

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2017.08.001

短切碳纤维增强聚酰亚胺泡沫的制备及性能^{*}

姚瑶,张广成,史学涛,李建伟,高强

(西北工业大学理学院应用化学系,西安 710072)

摘要:针对现有软质聚酰亚胺泡沫强度低的缺点,通过一步法制备了短切碳纤维增强聚酰亚胺泡沫,研究了短切碳纤维的添加量对聚酰亚胺泡沫的化学结构、微观形貌、压缩强度及热导率的影响。结果表明,短切碳纤维在发泡过程中起到成核剂的作用,随着其添加量的增加,泡沫的泡孔平均尺寸先减小后增加;当短切碳纤维质量分数为20%时,泡孔的最小平均尺寸为507 μm ;泡沫密度随着短切碳纤维用量的变化没有明显的改变;泡沫的压缩强度随着短切碳纤维的用量先增大后逐渐减小,压缩强度最大为54.52 kPa;短切碳纤维的加入对聚酰亚胺泡沫材料的化学结构和热稳定性没有明显的影响,但是材料的热导率随着短切碳纤维含量的增加有一定的增加。

关键词:聚酰亚胺泡沫;短切碳纤维;热稳定性;压缩强度

中图分类号: TB324 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2017)08-0001-05

Preparation and Properties of Chopped Carbon Fiber Reinforced Polyimide Composite Foams

Yao Yao, Zhang Guangcheng, Shi Xuetao, Li Jianwei, Gao Qiang

(School of Natural and Applied Science, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

Abstract: Aiming at the low strength of current soft polyimide foams, a series of chopped carbon fiber (CF) reinforced polyimide (PI) composite foams were fabricated by one-step method. The effects of the content of CF on chemical structure, microstructure and other properties of PI composite foams were investigated. The results show that the CF acts as nucleation agent in the foaming process. The cell size of the foams decreases with the increase of the content of CF firstly, reaches the minimum value 507 μm with the CF content at 20% and then increases. However, the change of the density is unclearly. The compressive strength increases firstly and then decreases with the loading of CF, obtaining the maximum strength 54.52 kPa. There is no significant influence on foams' chemical structure and thermal stability. Nevertheless, the thermal conductivity increases by the loading of CF.

Keywords: polyimide foam; chopped carbon fiber; thermal stability; compressive strength

聚酰亚胺(PI)是指分子链上含有酰亚胺环的一类高性能聚合物,其独特的刚性结构赋予了PI泡沫材料诸多优异的性能,具有轻质、阻燃、隔热吸声以及较宽的使用温度,现已广泛地应用于航天飞行器、飞机、舰船及汽车等领域^[1-3]。PI泡沫的制备主要有一步法和两步法^[4]。一步法是以二酐及其衍生物与异氰酸酯作为反应物,在各种助剂的作用下利用自身产生的 CO_2 进行发泡。而两步法首先利用芳香二酐和芳香二胺在非质子溶剂中低温缩聚反应得到聚酯胺盐前驱体粉末(PEAS),而后经高温发泡酰亚胺化后得到PI泡沫。

与两步法相比,一步法具有工艺简单、生产周期短及成本低的优点,适合制备低密度PI泡沫,因而研究较为广泛。翁凌等^[5]利用水作为发泡剂,制备了一系列PI泡沫,研究了发泡剂的含量对PI泡沫结构与性能的影响。Li Yin等^[6]为了降低泡沫

的体积收缩率,在分子链上引入4,4'-二氨基二苯醚(ODA),制备了一种新型PI泡沫,泡沫的体积收缩率和表观密度都有一定的下降。Sun Gaohui等^[7]在配方中加入了水滑石和磷酸盐作为阻燃剂,改善一步法PI泡沫的热稳定性及阻燃性。

