由于应力场的相互作用，在基体内产生很多的微变形区，可以吸收大量的能量。这就决定了其既能较好地传递所承受的外应力，又能引发基体屈服，从而达到同时增韧和增强的作用，所以室温下 1 %和 3 %杂化薄膜的拉伸强度和断裂伸长率均有所提高。从图 4(c)和图 4(d)中可以看到，二氧化硅颗粒的粒径较大，平均粒径分别在 400 nm 和 1 μm 左右，二氧化硅颗粒较光滑，与周围的聚酰亚胺基体完全脱粘，两相间连接较差。此时二氧化硅作为应力集中缺陷而不是作为有效的增强填充物存在，在外力作用下，易引发裂纹导致整个材料破坏。

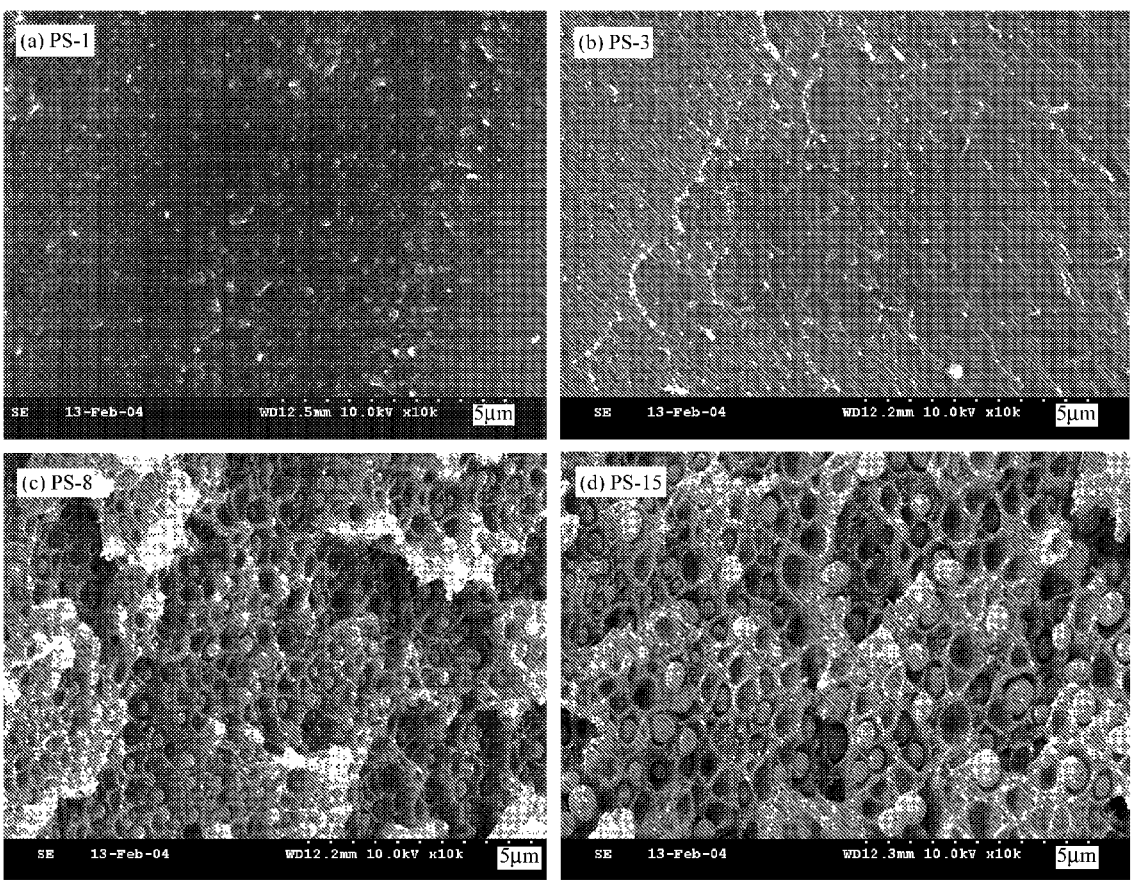

图 5　杂化薄膜低温(77 K)拉伸断口的扫描电镜图

Fig. 5　SEM photographs of tensile fracture surfaces at low temperature (77 K) of hybrid films

