硬质芳香族聚酰亚胺泡沫的研究进展

马晶晶[1]　赵一搏[1]　酒永斌[2]　王　耀[1]　王方颉[1]

（1　航天材料及工艺研究所,北京　100076）

（2　北京市射线应用研究中心,北京　100015）

文　摘　综述了硬质芳香族聚酰亚胺泡沫的最新研究进展,主要介绍了硬质芳香族聚酰亚胺泡沫的主要组分、结构与性能、制备工艺以及商品化产品的性能与应用。分析了硬质聚酰亚胺泡沫在制备与研究过程中存在的问题,展望了硬质聚酰亚胺泡沫的未来发展趋势。

关键词　聚酰亚胺,硬质泡沫,闭孔结构,压缩强度,发泡工艺

中图分类号:TQ328　　DOI:10.12044/j.issn.1007-2330.2019.02.001

Research Progress of Rigid Aromatic Polyimide Foams

MA Jingjing[1]　ZHAO Yibo[1]　JIU Yongbin[2]　WANG Yao[1]　WANG Fangjie[1]

（1　Aerospace Research Institute of Materials & Processing Technology, Beijing　100076）

（2　Beijing Research Centre for Radiation Application, Beijing　100015）

Abstract　The recent development of rigid aromatic polyimide foams is reviewed. The components, structures and properties as well as fabrication process of rigid aromatic polyimide foams are introduced. Moreover, properties and applications of rigid polyimide foams for commercialization are summarized. The problems found in the process and research of rigid polyimide foams are also analyzed. Its future research direction as well as the development trends is also pointed out.

Key words　Polyimide, Rigid foam, Closed cell, Compression strength, Foaming process

0　引言

聚酰亚胺(PI)泡沫塑料由于具有耐高低温(-250~450℃)、轻质、吸声降噪、耐辐射、难燃、低发烟及无害气体释放等优良性能[1-3],已成为航空航天、国防、建筑和微电子等先进领域隔热、夹层、隔音、防震和绝缘等关键材料[4-6]。具有开孔结构的软质聚酰亚胺泡沫如 Solimide 聚酰亚胺泡沫[7-8]等尽管满足了航空航天领域耐高温、轻质的需要,但其抗压性能不太理想,硬质高抗压聚酰亚胺泡沫引起了研究者的广泛关注。聚甲基丙烯酰亚胺泡沫(PMI)[9-10]密度低、力学性能优异(密度 110 kg/m^{3}条件下压缩强度至少为 2 MPa),然而其空间环境适应性差,热变形温度仅为 180~220℃,耐热性差,使用过程中吸湿率大,且吸湿之后材料发生变形并严重掉渣,力学性能等受到严重影响,这就限制了其作为结构支撑材料而使用。耐高温高抗压硬质芳香族聚酰亚胺泡沫[11]由于耐温等级高、力学性能好、空间环境适应性好,可以一定程度上弥补 PMI 泡沫的不足,已成为近年来的研究热点。

由于硬质芳香族聚酰亚胺塑料具有轻质、耐高低温、高强等特点,以及近十年高技术领域需求的强大牵引,研究情报不断公开。本文重点综述了硬质芳香族聚酰亚胺泡沫的主要组分、结构与性能、制备工艺及其产品,分析了其在制备与研究过程中存在的问题,展望了未来硬质芳香族聚酰亚胺泡沫的发展趋势。

