

高聚物掺混物文集

〈六〉

聚 酰 亚 胺 掺 混 物

兵器工业非金属材料专业情报网

一九九二年六月

前 言

由中国兵器工业非金属材料专业情报网编辑出版的《高聚物掺混物文集》是该网组织有关成员单位的工程技术人员对 1985 年以来国外有关 6 种工程塑料（尼龙、聚甲醛、聚碳酸酯、聚苯醚、聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET) 和聚酰亚胺）掺混料的最新文献进行检索、筛选、翻译和编写的。该文集内容新颖、数据可靠，共分 6 册。每册均包括 1 种工程塑料掺混物的综述文章 1 篇、典型译文多篇，全文集共约 30 余万字。重点介绍了国外发达国家为了适应工业应用对 6 种工程塑料进行增强、增韧等掺混改性的最新研究、开发成果及该技术领域的新动向，并提供了各种掺混物的性能数据及应用实例，对从事本专业研究、开发、生产的工程技术人员和教学人员将有较大的参考价值，特别适于用户根据产品性能要求选择材料。

由于我们水平所限，错误之处在所难免，恳请读者批评指正。

《高聚物掺混物》调研组

1992 年 3 月

目 录

综述报告

聚酰亚胺掺混物.....张振英 (1)

译文

聚酰亚胺.....阎恒梅 (17)

聚酰亚胺.....阎恒梅 (19)

硅氧烷改性聚酰亚胺.....阎恒梅 (20)

聚酰亚胺 / 聚醚酰亚胺树脂掺混物.....张振英 张玉龙 (25)

聚醚酰亚胺-聚酰胺掺混物.....张振英 张玉龙 (33)

聚酰胺 / 聚醚酰亚胺合金.....234 厂情报室 53 所张 晔 (40)

新型聚醚酰胺-酰亚胺酚醛树脂掺混物.....张振英 宋学智 (48)

聚苯硫醚和聚酰亚胺的聚合合金.....张振英 宋学智 (58)

有机硅共聚物与聚醚酰亚胺的掺混物.....

.....234 厂情报室 53 所阎恒梅 (63)

聚酰亚胺掺混物

内容提要 利用掺混技术,使聚酰亚胺与其它塑料和橡胶形成掺混聚合物,从而提高了聚酰亚胺的性能,降低了成本,改善了成型加工条件,开拓了新的市场。

0 概述

随着科学技术的发展,新的应用领域不断开拓,对塑料的要求愈来愈高,许多高新尖端技术和国防军工等特殊领域要求塑料具有更高的冲击强度,耐高温性,良好的综合性能和优良的加工性能。单一品种的材料往往只具有某一方面的性能,而程度不同地存在着其它性能缺陷,如聚酰亚胺因具有优异的耐高温性、耐磨蚀、低摩擦,良好的强度、韧性和耐辐射性等使其应用在各种耐高温芳杂环聚合物中最为广泛,但成型加工困难。尽管聚酰亚胺还具有优异的耐氧化性和耐热降解性,但用传统方法加工事实上是不可能的,因而很难适应多方面的应用要求。另外,由于开发新的塑料品种耗资大,时间长,因此,人们寄希望于塑料的改性,特别是采用现有不同品种的塑料,通过物理或化学方法相互掺混,实现合金化而达到改性之目的^[1]。

目前已商品化的塑料合金达 20 多个系列,100 多个品种。大多数是 PA、PC、PPS、PPO、ABS 等合金。PI 掺混物正处在研究和试生产阶段,其资料甚少。据目前资料报道,为了改进聚酰亚胺的成型加工性,也可与其它聚合物进行掺混形成合金。其方法有利用反应性官能团的掺混和共聚掺混两种。第一种是从结构上对全芳香族系聚酰亚胺进行掺混改性,引入的官能团有羰基、醚、硫醚、砜、次甲基、异丙叉、过氧异丙叉、硅氧烷、联吡啶等,或者将这些官能团适当组合

并用，对聚合物的直链改性。第二种方法是共聚掺混。从内部对聚合物改性的共聚有无规、接枝、嵌段三种。以两种链节的分散、结合状态决定特性。近几年其嵌段、接枝共聚掺混物已投放市场^[2]。

聚酰亚胺掺混研究所选择的材料有聚酰胺、聚苯硫醚、聚砜、聚醚醚酮、液晶聚合物、聚酰亚胺、环氧树脂、酚醛树脂和橡胶等。本文根据收集到的资料，对聚酰亚胺掺混物作一简要介绍。

