

聚酰亚胺泡沫材料研究进展

赵飞明 徐永祥

(航天材料及工艺研究所 北京 100076)

文 摘 对聚酰亚胺泡沫材料的性能、合成方法、生产工艺、用途等进行了综述,并对今后的研究方向进行了展望。

关键词 聚酰亚胺泡沫,性能,合成,工艺

Research of Polyimide Foam

Zhao Feiming Xu Yongxiang

(Aerospace Research Institute of Material and Processing Technology Beijing 100076)

Abstract This paper summarizes the properties, synthesis methods, manufacture processes and applications of polyimide foam, and some directions in further researches are presented.

Key words Polyimide foam, Property, Synthesis, Process

1 引言

聚酰亚胺泡沫材料长期可耐 250 ~ 300 的温度,短时能耐 400 ~ 500 高温,是聚合物中热稳定性最好的材料之一^[1]。弹性聚酰亚胺泡沫材料可耐极低温,在 - 269 的液态氮中仍不会脆裂,且具有很好的机械性能(抗拉强度在 100 MPa 以上),聚酰亚胺泡沫材料作为工程材料,弹性模量通常为 3 GPa ~ 4 GPa,可在高温环境中作为承力构件使用,满足航空、航天以及电子等工业的需求。而酚醛泡沫、聚氨酯泡沫在高温环境中已经分解,无法使用。聚酰亚胺泡沫材料具有很高的耐辐照性能,在 5×10^9 rad 剂量辐照后,强度仍保持 80 % 左右,且具有很好的介电性能^[2~9],介电常数为 3.4 左右,引入氟或将空气以纳米尺寸分散在聚酰亚胺泡沫材料中,介电常数可降到 2.5 左右。聚酰亚胺泡沫材料介电损耗为 10^{-3} ,介电强度为 100 kV/mm ~ 300 kV/mm,体积电阻率为 10^{17} cm 数量级,这些性能在宽广的温度范围和频率范围内仍能保持较高的水平,在极高的真

空下放气量很少,一般的合成过程都不产生无机盐,这对于绝缘材料的制备特别有利。聚酰亚胺泡沫材料的性能决定其具有多种用途,是一类重要的既耐高温又耐低温材料。美国、英国、法国、日本等国已对聚酰亚胺泡沫材料进行了大量的研究。

2 聚酰亚胺泡沫材料的合成方法

聚酰亚胺泡沫材料品种繁多、形式多样,在合成上具有多条途径。

2.1 二元酐和二元胺反应合成

聚酰亚胺泡沫材料主要由二元酐和二元胺合成。二酐、二胺品种繁多,不同的组合就可以获得不同性能的聚酰亚胺泡沫材料^[10]。

2.1.1 原材料

(1) 二元酐:二元酐有均苯四酸二酐(PMDA)、3,3',4,4'-二苯甲酮四酸二酐(BTDA)、3,3',4,4'-二苯甲醚四酸二酐、2,2-双(3,4-苯二甲酸酐)六氟丙烷、1,3-双(3,4-苯二甲酸酐)六氟丙烷等。

(2) 二元胺:二元胺有间苯二胺(MPD)、对苯二

收稿日期:2001-08-26

赵飞明,1955 年出生,高级工程师,主要从事非金属材料的工艺研究工作

胺(PPD)、4,4'-二氨基二苯醚(ODA)、4,4'-二氨基二苯甲烷(DADM)、4,4'-二氨基二苯硫醚、4,4'-二氨基二苯砜、4,4'-二氨基二苯酮、3,3'-ODA、2,2-双(4-氨基苯基)丙烷、2,2-双(4-氨基苯基)六氟丙烷、1,3-双(4-氨基苯基)丙烷等。

2.1.2 合成

(1)用固体二元酐和二元胺粉合成:固体二元酐和二元胺研成粉,混合均匀直接加热反应。二元酐和二元胺加热反应产生水发泡。如BTDA和MPD 300 加热可制得聚酰亚胺泡沫材料^[11]。

