

改性双马来酰亚胺泡沫塑料的成型工艺研究

谢小琴 顾媛娟 袁 莉 梁国正

(苏州大学材料工程学院,苏州 215021)

摘要 以烯丙基双酚 A(BA)改性双马来酰亚胺(BMI)树脂为基体树脂,研究了 BMI/BA 树脂的发泡成型工艺,制备了 BMI/BA 泡沫塑料。考察了泡沫塑料的力学性能与介电性能。研究表明,当预聚时间为 60 min、发泡温度为 160℃、发泡时间为 35 min、偶氮二甲酰胺发泡剂质量分数为 9%时,所得 BMI/BA 泡沫塑料的泡孔分布均匀,具有低的密度及较高的孔隙率,介电常数和损耗因子均最低。

关键词 双马来酰亚胺 泡沫塑料 孔隙率 介电性能

泡沫塑料是一类理想的轻质结构材料,具有良好的减振和能量吸收能力,作为有效的防护材料在众多领域扮演着重要角色^[1-3]。随着社会的进步,现代工业对具有耐高温、高强度等特性的高性能泡沫塑料的需求日益增长。目前,较普遍应用的泡沫塑料有聚氨酯、酚醛、脲醛、聚氯乙烯、聚苯乙烯等。但这些泡沫塑料都存在自身性能上的弱点,已经不能适应现代工业对高性能泡沫塑料的需求^[4-7]。双马来酰亚胺(BMI)树脂作为一类高强度、高模量、耐高温和相对密度小的高性能复合材料树脂基体已成功应用于航空航天、电子电气和交通运输等众多尖端工业领域中。然而 BMI 树脂本身存在着交联密度高、易开裂、脆性大的缺陷,因此需对其进行改性。烯丙基双酚 A(BA)改性 BMI 树脂具有突出的耐热性和力学性能^[8-11]。

笔者对 BMI/BA 树脂进行了发泡成型工艺的研究,取得了较好的效果。

1 实验部分

1.1 主要原材料

BMI:工业级,西安双马新材料有限公司;

BA:工业级,莱州莱玉化工有限公司;

偶氮二甲酰胺:AC135,工业级,张家港宝熙国际贸易有限公司。

1.2 主要仪器

凝胶时间测定仪:HG-B 型,天津市光华仪器厂;

光学显微镜:SMZ-T2 型,重庆奥特光学仪器厂;

多功能试验机:5105 型,中国人民解放军六九一三工厂;

高频 Q 表:A52853 型,上海爱仪电子设备有限公司。

1.3 试样制备

(1) 预聚体的制备

首先按 1 0.6 的质量比分别称取 BMI 和 BA,将 BA 倒入烧杯中加热,待烧杯内 BA 的温度达到 140℃时,在搅拌条件下加入一定量的 BMI,将体系在搅拌下保温,直至混合物成为透明棕红色液体时,开始计算预聚时间。经预聚后冷却至常温,得到 BMI/BA 预聚体。

(2) BMI/BA 泡沫塑料试样的制备

将 BMI/BA 预聚体于 100℃下熔融后,加入一定比例的偶氮二甲酰胺发泡剂,充分搅拌,待物料混合均匀后,将其倒在耐高温薄膜上冷却至常温,得到待发泡体。

取一定量的待发泡体,研磨后放入已预热至 100℃的自制发泡模具中,然后放入烘箱中进行发泡,发泡定型后按下列工艺进行固化和后处理:

(1) 固化工艺 140℃/2 h + 160℃/2 h + 180℃/2 h + 200℃/2 h;

(2) 后处理工艺 240℃/4 h。

后处理结束后,随烘箱冷却至常温,即得到 BMI/BA 泡沫塑料。

1.4 性能测试

(1) 弯曲性能按 GB/T 8812-1988 测试,试样尺寸为(120 ±1.20) mm ×(25 ±0.25) mm ×(20 ±0.20) mm;

(2) 采用光学显微镜观察微观形貌并拍照;

(3) 介电性能测试频率为 10 MHz,测量温度为室温;

(4) 用密度法测试孔隙率,按(1)式计算:

$$f = 1 - \rho/\rho_0 \quad (1)$$

式中: f ——泡沫塑料的孔隙率;
 ρ, ρ_0 ——分别为泡沫塑料、BMI/BA 树脂的密度。

2 结果与讨论

2.1 发泡剂的选择

由于 BMI/BA 树脂是一种高温固化体系, 因而所选择的发泡剂应具有较高的发泡温度, 且不影响 BMI/BA 树脂的固化行为及固化物的物理、力学等性能。基于以上原则, 笔者选择偶氮二甲酰胺作为发泡剂, 它除了具有高温发泡的特点外, 还具有发气量大、价格低、毒性小的优点。