1. 聚酰亚胺与通用工程塑料的掺混

1.1 聚酰亚胺与聚酰胺掺混物

聚酰亚胺与聚酰胺掺混，可改善聚酰亚胺的加工性和润滑性，提高聚酰胺的强度、耐热性和耐溶剂性等^[3, 4]。用 90~95 份的聚酰亚胺与 5~10 份用邻苯二甲酸与甲苯二异氰酸酯制备的聚酰胺掺混，获得的掺混物具有较高的机械强度和优良的粘接性。70 份聚醚酰亚胺与 30 份 PA66 掺混物的冲击强度为 245J/m，缺口冲击强度为 215.6 J/m，热变形温度为 172°C，初始模量为 3211 MPa，极限强度为 124 MPa^[5]。酮酞型聚酰亚胺与聚酰胺掺混，其掺混物制成的层压板性能优良。马来酰亚胺类聚酰亚胺与聚酰胺掺混制成的合金既具有马来酰亚胺树脂的耐热性，也具有聚酰胺特有的耐化学性和耐冲击性。该种材料可用于汽车外板和双轮车等领域^[6]。

为了改善聚酰亚胺树脂的熔体流动性，也可向该树脂中掺混聚酰胺树脂，但在掺混其它聚合物时，为了大力改进其熔体流动性，需要加入相当数量的聚酰胺树脂。不过，人们应根据综合性能要求掺混适量的聚酰胺树脂，如果掺混量太大，其结果会损害聚酰亚胺树脂的耐热性^[7, 8]。此外，脂肪族酰胺化合物与聚酰胺-酰亚胺掺混也能改善聚酰胺酰亚胺的流动性，其掺混量一般为 0.1 wt%~20 wt% (下同)。即使掺混量少也能显示出脂肪族酰胺化合物改善流动性的效果，故下

限值可定为 0.1%，0.3% 以上最好。如果树脂中含脂肪族酰胺化合物太多，则聚酰胺-酰亚胺固有的耐热性、机械性能和耐化学性降低太多，而不适用。因此，脂肪族酰胺化合物的掺混量在 20% 以下为宜，10% 最好^[8]。表 1 列出了 99 份聚酰胺-酰亚胺树脂粉末与 1 份亚甲基双月桂酰胺干混后获得的综合性能。

表 1

| | |
|--------------------------------------|------|
| 熔体粘度, 350°C × 10 ³ Pa · s | 280 |
| 弯曲强度, MPa | 128 |
| 弯曲弹性模量, × 10 ² MPa | 39 |
| Izod 缺口冲击强度, kJ/m | 0.14 |
| 热变形温度, °C | 243 |

具有上述性能的树脂可用作汽车部件、电气电子部件、办公设备部件、宇航部件等。

聚醚酰亚胺与聚酰胺掺混，其掺混物保持了聚醚酰亚胺的弯曲和拉伸性能，降低了聚合物的成本。与聚醚酰亚胺相比，该掺混物成型温度低，耐化学性优异。

在该掺混物中，聚醚酰亚胺的含量为 5%~39%，10%~39% 更好，20%~39% 最好。在此范围内，可以改进聚酰胺的成型收缩率和吸水性。各种掺混比的掺混物性能结果见表 2 和表 3。

表 2

| | | | | |
|----------|------|------|------|------|
| 聚酰胺, wt% | 100 | 95 | 80 | 61 |
| 聚醚酰亚胺, % | | 5 | 20 | 39 |
| 平行流动, % | 2.22 | 2.11 | 1.89 | 1.68 |
| 垂流流动, % | 2.35 | 2.18 | 1.84 | 1.48 |

表 3

| | | | | |
|--------------|------|------|------|------|
| 聚酰胺, % | 100 | 95 | 80 | 61 |
| 聚醚酰亚胺, % | — | 5 | 20 | 39 |
| 吸水性, 23°C, % | | | | |
| 24 h | 0.99 | 0.98 | 0.86 | 0.61 |
| 4 周 | 5.20 | 4.82 | 4.20 | 3.16 |
| 10 周 | 7.87 | 7.28 | 6.24 | 4.63 |

另外, 根据产品性能的需要, 还可向该掺混物中加入其它材料如填料、稳定剂、增强剂、增韧剂、表面活性剂、颜料、干燥剂、阻燃剂和一定量的稀释剂等。该掺混物可以薄膜、模塑料、涂料等形式使用, 可用作装饰材料、绝缘材料、层压制品等^[9, 10]。

1.2 聚酰亚胺与聚碳酸酯掺混物

聚酰亚胺与聚碳酸酯掺混可提高聚碳酸酯的强度、热变形温度、阻燃性和耐环境应力开裂性, 可降低聚酰亚胺的成本。如将 75 份聚醚酰亚胺和 25 份的聚双酚A代乙烯聚碳酸酯掺混, 提高了二者的阻燃性和冲击强度。另外, 聚醚酰亚胺也可与聚碳酸酯和有机聚硅氧烷嵌段共聚物掺混。如将 90 份聚醚酰亚胺与 10 份上述共聚物掺混, 形成的掺混物用挤出机挤出, 再将挤出物制成粒料, 然后用模塑温度为 315.5°C 的成型设备制成制品。表 4 列出了各种配比的掺混物的冲击强度和弯曲性能。该掺混物可用作长纤维、薄膜、片材和层压板材。

