

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2026.04.009

酯化指数对聚酰亚胺泡沫性能的影响

文映, 张作林, 罗继永, 李英德, 黄勇, 余旭田

(自贡中天胜新材料科技有限公司, 四川自贡 643030)

摘要:以均苯四甲酸二酐(PMDA)为原料,通过调节乙醇用量制备不同酯化指数(R)的发泡A料,采用一步法与异氰酸酯反应制备聚酰亚胺泡沫。对酯化单体结构进行表征,证实了合成单体分子结构的正确性。进一步制备了聚酰亚胺泡沫,通过核磁共振氢谱、傅里叶变换红外光谱、力学性能分析、极限氧指数分析等系统研究了 R 值对泡沫的亚胺化进程、热稳定性、微观形貌及综合性能的影响。结果表明,酯化结构可通过氢键作用提升PMDA在溶剂中的溶解性,但会降低反应速率,导致泡沫酰亚胺环和苯环的重复结构减少,性能变差。 R 值为0.5时效果最好,在热重分析中的230~300℃阶段不再有明显失重峰,此时泡沫的拉伸强度达123.3 KPa,较 R 值为2.0的酯化样品提升34.2%,极限氧指数为39.1%,较 R 值为2.0的酯化样品提高23.0%,且热稳定性优异。提出在后续的研发工作中,可在保证发泡A料完全溶解的条件下,通过引入氢键、小分子杂质以及合成其他溶解性更好的中间体等方式,尽可能提高酸酐基团比例,进而最终提高泡沫的亚胺化程度,制备出高性能聚酰亚胺泡沫,推动其在高精尖领域的进一步应用。

关键词:聚酰亚胺泡沫;酯化;均苯四甲酸二酐;异氰酸酯;亚胺化

中图分类号:TQ328.1 **文献标识码:**A **文章编号:**1001-3539(2026)04-0075-08

Influences of esterification index on properties of polyimide foam

WEN Ying, ZHANG Zuolin, LUO Jiyong, LI Yingde, HUANG Yong, YU Xutian

(Zigong Zhongtiansheng New Materials Technology Co., Ltd., Zigong 643030, China)

Abstract: Using pyromellitic dianhydride (PMDA) as the raw material, different foaming A materials with different esterification indices (R) were prepared by adjusting ethanol dosage. Polyimide foams were prepared by reacting with isocyanate through a one-step method. The structure of esterifying monomer was characterized to confirm the correctness of the synthesized monomer's molecular structure. Polyimide foams were further prepared and systematically studied through nuclear magnetic resonance hydrogen spectra, Fourier transform infrared spectroscopy, mechanical property tests, and limit oxygen index analysis to investigate the influence of R on the imidization process, thermal stability, microstructure, and comprehensive properties of the foams. The results show that the esterification structure can enhance PMDA's solubility in solvents through hydrogen bonding, but it will reduce the reaction rate, resulting in a decrease in the repetitive structure of the imidazole ring and benzene ring in the foam and a deterioration in performance. The effect is the best when R is 0.5. No significant weight loss peak is observed in 230–300℃ stage in the thermogravimetric analysis. At this time, the tensile strength of the foam reach 123.3 kPa, which is 34.2% higher than that of esterified sample with 2.0 of R . The limit oxygen index is 39.1%, which is 23.0% higher than that of the esterified sample with 2.0 of R , and the thermal stability is excellent. It was proposed that in subsequent research and development work, while ensuring the complete dissolution of the foaming A material, hydrogen bonding, small molecule impurities, and the synthesis of other more soluble intermediates could be introduced to increase the proportion of the acid anhydride group as much as possible, thereby ultimately improving the imidization degree of the foam and preparing high-performance polyimide foams, promoting their further application in high-precision and cutting-edge fields.

Keywords: polyimide foam ; esterification ; pyromellitic dianhydride ; isocyanate ; imidization

基金项目:国家重点研发计划项目(XXXT-2022-122)

通信作者:黄勇,高级工程师,主要从事聚酰亚胺高分子材料研究

收稿日期:2026-02-15

引用格式:文映,张作林,罗继永,等.酯化指数对聚酰亚胺泡沫性能的影响[J].工程塑料应用,2026,54(4):75–82.

WEN Ying, ZHANG Zuolin, LUO Jiyong, et al. Influences of esterification index on properties of polyimide foam[J]. Engineering Plastics Application, 2026, 54(4): 75–82.

聚酰亚胺泡沫是一类分子主链内含有亚胺环的高分子泡沫材料,兼具良好的耐高低温性、高强度、本质阻燃性及耐腐蚀性等优势,其长期工作温度可达200~300℃^[1-2],是当前综合性能最为优异的有机高分子材料之一,在航空航天、船舶制造、高铁装备等高端科技领域展现出广阔的应用场景与显著的商业价值^[3]。

