

聚醚酰亚胺泡沫塑料的研究进展

何 祯 张广成 礼嵩明 刘良威
(西北工业大学理学院, 西安 710072)

摘要 介绍了聚醚酰亚胺(PEI)泡沫塑料的基本性能,分析了国内外有关 PEI 泡沫塑料制备方法的研究情况,对不同制备方法的优缺点进行比较,并对其应用前景进行了综述。
关键词 聚醚酰亚胺 泡沫塑料 聚酰亚胺 制备

近年来,聚合物泡沫材料以其质轻,比强度、比刚度高,绝热和吸声等特性而广泛应用于航空、航天、运输及建筑行业。随着对泡沫塑料的耐低温性能、绝缘性能、无烟、无毒、易加工等方面要求的进一步提高,使得目前市场上的聚合物泡沫塑料(如聚烯烃泡沫塑料、聚苯乙烯泡沫塑料、聚氨酯泡沫塑料、聚氯乙烯泡沫塑料、酚醛泡沫塑料等)不能满足使用要求。因此,高性能聚合物泡沫塑料的研究开发成为新的研究热点和方向。

聚醚酰亚胺(PEI)是在聚酰亚胺(PI)分子主链上引入醚键得到的一类热塑性聚合物,分子结构式如图 1 所示。

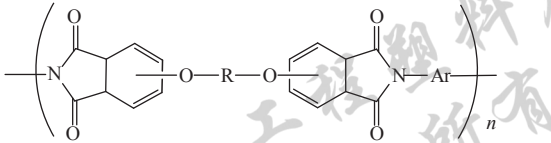


图 1 PEI 的分子结构式

其中 R 为含有 6 ~30 个碳原子的芳香族烃基或卤代芳香烃基。PEI 具有 PI 优异的耐热性能、力学性能、电性能、阻燃性和化学稳定性等^[1-2],由于含有醚键结构,又具有良好的加工流动性能,可以通过熔融加工工艺成型^[3],因此,PEI 是高性能热塑性泡沫塑料的首选材料之一。相对于其它芳香族 PI,PEI 成本较低、产量较高、易加工的特性促进了 PEI 泡沫塑料的发展。

1 PEI 泡沫塑料的性能

(1) 力学性能优良,质轻,具有非常高的比强度、比模量,耐疲劳性好。PEI 泡沫塑料的冲击强度相对于未发泡材料基本没有降低,甚至有所提高,剪切断裂伸长率几乎不变。通过设计泡沫密度,可使用在承载结构上^[4]。瑞士 ALCAN AIREX 公司的 Airex R82 型号的高性能 PEI 泡沫塑料是目前市场上唯一商品化的 PEI 泡沫塑料,其密度分别为 60、80、110 kg/m³(分别记为 R82 60、R82 80、R82 110),对应的力学性能如表 1 所示。

E. A. Flores-Johnson 等^[5]对 PEI 泡沫塑料进行静态压痕试验,观察 PEI 泡沫塑料被压头压陷的撕裂行为并建立模型,得到了平面压头完全陷入 PEI 泡沫塑料后压头和 PEI 泡沫塑料之间单位面积摩擦力(*p*)及 PEI 泡沫塑料的撕裂能(*Γ*),结果见表 2。

(2) 能够满足严格的阻燃要求,无烟、无毒。其阻燃性、

表 1 Airex R82 的力学性能

项目	R82 60	R82 80	R82 110
表观密度 /kg · m ⁻³	60	80	110
平面压缩强度 /MPa	0.7	1.1	1.4
压缩弹性模量 /MPa	46	62	83
拉伸强度 /MPa	1.7	2.0	2.2
拉伸弹性模量 /MPa	45	54	64
剪切强度 /MPa	0.8	1.1	1.4
剪切弹性模量 /MPa	18	23	30
断裂伸长率 /%	20	18	18
缺口冲击强度 /kJ · m ⁻²	1.0	1.3	1.4

表 2 压头和 PEI 泡沫塑料之间的 *p* 及 PEI 泡沫塑料的 *Γ*

泡沫塑料	<i>Γ</i> /kJ · m ⁻²	<i>p</i> /MPa
Airex R82 60	2.73	0.090
Airex R82 80	4.44	0.120

烟浓度、毒性、放热性能均满足飞机材料防火阻燃标准 FAR 25.853 和空客防火、烟雾、毒性测试标准 ABD 0031。可以用于防火容器壁,保护燃料罐和热敏感的原件^[6]。

