

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2018.02.005

冷冻干燥法聚酰亚胺泡沫材料的制备及性能

吴海银, 韩宝军, 王晓东, 俞娟, 黄培

(南京工业大学材料化学工程国家重点实验室, 南京 210009)

摘要: 为简化传统聚酰亚胺 (PI) 泡沫制备工艺, 以均苯四甲酸酐 (PMDA) 和 4,4'-二氨基二苯醚 (ODA) 为原料, 合成聚酰胺酸 (PAA) 溶液, 将三乙胺加入到处理后的 PAA 中, 与水配成不同浓度的聚酰胺酸盐 (PAS) 溶液, 采用冷冻干燥法, 经冷冻干燥和高温亚胺化过程, 得到 PI 泡沫, 通过傅立叶变换红外光谱、扫描电子显微镜、热重分析、差示扫描量热分析等方法考察了不同 PAS 浓度下 PI 泡沫的结构和性能。结果表明, 冷冻干燥法所制得的 PI 泡沫, 其孔径大于 5 nm, 导热系数最低为 0.08 W/(m·K), 热分解 5% 时的温度在 550℃ 左右, 玻璃化转变温度均在 320℃ 左右。这说明制得的 PI 泡沫材料的耐热性和耐高温性能优良。

关键词: 聚酰亚胺泡沫; 冷冻干燥法; 低导热; 热稳定性

中图分类号: TQ328 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2018)02-0022-04

Preparation and Properties of Polyimide Foam Materials by Freeze Drying Method

Wu Haiyin, Han Baojun, Wang Xiaodong, Yu Juan, Huang Pei

(State Key Laboratory of Materials-Oriented Chemical Engineering, Nanjing Tech University, Nanjing 210009, China)

Abstract: In order to simplify the preparation of traditional polyimide (PI) foam, polyamic acid (PAA) was synthesized from pyromellitic anhydride (PMDA) and 4,4'-diaminodiphenyl ether (ODA). Triethylamine was added into the treated PAA to form a series of different concentrations of polyamic acid salt (PAS) with water. Using the freeze drying method, after the process of freeze drying and high temperature imidization, PI foam was formed. The structure and properties of the obtained PI foam were investigated through FTIR, SEM, TG and DSC. The results show that the size of the foam made by this method is more than 5 nm, the thermal conductivity is only 0.08 W/(m·K), its decomposition temperature is about 550℃ when the decomposition rate is 5%, and the transformation temperature is about 320℃. This shows that the material has excellent heat resistance and high temperature resistance.

Keywords: polyimide foam; freeze drying method; low thermal conductivity; thermal stability

聚酰亚胺 (PI) 泡沫是一种以 PI 树脂为主要成分, 含有微观 / 介观或宏观尺寸的开孔结构、闭孔结构或开孔 / 闭孔组合结构的软质或硬质多孔材料^[1]。作为一种先进功能材料, 在航空航天、远航运输、国防和微电子等高新技术领域中, PI 泡沫作为隔热、减震降噪和绝缘等关键材料^[2-3]的应用已经越来越广泛。传统的泡沫塑料, 如聚苯乙烯泡沫 (EPS)、聚氨酯泡沫 (PUF)、聚氯乙烯泡沫等都存在自身性能上的弱点, 如 EPS 的韧性较差, 废弃后的泡沫体积大, 不易处理, 且燃烧时会产生有污染性的苯乙烯气体; PUF 的耐热性差, 只能用于 100℃ 以下

的场合, 属易燃材料, 燃烧过程中会放出 HCN, CO 等有毒气体^[3-5]。PI 泡沫材料与传统的泡沫材料相比具有更好的热稳定性, 且可燃、耐辐射、韧性好并减少了燃烧后产生的烟、有毒气体, 它还具有良好的力学性能、耐高温性能、耐溶剂性能^[6]等。PI 泡沫塑料的常见制备方法有糊法、浆法、粉法、闭膜法、挤压法、本体浇注法、热发泡法等几种^[7]。其中, 热发泡法使用最为广泛, 但其工艺繁琐, 过程复杂, 因此迫切需要开发一种简便的制作工艺。