异氰酸酯基聚酰亚胺泡沫是以酸酐和多异氰酸酯为主要反应原料,通过一步法自由发泡的方式制备而得,具有制备工艺简单、生产高效的优点^[4],得到广泛研究与应用^[5-7]。然而,由于芳香二酐在常用有机溶剂中溶解性较差,限制了其工业化应用。为此,目前工业上通常先使用过量醇类溶剂将芳香二酐酯转化为二酸二酯结构,制成发泡A料,再与异氰酸酯混合进行发泡^[8-10],国内外研究内容多为水、发泡条件、工艺条件、物理掺杂等对泡沫性能的影响。翁凌等^[11]以水作为发泡剂,利用水在反应过程中产生的无机低分子物CO₂进行发泡,发现用水量对泡沫的分子结构和热稳定性均没有明显的影响,但泡孔大小随着用水量的增加而逐渐变小,泡孔结构及其分布更加均匀。Xu等^[12]在聚酰亚胺泡沫中引入经过—OH化修饰的多壁碳纳米管,通过多壁碳纳米管与酰亚胺键之间的交联作用有效提升了材料的压缩强度和压缩模量,降解温度从302℃提高到了332℃。Sun等^[13]将三氯化铁乙酰丙酮和碳纳米管涂层引入聚酰亚胺泡沫中,抑制热解过程中的严重收缩,并通过铁催化石墨化过程提高最终碳泡沫的石墨化程度,从而使其即使在较低的热解温度下也能具有更好的电磁屏蔽性能。尽管酯化改性可有效改善芳香二酐的溶解性,但酯化对后续发泡反应、亚胺化过程以及泡沫最终性能的影响尚不明确,针对酯化作用效果及其机理的研究仍待进一步深入研究。

为了探究酯化对聚酰亚胺泡沫性能的影响,使用不同酯化指数的发泡A料制备了聚酰亚胺泡沫,对所制得聚酰亚胺泡沫的微观形貌、热稳定性、力学性能和阻燃性能等进行了详细分析,为制备更高性能聚酰亚胺泡沫提供新思路,推动其在高精尖端领域的进一步应用。

1 实验部分

1.1 主要材料

均苯四甲酸二酐(PMDA):纯度>99%,天津众

泰材料科技有限公司;

多亚甲基多苯基多异氰酸酯:PM-400,异氰酸酯质量分数为30.5%~32.0%,万华化学集团股份有限公司;

六亚甲基二异氰酸酯三聚体:N-3390,异氰酸酯含量约为19.6%,科思创聚合物(中国)有限公司;

硅油:AK-8805,徐州熠辉扬新材料有限公司;

二甲基咪唑:湖北兴东诚化工有限公司;

N,N'-二甲基甲酰胺(DMF)、四氢呋喃、乙醇:分析纯,成都市科隆化工有限公司;

去离子水:自制。

1.2 主要设备和仪器

高温烘箱:2020B,绍兴市上虞区道墟注盛仪器厂;

万能试验机:CMT6103,深圳泰欣荣科技有限公司;

热重(TG)分析仪:ZDHW-5000,鹤壁市先锋仪器仪表有限公司;

傅里叶变换红外光谱(FTIR)仪:Nicolet 6700,美国赛默飞世尔科技公司;

核磁共振波谱(NMR)仪:Bruker Avance 400/54,瑞士布鲁克公司;

极限氧指数(LOI)仪:PX-01-005,江苏费尔曼安全科技有限公司;

扫描电子显微镜(SEM):SEM4000X,国仪量子技术(合肥)股份有限公司。

1.3 试样制备

A料制备:依次向烧瓶添加43.62 g PMDA、乙醇(分别为0、4.93、9.67、14.51、19.34 g)、15.99 g 四氢呋喃、37.31 g DMF、0.10 g 二甲基咪唑,在60℃下回流搅拌反应4 h至混合液澄清透明,加入5.81 g AK-8805混合均匀避免固体析出,得到A料。

混合发泡:依次向A料中加入50.40 g PM-400、8.57 g N-3390、5.81 g 去离子水,并在1 000 r/min下持续约10 s至溶液发白;将混合液转移至模具自由发泡成型,静置20 min至泡沫初步固化,依次以60℃×2 h、120℃×2 h、220℃×4 h固化反应,得到聚酰亚胺泡沫。

制样过程中,根据PMDA用量计算得到乙醇用量,将PMDA物质的量设定为1,梯度改变乙醇用量完成不同酯化指数(以*R*表示,其值为0、0.5、1.0、1.5、2.0)的A料制备,探究其对聚酰亚胺泡沫性能的

影响。分析认为, $R=0$ 时,A料为纯PMDA; $R=1.0$ 时,A料为单酸单酯结构; $R=2.0$,A料为二酸二酯结构。

1.4 性能测试与表征

NMR测试:分别采用核磁共振氢谱(^1H NMR)对样品进行测试,以四甲基硅烷(TMS)为内标,以氘代二甲亚砜(DMSO-d_6)为溶剂。

FTIR分析:将样品放入FTIR仪中进行扫描测试,扫描范围为 $500\sim 4\,000\text{ cm}^{-1}$,分辨率为 4 cm^{-1} 。

TG分析:采用TG分析仪对样品的热稳定性进行分析。气体流动速率为 60 mL/min ,样品测试温度范围为 $30\sim 800\text{ }^\circ\text{C}$ 。

拉伸性能分析:采用万能试验机对泡沫的拉伸性能进行测试。按照GB/T 6344-2008进行测试,使用I型刀模进行冲切。试样横截面应为矩形,试样厚度为 15 mm ,设定拉伸速度为 $(500\pm 50)\text{ mm/min}$ 。