然而,现有一步法制备的PI泡沫具有强度低,局部受力后容易破坏等缺点。短切碳纤维具有优异的化学稳定性和物理性能^[8-10]。因此,笔者通过添加短切碳纤维来提高PI泡沫的力学性能。以均苯四甲酸酐(PMDA)和多亚甲基多苯基多异氰酸酯(PAPI)为原料,通过一步法制备了不同含量短切碳纤维的PI泡沫,探究短切碳纤维对发泡过程、泡孔

^{*} 陕西省科技统筹创新工程重点实验室项目(2013SZS17-Z01)

联系人:张广成,教授,博士生导师,主要从事高性能聚合物泡沫材料研究

收稿日期:2017-05-16

形貌和最终泡沫性能的影响,并对其泡孔结构和泡沫性能进行了表征。

1 实验部分

1.1 主要原料

PMDA:分析纯,上海麦克林生化科技有限公司;

PAPI:工业级,烟台万华聚氨酯有限公司;

二月桂酸二丁基锡:分析纯,上海青析化工科技有限公司;

短切碳纤维:长度 $<100\ \mu\text{m}$,淄博坤贸达新型材料有限公司;

三乙醇胺:分析纯,长沙市有机试剂厂;

聚乙二醇(PEG)-600:分析纯,北京百灵威科技有限公司;

泡沫稳定剂 AK8805:工业级,南京德美世创化工有限公司。

1.2 主要仪器

电子分析天平: TG328B 型,上海天平仪器厂;

集热式恒温加热器: DF-101S 型,巩义市予华仪器厂;

鼓风式烘箱: 101 型,北京科伟永兴仪器有限公司;

傅立叶变换红外光谱(FTIR)分析仪: WQF-310 型,北京第二光学仪器厂;

扫描电子显微镜(SEM): S-4700 型,日本日立公司;

光学显微镜: KH-1300 型,HIROX 公司;

万能电子试验机: CMT8502 型,深圳新三思计量技术有限公司;

热重(TG)分析仪: TGAQ50 型,美国 TA 公司;

热常数分析仪: TPS2200 型,瑞士 Hot-Disk 有限公司。

1.3 PI 泡沫制备

将一定量的 PMDA 溶于适量二甲基甲酸胺中,待其完全溶解后加入一定量的无水甲醇和短切碳纤维,其中 PMDA 与甲醇的物质的量之比为 $0.5:1.05^{[1]}$,短切碳纤维质量分数分别为 0, 10%, 20%, 30%, 40%, 50%。在 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下磁力搅拌反应 3 h,得到反应液 A。将泡沫稳定剂 AK8805、PEG-600,催化剂二月桂酸二丁基锡、三乙醇胺,发泡剂水按配方添加到反应液 A 中,在磁力搅拌下搅拌 10 min,充分混合均匀,得到均匀的泡沫前体溶液。

将制备的泡沫前体溶液和一定比例的 PAPI 混合,在转速约为 $2000\ \text{r/min}$ 的机械搅拌下搅拌 15 s,待溶液发白后倒入提前准备好的纸模中,自由发泡。待泡沫不粘手时,将泡沫从纸模中拿出,置于 $800\ \text{W}$ 的微波炉中微波定型 $10\ \text{min}^{[12]}$,初步酰亚胺化。而后转移到 $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的烘箱中后固化 3 h,得到短切碳纤维增强的 PI 泡沫。根据短切碳纤维质量分数分别为 0%, 10%, 20%, 30%, 40%, 50%, 制备的 PI 泡沫分别标记为 PI-0, PI-1, PI-2, PI-3, PI-4, PI-5。

1.4 性能测试与表征

利用 FTIR 仪分析泡沫的化学结构。以 KBr 为背景,扫描范围为 $500\sim 4000\ \text{cm}^{-1}$,扫描次数 32,精确度 $4\ \text{cm}^{-1}$;

利用 SEM 观察泡沫的泡孔结构,将真空干燥后的 PI 泡沫用导电胶粘在铜质的样品台上,喷金后(其中表面喷涂一层约 $10\ \text{nm}$ 厚的金粒子)进行观察并拍照,其加速电压为 $20\ \text{kV}$;

