

聚醚酰亚胺的性能改进

孙彩霞¹ 王复东¹ 马磊¹ 徐杰¹ 刘晓海² 王爱琴¹ 张涛¹

(1. 中国科学院大连化学物理研究所, 辽宁 大连 116023;

2. 大连市环境保护局甘井子分局, 辽宁 大连 116031)

摘要:从耐热性、耐溶剂性、抗冲击性、阻燃性和加工流动性等方面概述了聚醚酰亚胺的性能改进进展。将不同结构的二酐混合后与二胺进行共缩聚反应, 不仅可以提高聚醚酰亚胺的热稳定性, 还可以改善其耐溶剂性; 在聚醚酰亚胺中加入冲击改进剂或与耐冲击性较好的聚合物共混, 可增强聚醚酰亚胺的抗冲击性能; 为了进一步提高聚醚酰亚胺的阻燃防火性能, 可以在聚醚酰亚胺树脂中添加氧化铝、氧化硅、氧化钛等氧化物, 也可以将聚醚酰亚胺与三聚氰胺混合; 在聚醚酰亚胺中加入少量的聚有机硅氧烷可以有效地改善聚醚酰亚胺的加工流动性。改性后的聚醚酰亚胺性能更加完善, 用途更加广泛。

关键词:聚醚酰亚胺; 聚酰亚胺; 耐热性; 耐溶剂性; 抗冲击性; 阻燃性; 加工流动性

中图分类号: TQ342.731; O631

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2004)S1-0062-03

Improvement on properties of polyetherimides

SUN Cai-xia¹, WANG Fu-dong¹, MA Lei¹, XU Jie¹, LIU Xiao-hai², WANG Ai-qin¹, ZHANG Tao¹

(1. Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023, China;

2. Ganjingzi Branch of Dalian Environmental Protection Bureau, Dalian 116031, China)

Abstract: Polyetherimides (PEIs) are a known class of polymers used as industrial resins. The improvement of PEIs in heat and solvent resistance, impact resistance, flame retardance and flow processing characteristic was reviewed. PEIs which are so prepared by intercondensation of aryl diamine and dianhydride mixture have improved the thermal stability and solvent resistance of themselves. Mixing PEIs with impact modifier or the polymers with excellent impact property has dramatic increases in impact resistance of PEIs without sacrificing the other properties. In order to achieve increases in flame retardance, oxide of molybdenum, silica titanium dioxide or melamine can be added into the PEIs. Polyorganosiloxanes can improve the flow characteristics of PEIs. Modified PEIs have higher performance and more applications.

Key words: polyetherimides; polyimide heat resistance; solvent resistance; impact resistance; flame retardance; flow processing characteristics

聚醚酰亚胺(PEI)由美国通用电气(General Electric, GE)公司于1972年研究开发, 经过10年时间试制, 于1982年以商品名Ultem推向世界市场。PEI是通过芳族硝基取代反应将醚键(—O—)引入高聚物的主链中, 属于热塑性聚醚酰亚胺。由于PEI不仅克服了传统聚酰亚胺难以成型加工的缺点, 还保留了聚酰亚胺机械强度高、阻燃防火性能好、耐磨、耐辐照等优点^[1], 故一经问世便引起了人们广泛的关注, 目前在电子电器、汽车等领域都有很重要的应用^[2-6]。

然而, 早期PEI虽然提供了韧性、机械性能和加工性之间良好的平衡, 但是它的玻璃化转变温度(T_g)较低, 一般不超过220℃, 耐热性较差, 而且耐溶剂性也不是很理想, 易受到许多溶剂的攻击, 不适合作为航空结构材料^[7]。为了改善PEI的这些性

能, 也为了使其适应不同的使用要求, 尤其是适应更高工作温度及其他特殊环境的需要, 人们进行了一系列改进其性能的研究。

1 提高耐热性及耐溶剂性

GE公司^[8]在改进PEI的耐温性及耐溶剂性方面做了系统的研究工作, 以芳香二胺和混合二酐进行共缩聚反应, 通过改变混合二酐的比例, 可以得到玻璃化转变温度为217~300℃、柔性、透明、耐溶剂的PEI膜。此研究所用的单体为: 二酐, 包括双酚A酐(BPADA)、二苯醚四酸二酐(ODPA)、二苯硫四酸二酐(SDA); 二胺, 包括间苯二胺(*m*-PDA)、对苯二胺(*p*-PDA)、二氨基二苯甲烷(MDA)等。在PEI中随着SDA及ODPA比例的增加, 其形成膜的玻璃化转变温度逐渐升高, 特别是当ODPA的摩尔

