

# 聚酰亚胺基纳米复合材料的研究进展

郑 鹏, 贺国文, 李衡峰

(中南大学 材料科学与工程学院, 湖南 长沙 410083)



李衡峰

**摘 要:** 聚合物基纳米复合材料具有许多不同于常规复合材料的特性, 如同步增韧增强、高强度、高模量、光电转换、高效催化等特性, 因此是纳米复合材料研究领域的一个重要方面。主要介绍了聚酰亚胺(PI)基无机纳米复合材料的研究现状, 阐述了不同纳米增强物质, 如碳纳米管、氧化铝( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )、氧化镁( $\text{MgO}$ )、二氧化钛( $\text{TiO}_2$ )和二氧化硅( $\text{SiO}_2$ )等5种无机纳米粒子自身的表面改性方法和他们对PI的改性机理。同时, 综述了聚酰亚胺基纳米复合材料的有关性质及应用。

**关键词:** 聚酰亚胺; 纳米复合材料; 改性

**中图分类号:** TB33      **文献标识码:** A      **文章编号:** 1674-3962(2011)12-0040-06

## Recent Advances of Polyimide Based Nanocomposite Materials

ZHENG Peng, HE Guowen, LI Hengfeng

(School of Materials Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, China)

**Abstract:** Polymer based nanocomposites unlike conventional composite materials have many excellent properties such as simultaneous toughening and strengthening, high strength, high modulus, photovoltaic conversion, catalysis of high efficiency, and therefore is an important aspect in the research field of nano-composite materials. Recent progress and status of Polyimide-matrix Nano-composite materials are introduced and surface modifications of different reinforcing materials are expounded in this paper. Besides, five reinforcing materials (carbon nano-tube, aluminum oxide, magnesium oxide, titanium dioxide and silicon dioxide), are introduced, as well as their own surface modification. In addition, we have also introduced properties and applications of Polyimide-matrix Nano-composite materials.

**Key words:** polyimide; nano-composite materials; modification

### 1 前 言

纳米复合材料因具有许多不同的种类及独特的物理化学性能, 而受到世界各国科研工作者的普遍关注<sup>[1]</sup>。纳米复合材料是指由2种或2种以上固相合成的至少有一维尺寸为纳米级(1~100 nm)的材料。这些固相包括非晶质、半晶质、晶质或者兼而有之, 可以是无机物, 也可以是有机物或两者兼有。纳米粒子具有独特的表面效应、体积效应、量子尺寸效应及宏观量子隧道效应等。聚合物具有密度小、耐腐蚀、易加工等诸多优良特性, 这使聚合物基纳米复合材料呈现出许多不同于常规复合材料的特性, 如同步增韧增强效应、高强度、高模

量、光电转换、高效催化等特性, 因而, 聚合物基纳米复合材料是纳米复合材料研究领域的一个重要方面。

聚酰亚胺(PI)是重复单元中含有酰亚胺基团的芳杂环高分子化合物, 具有很好的耐热性、热稳定性和优异的力学、电学、化学性能, 现已广泛应用于航空、航天、电子、核动力、通讯及汽车等尖端技术领域和相关行业。PI有多种合成方法<sup>[2]</sup>, 比较常用的是两步法, 即利用二胺和二酐反应生成聚酰胺酸(PAA), 再热亚胺化得到PI<sup>[3]</sup>。

将无机纳米粒子掺入PI可以大大改善PI的各项性能, 例如, 可以降低其热膨胀系数, 提高其物理机械性能, 改善其介电性能和成型加工性等。但是, 由于纳米粒子粒径小、比表面大、极易团聚, 表面极性大, 与大部分聚合物相容性差, 因此采用一般共混技术难以实现纳米尺度上的均匀分散, 于是混合不均匀使现有的界面改性技术难以消除填料与聚合物基体间的界面张力和实

收稿日期: 2011-02-15

基金项目: 湖南省自然科学基金项目(10JJ5057)

通信作者: 李衡峰, 男, 1972年生, 教授, 博士生导师

理理想的界面粘接, 达不到纳米粒子填充的目的<sup>[4]</sup>。因此, 纳米粒子表面的改性成为聚酰亚胺/无机纳米粒子复合材料研究的又一重要方面。

表面改性是指用物理的或化学的方法对粒子表面特性, 如表面原子层结构、表面亲/疏水性、电性、化学吸附和反应特性等进行改性处理<sup>[4]</sup>, 以便增强粒子在介质中的相容性, 使纳米粒子在有机物或水中均匀分散, 以达到改变粒子表面理化性质的目的。