图 1 示出偶氮二甲酰胺发泡剂在不同温度下的残留量与保温时间的关系曲线。从图 1 可以看出, 发泡剂在 130℃ 下保温 60 min 时间内一直保持缓慢的分解速率, 特别是 10 min 后, 发泡剂的残留量与保温时间近似呈线性关系; 140℃ 时的曲线与 130℃ 时的曲线基本相似, 但在 60 min 后出现平台; 随着温度的继续升高, 发泡剂的分解速率明显加快, 在 160、180℃ 下的分解速率随保温时间的增加而呈直线快速下降态势, 但分别在 35、15 min 后发泡剂的残留量不再随保温时间的延长而继续下降, 说明此时分解达到停滞状态。换言之, 偶氮二甲酰胺发泡剂在 160、180℃ 下分解的时间分别为 35、15 min。基于以上测试, 可以初步确定发泡剂的适宜发泡温度应为 160 ~180℃。

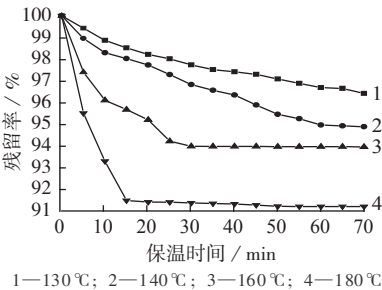


图 1 不同温度下发泡剂残留量与保温时间的关系曲线

2.2 BMI/BA 泡沫塑料的发泡成型工艺参数

(1) 预聚时间

热固性树脂的发泡过程受树脂凝胶与发泡剂分解这两个因素共同控制, 只有当这两个因素相匹配时才可以制得结构均匀的泡沫塑料。对 BMI/BA 树脂而言, 在其配比一定的情况下, 其凝胶特性的控制则取决于预聚程度。控制预聚程度的参数包括升温速率、预聚时间、预聚温度和搅拌速率。笔者保持预聚温度为 140℃, 通过调节预聚时间来控制预聚程度。

表 1 列出在 160、180℃ 下不同预聚时间对 BMI/BA 泡沫塑料密度及弯曲强度的影响。耿东兵等^[12-13]的研究表明, 改性 BMI 树脂的粘度在等温条件下随时间的延长而逐渐升高。从表 1 可以看出, 当预聚时间为 30 min 时, 由于 BMI/BA 树脂的粘度较低, 有利于气泡核的形成和气泡的膨胀、孔径变大乃至材料密度减小; 当预聚时间为 40 min 或 50 min 时, 由于树脂的粘度较高, 气泡不易胀大, 所以孔径变小, 材料的密度增大; 继续延长预聚时间至 60 min, 由于树脂的粘度更高, 当把冷却的待发泡体放入高温烘箱中发泡时, 待发泡体达到熔融状态很慢, 而发泡剂在此过程中已逐渐开始分解, 树脂未达到最高粘度气泡即已膨胀较大而使得孔径也变大, 因此材料的密度又有所减小。但随着 BMI/BA 树脂预聚时间的延长, 泡沫塑料的弯曲强度却有大幅度提高。因此确定较优的预聚时间为 60 min。

表 1 不同预聚时间对泡沫塑料密度及弯曲强度的影响

预聚时间 /min	密度 /g · cm ⁻³		弯曲强度 /MPa	
	160℃	180℃	160℃	180℃
30	0.298	0.234	16.46	15.82
40	0.373	0.291	21.62	22.95
50	0.487	0.445	44.95	42.47
60	0.458	0.429	63.23	49.83

(2) 发泡温度及时间

热固性树脂的发泡成型过程与该树脂的固化交联过程是并列进行的。因此发泡工艺的关键是在规定温度下, 使发泡剂的分解速率与树脂的固化速率相匹配, 即发泡过程必须在树脂凝胶化时间以前完成。

表 2 为 BMI/BA 树脂在不同温度下的凝胶时间。

表 2 BMI/BA 树脂在不同温度下的凝胶时间

温度 /℃	凝胶时间 /min
130	89
140	56
160	34
180	23

结合图 1 可以看出, 130℃ 下偶氮二甲酰胺发泡剂的分解速率十分缓慢, 其残留率与保温时间近似呈线性关系, 而 BMI/BA 树脂的凝胶时间为 89 min, 因此, 该温度下发泡剂的分解速率与树脂的固化速率不匹配; 140℃ 时 ACI35 发泡剂分解缓慢, 虽然在 60 min 之后渐渐平缓, 但仍然处于分解过程中, 而树脂在 56 min 时已经凝胶, 所以发泡剂的分解速率与树脂的固化速率不匹配; 而 160℃ 时, 树脂的凝胶时