2. 聚酰亚胺与特种工程塑料的掺混

2.1 聚酰亚胺与聚苯硫醚掺混物

向芳香聚酰亚胺中掺混聚苯硫醚, 所得掺混物具有良好的熔体加工性。为确定聚酰亚胺与聚苯硫醚的相容性进行了下述试验: 将 45 %

的聚苯硫醚和 55 % 的 PI 2080 在掺混机中掺混, 使掺混物在 120~140 °C 预干燥 2 h 以上。用该种掺混物制备的棒型制品具有良好的熔体流动速率。芳香族聚酰亚胺与 60 % 4,4'-氯化二苯胺和 40% 聚苯硫醚构成的均苯四甲酸胺也可熔融成型加工。为确定聚酰亚胺与聚苯硫醚合金的物理性能, 将 40 % 的聚苯硫醚和 60 % 的 UPJOHN 公司的 Polyimide 2080 在掺混机中掺混 15 min, 掺混物在 120~140 °C 干燥 2 h。用该掺混物制成的部件拉伸强度为 33~42.7 MPa, 伸长率为 3 %~5 %。

表 4

| 序号 | 聚酰亚胺, % | PC/有机聚硅氧烷共聚物, % | Izod 缺口冲击强度, J/m | Izod 冲击强度, J/m | 各起始模量的弯曲强度, $\times 10^6$ MPa | 5 % 应力应变的弯曲强度, $\times 10^6$ MPa |
|----|---------|-----------------|------------------|----------------|-------------------------------|----------------------------------|
| 1 | 90 | 10 | 293.4 | 677.4 | 0.023 | 0.004 |
| 2 | 70 | 30 | 37.3 | 224.0 | 0.003 | 0.0012 |
| 3 | 50 | 50 | 74.6 | 698.8 | 0.0015 | 0.0006 |
| 4 | 30 | 70 | 330.7 | 506.7 | 0.0014 | 0.0001 |

各种试验表明, 聚酰亚胺树脂和聚苯硫醚树脂的掺混物具有优异的耐高温特性, 良好的高温机械强度和低的摩擦系数, 容易使用一般的热塑性制造技术制备。该种掺混物是一种高温润滑材料。

该掺混物中除聚酰亚胺和聚苯硫醚外, 还有 3,3',4,4'-二苯甲酮-4-羧酸二酐和甲苯二异氰酸酯。另外, 掺混物中添加石墨填料可改良其耐磨性, 并且摩擦系数较小; 添加玻纤可提高其强度。该材料可用于制造轴承、轴套等^[11]。

2.2 聚酰亚胺与聚砜掺混物

聚酰亚胺与聚砜掺混，可改良聚砜的耐溶剂开裂性、耐候性、提高聚砜的冲击强度和高温粘附性。如 95% 聚酰亚胺与 5% 的聚砜掺混，掺混物（冲击强度为 1306 J/m）缺口冲击强度为 49 J/m，粘接温度为 189 °C，初始模量为 3135 MPa，屈服强度为 104 MPa，断裂强度为 90 MPa，均满足了使用要求^[12]。将均苯聚酰亚胺与聚砜掺混，再加入定量的磁粉，其掺混物可用作磁带和磁盘。用马来酰亚胺与聚砜掺混，其掺混物可用作冷却塔和烟道的内层涂料。该涂层具有良好的耐高温和耐水性。20% 的聚砜与含芳香聚醚醚酮的聚酰亚胺掺混，其掺混物具有良好的相容性，高的玻璃化温度^[13]。聚酰亚胺与 5%~50% 的芳香聚砜干法掺混，尔后掺混物在双螺杆挤出机（挤出温度为 330~350 °C）造粒，所得粒状物可注射成型，其成型产品具有良好的耐高温性、耐化学性和机械性能，见表 6^[14]。

表 6

| 序 号 | 聚酰 亚胺, % | 芳香 聚砜, % | 最小 注射 压力, MPa | 拉伸 强度, MPa | 延 伸 率, % | 弯曲 强度, MPa | 弯曲 模量, MPa | 缺口 冲击 强度, J/m | 热变形 温度, °C | T _g , °C |
|--------|----------------|----------------|------------------------|------------------|-------------------|------------------|------------------|------------------------|------------------|------------------------|
| 1 | 95 | 5 | 49.0 | 115.0 | 62 | 195.0 | 3800.0 | 160 | 260 | 283 |
| 2 | 76 | 25 | 38.0 | 114.0 | 62 | 195.0 | 3780.0 | 156 | 268 | 280 |
| 3 | 50 | 50 | 34.0 | 112.0 | 63 | 190.0 | 3700.0 | 150 | 252 | 274 |