(3) 隔热吸声,PEI 泡沫塑料在室温下的热导率为 0.036 ~0.040 W/(m · K)。

(4) 具有较宽的工作温度范围,PEI 自身的玻璃化转变温度(*T_g*)为 210 ~ 215℃,而其泡沫塑料的工作温度为 -194 ~160℃,在低温下仍具有一定的柔性。

(5) 优异的电性能。PEI 泡沫塑料具有高介电性,多孔 PEI 膜适用于驻极体和压电材料,PEI 泡沫塑料的多孔形态带来有效的势垒效应,能够提高电荷储存稳定性。但是由于现有泡沫塑料的工作温度较低,作为驻极体的应用受到限制^[7-8]。

(6) 极低的吸湿性,PEI 的吸水率仅为 0.25%。

(7) 可以成型复杂形状的制品,能够通过热成型将平板状的 PEI 泡沫塑料加工成为结构复杂和双向弯曲的形状,也能够方便地成型结构复杂的夹层结构^[9]。

2 PEI 泡沫塑料的制备

PEI 的 *T_g* 为 210 ~ 215℃,熔融温度为 349 ~ 427℃,由于其 *T_g* 较高,需要在接近 400℃ 的温度下进行加工。常用的发泡剂大部分在远低于 PEI 的 *T_g* 时就已经分解,如化学发泡

剂戊烷在此温度下具有爆炸性,典型的高温发泡剂如5-苯基四氮唑($C_7H_6N_4$),分解后产生芳香胺,具有毒性^[10]。

因为适用于PEI的加工温度并且能保证不降低PEI的热性能的化学发泡剂较少,现在大都推荐使用物理发泡剂,如水、二氧化碳、氮气等,但是惰性气体的加入需要有较昂贵的定量装置。目前PEI泡沫塑料的制备主要采用以下几种方法。

2.1 固态间歇发泡

固态热塑性聚合物的发泡过程有3个基本条件:①在高压下使气体在聚合物中形成过饱和状态。这一步通常在室温下进行,需要放置足够长的时间使得气体在聚合物中分散,直到聚合物中的气体达到一定浓度和气压平衡;②通过快速减压和升温两种方法使得聚合物/气体体系达到过饱和状态;③气体在聚合物中的溶解度迅速降低,形成热力学不稳定状态,在聚合物/气体体系中形成气泡核,从而驱使气体从聚合物基体中分离进入气泡核中。

气体溶于聚合物中会使得聚合物的 T_g 降低。气体饱和后,只需要将温度升高至聚合物/气体过饱和和体系的 T_g 就可以形成气泡。

目前,有两种固态间歇发泡技术:①高压釜方法^[11-12]。在聚合物/气体体系的 T_g 以上,将试样放在高压釜中,使其被物理发泡剂饱和。泡孔在压力释放后形成;②压力室法^[13-14],在聚合物/气体体系的 T_g 以下被物理发泡剂饱和,然后将饱和试样转移到热浴中发泡。

D. Miller等^[15]使用GE公司的Ultem 1000树脂(T_g 为215℃),通过压力室法制得最小密度为390 kg/m³的PEI微孔泡沫塑料,PEI中CO₂的浓度为94~110 mg/g,当压力提高到5 MPa时,得到的孔径从微米级降至纳米级。

B. Krause等^[16-17]CO₂为发泡剂,通过固态间歇发泡法分别制得PEI多孔薄膜和单丝纤维,并确定了CO₂的临界浓度,当PEI中CO₂的浓度超过这一临界浓度时,得到的是开孔泡沫塑料。

P. Chatchaisucha等^[18]用固体间歇发泡法制备了PEI微孔泡沫塑料,所得的微孔泡沫塑料的孔径为50~100 nm,泡孔密度超过 1×10^{14} 个/cm³。在1~5 MPa的压力范围内,临界CO₂在1.5 mm厚试样中的扩散速率仅取决于气体浓度。

A. Volker等^[7]使用CO₂作为发泡剂,用固态间歇发泡法制备PEI多孔薄膜,发现泡孔形态对电荷储存行为的影响较大。而泡孔形态与加工参数、发泡剂浓度等紧密相关。

N. J. Vaccaro等^[19]使用固态间歇发泡法,在高饱和蒸汽压和高温下发泡制得性能优异的PEI/碳纳米管泡沫塑料。

固态间歇发泡法的优点为:①可以独立优化气体扩散和发泡过程的参数;②环境友好。其它方法由于使用溶剂,会有不同程度的污染,需要进行额外的后处理。固态间歇发泡法的缺点为:①过程控制非连续。批量生产过程一般效率较低;②这种方法得到的泡沫塑料的密度大,容易产生缺陷;③材料尺寸受到很大限制,通常使用该方法进行发泡的是纤维