间是 34 min, AC135 发泡剂在 35 min 已经完全分解, 此时发泡剂的分解速率与树脂的固化速率相匹配; 180℃时, AC135 发泡剂在 15 min 已基本分解完全, 但树脂仍然没有凝胶, 此时会导致大量气体逸出树脂体系, 因此 180℃发泡也是不符合要求的。

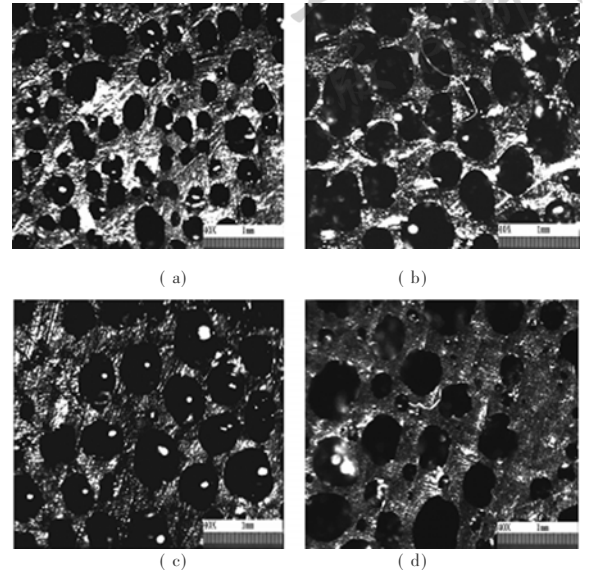
表 3 列出不同发泡温度下所制 BMI/BA 泡沫塑料的密度及孔径。从表 3 可以看出, 在 130℃下发泡, 泡沫塑料的密度偏大, 达 0.897 g/cm³; 在 140℃下发泡, 泡沫塑料密度为 0.691 g/cm³, 而在 160、180℃下发泡, 其密度均较低, 分别为 0.458、0.429 g/cm³, 且相差较小。因此可确定最佳的发泡温度为 160℃, 发泡时间为 35 min。

表 3 不同发泡温度下所制 BMI/BA 泡沫塑料的密度及孔径

项目	发泡温度/℃			
	130	140	160	180
密度/g·cm ⁻³	0.897	0.691	0.458	0.429
孔径/mm	0.10(±0.05)	0.20(±0.15)	0.50(±0.10)	0.45(±0.10)

2.3 发泡剂含量对 BMI/BA 泡沫塑料形态结构的影响

图 2 为不同偶氮二甲酰胺发泡剂含量的 BMI/BA 泡沫塑料的显微镜照片。表 4 列出相应泡沫塑料的泡孔孔径、密度和孔隙率。



发泡剂质量分数: a—3%; b—5%; c—9%; d—11%

图 2 不同发泡剂含量的 BMI/BA 泡沫塑料的显微镜照片

表 4 不同发泡剂含量的 BMI/BA 泡沫塑料的孔径、密度和孔隙率

项目	发泡剂质量分数/%			
	3	5	9	11
孔径/mm	0.30(±0.20)	0.50(±0.10)	0.60(±0.05)	0.55(±0.15)
密度/g·cm ⁻³	0.783	0.678	0.458	0.487
孔隙率/%	36.0	44.6	62.6	60.2

从图 2、表 4 可以看出, 当发泡剂的质量分数较低(为 3%)时, BMI/BA 泡沫塑料的泡孔分布十分不均, 且泡孔的整体孔径较小; 当发泡剂质量分数增至 5%、9%时, BMI/BA 泡沫塑料的泡孔分布趋于均匀, 泡孔孔径增大; 继续增加发泡剂的质量分数至 11%时, BMI/BA 泡沫塑料的泡孔分布均匀性有所降低, 泡孔孔径变化不明显。这些微观结构的变化导致泡沫塑料宏观性能上发生变化。例如, 泡沫塑料的密度(或孔隙率)随着发泡剂含量的增大而显著降低(或增加), 当发泡剂的质量分数为 9% 以上时, 泡沫塑料的密度(或孔隙率)不再随着发泡剂含量的增大而显著变化。