利用光学显微镜观察泡沫的泡孔结构;

压缩性能按 GB/T 8813-2008 测试,压缩速率为 $1\ \text{mm/min}$,试样尺寸为 $50\ \text{mm}\times 50\ \text{mm}\times 20\ \text{mm}$;

耐热性测试条件为在 N_2 气氛下以 $10\text{ }^{\circ}\text{C/min}$ 的速率从 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 到 $800\text{ }^{\circ}\text{C}$;

热导率按 ASTM C518-15 测试,试样尺寸为 $50\ \text{mm}\times 50\ \text{mm}\times 20\ \text{mm}$ 。

2 结果与讨论

2.1 反应体系分析

一步法制备 PI 泡沫的反应机理如图 1 所示^[11]。反应(5)中,水作为发泡剂与异氰酸酯快速反应,产生大量的 CO_2 气体。反应(1)~(4)中, PMDA 与甲醇在 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下进行酯化反应生成均苯酞酯;均苯酞酯可以与异氰酸酯以及反应(5)中生成的胺基反应。同时, PMDA 有可能发生水解反应,水解产物也可以与异氰酸酯及胺基反应,生成泡沫中间体。在后固化过程中,泡沫中间体释放出水、甲醇等小分子,生成 PI 泡沫。反应(6)和(7)是可能发生的副反应,伴随着脲基和氨酯的生成。这些产物的存在,会对 PI 泡沫的耐热性产生影响。