本文详细介绍了聚酰亚胺、无机纳米粒子改性聚酰亚胺以及无机纳米粒子表面改性等方面的研究进展。

## 2 聚酰亚胺

### 2.1 研究概况

PI 指主链上含有酰亚胺环的一类聚合物, 其中最重要的是含有酰亚胺结构的聚合物<sup>[5]</sup>。PI 作为工业上广泛使用的耐热等级最高的高分子材料, 它除具有优良的机械强度和韧性外, 还具有低吸水性, 低介电性, 低热膨胀系数和气体阻隔性, 耐高温、耐低温, 有很宽的溶解度谱, 优异的耐辐射性能, 自熄性好、发烟率低以及在极高真空中放气量少和无毒等特性。目前, PI 的研究主要集中在以下几个方面。

**可溶性聚酰亚胺分子的设计与合成**<sup>[6]</sup> 这主要基于分子设计的思想, 目前, 主要通过在主链中引入柔性结构单元<sup>[7]</sup>, 如醚键、酮键等, 在侧链上引入大的侧基, 如苯基、甲基等<sup>[8-9]</sup>方法来合成可溶性 PI。也可同时引入柔性结构单元和大的基团。

**功能聚酰亚胺的合成与应用** 即在 PI 分子链中引入能降低分子间作用力的功能性侧基<sup>[6]</sup>。一种方法是先合成含功能性官能团的单体, 再进一步聚合生成侧链型 PI; 另一种是先合成亚胺化, 且主链上带有具有反应活性基团的 PI, 再通过一些温和的反应将功能性基团接到 PI 的主链上, 得到侧链功能化的 PI。

**聚酰亚胺纳米复合材料**<sup>[10]</sup> 无机纳米粒子和 PI 复合, 不仅可以降低 PI 的热膨胀系数, 改善其成型加工性能, 还能显著提高 PI 的热力学性能, 改善介电性能和吸湿性等。常用来改性 PI 的无机粒子有碳纳米管,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{TiO}_2$  和  $\text{SiO}_2$  等。

### 2.2 聚酰亚胺的合成方法

就合成方法而言, 根据不同应用目的可有多种合成途径<sup>[5,11]</sup>。

#### 2.2.1 由二酐和二胺反应合成聚酰亚胺

如图 1 所示, 由二酐和二胺反应通过两步法合成聚酰亚胺<sup>[5,11]</sup>: 在非质子极性溶剂中, 由二酐和二胺反应获得聚酰胺酸溶液, 再通过化学方法脱水使聚酰胺酸成

环得到聚酰亚胺, 或将聚酰胺酸溶液进行涂膜或纺丝以去除溶剂, 再经高温脱水成环形成聚酰亚胺。

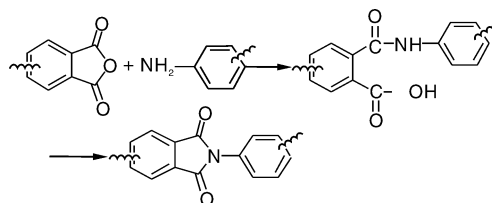


图 1 二酐与二胺反应合成聚酰亚胺

Fig. 1 Synthesis of PI by dianhydride and diamine

#### 2.2.2 由四元酸和二元酐合成聚酰亚胺<sup>[5]</sup>

如图 2 所示, 在高沸点溶剂中, 由四酸和二胺反应合成盐, 再在高温下脱水形成聚酰亚胺, 或者四酸在  $150\text{ }^{\circ}\text{C}$  高温下脱水成酐, 然后再与二胺反应生成聚酰亚胺。

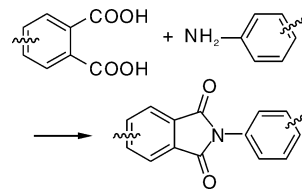


图 2 四元酸和二元酐反应合成聚酰亚胺

Fig. 2 Synthesis of PI by quaternary acid and dianhydride

#### 2.2.3 其他制备方法<sup>[5]</sup>

由四酸的二元酯和二胺反应可获得聚酰亚胺, 也可通过二酐和二异氰酸酯反应、邻位二碘代芳香化合物和一氧化碳在钨催化下与二胺反应、由酯基或酰胺基的邻位碘代物在钨催化下与一氧化碳反应得到聚酰亚胺。