2.3 聚酰亚胺与聚醚醚酮掺混物

聚酰亚胺与聚醚醚酮的掺混物具有良好的耐热性、耐化学性、两应力开裂性和优良的机械性能。将 10 份聚醚醚酮与 90 份聚酰亚胺在 360 °C 熔融掺混，玻璃化温度(T_g)可达 180 °C。用该材料可制成具有良好综合性能的产品。将 60%~70% 的聚醚醚酮掺入含聚砜的聚酰亚胺中，其掺混物可用作印刷线路板，制品性能见表 6^[15, 16]。

表 6

| 试样 | 弯曲模量, GPa | 拉伸强度, MPa | 冲击断裂性能, MN/m | HDT, °C |
|----|-----------|-----------|--------------|---------|
| 1 | 3.45 | 101 | 2.05 | 187 |
| 2 | 3.37 | 101 | 3.06 | 176 |
| 3 | 2.74 | 83.3 | 2.46 | 160 |

2.4 聚酰亚胺与液晶聚合物掺混物^[18]

聚酰亚胺和液晶聚合物构成的掺混物具有高的热变形温度、优异的耐溶剂性,改良后的弯曲强度和拉伸强度均优于纯聚酰亚胺树脂,在低温下比纯液晶聚合物树脂易加工。

用于该掺混物的液晶聚合物是一种非均质芳香族共聚物,其平均分子量为 2000~200000, 3500~50000 更好, 4000~30000 最好。特别合适的液晶聚合物是 USP 3637595 介绍的 Xydar TM 和 SRT 300 液晶共聚酯。将 Ultem 1000 聚酰亚胺和 Lepxydar SRT 300 掺混后在双螺杆挤出机中挤出,尔后碾磨成粒料并注射成型,成型温度为 179.4 °C。表 7 列出了不同掺混比的掺混物性能。该掺混物可用作薄膜、模塑料和涂料,广泛用于汽车装饰、变压器、电容器、电绝缘部件、电缆等。

表 7

| 试样 序号 | 聚酰 亚胺, % | LCP, % | 缺口 冲击 强度, kJ/m ² | 反向缺 口冲击 强度, kJ/m ² | 密度 | 热变形 温度, 1.82MPa, °C | 弯曲性能 | | | 拉伸性能 | | |
|----------|----------------|-----------|--------------------------------------|--|------|------------------------------|------------------|--------------------|------------------|------------------|-----------------|-----------------|
| | | | | | | | 起始 模量, TPa | 5%应变 强度, MPa | 极限 强度, MPa | 拉伸 强度, MPa | 屈服伸 长率, % | 极限伸 长率, % |
| 1 | 100 | 0 | — | — | 1.27 | 200 | 2.84 | 126.2 | 147.6 | 104.8 | 7.6 | 8.4 |
| 2 | 95 | 5 | 1.47 | 18.48 | 1.29 | 197 | 3.24 | 128.9 | 145.5 | 95.1 | 8.8 | 9.2 |
| 3 | 90 | 10 | 1.89 | 15.64 | 1.29 | 196 | 3.12 | 119.9 | 185.8 | 84.8 | 6.5 | 7.9 |
| 4 | 75 | 25 | 1.68 | 9.08 | 1.80 | 195 | 3.17 | 113.0 | 116.1 | 87.5 | — | 4.0 |
| 5 | 75 | 25 | 1.05 | 10.92 | — | — | 3.14 | 111.6 | 118.0 | 71.0 | — | 4.1 |
| 6 | 50 | 50 | 1.26 | 3.57 | 1.33 | 208 | 4.30 | — | 85.5 | 55.1 | — | 1.5 |
| 7 | 50 | 50 | 1.05 | 3.78 | — | — | 4.47 | — | 79.2 | 61.8 | — | 2.8 |
| 8 | 25 | 75 | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — |
| 9 | 0 | 100 | 8.57 | 7.14 | 1.84 | >240 | 10.57 | — | 86.8 | 48.9 | — | 1.0 |
| 10 | 0 | 100 | — | — | — | — | 10.99 | — | 91.0 | 64.8 | — | 1.0 |

2.5 不同聚酰亚胺的掺混物

把两种以上不同的聚酰亚胺掺混在一起,可制成减震性良好的材料^[17]。聚酰亚胺 2080 与对二苯乙烷双马来酰亚胺按 20:80、35:65、50:50、65:35、80:20 掺混,其掺混物可用作薄膜材料;35:65 的掺混物可用作复合材料的树脂,用玻纤增强的聚酰亚胺/对二苯乙烷双马来酰亚胺树脂在 260℃ 能保持良好的机械性能,用碳纤增强时,在 240℃ 尚能保持良好的机械性能^[12]。