造成上述结果的原因在于, 分散在 BMI/BA 树脂熔体中的偶氮二甲酰胺发泡剂在发泡温度下分解出气体的同时放出高热量, 从而生成大量的温度高于周围环境的发泡点。这些发泡点的树脂表面能和粘度低于周围树脂, 从而促使气泡的生成^[14-15]。当发泡剂的含量较低时, 所生成的发泡点较少, 且发泡点的温度较低, 因此不易生成大孔径的泡孔; 随着发泡剂含量的增加, 所生成的发泡点增多, 且发泡点的温度较高, 所以易于生成大孔径的泡孔。

2.4 发泡剂含量对 BMI/BA 泡沫塑料介电性能的影响

材料的介电性能不仅取决于其基本组成的介电性能, 而且还取决于该材料的微观结构^[16]。图 3 示出偶氮二甲酰胺发泡剂含量对 BMI/BA 泡沫塑料的介电常数(ϵ)和损耗因子($\tan \delta$)的影响。

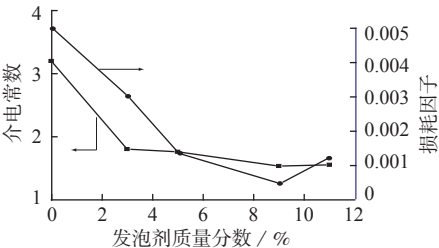


图 3 发泡剂含量对 BMI/BA 泡沫塑料介电性能的影响

从图 3 可知, BMI/BA 泡沫塑料的介电常数与损耗因子均远低于未发泡 BMI/BA 树脂的相应值, 发泡剂含量对泡沫塑料的介电性能有显著影响。当发泡剂的质量分数从 3% 增加到 9%时, 泡沫塑料的介电常数与损耗因子分别减小至 85.0% 与 28.1%; 当发泡剂的质量分数增加到 11%时, 泡沫塑料的介电常数基本保持不变, 而损耗因子略有增大。

对于 BMI/BA 泡沫塑料而言, 其基本组成可以

看成包括 BMI/BA 树脂和空气两部分, 因此其介电性能也取决于这两部分。众所周知, 空气具有低介电常数 ($\epsilon=1$), 所以 BMI/BA 泡沫塑料的介电常数均远低于未发泡 BMI/BA 树脂的相应值, 而泡沫塑料的孔隙率越高, 泡沫塑料的介电常数越低^[17]。

迄今, 不少学者对泡沫塑料的介电性能进行了模拟, 其中 Lichtennecher 方法中提出的两相介质的相对介电常数计算公式 (2) 最具代表性, 它假定两相之间是完全连续分布的^[18]。

$$\ln \epsilon_r = g_1 \ln \epsilon_{r1} + g_2 \ln \epsilon_{r2} \quad (2)$$

式中: ϵ_{r1} 、 ϵ_{r2} ——分别是两相的相对介电常数;

g_1 、 g_2 ——分别是两相的体积分数;

ϵ_r ——两相介质的相对介电常数。

图 4 示出根据式 (2) 求得的不同发泡剂含量下 BMI/BA 泡沫塑料的介电常数的理论值。由图 4 可以看出, 低发泡剂含量下所制泡沫塑料的介电常数的理论值与实验值存在显著差异, 且随发泡剂含量的增加, 理论值与实验值的差异减小; 当偶氮二甲酰胺发泡剂质量分数为 9% 时, 材料介电常数的理论值与实验值几乎吻合; 当发泡剂质量分数为 11% 时, 介电常数的理论值与实验值的差异又开始出现。上述现象的产生可以归结为理论公式的成立前提与真实材料的差异所致。低或过高发泡剂含量下制得的泡沫塑料的微观结构与理论方程的成立前提有较大差异, 所以介电常数的理论值与实验值之间就存在着显著差异, 而当发泡剂质量分数为 9% 时, 泡沫塑料的微观结构基本符合理论方程成立的前提条件, 所以介电常数的理论值与实验值基本吻合。

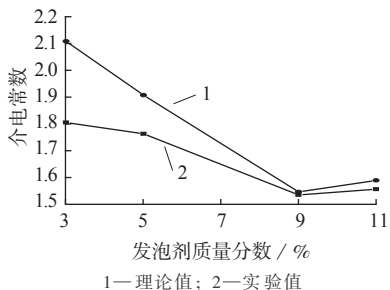


图 4 BMI/BA 泡沫塑料介电常数的理论值与实验值

3 结论

(1) 通过对 BMI/BA 泡沫塑料成型工艺的研究, 确定了 BMI/BA 泡沫塑料的发泡配方及其发泡成型工艺参数。BMI/BA 泡沫塑料的预聚时间为 60 min, 发泡温度为 160℃, 发泡时间为 35 min。

