

一种新型聚酰亚胺泡沫的制备与表征

刘俊英 黄培

(南京工业大学学报编辑部,南京 210009)

文 摘 采用自制聚酰亚胺泡沫先驱体,高温直接发泡制备聚酰亚胺泡沫。结果表明:红外光谱分析表征特征吸收峰与文献值吻合很好;泡沫的 T_g 为 260、热分解温度 (T_d^5) 高达 510;通过泡沫微观结构表征,其内部结构均匀;泡沫阻燃性良好,离火自熄,仅炭化不产生熔滴,不产生烟雾,氧指数为 43.5%;力学性能测试表明泡沫具有优良的拉伸和压缩强度。

关键词 聚酰亚胺,泡沫,热性能,力学性能,微观结构

Preparation and Characterization of a New Polyimide Foam

Liu Junying Huang Pei

(Editorial Board Journal of Nanjing University of Technology, Nanjing University of Technology, Nanjing 210009)

Abstract A new polyimide foam was prepared by precursor froth method. Test results show that the absorption peak of foam characteristic group accorded with literature by FT-R. The T_g of PI foam was 260, the T_d^5 was as high as 510. It was concluded that the microstructure of foam was uniform, the foam it had a good inflaming retarding property, and have no smoke and molten drop. The oxygen index is 43.5% and the mechanical properties of the foam are excellent

Key words Polyimide, Foam, Thermal properties, Mechanical properties, Microstructure

0 引言

聚酰亚胺是耐热性极好,具有良好的力学和电性能、以及耐辐射和耐腐蚀性能,广泛应用于航空航天、军事、电子等领域。泡沫结构的聚酰亚胺材料不仅保持了原树脂优异的耐温、阻燃等性能,还具有突出的透波特性以及质量轻、柔性回弹好、使用方便等综合性能,能用作飞机、潜艇等设备上的隔音、绝热材料^[1-7]。

本文采用聚酰亚胺泡沫先驱体粉末,利用高温发泡工艺^[8],替代设备要求高、工艺复杂的微波法;并在一定温度下热处理,从而制得低密度、开孔、阻燃性好的芳香型热塑性聚酰亚胺泡沫材料。

1 实验

1.1 试样制备

称取一定质量自制的聚酰亚胺泡沫先驱体粉末。经预处理后,置于不锈钢模具中,将模具移进 80~100 的真空烘箱中以 5 /min 的速率升温至 160

恒温发泡 60 min,然后以 10 /min 速率升温至 260 恒温 60 min,最后烘箱自然冷却至室温将模具取出即得到聚酰亚胺泡沫材料。

1.2 仪器及方法

101A - 2B型烘箱(上海实验仪器有限公司);2K - 82BB型电热真空干燥箱(上海市实验仪器总厂)。NETZSCH DSC 204分析仪(德国)进行 DSC测定,升温速率为 10 /min, N_2 气氛。NETZSCH STA 449C分析仪(德国)进行 TGA分析,升温速率为 10 /min, N_2 气氛。CMT - 4204型微机控制电子万能试验机,按照 GB/T9641—1988、GB/T8813—1988,测定材料的拉伸、压缩强度。材料表观密度按照 GB6343—1986测定;开孔隙率的测定,参照文献[9]所述方法。泡沫的氧指数测试参照 GB2406—1980。

