

聚酰亚胺泡沫塑料制备与性能研究^{*}

王连才^{1,2} 郭宝华¹ 曾心苗² 郭建梅² 李淑凤²

(1. 清华大学化工系高分子研究所, 北京 100084; 2. 北京市射线应用研究中心, 北京 100012)

摘要 采用一步缩聚法制备了聚酰亚胺 (PI) 泡沫塑料, 并对其结构和性能进行了表征。经红外光谱测定, 在 1778、1720 cm^{-1} 和 1375 cm^{-1} 处观察到 PI 特征峰。实验结果表明, 所得 PI 泡沫塑料孔径均匀, 平均密度小于 0.30 g/cm^3 , 极限氧指数为 38%, 平均吸声系数为 0.42, 玻璃化转变温度为 262.4 $^{\circ}\text{C}$, 起始分解温度为 549.7 $^{\circ}\text{C}$ 。

关键词 聚酰亚胺 泡沫塑料 合成

随着航空、航天、航海等特殊领域对泡沫塑料性能要求的不断提高, 高性能化泡沫塑料的开发已成为新的研究方向和热点。聚酰亚胺 (PI) 泡沫塑料以其质轻、耐热、不燃、耐辐射、发烟率低、环保等优点而日益受到重视。目前, 国外已经把 PI 泡沫塑料作为结构材料和隔热隔声材料而广泛应用于航空、航天、舰船、铁路等领域, 比如卫星太阳能电池的骨架、火箭前端的整流罩、无人飞机的垂直尾翼和巡航导弹的弹体弹翼、舰艇的大型雷达罩、宇航飞船低温燃料箱绝热体系、舰船的隔热降噪体系等。美国 INSPEC 公司生产的 Solimide PI 泡沫塑料已被 15 个国家指定用于海军船舶的隔热隔声体系, 美国海军已把 PI 泡沫塑料用作所有水面战舰和潜艇的隔热隔声材料。由于涉及军事和高科技领域, 国外许多 PI 泡沫塑料研究报告秘不宣人, 其技术和产品也限制对中国出口。国内有关 PI 泡沫塑料的研究工作只见零星报道, 系统研究及产品开发才刚刚起步^[1-13]。

笔者以 3, 3', 4, 4'-二苯甲酮四羧酸二酐 (BTDA) 和多苯基多异氰酸酯 (PAPI) 为主要原料, 采用一步法缩聚工艺制备了 PI 泡沫塑料, 并对其结构、耐热、阻燃、声学等性能进行了表征。

1 实验部分

1.1 主要原料

BTDA: 工业级, 北京中科之秀科技有限公司;

PAPI: PM200, 工业级, 烟台万华聚氨酯有限公司;

泡沫稳定剂: AK-8805, 德美世创化工有限公司;

甲醇、二甲基甲酰胺 (DMF)、聚乙二醇 (分子量为 600)、催化剂: 分析纯, 美国 SIGMA 公司。

1.2 主要仪器

傅立叶变换红外光谱 (FTIR) 仪: Nicolet Magna

560 型, 美国 Nicolet 公司;

差示扫描量热 (DSC) 仪: TA2910DSC 型, 美国 TA 公司;

热重 (TG) 分析仪: TAQ50 TG/DTA 型, 美国 TA 公司;

正置式显微镜: XJZ-6 型, 南京光电集团;

双通道声学分析仪: BSWA VS302USB 型, 北京声望技术有限公司;

氧指数测定仪: HC-2A 型, 江宁分析仪器厂。

1.3 试样制备

将一定量的 BTDA 溶于 DMF, 缓慢加热至 120 $^{\circ}\text{C}$ 保温 20 min, 然后降温至 80 $^{\circ}\text{C}$ 加入一定量无水甲醇, 搅拌溶液至恒温。在上述溶液中依次加入去离子水、稳定剂、催化剂和聚乙二醇并搅拌均匀得到溶液 I。按配比将 PAPI 加入到溶液 I 中快速搅拌, 待溶液开始发白后将溶液倒入模具, 自由发泡, 待泡沫不粘手 (约 10 min) 后放入充氮烘箱中熟化, 3 h 内持续升温至 300 $^{\circ}\text{C}$, 停留 2 h 后得到 PI 泡沫塑料。按有关标准制样。

