

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2013.01.010

一步法制备热塑性聚酰亚胺泡沫关键因素探讨^{*}

贺传兰,孙素明,朱敬芝

(中国工程物理研究院化工材料研究所,四川绵阳 621900)

摘要:通过在热塑性聚酰亚胺(PI)粉末中添加高温发泡剂一步发泡制得PI泡沫材料,探讨了一步法制备PI泡沫过程中的模具密闭性、发泡温度、发泡剂用量等几个关键因素对材料结构及力学性能的影响。结果表明,一步发泡法制备PI泡沫材料过程中模具密闭性、发泡剂用量对泡沫性能有很大影响。经优化的制备条件为:树脂粉在烘箱中60℃预处理2 h,发泡剂质量分数为2%,成型温度为280℃,成型压力为10 MPa,发泡时间为30 min。在优化的实验条件下制备的热塑性PI泡沫材料样品的密度为0.463 g/cm³时,压缩强度为10.86 MPa,冲击强度为6.2 kJ/m²,弯曲强度为12.8 MPa。

关键词:聚酰亚胺泡沫;高温发泡剂;力学性能

中图分类号: TQ050.4

文献标识码: A

文章编号: 1001-3539(2013)01-0043-04

Key Factors for One-step Preparation of Thermoplastic Polyimide Foam

He Chuanlan, Sun Suming, Zhu Jingzhi

(Institute of Chemical Material, China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621900, China)

Abstract: The thermoplastic polyimide(PI) foam was prepared with one-step method by adding high-temperature foaming agent into PI powder. The effects of several key controlling factors, such as mold sealing, foaming temperature and the amount of foam agent on structure and mechanical properties of PI foam were discussed. The results show that mold sealing and the amount of foam agent have great effects on the properties of PI foam. The optimal preparation conditions are as follows: resin powder is pretreated at 60℃ for 2 h, foaming agent mass fraction is 2%, molding temperature is 280℃, pressure is 10 MPa, foaming time is 30 min. At these conditions, the prepared thermoplastic PI foam sample has the density of 0.463 g/cm³ and has good mechanical properties, such as compression strength 10.86 MPa, impact strength 6.2 kJ/m², bending strength 12.8 MPa.

Keywords: polyimide foam; high-temperature foaming agent; mechanical property

聚酰亚胺(PI)泡沫具有高比强、高低温绝热、耐腐蚀、不易燃等特点,可长期在250~300℃的高温环境下使用,短时间可耐400~500℃高温,是聚合物中热稳定性最好的材料之一。由于弹性模量达3~4 GPa,PI泡沫可在高温环境中作为承力构件使用,满足航空、航天、汽车、石油化工以及电子工业等领域的特殊需求。PI泡沫材料的优异性能使其在多项高技术领域得到应用^[1-8],如哈勃太空望远镜用太阳能电池板的缓冲保护夹层材料,航天员头盔的防震阻尼内衬垫,Delta卫星运载火箭整流罩,Beagle2火星登陆器的风速传感器配件,火星探测器机器人组件,航天飞机舱壁,舰船隔热材料系统等,在这些应用中,PI泡沫塑料作为支承、减震、隔热或吸声等材料及组件。

目前文献报道的PI泡沫合成方法主要有一步法和二步法。一步法主要是利用反应过程中产生的

小分子作为发泡剂,通过缩聚反应一次发泡而形成PI泡沫^[9-10]。有利用芳香二酐或芳香四元酸及其混合物与多次甲基多苯基多异氰酸酯(PAPI)在叔胺催化剂的存在下发生缩聚反应,并用产生的小分子H₂O作为发泡剂以形成PI泡沫;也有利用无机酸与糠醇反应放热并释放小分子来发泡的文献报道。二步法即第一步合成聚酰胺酸中间体,利用中间体缩聚过程中的小分子或外加发泡剂来完成发泡过程^[11-12]。上述两种方法都是利用PI合成过程中的中间体及释放的小分子来完成发泡过程,由于在进一步的发泡过程中伴随着聚合反应和小分子生成,工艺过程复杂,生产效率低,产品性能可控性和重复性