2 结果与讨论

2.1 红外光谱分析

聚酰亚胺泡沫样品红外光谱分析如图 1所示,在

收稿日期:2007 - 09 - 14;修回日期:2007 - 12 - 21

作者简介:刘俊英,1968年出生,主要从事功能高分子材料的研究和期刊编辑工作。Email: liujyhp@163.com

1 780 cm^{-1} 处为 C=O 不对称伸展, 1 374 cm^{-1} 处为 C—N 伸展, 表明材料已完成亚胺化。

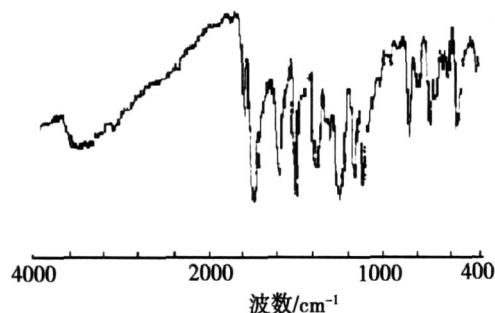


图 1 聚酰亚胺的红外光谱图

Fig 1 FT-IR spectrum of PI foam

2.2 聚酰亚胺泡沫的热稳定性

对聚酰亚胺泡沫样品进行 DSC 分析, 测试温度上限为 590, 结果见图 2。由图 2 可以看出样品的 DSC 曲线在 257.2 处出现一个台阶, 这说明样品具有明显的吸热峰, 该温度即 T_g 。进一步的表征结果表明该材料可以在 250 以下的工作环境中长期使用, 具有优异的耐热性能。对泡沫样品进行 TGA 分析, 结果见图 3。

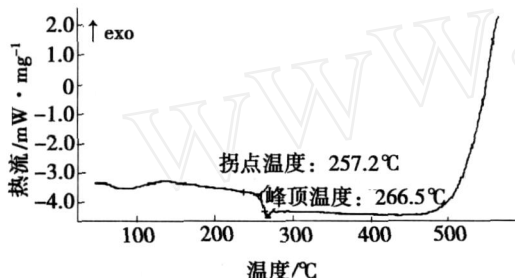


图 2 聚酰亚胺泡沫 DSC 分析图

Fig 2 DSC curve for PI foam

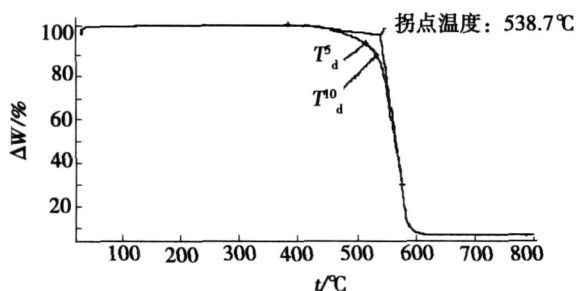


图 3 聚酰亚胺泡沫 TGA 分析图

Fig 3 TGA for PI foam

由图 3 可以看出, 样品在 450 以下很稳定, 几乎没有分解。初始分解温度为 538.7, 随后样品剧烈分解, 600 样品分解率达 90% 以上。样品失重 5% 的温度 (T_d^5) 为 514.0, 失重 10% 的温度 (T_d^{10}) 为 532.0。表明此材料具有优异的热稳定性及耐高温特性。

2.3 聚酰亚胺泡沫的表观密度

切取 3 个长方体测试试样, 将试样放置 72 h 后,

称出样条的质量, 并用游标卡尺测出每个试样的线性尺寸。由公式 (1) 计算出试样的表观密度 ρ_a :

$$\rho_a = m / V \quad (1)$$

式中, m 为试样的质量, V 为试样的体积。

3 组试样的测试数据如表 1 所示。由表 1 可见泡沫结构均匀, 平均表观密度为 9 mg/cm^3 。

表 1 聚酰亚胺泡沫密度

Tab 1 Densities of PI foam

试样	质量 /g	长 /mm	宽 /mm	高 /mm	密度 / $\text{mg}\cdot\text{cm}^{-3}$
1 [#]	0.3076	54.73	28.64	21.53	9.1
2 [#]	0.2455	69.27	23.07	17.26	8.9
3 [#]	2.2219	76.61	73.82	43.80	9.0

将泡沫切成 0.1 ~ 0.2 mm 厚的样条置于 Galen 型光学显微镜下, 观察试样的孔结构 (图 4)。由图 4 可见泡沫的内部孔结构比较均匀, 孔壁也很薄。