(2)溶液中两步法合成:聚酰亚胺泡沫材料可以由二酐和二胺在极性溶剂,如二甲基甲酰胺(DMF)、二甲基乙酰胺(DMAC)、N-甲基吡咯酮(NMP)或四氢呋喃(THF)/甲醇混合溶剂等中先进行低温缩聚,获得可溶的聚酰胺酸,再加热至300 左右脱水环化为聚酰亚胺泡沫材料。如BTDA在2-乙氧基乙醇溶剂中加热生成聚酰胺酸,然后加MDA,低温除去溶剂后315 加热制得聚酰亚胺泡沫材料^[12];也可以向聚酰胺酸中加入乙酐和叔胺类催化剂,进行化学脱水环化,得到聚酰亚胺泡沫材料或粉末。如PMDA和ODA在DMAC溶剂中反应制得聚酰胺酸,然后加乙酐脱水剂、甲酸发泡剂、异喹啉叔胺类催化剂于400 加热制得聚酰亚胺泡沫材料^[13]。

(3)PMR方法:二酐和二胺还可以在高沸点溶剂,如酚类溶剂中加热缩聚,一步获得聚酰亚胺泡沫材料,此法称为PMR方法,可以获得低粘度、高固含量的溶液,在加工时有一个具有低熔体粘度的窗口,特别适用于复合材料的制造。

2.2 四元酸的二元酯和二胺反应合成

由四元酸的二元酯和二胺反应可以获得聚酰亚胺泡沫材料。如BTDA和乙醇回流反应得BDTA的二乙酯,此酯与MPD反应得粉状产物,在300 加热得聚酰亚胺泡沫材料^[14,15]。

2.3 四元酸和二胺反应合成

由四元酸和二胺反应可以获得聚酰亚胺泡沫材料。如二苯甲酮四酸和MPD溶解在水中,用吡啶作催化剂,315 加热经由二吡啶盐中间体得聚酰亚胺泡沫材料^[16]。

2.4 聚异酰亚胺方法合成

可以由聚酰胺酸先转变为聚异酰亚胺,然后再加热转化为聚酰亚胺泡沫材料。

宇航材料工艺 2002年 第3期

2.5 二元酐或多元酸和多异氰酸酯反应合成

二元酐或多元酸和多异氰酸酯反应生成不稳定的中间体氨基甲酸,继而脱羧形成聚酰亚胺泡沫材料。二元酐或多元酸和多异氰酸酯加热反应产生气体CO₂发泡。如多异氰酸酯、多元酸、呋喃甲醇发泡剂、无机酸80 喷涂制备聚酰亚胺泡沫涂料^[17]。

2.6 不饱和二元酐和二胺加成合成

不饱和二元酐和二胺加成制备聚酰亚胺泡沫材料。3,3',4,4'-二苯甲酮四酸二甲酯(BTDM)和二元胺及封端剂5-降冰片烯-2,3-二羧酸单甲酯在低沸点醇溶剂中制成溶液,120 ~ 232 预聚,进一步升温预聚体交联形成聚酰亚胺泡沫材料^[18]。总之,通过以上合成方法可以达到:

(1)获得足够高的聚酰亚胺分子量,只要二酐(或四酸或四元酸的二元酯)和二胺的纯度合格,不论采用何种缩聚方法,都很容易获得足够高的分子量;

(2)容易对分子量进行调节,加入单元酐或单元胺如苯胺、对氨基乙酰苯胺、邻苯二甲酸酐还可以很容易地对分子量进行调节;

(3)易得固体粉末,只要达到等摩尔比,在真空中热处理,可以将固态的低分子量预聚物的分子量大幅度提高,从而给加工成粉末带来方便^[12];

(4)易引入反应基团,很容易在链端或链上引入反应基团形成活性聚合物,从而得到热固性聚酰亚胺泡沫材料。

3 聚酰亚胺泡沫材料生产工艺

3.1 原材料

3.1.1 发泡剂

发泡剂可外加或自身反应产生。二酸与二胺反应产生水发泡;聚酰胺酯与二胺产生醇发泡;二酐或四酸与多异氰酸酯反应产生CO₂发泡;小分子羧酸^[16]、多聚甲醛^[19]、P,P'-氧双(苯磺酰肼)、偶氮二酰胺^[11]等靠热分解产生气体发泡,小分子羧酸热分解产生CO₂、多聚甲醛热分解产生甲醛、P,P'-氧双(苯磺酰肼)热分解产生N₂、偶氮二酰胺热分解产生N₂、CO₂、NH₃,这些属于自身反应发泡。外加的发泡剂有小分子脂肪醇、水、空气、氟代烃、醚等^[20],这些发泡剂在加热固化过程中直接气化发泡,水、空气可通过搅拌粘稠的反应物引入;改变发泡剂的浓度和种类可以得到特定的泡沫密度^[11]。