10%~95% 的聚酰亚胺共聚物 A 与聚酰亚胺共聚物 B (由 4,4'-亚甲基双(苯基异氰酸酯)及偏苯三酸二酐与间苯二甲酸的混合物构成)掺混,使用或不使用溶剂均可形成薄膜,比 A 提高了伸长率和撕裂强度^[18]。

50%~99.9% 的聚酰亚胺与 5%~50% 的芳香聚酰胺-酰亚胺掺混,改进了聚酰亚胺的耐热性、机械强度等。掺混物经挤出成型等工艺制成的产品具有良好的物理性能和热稳定性,满足了电子、航空工业的要求。不同掺混比构成的掺混物性能见表 8^[18,19]。

表 8

| 序 号 | 聚酰 亚胺, % | 芳香聚酰 胺-酰亚胺, % | 最小 注射 压力, MPa | 拉伸 强度, MPa | 断裂 伸长 率, % | 弯曲 强度, MPa | 弹性弯 曲模量, MPa | 缺口冲 击强度, kJ/m | 热变 形温 度, ℃ |
|--------|----------------|---------------------|------------------------|------------------|---------------------|------------------|--------------------|---------------------|---------------------|
| 1 | 95 | 5 | 46.0 | 125.0 | 98 | 162.0 | 3450.0 | 0.183 | 240 |
| 2 | 85 | 15 | 46.5 | 144.0 | 95 | 177.0 | 3740.0 | 0.179 | 250 |
| 3 | 75 | 25 | 48.0 | 153.0 | 93 | 186.0 | 4000.0 | 0.176 | 258 |
| 4 | 50 | 50 | 50.0 | 173.0 | 91 | 205.0 | 4400.0 | 0.17 | 268 |
| 5 | 90 | 10 | 38.0 | 139.0 | 10 | 161.0 | 3540.0 | 0.125 | 198 |

(续上表)

| 序 号 | 聚酰 亚胺 % | 芳香聚酰 胺-酰亚胺 4023 L, % | 最小 注射 压力, MPa | 拉伸 强度, MPa | 断裂 伸长 率, % | 弯曲 强度, MPa | 弹性弯 曲模量, MPa | 缺口冲 击强度, kJ/m | 热变 形温 度, ℃ |
|--------|---------------|-------------------------------|------------------------|------------------|---------------------|------------------|--------------------|---------------------|---------------------|
| 6 | 50 | 50 | 44.0 | 171.0 | 10 | 200.0 | 4360.0 | 0.13 | 254 |
| 7 | 90 | 10 | 43.0 | 160.0 | 57 | 170.0 | 2840.0 | 0.204 | 225 |
| 8 | 75 | 25 | 44.5 | 167.0 | 53 | 182.0 | 3240.0 | 0.194 | 236 |
| 9 | 50 | 50 | 48.5 | 178.0 | 43 | 197.0 | 3890.0 | 0.183 | 261 |
| 10 | 85 | 15 | 42.0 | 132.0 | 34 | 150.0 | 2680.0 | 0.115 | 202 |
| 11 | 50 | 50 | 45.0 | 157.0 | 28 | 180.0 | 3700.0 | 0.121 | 241 |
| 12 | 95 | 5 | 31.0 | 165.0 | 68 | 199.0 | 3880.0 | 0.165 | 230 |
| 13 | 85 | 15 | 32.0 | 173.0 | 65 | 203.0 | 4120.0 | 0.164 | 244 |
| 14 | 75 | 25 | 33.0 | 179.0 | 61 | 207.0 | 4280.0 | 0.164 | 254 |
| 15 | 50 | 50 | 36.0 | 188.0 | 48 | 212.0 | 4520.0 | 0.16 | 267 |
| 16 | 90 | 10 | 36.5 | 187.0 | 66 | 202.0 | 4080.0 | 0.155 | 226 |
| 17 | 75 | 25 | 38.0 | 190.0 | 60 | 207.0 | 4180.0 | 0.155 | 248 |
| 18 | 50 | 50 | 40.5 | 192.0 | 46 | 213.0 | 4580.0 | 0.153 | 264 |
| 19 | 85 | 15 | 33.5 | 161.0 | 59 | 187.0 | 4170.0 | 0.13 | 237 |
| 20 | 50 | 50 | 38.0 | 183.0 | 48 | 207.0 | 4470.0 | 0.138 | 253 |
| 21 | 90 | 10 | 42.5 | 162.0 | 83 | 187.0 | 3900.0 | 0.174 | 242 |
| 22 | 75 | 25 | 43.5 | 173.0 | 80 | 198.0 | 4240.0 | 0.172 | 254 |
| 23 | 50 | 50 | 46.0 | 186.0 | 67 | 209.0 | 4540.0 | 0.166 | 266 |
| 24 | 85 | 15 | 36.0 | 156.0 | 64 | 173.0 | 3790.0 | 0.125 | 230 |
| 25 | 50 | 50 | 40.0 | 182.0 | 53 | 202.0 | 4380.0 | 0.137 | 260 |