LOI测定:采用LOI测试仪对样品进行阻燃性能分析。按照GB/T 2406-2008进行测试,燃烧筒高 450 mm ,内径 100 mm ,样品尺寸为 $100\text{ mm}\times 10\text{ mm}\times 10\text{ mm}$ 。

2 结果与讨论

2.1 酯化单体的合成与表征

PMDA酯化完成后,在添加AK-8805前取部分反应液静置析出,经过滤、洗涤、烘干得到酯化单体,进行了NMR测试。图1和图2分别是 $R=1.0$ 和 2.0 下酯化单体的 ^1H NMR谱图,对酯化单体上c/d位H的峰面积归一化为 2.0 后,得到化学位移 δ 和峰面积见表1。

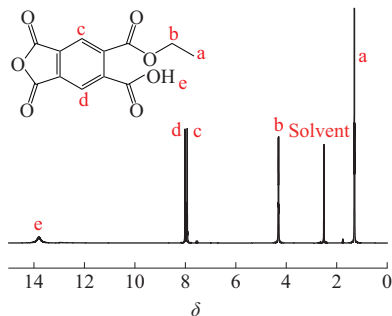


图1 酯化单体($R=1.0$)的 ^1H NMR谱图

Fig. 1 ^1H NMR spectra of esterified monomers ($R=1.0$)

当 $R=1.0$ 时,单体为非对称结构,苯环上两个芳香氢c和d向高场移动并产生了分离,芳香氢d在 $-\text{C}(=\text{O})\text{C}-$ 吸引下偏移至 $\delta=7.96\sim 8.03$ 处,芳香氢c在 $-\text{C}(=\text{O})\text{OC}-$ 吸引下进一步偏移至 $\delta=7.88\sim 7.95$ 处;不同的是,当 $R=2.0$ 时,单体变为对称结构,此时苯

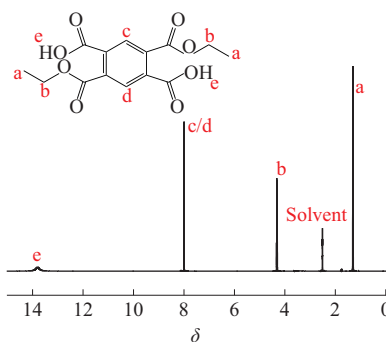


图2 酯化单体($R=2.0$)的 ^1H NMR谱图

Fig. 2 ^1H NMR spectra of esterified monomers ($R=2.0$)

环上两个芳香氢c和d产生了重叠,在 $\delta=7.88\sim 8.03$ 处形成了明显的单峰。

单体末端的乙氧基氢原子a和b分别位于 $\delta=1.25\sim 1.33$ 和 $\delta=4.26\sim 4.35$, $R=1.0$ 时峰面积为 2.93 和 2.04 ^[14-15],可以认为分别为3个和2个氢原子; $R=2.0$ 时峰面积为 5.62 和 3.83 ,可以认为分别为6个和4个氢原子。

表1 酯化单体的 ^1H NMR测试数据

Tab. 1 ^1H NMR test data of esterified monomers

Item	Position				
	a	b	c	d	e
$R=1.0$	δ	$1.25\sim 1.33$	$4.26\sim 4.35$	$7.88\sim 7.95$	$7.96\sim 8.03$
	Peak area	2.93	2.04	0.93	1.07
					1.02
$R=2.0$	δ	$1.25\sim 1.33$	$4.26\sim 4.35$	$7.88\sim 8.03$	$13.64\sim 13.95$
	Peak area	5.62	3.83	2.00	1.82

由表1可知, $-\text{COOH}$ 中的活泼氢e出现在最低场, $\delta=13.64\sim 13.95$, R 值为 2.0 时酯化单体峰面积为 1.82 ,接近 $R=1.0$ 时酯化单体峰面积 1.02 的两倍,但峰面积低于 2.00 ,说明即使在乙醇略微过量的条件下,反应液依旧未完全酯化。

可见,通过 ^1H NMR测试结果,数据理论值和测量值基本一致,结果偏差在仪器检测误差范围,可以确认目标化合物分子结构正确,即通过调整乙醇用量成功制备了不同酯化指数的A料。

2.2 聚酰亚胺泡沫的合成与表征

图3为聚酰亚胺泡沫制备过程中可能发生的反应,其中式(1)为A料的合成反应。将发泡A料、异氰酸酯以及水混合后,混合物会进入自由发泡过程和交联固化过程。发泡过程主要包括两种反应:①七元环中间体进一步降解反应产生 CO_2 ,见式(2);②异氰酸酯基团与水反应生成氨基基团和 CO_2 ,见式(3)。在此阶段中,式(2)的反应活性较低,自由发泡

过程中产生的 CO_2 主要由式(3)所示的异氰酸酯基团与水反应产生^[11]。

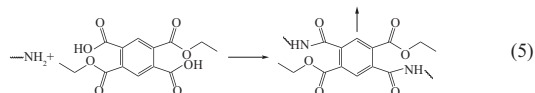
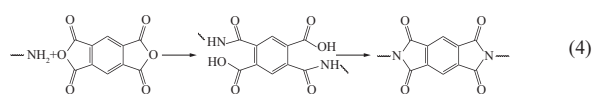
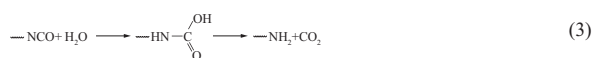
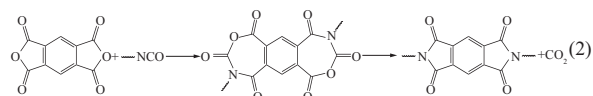
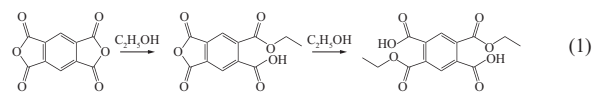