^{*}绵阳市应用技术与开发资金项目(10 JC012)、绵阳市科技计划项目(08 J002)

联系人:贺传兰,工程师,主要从事高分子材料及力学性能研究

收稿日期:2012-10-16

低,成本高昂,进而限制了PI泡沫材料的生产与应用。因此,探索外加发泡剂的方法制备PI泡沫是推动高性能PI泡沫广泛应用的有效方法,这一方法目前仍未见相关文献报道。

笔者所在的研究小组报道了采用外加发泡剂一步法制备PI泡沫的中国专利^[13]。现进一步从近年已产业化的热塑性PI粉末出发,探讨通过添加高温发泡剂一步发泡法制备PI泡沫材料过程中模具密闭性、发泡温度、发泡剂用量等关键因素对泡沫样品性能的影响。

1 实验部分

1.1 主要原材料

热塑性PI粉末:PI-M1,常州市科雷恩工程塑料有限公司;

高温发泡剂:偶氮二甲酰胺与碳酸氢钠的混合物自制;

高温硅油:市售。

1.2 主要设备

高温模压机:最大压力50 MPa,最高温度400℃,成都航发模具有限公司;

万能材料试验机:CMT7105型,珠海三思仪器有限公司。

1.3 泡沫样品制备

按配比分别称量PI粉末与发泡剂,用高速粉末混合机将二者搅拌混合后,置于铝制模框中,冷压并保压20 min,放入烘箱中或高温模压机上以适当温度、压力发泡,保温保压30 min,自然冷却,脱模,即得泡沫样品。其制备工艺流程如图1所示。在发泡过程中需要控制模具的密闭性、发泡温度和发泡剂用量等几个关键因素。

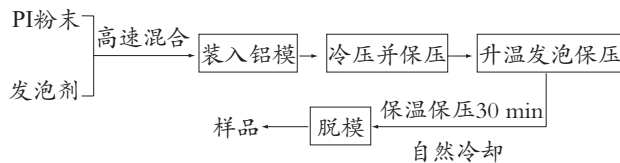


图1 制备工艺流程

1.4 性能测试与表征

热变形实验:将2~3 g树脂粉置于应力流变仪加热盘中央,用上压板轻压试样至剩余2 mm厚且表面平整,滑落至加热盘周围的试样,任其保持原样。然后快速升温至230℃并保持30 min,之后以5℃/min的升温速率升温,每升高10℃保持30 min,直至升温至330℃,观察试样的变化情况。

力学性能测试:压缩强度按GB/T 8813-2008测试;弯曲强度按GB/T 8812.2-2007测试;冲击强度按GB/T 1043.1-2008测试。

2 结果与讨论

2.1 模具密闭性对泡沫成型的影响

将PI粉末与发泡剂按配方混合填入非密闭或密闭模具中,放入烘箱中,在设定温度下保温发泡一定时间后,关闭电源,自然冷却开模即得样品,具体结果见表1。实验发现在非密闭模具中,在所有试验条件下均不能得到PI泡沫样品。在较低温度下(320,330℃)的试样呈粉状还未熔融,在较高温度(360℃)的试样可熔融,但未形成泡沫材料,这可能是由于在非密闭模腔中较低温度时复合发泡剂已经分解,而PI粉末还未熔融,生成气体可自由溢出试样和模腔,当较高温度时,PI粉末虽然能够熔融,但分解的发泡剂气体由于已向外溢出而未溶于PI熔体,从而不能有效形成泡沫材料。在密闭模腔中,PI粉末在320℃即能顺利发泡成型。因此,在用PI粉末制备泡沫材料时应设计应用全密闭式模具。

表1 PI在非密闭模具与密闭模具中发泡样品外观对比

模具密闭性	发泡条件		
	320℃发泡30 min	330℃发泡60 min	360℃发泡60 min
非密闭	未变色,未熔融,未发泡	未变色,未熔融,未发泡	未变色,已熔融,未发泡
密闭	满模,样品表面光滑致密,孔隙均匀	满模,颜色呈浅咖啡色,孔隙均匀	满模,颜色呈深咖啡色,样品发脆,有大孔