冷冻干燥法^[8-9]是一种环境友好、经济高效的制备多孔先进材料的成型方法, 采用冷冻干燥技术

通讯作者: 黄培, 教授, 博士, 主要研究方向为功能聚合物及其应用 E-mail: phuang@njtech.edu.cn

收稿日期: 2017-12-01

引用格式: 吴海银, 韩宝军, 王晓东, 等. 冷冻干燥法聚酰亚胺泡沫材料的制备及性能 [J]. 工程塑料应用, 2018, 46(2):22-25, 30.

Wu Haiyin, Han Baojun, Wang Xiaodong, et al. Preparation and properties of polyimide foam materials by freeze drying method[J]. Engineering Plastics Application, 2018, 46(2):22-25, 30.

高效可控地构筑多孔结构材料备受关注。近年来采用冷冻干燥法制备出的聚合物基新型材料,在不同功能材料领域展现出广阔的应用前景^[9]。笔者采用冷冻干燥法制备了PI泡沫材料,并探讨了该材料的结构与性能,以期对PI泡沫材料的制备提出一种更为简便的方法。

1 实验部分

1.1 主要原料

N,N'-二甲基乙酰胺(DMAc):化学纯,上海凌峰化学试剂有限公司;

均苯四甲酸酐(PMDA):纯度 $\geq 99.0\%$,常熟市联邦化工有限公司;

4,4'-二氨基二苯醚(ODA):纯度 $\geq 99.5\%$,蚌埠族光精细化工有限公司;

三乙胺(TEA):纯度 $\geq 99\%$,国药集团化学试剂有限公司。

1.2 主要仪器与设备

冷冻干燥机:FD-1A-50型,北京博医康实验仪器有限公司;

傅立叶变换红外光谱(FTIR)仪:Tensor27型,德国Bruker公司;

场发射环境扫描电子显微镜(SEM):QUANTA200型,荷兰FEI公司;

比表面积与孔径测定仪:BELSOR-MAX型,日本BEL公司;

导热系数测试仪:DRL-2A型,湘潭市仪器仪表有限公司;

差示扫描量热(DSC)仪:HS-256EX型,北京华箭英泰电子科技有限公司;

同步热分析仪:STA409PC型,德国Netzsch公司。

1.3 试样制备

(1) 聚酰胺酸(PAA)固体的制备。

准确称取一定量的ODA和DMAc,ODA加入到DMAc中搅拌使其充分溶解。分批加入一定量的PMDA,搅拌4 h使反应完全,可得到PAA溶液。将PAA溶液缓慢倒入水中,充分搅拌,可得到淡黄色丝状固体,过滤,并将过滤后的样品放入水中浸泡若干小时进行溶剂交换处理。取出样品并于烘箱中45℃干燥。

(2) PI泡沫的制备。

称取一定量的PAA固体加入到TEA溶液中(PAA与TEA的物质的量之比为1:2),并控制水

的加入量,使之形成聚酰胺酸盐(PAS)浓度为10%,15%,20%,30%,40%的溶液,控制每组溶液质量为20 g。5组溶液放在磁力搅拌器上充分搅拌,然后倒入到塑料模具中,将塑料模具放入冷冻干燥箱中冷冻干燥2~3 d,取出样品,放入烘箱进行高温热亚胺化处理,即可得到不同PAS浓度下的PI泡沫,PAS浓度为10%,15%,20%,30%,40%时制得的泡沫分别记为PI-1,PI-2,PI-3,PI-4,PI-5,将致密体系的PI薄膜命名为PI-0。

1.4 测试与表征

FTIR表征:室温条件,相对湿度 $<60\%$,开仪器先预热30 min后进行扫描;