图3 制备过程中可能发生的反应方程式

Fig. 3 Reaction equations that may occur during preparation process

交联过程涉及多步反应。首先,异氰酸酯基团与酸酐基团反应生成七元环中间体,七元环中间体进一步降解反应产生 CO_2 并亚胺化,见式(2)。其次,产生的氨基基团与酸酐基团和二酸二酯反应,见式(4)和式(5)。此外,异氰酸酯基团还可以与氨基基团反应,生成脲基基团,见式(6)。

可见,式(6)所示的脲基生成反应,会与式(2)、式(4)以及式(5)的亚胺化形成竞争,降低泡沫中酰亚胺环的生成比例。然而,相较于酰亚胺环结构,脲基的热稳定性和耐燃性显著更差,其生成会明显降低聚酰亚胺泡沫的各种性能。

取少量未亚胺化(220 °C烘烤前)聚酰亚胺泡沫,进行数次揉捏、按压后进行拍照,数码照片如图4所示,从图4可以看出,在120 °C烘烤后, $R=0$ 时A料发泡的聚酰亚胺泡沫已基本成型,并具有较好的弹性和韧性。 R 提高至0.5时,聚酰亚胺泡沫同样具有一定弹性和韧性,但明显降低。进一步提高酯化指数后,材料几乎完全丧失韧性。

图5为未亚胺化(220 °C烘烤前)聚酰亚胺泡沫的FTIR谱图。由图5可以看出, $R=0, 0.5$ 下的FTIR谱图整体一致,与 $R=1.0, 1.5, 2.0$ 下有明显区别,均在1380 cm^{-1} 和717 cm^{-1} 处分别出现了酰亚胺环中C—N的伸缩振动吸收峰和酰亚胺环的弯曲振动吸收峰^[16-17],其中 $R=0$ 时的峰强度更高。 $R=1.0, 1.5,$

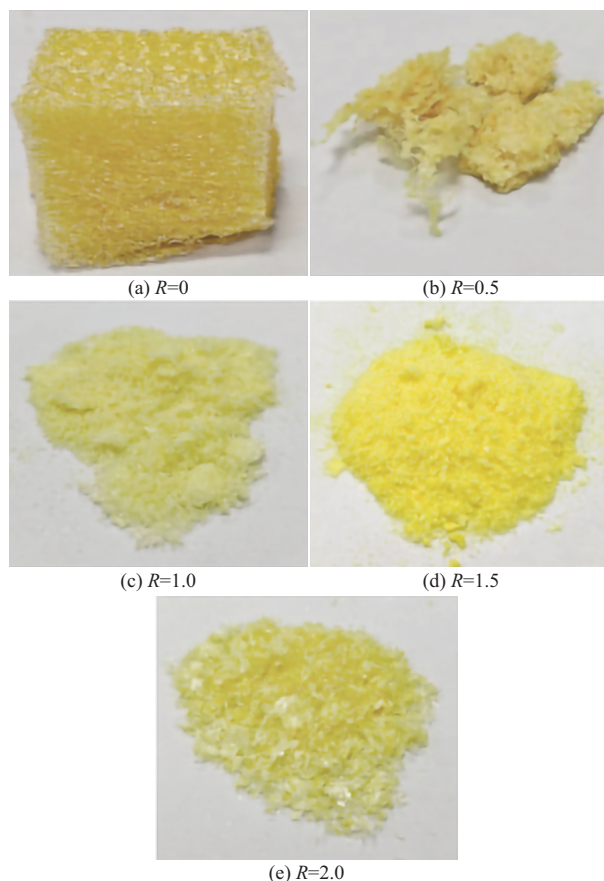


图4 未亚胺化(220 °C烘烤前)聚酰亚胺泡沫的数码照片

Fig. 4 Digital photos of uniminated (before baking at 220 °C) polyimide foam

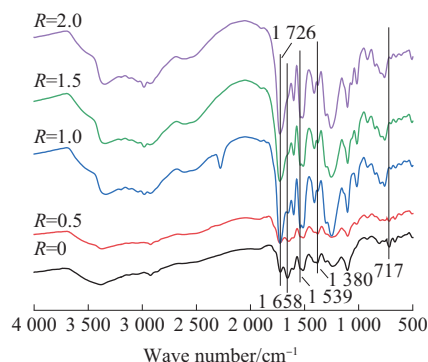


图5 未亚胺化(220 °C烘烤前)聚酰亚胺泡沫的FTIR谱图

Fig. 5 FTIR spectra of uniminated (before baking at 220 °C) polyimide foam

2.0时对应的FTIR谱图不具有酰亚胺环的特征吸收峰,而在1539 cm^{-1} 处出现明显的聚酰胺酸的羧基中C=O的特征吸收峰。对比未亚胺化(220 °C烘烤前)聚酰亚胺泡沫的数码照片可以发现,泡沫中间为聚酰胺酸结构, $R=0, 0.5$ 时的聚酰亚胺泡沫在120 °C×2 h下均能部分亚胺化。