经研究发现, 该种聚酰胺-酰亚胺的掺混量最低为 0.1 %~5%, 最高不超过 50 %。掺入量过大会对聚酰亚胺的性能产生不良影响。另外, 为提高该掺混物的润滑性, 可加入固体润滑剂; 为提高其强度, 可添加玻纤、碳纤、聚酰胺纤维等增强剂。该种材料可用于制造电子元件和飞机部件, 特别是在飞机制造业, 能满足低质量、高速度、高耐热性和高强度等性能要求^[10]。

用 5 %~95 % 的聚芳酰亚胺和 5 %~95 % 聚酰亚胺掺混, 其掺混物具有良好的耐高温性能, 特别是在 300~400℃。该掺混物能注射成型, 保持了聚酰亚胺的摩擦性能、冲击强度和耐磨性。芳香聚酰亚胺/聚酰亚胺的掺混性能见表 9。该掺混物广泛用于汽车、办公设备、电子电气、航空、宇航工业和通用机械等^[21]。

表 9

| 序 号 | 芳香聚酰 亚胺, % | 聚酰 亚胺, % | T _g , HDT, | | 缺口冲 击强度, $\times 10^{-3} \text{cm}^2/\text{kg} \cdot \text{m}$ | 磨耗率, | | 摩擦系数, | | 熔体扭矩, kg·cm |
|--------|------------------|----------------|-----------------------|-----|---|------|-------|-------|-------|----------------|
| | | | °C | °C | | 28°C | 250°C | 28°C | 250°C | |
| 1 | 10 | 90 | 235 | 219 | 0.21 | 72 | 322 | 0.25 | 0.24 | 130-132 |
| 2 | 50 | 50 | 232 | 215 | 0.19 | 80 | 511 | 0.25 | 0.26 | 115-118 |
| 3 | 70 | 30 | 227 | 210 | 0.16 | 88 | 595 | 0.25 | 0.27 | 88-93 |
| 4 | 90 | 10 | 220 | 202 | 0.14 | 98 | 680 | 0.25 | 0.30 | 80-88 |
| 5 | 50 | 50 | 231 | 214 | 0.15 | 75 | 499 | 0.24 | 0.24 | 114-115 |
| 6 | 70 | 30 | 227 | 210 | 0.155 | 87 | 587 | 0.24 | 0.26 | 87-92 |
| 7 | 90 | 10 | 221 | 204 | 0.112 | 88 | 800 | 0.25 | 0.31 | 79-88 |
| 8 | 10 | 90 | 255 | 238 | 0.18 | 60 | 302 | 0.21 | 0.21 | 132-135 |
| 9 | 50 | 50 | 253 | 235 | 0.16 | 71 | 450 | 0.22 | 0.24 | 115-117 |
| 10 | 70 | 30 | 249 | 231 | 0.14 | 81 | 570 | 0.24 | 0.25 | 89-91 |
| 11 | 90 | 10 | 238 | 216 | 0.10 | 92 | 820 | 0.25 | 0.29 | 81-83 |
| 12 | 10 | 90 | 285 | 265 | 0.20 | 68 | 329 | 0.24 | 0.23 | 131-133 |
| 13 | 90 | 10 | 247 | 222 | 0.15 | 56 | 615 | 0.24 | 0.31 | 30-54 |
| 14 | 25 | 75 | 290 | 274 | 0.17 | 49 | 390 | 0.21 | 0.22 | 121-127 |
| 15 | 90 | 10 | 255 | 235 | 0.12 | 78 | 592 | 0.23 | 0.27 | 82-85 |

表 10

| 序号 | 芳香族聚醚酰亚胺, ULTEM 6000, % | 聚酰亚胺, % | T _g , °C | HDT, °C | 缺口冲击强度, kJ/m |
|----|-------------------------|---------|---------------------|---------|--------------|
| 1 | 10 | 90 | 268 | 268 | 242 |
| 2 | 50 | 50 | 238 | 238 | 221 |
| 3 | 90 | 10 | 0.183 | 0.17 | 0.12 |