3.1.2 匀泡剂

匀泡剂有含氟聚醚、有机硅表面活性剂等,用于稳定泡沫结构。表面活性剂可用一种或多种^[21]。

3.1.3 催化剂

杂环胺、叔胺如三亚乙基二胺、二甲基羟乙胺、异喹啉、辛酸亚锡、辛酸铝、辛酸铁等^[22]用作反应催化剂。

3.1.4 填料

添加玻璃微球、酚醛微球、硅微粉、玻璃纤维、碳纤维、石英纤维等填料可增加泡沫密度和强度,但却减少了弹性。

3.2 生产工艺

3.2.1 泡孔大小和形状控制

控制闭孔泡沫形成的因素有粉末树脂的反应快慢,对粉末的加压,加热速率和加热时间。有的原料可形成均孔泡沫,有的则不行^[23],结果要由实验来决定。一般情况下,压力大、加热速率低、加热时间短倾向于形成均匀细孔泡沫。

近来人们对聚酰亚胺纳米泡沫进行了很多的研究,简述如下。

(1) 聚酰亚胺纳米泡沫介电常数控制。聚酰亚胺介电常数约为 3.4,空气的介电常数为 1,在聚酰亚胺中引入空气制成泡沫以降低介电常数。一般方法制成的泡沫孔径大,分布不均匀,气泡之间容易连接,不能用于微电子工业。

(2) 聚酰亚胺纳米泡沫纳米尺寸控制。通过合成微相分离的聚酰亚胺(热稳定链段)—脂肪链(热不稳定链段)共聚物,再在高温下(小于玻璃化温度 T_g ,大于热变形温度 T_d)使热不稳定的脂肪链热解制备聚酰亚胺纳米泡沫,再在大于热变形温度 T_d 后固化,若微相分离的聚酰亚胺—脂肪链共聚物直接在大于热变形温度 T_d 条件下后固化,会得到泡孔塌陷的聚酰亚胺泡沫材料。该方法能够严格控制泡沫微孔的大小和分布,保持泡沫的热性能和机械性能,降低泡沫的介电常数。如 PMDA 和 1—双(4—氨基苯基)—1—苯基—2,2,2—三氯乙烯构成三嵌段聚合物聚酰亚胺热稳定部分,聚环氧丙烷构成三嵌段聚合物脂肪链热不稳定部分,略小于玻璃化温度条件下加热,热不稳定的脂肪链热解制得聚酰亚胺纳米泡沫,泡沫的介电常数 2.3,孔隙率 19%,350 泡沫结构仍稳定^[24]。

(3) 聚酰亚胺纳米泡沫合成方法。聚酰亚胺纳米泡沫材料的前体可以是聚酰胺酸也可以是聚酰胺酯,聚酰胺酯有更高的稳定性和较好的溶解性,易于分离、纯化、鉴定。采用聚酰氨酸合成路线易形成孔径小的球形非纳米分立孔,采用聚酰氨酯合成路线易形成纳米孔,聚酰氨酯合成路线比聚酰氨酸合成路线更好。

3.2.2 发泡方法

发泡方法有多种,简述如下。

(1) 糊方法^[25]:即单体或酰胺糊受热酰亚胺化,缩合产生的气体发泡,不外加发泡剂。

(2) 浆方法^[25]:即加热酰亚胺化粉高粘度浆时溶剂受控蒸发发泡,浆工艺要加溶剂。

(3) 粉方法^[25]:即反应物先制成粉末先驱体,粉末研细过筛,粒径 600 μm 或更小。粉中含有化学发泡剂,加热活化化学发泡剂发泡。

(4) 溶剂溶胀方法^[26]:即第一种溶剂先溶胀聚酰亚胺片,然后用第二种溶剂取代第一种溶剂,再加热发泡。如聚酰亚胺片用丙酮溶胀,再用乙醇、三氯乙烷、水组成的混合溶剂取代丙酮,继而加热发泡。

(5) 闭模粉方法^[12,13]:上述工艺难以制备高密度泡沫(密度大于 50 kg/m^3),增加泡沫密度必须把反应物放在一个密闭模具内加热发泡,原料多用酰氨酸粉或酰氨酯粉。