1　硬质芳香族聚酰亚胺泡沫的主要组分、结构与性能、制备方法及特性、产品性能与应用

1.1　主要组分、结构与性能

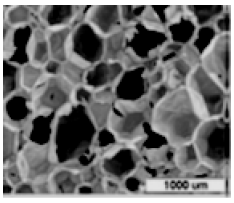
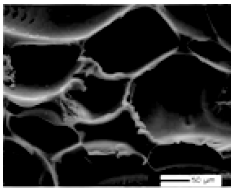
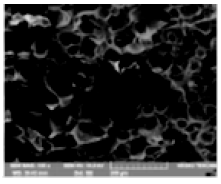
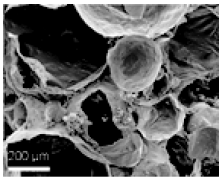
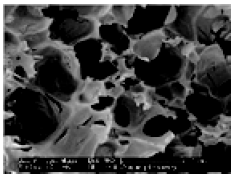
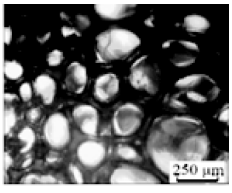
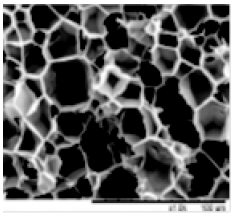
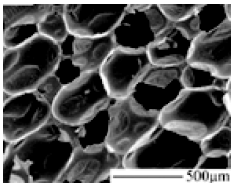
硬质芳香族聚酰亚胺泡沫的主要组分以及结构与性能见表 1。

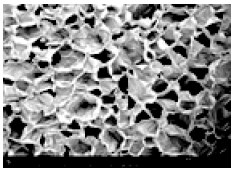
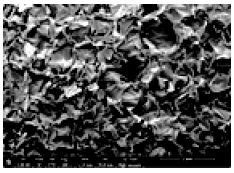
收稿日期:2018-10-08

第一作者简介:马晶晶,1988 年出生,博士,主要从事功能聚酰亚胺泡沫的研究和产业化开发工作。E-mail:majingjingbh@126.com

表 1　硬质芳香族聚酰亚胺泡沫的组分、结构与性能

Tab.1　Components, structure and properties of rigid aromatic polyimide foams

研究单位	主要组分	工艺方法	泡孔结构	典型性能
北京航空航天大学	3,3'-4,4'二苯醚二酐(ODPA)、3,4'-二氨基二苯醚(3,4'-ODA)	先将前驱体粉末发泡成前驱体微球,再将微球填入模具,经高温酰亚胺化制备而成[11-12]		密度约为 30~125kg/m^3、T_g300℃、$T_d^5$578℃、闭孔率达 87%,密度 125kg/m^3 泡沫压缩强度达 0.82MPa
	均苯四甲酸酐(PMDA)、多苯基多异氰酸酯(PAPI)	以 PMDA 和 PAPI 的预聚物为第一溶液,以去离子水和表面活性剂等为第二溶液,通过第一溶液与第二溶液反应来制备硬质闭孔 PI 泡沫[13]		密度约为 60~120kg/m^3,闭孔,T_g 316℃,密度 117kg/m^{3}泡沫压缩强度达 1.31MPa
西北工业大学	3,3'-4,4'二苯酮四酸二酐(BTDA)、3,4'-二氨基二苯醚(4,4'-ODA)、纳米 SiO_2	通过酯化法制备 PI/SiO_2 的前驱体溶液,然后通过粉末发泡法制得 PI/SiO_2 硬质闭孔泡沫[14]		T_g279℃
中科院理化所	BTDA、4,4'-ODA、氧化石墨烯	通过酯化法制备 PI/氧化石墨烯的前驱体溶液,然后通过粉末发泡法硬质闭孔泡沫[15]		密度约为 75~150kg/m^3,闭孔,密度 130kg/m^3 泡沫压缩强度达 0.016MPa
浙江大学	BTDA、4,4'-ODA、2,4,6-三氨基嘧啶	先通过酯化法合成聚酯铵盐前驱体,经干燥、粉碎,得到聚酯铵盐粉末,然后通过粉末发泡[16]		密度约 120kg/m^3,T_g达 286℃,闭孔,密度 120kg/m^3 泡沫压缩强度 1.44MPa
河北联合大学	BTDA、PAPI,聚醚多元醇	以 BTDA 和 PAPI 的预聚物为第一溶液,以水、表面活性剂、聚醚多元醇为第二溶液,两者快速混合、固化制得硬质聚酰亚胺泡沫[17-18]		密度约为 35~63kg/m^3,密度 63kg/m^{3}泡沫压缩强度达 0.32MPa
宁波材料研究所	热塑性聚酰亚胺树脂可发性珠粒	用超临界 CO_2法进行预发泡得到聚酰亚胺树脂微球,在其表面涂覆 PEI 树脂,经过高温压缩模塑得到硬质闭孔聚酰亚胺泡沫[19]		密度约为 95~137kg/m^3,密度 137.7kg/m^3 泡沫压缩强度达 1.59MPa
中科院化学所	异构联苯酐(α-BPDA)、对苯二胺(p-PDA)、5-降冰片烯-2、3-二羧酸酐(NA)	以 NA 为封端剂通过酯化法制备了驱体溶液,将前驱体溶液干燥、粉碎,得到固态前驱体粉末,再将前驱体粉末放入模具发泡,得硬质闭孔聚酰亚胺泡沫[20-21] 将二苯甲酮链段引入含不对称联苯结构的 PI 树脂主链中提高闭孔泡沫的强度和韧性[22]		闭孔率超过 80%,密度约 50~400kg/m^3,T_g达 389℃,密度 110kg/m^3 泡沫压缩强度达 1.65MPa