BET比表面积与孔径测试:吸附剂测定前在200℃、真空状态下预处理4 h;

导热性能测试:设置温度100℃、测试压力50 N条件下,测试材料的导热系数;

SEM表征:对材料表面进行120 s真空喷金,然后低真空扫描材料表面形貌并拍照;

热重(TG)分析: N_2 保护下,升温速率为10℃/min,升温范围在30~800℃;

DSC测试: N_2 保护下,升温速率为10℃/min。

2 结果与讨论

2.1 FTIR分析

图1是不同PAS浓度下PI泡沫的FTIR谱图。从图中可发现酰亚胺环的特征吸收峰,以及位于1778,1718 cm^{-1} 附近的羰基不对称与对称伸缩振动峰,1368 cm^{-1} 处的C—N峰也可以在图中找出^[10]。在722 cm^{-1} 处的亚胺环峰增强,且1550 cm^{-1} 处的CO—NH伸缩振动峰和1709 cm^{-1} 处的C=O伸缩振动峰已经完全消失。这些说明,PI泡沫亚胺化完全。

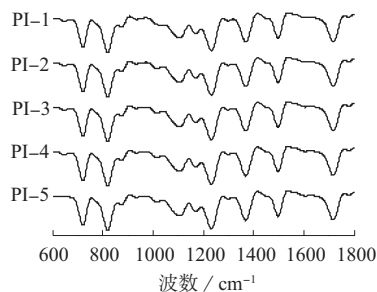


图1 不同PAS浓度下PI泡沫的FTIR谱图

2.2 密度、孔隙率分析

图2为不同PAS浓度下PI泡沫的密度及孔隙率分析图。从图中可以看出,制得的PI泡沫的密度

随着 PAS 浓度的增大而增大,而孔隙率随着 PAS 浓度的增大而减小。这是由于随着 PAS 浓度的增大,固含量增大,经冷冻干燥除去水分后,相同体积下的泡沫的质量增加,使其同等体积下的密度增大。而浓度增加的同时,溶液中水分减少,冷冻干燥过程脱水形成的孔洞减少,孔隙率降低。BET 比表面积测试法常用于表征材料的比表面积和孔径分布,为了更好地表征孔结构,对所制得的 PI 泡沫做了比表面积测试。图 3 为 PI-2 泡沫的吸附曲线。由曲线的形状可看出,该种吸附属于第Ⅲ型吸附,这是由于固体和吸附质的吸附作用小于吸附质之间的相互作用,由这种吸附的特点可以得出制得的泡沫为孔径大于 5 nm 的大孔。

