

# 添加剂对聚酰亚胺基复合材料微孔特性的影响

## Influence of the Additives on Micro-porous Properties of Polyimide Matrix Composite

浦玉萍<sup>1,2</sup>, 吕广庶<sup>1</sup>, 李晓军<sup>1</sup>, 王 强<sup>2</sup>

(1 北京理工大学材料科学与工程学院, 北京 100081;

2 钢铁研究总院粉末冶金研究室, 北京 100081)

PU Yu-ping<sup>1,2</sup>, LU Guang-shu<sup>1</sup>, LI Xiao-jun<sup>1</sup>, WANG Qiang<sup>2</sup>

(1 Material Science and Engineering,

Beijing Institute of technology, Beijing 100081, China;

2 Powder Metallurgy Department,

Central Iron & Steel Research Institute, Beijing 100081, China)

**摘要:** 探求添加相关添加剂后对聚酰亚胺基多孔材料的微孔参量及孔径、孔径分布的影响。将粉末粒度为  $20\mu\text{m}$  的聚酰亚胺分别加入 5% (质量分数, 下同) 含量的  $\text{MoS}_2$ , Pb, PTFE 在 35~105MPa 压力下模压预成形; 在平板硫化机上热压固化制备多孔材料, 用气泡孔径渗透性测定仪测量微孔参量。结果表明, 添加 5% 的  $\text{MoS}_2$ , Pb, PTFE 后微孔参量均有变化, 且孔径分布明显分散, 以 PTFE 的分散更为明显。

**关键词:** 聚酰亚胺; 多孔材料; 添加剂; 微孔特性

**中图分类号:** TB332 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381 (2003) 06-0007-04

**Abstract:** The effects of micro-pore parameters, pore size, pore distribution of polyimide matrix micro-porous materials was studied when correlated additives are added in it. 5% (mass fraction)  $\text{MoS}_2$ , 5% Pb and 5% PTFE were added in polyimide powders of grain of  $20\mu\text{m}$  separately at the pressure of 35~105MPa to mold beforehand by molding-pressure process, micro-porous materials were prepared by hot pressing and consolidation in vulcanizer. Pore parameters was measured through foam-diameter instrument. The results show that all pore parameters have changes when 5%  $\text{MoS}_2$ , Pb, PTFE are added, and pore size distributions are disperse obviously, especially the disperse of PTFE is more obviously.

**Key words:** polyimide; porous materials; additives; micro-porous properties

聚酰亚胺复合材料通常是以聚酰亚胺为基体, 以不同的粉末颗粒或纤维等作为添加剂复合而成的高分子基复合材料, 它不仅具有聚酰亚胺突出的热稳定性、力学性能、抗辐射、耐溶剂等性能, 同时由于添加剂的加入, 提高了材料摩擦及润滑特性。由于采取特殊的模压成形工艺, 使聚酰亚胺复合材料基体内含有相互贯通的微小孔隙, 孔径很小, 孔隙彼此相通, 这种结构上的特点决定了多孔聚酰亚胺复合材料具有其独特的性能, 可用于航空、航天、兵器、电子及其它精密机械等高技术领域<sup>[1,2]</sup>。由于各种添加剂的物性不同, 对微孔形成有很大影响<sup>[3]</sup>, 但对聚酰亚胺基复合材料微孔性能的影响研究甚少, 本研究制备了以  $\text{MoS}_2$ , Pb 以及 PTFE 为添加剂的多孔聚酰亚胺基复合材料, 并研究了这些添加剂对微孔的平均孔径及微孔的概率分布函数的影响, 为获得预定的孔径分布提

供了工艺基础。

### 1 试验方法

#### 1.1 原材料及制备工艺

基体材料为聚酰亚胺 (PI), 添加剂分别为聚四氟乙烯 (PTFE), 二硫化钼 ( $\text{MoS}_2$ ), 铅 (Pb), 上述原料均为粉末状, 平均粒径均在  $20\mu\text{m}$  左右。将聚酰亚胺分别与 PTFE,  $\text{MoS}_2$ , Pb 按一定的配比机械混料, 并置于模具中, 试样在 XLB-400×400×2 型压力机上进行模压预成形, 压力为 35~105MPa; 在平板硫化机上热压固化成形, 制得样品。