分数增加到 100% 时,玻璃化转变温度可达到 300℃。PEI 的耐溶剂性随着 ODPA 含量的增加也得到了改善,若 ODPA 的摩尔分数达到 85%,PEI 在氯仿、间二甲苯、邻二氯苯、间甲酚等溶剂中均不溶解,在二氯甲烷中只轻微溶胀。

GE 公司^[9]以双酚 A 醚酐和均苯四酸二酐的混合物与二氨基二苯砜及间苯二胺(或对苯二胺)的混合物进行共缩聚反应,系统地考察了各物料比的变化对所得 PEI 玻璃化转变温度的影响。结果表明,随着二氨基二苯砜用量的增加,玻璃化转变温度也随之增加。当双酚 A 醚酐摩尔分数为 97%,均苯四酸二酐摩尔分数为 3%,二胺全部使用二氨基二苯砜时,所得模塑粉的玻璃化转变温度可达 263.3℃。

美国氰氨公司和 GE 塑料公司合作研制的第二代 PEI 被选用于连续纤维增强复合材料,这些聚合物的玻璃化转变温度可高达 330℃,同时保持了热塑性材料的特性。CYPAC 7156-1^[7,10]就是其中之一,其玻璃化转变温度达 275℃。实验结果表明第二代 PEI 有好的加工性能、机械性能及高的工作温度,该材料可在 350~385℃ 和 1.4 MPa 条件下熔融,生成的层压板表现出良好的耐溶剂性,在暴露于甲基乙基酮、液压流体或 JP-4 喷气燃料后,性能没有下降,材料在吸湿状态下于 180℃ 进行的性能测试下仍可保持上述性能。

2 改进耐冲击性 提高机械性能

PEI 是具有多方面用途的热塑性聚合物,特别是在注塑方面,它们通常是具有良好性能的高性能聚合物。然而它们的一个缺点是耐冲击性尚不理想,模压树脂有点脆,因此希望在不牺牲其他优异性能的情况下,进一步提高 PEI 的耐冲击性。

GE 公司^[11]采用加入冲击改进剂的方法来提高 PEI 的耐冲击性,实验中所用的 PEI 是 GE 公司、Mount Vernon 公司及 Indiana 公司出售的 Ultem 系列树脂,所使用的特殊的冲击改进剂是 α -烯炔与 α, β -不饱和乙二醇酯的共聚物。结果表明,凡加入冲击改进剂的材料耐冲击性都有几倍的增长,而热变形温度却没有大的变化,基本保持不变。

GE 公司^[12]经过多年的研究发现,PEI 与橡胶改性的聚苯乙烯的混合物比单独的 PEI 具有较好的抗冲击性、较高的热变形温度、良好的抗弯曲性能和抗拉伸强度。具体做法是将 90% 的 PEI 与 10% 的橡胶改性的聚苯乙烯在 310~329℃ 下挤压,制成粒状,然后模压成试验样品。

中国科学院大连化学物理研究所研制的 PEI^[13-15]以 ODPA 和二氨基二苯醚(ODA)为聚合单体,所制备的聚醚酰亚胺片材不仅有很好的抗冲击性能,而且耐热温度高、阻燃防火性能好,是一种综合性能优异的材料,可用以制造有高性能技术要求的结构材料。

采用掺和耐冲击性能好的高分子聚合物,做成所谓的特种合金^[16-17],如聚醚酰亚胺/聚苯硫醚合金、聚醚酰亚胺/聚碳酸酯合金、聚醚酰亚胺/聚醚醚酮合金和聚醚酰亚胺/聚酰胺合金,均能较好地改进 PEI 的力学性能。还需值得一提的是,作为热塑性的 PEI 比热固性聚合物具有较好的坚韧性,故近年来的研究趋向于用 PEI 与双马来酰亚胺或环氧树脂掺和以改进树脂的耐冲击性^[18-19],从而充分发挥二者各自的优点。由于二者的相容性好,改进工艺简单,故此类树脂应有好的发展前景。