(6) 挤压方法^[27]:原料放在挤压机中热熔挤出发泡,原料需是热塑性的,要用较昂贵的挤压机。模压制聚酰亚胺泡沫材料也属此工艺。

上述发泡方法中糊工艺最容易,因为亚胺化时树脂高粘度,能有效保留缩合挥发物,糊工艺用于制备热塑性聚酰亚胺泡沫材料受到限制,因为温升超过 260 时热塑性泡沫将产生断裂崩塌。增加热固性聚酰亚胺泡沫材料分子量使亚胺化时粘度增加,能更有效地保留缩合挥发物。前 4 种工艺不用加压,适合于制备低密度泡沫、膜、片、泡沫涂料、泡沫胶粘剂。后 2 种方法适合于制备高密度泡沫。许多因素对泡沫结构和密度控制有不利影响,主要难以预料的因素是高温成泡反应产生的气体有过高的压力,使泡沫结构变形,密度不均一。制备泡沫时模具可根据需要预热,模具材料可以用铝、钢,内涂氟塑料。

3.2.3 固化方法

固化时既可以加热固化也可以使用 5 kW ~ 15 kW 微波炉^[28]固化。一般要预固化和后固化^[29,30],后固化比预固化温度要高,后固化可增加聚酰亚胺泡沫材料的高温强度。

4 应用

聚酰亚胺泡沫材料可制成低密度也可制成高密度,可制成片、板、膜、丝、筒、泡沫涂料^[31]、泡沫胶粘剂,能层压在其他结构上。

4.1 透波材料

热熔加成型聚酰亚胺泡沫材料和石英布制成夹芯结构用作雷达天线罩电磁窗透波材料,使用温度达 230 。

4.2 阻尼材料

开孔弹性聚酰亚胺泡沫材料用作保护头盔冲击吸收垫^[32,33],被连接在头盔硬外壳的内部,高度阻燃,放气量少。这种头盔可在太空飞行器生活舱内和高真空环境下使用。

4.3 耐高温材料

硬闭孔聚酰亚胺泡沫材料用于飞机走廊结构材料,行李架、天花板等的涂料,受热后膨胀,不会燃烧。用作飞机油箱防火抑爆填料。

聚酰亚胺泡沫材料用作航天飞机外舱的后舱壁上的附加喷涂绝热层,以使用质量轻的材料取代有烧蚀性的防热层,提高有效负载量。聚酰亚胺泡沫材料粘在铝板上用作航天飞机上表面低温区绝热板,板厚 2.3 cm,当表面温度为 330 时,板的内壁温度下降 225 ,最佳密度为 64 kg/m³,这个密度的泡沫能在航天飞机起飞、轨道飞行、再入期间保持良好的绝缘性能,热导率随温度变化,但 370 以内不超过 8.3 W/(m·K)。162 dB 声载 300 s^[34]后仍可耐 166 dB 声载 60 s。

4.4 低放气材料

聚酰亚胺泡沫材料质量轻、耐热阻火、低烟低毒低放气,用作座垫、壁板、地板填料材料。

4.5 低温材料

聚酰亚胺泡沫材料用作航天飞行器(如航天飞机、空间站、火星探测器、登月舱)液氢液氧箱绝热层^[35]。聚酰亚胺泡沫材料和其他材料组成多层绝热和复合绝热系统,此系统的工作时间长,可重复使用。

宇航材料工艺 2002 年 第 3 期

4.6 复合材料

使用成本合适的共固化工艺可制备碳纤维/马来酰亚胺(CF/BMI)泡沫芯夹芯结构。马来酰亚胺泡沫芯具有杰出的抗蠕变压缩性能,可完好地支持夹芯结构复合材料蒙皮。与整体单块材料相比夹芯结构可减轻质量。密度为 74.9 kg/m³的马来酰亚胺泡沫能与碳纤维在 83 /0.689 MPa/2 h 共固化制备。