图6为亚胺化(220 °C烘烤后)聚酰亚胺泡沫的

FTIR 谱图。由图 6 可以看出,不同酯化指数下的聚酰亚胺泡沫均在 1783 cm^{-1} 和 1726 cm^{-1} 处分别出现了酰亚胺环中 $\text{C}=\text{O}$ 的不对称伸缩振动和对称伸缩振动吸收峰,在 1380 cm^{-1} 处出现了聚酰亚胺环 $\text{C}-\text{N}$ 的对称伸缩振动吸收峰,在 717 cm^{-1} 处具有明显的酰亚胺环的弯曲振动吸收峰^[18];其中, $R=0$ 和 $R=2.0$ 时的峰强度更低。 $R=2.0$ 下的 FTIR 谱图在 2923 cm^{-1} 处出现了 $-\text{CH}_3$ 的特征吸收峰,在 3431 cm^{-1} 处出现了强烈的一 NH_2 —和一 NH —的特征吸收峰(见式 3),且未在 1660 cm^{-1} 处和 1257 cm^{-1} 处出现脲基的特征吸收峰,这表明体系中部分二酸二酯结构未参与后续反应,其反应进程停留在式(5)所示的阶段。

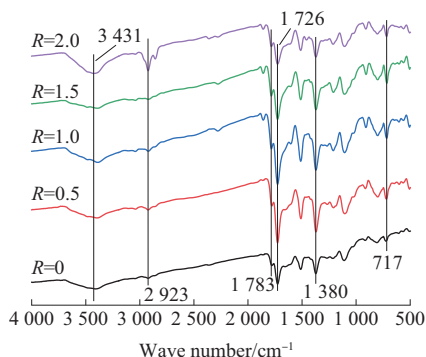


图 6 亚胺化(220 °C 烘烤后)聚酰亚胺泡沫的 FTIR 谱图

Fig. 6 FTIR spectra of imidized (baked at 220 °C) polyimide foam

可见,相比于酯化结构,纯 PMDA 的电子亲和势(E_a)约为 183.23 kJ/mol ,和异氰酸酯的反应速度更快,即式(4)比式(5)反应速度更快,能得到更多的酰亚胺环结构。而 $R=0$ 时的聚酰亚胺泡沫的亚胺化程度偏低是因为纯 PMDA 无法与体系中的四氢呋喃形成氢键,其溶解性能弱于酯化后的单体,在和异氰酸酯混合发泡前有少量的析出,导致其未与异氰酸酯充分混合反应。

2.3 聚酰亚胺泡沫热稳定性测试

图 7 和图 8 分别为不同酯化指数下未亚胺化(220 °C 烘烤前)聚酰亚胺泡沫的 TG 和 DTG 曲线。

$R=0.5$ 、 1.0 、 1.5 、 2.0 时的 DTG 曲线趋势大体一致,可以看出所得泡沫的热失重大致分为三个阶段。第一阶段的热失重大约出现在 $150\sim 210\text{ }^{\circ}\text{C}$,是体系内小分子的热分解,以及热亚胺化过程中挥发的乙醇和二氧化碳,随着温度继续升高,酰亚胺化程度逐渐提高,泡沫结构也逐渐趋于稳定。第二阶段的热失重大约出现在 $230\sim 300\text{ }^{\circ}\text{C}$,是由芳香二酐与乙醇发生酯化反应所产生的氨基乙酸酯链段的

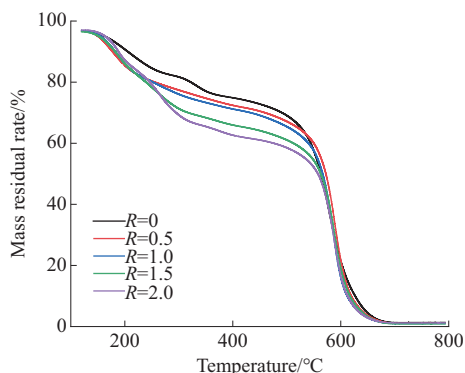


图 7 未亚胺化(220 °C 烘烤前)聚酰亚胺泡沫的 TG 曲线

Fig. 7 TG curves of polyimide foam before imidization (before baking at 220 °C)

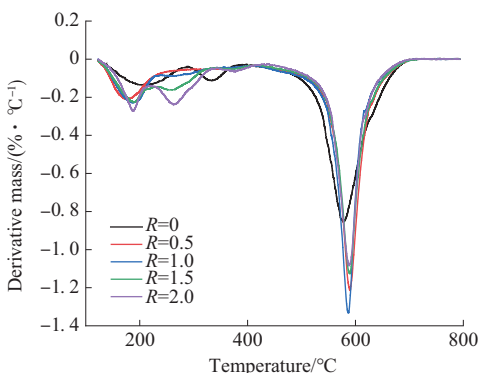


图 8 未亚胺化(220 °C 烘烤前)聚酰亚胺泡沫的 DTG 曲线

Fig. 8 DTG curves of polyimide foam before imidization (before baking at 220 °C)