实验制备的短切碳纤维增强 PI (PI/CF) 泡沫的性能如表 1 所示。

2.2 PI 及 PI/CF 泡沫的化学结构

添加不同量短切碳纤维的 PI 泡沫的 FTIR 谱

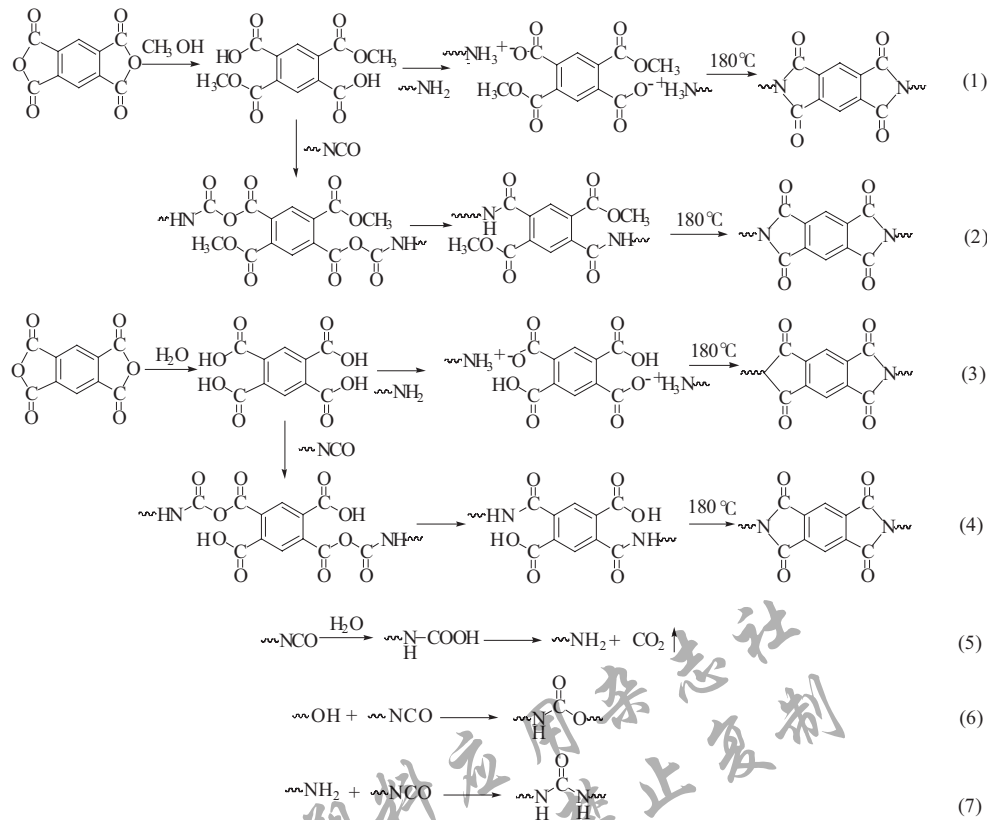


图1 PI泡沫发泡和酰亚胺化过程的化学反应

图如图2所示。由图2可以看到,短切碳纤维的加入对PI泡沫的化学结构几乎没有影响。所有的谱图在 1772 cm^{-1} (C=O非对称伸缩)、 1727 cm^{-1} (C=O对称伸缩)和 1376 cm^{-1} (C—N的伸缩振动)

表1 PI及PI/CF泡沫的性能

项 目	PI-0	PI-1	PI-2	PI-3	PI-4	PI-5
密度/($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$)	17.76	17.95	17.80	17.78	18.50	18.31
平均泡孔尺寸/ μm	767.23	580.27	507.46	638.35	671.21	730.31
压缩强度/kPa	34.41	41.80	47.60	54.52	49.15	39.93
热导率/ $[\text{W} \cdot (\text{m} \cdot \text{K})^{-1}]$	0.0524	0.0589	0.0635	0.0653	0.0661	0.0685
$T_{5\%}^{1)}$	270.41	250.06	251.81	277.15	275.69	273.85
$T_{10\%}^{2)}$	295.52	289.57	291.25	319.10	319.25	299.31
$R_w^{3)}$	31.40	32.78	35.41	34.03	37.80	35.57

注:1) TG测试中质量损失为5%时的温度;2) TG测试中质量损失为10%的温度;3) TG测试中800℃时的质量保持率。

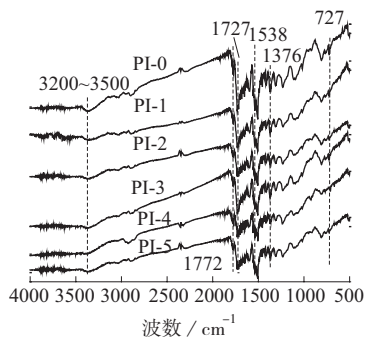
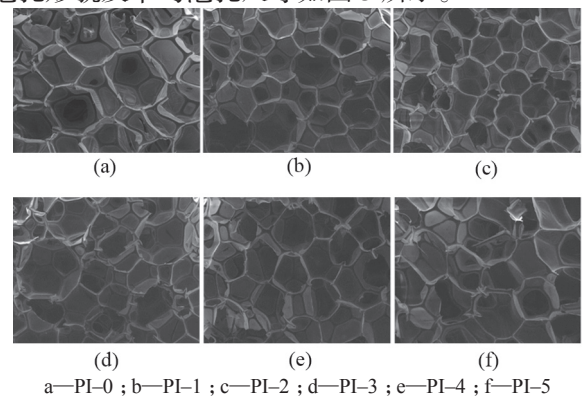


图2 PI及PI/CF泡沫的FTIR谱图

处出现了酰亚胺环的特征吸收峰,证明了泡沫中PI结构的生成。同时,在 727 cm^{-1} 处出现了酰亚胺环的弯曲振动特征峰。在 $3200 \sim 3500\text{ cm}^{-1}$ 之间的吸收带表示—NH—的存在,可能是由于泡沫中含有副反应产物脲基。在 1538 cm^{-1} 处微弱的吸收峰表示—CONH—基团的存在,说明泡沫并没有完全酰亚胺化^[13]。