单丝和片状PEI试样。因为在气体渗透和发泡两个阶段,从试样表面到内部都会有浓度梯度,如果试样尺寸过大,会造成泡孔尺寸和分布的不均匀。

2.2 熔融挤出发泡

熔融挤出发泡是一种高效的发泡方法,其生产效率高并且避免了氟利昂、氯化溶剂及其它环境有害试剂的使用。将PEI在挤出机中熔融,并将气体注入挤出机,在一定的温度和压力下与PEI混合。当PEI/气体混合物通过机头口模时开始发泡^[20]。

L. L. Vincent等^[21]通过熔融挤出发泡法制备了PEI泡沫塑料。他们采用两阶挤出设备,首先将PEI及至少一种沸点在100℃或在加温加压后沸点低于PEI熔点的发泡剂在第一阶挤出机中进行熔融、混合;然后混合物进入第二阶挤出机中,在一定压力下从口模中挤出,可得到密度为25~260 kg/m³的PEI泡沫塑料。

因为熔融温度和CO₂浓度联系密切,因此在气体扩散和发泡阶段,参数不能独立控制,这是熔融挤出法的不足之处。从商业角度来说,熔融挤出法比固态间歇发泡法更具有经济效益。作为一个有效、环保并且得到的产品密度范围更大的方法,熔融挤出法是目前最优秀的制备PEI泡沫塑料的方法。

2.3 反应挤出发泡

反应挤出发泡是一种原位发泡方法,发泡剂来源于聚合物反应,如“固化”过程中产生的小分子,二酐和二异氰酸酯合成PI中释放出的CO₂等均可以作为发泡剂。

K. B. Don等^[22]将聚芳醚酮(PAEK)和PEI进行反应挤出发泡,PAEK和PEI共混物在高温下挤出,以PEI端胺基和PAEK链中的酮基原位反应中产生的水作为发泡剂。

反应挤出发泡法有以下几个优点:①不用单独添加共混物组分之外的发泡剂;②不用考虑发泡剂的溶解分散问题;③用水作为发泡剂,环境友好,并且无降解问题;④用于PEI发泡的树脂颗粒可以在低温下挤出,树脂颗粒可以储存更长的时间。其缺点是水作为发泡剂会腐蚀加工设备。

2.4 前驱体颗粒发泡

固态间歇发泡、熔融挤出发泡、反应挤出发泡得到的是硬质PEI泡沫塑料,而前驱体颗粒发泡得到的是软质PEI泡沫塑料。软质PEI泡沫塑料耐高温、阻燃、密度低、高低温下具有柔软性。软质PEI泡沫塑料的制备方法与常用PI泡沫塑料的制备方法类似,即先制备前驱体,然后通过前驱体发泡得到软质PEI泡沫塑料,区别仅在于单体的选择。U. H. Francis等^[23]由4,4'-二苯醚四酸二酐(ODPA)和乙醇或甲醇反应得到二酸二酯,再和合适的二胺(如间苯二胺)反应得到前驱体。将前驱体干燥得到块状固体或粉末,加热发泡得到白色易碎泡沫体,最后加热至250~300℃固化得到软质PEI泡沫塑料。

3 PEI泡沫塑料的应用前景

目前PEI泡沫塑料产品有板状、块状、薄膜、多孔纤维等

品种,可应用在不同领域。

SABIC公司近期推出牌号为Ultem的PEI泡沫材料,它是用GE公司商品名为ULTEM的PEI进行发泡得到的。Ultem可应用在飞机的内部组件上,其质量是传统塑料部件质量的1/10~1/20,同时符合阻燃、烟浓度和毒性(FST)方面的要求。

飞行器用的蜂窝要求能够耐180℃/0.69 MPa的高压釜加工^[24]环境,使用PEI塑料面板和PEI泡沫塑料芯材作为蜂窝夹层结构,能够满足高温、高压的加工要求。该夹层结构由于使用同种聚合物,从而使得面板和芯材具有最好的相容性,加工步骤控制精确,能够得到几何形状复杂的制件,并且能够提高回收率和可成型性^[25]。由于PEI塑料具有相当高的三维设计自由度,在降低加工成本的同时,所得到的夹层结构表面光滑平整^[9, 26-28]。基于PEI泡沫芯材和PEI塑料面板制成的夹层结构可用作飞机的内装饰材料,高速列车的前舱、车窗、行李架等。A. Beukers等^[29-31]使用E型玻璃纤维增强的PEI制备了夹层结构。