## 3 无机纳米粒子改性聚酰亚胺

### 3.1 聚酰亚胺/无机纳米粒子复合材料制备方法

#### 3.1.1 溶液-凝胶法

溶液-凝胶法, 也即原位生成法, 是目前最常用的制备聚酰亚胺/无机纳米粒子复合材料的方法之一。其原理为<sup>[10]</sup>: 无机纳米粒子在聚酰亚胺的前躯体或单体的共溶剂中水解并缩合形成凝胶, 而此凝胶不与聚合物聚酰亚胺发生相分离, 即可获得聚酰亚胺/无机纳米粒子复合材料。该方法优点是在开始阶段通过选择不同的原料和控制条件, 可以制备出粒子尺度不同的材料; 缺点是由于大多数聚酰亚胺都是不可溶解的, 而且在制备过程中聚酰亚胺和无机纳米粒子基本上是同时形成的, 这增加了控制聚酰亚胺和无机纳米粒子形态的难度<sup>[12]</sup>。

#### 3.1.2 无机离子掺混法

掺混法是制备复合材料最简单的方法, 适用于各种形态的无机粒子。制备时将无机纳米粒子加入到聚酰胺

酸或可溶性聚酰胺溶液中,充分搅拌,使其在溶液中均匀混合,再经聚合或直接去除溶剂即可。掺混法主要包括直接分散聚合法和插层法。直接分散聚合法又叫共混法,即采用超声波分散、机械共混等手段,使无机纳米粒子在 PI 的前驱体或预聚体中均匀分散,然后在一定条件下酰胺化,形成 PI/无机纳米复合材料<sup>[10]</sup>。但由于纳米颗粒粒径小,界面自由能大,容易团聚,因此必须对其进行表面改性。插层法是制备聚合物基复合材料的有效方法之一,具有工艺简单,原料来源丰富、廉价等优点。其原理是将有机单体插入片层结构中进行原位聚合或将聚合物直接插入夹层中,这可使片层与聚合物之间形成强的化学键,使材料性能得到明显提高<sup>[10]</sup>。

### 3.2 无机纳米粒子表面改性

由于纳米颗粒的表面效应,粒子的布朗运动及范德华力和氢键的影响,无机纳米粒子在溶液中易于团聚,故必须对其进行表面改性。表面改性主要分为表面物理改性和表面化学改性 2 大类。

表面物理改性即将吸附包裹剂固定在纳米粒子表面,以达到表面改性的目的,一般采用吸附剂(或表面活性剂)对纳米粒子进行改性,或用高分子分散剂使纳米粒子均匀分散于溶液中。高分子分散剂包括如  $-OH$ ,  $-NH_2$  等活性官能团和可溶解的大分子链,如聚醚、聚酯等。

表面化学改性使改性物和纳米粒子间产生强大的相互作用,包括表面活性剂法、粒子表面接枝聚合法、等离子体与辐照引发接枝聚合法和力化学引发接枝法。

#### 3.2.1 碳纳米管的表面改性

碳纳米管特殊的结构和优异的性能可显著提高复合材料在力学、电学和磁学等方面的性能<sup>[13]</sup>,然而,由于其长径比大和表面能高,容易团聚,这限制了碳纳米管优异性能的发挥。为此对碳纳米管进行改性是十分必要的。阴强等<sup>[14]</sup>利用 Fenton 试剂对碳纳米管进行表面改性,研究了 Fenton, Fenton/超声波(US)以及 Fenton/紫外线(UV)对碳纳米管表面的影响,并探讨了 Fenton 试剂与碳纳米管的作用机理,如图 3。

