

高回弹有机硅改性聚酰亚胺泡沫材料的设计及性能

徐 阳 王延东 徐昊成 袁 锴

(南京大学高性能高分子材料与技术教育部重点实验室, 南京 210023)

摘 要 设计合成了一系列新型高回弹有机硅改性聚酰亚胺泡沫材料(IBPIF-Si), 对其泡孔结构、力学性能进行了测试, 分析了其发泡原理, 探究了材料的最高适用温度。结果表明, 相比于纯 IBPIF 泡沫材料, IBPIF-Si 泡沫材料具有低密度 $[(22.0 \pm 6.7) \text{mg/cm}^3]$ 、高孔隙率(97.93%)、优异的疏水性[水接触角为 $(128 \pm 2.72)^\circ$]、柔韧性(线性弹性区为0~14.77%)。这一独特的改性方法拓宽了聚酰亚胺泡沫材料在航天领域中隔热、降噪、绝缘等方面的进一步应用。

关键词 有机硅, 聚酰亚胺, 泡沫, 高回弹, 疏水性

图书分类号: TQ323.7

DOI: 10.12044/j.issn.1007-2330.2024.06.008

Design and Properties of High Resilience Silicone Modified Polyimide Foam Materials

XU Yang WANG Yandong XU Haocheng XI Kai

(Nanjing university MOE Key Laboratory of High-Performance Polymer Materials and Technology, Nanjing 210023)

Abstract In this paper, a series of high resilience silicone-modified polyimide foams (IBPIF-Si) were prepared. The pore structure, mechanical properties, foaming principles and the highest operating temperature of IBPIF-Si were investigated. Compared to pure IBPIF, IBPIF-Si showed the low density $[(22.0 \pm 6.7) \text{mg/cm}^3]$, high porosity (97.93%), excellent hydrophobic [the water contact angle was $(128 \pm 2.72)^\circ$] and outstanding flexibility (with a linear elastic region was 0~14.77%). This unique modification method broadened the potential application of polyimide foam in the aerospace sector, including heat insulation, noise reduction, insulation and other aspects.

Key words Organic silicon, Polyimide, Foam, High resilience, Hydrophobic

0 引言

随着航天航空的不断发展, 聚酰亚胺泡沫材料因其低密度、低导热率、耐高温性受到了研究者的广泛关注^[1-4]。如今, 制备聚酰亚胺泡沫材料的方法主要有粉末发泡法和液相发泡法^[5-7]。粉末发泡法虽然能得到高密度泡沫材料, 但由于粉末间传热的不均匀常会使泡沫制品的孔道结构无序^[8]。而液相发泡法工艺简单、能制备大型样板、成本低且泡孔结构较均匀, 但由于发泡过程中会产生较多副产物, 使材料的耐温性较差、玻璃化转变温度较低^[9-11]。

针对于此, A. M. XIANG^[12]、H. T. LIU^[4]、G. H. SUN 等人^[13]分别在 IBPIF 泡沫材料中引入氧化石墨烯、玻璃纤维、硅气凝胶等来改善其热稳定性、机械强度及阻燃性, 但一定程度丧失了 IBPIF 泡沫材料的柔韧性。同时由于 IBPIF 泡沫材料中的酰亚胺环极

易和空气中的水分子形成氢键, 在长期使用过程中会导致材料主链水解破坏, 从而显著降低 IBPIF 泡沫材料的机械性能。针对于此本文对 IBPIF 前驱体主链结构进行设计, 在保持 IBPIF 泡沫材料热稳定性的同时以期解决上述问题。

有机硅聚合物具有独特的半有机半无机高分子骨架、结构中 Si—O 键能高(460 kJ/mol), 因此表现出优异的耐温性^[14]。且有机硅聚合物中侧链上的非极性基团会定向朝外排列, 阻止水分子进入链段内部, 使其具有优异的耐湿性^[15]。因此本文创新性地将有有机硅链段引入到 IBPIF 泡沫材料主链中制备了一系列新型高回弹有机硅改性聚酰亚胺泡沫材料 (IBPIF-Si), 在保持 IBPIF 泡沫材料耐热性的同时具有优异的耐水性及柔韧性。