#### 1.2 测试方法

将所制得的多孔材料样品分别在 PBR 型气泡孔径、渗透性测定仪及精密天平上, 按照标准 GB/T5164-1985, GB/T5249-1985 和 GB/T5250-1993 测

定其孔隙度、孔径  $d$ 、孔径分布及渗透系数  $B$ 。

孔径分布  $dv/dd$  采用气泡法测出,当试样上冒第一个气泡后,逐渐增大压差排除液体,使气体流量增加,直至全部孔中的液体都被排除,根据测得的流量与对应压差的关系曲线来求出多孔体材料的孔径分布<sup>[4]</sup>。

2 测试结果与分析

2.1 多孔聚酰亚胺的微孔特性(孔径、孔径分布及理想态的比较)

对于模压金属球形颗粒,可以根据颗粒堆积形式计算出粉末堆积体的孔径与粉末颗粒直径的关系,贺奉嘉等提出了球形颗粒堆垛排列结构,并推算出了最大孔径,该结构将粉末颗粒示为等体积的完全球状体,在松装烧结时,粉末颗粒为自然堆垛状态,球状体堆垛排列结构为密排六方和面心立方时,其颗粒间形成的孔隙可示为三颗粒(如图 1 所示),假定  $d_{3,max}$  为堆垛体的孔径,  $d_{数}$  为粉末颗粒直径,对于三颗粒堆垛则有<sup>[5]</sup>:

$$d_{3,max} = 0.156d_{粒} \tag{1}$$

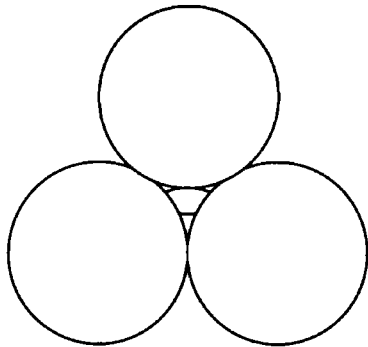


图 1 三颗粒成孔示意图  
Fig. 1 Pore formed by three grains

这是理想状态的有效孔隙最大孔径与粉末粒度之间的数学关系,对于颗粒直径为  $20\mu\text{m}$  的金属粉末多孔体,理想的孔径尺寸约为  $2\sim3\mu\text{m}$ 。但对于高聚物聚酰亚胺模压多孔体,由于原料粉末粒度大小有一定分布,形状也多为不规则形状,同时模压过程中颗粒存在塑性变形及机械咬合,实际模压材料的孔径照片,如图 2 所示,可见颗粒实际成形后并非如理想情况的刚性球,而有明显的变形。从而使实际测得的孔径尺寸小于理想的孔径,实测平均孔径为  $1.47\mu\text{m}$ ,如表 1 所示。

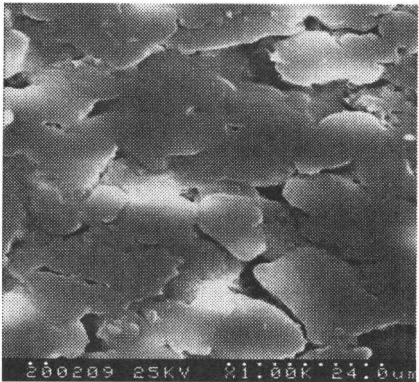


图 2 微孔的孔径分布扫描电镜照片  
Fig. 2 Micro-porous distribution photo of SEM

模压法制取多孔材料,其孔径大小是不一样的,表 1 所得为材料孔径的平均值,实际上,孔径是从大到小排列的,不同孔径的孔所占的比例是不同的,以孔径分布来表示,将小于某一尺寸范围的孔径的体积占总孔体积的百分数记作  $V_i$ ,将一定范围内的孔体积数占总孔体积数的百分比记作  $dv/dd$ ,以孔径  $d$  为横坐标,分别以  $dv/dd, V_i$  为纵坐标作图,可获得孔径分布图,如图 3 所示。