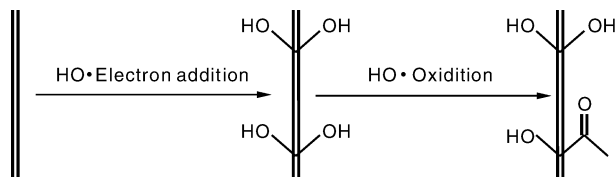


图 3 Fenton 试剂与碳纳米管的作用机理

Fig. 3 Mechanism of Fenton reagent and carbon nanotubes

结果表明:Fenton/UV 反应能够在碳纳米管表面引入大量羟基以及少量的羧基,且不会较大程度地损坏碳

纳米管的结构;机理分析表明,Fenton 试剂主要是利用 Fenton 反应产生的羟基自由基( $HO\cdot$ )对碳纳米管的不饱和键进行羟基化加成。邱军等<sup>[15]</sup>用两亲性聚合物对多壁碳纳米管(MWCNTs)进行改性,结果表明:在适合的条件两亲性聚合物聚乙烯基吡咯烷酮(PVP)可以被引入到多壁碳纳米管表面,改性后的 MWCNTs 在醋酸丁酯和水中具有良好的溶解性。同时,利用共价修饰和非共价修饰对碳纳米管进行改性<sup>[16]</sup>,共价修饰即在 CNTs 上共价连接一些适宜的基团,通过这种方法可以改善其溶解度,提高分散性,在表面和聚合物之间产生化学键连接。

#### 3.2.2 纳米氧化铝的改性

纳米  $Al_2O_3$  粉末导热系数高、电气性能好,将其作为填料添加到聚合物中,不仅可以提高材料的导热性,还可以改善聚合物介电性能,因此,被广泛应用在绝缘材料领域。 $Al_2O_3$  粉末的改性方法主要有包覆改性法和表面化学改性法<sup>[17]</sup>。粉体的表面包覆改性是在原来单一组分的基元物质表面上,均匀地引入一种或者是多种其它组分的物质,以改变原来基元的基本性质的方法;表面化学改性是通过表面改性剂与  $Al_2O_3$  粉体表面进行化学反应或化学吸附的方式完成的。陈彩凤<sup>[18]</sup>采用包覆沉淀法在纳米  $\alpha-Al_2O_3$  粒子上包覆镍,制备出包覆效果较好的包覆复合粉体。薛如军等<sup>[19]</sup>用硅烷偶联剂 KH570 在乙醇溶剂中以酸水溶液为催化剂进行水解后对纳米氧化铝进行湿法表面修饰改性,用灼烧法测定了粉体表面偶联包覆率,以此为指标研究了 KH570 的水解条件及其对偶联效果的影响。结果表明,酸种类等水解条件对偶联效果有很大影响;适宜的偶联剂水解条件为:草酸作催化剂,调 pH 值为 3~4,室温下水解 1 h。适宜的纳米氧化铝表面修饰条件为:偶联剂质量分数 4.5%,在 45 °C 偶联 5.5 h。氧化铝的偶联修饰机理为:硅烷偶联剂与纳米氧化铝表面的羟基发生化学键合,从而实现纳米氧化铝的表面修饰改性。

#### 3.2.3 纳米二氧化硅的改性

纳米  $SiO_2$  粉末可由硅或有机硅的氯化物在高温条件下水解得到,其在纳米尺度具有量子隧道效应、特殊的光电性能、高磁阻现象,以及高温下仍有强度高、韧性好、稳定性好等特性。将  $SiO_2$  无机质点引入 PI 有机聚合网络中,可改善 PI 的网络结构,提高其物化性能、力学性能和热稳定性等性能。Espiard 等<sup>[20]</sup>研究了在乳液中用自由基在硅粒子上进行接枝的过程。粒子表面用硅烷偶联剂处理后在过硫酸钾的引发下与丙烯酸乙酯乳液聚合。经硅烷偶联剂处理的  $SiO_2$  粒子分散于水中时发生轻微团聚,这些粒子团聚体内部间隙使部分聚合物

留在其中。实验证明, 未经硅烷偶联剂处理的硅粒子, 接上的聚合物很容易被洗脱。Tsubokawa 等<sup>[14]</sup> 首先用 4-三(甲氧基)甲硅烷基-1, 2, 5, 6 四氢化邻苯二甲酸酐(TSPA)在粒子的表面引入酸酐基团, 无机粒子包括  $\text{SiO}_2$  (16 nm),  $\text{TiO}_2$  (120 nm), 和镍锌铁酸盐(15 nm), 接着用 KOH 中和这些酸酐基团, 使粒子表面接上 -COOK 基团。随后进行的纳米粒子上接枝不同聚合物的结果显示, 通过环氧化合物的共聚, 含阴离子引发剂的纳米粒子具有很高的接枝率。