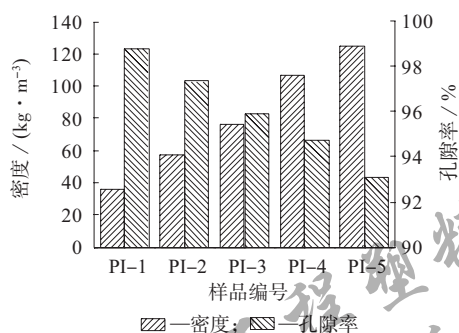


图2 不同 PAS 浓度下 PI 泡沫的密度和孔隙率分析图

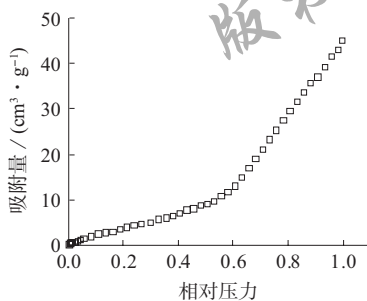
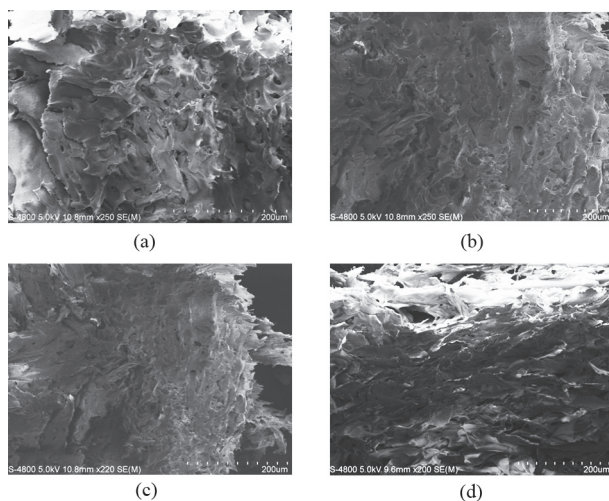


图3 PI-2 泡沫的吸附曲线

2.3 SEM 分析

由于 PI-1 的孔隙率过大,造成泡沫的形状比较松散,故其对应的 PAS 浓度 10% 不是制造 PI 泡沫最好的浓度。图 4 为 PI-2 ~PI-5 的 SEM 照片。四种不同 PAS 浓度制得的 PI 泡沫均可以看到大大小小的孔洞交错重叠在一起,形成了交叠的网络结构^[11]。这些图片可显示出网格中的多层结构,这种结构对于从一个表面到另一个表面的复杂的传热路径有影响,从而有效阻止或延迟了热量的传递。正由于 PI 泡沫的这种结构,使其具备了高效的阻止热传递的性能。



a—PI-2 ; b—PI-3 ; c—PI-4 ; d—PI-5

图4 PI 泡沫材料的 SEM 照片

2.4 导热分析

图 5 为不同 PAS 浓度下 PI 泡沫的导热系数。从图 5 可以看出,用所配最高浓度 PAS 溶液制得的泡沫 PI-5 的导热系数为 0.109 W/(m · K),与纯 PI 的导热系数 0.163 W/(m · K)^[12] 相比,降低了 33%。此外,随着 PAS 溶液浓度的减小,所得 PI 泡沫的导热系数也逐渐减小,但是当 PAS 浓度减小到 15% 时达到极限,此时再次降低浓度,PI 泡沫的导热系数不再变化。这是由于 PAS 浓度减小时,泡沫的孔隙率增大,此时泡沫中孔洞较多时,空气也较多,使得泡沫的导热系数逐渐降低。而由于 PI-1 形态已经比较松散,其相对于 PI-2 的导热系数,变化不大。由此可得出,当 PAS 浓度为 15% 时,PI 泡沫材料的导热系数最低。

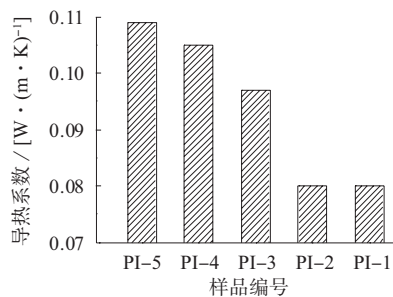


图5 不同 PAS 浓度下 PI 泡沫的导热系数

2.5 TG 分析

TG 分析常用于表征材料的热稳定性和组分。图 6 是在不同浓度 PAS 溶液下所得 PI 泡沫在氮气中的 TG 曲线。从图 6 可以看出,在 300℃ 之前,材料没有明显的质量损失,这也间接验证了 PI 亚胺化

完全的结论。当温度低于 400℃时,曲线趋于平行,说明 PI 泡沫在 400℃下的热分解变化量非常小,此时泡沫处于相对稳定的状态,没有达到分解温度;随着温度的升高,在 500~600℃时,PI 开始剧烈分解,但是从图中可以看出,当分解率在 5% 时,致密体系 PI-0 的分解温度为 497℃,而所制得的 PI 泡沫的分解温度都在 550℃左右,这表明 PI 泡沫材料具有优异的热稳定性和耐高温特性。