(2) 偶氮二甲酰胺发泡剂含量对 BMI/BA 泡沫塑料的综合性能产生显著影响。发泡剂质量分数为

9% 时, 所得泡沫塑料的泡孔分布均匀, 具有低的密度及较高的孔隙率, 介电常数和损耗因子均最低。

参考文献

- [1] Melda S, Elif A P, Ayseur G, et al. Electrochemical impedance study of polyaniline electrocoated porous carbon foam[J]. Progress in Organic Coatings, 2008, 62 (1) : 96 - 104 .
- [2] Berrier E, Zoller C, Beclin F, et al. Microstructures and structural properties of sol-gel silica foams[J]. Journal of Physical Chemistry B, 2005, 109 (48) : 22799 - 22807 .
- [3] Szymanska K, Bryjak J, Mrowiec B J, et al. Application and properties of siliceous mesostructured cellular foams as enzymes carriers to obtain efficient biocatalysts[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2007, 99: 167 - 175 .
- [4] Xu Jingfeng, Buchholz J M, Fricke F R. Application of multi-layered polyurethane foams for flat-walled anechoic linings[J]. Applied Acoustics, 2006, 67 (5) : 476 - 485 .
- [5] Jerome A, Eric M, Nelly G, et al. Experimental study of the compression behaviour of syntactic foams by in situ X-ray tomography [J]. Acta Materialia, 2007, 55: 1667 - 1679 .
- [6] Demir H, Sipahioğlu M, Balkose D, et al. Effect of additives on flexible PVC foam formation[J]. Journal of Materials Processing Technology, 2008, 195: 144 - 153 .
- [7] Haberstroth E, Schlumm M. Properties and manufacturing of sandwich parts with phenolic foam cores[J]. Journal of Polymer Engineering, 2006, 26 (24) : 213 - 226 .
- [8] Liang Guozheng, Gu Aijuan, Lan Liwen. Modification of BMI with allyl compounds[J]. Journal of Advanced Materials, 1996, 27 (2) : 61 - 64 .
- [9] 孟涛, 李玲, 董风云. 双马来酰亚胺树脂的增韧改性研究[J]. 化学与黏合, 2005, 27 (1) : 43 - 46 .
- [10] Qin Haihu, Patrick T M, Baek J B, et al. Modification of bisphenol-A based bismaleimide resin (BPA-BMI) with an allyl-terminated hyperbranched polyimide (AT-PAEKI) [J]. Polymer, 2006, 47: 2813 - 2821 .
- [11] John C P, Chong S, Paik S. Cure characterization in bis(maleimide) /diallylbisphenol A resin by fluorescence, FT-IR, and UV-reflection spectroscopy[J]. Macromolecules, 1997, 30: 6845 - 6851 .
- [12] 耿东兵, 曾黎明, 黎义, 等. 双马来酰亚胺树脂的流变特性研究[J]. 润滑与密封, 2007, 32 (1) : 149 - 151 .
- [13] 裴照卿, 王汝敏. 用烯丙基化合物改性双马来酰亚胺树脂膜的研究[J]. 中国胶粘剂, 2007, 16 (12) : 22 - 25 .
- [14] 黄志雄, 梅启林, 周祖福. 增韧双马来酰亚胺泡体的研究[J]. 武汉理工大学学报, 2001, 23 (4) : 5 - 13 .
- [15] 谢文峰, 黄志雄. 高强泡沫复合材料的研制[J]. 国外建材科技, 2007, 28 (1) : 29 - 31 .
- [16] 晁芬, 梁国正. 双马来酰亚胺/钛酸钡复合材料介电性能的研究[J]. 功能材料, 2007, 38: 654 - 657 .
- [17] Chu Huijuan, Zhu Baoku, Xu Yiyu. Preparation and dielectric properties of polyimide foams containing crosslinked structures

[J]. Polymers for Advanced Technologies, 2006, 17: 366 – 371.

率模型和 FDTD 模拟[J]. 自然科学进展, 2003, 13 (12) : 1 301 – 1 305.