PEI泡沫塑料可以作为雷达罩的填充材料^[32],与热塑性塑料外壳复合能够降低雷达罩的整体热膨胀系数,制造成本低,质轻。

PEI泡沫薄膜可以用作介电材料。最常用的介电材料如聚四氟乙烯(PTFE)、六氟丙烯(FEP)共聚物等,其原材料昂贵,加工困难。同规聚丙烯有适中的电荷储存性能和良好的加工性能,但局限于较低温度下使用。高性能PEI同时具有高温稳定性和适中的电性能,可用于代替上述介电材料。N. Behrendt等^[8]对发泡前后的PEI薄膜充电至表面电势400 V,然后等温下对比其电荷储存能力,发现发泡后的孔洞有助于提高PEI的电荷储存能力。

PEI微孔泡沫塑料可用于液晶和等离子显示器上的光分散薄膜^[15]。微孔泡沫塑料的小孔可以使光均匀地分散在其表面。

PEI泡沫塑料用途广泛,市场需求大。由于PEI价格昂贵,生产成本低,目前主要应用于航空航天工业领域。PEI泡沫塑料的发展趋势在于发展工艺的同时降低成本:原料方面,可以将PEI与其它较廉价的材料通过共聚、共混等手段复合后发泡,在保证性能要求的前提下降低成本;工艺方面,发展连续生产方法,缩短生产周期、降低消耗,降低生产成本;环境方面,选择低毒的助剂,使生产过程环境友好。成本降低后可推广用于高速列车、轮船、潜艇上。我国目前关于此方面的研究未见报道,对其开展研究具有十分重要的理论意义和应用价值。

4 结语

PEI泡沫塑料具有优异的热性能、阻燃性、无烟、无毒、介电性、良好的力学性能、低吸湿性、隔热吸声和加工性能等。这些综合性能使其具有广泛的需求和发展前景。PEI泡沫塑料的制备方法主要包括固态间歇发泡、熔融挤出发泡、反应挤出发泡、前驱体颗粒发泡等。前3种发泡方法得到硬质

PEI泡沫塑料,后一种方法得到的是软质PEI泡沫塑料。PEI泡沫塑料可用于蜂窝材料、隔热吸声材料、电介材料、雷达罩的填充材料以及光分散薄膜等高新技术领域。

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:北京科学出版社,2006.
- [2] 丁孟贤.聚酰亚胺新型材料[M].北京:北京科学出版社,1998.
- [3] 王新威,等.材料导报,2007,21(S1):408-412.
- [4] Takekoshi T. New Polymer material[M]. Berlin: Springer, 1990.
- [5] Flores-Johnson E A, et al. International Journal of Solids and Structures, 2010, 47(16): 1987-1995.
- [6] Takekoshi T. Polyimides[M]. Berlin: Springer, 1990.
- [7] Altstadt V, et al. Development of cellular films for electret applications [C] // Proceedings-International Symposium on Electrets. 2005: 55-58.
- [8] Behrendt N, et al. Applied Physics A: Materials Science and Processing, 2006, 85(1): 87-93.
- [9] Rozant O, et al. Composites (Part A): Applied Science and Manufacturing, 2001, 32(11): 1593-1601.
- [10] Smearing R W, et al. Foamable Polyetherimide Resin Formulation: US, 4543368[P]. 1985-9-24.
- [11] Arora K A, et al. Macromolecules, 1998, 31(14): 4614-4620.
- [12] Stafford C M, et al. Macromolecules, 1999, 32(22): 7610-7616.
- [13] Krause B, et al. Macromolecules, 2001, 34(4): 874-884.
- [14] Kumar V, et al. Journal of Engineering for Industry, 1994, 116(4): 413-420.
- [15] Miller D, et al. Polymer, 2009, 50(23): 5576-5584.
- [16] Krause B, et al. Macromolecules, 2001, 34(25): 8792-8801.
- [17] Krause B, et al. Desalination, 2002, 144(1-3): 5-7.
- [18] Chatchaisucha P, et al. Micro and nano scale solid-state PEI foams [C] // Society of Plastics Engineers Annual Technical Conference. 2006, 5: 2790-2794.
- [19] Vaccaro N J, et al. Nanofoamed high-performance polymer nanocomposites [C] // Transactions of the North American Manufacturing Research Institution of SME. 2009, 37: 151-158.
- [20] Lassar R D, et al. Low Density and High density polyetherimide foam materials and article including the same: WO, 2009082638A1[P]. 2009-07-02.
- [21] Vincent L L, et al. Continuous process for making polyetherimide foam material and articles made therefrom: US, 20090163610[P]. 2009-06-25.
- [22] Don K B, et al. Journal of Applied Polymer Science, 1997, 66(8): 1543-1550.
- [23] Francis U H, et al. Polyetherimide foam precursors and foams having improved physical properties and methods of making them: US, 4980389[P]. 1990-12-25.
- [24] Guzman J C, et al. Journal of Composite Materials, 2009, 43(5): 517-531.
- [25] Skawinski O, et al. Journal of Sandwich Structures and Materials, 2004, 6(9): 399-421.