2.3 PI及PI/CF泡沫的泡孔结构

采用SEM观察了所制备的PI泡沫的泡孔结构,泡孔形貌及平均泡孔尺寸如图3所示。



a—PI-0;b—PI-1;c—PI-2;d—PI-3;e—PI-4;f—PI-5

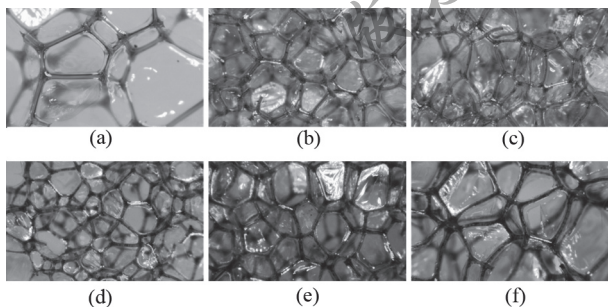
图3 PI及PI/CF泡沫的SEM照片

由图3可以看到,所制备的一系列短切碳纤维增强PI泡沫泡孔尺寸基本在 $500 \sim 800\text{ }\mu\text{m}$ 之

间。没有添加短切碳纤维的泡沫,泡孔平均尺寸为 $767\ \mu\text{m}$ 。随着短切碳纤维含量的增加,泡孔尺寸先减小后增大,在其质量分数为 20% 时达到最低值 $507\ \mu\text{m}$,而后随着短切碳纤维添加量的增多,泡孔尺寸逐渐增大,规整度也逐渐下降。这可能是由于随着短切碳纤维添加量的增加,短切碳纤维发生了团聚^[14]。

泡沫塑料的发泡和成型过程可以分为气泡核的生成、气泡的生长和泡体的固化稳定^[15]。根据热点成核理论^[16],热点成核必须具备形成过饱和气体和成核点两个条件。短切碳纤维的加入可能起到了成核剂的作用,过饱和气体向短切碳纤维表面聚集,当聚集的气体分子能量可以克服相变自由能垒时,形成气相,即气泡核。因此,随着短切碳纤维含量的增加,气泡核数目增加,泡孔数量也随之增加。过量地添加短切碳纤维则由于团聚现象使得泡沫体缺陷增加,泡孔尺寸不规整。

图4为PI及PI/CF泡沫的光学显微镜照片。由图4可很明显地看到泡孔的尺寸变化,短切碳纤维的加入,泡孔尺寸明显减少,泡孔数目增多。同时,在图中可以很直观地看到短切碳纤维在泡沫中的分散情况。短切碳纤维主要分散在泡棱上,并沿着泡棱的方向取向。



a—PI-0; b—PI-1; c—PI-2; d—PI-3; e—PI-4; f—PI-5

图4 PI及PI/CF泡沫的光学显微镜照片(放大140倍)

2.4 PI及PI/CF泡沫的力学性能

PI及PI/CF泡沫的应力应变曲线如图5所示。

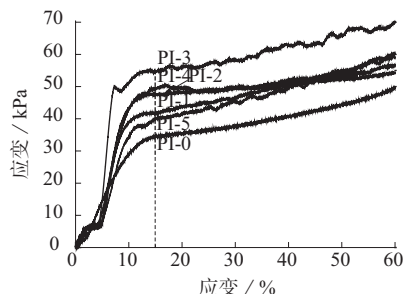


图5 PI及PI/CF泡沫的应力应变曲线

PI及PI/CF泡沫试样的15%变形压缩强度值汇总在表1中。可以看到,短切碳纤维质量分数从0~30%,压缩强度从34.41 kPa增加到54.52 kPa。当短切碳纤维的质量分数超过30%时,由于PI泡沫中缺陷的增多,泡孔大小不均一以及泡沫基体的强度较差,泡沫的压缩强度下降。

2.5 PI及PI/CF泡沫的热性能

PI及PI/CF泡沫的热导率如表1所示。从表1可以看到,PI泡沫的热导率很低,在 $0.05\ \text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 左右。低的热导率使得PI泡沫在隔热材料方面得到广泛的应用。由于短切碳纤维自身的热导率较高,短切碳纤维的加入对PI泡沫的导热性有一定的提高,在其质量分数为50%时热导率达到了 $0.0685\ \text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 。