### 3.2.4 纳米二氧化钛的改性

纳米  $\text{TiO}_2$  具有优良的光学、电学及力学特性和较好的热稳定性、化学稳定性, 可提高材料的耐高温性能和耐老化性能, 而且热膨胀系数与 PI 匹配, 因此可通过在 PI 中加入  $\text{TiO}_2$  使其各种性能得到较大改善。将有机分子包覆在纳米  $\text{TiO}_2$  粒子表面, 在溶剂中舒展开的碳链可阻止纳米颗粒的相互靠近, 以达到分散的效果。在用有机物对纳米粒子进行改性前, 先用偶联剂或表面活性剂对其进行预处理, 以利于有机聚合物在其表面牢固结合。翟宝清等<sup>[21]</sup> 利用化学合成法, 将无机小分子  $\text{TiO}_2$  纳米颗粒加入 PMDA/ODA 体系中, 制成 PI/ $\text{TiO}_2$  复合薄膜。结果表明,  $\text{TiO}_2$  分子在 PI 基体中分散情况良好, PI/ $\text{TiO}_2$  薄膜材料不仅对紫外光有优越的吸收性能, 而且其吸湿性能降低了 0.3 个百分点。也可在二元包覆  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  薄膜的基础上, 分别用钛酸酯偶联剂、硅烷偶联剂、三乙醇胺和季戊四醇对  $\text{TiO}_2$  表面进行有机改性, 结果表明, 不同改性剂与颗粒表面存在不同程度的化学键作用, 且表现不同的疏水性。

### 3.2.5 纳米氧化镁的改性

对于  $\text{MgO}$ , 主要采用物理方法和化学方法对其进行表面改性。物理方法即利用球磨、研磨、高速剪切等机械应力使粒子表面激活, 以改变其表面晶体结构和物理化学结构; 化学方法主要包括偶联剂法、酯化反应法、表面接枝改性法等方法。宋艳玲等<sup>[22]</sup> 采用溶胶-凝胶法, 以  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{NH}_4\text{OH}$  为原料, 以聚乙二醇(PEG)为改性剂进行了纳米  $\text{MgO}$  的改性研究。结果表明, PEG 不但控制了纳米  $\text{MgO}$  粒子的形状和大小, 还提高了粒子的结晶度和分散性, 基本上无团聚现象。蒋红梅等<sup>[23]</sup> 采用沉淀转化法制备了纳米氧化镁粒子, 用钛酸酯偶联剂为改性剂对纳米氧化镁进行表面改性, 得到最佳工艺条件为: 改性剂用量 3% ~ 5% (质量分数), 改性时间为 2 h, 球磨转速 240 ~ 300 r/min。结果表明, 表面改性后的纳米氧化镁粒子表面呈疏水性, 在有机溶剂中分散性好, 粒子与改性剂之间发生了化学键合。

## 3.3 聚酰亚胺/无机纳米粒子复合材料性能研究

聚酰亚胺纳米复合材料不仅具有无机材料和有机材料的特性, 如无机材料的耐热性、高温热稳定性、低热膨胀系数以及有机聚合物的韧性、延展性和可加工性等, 而且由于纳米粒子微小的尺寸, 大大增加了界面间相互作用, 这对复合材料而言既增韧又增强。

### 3.3.1 力学性能

用无机粒子改性聚酰亚胺, 通常是为了提高其耐热性、刚性和尺寸稳定性, 而这些性能的提高往往带来复合材料柔韧性能的下降, 难以两者兼顾。但纳米粒子改性聚酰亚胺等聚合物材料时则会两者兼得, 如研究 PI/ $\text{SiO}_2$  杂化材料力学性能时发现<sup>[24]</sup>, 增加  $\text{SiO}_2$  的含量, 可使杨氏模量线性增加, 拉伸强度、断裂伸长率也增加; 在一定的  $\text{SiO}_2$  含量范围内, 杂化材料同时具有增强和增韧的效果。这可能是因为增强作用的  $\text{SiO}_2$  纳米粒子改变了聚酰亚胺材料中的应力作用点。另外, 杨氏模量线性增加还受无机材料的取向和纵横比的影响。加入少量的小分子偶联剂有利于增加有机分子与无机物之间的兼容性, 使体系的拉伸强度和韧性得到更好改善。

### 3.3.2 热性能

PI/纳米复合材料以其耐高温特性而受到众多科研工作者的青睐, 其热稳定性通常高于纯聚合物, 在高温时更为明显。它可在 300 °C 高温下长期使用。用热失重分析(TGA)测定的聚酰亚胺热分解温度最高可达到 600 °C。PI 在受热作用下发生物理(软化, 熔融)和化学(降解, 交联, 氧化)变化, PI 的降解和交联是一个共存的竞争反应, 降解造成分子链的断裂, 从而使分子量降低, 并使材料丧失力学性能, 而适度的交联可以提高聚合物的强度, 但过度交联又会使材料发硬, 也对材料的性能不利。PI 热稳定性的好坏决定了材料在受热情况下发生上述变化的难易程度, 热稳定性越好, 发生上述变化的可能越小, 从而使材料具有更宽松的加工范围和更长的使用寿命, 反之, 则对材料的加工和使用不利<sup>[25]</sup>。