2.2 发泡温度对泡沫成型的影响

在密闭模腔中装填树脂后,冷压,在高温模压机上加压至20 MPa,升至280℃预加热20 min后,升温至设定发泡温度,保温保压发泡,结果如表2所示。由表2可看出,在密闭模腔中和合适的温度下可以发泡成型。在密闭模腔中,发泡剂分解产生的气体被密封于试样、模腔内而不能自由溢出,同时树脂熔融形成树脂熔体使颗粒间互相粘连结成整体,发泡剂气体溶于熔体并有少量发泡剂分解气体在试样内形成均匀的孔隙。但在较低的发泡温度(260℃)下由于树脂熔融温度和发泡剂分解温度不

表2 不同发泡温度PI泡沫成型结果

项目	发泡温度/℃				
	260	280	300	320	360
发泡时间/min	30	30	30	30	20
样品外观	未变色,未熔融,未发泡	未变色,基本未熔融,未发泡	未变色,表面有少量粉末,未满模	颜色呈浅咖啡色,孔隙均匀	颜色呈深咖啡色,有大孔,脱模时开裂
样品密度/(g·cm ⁻³)	未发泡	1.105	0.832	0.678	0.463

匹配,使试样发泡不足或根本不能发泡,温度过高(360℃),样品颜色变暗,孔隙不均匀,有大孔,脆性大,甚至脱模时即开裂,可能是局部温度过高,致使分子链部分断裂炭化所致。

2.3 预处理对发泡温度的影响

通过热变形实验及发泡实验,对比了经预处理(将树脂原粉在60℃的烘箱中干燥2 h,自然冷却后存放于干燥密闭容器中)与未经预处理的树脂粉的成型温度,结果见表3。由表3可看出,烘预处理可以明显降低发泡温度,由未处理时的320℃降低至280℃即可稳定发泡。这可能是由于预处理有效去除了样品微粉中的水分,不易形成潮解包夹效应。

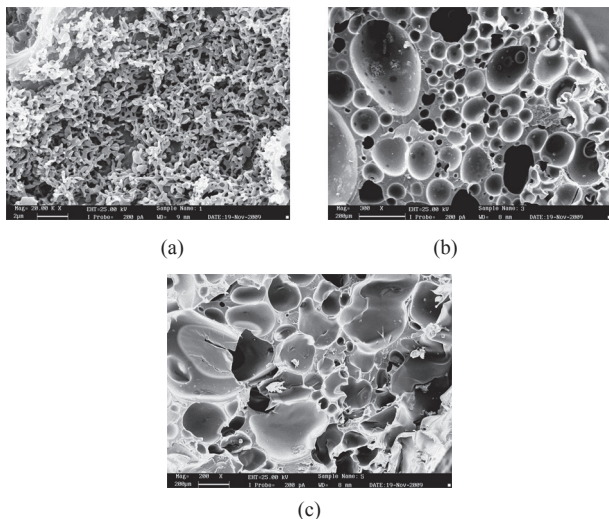
表3 预处理对成型温度的影响

项目		℃	
项目		预处理	未处理
热变形实验	软化粘连温度	290	320
	变色成块温度	300	360
发泡实验	正常成型温度	280	320
	变色脆化温度	300	340

2.4 发泡剂用量对PI泡沫结构及性能的影响

在总结前面实验结果的基础上,确定了优化的发泡工艺,即60℃预处理树脂2 h,加入发泡剂高速混合2 min,装模,冷压(20 MPa保压10 min),在热压机上以280℃加热保温保压(10 MPa)30 min,自然冷却后脱模,制得了浅黄色、外观良好、孔隙均匀的PI泡沫样品。