4.7 介电材料

聚酰亚胺泡沫材料在微电子工业广泛用作介电材料,可以加快信号的传输速度,减少信号干扰和感应偶合,便于器件的小型化和密集化。

5 展望

聚酰亚胺泡沫材料用途广泛,有特殊性能,但有许多工作有待深入开展。

- (1) 纯树脂结构与性能的关系研究:包括树脂结构与粘度、韧性、耐热性、可加工性关系等。
- (2) 新聚酰亚胺泡沫材料合成和分析化学研究。
- (3) 降低二酐的合成成本研究。
- (4) 新的聚合、成型工艺研究,提高聚酰亚胺泡沫材料的加工性能。
- (5) 气相沉积、大面积大体积成型技术研究。
- (6) 纳米聚酰亚胺泡沫材料纳米效应及其特殊的物理化学性能研究。
- (7) 实用性器材或材料的开发、加工、评价。推广聚酰亚胺泡沫材料在高温领域、武器装备领域的应用。

参考文献

- 1 N97—25359
- 2 Carter K R, Dipietro R A, Sanchez M I et al. Chem. Mater. ,1997;(9):105
- 3 Hedrick L, Charlier Y, Dipietro R A et al. Polym. Sci. , Polym. Chem. Ed. ,1996;34:28
- 4 McGrath J E, Tayaraman S K, Lakshmanan P et al. Polym. Prepr. ,1996;37:136
- 5 Miller R D, Carter K R, Cha H J et al. Polym. Prepr. , 1996;37:148
- 6 Hedrick J L, Carter K R, Richter R et al. Polym. Prepr. , 1996;37:156
- 7 Carter K R, Miller R D, Hedrick J L. Polyimide nanofoams from phase-separated block copolymers. In: Image description and retrieval, Electrochem. Soc. , Pennington,1997:1 ~

- 15
- 8 Fodor J S, Briber R M, Russell T P et al. Transmission electron microscopy of 3F/ PMDA-polypropylene oxide triblock copolymer based nanofoams. Journal of Polymer Science, Part B (Polymer Physics) 1999 ;35(7) :1 067
- 9 Briber J S, Fodor R M. Characterization of thin polymeric nanofoam films by transmission electron microscopy and small angle neutron scattering. In: MRS symposium proceedings ,1997 ;461 :103 ~ 108
- 10 N2000 —91031
- 11 N2000 —30737
- 12 PB83 —110197
- 13 PB82 —971085
- 14 N96 —18605
- 15 PB94 —148491
- 16 N87 —23683
- 17 N95 —11201
- 18 Dalip D M, Richard T P et al. FM 55 adhesive system. In: Proceedings of the 25th international SAMPE technical conference , USA ,1993 :318
- 19 USP 3917761
- 20 USP 3310506
- 21 N97 —17055
- 22 USP 4177333
- 23 N97 —24895
- 24 Cha H J , Hedric J et al. Structures and dielectric properties of thin polyimide films with nano-foam morphology. Applied Physics Letters ,1996 ;68(14) :1 930
- 25 N97 —24913
- 26 Kluit P. Structural Mechanics ,Netherlands ,1995 :26
- 27 Weiser E K. High temperature structural foam. In: Proceedings of the 43th international SAMPE symposium and exhibition , Book 1 ,USA ,1998 ;43 :730
- 28 USP 5234966
- 29 USP 3483144
- 30 USP 3947385
- 31 USP 3542703
- 32 N96 —18605
- 33 N93 —17088
- 34 N75 —18432
- 35 N87 —23685

(编辑 马晓艳)

高性能纤维及其辅料

品质优良 种类齐全 信誉致上

北京市飞航通达(特种)纤维经营部成立于2000年,是根据复合材料生产企业实际情况建立的,以经营碳纤维、芳纶纤维及其辅助原料为主的企业单位,我部以经营为主,同时可以为广大客户提供有关碳纤维复合材料的和相关技术咨询,希望能与科研和产业界的朋友合作。

主要产品如下:

1 碳纤维及高性能纤维系列

- (1) 碳纤维原丝(3K、6K、12K、24K)
- (2) K—49、K—129 系列芳纶纤维
- (3) 建筑补强用单向布

2 碳纤维制品

- (1) 碳纤维 CT床板、屏蔽板
- (2) 碳纤维拉挤、缠绕、压制、管、罐、板制品
- (3) 碳纤维电热系列产品

3 碳纤维专用辅料

- (1) 碳纤维用专用环氧树脂
- (2) 碳纤维成型用脱模剂、抛光剂、气干胶衣等

4 玻璃钢制品及原料

- (1) 可生产制作玻璃钢模型等制品
- (2) 经营进口玻璃钢原料

联系单位 北京市飞航通达(特种)纤维经营部

联系电话 (010)67916356,67914111

联系人 江涛