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

所以室温下 8 % 和 15 %杂化薄膜的拉伸强度和断裂伸长率均下降。从以上分析可知, 较小的纳米二氧化硅颗粒与聚合物基体相容性较好, 在一定程度上对复合材料起到增强增韧的效果。但当聚合物基体本身具有脆性时, 即使界面结合和相容性较好, 也无法避免脆断的发生[9,10]。如图 5(a) 和 图 5(b) 所示, 在低温下虽然颗粒和基体之间的界面结合和相容性较好, 但从图 4 和图 5 对应组分薄膜的断口形貌的对比中可以看出, 低温条件下, 基体拉伸变形变小, 基体本身的韧性下降, 脆性升高。同时由于基体和二氧化硅颗粒冷收缩系数的不同, 造成基体和颗粒之间界面结合变得更强, 也使基体变形更困难, 所以低温条件下杂化薄膜的断裂伸长率反而不如纯基体的高。在低温条件下, 二氧化硅纳米颗粒仅起到增强的作用。

3　结　论

(1) 采用原位溶胶-凝胶法成功地合成了 SiO_2/PI 纳米杂化薄膜, 薄膜中二氧化硅颗粒的粒径随二氧化硅含量的增加而逐渐变大, 从 40 nm 增大到 1 μm 左右。

(2) 室温和低温(77 K) 下, SiO_2/PI 杂化薄膜的拉伸强度均随二氧化硅含量的增加先增加, 在 3 %处达到最大值, 然后均随二氧化硅含量继续增加而下降。

(3) 室温下, 杂化薄膜的断裂伸长率随 SiO_2 含量的增加先增加, 在 3 %处达到最大值。二氧化硅含量继续增加, SiO_2/PI 杂化薄膜的断裂伸长率则下降。低温(77 K) 下, 在 1 %～8 %之间时为 8.5 %左右, 在 10 %和 15 %时下降至 5.8 % 左右。但均低于纯 PI 的断裂伸长率。

(4) 室温下, 纳米粒子同时起到增强增韧的作用。但低温(77 K) 下, 纳米粒子对 PI 基体仅起到增强的作用并未起到增韧的效果。

参考文献:

[1] Yamaoka H, Miyata K, Yano O. Cryogenic properties of engineering plastic films [J]. *Cryogenic*, 1995, 35(11): 787 - 789.

[2] Horiuchi T, Ooi T. Cryogenic properties of composite materials [J]. *Cryogenics*, 1995, 35(11): 677 - 679.

[3] Yano O, Yamaoka H. Cryogenic properties of polymers [J]. *Prog Polym Sci*, 1995, 20(4): 585 - 613.

[4] 武松涛, 潘皖江, 崔益民. 聚酰亚胺薄膜在大型低温超导磁体中的应用 [J]. 绝缘材料, 2002, 35(5): 15 - 17.

[5] Huang Y, Gu Y. New polyimide-silica organic-inorganic hybrids [J]. *J Appl Poly Sci*, 2003, 88(9): 2210 - 2214.

[6] Zhu Z K, Yang Y, Yin J, *et al*. Preparation and properties of organosoluble polyimide/silica hybrid materials by sol-gel process [J] *J Appl Polym Sci*, 1999, 73(14): 2977 - 2984.

[7] Hsiue G H, Chen J K, Liu Y L. Synthesis and characterization of nanocomposite of polyimide-silica hybrid from nonaqueous sol-gel process [J]. *J Appl Polym Sci*, 2000, 76(11): 1609 - 1618.

[8] Morikawa A, Iyoku Y, Kakimoto M. Preparation of a new class of polyimide-silica hybrid films by sol-gel process [J]. *Polym Jour*, 1992, 24(1): 107 - 113.

[9] Kausch H H, Béguelin Ph. Deformation and fracture mechanisms in filled polymers [J]. *Macromol Symp*, 2001, 169(1): 79 - 87.

[10] 孙　莉, 钟明强. 无机纳米粒子与聚合物基复合材料的研究进展 [J]. 化学科技, 2002, 10(3): 50 - 53.

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net