改变发泡剂质量分数1%~3%,制得了不同密度的PI泡沫。图2为不同发泡剂含量时PI泡沫的泡孔结构图。从图2可以看出,由于致孔机理是分散在树脂中的发泡剂分解致孔,泡孔大多为闭孔结



a—1%; b—1.5%; c—2%

图2 不同发泡剂含量时PI泡沫的泡孔结构

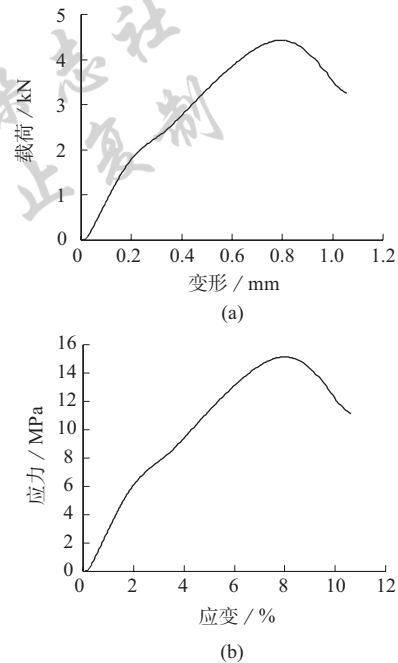
构,且随着发泡剂含量的增加,孔径变大。实验还发现,当发泡剂质量分数大于3%时,有并泡、塌泡现象,孔隙极不均匀。

表4为不同发泡剂含量时PI泡沫的力学性能测试结果。由表4可看出,随着发泡剂含量增大,泡沫密度先降低后升高,力学性能变差。

表4 不同密度泡沫的力学性能测试结果

项目	发泡剂质量分数/%			
	1	1.5	2	3
密度/(g·cm ⁻³)	0.832	0.563	0.463	0.623
压缩强度/MPa	19.13	15.26	10.86	5.38
冲击强度/(kJ·m ⁻²)	11.7	8.5	6.2	4.2
弯曲强度/MPa	26.6	24.3	12.8	4.5

图3为发泡剂质量分数2%时PI泡沫材料的应力应变情况,表明由热熔型PI经高温发泡剂一次发泡成型的泡沫材料具有较好的力学性能。



a—载荷—变形曲线; b—应力—应变曲线

图3 PI泡沫的应力应变情况

3 结论

在密闭模腔中采用高温复合发泡剂一步法制备了PI泡沫。发泡剂用量、发泡温度和原材料预处理等均是影响PI泡沫性能的关键因素,经优化的制备条件为:树脂粉在烘箱中60℃预处理2 h,发泡剂质量分数为2%,成型温度为280℃,成型压力为10 MPa,发泡时间为30 min。

参考文献

- [1] 詹茂盛. 聚酰亚胺泡沫[M]. 广州: 国防工业出版社, 2010: 2-88.
Zhan Maoshen. Polyimide foam plastics[M]. Beijing: National