分解;该温度条件下,仍未充分亚胺化的样品,将发生进一步热分解。第三阶段的热失重大约出现在 $540\sim 640\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的温度范围内,对应聚酰亚胺链段结构中酰亚胺环和 $\text{C}-\text{C}$ 键发生热分解。

$R=0$ 下的 DTG 曲线的第一阶段为 $150\sim 280\text{ }^{\circ}\text{C}$,几乎覆盖了 $150\sim 210\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和 $230\sim 300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 两个阶段,是因为该样品虽然其反应速度最快,但较多 PMDA 和 PM-400 未参与反应,无法形成亚胺化结构。此外, PMDA 未完全溶解使发泡体系内的异氰酸酯指数偏高, PM-400 中 $-\text{NCO}$ 官能团的高反应活性极易造成体系中脲基等副产物[见式(6)]的产生,持续高温分解。

聚酰亚胺泡沫热亚胺化温度高达 $220\text{ }^{\circ}\text{C}$,在烘箱加热的过程中,体系内存在热亚胺化、热分解以及其他副反应等竞争反应关系。图 9 为亚胺化(220 °C 烘烤后)聚酰亚胺泡沫的 TG 曲线。

随着 R 值的降低,酞基比例增加, A 料能更快且更充分地与异氰酸酯反应形成稳定的亚胺化结构,提高耐高温性能,避免其在继续升温时发生其他副

反应。由于在样品制备中的热亚胺化温度条件为 220 °C,故 $R=0$ 和 $R=2.0$ 时的 FTIR 谱图的酰亚胺结构峰强度明显弱于其他样品。

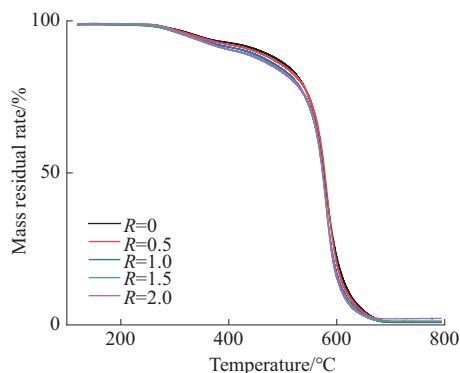


图9 亚胺化(220 °C烘烤后)聚酰亚胺泡沫的TG曲线

Fig. 9 TG curves of imide-treated (after baking at 220 °C) polyimide foam

以上数据表明所得聚酰亚胺泡沫具有良好的热稳定性,其亚胺化温度应位于 210~230 °C, $R=0.5$ 下的样品可在该温度范围内充分亚胺化。

2.4 聚酰亚胺泡沫的力学性能和阻燃性能

图 10 为不同 R 值下聚酰亚胺泡沫的表观密度。结果表明, R 值对泡沫密度具有一定影响,泡沫表观密度随 R 值的增大而逐渐降低;当 R 值增至 2.0 时,表观密度降至 7.96 kg/m³,较 $R=0$ 时下降 13.4%。

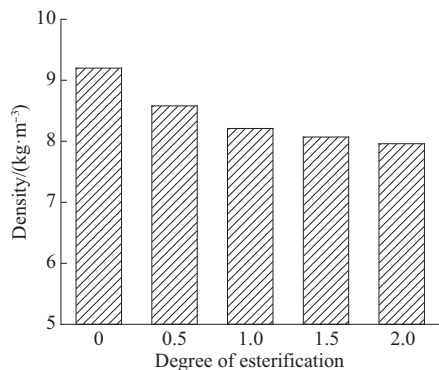


图10 聚酰亚胺泡沫的表观密度

Fig. 10 Apparent density of polyimide foam

在 A 料、异氰酸酯与水混合发泡并初步固化阶段,主要发生水与异氰酸酯的反应生成氨基,此时体系尚未形成聚合结构,难以抑制泡孔持续膨胀。在后续加热过程中,泡孔内气体受热膨胀,内压升高,促使泡沫进一步长大;同时,生成的氨基可与体系中的酸酐及二酸二酯发生反应,持续释放水和乙醇等小分子气体,进一步推动泡沫膨胀。降低 R 值可减少水与乙醇的生成量,并使聚合反应更早发生,在一定程度上抑制泡孔过度膨胀,从而使泡沫

具有更高的表观密度。

图 11 和图 12 分别为不同 R 值下聚酰亚胺泡沫的负荷-位移曲线及 LOI 值。各试样最大应力依次为 36.6、44.7、44.0、41.1、33.3 N,除以试样截面积(实测约 25.0 mm×14.5 mm)即得拉伸强度,结果依次为 101.0、123.3、121.4、113.4、91.9 kPa。