表 1 多孔聚酰亚胺的微孔参数

Table 1 Micro-porous parameters of porous polyimide

Pore size/ $\mu\text{m}$			Penetrability		Apparent density / $(\text{g} \cdot \text{cm}^{-2})$	Porosity/%
$d_{\text{max}}$	$d_{\text{ave}}$	$d_{\text{min}}$	Rate of penetration / $(\text{min}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{Pa}^{-1})$	Coefficient of penetration / $\text{m}^2$		
2.39	1.47	0.97	$3.89 \times 10^{-6}$	$4.91 \times 10^{-14}$	0.98	27.6

显然在图 3 中的曲线  $V_i(d)$  就是微孔孔径的概率分布函数,而  $dv/dd$  即微孔孔径的概率分布密度函数。 $dv/dd$  曲线的峰值即孔径尺寸分布集中位置的概率,该分布的集中位置即孔径的平均值,也就是孔径  $d$  的概率分布的数学期望值  $X$ ,按照实测的一系列  $d$  值,以数学期望计算法求得:

$$\bar{X} = 1/100 \sum di(dv/dd) = d = 1.46\mu\text{m} \tag{2}$$

从图 3 的  $dv/dd(d)$  曲线,可以直观的看出孔径分布的集中在  $1.2\sim1.5\mu\text{m}$  范围之间。微孔孔径  $d$  值的均方根差的计算结果表明:

$$\sigma = \sqrt{\frac{i}{n} \sum (d - di)^2 \frac{dv}{dd}} = 0.0884 \tag{3}$$

表 2 不同添加剂多孔聚酰亚胺的微孔参数

Table 2 Polyimide matrix materials' pore parameters of different additives

Additives	Pore size/ $\mu\text{m}$			Penetrability		Apparent density / $(\text{g} \cdot \text{cm}^{-2})$	Porosity/%
	$d_{\text{max}}$	$d_{\text{ave}}$	$d_{\text{min}}$	Rate of penetration / $(\text{min}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{Pa}^{-1})$	Coefficient of penetration / $\text{m}^2$		
MoS <sub>2</sub>	2.20	1.53	0.73	$3.94 \times 10^{-6}$	$8.48 \times 10^{-14}$	1.03	30.1
Pb	1.84	0.94	0.6	$3.94 \times 10^{-6}$	$8.70 \times 10^{-14}$	1.37	32.8
PTFE	2.51	1.65	0.72	$7.35 \times 10^{-6}$	$1.54 \times 10^{-13}$	0.94	32.7

2.2 添加 MoS<sub>2</sub>, Cu 及 PTFE 后的微孔特性

以聚酰亚胺为基体,分别添加 5% 的 MoS<sub>2</sub>,Pb 及 PTFE,其微孔特性如表 2 所示。

图 4~6 为添加 5% 的 MoS<sub>2</sub>,Pb 及 PTFE 后微孔

果如表 3 所示。其均方根差反映孔径分布的均匀性,差值越大,表示孔径分布范围越广,差值越小,孔径分布越集中。

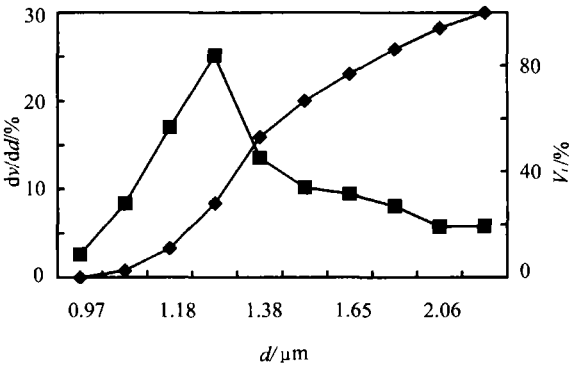


图 3 微孔的孔径分布曲线

—■—概率分布密度函数  $d v / d d(d)$  (下同)  
—◆—概率分布函数  $V_i(d)$  (下同)

Fig. 3 The curve of pore size of micro-porous

—■—the density distribution function of probability  $d v / d d(d)$   
—◆—the distribution function of probability  $V_i(d)$