1 实验

收稿日期: 2022-06-14

基金项目: 中央高校基础研究经费 (020514380274)

第一作者简介: 徐阳, 1995 年出生, 博士, 主要从事聚酰亚胺多孔材料的研究。E-mail: dg21240129@smail.nju.edu.cn

通信作者: 袁锴, 1978 年出生, 教授, E-mail: xikai@nju.edu.cn

1.1 原料

3,3',4,4'-二苯甲酮四羧酸二酐(BTDA)、4,4'-二氨基二苯醚(ODA):AR,上海麦克林生化科技有限公司(120 °C真空干燥8 h后使用);氨基封端聚二甲基硅氧烷(HTPS): $M_n=850$ g/mol,美国Gelest公司;多苯基多亚甲基多异氰酸酯(PAPI):工业级,常州亮宇聚氨酯科技有限公司;聚四氢呋喃醚二醇(PTMG-2000):工业级,济宁宏明化学试剂有限公司;泡沫稳定剂(DC-193):工业级,江苏美思德化学股份有限公司;匀泡剂(DX-9313):工业级,深圳杜道联合化工有限公司;N,N-二甲基甲酰胺(DMF)、甲醇(CH_3OH)、三乙胺(TA)、二月桂酸二丁基锡(DBGD L):AR,国药集团有限公司;去离子水:实验室自制。

1.2 IBPIF-Si的制备

称一定量 ODA、HTPS、DMF 于 250 mL 三口瓶

中,搅拌至完全溶解。然后称取计量比的 BTDA(二酐酐与二胺的摩尔比为 1:0.75),分批加入三口烧瓶中,充分搅拌 5 h 后,缓慢升温至 60 °C,待温度稳定后加入 3.2 g(0.1 mol)的 CH_3OH 反应 1 h,得到一系列 PIA 均相溶液。

称取上述均相溶液 10 g,依次加入 0.5 g(5wt%) 的 PTMG-2000、0.75 g(7.5wt%) 的 DX-9313、1 g(10wt%) 的 DC-193、0.5 g(5wt%) 的 H_2O 、0.15 g(1.5wt%) 的 TA 及 0.05 g(0.5wt%) 的 DBTDL,搅拌均匀。然后加入 3.16 g 的 PAPI 快速搅拌,待溶液发白后,将溶液倒入模具中进行发泡。当泡沫表面不发黏后,放入鼓风烘箱中熟化,190 °C 保持 4 h 后得到一系列 IBPIF 泡沫材料,分别命名为 IBPIF、IBPIF-Si-12.5%、IBPIF-Si-25%、IBPIF-Si-37.5% 及 IBPIF-Si-50%,具体物料配比见表 1,反应路线见图 1。