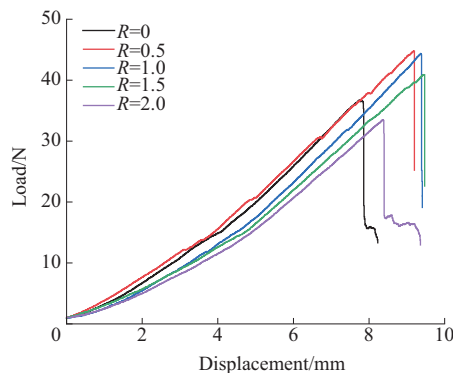


图11 聚酰亚胺泡沫的负荷-位移曲线

Fig. 11 Load-displacement curves of polyimide foam

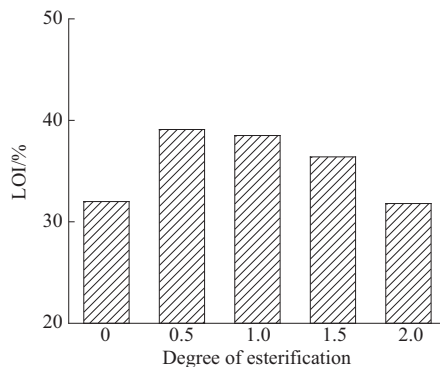


图12 聚酰亚胺泡沫的极限氧指数

Fig. 12 Limiting oxygen index of polyimide foam

由图 11 和图 12 可见,聚酰亚胺泡沫的拉伸性能与阻燃性能变化趋势基本一致,均呈现先升高后降低的趋势。分析表明,其与材料的亚胺化程度直接相关。当 R 过低时,体系中存在部分 PMDA 析出,过量异氰酸酯易与氨基反应生成脬基;脬基的力学性能与耐热性均弱于酰亚胺结构,甚至在高温亚胺化过程中发生热分解。同时,未反应的 PMDA 作为杂质在材料内部形成缺陷,导致综合性能下降。当 R 值进一步增大时,体系反应活性降低,部分反应停留在式(5)所示阶段,致使材料聚合度下降、内部缺陷增多,从而使力学与阻燃性能变差。

因此,在保证 A 料完全溶解的条件下,降低 R 值,能明显提高聚酰亚胺泡沫的拉伸性能和阻燃性能。 $R=0.5$ 时制备的聚酰亚胺泡沫拉伸强度为 123.3 kPa,比 $R=2.0$ 时增加了约 34.2%;其 LOI 值为

39.1%,比 $R=2.0$ 时的31.8%增加了约23.0%。

2.5 聚酰亚胺泡沫的扫描电镜分析

图13为不同 R 值下聚酰亚胺泡沫的SEM照片。由图13可见,所制泡沫泡孔分布均匀,壁厚基本一致。在低温发泡阶段,尽管各样品 R 值不同,但其发泡主要依靠异氰酸酯与水反应生成的 CO_2 进行发泡,此时各体系发泡速度与泡孔大小基本一致。加热后,泡孔受热膨胀,发泡过程与聚合反应同步进行; R 值越低,材料聚合速率越快,能在一定程度上抑制泡孔增长,同时避免泡孔破裂。因此,随着 R 值的增加,泡孔尺寸随之增大。

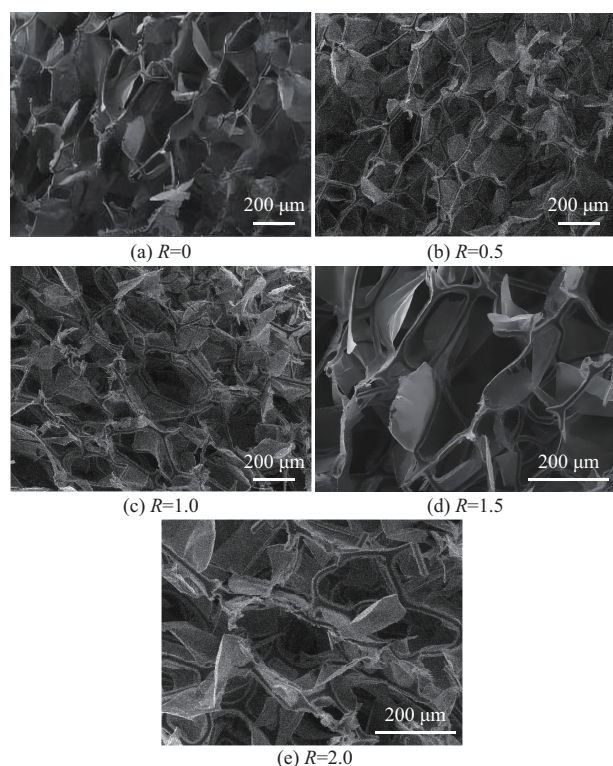


图13 聚酰亚胺泡沫的SEM照片

Fig. 13 SEM photos of polyimide foams

3 结论

(1)使用不同用量的乙醇成功酯化PMDA制备了不同酯化指数的发泡A料,并通过一步法制备性能优异的异氰酸酯基聚酰亚胺泡沫。

(2)酯化结构中羧酸基团有利于与体系中的四氢呋喃形成氢键,增加A料溶解性,但其与异氰酸酯的反应速度明显慢于酸酐基团;纯PMDA作为A料时,可在 $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下进行亚胺化反应。

(3) $R=0.5$ 下既能保证A料完全溶解,又能充分亚胺化反应,进而在TG分析中的 $230\sim 300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 阶段不再有明显失重峰,泡沫的拉伸强度比 $R=2.0$ 时增

加了34.2%,LOI值增加了23.0%。

(4)在后续的研发工作中,可在保证发泡A料完全溶解的条件下,通过引入氢键、小分子杂质以及合成其他溶解性更好的中间体等方式,尽可能提高酸酐基团比例,降低泡沫亚胺化所需的温度,降低泡沫加工时高温分解比例,进而最终提高泡沫的亚胺化程度,提高其力学、阻燃以及抗掉渣等性能,制备出高性能聚酰亚胺泡沫,以满足我国高精尖端及民用领域的应用需求。