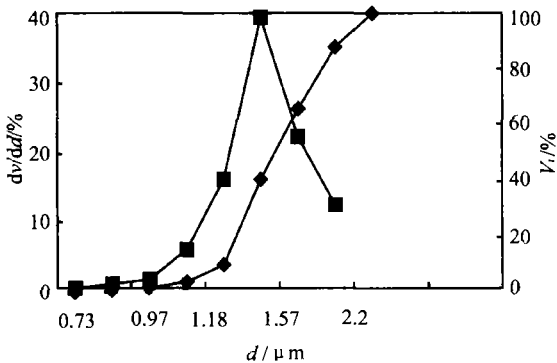


图 4 MoS<sub>2</sub> 改性聚酰亚胺微孔的孔径分布

Fig. 4 Pore size distribution of modified polyimide by MoS<sub>2</sub>

的孔径分布图,图中的概率分布函数为实验所测得的值,概率分布密度函数为数学计算值,概率分布函数及均方根差的计算方法与式 (2) 和 (3) 相同,其结

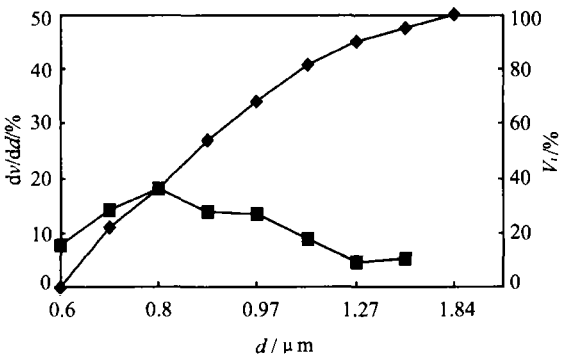


图 5 Pb 改性聚酰亚胺微孔的孔径分布

Fig. 5 Pore size distribution of modified polyimide by Pb

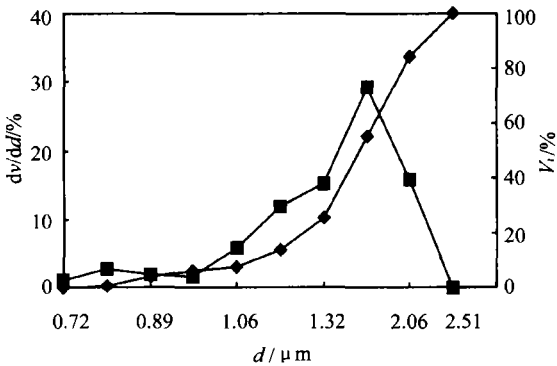


图 6 PTFE 改性后聚酰亚胺微孔的孔径分布

Fig. 6 Pore size distribution of modified polyimide by PTFE

由表 3 可见,添加不同添加剂后对平均孔径及孔径分布产生不同的影响,其中添加 MoS<sub>2</sub> 后,其平均孔径与无添加剂的纯聚酰亚胺的相近,而添加 Pb 后,可使平均孔径明显减少,添加 PTFE 却使平均孔径增加很多。无论添加何种添加剂均使孔径分散度提高,特别是添加 PTFE 后,孔径非常分散,均方根差  $\sigma$  竟可

表3 不同填料的材料计算孔径及均方根差

Table 3 Material's pore size and with different additives

Serial number	Additives	Average/ $\mu\text{m}$	RMSE
1	MoS <sub>2</sub>	1.53	0.26
2	Pb	0.94	0.25
3	PTFE	1.65	0.411
4	无	1.47	0.0884

达0.411,另两种均方根差相近为0.25~0.26,Pb可以使孔径明显减少,这是由于Pb的导热性好,使聚酰亚胺颗粒温度很易一致,且Pb颗粒填补入已变形的聚酰亚胺中的空隙;PTFE的耐热性不如聚酰亚胺,在多孔聚酰亚胺复合材料的成形温度下,部分PTFE分解挥发,在基体内部产生的挥发物一方面本身留下孔隙,另一方面在保压时间相同的情况下,与PTFE

相邻的聚酰亚胺颗粒温度稍低,且被PTFE相隔开的聚酰亚胺不能充分变形,在有PTFE存在的情况下使孔径增大,孔径分布范围较大,其微孔孔径 $d$ 值的均方根差明显高于其它两种。不论填加何种添加剂,均使聚酰亚胺变形受阻,故使孔径很分散。