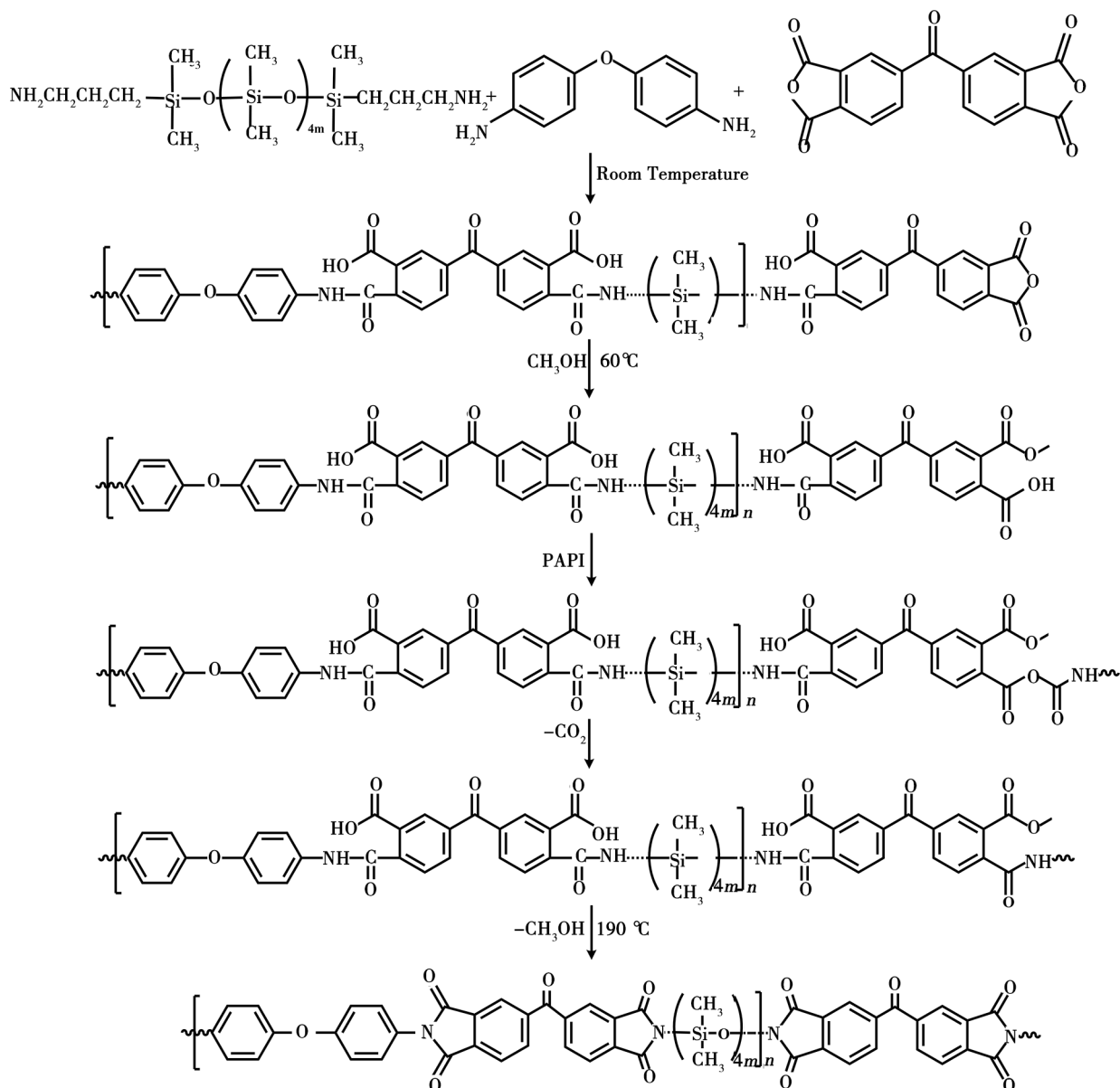


图1 IBPIF泡沫材料的合成路线图

Fig. 1 Synthetic routes of IBPIF foams

表1 不同PIA的物料配比
Tab. 1 Material ratios of different PIA

名称	BTDA /mmol	ODA /mmol	HTPS /mmol	DMF /g	CH ₃ OH /mmol
PIA	90	67.5	-	182	60
PIA-Si-12.5%	90	59	8	182	60
PIA-Si-25%	90	51	17	182	60
PIA-Si-37.5%	90	42	25	182	60
PIA-Si-50%	90	34	34	182	60

1.3 分析测试

用傅里叶衰减全反射红外光谱仪(Nicolet670)对IBPIF泡沫材料进行红外测试,图谱扫描范围为4000~400 cm⁻¹,扫描次数为64次,图谱分辨率为4 cm⁻¹。按照国标GB/T 6343—2009对IBPIF泡沫材料的表观密度进行测试。用水接触角测量仪(SDC-200S)对IBPIF泡沫材料的水接触角进行测试,每个样品测试3次后取平均值。用导热系数测试仪(TC2000)对IBPIF泡沫材料的热导率进行测试,热面温度为50 °C,每个样品测试5次后取平均值。用扫描电镜(S4800 Hitachi)对IBPIF泡沫材料的脆断面形