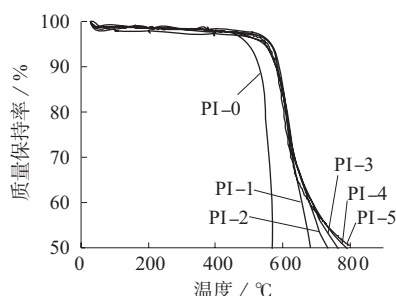


图6 不同PAS浓度下PI泡沫的TG曲线

2.6 DSC 分析

材料的耐热性通常用玻璃化转变温度 (T_g) 来表示,故其通常作为 PI 耐热性的一个重要指标^[13]。对所制样品进行 DSC 试验,其 T_g 结果见表 1。可以看出,致密体系 PI 薄膜的 T_g 在 285℃,而 PI 泡沫的 T_g 均在 320℃左右。与致密体系相比,泡沫材料的 T_g 明显上升,表明其耐热性能良好。

表 1 不同 PAS 浓度下 PI 泡沫的 T_g /℃

样品编号	T_g
PI-0	285
PI-1	325
PI-2	322
PI-3	322
PI-4	319
PI-5	318

3 结论

(1) 由冷冻干燥法制备的 PI 泡沫经高温热亚胺化后聚酰胺酸的峰基本不存在,亚胺化完全。

(2) 随着 PAS 浓度的升高,所制得泡沫的密度呈增大的趋势,而其孔隙率则呈降低的趋势。

(3) PI 泡沫表面有明显的孔洞,在其内部孔洞形成网状结构层层重叠在一起,这种交错的网状结构使其成为良好的隔热材料。

(4) PI 泡沫的导热系数随着 PAS 浓度的减小而减小,当 PAS 浓度为 15% 时,导热系数达最小值,此时的浓度为最佳。

(5) 热分解温度和 T_g 分析结果表明,冷冻干燥法所制得的 PI 泡沫具有良好的热稳定性和耐高温

特性。

参考文献

- [1] 詹茂盛,王凯. 聚酰亚胺泡沫 [M]. 北京:国防工业出版社,2010. Zhan Maosheng, Wang Kai. Polyimide Foam[M]. Beijing:National Defend Industry Press,2010.
- [2] 钱兴,田春蓉,王建华,等. 聚酰亚胺泡沫塑料研究进展 [J]. 化工新型材料,2014,42(5):23-25. Qian Xing, Tian Chunrong, Wang Jianhua, et al. Research process of polyimide foam[J]. New Chemical Materials,2014,42(5):23-25.
- [3] 马端人,杨军周. 聚酰亚胺泡沫的工艺进展 [J]. 化学推进剂与高分子材料,2017,15(2):60-62,83. Ma Duanren, Yang Junzhou. Technology progress of polyimide foam[J]. Chemical Propellants & Polymeric Materials,2017,15(2):60-62,83.
- [4] Demir H, Sipahioğlu M, Balköse D, et al. Effect of additives on flexible PVC foam formation[J]. Journal of Materials Processing Technology,2008,195(1):144-153.
- [5] Kannan P, Biernacki J J, Visco D P. A review of physical and kinetic models of thermal degradation of expanded polystyrene foam and their application to the lost foam casting process[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis,2007,78(1):162-171.
- [6] Xu Z, Tang X, Gu A, et al. Novel preparation and mechanical properties of rigid polyurethane foam / organoclay nanocomposites[J]. Journal of Applied Polymer Science,2007,106(1):439-447.
- [7] Weiser E S, Johnson T F, Clairt T L S, et al. Polyimide foams for aerospace vehicles[J]. High Perform Polym,2000,12(1):1-12.
- [8] 鞠露. 聚酰亚胺泡沫塑料的合成路线及制备工艺 [J]. 橡塑技术与装备,2017,43(2):53-55. Ju Lu. Synthetic route and preparation process of polyimide foam plastics[J]. China Rubber / Plastics Technology and Equipment,2017,43(2):53-55.
- [9] 杜姗. Al₂O₃ 气凝胶充填非石墨化泡沫碳的干燥工艺及抗氧化涂层研究 [D]. 哈尔滨:哈尔滨工业大学,2013. Du Shan. Study on drying parameters and anti-oxidation coating of reticulated vitreous carbon foam filled with Al₂O₃ aerogel[D]. Harbin:Harbin Institute of Technology,2013.
- [10] Chen H B, Wang Y Z, Schiraldi D A. Preparation and flammability of poly(vinyl alcohol) composite aerogels[J]. ACS Applied Materials & Interfaces,2014,6(9):67-90.
- [11] 张晓敏,张力,贺雪英,等. 冷冻干燥法制备聚合物基新型材料及其应用 [J]. 化学进展,2014,26(11):1 832-1 839. Zhang Xiaomin, Zhang Li, He Xueying, et al. Fabrication and application of new polymer-based materials by freeze-drying[J]. Progress in Chemistry,2014,26(11):1 832-1 839.
- [12] 俞娟. 聚酰亚胺改性及其薄膜性能表征 [D]. 南京:南京工业大学,2010.