### 3.3.3 介电性能

普通芳香聚酰亚胺的介电常数为 3.5 左右, 含氟或具有大的侧基的聚酰亚胺介电常数可降至 2.5 左右, 介电损耗约为  $10^{-3}$ , 介电强度为 100 ~ 300 kV/mm, 体积电阻为  $10^{15-17} \Omega \cdot \text{cm}$ 。翟宝清<sup>[26]</sup> 依据化学合成原理, 采用原位一体工艺, 合成了聚酰胺酸(PAA), 再通过正硅酸乙酯的改性, 最后得到介电常数为 2.2 复合材料。

### 3.3.4 光学性能

材料光学性质的一个重要指标是材料的透明性。当

无机纳米粒子掺杂入聚酰亚胺时,往往只有在杂化材料内部形成分子水平或较小的纳米级相时才会得到宏观透明的材料。无机纳米粒子的引入也会影响材料的折射率。例如当高折射率的  $\text{TiO}_2$  引入到聚酰亚胺中可提高材料的折射率,这种材料可用于光波导材料。

### 3.4 聚酰亚胺/无机纳米粒子复合材料的应用

聚酰亚胺复合材料作为一种功能材料,在高温状态下具有良好的介电性能和优良的力学性能等,已被广泛应用于各个领域。

#### 3.4.1 用作介电材料

聚酰亚胺作为一种热稳定性好、机械性能和电性能优异的高分子材料,一项重要应用就是微电子器件封装和作为介电或绝缘材料。另外改变 PI 的结构,可获得延展性良好的 PI 纳米复合材料,用作包装材料<sup>[27-28]</sup>。

#### 3.4.2 用于薄膜

在众多膜材料中,PI 的综合性能最佳,具有耐高温、耐高压、耐溶剂和其他化学物质侵蚀以及成膜性好等特点,可用于气体分离膜、超滤膜、空气除湿用膜和渗透汽化膜等。目前,关于 PI 气体分离膜的报道较多<sup>[5]</sup>;超滤膜广泛应用于电子、饮料、食品、医药和环保等各个领域。空气除湿膜在现代工业生产、医疗卫生和日常生活中有着广泛的应用。由于 PI 具有出色的耐热性、耐溶剂磨蚀性能和好的机械性能,因而在渗透汽化方面有着广泛的应用。

#### 3.4.3 用作感光材料

在光电领域,PI/无机纳米复合材料常用于制作广波号、光联结等光学器件,感光 PI 复合材料除具有常规 PI 的优良性能外,还可在材料上直接刻蚀图形,简化工艺步骤。另外,由于该杂化材料具有更高的折射率,因此可用于制备光学器件。

## 4 结 语

PI 纳米复合材料具有优异的综合性能,可应用于薄膜、复合材料、涂料、纤维、光刻胶、胶粘剂、泡沫塑料、分离膜、液晶材料、传感器用材料及微电子等众多领域。但目前大多数这种材料还处在实验室研制阶段,没有形成工业化和产业化。PI/纳米复合材料的研究方向将主要集中在以下几方面:

(1) 高性能复合材料的合成、性能的提高及应用领域的开拓;

(2) 具有特殊性能的新单体的合成、功能型 PI(如非线性光学 PI 和含氟 PI 等)的研制,实现多样化;

(3) 探索新的应用领域,改善工艺流程;

(4) 进一步改善原有 PI 性能;

(5) 提高商品化 PI 产品质量及高档次 PI 产量,以增强我国同类产品的竞争力;

(6) 大幅度降低 PI 生产成本,在此基础上实现规模化和民用化,以满足各行业对高性能材料的需求。相信 PI/纳米复合材料作为一种具有综合优越性能的新型材料,必将得到更为广泛的应用。