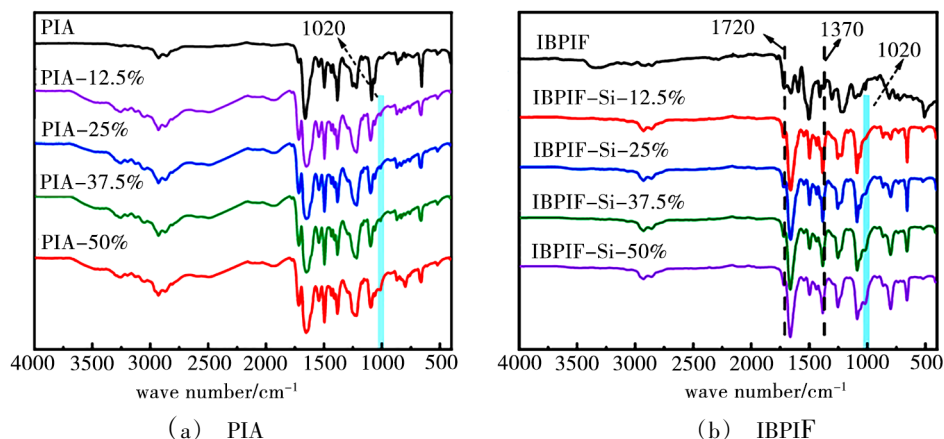


图2 红外光谱图

Fig. 2 Infrared spectrogram of samples

2.2 IBPIF泡沫材料的表观性能分析

IBPIF-Si泡沫材料的密度(表2)相比于纯IBPIF泡沫材料的小,而且IBPIF-Si泡沫材料的热导率呈现出先下降后上升的趋势,这主要是因为前驱体中的Si—O—Si链段使前驱体溶液的表面张力降低,故与异氰酸酯反应过程中产生的气泡更易稳定、气泡总量更多,而当Si—O—Si链段含量太高时,泡孔机械强度变低容易发生并泡现象,使其热导率下降。同时发现随着硅氧链段含量的增多,IBPIF-Si材料的水接触角逐渐从(116.8±1.5)°提升至(128.0±2.7)°,均比纯IBPIF泡沫材料高,表现出优异的疏水性。

貌进行分析。用高性能全自动压汞仪(AutoPore 9500)对IBPIF泡沫材料的比表面积、孔径进行测试。用热失重分析仪(TG)对IBPIF泡沫材料的热稳定性进行分析,升温速率为10 °C/min,温度范围为100~800 °C。用拉伸试验机(Instron 5967)按照国标GB/T 8813—2008对IBPIF泡沫材料的压缩性能进行测试,测试温度为25 °C,压缩速率为2 mm/min。

2 结果与讨论

2.1 不同PIA、IBPIF泡沫材料的红外光谱分析

图2为高回弹有机硅改性聚酰亚胺泡沫材料的红外光谱图。从图2(a)不同PIA泡沫材料的红外光谱看出,在1761 cm⁻¹处酸酐C=O伸缩振动峰及3430 cm⁻¹处氨基伸缩峰的消失,说明酸酐和氨基开环反应的发生;同时所有的泡沫材料均在1020 cm⁻¹出现了Si—O—Si的弯曲振动峰,意味着二氨基硅油成功引入到聚酰亚胺前驱体中。从图2(b)不同IBPIF泡沫材料的红外光谱可以看出,IBPIF泡沫材料在2270 cm⁻¹处NCO伸缩振动峰的消失,同时在1720 cm⁻¹处亚胺环中C=O反对称伸缩振动峰及1370 cm⁻¹处亚胺环中C—N伸缩振动峰的出现,说明了热退火后聚酰亚胺泡沫材料的成功合成^[16]。