研究单位	主要组分	工艺方法	泡孔结构	典型性能
航天材料及工艺研究所	BTDA、4,4'-ODA	先将预聚体粉末预发泡形成微球中间体后，填入模具再次发泡并相互粘接起来		闭孔率超过 80%，密度约 30~120kg/m^3，T_g达 285℃，密度 120kg/m^{3}泡沫压缩强度达 0.45MPa
	α-BPDA、间-苯二胺(m-PDA)、4-苯炔基苯酐(4-PEPA)	先制备封端型聚酰亚胺前驱体树脂粉末，然后通过高温高压发泡制备硬质闭孔泡沫[23]		闭孔率超过 80%，密度约 40~105kg/m^3，T_g达 385℃，密度 105kg/m^{3}泡沫压缩强度 1.65MPa
日本宇部兴产公司	热塑性聚酰亚胺板材	先将热塑性聚酰亚胺加热至熔融温度挤出成片，向聚酰亚胺熔体中加压注入惰性气体，再快速卸压，加热发泡，得到聚酰亚胺泡沫片[24-26]	暂未报道	密度为 50~250kg/m^3，密度 250 kg/m^{3}泡沫压缩强度 1.86MPa

由表 1 可知，硬质芳香族聚酰亚胺泡沫通常采用二胺与二酐反应生成聚酰胺酸等前驱体，然后发泡而成；另外也可采用聚酰亚胺树脂作为前驱体，通过特定的发泡方法制成。北京航空航天大学分别采用微球法[11]和一步液相缩聚法制备不同分子结构的聚酰亚胺泡沫，泡沫的 T_g在 260℃以上，泡沫密度为 30~150 kg/m^3，闭孔率最高可达 87 %，密度为 117 kg/m^{3}的泡沫压缩强度可达 1.31 MPa。

为了提高泡沫耐温性和抗压强度，中科院化学所[20-22]对分子结构进行设计，以 α-BPDA 和 p-PDA 为二酐和二胺单体、以 NA 为封端剂通过酯化法制备了前驱体溶液，目的是将交联结构引入聚酰亚胺前驱体树脂基体中，通过调控树脂的分子量，赋予树脂适当的熔融性，实现聚酰亚胺树脂的闭孔发泡；然后将前驱体溶液干燥、粉碎，得到固态前驱体粉末，再将前驱体粉末放入模具发泡，得到硬质闭孔聚酰亚胺泡沫。结果表明，泡沫闭孔率超过 80%，平均孔径约 100~450 μm，密度 52 kg/m^{3}泡沫塑料抗压强度约为 0.84 MPa，密度 110 kg/m^{3}泡沫塑料压缩强度约为 1.65 MPa。