PI及PI/CF泡沫的TG和DTG曲线如图6所示。 $T_{5\%}$ 、 $T_{10\%}$ 和 R_w 在表1中已经列出。由图6可以看到,所有泡沫的 $T_{5\%}$ 都在250℃以上,800℃的质量保持率均在30%以上,说明制备的PI泡沫具有良好的耐热性。

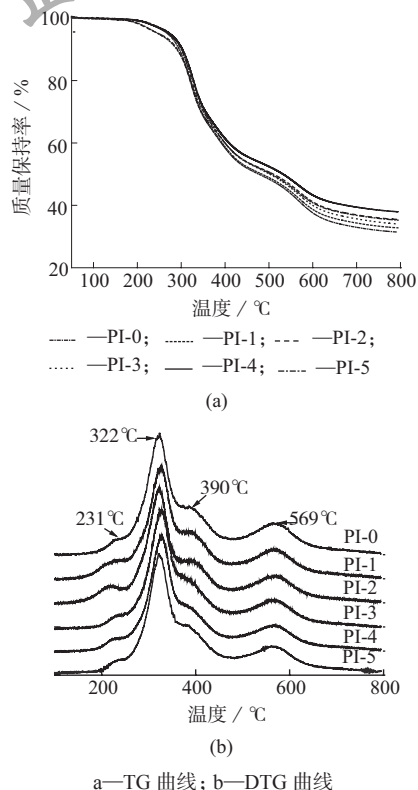


图6 PI及PI/CF泡沫的TG及DTG曲线

在DTG曲线上可以看到有两个明显的质量损失区域,分别在200~470℃和480~690℃。第1个区域又可以分为3个小阶段,第一个阶段在231℃时的平台,主要和泡沫中残余的小分子的释放有关,

包括未完全酰亚胺化的泡沫中间体形成酰亚胺环放出小分子及副反应生成的氨酯的分解。第2个小阶段在322℃时达到最大分解温度峰,主要和副反应产生的脲基有关。390℃处的平台可能是异氰酸酯自聚合产物的分解以及氨酯基团和脲基在高温测试环境下的二次聚合产物的分解。480~690℃主要是PI的分解^[11]。由图6可以看到,短切碳纤维的加入对PI泡沫的耐热性没有太大的影响。

3 结论

通过一步法,以PMDA和PAPI为主要原料,制备了一系列短切碳纤维增强的PI泡沫,研究了不同短切碳纤维添加量对PI泡沫性能的影响。得到如下结论:

(1) 随着短切碳纤维含量的增加,泡沫的泡孔平均尺寸先减小后增加,在其质量分数为20%时达到最小值507 μm;泡沫的密度没有明显改变;泡沫的压缩强度随着短切碳纤维含量的增加先增大后减小,在质量分数为30%时压缩强度最大为54.52 kPa。