表2 不同IBPIF泡沫材料的表观性能

Tab. 2 Apparent properties of different IBPIF foams

IBPIF泡沫材料	密度 /mg·cm ⁻³	水接触角 /(^o)	热导率 /mW·(m·K) ⁻¹
IBPIF	32.1±2.8	102.0±2.1	10.8
IBPIF-Si-12.5%	23.8±4.4	116.8±1.5	90.2
IBPIF-Si-25%	23.0±5.3	123.4±2.3	76.1
IBPIF-Si-37.5%	22.0±6.7	125.1±1.5	70.9
IBPIF-Si-50%	24.0±5.9	128.0±2.7	75.4

2.3 IBPIF-Si泡沫材料微观形貌分析

图3为不同IBPIF-Si泡沫材料的SEM图(IBPIF

泡沫材料孔径分布不均匀,故未测试),可见IBPIF-Si泡沫材料孔径均一,且泡孔均由泡孔壁和泡膜组成,为蜂窝结构的规则六边形,呈开孔结构。同时随着HTPS加入量的增多,IBPIF-Si泡沫材料的孔径先减小后增大,当HTPS为37.5wt%时,该泡沫材料的孔

径最小,约为450 μm。这主要是因为当在PIA中接枝少量的硅氧烷链段后,能够显著降低前驱体溶液的表面张力,有利于稳定发泡过程中产生的气泡;但当硅氧烷链段接枝过多时,导致泡沫的泡孔膜机械强度变低不能支撑泡孔壁,容易发生并泡^[17]。