航天材料及工艺研究所[23]对聚酰亚胺前驱体树脂分子结构进行优化设计，采用 α-BPDA 和 m-PDA 为主要单体，以 4-苯炔基苯酐(4-PEPA)为封端剂，制备了苯炔基封端的聚酰亚胺树脂，克服了降冰片烯封端聚酰亚胺树脂加工窗口窄的不足，同时降低了聚酰亚胺树脂的熔体黏度、提高了树脂 T_g 和热稳定性，通过调控树脂的分子量，赋予树脂适当的熔融性；将上述树脂置于高压釜中，抽真空后充 CO_2 排氧，连续三次后，升温到 250℃加压至 7.5 MPa，恒温 2 h，然后继续升压到 8 MPa，升温到 280℃恒温 1 h，升温到 300℃恒温 2 h，升温到 320℃恒温 1 h 然后卸压至常压，降温至室温后取出，通过热固化交联提高树脂的模量和刚性以获得硬质的泡体，同时确保泡沫发泡过程中泡膜泡壁强度高于内部气体压力，泡膜泡壁不会被破坏成开孔结构，最终获得硬质闭孔聚酰亚胺结构泡沫，所得材料密度为 105 kg/m^{3}时闭孔率 87%、压缩强度为 1.65 MPa。

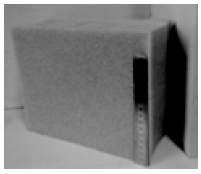
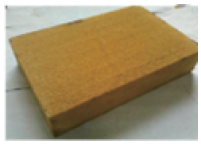
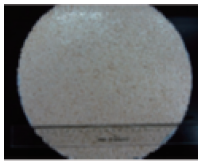
1.2 制备方法及特性

结合表 1 最新研究情况，发现目前硬质 PI 泡沫制备方法主要有：粉末法(西北工业大学、浙江大学、中科院理化所)、微球法(北京航空航天大学)、一步液相缩聚法(北京航空航天大学、航天材料及工艺研究所)、封端树脂高温发泡法(航天材料及工艺研究所、中科院化学所)、超临界发泡法(宁波材料研究所)和挤出法(日本宇部兴产公司)。表 2 总结了以上 6 种制备方法的基本原理与优缺点。

由表 2 可知，通过粉末法和微球法制备硬质聚酰亚胺泡沫操作相对简单，产品密度可控，然而其在发泡过程中常使用易燃易爆甲醇和四氢呋喃为溶剂，且产品泡孔均匀性不易控制；挤出法则对设备要求高；一步缩聚液相发泡法可室温发泡，然而其产品存在掉渣等问题；超临界发泡法环保，但是成型周期长，泡孔均匀性不易控制。相比之下，笔者认为制备硬质芳香族聚酰亚胺泡沫的理想方法是封端聚酰亚胺树脂发泡法，然而该方法仍然需要进一步优化完善，以提高材料综合性能，降低成本，改善生产效率。