3 提高阻燃防火性能

尽管 PEI 自身的阻燃防火性能是良好的,但作为工程塑料使用时,特别是在运输领域,要求其材料具有更好的阻燃及消烟性能。例如常用于飞机和汽车部件结构的阻燃 PEI 复合材料,以及导线绝缘材料,除要求有好的阻燃性外,还要求具有好的物理和化学稳定性。

GE 公司的 Glaser 等^[20]在 PEI 树脂中添加了有效量的氧化钼(MoO_3),其添加量为 0.2%~10%(基于化合物全部质量的质量分数),从而明显地降低了烟雾释放密度。

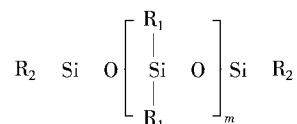
GE 公司^[21]研究表明,利用三聚氰胺与 PEI 树脂高弹体得到的混合物具有良好的阻燃防火性能,将 60%(质量分数)的 PEI 弹性体与 40%(质量分数)的三聚氰胺混合,可有效地改善 PEI 的阻燃防火性能,还保持了良好的机械性能。

也可以在 PEI 树脂中添加纳米 SiO_2 或 TiO_2 等^[22-24]来改善 PEI 的阻燃防火性能。

4 改善加工流动性

具有超高物理及化学性能,特别是具有高耐热性及力学性能的 PEI,可通过注塑工艺制成导线的涂料。对于具有高玻璃化转变温度的 PEI,在挤出或注塑成型时,需要很高的温度并需要设备有大的动力。传统的方法是通过加入润滑剂降低加工动力,但由此可能使树脂的机械性能及耐热性下降,为此要求使用具有耐高温性能的润滑剂。

GE 公司^[25]使用了称为硅油或硅树脂的聚有机硅酮作为润滑剂及流动改进剂,其结构式为:



其中, R_1 可以是 H、1~6 个碳的烷烃、苯基、取代苯基、卤素或 1~6 个碳的烷氧基, R_2 是甲基、羟乙基、烯基等。

加入少量的聚有机硅氧烷到 PEI 中,不仅可以改进注塑时的挤出速度,还可以改进 PEI 的某些机械性质。所加入的聚有机硅氧烷在 PEI 的加工过程中基本不挥发,其中苯基取代的聚有机硅氧烷还具有好的耐热性及与 PEI 好的相容性,如 SE-52 中含有约 5.3% (摩尔分数) 的二苯基链段。所用聚有机硅氧烷的黏度应大于 0.015 Pa·s,最好是 0.1 Pa·s,用量为改进 PEI 树脂总量的 1%~3% (质量分数),可以在加工过程中加入,也可以通过熔融掺入或溶解掺入。改性后的 PEI 的力学性能基本不变。

5 改性聚酰亚胺的应用

PEI 经改性后,不仅某些性能得以改善,而且原有的优良特性也得以保留,因此改性 PEI 具有更加广泛的用途。

具有良好热稳定性的 PEI 可做成薄膜、模塑粉、涂料及胶粘剂等。在汽车和航空制造业中,可以作为防护漆、高温电子绝缘材料使用;它还可用作垫圈或容器的内衬,并可与石棉纤维、云母纤维、玻璃纤维制造复合材料^[9]。

耐冲击性板材 Ultem613 可用于制造飞机的各个零部件,如舷窗、机头部件、座椅靠背、内壁板、门覆盖层以及供乘客使用的各种物件。PEI 和碳纤维组成的复合材料已用于新式直升飞机各种部件的结构。PEI 泡沫塑料,可用作运输飞机等的绝热和隔音材料。

GE 公司新开发的 PEI 及其复合材料^[26]作为空间飞行器的候选材料,可经受低地球轨道环境中原子氧的侵蚀、紫外线的辐射及冷热循环交变环境的冲击。此材料具有好的电性能,在较宽的温度及频率范围内具有稳定的耐电弧性。另外由于该材料本身就具有好的阻燃性,点燃温度为 535℃,耐燃性达到 UL94V—O 级,因此使用时无须再加阻燃剂。PEI/纤维复合材料在未来飞机及空间飞行器内部作为夹层板装饰材料是很有应用前景的。

PEI 经改性后性能更加完善,是一种很有发展前途的高性能材料。我国于 20 世纪 80 年代初由上海合成树脂研究所对 PEI 进行研究开发^[27],虽然迄今为止取得了很大进展,但我国的 PEI 生产规模小,产品品种少,技术落后,因此建议今后扩大 PEI 的生产规模,在制品上增加品种,并加强研究开发力度,使 PEI 制品更好地应用在国民经济的各个部门。