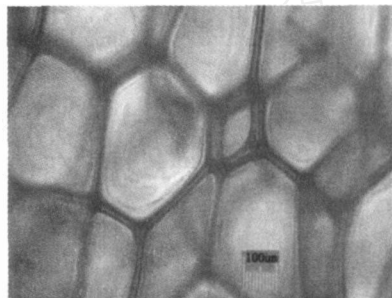


图 4 聚酰亚胺泡沫的孔结构照片 80 ×

Fig 4 Picture of PI foam's structure

泡沫结构通常有开孔和闭孔之分, 开孔泡沫一般柔软、有弹性, 而闭孔泡沫一般为硬质的。泡孔的存在不仅可降低材料的密度和提高其柔性, 还因材料中存在低传热系数的空气而具有很好的绝热性。闭孔型泡沫可阻止气体等流体的渗透而表现出更好的绝热效果, 但在变温环境中使用, 易导致泡孔破裂, 性能下降。因此开孔率是表征聚酰亚胺泡沫性能的重要指标之一。泡沫的开孔率按公式 (2) 计算:

$$= V_w / V_F \times 100\% \quad (2)$$

式中, V_w 为泡沫中所浸润水的体积; V_F 为泡沫的体积。上述条件下所制备的泡沫, 经测定其开孔率达到 98.97%, 表明制备的聚酰亚胺泡沫为开孔柔性泡沫。

2.4 聚酰亚胺泡沫燃烧性与阻燃性

聚酰亚胺泡沫的燃烧与阻燃性能, 对泡沫制品在汽车与飞机内用作绝热、装饰材料的应用具有极重要的意义。当一种聚合物类泡沫受热燃烧时, 先是在制品表面分解, 所产生的挥发性分解产物作为燃料向火焰前沿扩散, 并燃烧产生更多的热, 引起更多泡沫材料的分解, 这样就建立起燃烧的循环。由此可见决定泡沫材料燃烧性能的主要因素是泡沫的热稳定性和热分解产物的可燃性。

对于芳香型聚酰亚胺泡沫来说, 其主链结构中含

有芳环,芳环结构的存在,使泡沫更稳定,因此其具有良好的阻燃性。测试泡沫的燃烧与阻燃性按照文献[1]所述方法切取长方体泡沫样条直接置于 C_4 火焰上燃烧,离火即自熄,表面炭化,不产生熔滴并且无连续烟雾产生,聚酰亚胺燃烧试样见图 5。由此可见所研制的聚酰亚胺泡沫阻燃性良好、烟密度低。

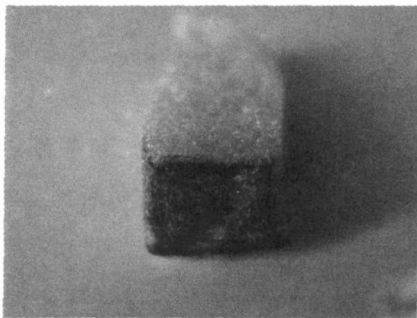


图 5 在火焰上燃烧 30 s 的聚酰亚胺泡沫试样
Fig 5 Burned specimen of PI foam

泡沫材料的燃烧都必须有氧气存在,不同材料燃烧的难易程度不同,要求燃烧环境所含的氧浓度也不同,氧指数试验正是基于这一原理对泡沫的燃烧性能作出评价。氧指数定义为在室温或规定条件下,在氮、氧混合气体中恰好能维持泡沫试样平稳燃烧时混合气体中所含 O_2 的体积分数。氧指数愈大,泡沫愈不易燃烧。

将样条在丁烷火焰中上燃烧 3 min。烧后仅炭化,测得聚酰亚胺泡沫的氧指数为 43.5%。

2.5 聚酰亚胺泡沫的力学性能

相对于致密材料,聚合物泡沫的力学性能的测定往往较为困难。这是因为当泡沫在拉伸或压缩时不仅会出现弹性形变,而且由于多孔结构在测定强度时易出现断裂、破裂。因此很多泡沫的力学指标常难以统一。聚酰亚胺泡沫拉伸-形变和压缩-形变曲线分别见图 6 和图 7。进一步计算得到泡沫的力学性能,结果见表 2。由表 2 可见材料具有一定力学性能,与文献[10]报道值相当。