1.4 性能测试与表征

分子结构用 FTIR 表征, 试样采用 KBr 压片方法;

耐热性能采用 DSC 和 TG 测试, DSC 测试温度为 50 ~ 400 $^{\circ}\text{C}$; TG 分析条件为将试样在 N_2 气氛下以 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升温速率从 50 $^{\circ}\text{C}$ 升至 800 $^{\circ}\text{C}$;

微观形貌采用显微镜观察并拍照;

吸声系数按 GB J 88285 采用驻波管法测定, 试样为 100 mm、10 mm 的圆柱体;

极限氧指数按 GB/T 2406-1993 测试, 燃烧时间 15 s, 燃烧长度大于 5 cm。

^{*} 中国博士后基金资助项目 (20060400422)

收稿日期: 2007-12-25

2 结果与讨论

2.1 PI 泡沫塑料的合成

PI 泡沫塑料的合成主要分为一步法和两步法。一步法主要是通过缩聚反应一次性发泡,利用反应中自身产生的低分子物作为发泡剂。例如芳香二酐与 PAPI 在叔胺催化剂的存在下发生缩聚反应,并利用产生的低分子物作为发泡剂以形成 PI 泡沫塑料。两步法即利用第一步合成的中间体来发泡,包括利用聚酰胺酸或聚酰胺酯预聚物中间体合成 PI 泡沫塑料,利用单体亚胺、二羧酸中间体合成 PI 泡沫塑料^[4~5]。

与两步法相比,一步法合成 PI 泡沫塑料的工艺过程简单,周期短,生产成本低,因而研究较为广泛。其不足之处在于发泡工艺要求较高,操作难度较大^[10~11,13]。笔者以 BTDA 和 PAPI 为原料,以反应过程中产生的 CO₂ 为主发泡剂,采用一步缩聚法制得 PI 泡沫塑料,其反应路线^[1] 如图 1 所示。

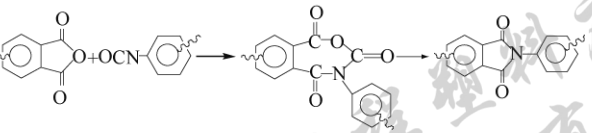


图 1 由二酐和异氰酸酯反应制备 PI 泡沫塑料的反应路线

2.2 FTIR 表征

图 2 示出 PI 泡沫塑料的 FTIR 谱图。由图 2 可知,在 1778、1720 cm⁻¹ 和 1375 cm⁻¹ 处出现酰亚胺基团特征吸收峰。其中 1778、1720 cm⁻¹ 为酰亚胺键中羰基伸缩振动峰,1375 cm⁻¹ 为 C—N 伸缩振动峰。在光谱中未出现酰胺酸的明显特征吸收峰 (2900、3200、1660 cm⁻¹), 这表明聚酰胺酸(酯)在聚合过程中基本酰亚胺化,一步缩聚法合成 PI 泡沫塑料成功^[14]。

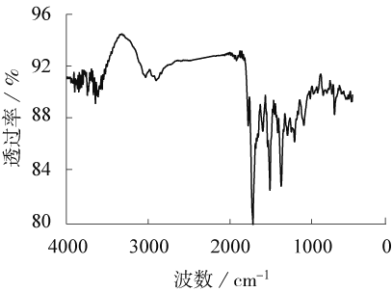
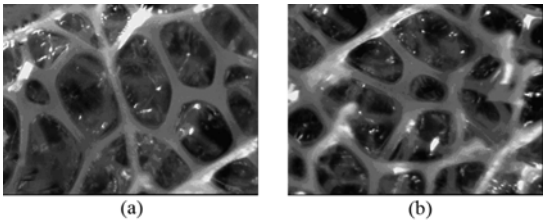


图 2 PI 泡沫塑料的 FTIR 谱图

2.3 PI 泡沫塑料的微观形貌

图 3 为 PI 泡沫塑料试样泡孔结构的显微照片。从图 3 可知,其泡孔多呈闭孔状态,无论是横剖面还是纵剖面均未见塌泡及裂泡现象,泡孔比较均匀,孔



a—横剖面; b—纵剖面

图 3 PI 泡沫塑料泡孔结构的显微照片(×40)