参考文献

- [1] LIU H M, WANG X D, ANTWI-AFARI M F, et al. A state-of-the-art review of polyimide foams research[J]. Construction and Building Materials, 2024, 437. DOI:10.1016/j.conbuildmat.2024.136961.
- [2] GU W H, WANG G H, ZHOU M, et al. Polyimide-based foams: Fabrication and multifunctional applications[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2020, 12(43):48 246–48 258.
- [3] YUN S H, SHENG X Z, XIONG Z Y, et al. Lightweight and highly heat-resistant copolymerized polyimide foams for superior thermal insulation and acoustic absorption[J]. Materials Today Physics, 2024, 49. DOI:10.1016/j.mtphys.2024.101578.
- [4] 王贯春, 苗宗南, 倪龙, 等. 异氰酸酯指数及固化温度对聚酰亚胺泡沫结构与性能的影响[J]. 高分子材料科学与工程, 2022, 38(4): 152–158.
WANG Guanchun, MIAO Zongnan, NI Long, et al. Influence of isocyanate index and curing temperature on the structure and properties of polyimide foams[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2022, 38(4):152–158.
- [5] LI J W, DING Y Q, YU N, et al. Lightweight and stiff carbon foams derived from rigid thermosetting polyimide foam with superior electromagnetic interference shielding performance[J]. Carbon, 2020, 158:45–54.
- [6] NI L, LUO Y F, QIU C, et al. Mechanically flexible polyimide foams with different chain structures for high temperature thermal insulation purposes[J]. Materials Today Physics, 2022, 26. DOI: 10.1016/j.mtphys.2022.100720.
- [7] LI N, DENG Z H, XU H K, et al. Polyimide microwave absorption foam reinforced with epoxy resin and integrated with multifunctionality[J]. Small, 2026, 22(9). DOI:10.1002/SMLL.202513608.
- [8] LI S S, MA T T, ZHU M Y, et al. Magnetic isocyanate-based polyimide composite foam for efficient microwave absorption[J]. Composites Part B: Engineering, 2025, 291. DOI: 10.2139/ssrn.4955054.
- [9] JIN Y F, SUN G H, ZHOU G C, et al. Fabrication of hydroxyl modified hollow glass microsphere composite isocyanate-based polyimide foam and optimization strategy based on different bonding mechanisms[J]. Journal of Polymer Science, 2025, 63(2): 443–454.
- [10] MARTEL B, VILLWOCK R, STONE H. Polymeric foam powder processing techniques, foam powders products, and foam

- produced containing those foam powders: US20070155843[P]. 2026-01-12.
- [11] 翁凌,王婷,鞠培海,等.不同用水量对聚酰亚胺泡沫结构与性能的影响[J].绝缘材料,2016,49(5):15-19.
WENG Ling, WANG Ting, JU Peihai, et al. Effect of different water content on structure and properties of polyimide foam[J]. Insulating Materials, 2016, 49(5):15-19.
- [12] XU X Y, CAO J J, ZHANG Y D, et al. The synthesis and properties of isocyanate-based polyimide foam composites containing MWCNTs of various contents and diameters[J]. RSC Advances, 2022, 12(9):5 546-5 556.
- [13] SUN Z P, SHEN B, LI Y, et al. High-performance porous carbon foams *via* catalytic pyrolysis of modified isocyanate-based polyimide foams for electromagnetic shielding[J]. Nano Research, 2022, 15(8):6 851-6 859.
- [14] TIAN H F, YAO Y Y, YIN D Y, et al. Effect of dibutyltin dilaurate and triethanolamine catalysts on structure and properties of polyimide foams[J]. Journal of Vinyl and Additive Technology, 2019, 25(4):385-395.
- [15] BAIRD D G. Polymer electrolyte membrane fuel cells: Opportunities for polymers and composites[J]. Plastics Engineering, 2003, 59(12):46-55.
- [16] 孙谱庆,孔丽菁,肖超,等.聚酰亚胺水汽阻隔薄膜的制备与性能研究[J].塑料科技,2025,53(12):50-55.
SUN Puqing, KONG Lijing, XIAO Chao, et al. Preparation and performance study of polyimide water vapor barrier films[J]. Plastics Science and Technology, 2025, 53(12):50-55.
- [17] 赵子庚,刘洪,杨一钊,等.不同添加量碳纳米管、石墨或碳纤维增强对聚酰亚胺涂层摩擦学性能的影响[J].机械工程材料, 2025, 49(11):43-48, 60.
ZHAO Zigeng, LIU Hong, YANG Yizhao, et al. Effect of reinforcement of carbon nanotube, graphite or carbon fibre with different addition amounts on tribological properties of polyimide coating[J]. Materials for Mechanical Engineering, 2025, 49(11): 43-48, 60.
- [18] 李玉轩,王昕熠,翟燕,等.亚胺化程度与拉伸温度协同作用对聚酰亚胺薄膜结构与性能的影响[J].工程塑料应用, 2025, 53(10):116-123.
LI Yuxuan, WANG Xinyi, ZHAI Yan, et al. Influences of synergism between imidization degree and stretching temperature on structure and properties of polyimide films[J]. Engineering Plastics Application, 2025, 53(10):116-123.