[26] Imhof B. Aircraft Engineering and Aerospace Technology, 1997, 69 (4) : 332 – 333.

[27] Akermo M, et al. Composites(Part A) : Applied Science and Manufacturing, 2000, 31 (4) : 319 – 333.

[28] Breuer U, et al. Polymer Composites, 1998, 19 (3) : 275 – 279.

[29] Beukers A. New technology for sandwich plates and structures based on the use of in situ foamable thermoplastic films[C] //International SAMPE Symposium and Exhibition. 1992: 172 – 185.

[30] Offringa A. Journal of Advanced Materials, 1995, 26(2) : 12 – 18.

[31] Offringa A. Composites(Part A) : Applied Science and Manufacturing, 1996, 27 (4) : 329 – 226.

[32] Michael L A, et al. Light-weight Low-thermal-expansion polymer foam for radiofrequency filtering application: US, 20090302974 [P]. 2009-12-10.

RESEARCH PROGRESS OF POLYETHERIMIDE FOAM

He Zhen, Zhang Guangcheng, Li Songming, Liu Liangwei

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

ABSTRACT The basic performance of polyetherimide(PEI) foam is presented. The research progress of preparation methods of PEI at home and abroad is analyzed, and the merits and demerits of different methods are compared. The application foreground of PEI is forecasted.

KEYWORDS polyetherimide, foam, polyimide, preparation

上海有机所超高分子量聚乙烯项目签约

近日,中国科学院上海有机化学研究所与九江鑫星化工有限责任公司超高分子量聚乙烯项目合作签约仪式在上海有机所举行。上海有机所所长丁奎岭等所领导、财务处和科研处部门负责人及研发团队人员,鑫星化工董事长周庐、总经理周威等出席了签约仪式。丁奎岭指出,超高分子量聚乙烯项目研究取得了阶段性成果,双方的合作将进一步推动成果产业化,希望此番合作最终能成为研究所与地方合作、研究所与企业合作的一个亮点。

新型热塑性弹性体将用于汽车安全气囊

杜邦公司近期在与德国阿莎芬堡的 TakataPetri 联合开

发中,推出一个新的 HytrelRS 材料规格,成为业界第一个可以应用于安全气囊系统中的来源于可再生资源的热塑性弹性体。杜邦 HytrelRS 保留了 Hytel 标准等级的技术特性,含有质量分数 35% 以上的可再生物质,可以满足汽车制造业对可持续发展方案的需求。

吉林石化 ABS 产量创历史新高

今年以来,吉林石化公司针对 ABS 市场高性能专用料需求不断上升的状况,灵活调整生产经营策略,优化 ABS 生产装置工艺,精心组织 ABS 专用料生产。2010 年 1 ~10 月,该公司累计生产优质 ABS 专用料 1.82 万吨,同比增长 2700 吨,创历史新高。

宜兴市东山新材料有限公司

碳化硅微粉

我公司生产的碳化硅微粉采用气流粉碎,细度 <2 μm,具有纳米材料的性能,而价格只有其 1%,它具有分散性好,和塑料相容性好,耐酸、耐碱、耐磨,强度达九级,明显改善塑料的耐磨性、强度、耐候性、耐高温性。

硅微粉

本品是石英经 2800℃电熔气化冷却的硅微粉,具有不饱和硅酮,和塑料的亲性好,性能好,但价格便宜,只有 3 元/公斤。

陶瓷釉粉

各种熔点、各种细度陶瓷釉粉,由于力学性能好,耐酸、耐碱,可提高塑料的耐磨性及力学性能。

东山公司以自主创新为立厂之本,具有超强的自主开发能力,欢迎各界朋友合作,共同开发新材料、新工艺取代进口,欢迎您提出特种需求。公司可供无机材料 200 多种,可供各种规格玻璃粉末。

厂址:江苏省宜兴市大浦镇宜浦路工业园区 邮编:214226
电话:0510 – 87457988(传真) , 87457669, 13906152806 E-mail: web@ 188X. com
http: / / www. 188X. com 开户:工行东山办 账号: 1103028909000039117