[18] 刘拥军, 朱大庆, 杨振宇, 等. 纳米孔隙聚合物薄膜等效折射

STUDY ON FOAMING PROCESS OF MODIFIED BISMALIMIDE FOAM

Xie Xiaoqin, Gu Aijuan, Yuan Li, Liang Guozheng

(School of Material Engineering, Soochow University, Suzhou 215021, China)

ABSTRACT Based on allylic compounds(BA) modified bismaleimide(BMI) resin, the foaming process of BMI/BA foam were studied. The mechanical properties and dielectric properties of the foam were studied. The results revealed that the prepolymerization time was 60 min, foaming process was 160℃ for 35 min. The foam with 9% azodicarbonamide content possessed homogeneous foam-pore distribution, low density, high porosity, the lowest dielectrical and loss constant.

KEYWORDS bismaleimide, foam, porosity, dielectric property

欢迎订阅 2009 年《工程塑料应用》、《化学分析计量》及合订本光盘

邮发代号 24 - 42, 24 - 138 全国各地邮局均可订阅

也可直接通过邮局或银行汇款向《工程塑料应用》杂志社订阅《工程塑料应用》、《化学分析计量》及合订本光盘, 请注明订阅期刊/光盘的名称、收件人、邮编及地址。

《工程塑料应用》国内外公开发行的全国性塑料专业技术类刊物, 月刊, 大 16 开本, 每月 10 日出版。本刊为中文核心期刊, 是中国工程塑料工业协会会刊, 荣获首届、第二届、第三届国家期刊奖等 23 项国家、省部级优秀期刊奖, 入选美国化学文摘(CA) 千种表。2009 年定价 12 元/期, 全年 144 元。1986 年以来的期刊价目见表 1。欢迎读者来函(附名片) 免费索取样刊。

《化学分析计量》国内外公开发行的全国性分析、计量专业技术类刊物, 双月刊, 大 16 开本, 单月 20 日出版。本刊荣获 5 项省部级优秀期刊奖, 被美国化学文摘(CA) 收录。2009 年定价 12 元/期, 全年 72 元。创刊号以来的期刊价目见表 2。欢迎读者来函(附名片) 免费索取样刊。

《工程塑料应用》、《化学分析计量》合订本光盘 我社已将《工程塑料应用》自创刊号(1973 年) 至 2008 年底共 36 卷 230 期的期刊电子化, 并制成合订本光盘, 现公开发售; 同时也将《化学分析计量》自创刊号(1992 年) 至 2008 年底共 17 卷 65 期的期刊电子化, 并制成合订本光盘, 现公开发售。分别利用这两种合订本光盘既可按作者、文题、关键词、年、期等分类查阅各期刊已发表的所有科技文章和科技信息的全文, 又可根据读者自定义的关键词进行全文检索, 非常方便、实用。

《工程塑料应用》合订本光盘优惠售价 500 元; 《化学分析计量》合订本光盘优惠售价 150 元。

邮局汇款:

收款单位: 山东省济南市 108 信箱杂志社
邮编: 250031 传真: (0531) 85947355 85878224
电话: (0531) 85878057 85878223 85878278

银行汇款:

户 名: 中国兵器工业集团第五三研究所
开户银行: 济南市工商银行经十一路支行
帐 号: 1602001229014425546

表 1 《工程塑料应用》单册期刊、合订本价格表

年 份	期 数	每册单价/元	全年定价/元	合订本/元
1986 ~1989	16	0. 825	13. 2	19
1990 ~1992	12	1. 4	16. 8	23
1993、1994	10	2. 4	24	30
1995	6	2. 8	16. 8	23
1996	6	3	18	24
1997	6	3. 5	21	27
1998	12	3. 5	42	48
1999	12	4	48	54
2000	12	5	60	66
2001	12	5. 5	66	78(两本)
2002	12	6	72	84(两本)
2003	12	6. 5	78	90(两本)
2004	12	7	84	96(两本)
2005	12	7. 5	90	102(两本)
2006	13	8	104	116(两本)
2007	12	9	108	120(两本)
2008	12	10	120	132(两本)
2009	12	12	144	144(单册)
合计	201		900(优惠)	1000(优惠)

表 2 《化学分析计量》单册期刊、合订本价格表

年 份	期数	每册单价/元	全年定价/元	合订本/元
创刊号 ~1998	9	3	27	33
1999	4	3. 5	14	60
2000	4	4	16	
2001	6	4	24	
2002	6	5	30	72
2003	6	6	36	
2004	6	7	42	93
2005	6	7. 5	45	
2006	6	8	48	108
2007	6	9	54	
2008	6	10	60	66
2009	6	12	72	72(单册)
合计	71		400(优惠)	450(优惠)