## 参考文献 References

- [1] Leng Shiliang(冷世良). 聚合物基纳米复合材料的制备与应用[J]. *Chemistry Industry and Engineering Progress* (化工进展), 2007, 26(12): 1 738-1 742.
- [2] Liao Xueming(廖学明), Lü Xingjun(吕兴军), Yu Wanneng(余万能). 聚酰亚胺合成方法的比较研究[J]. *Insulating Materials*(绝缘材料), 2008, 41(4): 33-41.
- [3] Liao Xueming(廖学明), Song Zhixiang(宋志祥), Yu Wanneng(余万能). 聚酰亚胺的合成和应用[J]. *Adhesion in China*(粘接), 2008, 29(10): 32-37.
- [4] Ou Baoli(欧宝立), Li Duxin(李笃信). 无机纳米粒子表面修饰[J]. *Polymer Material Science and Engineering*(高分子材料科学与工程), 2008, 24(5): 1-5.
- [5] Ding Mengxian(丁孟贤). *Polyimide Chemistry, the Relationship between Structure and Properties and Materials*(聚酰亚胺化学,结构与性能的关系及材料)[M]. Beijing: Science Press, 2006: 1-30.
- [6] Sava I, Resmerita A M, Lisa G, et al. Synthesis and Photochromic Behavior of New Polyimides Containing Azobenzene Side Groups[J]. *Polymer*, 2008, 49: 1 475-1 482.
- [7] Liu Jingang(刘金刚), Zhang Xiumin(张秀敏), Li Zhuo(李卓). 砜基取代高折射率高透明性聚酰亚胺的合成与性能[J]. *Functional Materials*(功能材料), 2008, (39): 460-464.
- [8] Ge Z Y, Fan L, Yang S Y. Synthesis and Characterization of Novel Fluorinated Polyimides Derived from 1, 10-Bis (4-Aminophenyl) 1-(3-Trifluoromethylphenyl)-2,2,2-Trifluoroethane and Aromatic Dianhydrides[J]. *Eur Polym J*, 2008, 44: 1 252-1 260.
- [9] Hsiao S H, Chang Y M, Chen H W, et al. Novel Aromatic Polyamides and Polyimides Functionalized with 4-Tert-Butyltriphenylamine Groups[J]. *Polym Sci Part A: Polym Chem*, 2006, 44: 4 579-4 592.
- [10] Li Fucheng(李福成), Zi Jing(訾静). 聚酰亚胺(PI)/无机纳米复合材料的制备,结构与性能[J]. *Fiber Composites*(纤维复合材料), 2005(3): 6-10.
- [11] Mu D, Jin Y. Study of an Oxidized Al Substrate for Electronic Packaging [J]. *Journal of Material Science-Materials in Electronics*, 2000(11): 239-242.
- [12] Qin Jiaqiang(秦家强), Gu Yi(顾宜). 聚酰亚胺/无机粒子复合材料制备过程中的形态控制[J]. *Materials Review*(材料导报), 2005, 19(9): 41-43.