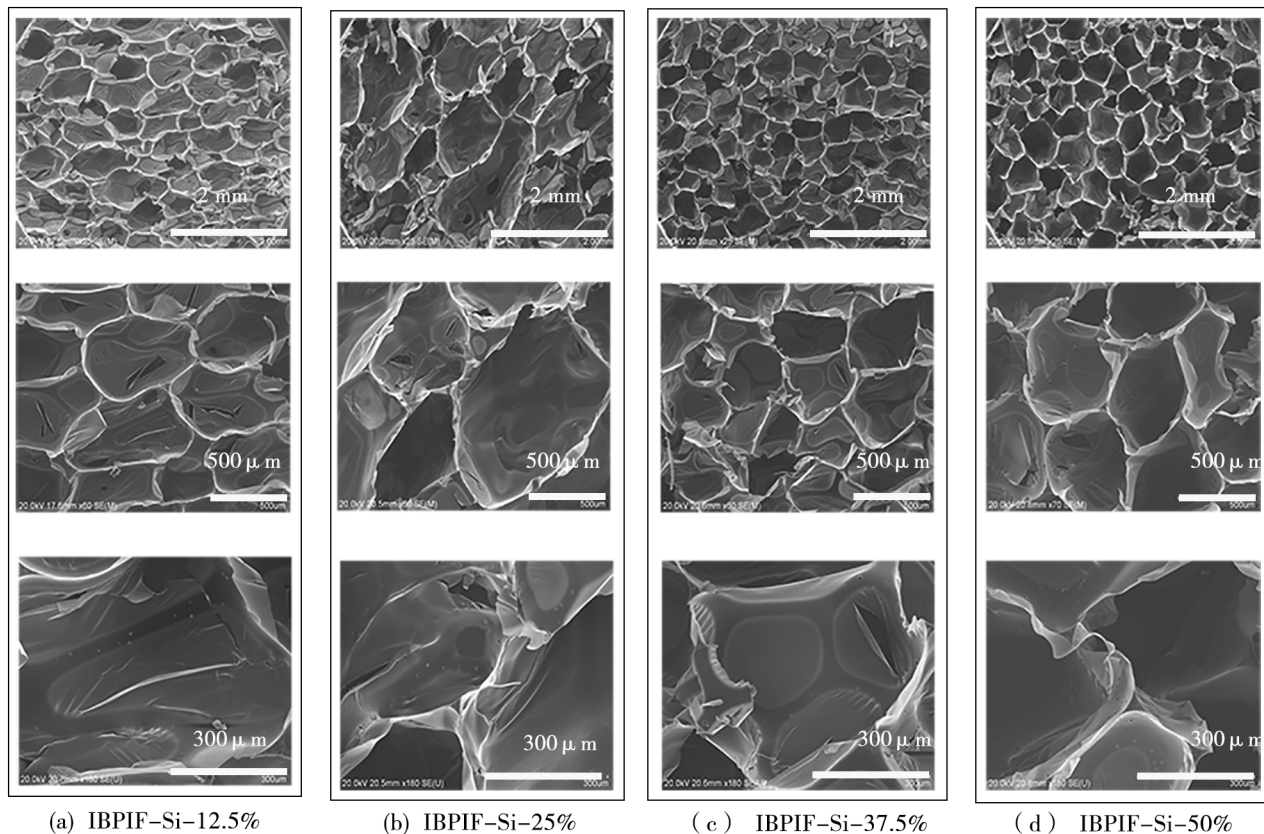


图3 不同IBPIF-Si泡沫材料的SEM图
Fig. 3 SEM of different IBPIF-Si foams

2.4 不同IBPIF-Si泡沫材料的孔径分析

表3为不同IBPIF-Si泡沫材料的微孔参数表(由于IBPIF泡沫材料孔径分布不均匀,故未测试),可以看出IBPIF-Si泡沫材料随着硅氧烷链段的增加,泡沫材料的中间孔径呈现出先下降后上升的趋势,这与IBPIF-Si泡沫材料的密度趋势一致;且发现IBPIF-Si-37.5%的孔隙率最高为97.93%,中间孔径最小为43.19 μm,这两者导致其热导率最小仅为70.9 mW/(m·K)。

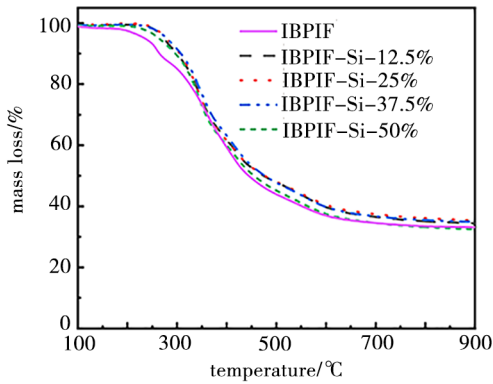
表3 不同IBPIF-Si泡沫材料的微孔参数

Tab. 3 Microporous parameter of different IBPIF-Si foams

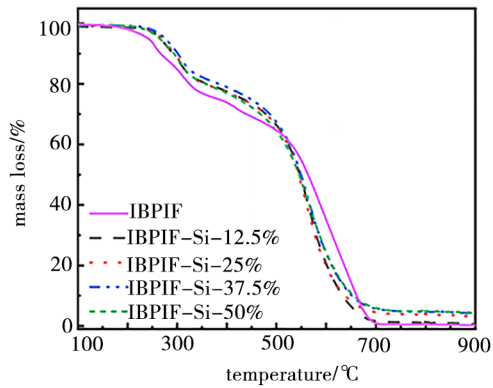
IBPIF-Si 泡沫材料	孔隙率 /%	比表面积 /m ² ·g ⁻¹	平均孔径(4V/A) /μm	中间孔径 /μm
IBPIF-Si-12.5%	94.72	1.177	52.53	133.74
IBPIF-Si-25%	90.80	2.486	39.22	67.15
IBPIF-Si-37.5%	97.93	2.337	42.01	43.19
IBPIF-Si-50%	94.31	1.541	48.79	73.95