径为 0.4 ~0.8 mm。这表明合成中选用的聚合方法及发泡工艺切实可行。

2.4 PI 泡沫塑料的基本性能

测试表明,所得 PI 泡沫塑料的平均密度小于 0.30 g/cm³, 与传统的聚氨酯泡沫塑料 (0.4 ~0.8 g/cm³)、酚醛泡沫塑料 (0.6 ~1.0 g/cm³) 相比具有明显的优势。试样的极限氧指数为 38%, 具有难燃、自熄特性,且在高温分解过程中发烟率低。声学性能测试表明,所制 PI 泡沫塑料具有一定的吸声性能,当试样厚度为 20 mm 时,在 125 ~8000 Hz 范围内其平均吸声系数为 0.42,具体数据见表 1。

表 1 试样的吸声系数

项 目	频率/Hz						
	125	250	500	1000	2000	4000	8000
吸声系数	0.07	0.09	0.15	0.43	0.66	0.82	0.72

图 4、图 5 示出 PI 泡沫塑料的 DSC 曲线和 TG 曲线。由图 4、图 5 可知,所制 PI 泡沫塑料的玻璃化转变温度 (T_g) 为 262.4℃, 起始分解温度 (T_d) 为 549.7℃, 具有良好的耐热性能。若将该泡沫塑料用作舰船的舱室隔热材料,可大大减轻船体总质量,起

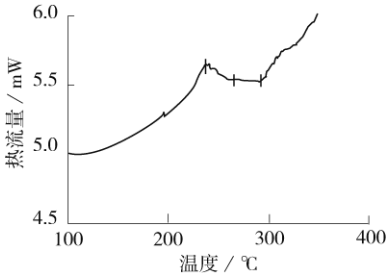


图 4 PI 泡沫塑料的 DSC 曲线

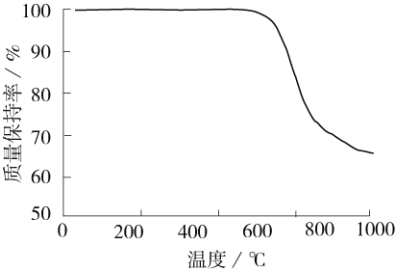


图 5 PI 泡沫塑料的 TG 曲线

到隔热降噪、降低油耗、增强机动性能和运载能力的作用。

3 结论

采用一步缩聚法制备了 PI 泡沫塑料, 所得 PI 泡沫塑料孔径均匀、质量轻、自阻燃、耐高温、具有一定的吸声性能, 是理想的绝热保温材料, 在航空、航天、舰船、交通运输等工业领域有着广泛应用前景。

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.
- [2] 赵飞明, 徐永祥. 聚酰亚胺泡沫材料研究进展[J]. 宇航材料工艺, 2002, 32(3): 6-10.
- [3] 庞顺强. 聚酰亚胺泡沫材料在舰船上的应用[J]. 材料开发与应用, 2001, 16(3): 38-41.
- [4] 邱银, 汪树军. 聚酰亚胺泡沫材料[J]. 化工新型材料, 2003, 31(8): 15-17.
- [5] 周成飞. 聚酰亚胺泡沫塑料开发研究概述[J]. 橡塑技术与装备, 2005, 31(6): 22-25.
- [6] 虞子森. 船舶绝热保温材料的最新研究与开发[J]. 上海造船,

2005(1): 49-53.