表 2　几种硬质芳香族聚酰亚胺泡沫的制备方法及特性

Tab.2　Fabrication process of rigid aromatic polyimide foams and their features

方法	工艺概述	发泡原理	代表性产品	特性
微球法[27-28]	将前驱体粉末预发泡形成微球中间体，然后放入模具中再次发泡粘结	利用溶剂、反应中产生小分子为发泡剂，并且可添加化学或物理发泡剂促进发泡		闭孔率高，泡沫均匀性好；微球间的粘结性对泡沫性能影响大
粉末法[14-15,29-30]	将前驱体粉末放入模具中程序升温加热发泡			可得到中高密度泡沫；由于传热发泡，易导致最终泡沫结构不均匀
一步缩聚液相发泡法[13]	先采用二元酐和多异氰酸酯反应形成 PI 预聚体；然后将发泡剂和各种助剂混合均匀，与 PI 预聚体混合快速搅拌发泡	以水为发泡剂，利用反应中产生的 CO_2 发泡		操作简单、室温发泡固化；产品易掉渣，酰亚胺化转化率低
封端聚酰亚胺树脂高温发泡法[20-23]	先制备封端型前驱体粉末，再将前驱体粉末放入模具高温发泡，得到硬质闭孔聚酰亚胺泡沫	利用封端剂高温时的分解产物作为发泡剂		泡沫闭孔率高、强度高；发泡剂含量受分子量影响，泡沫加工窗口较窄
超临界发泡法[19]	先用超临界 CO_2 法将热塑性聚酰亚胺树脂进行预发泡得到树脂微球，然后在其表面涂覆具有粘结性能的树脂，经过高温压缩模塑得到硬质闭孔聚酰亚胺泡沫	以超临界 CO_2 作为发泡剂		操作简单、环保，闭孔率高；成型周期长，泡孔均匀性不易控制
挤出法[15-16]	首先在聚酰亚胺熔体中加压注入惰性气体，并挤出成型聚酰亚胺板，再快速卸压，加热发泡	外加惰性气体为发泡剂		工艺简单，但需热塑性聚酰亚胺为原料，以及高温挤出机（高于 400℃）

1.3　商业化产品性能与应用

目前商品化的硬质聚酰亚胺泡沫产品很少，只有少数几个国家具备生产高性能硬质聚酰亚胺泡沫的能力，主要集中在美国、德国和日本。表 3 列出了几种商品化硬质聚酰亚胺泡沫的性能与应用。

表 3　几种商品化硬质芳香族聚酰亚胺泡沫的性能与应用

Tab.3　Properties and applications of rigid aromatic polyimide foams for commercialization

厂商	牌号	密度/kg·m^{-3}	最高使用温度/℃	泡孔结构	压缩强度/MPa	应用
NASA[31-32]	TEEK-HH（图 1）	82	310	中空微球法制备，闭孔率接近 100%	0.84	航空航天、舰船等隔热降噪；雷达罩吸声、低温燃料储罐（图 2）
	TEEK-HL	32	310		0.19	
	TEEK-LL	32	310		0.30	
	TEEK-CL	32	320		0.098	
Sordal[1]	Rexfoam	0.128	315	微球法制备，闭孔率 5%~90%	0.65	航空航天舰船上隔热层（图 3）
		0.096	315		0.45	
		0.048	315		0.19	

目前国内关于硬质聚酰亚胺泡沫的研究仍然处于实验室研究阶段,还未出现商品化硬质闭孔聚酰亚胺泡沫的报道,这就迫切要求进一步提高我国硬质聚酰亚胺泡沫的研制水平,降低成本,推进工业化生产。

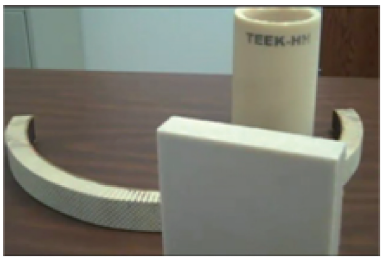


图 1　TEEK-HH 聚酰亚胺泡沫[31]

Fig.1　TEEK-HH polyimide foam[31]

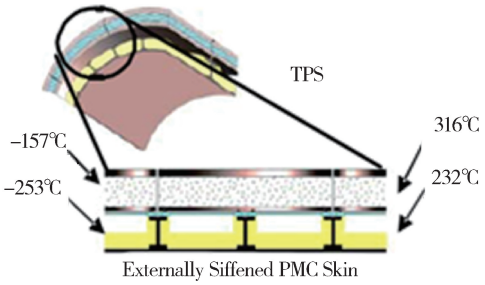


图 2　低温燃料储罐剖面图[32]

Fig.2　Section picture of low temperature fuel tank[32]



图 3　Rexfoam™聚酰亚胺泡沫应用于船舶[1]

Fig.3　Rexfoam™ polyimide foam for ship application[1]