- Wang Rongwei, Yang Weimin, Xin Minqi. ABS resin and its application[M]. Beijing:Chemical Industry Press, 2011.
- [2] 黄立本,张立基,赵旭涛. ABS树脂及其应用[M]. 北京:化学工业出版社, 2001.
- Huang Liben, Zhang Liji, Zhao Xutao. ABS resin and its application[M]. Beijing:Chemical Industry Press, 2001.
- [3] 索延辉,张传贤. ABS树脂生产实践及其应用[M]. 北京:中国石化出版社, 2015.
- Suo Yanhui, Zhang Chuanxian. Production practice and application of ABS resin[M]. Beijing:China Petrochemical Press, 2015.
- [4] 张志强,曹巍,杨慧,等. 成型温度对PP和ABS试样表面颜色和光泽度的影响[J]. 工程塑料应用, 2017, 45(5):69-73.
- Zhang Zhiqiang, Cao Wei, Yang Hui, et al. Influence of molding temperature on color and gloss of pp and ABS parts[J]. Engineering Plastics Application, 2017, 45(5):69-73.
- [5] 朱春龙,季得运,邱卫美. 注塑工艺对ASA光泽的影响[J]. 工程塑料应用, 2015, 43(7):57-60.
- Zhu Chunlong, Ji Deyun, Qiu Weimei. Influence of injection molding process on gloss of ASA[J]. Engineering Plastics Application, 2015, 43(7):57-60.
- [6] Oliveira M J, Brito A M, Costa M C. Gloss and surface topography of ABS: A study on the influence of the injection molding parameters[J]. Polym Eng Sci, 2006, 10:1394-1401.
- [7] 柏莲桂,胡建建,李强. 注塑工艺对哑光PC/ABS光泽度的影响[J]. 上海塑料, 2015, 171(3):46-48.
- Bo Liangui, Hu Jianjian, Li Qiang. Influence of injection molding on gloss of matt PC / ABS[J]. Shanghai Plastics, 2015, 171(3):46-48.
- [8] 周中玉,李强,罗明华. 注塑工艺对PC/ASA合金光泽度的影响[J]. 工程塑料应用, 2017, 45(3):82-85.
- Zhou Zhongyu, Li Qiang, Luo Minghua. Influence of injection molding process on gloss of PC / ASA[J]. Engineering Plastics Application, 2017, 45(3):82-85.
- [9] 刘西文,杨中文. 注射成型工艺条件对聚丙烯制品光泽度的影响[J]. 中国塑料, 2011, 25(1):76-79.
- Liu Xiwen, Yang Zhongwen. Effects of injection molding parameters on glossiness of polypropylene parts[J]. China Plastics, 2011, 25(1):76-79.
- [10] 胡慧林,陆书来,陶悦,等. 影响高光黑色ABS树脂光泽度因素分析[J]. 塑料工业, 2017, 45(2):112-114.
- Hu Huilin, Lu Shulai, Tao Yue, et al. The analysis of contributory factors to high-gloss black ABS resin[J]. China Plastics Industry, 2017, 45(2):112-114.
- [11] Gallucci R, Vernon M. Low gloss thermoplastic blends:US, 4894416[P]. 1990-01-16.
- [12] Chang M O, Padwa A R. Low gloss ASA resin:US, 6395828[P]. 2002-05-28.