2.5 不同IBPIF泡沫材料的热稳定性分析

图4为不同IBPIF泡沫材料的TG图,从图4(a)中可以看出IBPIF泡沫材料在氮气中的分解5%时的温度(T_d^5)均大于250 °C,表现出优异的耐高温性能,高于IBPIF泡沫材料,且不同IBPIF-Si泡沫材料在空气中的 T_{max} 约为340 °C,显著高于其他泡沫材料(聚氨酯泡沫材料、聚苯乙烯泡沫材料、聚乙烯泡沫)。从图5(b)可以看出,随着硅氧烷链段含量的增加,IBPIF-Si泡沫材料的 T_d^5 、 T_d^{10} 呈现出先上升后下降的趋势(但都优于IBPIF泡沫材料),这主要是因为Si—O—Si键能(460 kJ/mol)高于C—C的键能(154 kJ/mol),故其热稳定性上升;而当硅氧烷链段过多时Si—CH₃含量变高导致泡沫材料的热稳定性下降。同时IBPIF泡沫材料在空气氛围中热分解曲线出现两个失重台阶,其中第一个失重台阶是在合成过程中因PAPI和H₂O、PTMG-2000生成的脲键分解,而第二个失重台阶则是聚酰亚胺泡沫材料主链发生分解。



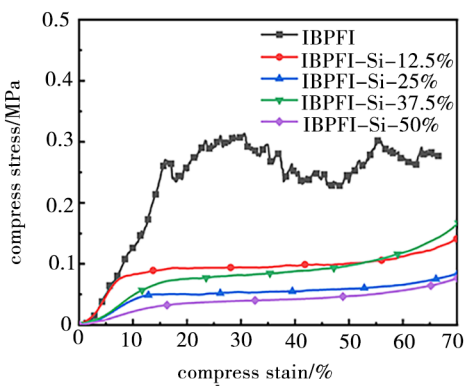
(a) 氮气



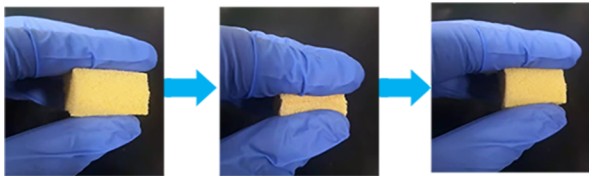
(b) 空气

图4 不同IBPIF泡沫材料的TG图

Fig. 4 TG of different IBPIF foams



(a) 不同IBPIF的压缩图



(b) 压缩实物图

图5 不同IBPIF泡沫材料的压缩图

Fig. 5 The compression of different IBPIF-Si foams

2.6 不同IBPIF泡沫材料压缩性能

图5(a)为不同IBPIF泡沫材料的压缩应力-应变曲线,可以看到随着压缩应力的增强,IBPIF泡沫材料分别出现了线性弹性区、塑性平台区及应变强化区;且发现随着硅氧烷链段含量的增加,其在塑性平台区的压缩强度逐渐减小,同时线性弹性区分别为0~8.38%、0~13.88%、0~11.27%及0~14.77%略微提升。这主要是因为引入有机硅链段后,链段柔性增加,故使得IBPIF-Si泡沫材料的压缩强度减小,柔韧性提高。同时从图5(b)中可以看出当IBPIF-Si-37.5%泡沫材料在经外力压缩,释放外力后它能够恢复到原来的状态,表现出优异的回弹性能。

3 结论

(1)在聚酰亚胺前驱体结构中引入硅氧烷链段,

后采用液相发泡工艺制备了一系列高回弹有机硅改性聚酰亚胺(IBPIF-Si)泡沫材料。相比于纯IBPIF泡沫材料,由于硅氧烷链段的引入,使得制备的IBPIF-Si泡沫材料具有优异的耐高温性(氮气中 $T_d^{5\%}$ 最高达278.3℃)、疏水性[水接触角最高为(128.0±2.7)°]及回弹性能。

(2)随着硅氧烷链段含量的增加,前驱体溶液的表面张力逐渐变小,因交联产生的CO₂气体更易稳定,使得IBPIF-Si泡沫材料的孔径逐渐变小、分布更加均匀。这一独特的改性方法提高了聚酰亚胺泡沫材料的柔韧性及疏水性,拓宽了其在航天领域的发展,有望在隔热、降噪、绝缘等方面进一步应用。