2　拟解决的关键问题

目前硬质芳香族聚酰亚胺泡沫在实际应用中仍存在一些问题有待解决:(1)提高硬质聚酰亚胺泡沫的耐热性,目前硬质聚酰亚胺泡沫 T_g 已经达到385℃,但已经产业化的产品远低于该值,T_g 均小于320℃,无法满足某航天技术型号用蒸汽管路表面对隔热材料对热变形温度的要求;(2)提高硬质聚酰亚胺的抗压强度,现有硬质 PMI 泡沫在密度 100 kg/m^3 时压缩强度至少达到 2 MPa,而芳香族聚酰亚胺泡沫的压缩强度相对较低;(3)我国对硬质聚酰亚胺泡沫的需求基本依赖进口,生产成本高,工艺流程复杂,如何提高其国产化水平也是面临的重要问题。

3　展望

芳香族硬质聚酰亚胺泡沫由于耐温等级高、力学性能好、空间环境适应性好,在航空航天、航海等领域有着广阔的应用前景和发展空间。综合考虑硬质芳香族聚酰亚胺泡沫主要组分、结构与性能、制备工艺、产品性能及应用 4 个方面的研究现状,针对本领域所需解决的关键问题,笔者认为需从优化分子结构设计和制备工艺角度出发制备轻质高抗压的硬质聚酰亚胺泡沫塑料。

今后研究的重点将放在:

(1)开展分子结构优化设计,制备高强度聚酰亚胺前驱体树脂;

(2)开展发泡工艺优化,重点发展封端树脂高温发泡法,制备高抗压、结构均匀的硬质聚酰亚胺泡沫;

(3)在保证结构性能的基础上,降低原材料成本;

(4)以我国航空航天等领域的实际应用为背景,开展硬质高抗压聚酰亚胺泡沫的应用研究。

本文对硬质聚酰亚胺泡沫的研究现状做简要介绍,旨在引起从事该项目专业人士的关注,以进一步提高我国硬质聚酰亚胺泡沫研制的技术水平。希望今后能尽快开发出使用性能好的硬质聚酰亚胺泡沫材料,使更多品种的聚酰亚胺泡沫材料早日实现国产化。

参考文献

[1] 詹茂盛,王凯. 聚酰亚胺泡沫[M]. 北京:国防工业出版社,2010.

[2] WEISER E S, VAZQUEZ J M, CANO R J, et al. Polyimide foams[P]. US Patent: US75413881, 2009-06-02.

[3] WILLIAMS M K, WEISER E S, JAMES E, et al. Foam/aerogel composite materials for thermal and acoustic insulation and cryogen storage[P]. US Patent: US7977411, 2011-07-12.

[4] SUMITAKA T, YUKI M, RYUICHI T, et al. Performance evaluation of new thermal insulation system with polyimide foams [C]// 41st International Conference on Environmental Systems, Portland, Oregon: 2011.

[5] SUMITAKA T, YUKI M, RYUICHI T, et al. Study on combined conductive and radiative heat transfer in polyimide foam for space use [C]// Proceedings of the 9th Asian Thermophysical Properties Conference, Beijing, China, 2010.

[6] SILCOX R. Development of polyimide foam for aircraft sidewall applications[C]// 51st AIAA aerospace sciences meeting including the new horizons forum and aerospace exposition, Texas, Grapevine, 2013.

[7] CHOI K Y, LEE J H, LEE S G, et al. Method of preparing polyimide foam with excellent flexibility properties[P]. US Patent: US6057379, 2000-05-02.

[8] Solimide polyimide foam[EB/OL]. http://www.professionalplastics.com/POLYIMIDEFOAM.

[9] SEIBERT H. Application for PMI foams in aerospace sandwich structures[J]. Reinforced Plastics,2006(1):44-48.

[10] 赵飞明, 安思彤, 穆晗. 聚甲基丙烯酰亚胺(PMI)泡沫研究现状[J].宇航材料工艺, 2008, 38(1):1-9.

[11] 沈燕侠. 高抗压聚酰亚胺泡沫塑料的制备与性能研究[D]. 北京:北京航空航天大学, 2010.