- [13] 刘英俊,何顺伦. ABS树脂的改性及功能化研究与开发[C]. 中国塑料加工工业协会改性塑料专业委员会二〇〇五年年会、无机粉体材料在塑料中应用技术进展研讨会, 成都, 2005.
- Liu Yingjun, He Shunlun. Research and development of modification and functionalization of ABS resin[C]. China Plastics Processing Industry Association Annual Meeting of 2005, A Symposium on the Application of Inorganic Powder Materials in Plastics, Chengdu, 2005.
- [14] 陆书来,罗丽宏,何琳,等. ABS树脂的技术概况和发展趋势[J]. 化工科技, 2003, 11(5):55-59.
- Lu Shulai, Luo Lihong, He Lin, et al. Technical survey and developing trend of ABS[J]. Science & Technology in Chemical Industry, 2003, 11(5):55-59.
- [15] 姜英涛. 聚合物消光剂[J]. 上海涂料, 2004, 42(3):37-38.
- Jiang Yingtao. Polymer mating agent[J]. Shanghai Paint, 2004, 42(3):37-38.
- [16] 赵金德,宋振彪,吴丽明,等. 影响ABS产品光泽的因素[C]. 吉林省第七届科学技术学术年会, 长春, 2012:105-107.
- Zhao Jinde, Song Zhenbiao, Wu Liming, et al. Factors affecting the glossiness of ABS products[C]. The Seventh Annual Conference on Science and Technology in Jilin, Changchun, 2012:105-107.
- [17] 何京昌,樊亚绒. 塑料制品表面光泽的控制[J]. 塑料, 1997(2):38-43.
- He Jingchang, Fan Yarong. Control of surface gloss of plastic products[J]. Plastics, 1997(2):38-43.
- [18] 李雄武,姚峰,刘彦星,等. SBS在低光泽ABS材料中的应用[J]. 中国塑料, 2013, 27(4):57-61.
- Li Xiongwu, Yao Feng, Liu Yanxing, et al. Application of SBS on the material of low gloss ABS[J]. China Plastics, 2013, 27(4):57-61.
- [19] 何曼君,张红东. 高分子物理[M]. 3版. 上海:复旦大学出版社, 2011.
- He Manjun, Zhang Hongdong. Polymer physics[M]. 3rd Ed. Shanghai:Fudan University Press, 2011.

(上接第25页)

- Yu Juan. Modification of polyimide and characterization of its film[D]. Nanjing:Nanjing University of Technology, 2010.
- [13] Ghosh S K, Ganapathy R, Krishnaswamy R, et al. Structure of mesh phases in a cationic surfactant system with strongly bound counterions[J]. Langmuir, 2007, 23(7):3606-3614.
- [14] Feng J, Wang X, Jiang Y, et al. Study on thermal conductivities of aromatic polyimide aerogels[J]. Acs Applied Materials & Interfaces, 2016, 8(20):12992.
- [15] 杨明君,邓彬彬,马占. 聚酰亚胺玻璃化转变的动力学模拟[J]. 材料导报, 2017, 31(12):136-139.
- Yang Mingjun, Deng Binbin, Ma Zhan. A molecular dynamics simulation of polyimide glass transition[J]. Materials Review, 2017, 31(12):136-139.