2.6 聚酰亚胺与氟塑料掺混物

聚酰亚胺与聚四氟乙烯掺混能使聚酰亚胺的摩擦性能得到改善, 可显著提高聚四氟乙烯的强度、硬度、热变形温度和耐磨性, 能用加压制成型法制造轴承^[21]。单醚或双醚型均苯聚酰亚胺与聚四氟乙烯的掺混物可用于制造耐高温轴承和密封环^[22]。40份聚醚酰亚胺与5份聚四氟乙烯掺混后, 再加入55份某种填料, 所得掺混物的弹性模量为12544 MPa, 粘接强度为127.4 MPa, 热变形温度为212°C, 成型收缩率为0.1%。该掺混物具有良好的脱模性。

10~60份聚四氟乙烯与100份聚酰亚胺掺混, 其掺混物具有优异的耐高温性、尺寸稳定性、机械强度、摩擦系数低、耐磨强度高, 表11列出了各种比例掺混物的性能。

为提高掺混物的润滑性, 掺混物中可添加固体润滑剂, 如二硫化钼、石墨、一氧化铅和铅粉末等。为提高掺混物的强度, 掺混物中可加入玻纤、碳纤、芳纶纤维、钛酸钾纤维和玻璃珠等。

该掺混物可用注射成型、挤出成型、旋转成型等方法加工, 可用于电子电气装置和精密仪器部件等^[23]。

将少量聚酰亚胺与聚偏氟乙烯掺混, 可改进聚偏氟乙烯涂膜的缺陷。该种涂料具有较高的熔点, 良好的耐化学性、粘接性、自润滑性和耐磨性。此外, 聚酰亚胺还可与偏二氯乙烯、偏氟氯乙烯、六氟丙烯、四氟乙烯等氟塑料掺混制成性能优异的涂覆材料^[12]。

表 11

| 序 号 | 聚酰亚胺(由二胺和 四羧酸二酐构成), g | 树脂量, g | 固 体 润 滑 剂 | 增 强 材 料 | 摩擦 系数 | 磨损系数, $\times 10^{-4} \text{cm}^2 \cdot \text{min} / \text{kg} \cdot \text{m} \cdot \text{h}$ |
|--------|--------------------------|-----------|--------------|------------|----------|--|
| 1 | 100 | 10 | — | — | 0.22 | 88 |
| 2 | · | 80 | — | — | 0.18 | 81 |
| 3 | · | 60 | — | — | 0.18 | 120 |
| 4 | · | 80 | — | — | 0.14 | 125 |
| 5 | · | 30 | — | — | 0.18 | 87 |
| 6 | · | 80 | — | — | 0.18 | 89 |
| 7 | · | 80 | — | — | 0.17 | 86 |
| 8 | · | 80 | — | — | 0.18 | 88 |
| 9 | · | 80 | — | — | 0.17 | 89 |
| 10 | · | 10 | 一氧化铅 7 | — | 0.18 | 78 |
| 11 | · | 10 | · 7 | — | 0.14 | 68 |
| 12 | · | 10 | 石墨 10 | — | 0.14 | 66 |
| 13 | · | 10 | 氟化硼 7 | — | 0.16 | 66 |
| 14 | · | 10 | 二硫化钨 7 | — | 0.16 | 62 |
| 15 | · | 10 | — | 玻纤 20 | 0.28 | 50 |
| 16 | · | 10 | — | 碳纤 20 | 0.20 | 82 |
| 17 | · | 10 | — | 芳纶纤维 20 | 0.18 | 82 |
| 18 | · | 10 | — | 钛酸钡纤维 20 | 0.16 | 81 |

3. 聚酰亚胺与热固性树脂的掺混

3.1 聚酰亚胺与环氧树脂掺混物

聚酰亚胺与环氧树脂掺混,可提高环氧树脂的耐热性,改进聚酰亚胺的加工性,降低聚酰亚胺的成本。聚酰亚胺中掺入溴代环氧树脂和双酚 A 型环氧树脂可制得具有剥离强度高、电绝缘性好的阻燃性材料。经研究发现,聚酰亚胺与环氧树脂掺混物中的氮和溴具有协同效应,当含氮量一定时,其阻燃性随溴含量的增加而提高,但含溴量过高时,耐热性和电绝缘性有所下降^[24]。

含氰尿酸的二苯甲烷双马来酰亚胺与环氧树脂掺混，再加入固化剂形成的改性聚双马来酰亚胺树脂成本低、成型加工性好、热稳定性高、制品性能优良。该树脂是一种很好的高温绝缘材料和高温结构材料 [26, 28]。

3.2 聚酰亚胺与酚醛树脂掺混物

聚酰亚胺与酚醛树脂的掺混物具有良好的耐高温性和强度。聚酰亚胺与酚醛树脂掺混物适于做无溶剂干燥粉末涂料，可固化在不同基材（如发动机、线圈、磁线）上形成绝缘薄膜和绝缘件。该种涂料和薄膜的物理性能见表 12。