参考文献

- [1] 王正远. 工程塑料实用手册[M]. 北京: 中国物资出版社, 1994. 577.
- [2] General Electric Company. Polyetherimide flexible films[P]. EP 551747 A1, 1993-07-21.
- [3] 古河电气工业株式会社. 绝缘电漆 (Insulated electric wire)[P]. JP 特开平 11-66958 A2, 1999-03-08.
- [4] 古河电气工业株式会社. 押出被覆绝缘电漆およびその製造方法[P]. JP 特开平 10-60276 A2, 1998-03-03.
- [5] Mitsubishi Plastics Inc, Denso Corp. Heat-resistant insulating film, raw substrate for printed wiring board using the same and method for production the substrate [P]. WO 99/37704A1, 1999-07-29.
- [6] Cosmo Research Institute, Cosmo Oil Co Ltd. Resin composition, molded article thereof, and process for producing resin composition [P]. WO 99/41314A1, 1999-08-19.
- [7] Peake S I, Maranci A, Sturm E. Thermoplastic matrix composites based on poly(ether imides) [A]. In: Carson R, Burg M, Kjoller J, et al. 32nd Int SAMPE Symposium and Exhibition: Advanced Materials Technology '87[C]. California: Society for the Advancement of Material and Process Engineering, 1987. 420-432.
- [8] General Electric Company. Polyetherimide copolymers, and method for making[P]. EP 283835A1, 1988-09-28.
- [9] General Electric Company. Polyetherimides with high thermal stability and solvent resistance and precursors therefore [P]. US 4565858, 1986-01-21.
- [10] Peake S, Maranci A, Megna D. High-temperature poly(ether imide) composites[A]. In: Zakrzewski G A, Maaenko D, Peters S T, et al. 34th Int SAMPE Symposium and Exhibition: Tomorrow's Mater[C]. California: Society for the Advancement of Material and Process Engineering, 1989. 1235-1246.
- [11] General Electric Company. Impact modified polyetherimide resins[P]. EP 691380 B1, 1996-01-10.
- [12] General Electric Company. Polyetherimide-polyarylate blends[P]. US 4908419, 1990-03-13.
- [13] 孙彩霞, 王复东, 徐杰. 空间飞行器阻燃防火材料研究报告: 高性能聚酰亚胺材料的研制[R]. 中国国防科学技术报告 GF863-2-2-1-15. 大连: 中国科学院大连化学物理研究所, 2001.
- [14] 中国科学院大连化学物理研究所. 一种制备聚酰亚胺模塑粉的方法[P]. CN 1428360A, 2003-07-09.
- [15] 中国科学院大连化学物理研究所. 一种易加工的高性能聚酰亚胺材料及其制备方法[P]. CN 1428361A, 2003-07-09.

(下转第 66 页)

胶料的存储、加工及应用带来问题,因此填充前常对白炭黑表面进行处理。但是表面处理并非越彻底越好,二氧化硅表面需要保留一定数量的 Si—OH,才能起到补强的效果^[4-7]。

气相法白炭黑的性质及用量对硫化硅橡胶性能有重要的影响^[8],为使硫化硅橡胶获得较佳的物理机械性能,使用的气相法白炭黑的比表面积应大于 110 m²/g,添加量(质量分数,下同)达到 30%~40%时,硫化胶的拉伸强度和断裂伸长率达到最高值;不同类型的白炭黑对硅橡胶的物理机械性能也有影响,当填充量为 31%~40%时,亲水型气相法白炭黑的补强效果优于憎水型气相法白炭黑,但当填充量超过 42%时,则憎水型气相法白炭黑的补强效果超过亲水型气相法白炭黑,且其填充量可高达 60%。Okel 等^[9]系统地研究了沉淀法白炭黑的各种物理性能对硅橡胶物理机械性能的影响,希望通过白炭黑物理性能的组合找到可以定量预测硅橡胶机械性能的经验公式。他们认为:根据沉淀法白炭黑的比表面积、吸油度、pH 值、粒径、吸湿性、残余钠及金属盐类等综合性能参数,才能确定硅橡胶的最终性能。一般来说,高比表面积和吸油度、较小聚集粒径、低吸湿性、低残留钠和金属盐类,以及 pH 值在 5.5~6.0 之间的沉淀法白炭黑有好的补强性能。