- [7] 楚晖娟, 朱宝库, 徐又一. 聚酰亚胺泡沫材料在航空航天飞行器中应用进展[J]. 宇航材料工艺, 2006(3): 1-3.
- [8] 刘铁民, 张广成, 陈挺, 等. 泡沫塑料高性能化研究进展[J]. 工程塑料应用, 2006, 34(1): 61-65.
- [9] Williams M K, Hollanda D B, Melendeza O, et al. Aromatic polyimide foams: Factors that lead to high fire performance[J]. Polymer Degradation and Stability, 2005, 88: 20-27.
- [10] Williams M K, Weiser E S, Fresmire J E, et al. High performance polyimide foams[R]. Hampton: NASA Tech Briefs, LAR-15977/767.
- [11] Gagliani J, Sorathia. Method of preparing polyimides and polyimide precursors (Spray drying polyimide): US, 4296208[P]. 1981-10-20.
- [12] Weiser E S, Johnson T F, Clair T L. High temperature polyimide foams for aerospace vehicles[J]. Journal of High Performance Polymers, 2000, 12(1): 1-12.
- [13] Vazquez J M, Cano R J, Jensen B J, et al. Polyimide foams: US, 0063848[P]. 2006-03-23.
- [14] 董炎明. 高分子材料实用剖析技术[M]. 北京: 中国石化出版社, 1997.

STUDY ON THE SYNTHESIS AND PROPERTIES OF POLYIMIDE FOAMS

Wang Liancai^{1,2}, Guo Baohua¹, Zeng Xinniao², Guo Jianmei², Li Shufeng²

(1. Polymer Research Center of Chemical Department, Tsinghua University, Beijing 100084, China;

2. Beijing Radiation Application and Research Center, Beijing 100012, China)

ABSTRACT Polyimide foams were prepared by single-stage process condensation, and their structure and properties were characterized. The characteristic peaks around 1778 cm^{-1} , 1720 cm^{-1} and 1375 cm^{-1} of polyimide were observed on FTIR spectrum. The density of polyimide foams was less than 0.30 g/cm^3 , the LOI was 38% and the mean sound absorption index was 0.42. The glass transition temperature and the initial decomposition temperatures in N_2 of polyimide foams were observed to be 262.4°C and 549.7°C .

KEYWORDS polyimide, foam, synthesis

PPG 收购 NanoProducts 成全球纳米技术领导者

美国 PPG 工业公司已于近日收购了位于美国科罗拉多州朗蒙特市的 NanoProducts 公司的资产及其知识产权。NanoProducts 是纳米材料的生产商及纳米技术的开发商。该纳米粒子技术公司享有多项专利资产, 并拥有多处研发和生产独特纳米粒子的试点机构。 “这次收购显著增强了 PPG 纳米技术实力, 扩大了专利产品领域, 使我们成为全球领先的纳米工程材料技术的领导者。” PPG 全球科学与技术副总裁 James A. Trainham 先生指出, “掌握了这些新材料, PPG 可以为客户及研发合作伙伴提供独特的高价值解决方案。 PPG 还将通过授权的方式经营其纳米技术, 尤其是在本公司尚未涉及的领域内。” PPG 的纳米技术包括一系列获得专利的创新成果, 如薄膜光学透明纳米复合材料, 既抗刮擦又可反射玻璃上的红外线和紫外线。 (工程塑料网)

2007 年聚酯纤维产量突破 1900 万 t

据国家统计局数据显示, 2007 年 12 月我国聚酯纤维产量为 179.63 万 t, 较 11 月份增加 6.85%, 较去年同期增长

8.46%。2007 年 1~12 月, 我国聚酯纤维累计产量高达 1900.60 万 t, 较去年同期增长 18.45%。 (中聚网)

新型高温吹塑成型工艺模具

包装设备制造商西得乐和美国 Graham 包装公司进行项目开发, 现在已经开发出一类新型模具, 主要用于耐热型吹塑成型工艺, 将作为替代普通的不锈钢模具使用。这种新模具商品名为 F300, 要比传统的模具轻 3 倍, 并且生产效率更高, 同时降低模具切换时间。这种模具使用的是铝材料, 能够承受的温度高达 180°C 。从而它可以用于生产 PET 瓶坯、热灌装领域, 同时还能应用于巴氏杀菌。 (中聚网)

美国公司开发新型发光塑料

美国 Light Beam Industries 公司宣布它已开发出一种新型发光塑料, 这种新型塑料使用的是一种专利的技术, 它的商品名称为 LEC, 基于一种含有荧光性激光染料的交联聚合物材料。设计的产品可吸收光波并且在其专有的特殊波长上重新发出光。据介绍, LEC 材料可以用于固态激光棒, 有望在建筑物发光、仪器面板和开关等领域得到应用。 (中聚网)