### 2.3 添加不同 MoS<sub>2</sub> 量的微孔特性

MoS<sub>2</sub>为层状晶体结构物质,常作为固体润滑剂使用,为了求得含MoS<sub>2</sub>多孔材料的孔径得最佳值,配制并测试了分别含有5%~20% MoS<sub>2</sub>的六种复合材料,其微孔特性如表4所示。可见,平均孔径随MoS<sub>2</sub>量的增加而增大,经计算孔径均方根差增大,表明随MoS<sub>2</sub>量增加孔径更加分散。MoS<sub>2</sub>属于金属硫化物,与高分子材料聚酰亚胺相比在恒压过程中不可变形,当MoS<sub>2</sub>含量较少时,可填充入变形的聚酰亚胺空隙中,当MoS<sub>2</sub>量增多时,在恒压过程中,对恒压外力的

表4 MoS<sub>2</sub>改性的多孔聚酰亚胺微孔特性Table 4 Modified polyimide micro-pore property by MoS<sub>2</sub>

Additives	Pore size/ $\mu\text{m}$			Penetrability		Apparent density / ( $\text{g} \cdot \text{cm}^{-2}$ )	Porosity/%
	$d_{\max}$	$d_{\text{ave}}$	$d_{\min}$	Rate of penetration / ( $\text{min}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{Pa}^{-1}$ )	Coefficient of penetration / $\text{m}^2$		
1	2.20	1.53	0.73	$3.94 \times 10^{-6}$	$8.48 \times 10^{-14}$	1.03	30.1
2	2.21	1.54	0.73	$4.36 \times 10^{-6}$	$9.34 \times 10^{-14}$	1.05	31.5
3	2.53	1.64	0.82	$6.13 \times 10^{-6}$	$1.29 \times 10^{-13}$	1.00	32.8
4	2.37	1.72	0.82	$6.81 \times 10^{-6}$	$1.47 \times 10^{-13}$	0.97	33.9
5	2.59	1.60	0.73	$5.87 \times 10^{-6}$	$1.25 \times 10^{-13}$	1.02	35.0
6	3.19	2.05	0.94	$11.7 \times 10^{-6}$	$2.46 \times 10^{-13}$	0.89	36.1

抗力增大,减少了聚酰亚胺的变形量,故使孔径增大。

### 3 结论

(1) 聚酰亚胺多孔材料的实测孔径比理想三球孔径小,这是由于聚合物材料在模压过程中有变形所致。

(2) 在聚酰亚胺中添加5%的Pb,使多孔材料的孔径减小,而添加5%的PTFE后使平均孔径显著增大,这可能是Pb易变形的缘故。

(3) 添加MoS<sub>2</sub>时,随着MoS<sub>2</sub>量的增加,平均孔径增大,与添加Pb,PTFE相比在添加量为5%时,对孔径的影响不大。

(4) 无论添加何种添加剂均使孔径分布密度函数的均方根差值增大,即孔径分散度增加,以添加PTFE最为明显。

### 参考文献

- [1] Yan Wang, Wu Zhang, Xinghui Huo. Study on porous active polyimide copolymer for precision ball-bearing retainer material. Plastics [J]. Rubber and Composites Processing and Applications, 1995, 24: 103-106.
- [2] 王子君. 微孔塑料的特性及其应用 [J]. 轴承, 1999, 4: 40-41.
- [3] 宝鸡有色金属研究所. 粉末冶金多孔材料 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 1978.
- [4] 范恩荣. 微孔材料多孔结构测定 [J]. 浙江化工, 1994, 25 (4): 40-42.
- [5] 贺奉嘉, 向瑛. 烧结过滤材料使用性能与粉末粒度及烧结工艺的关系 [J]. 粉末冶金技术, 1989, 7 (1): 35-38.

收稿日期: 2002-11-27

作者简介: 浦玉萍 (1966-), 女, 江苏如皋, 北京理工大学在读博士研究生, 高工, 主要从事复合材料的研制工作, 联系地址: 北京市学院南路76号钢铁研究总院4#信箱 (100081)。