溶胶-凝胶法原位生成二氧化硅纳米粒子增强硅橡胶是另一种很好的硅橡胶补强方法^[10-12]。将纯的硅橡胶硫化胶以浸泡法渗透进纳米粒子的前驱体,一定条件下进行溶胶-凝胶反应,反应完毕后减压干燥,即可得到基质为硫化胶、分散质为原位生成的纳米相无机粒子的复合橡胶;此外,还可将带有端羟基的聚硅氧烷,与纳米粒子的前驱体在一定条件下共同水解缩合,同时完成橡胶的硫化和增强。利用溶胶-凝胶技术可以有效地控制所得原位二氧化硅的粒径和粒径分布,而且二氧化硅在基质中的分

散非常均匀,二氧化硅与橡胶间的界面键合也可进行人工设计^[13]。溶胶-凝胶法制成的纳米复合橡胶具有很高的拉伸强度和撕裂强度,优异的滞后生热和动态/静态压缩性能,在最优化条件下的综合性能明显超过炭黑和白炭黑增强的橡胶,同时还可省去部分混炼加工过程。利用溶胶-凝胶法还可以在硅橡胶中原位生成其他纳米粒子,如 TiO₂、Al₂O₃、ZnO 等,适合制备特殊要求的硅橡胶复合制品。

1.2 黏土纳米粒子

黏土的主要组成是黏土矿物。黏土矿物是一类颗粒极细、具有层状结晶的水化硅酸盐。黏土粒子由很多晶层组成,晶层表面氧元素比重较大,且有过剩电荷,因而极易结合正离子。层与层间因共用正离子而形成非常紧密的结合,常规的聚合物机械合力不足以将黏土分层,因此,黏土与聚合物简单的机械熔体共混得到的只是微米级黏土/聚合物复合材料,要想获得黏土在聚合物中的单层或多层的纳米级分散,必须利用黏土的结构特性形成更强的插层驱动力。

用于制备纳米复合材料的黏土,应具有以下特殊性质^[14]:层状结构;纯度高;黏土表面化学特性可以调节;稳定性好。黏土有众多品种,其中高纯度蒙脱土是优选的分散相材料,具有上述结构特性的其他黏土也可选用,如伊利石、绿泥石等。黏土增强的硅橡胶可以达到满意的增强效果,并且成本较低,同时还可避免使用白炭黑操作时易被人体吸入,影响身体健康的弊病。

采用熔融插层法,借助有机季铵盐的离子交换,可以制得硅橡胶和有机蒙脱土的纳米复合材料。此法中有机蒙脱土被剥落成约 50 nm 的厚度,均匀分散在硅橡胶的基体中,聚二甲基硅氧烷分子进入到有机蒙脱土的层与层之间,制得的硅橡胶物理机械性能和抗油性有很大的提高,接近气相法白炭黑补

(上接第 64 页)

[16] General Electric Company. Polyetherimide resin/polyester resin blends [P]. EP 900828A1, 1999-03-10.
 [17] Frigione M, Naddeo C, Acierno D. [J]. J Polym Eng, 1997, 16(3): 217-229.
 [18] Shin S, Jang J. [J]. J Appl Polym Sci, 1997, 65(11): 2237-2246.
 [19] Chen H H, Schott N R. [J]. Polym Prepr, 1992, 33(1): 498-500.
 [20] General Electric Company. Flame retardant polyetherimide-containing compositions [P]. EP 637607A2, 1995-02-08.
 [21] General Electric Company. Flame retardant polyetherimide ester elastomers [P]. EP 281003A1, 1988-09-07.

[22] Liu J, Gao Y, Wang F, et al. [J]. J Appl Polym Sci, 2000, 75(3): 384-398.
 [23] Liu J, Gao Y, Wang F, et al. [J]. Journal of Materials Science, 2002, 37(14): 3085-3088.
 [24] General Electric Company. Flame retardant siloxane polyetherimide copolymer compositions [P]. EP 526161A1, 1993-02-03.
 [25] General Electric Company. Silicone-modified polyetherimides [P]. US 4663378, 1987-05-05.
 [26] Diehl R G. Application of continuous fiber reinforced thermoplastics in aircraft interiors [R]. N94-10775. Hampton, VA: NASA Langley Research Center, 1994.
 [27] 高良吕, 沈毅忠. [J]. 高分子材料, 1989, (4): 6-10. ■