参考文献

- [1] 邓贤辉,夏浩,陈云传,等. 聚酰亚胺泡沫的研究及应用进展[J]. 中国黏合剂, 2016, 25(1):56-60.
- ZHENG X H, XIA H, CHEN Y C, et al. Research and application progress of polyimide foam [J]. China Adhesives, 2016, 25(1):56-60.
- [2] SUGEILY F B, JUAN V M, OSCAR M S, et al. Tortuosity index based on dynamic mechanical properties of polyimide foam for aerospace applications [J]. Materials, 2019, 12(11):1851.
- [3] GU W H, WANG G H, ZHOU M, et al. Polyimide-based foams: fabrication and multifunctional applications [J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2020, 12(43):48246-48258.
- [4] LIU H T, TIAN H F, YAO Y Y, et al. Polyimide foams with outstanding flame resistance and mechanical properties by the incorporation of noncovalent bond modified graphene oxide [J]. New Journal of Chemistry, 2020, 44(28):12068-12078.
- [5] 付攀,庄洪伟,李国英,等. 聚酰亚胺泡沫制备工艺研究[J]. 山东化工, 2017, 46(24):3.
- FU P, ZHUANG H W, LI G Y, et al. The production process and preparation of polyimide foam [J]. Shandong Chemical Industry, 2017, 46(24):3.
- [6] LI J W, DING Y Q, YU N, et al. Lightweight and stiff

carbon foams derived from rigid thermosetting polyimide foam with superior electromagnetic interference shielding performance [J]. *Carbon*, 2020, 158:45–54.

[7] NI L, LUO Y F, PENG X H, et al. Investigation of the properties and structure of semi-rigid closed-cellular polyimide foams with different diamine structures[J]. *Polymer*, 2021, 229: 123957.

[8] Liu X Y, ZHAN M S, WANG K. Thermal properties of the polyimide foam prepared from aromatic dianhydride and isocyanate [J]. *High Performance Polymers*, 2012, 24 (5) : 373–378.

[9] PAN L Y, ZHAN M S, WANG K. Preparation and characterization of high-temperature resistance polyimide foams [J]. *Polymer Engineering & Science*, 2010, 50(6) :1261–1267.

[10] SUN G H, WANG W P, ZHANG C, et al. Fabrication of isocyanate-based polyimide foam by a postgrafting method[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2017, 134(14), 44240.

[11] TIAN H F, YAO Y Y, LIU W L, et al. Polyethylene glycol: an effective agent for isocyanate-based polyimide foams with enhanced foaming behavior and flexibility [J]. *High Performance Polymers*, 2018, 31(7) :810–819.

[12] XIANG A, LI Y, FU L W, et al. Thermal degradation and flame retardant properties of isocyanate-based flexible polyimide foams with different isocyanate indices [J].

Thermochimica Acta, 2017, 652:160–165.

[13] SUN G, DUAN T, LIU C, et al. Fabrication of flame-retardant and smoke-suppressant isocyanate-based polyimide foam modified by silica aerogel thermal insulation and flame protection layers[J]. *Polymer Testing*, 2020, 91:106738.

[14] 董航, 韩苇召, 潘云星, 等. 含碳硼烷耐高温有机硅树脂的合成与表征[J]. *高分子材料科学与工程*, 2021, 37(4):6.

DONG H, HAN W Z, FAN Y X, et al. Synthesis and characterization of high-temperature-resistant silicone resin containing carborane [J]. *Polymer materials science & engineering*, 2021, 37(4):6.

[15] CHEN Z F, ZHAO W J, XU J H, et al. Designing environmentally benign modified silica resin coatings with biomimetic textures for antibiofouling[J]. *RSC Advances*, 2015, 5:36874–36881.

[16] LI Y, LIU X Y, ZHAN M S, et al. Effects of 3, 4'-oxydianiline on the structures and properties of a novel aromatic polyimide foam[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2012, 125(5): 4128–4134.

[17] 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): 4358–436.