(2) 短切碳纤维的添加对泡沫的化学结构及耐热性能没有明显的影响;泡沫的热导率随着短切碳纤维含量的增加有一定的升高。

(3) 通过调节短切碳纤维的含量,可以制备出泡孔均匀,同时具有较高力学性能的轻质PI泡沫。

参考文献

- [1] 丁孟贤. 聚酰亚胺——化学、结构与性能的关系及材料[M]. 北京: 科学出版社, 2006.
Ding Mengxian. Polyimide-materials and the relationship between chemistry, structure and property[M]. Beijing: Science Press, 2006.
- [2] Weiser E S. High temperature polyimide foam for aerospace vehicles[J]. Journal of High Performance Polymers, 2000, 12(1): 1-12.
- [3] 周成飞. 异氰酸酯法制备聚酰亚胺的研究进展[J]. 合成技术及应用, 2015(3): 26-30.
Zhou Chengfei. Research progress in preparation of polyimide via isocyanate method[J]. Synthetic Technology and Application, 2015(3): 26-30.
- [4] 龙永江, 张广成, 陈挺, 等. 聚酰亚胺泡沫塑料的合成路线及制备工艺[J]. 合成树脂及塑料, 2007(6): 68-73.
Long Yongjiang, Zhang Guangcheng, Chen Ting, et al. Synthesis route and preparation technology of polyimide foam[J]. China Synthetic Resin and Plastics, 2007(6): 68-73.
- [5] 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(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(5): 15-19.
- [6] Li Yin, Liu Xiaoyan, Zhan Maosheng, et al. Effects of 3,4'-oxydianiline on the structures and properties of a novel aromatic polyimide foam[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2012, 125: 4 128-4 134.
- [7] Sun Gaohui, Liu Lianhe, Wang Jun, et al. Effects of hydrotalcites and tris(1-chloro-2-propyl) phosphate on thermal stability, cellular structure and fire resistance of isocyanate-based polyimide foams[J]. Polymer Degradation and Stability, 2015, 115: 1-15.
- [8] 高泉喜, 郑威, 孔令美, 等. 表面处理剂对碳纤维复合材料力学性能的影响[J]. 玻璃钢/复合材料, 2014(8): 11-15.
Gao Quanxi, Zheng Wei, Kong Lingmei, et al. Influence of treatment agent on mechanical properties of carbon fiber composite[J]. Fiber Reinforced Plastic/Composites, 2014(8): 11-15.
- [9] 余训章. 短切碳纤维增强硬质聚氨酯泡沫复合材料压缩强度与形貌研究[J]. 玻璃钢/复合材料, 2015(2): 28-31.
Yu Xunzhang. Study on compression strength and morphology of chopped carbon fiber reinforced polyurethane foam[J]. Fiber Reinforced Plastic/Composites, 2015(2): 28-31.
- [10] 贺福, 杨永岗, 王润娥, 等. 碳纤维表面处理对层间剪切断裂形貌的影响[J]. 高科技纤维与应用, 2002(4): 27-30.
He Fu, Yang Yonggang, Wang Run'e, et al. The effect of carbon fiber surface treatment on interlaminar shear fracture morphology[J]. Hi-Tech Fiber and Application, 2002(4): 27-30.
- [11] Sun Gaohui, Liu Lianhe, Wang Jun, et al. Enhanced polyimide proportion effects on fire behavior of isocyanate-based polyimide foams by refilled aromatic dianhydride method[J]. Polymer Degradation and Stability, 2014, 110: 1-12.
- [12] 张爱民, 施楣梧, 徐僖. 微波技术在聚合物加工中的应用[J]. 塑料工业, 1996(5): 3-7.
Zhang Aimin, Shi Meiwu, Xu Xi. The application of microwave to polymer processing[J]. China Plastics Industry, 1996(5): 3-7.
- [13] 金盈, 曾广赋, 朱丹阳, 等. 聚酰胺酸结构及其亚胺化的红外光谱分析[J]. 应用化学, 2011(3): 258-262.
Jin Ying, Zeng Guangfu, Zhu Danyang, et al. Analysis of structure and imidization of poly(amic acid) using FTIR spectroscopy[J]. Applied Chemistry, 2011(3): 258-262.
- [14] Li Jianwei, Zhang Guangcheng, Li Jiantong, et al. Preparation and properties of polyimide / chopped carbon fiber composite foams[J]. Polymer Advanced Technologies, 2017, 28: 28-34.
- [15] Zhang Yuezhou, Zhang Guangcheng, Sun Xiaofeng, et al. Properties and microstructure study of polyimide foam plastic[J]. Cellular Polymers, 2010, 29: 211-225.
- [16] 方禹声, 朱吕民, 等. 聚氨酯泡沫塑料[M]. 北京: 化学工业出版社, 1999.
Fang Yusheng, Zhu Lyumin, et al. Polyurethane plastic[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 1999.