- Defense Industry Press, 2010:2-88.
- [2] 李福成. 聚酰亚胺 / 无机纳米复合材料的制备、结构与性能 [J]. 工程塑料应用, 2006, 34(4):68-71.
Li Fucheng. Preparation, structure and properties of polyimide / mineral nanocomposite[J]. Engineering Plastics Application, 2006, 34(4):68-71.
- [3] 邱改学, 贺飞峰. 晶须增强聚酰亚胺塑料研究 [J]. 工程塑料应用, 2000, 28(8):1-3.
Qiu Zixue, He Feifeng. Study on polyimide plastics reinforced with whiskers [J]. Engineering Plastics Application, 2000, 28(8):1-3.
- [4] 王铎. 热固性聚酰亚胺复合材料的制备及性能研究 [J]. 工程塑料应用, 2007, 35(5):25-28.
Wang Duo. Preparation and property research of thermosetting polyimide composite[J]. Engineering Plastics Application, 2007, 35(5):25-28.
- [5] 吴小军, 刘西强, 占克军, 等. 聚酰亚胺共混和复合改性的研究进展 [J]. 工程塑料应用, 2009, 37(2):76-79.
Wu Xiaojun, Liu Xiqiang, Zhan Kejun, et al. Progress in research of polyimide based blends and composites[J]. Engineering Plastics Application, 2009, 37(2):76-79.
- [6] 赵海, 张教强, 季铁正, 等. 聚酰亚胺 / 聚全氟乙丙烯层压复合材料摩擦性能研究 [J]. 工程塑料应用, 2011, 39(10):84-88.
Zhao Hai, Zhang Jiaoqiang, Ji Tiezheng, et al. Tribological study of polyimide / fluorinated ethylene propylene laminated composites[J]. Engineering Plastics Application, 2011, 39(10):84-88.
- [7] 赵海, 张教强, 季铁正, 等. 离子注入技术改性聚酰亚胺薄膜的研究进展 [J]. 工程塑料应用, 2011, 39(7):88-91.
Zhao Hai, Zhang Jiaoqiang, Ji Tiezheng, et al. Research progress of polyimide film modified by ion implantation technique[J]. Engineering Plastics Application, 2011, 39(7):88-91.
- [8] 张亚丽, 沈孝洪. 聚酰亚胺 / 硝酸铅辐射防护材料的制备和性能研究 [J]. 工程塑料应用, 2010, 38(2):20-22.
Zhang Yali, Shen Xiaohong. Synthesis properties and application of polyimide / plumbum shielding materials[J]. Engineering Plastics Application, 2010, 38(2):20-22.
- [9] 詹茂盛, 许小强, 潘玲英. 水发泡剂对聚酰亚胺泡沫结构与性能的影响 [J]. 航空材料学报, 2010, 30(3):55-60.
Zhan Maosheng, Xu Xiaoqiang, Pan Lingying. Effect of water blowing agent on structures and properties of polyimide foams[J]. Journal of Aeronautical Materials, 2010, 30(3):55-60.
- [10] 王连才, 郭宝华, 曾心苗, 等. 聚酰亚胺泡沫塑料制备与性能研究, 工程塑料应用, 2008, 36(3):6-8.
Wang Liancai, Guo Baohua, Zeng Xinmiao, et al. Study on the synthesis and properties of polyimide foams[J]. Engineering Plastics Application, 2008, 36(3):6-8.
- [11] 刘俊英, 黄培. 一种新型聚酰亚胺泡沫的制备与表征 [J]. 宇航材料工艺, 2008(2):9-11.
Liu Junying, Huang Pei. Preparation and characterization of a new polyimide foam[J]. Aerospace Materials & Technology, 2008(2):9-11.
- [12] 楚晖娟, 朱宝库, 徐又一. 聚酯铵盐粉末发泡制备聚酰亚胺泡沫材料的研究, 广东化工, 2007, 34(12):14-17.
Chu Huijuan, Zhu Baoku, Xu Youyi. Studies on polyimide foams prepared from poly(ester-amine salt) precursor powder[J]. Guangdong Chemical Industry, 2007, 34(12):14-17.
- [13] 邓建国, 贺传兰, 罗世凯. 一种热塑性聚酰亚胺多孔材料的制备方法: 中国, CN101456967[P]. 2009-06-17.
Deng Jianguo, He Chuanlan, Luo Shikai, et al. A prepared method of thermoplastic polyimide porous material: China, CN101456967[P]. 2009-06-17.

鞍山君利工程塑料有限公司

鞍山君利工程塑料有限公司是股份制企业, 生产以工程塑料为主的改性材料。由教授级高工、中国塑协专家委员会专家负责生产技术。可为用户提供增强、增韧、复合、阻燃、环保阻燃、抗静电、耐磨、塑料合金类系列改性工程塑料。公司竭诚为用户“量身订做个性化需求的产品, 为客户创造价值”。公司通过 ISO9001:2000 国际质量管理体系认证。公司宗旨: 信誉第一; 质量第一。

欢迎新老客户前来指导、合作!

●改性品种: PA66、PA6、PP、PE、ABS、AS、HIPS、POM、PC、PC/ABS、PBT、PET、PVC 等系列改性塑料。

●适用行业: 家电、汽车、机械、铁路、纺织、石油化工、煤矿、农业等。

经理: 徐长旭 13604228259, xuchangxu315@163.com

总工: 赵文聘 13804910274, zhaowenpin315@163.com

地址: 辽宁省鞍山市旧堡 邮编: 114041 电话: 0412-8935903 传真: 0412-8935803 网址: www.asjls.com