表 12

| 序号 | 酚醛树脂类型 | 固化剂 ⁽¹⁾ | BPADA ⁽²⁾ :MDA ⁽³⁾ , 质量比(酚) | | 切断温度 ⁽⁵⁾ , °C | | 后损耗因数 ⁽⁶⁾ | 柔韧性 | |
|----|---------|--------------------|---|------|--------------------------|-------------|----------------------|-------|------|
| | | | PEAI ⁽⁴⁾ 型 | 型 | 0.5h, 300°C后 | 0.5h, 325°C | | | |
| 1 | GEM1282 | 无 | BPADA>MDA | 0.5% | 25:75 | 308 | 358 | 0.008 | 不明确 |
| 2 | 1634 | · | · | · | · | 300 | 320 | · | 一般 |
| 3 | 1636 | · | · | · | · | 280 | 310 | 0.004 | · |
| 4 | 0036 | · | · | · | · | · | 340 | 0.003 | 不明确 |
| 5 | 2108 | · | · | · | · | · | 303 | · | 通过试验 |
| 6 | 1282 | Cymel 801 | · | · | · | 370 | — | 0.022 | 一般 |
| 7 | 0036 | · | · | · | · | 310 | — | 0.004 | · |
| 8 | 2108 | · | · | · | · | · | 310 | · | · |
| 9 | 1282 | 六胺 | · | · | · | — | 298 | · | · |
| 10 | 0036 | · | · | · | · | · | · | 0.002 | · |
| 11 | 2108 | · | · | · | · | 285 | — | 0.003 | · |
| 12 | 2108 | 无 | · | · | 16:85 | 273 | — | · | 通过试验 |
| 13 | · | · | · | · | 10:90 | 290 | — | 0.003 | · |
| 14 | · | · | · | · | 6:95 | 275 | — | 0.002 | · |
| 15 | · | · | · | · | 0:100 | 275 | 315 | 0.04 | · |

注：(1) Cymel 801=六甲氧基甲基密胺；六胺=六甲基四胺；(2) BPADA=双酚 A 二酐，如 2,2-双[4-(2,4-二巯基苯氧基)苯基]丙烷；(3) MDA=甲撑二苯胺；(4) PEA I=聚酰亚胺-酰亚胺，是在四氢呋喃中制备的；(5) 把 0.0762 mm 厚的样品膜放在两条交叉金属丝之间，在 1 kg 载荷 110 V 测定其切断温度；(6) 10°C 的绝缘油中 60 赫兹于 320°C 测得的损耗因数。

在聚醚酰胺-酰亚胺和酚醛树脂掺混物中 PEAI 含量至少为 40%，多于 76% 更好。该树脂是按 USP 3850885 介绍的方法制备的，所用的酚醛树脂大都是用对特丁基苯酚和甲醚制备的 [27, 28]。

3.3 聚酰亚胺与有机硅树脂掺混物

聚酰亚胺与有机硅树脂掺混，可获得较高冲击强度和弯曲强度。将 90 份聚酰亚胺与 10 份有机硅树脂掺混，然后挤出模塑，制品缺口冲击强度为 293 J/m，弯曲模量为 232.4 MPa。随聚酰亚胺掺入量增加，掺混材料的冲击和弯曲强度提高。当 SI-PC 的掺混量增加时，可以提高掺混材料的弹性。该种掺混物可用作气体分离膜材料 [29]。

由芳香双醚酐、邻苯二甲酸酐封端的聚二有机硅氧烷与芳基二胺相互缩合而成的某种有机硅共聚物与聚醚酰亚胺掺混，生成的掺混物具有优异的耐湿性、低的介电常数，与聚醚酰亚胺相比，其热变形温度大幅度降低。另外，由于有机硅共聚物的 T_g 低，而聚醚酰亚胺的 T_g 高，因此，与原聚醚酰亚胺相比，掺混物的 T_g 不会过分降低，所以将有机硅共聚物掺混在聚醚酰亚胺中是最理想的，如 1%~99% 的聚醚酰亚胺与 1%~99% 的有机硅共聚物掺混时，掺混物的 T_g 为 190 °C，改进了粘接力。为提高掺混物的综合性能，在掺混物中按 100% 可添加 5%~100% 玻纤、碳纤等填料。

有机硅共聚物与聚醚酰亚胺的掺混物可用作涂料、粘合剂、复合材料树脂以及模塑料等 [30]。

4. 聚酰亚胺与橡胶的掺混

热塑性聚酰亚胺具有良好的耐热性和耐化学性，但其冲击性能不太好。为提高其冲击强度，聚酰亚胺中可掺入 5%、10% 和 15% 的橡胶弹性体，掺混后的缺口冲击强度是纯树脂的 3~4 倍，对其它性能（如屈服强度和模量等）无不良影响。表 13~14 列出了掺入不同