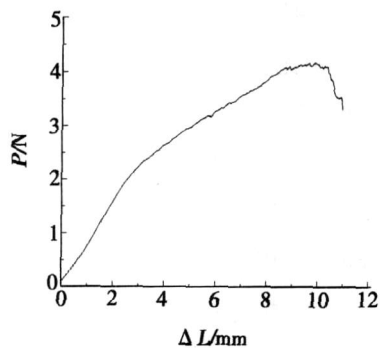


图 6 拉伸试验的应力—应变曲线
Fig 6 Tensile stress vs strain

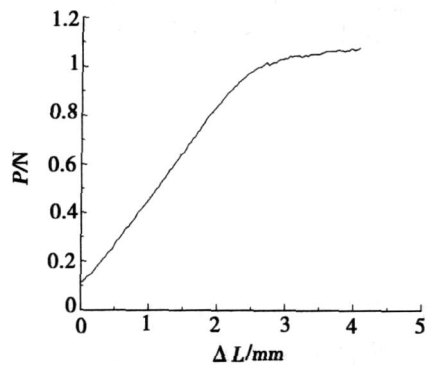


图 7 压缩试验的应力—应变曲线

Fig 7 Compressive stress vs strain

表 2 聚酰亚胺泡沫的力学性能

拉伸强度 /kPa	拉伸模量 /kPa	压缩强度 /kPa	压缩模量 /kPa
36.9	145	7.56	99.2

3 结论

以自制聚酰亚胺先驱体粉末,采用直接加热的发泡工艺制备聚酰亚胺泡沫。

经 IR 分析,出现的特征吸收峰,与文献值吻合很好;DSC 和 TGA 测定结果表明泡沫的 T_g 为 260、热分解温度 (T_d^5) 高达 510;泡沫内部结构比较均匀,平均表观密度为 9 mg/cm^3 ,开孔率为 98.97%。

同时,燃烧性能测试表明聚酰亚胺泡沫的阻燃性好,离火自熄,仅炭化不产生熔滴,不产生烟雾,氧指数为 43.5%;泡沫的力学性能测试表明泡沫具有优良的拉伸和压缩强度。

参考文献

- 1 丁孟贤,何天白. 聚酰亚胺新材料. 北京:北京科技出版社,1998
- 2 宋艳江,王晓东,章刚等. 增强相对热塑性聚酰亚胺复合材料性能的影响. 南京工业大学学报,2006;28(1):54~57
- 3 周成飞. 聚酰亚胺泡沫塑料研究发展概述. 橡塑技术与装备,2005;31(6):22~35
- 4 邱银,汪树军. 聚甲基丙烯酸酯 (PMI) 泡沫制备及结构表征. 化工新型材料,2007;31(8):15~17
- 5 Fodor J S, Briber R M, Russell T P et al. Transmission electron microscopy of 3F/MDA-polypropylene oxide triblock copolymer based nanofoms. Journal of Polymer Science, Part B: 1999;35(7):1067
- 6 Zhang W X, Wang Y Z, Cai H S et al. Study on polyacrylonitrile-trile precursors and its stabilization. Poly Mater Sci and Eng (in Chinese), 2002;18(4):90~93
- 7 Johnson Theodore F et al. Polyimide foams for aerospace vehicles. High Performance Polymers, 2000;12(1):1~12
- 8 陈一民,何斌. 聚甲基丙烯酸酯 (PMI) 泡沫制备及结构表征. 化工新型材料,2007;35(2):32~34
- 9 Ezawa H, Nakakura H, Watanabe T et al. Polyimide foam. 494349, 1990-07-24
- 10 庞顺强. 聚酰亚胺泡沫材料在舰船上的应用. 材料开发与应用, 2001;16(03):38~41

(编辑 任涛)