[12] WEISER E S, GRIMSLEY B W. Polyimide foams from friable balloons[C]. Sampe, NASA-2002-47.

[13] YU F, WANG K, LIU X Y, et al. Preparation and properties of rigid polyimide foams derived from dianhydride and isocyanate[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2013, 127(6):5075-5081.

[14] QI K, ZHANG G. Investigation on polyimide/silica hybrid foams and their erosion resistance to atomic oxygen[J]. Polymer Composites, 2014, 36(4):713-721.

[15] XU L, JIANG S, LI B, et al. Graphene oxide: a versatile agent for polyimide foams with improved foaming capability and enhanced flexibility[J]. Chemistry of Materials, 2015, 27(12):4358-4367.

[16] 楚晖娟, 朱宝库, 徐又一.聚酰亚胺泡沫的制备与性能[J]. 塑料科技, 2008, 36(3):56-60.

[17] 张琪, 刘娟, 孙立婧,等. APP 对硬质聚氨酯-酰亚胺泡沫泡孔结构及力学性能的影响[J]. 塑料, 2015, 5(44):7-10.

[18] 安曼, 陈兴刚, 侯桂香,等. 水对硬质聚氨酯-酰亚胺泡沫泡孔结构与性能的影响[J]. 材料工程, 2013(4): 39-44.

[19] ZHAI W, FENG W, LING J, et al. Fabrication of lightweight microcellular polyimide foams with three-dimensional shape by CO_2 foaming and compression molding[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2012, 51(39):12827-12834.

[20] WANG L, HU A, LIN F, et al. Structures and properties of closed-cell polyimide rigid foams[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2013, 130(5):3282 - 3291.

[21] 许云汉,王磊磊,胡爱军,等. 耐高温聚酰亚胺泡沫[J]. 化学进展, 2018, 30(5): 684-691.

[22] 李姝姝, 胡爱军, 杨士勇. 硬质闭孔聚酰亚胺结构泡沫的结构调控与性能[J]. 高分子通报, 2014(12):124-129.

[23] 马晶晶, 酒永斌,赵一搏,等. 一种硬质闭孔聚酰亚胺泡沫的制备方法[P]. CN201710660725.7, 2017-08-04.

[24] http://www.istcorp.jp/en/div_cp_pi_foam.htm.

[25] YUKIO K, HIROAKI Y, MASAFUMI K. Polyimide foam and method for producing same [P]. US Patent: 20110218265A1, 2011-09-08.

[26] TAKASHI N, TAKASHI G. Thermoplastic polyimide-based resin foam and method for producing the same[P]. Japanese Patent: JP2007291202, 2007-11-08.

[27] KUWABARA A, OZASA M, SHIMOKAWA T, et al. Basic mechanical properties of balloon-type TEEK-L polyimide foam andTEEK-L filled aramide-honeycomb core materials for sandwichstructures[J]. Advanced Composite Materials, 2005,14(4):343-363.

[28] WEISER E S, NEWS N, CLAIR T S, et al. Hollow polyimide microspheres[P]. US Patent: US6235803, 2001-05-22.

[29] WILLIAMS M K, WEISER E S, BRENNER J R, et al. Aromatic polyimide foams: factors that lead to high fire performance[J]. Polymer Degradation and Stability, 2005, 88: 20-27.

[30] SHEN Y X, ZHAN M S, WANG K. The pyrolysis behaviors of polyimide foam derived from 3,3',4,4'-benzophenone tetracarboxylicdianhydride/4,4'-oxydianiline[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2010, 115(3):1680-1687.

[31] WILLIAMS M K, WEISER E S, et al. Effects of cell structure and density on the properties of high performance polyimide foams [J]. Polymers for advanced technologies, 2005(16): 167-174.

[32] WEISER E S. Synthesis and characterization of polyimide residuum, friable balloons, microspheres and foams[D]. The College of Willian and Mary: Virginia, 2004: 35-46.