- [13] Chen C S, Chen X H, Yang Z, *et al.* Effect of Multi-Walled Carbon Nanotubes as Reinforced Fibres on Tribological Behaviour of Ni-P Electroless Coatings[J]. *Diamond and Related Materials*, 2006, 15(1): 151–156.
- [14] Yin Qiang(阴 强), Li Aiju(李爱菊), Sun Kangning(孙康宁), *et al.* Fenton 试剂对碳纳米管表面改性研究[J]. *Journal of Synthetic Crystals*(人工晶体学报), 2009, 38(6): 1 481–1 484.
- [15] Qiu Jun(邱 军), Zhang Shihong(张世红), Zhou Jianguo(周建国), *et al.* 多壁碳纳米管的表面改性及其在防火涂料中的应用[J]. *New Carbon Materials*(新型炭材料), 2009, 24(4): 344–348.
- [16] Chen Chuansheng(陈传盛), Liu Tianguai(刘天贵), Chen Xiaohua(陈小华), *et al.* 碳纳米管的表面修饰及其应用[J]. *Materials For Mechanical Engineering*(机械工程材料), 2007, 33(11): 1–6.
- [17] Li Honglin(李宏林), Wan Xinjun(万新军), Gao Xiaobao(高晓宝), *et al.* 氧化铝粉末改性研究进展[J]. *China Ceramics*(中国陶瓷), 2008, 44(8): 10.
- [18] Chen Caifeng(陈彩凤), Chen Zhigang(陈志刚). Ni 包覆纳米  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  复合粉体的制备与应用[J]. *Ordnance Material Science and Engineering*(兵器材料科学与工程), 2006, 29(5): 34–37.
- [19] Xue Rujun(薛如军), Wu Yucheng(吴玉程). 硅烷偶联剂表面修饰纳米氧化铝[J]. *Chinese Journal of Applied Chemistry*(应用化学), 2007, 24(11): 1 236–1 239.
- [20] Espiard P H, Guyot A. Poly (Ethyl Acrylate) Latexes Encapsulating Nanoparticles of Silica: Grafting Process onto Silica[J]. *Polymer*, 1995; 36(23): 4 391–4 395.
- [21] Zhai Baoqing(翟宝清), Wang Duo(王 铎).  $\text{TiO}_2$  改性聚酰亚胺功能材料的研制[J]. *New Chemical Materials*(化工新型材料), 2008, 36(12): 103–105.
- [22] Song Yanling(宋艳玲), Zhou Yingchun(周迎春), Zhang Qijian(张启俭). 高分子改性纳米氧化镁的制备和表征[J]. *Chemical Engineer*(化学工程师), 2005(6): 9–10.
- [23] Jiang Hongmei(蒋红梅), Guo Renmin(郭人民). 一种纳米氧化镁表面改性工艺的研究[J]. *Inorganic Chemicals Industry*(无机盐工业), 2005, 37(1): 26–28.
- [24] Cao Feng(曹 峰), Zhu Zikang(朱子康), Yin Jie(印 杰), *et al.* 新型光敏  $\text{PI/SiO}_2$  杂化材料的制备与性能研究[J]. *Journal of Functional Polymers*(功能高分子学报), 2003, 13(3): 25–29.
- [25] Chen Juan(陈 娟). *Polyimide Nanofibers Blend Preparation and Characterization*(共混聚酰亚胺纳米纤维的制备及其性能表征)[D]. Jiangxi: Department of Organic Chemistry, Jiangxi Normal University, 2009.
- [26] Zhai Baoqing(翟宝清). 介电材料聚酰亚胺的改性研究[J]. *Foundry Technology*(铸造技术), 2008, 29(8): 1 110–1 112.
- [27] Tong Y J, Li Y S, Liu J P. Preparation and Properties of Polyimide Films Codoped with Barium and Titanium Oxides [J]. *J Appl Polym Sci*, 2002, 83: 1 810–1 816.
- [28] Lin B, Liu H, Zhang S, *et al.* Structure and Infrared Emissivity of Silicon-Containing Polyimide/ $\text{BaTiO}_3$  Nanocomposite [J]. *J Solid State Chem*, 2004, 177: 3 849–3 852.

## 中科院兰州化学物理研究所碳化物陶瓷表面自润滑 碳化物衍生碳涂层研究获重要进展

二元碳化物(如碳化硅、碳化钨和碳化钛)和三元碳化物(如钛硅碳)是摩擦学领域十分重要的材料,然而它们在干滑动条件下都不具备自润滑特性,从而限制了其应用。中科院兰州化学物理研究所先进润滑与防护材料研发中心研究人员通过在碳化硅和钛硅碳表面制备自润滑碳化物衍生碳(CDC)涂层,从而使这些碳化物在无润滑的滑动条件下亦具有自润滑性。

研究人员通过在 1 000  $^{\circ}\text{C}$  下氯化 5 h,分别在碳化硅和钛硅碳表面制备了具有不同的微结构的 CDC 涂层,考察了室温下无润滑条件下 2 个 CDC 涂层分别与氮化硅对磨时的摩擦磨损,并对 2 个 CDC 涂层的摩擦学性能进行了对比。

结果表明,2 个 CDC 涂层与氮化硅球对磨时均呈现自润滑。氮化硅球的磨损极低,不能用称重法和磨斑法测量。就摩擦系数、磨损性和磨损转变的临界载荷而言,碳化硅表面的 CDC 涂层比钛硅碳表面的 CDC 涂层性能更优异。碳化硅表面的 CDC 涂层由纳米晶和等轴晶粒的非晶碳构成,摩擦学性能优异,其摩擦系数仅为 0.08,大约是钛硅碳表面 CDC 涂层的 40%。钛硅碳表面的 CDC 涂层由片状微晶石墨构成,在摩擦界面易发生塑性流动,涂层的磨损较高。

该研究得到了国家自然科学基金的支持,并在“第 18 届材料磨损大会”上交流。研究结果发表在近期出版的《Wear》(2011(271): 1 974–1 979)上。

(来源:中科院兰州化学物理研究所)