

# 薄片状聚酰亚胺多孔材料的研究进展

马晶晶 詹茂盛 王凯 刘小艳 吴畏

(北京航空航天大学材料科学与工程学院,北京 100191)

**文 摘** 综述了薄片状聚酰亚胺多孔材料的研究进展,主要介绍了薄片状的聚酰亚胺多孔材料的产品种类、研究单位、性能指标、应用情况及制备方法,并提出了目前对薄片状聚酰亚胺多孔材料研究存在的问题以及研究现状,展望了薄片状聚酰亚胺多孔材料在今后的研究方向和发展趋势。薄片状聚酰亚胺多孔材料,已经作为垫片用在宇宙飞船的多层隔热系统中,甚至会逐渐替代传统的多层隔热系统材料。

**关键词** 聚酰亚胺,薄片,泡沫材料,纤维毡,无纺布

## Research Progress of Thin Sheet Polyimide Porous Materials

Ma Jingjing Zhan Maosheng Wang Kai Liu Xiaoyan Wu Wei

(School of Materials Science and Engineering, Beihang University, Beijing 100191)

**Abstract** The recent development of the thin sheet polyimide porous material is reviewed. The product types, properties and application of the thin sheet polyimideporous material are introduced and its future research direction as well as the development trends is also pointed out. The thin sheet polyimide porous materials will gradually replace traditional MLI materials as a gasket in the multi-layer insulation system of spacecraft.

**Key words** Polyimide, Thin sheet, Foam, Fiber mat, Non-woven fabric

### 0 引言

薄片状多孔材料是一种由相互贯通或封闭的孔洞构成网络结构的平面材料,孔洞的边界或表面由支柱或平板构成<sup>[1]</sup>。与厚度 $\leq 0.1$  mm的薄膜材料不

同,薄片状多孔材料厚度范围可以在0.1~5 mm,也称卷材。薄片状多孔材料由于其厚度优势,质轻、相对密度低、比强度高、比表面积高、隔音、隔热、渗透性好等优点。常见薄片状多孔材料见表1。

表1 常见薄片状多孔材料

Tab.1 Thin sheet porous materials

材料	厚度/mm	性能	原料	生产工艺
聚苯乙烯泡沫片	1.3~1.5	密度96 kg/m <sup>3</sup> ,轻柔,耐温-70~75℃,热导率低	可发性聚苯乙烯、柠檬酸、碳酸氢钠等	共混挤出
聚乙烯管状吹塑发泡膜	1~4	密度300~400 kg/m <sup>3</sup> ,外观引人注目,柔软,具有高温强度	低密度聚乙烯颗粒等	聚乙烯颗粒和发泡助剂共混挤出发泡(类似水平吹膜法)
聚乙烯高发泡片材	0.5~1	密度低,30~40倍发泡,坚固且柔韧,耐气候性、耐化学腐蚀性	低密度聚乙烯、丁烷、羧酸酯类润滑剂等	共混挤出吹塑
聚氯乙烯发泡塑料壁纸	0.15~3	质轻,耐机械损伤,耐污染,不易受潮发霉	聚氯乙烯树脂、苯二甲酸二辛脂、偶氮二甲酰胺等	混合、压延、与纸基复合、压花、发泡等
聚氯乙烯泡沫人造革	0.5~0.8	柔软、耐老化性、耐寒、手感好、纵向拉伸强度为4.9MPa、延伸性大	聚氯乙烯树脂、苯二甲酸二辛脂、轻质碳酸钙等	压延法、涂覆法、层合法
玻璃纤维毡	0.5~5	耐高温,耐腐蚀,尺寸稳定,强度高,三维微孔结构,孔隙率高,对气体过滤阻力小	玻璃纤维	短切玻璃纤维原丝纱在成型部均匀沉降后加入粘结剂粘结成毡

与传统多孔材料相比,薄片状聚酰亚胺多孔材料耐高低温-250~450℃、绝缘性突出、轻质、吸声降

噪、耐辐射、难燃、低发烟、以及无害气体释放等性能<sup>[2-4]</sup>,已成为火箭、飞船等绝缘系统所用材料的理

收稿日期:2012-11-05

作者简介:马晶晶,1989年出生,博士研究生,主要从事功能高分子材料方面的研究工作

想材料之一。薄片状聚酰亚胺多孔材料是近年来研制出来的一种新型材料,其厚度在 0.5 ~ 5 mm,  $T_g$  在 360℃ 以上,  $T_d^{5\%}$  达 540℃ 以上,热导率 35 ~ 55 mW/(m·K),拉伸强度 0.1 ~ 2.5 MPa,孔隙率 90% 左右,已经作为垫片用在宇宙飞船的多层隔热系统中,甚至这种毫米级厚度的材料会逐渐替代传统的多层隔热系统(MLI)材料,在航空航天、航海等领域有着广阔的应用前景和发展空间。

### 1 薄片状聚酰亚胺多孔材料性能







由于薄片状聚酰亚胺多孔材料质轻、绝缘、吸声、隔热、耐辐射、阻燃、超薄等特点,在近年来高技术领域需求的强大牵引下,其发展迅速,目前已经出现了一些性能优异的薄片状聚酰亚胺多孔材料(表 2)。

AAerofoam PIF 4-6\_1000<sup>[5]</sup> 是基于 BepiColombo 项目而研制的,它是一种新型的聚酰亚胺泡沫,与传统的聚酰亚胺泡沫相比,它呈透明状态,黄色,密度仅有 3 ~ 4 kg/m<sup>3</sup>,厚度仅有 1 mm;热导率仅有 45 mW/(m·K),隔热性能优异;在进行加热速率分别为 1、2、5、10 K/min,温度高达 900℃ 的动态 TGA 扫描后,发

现 Aerofoam 具有较好的热稳定性,初始失重温度在 400℃ 以上,四次动态 TGA 扫描得到平均  $T_d^{5\%}$  达到 547℃<sup>[6]</sup>;对该泡沫片进行液氮(-196℃)处理,然后暴露于+300℃ 高温环境中,随后进行心轴和边缘包装处理操作,发现在液氮中泡沫仍然保持弹性,在处理过程中,未发现碎屑和泡沫分解,环境使用温度范围更宽。UPILEX-FOAM<sup>[7-10]</sup> 是在现有的聚酰亚胺泡沫生产工艺的基础上发展起来的一种新型聚酰亚胺泡沫,已实现产业化,其充分发挥了聚酰亚胺泡沫的优异性能,质轻、超薄,厚度在毫米级,耐高温、超绝缘、隔热,使用环境条件更加广泛,广泛用于隔热、吸声和减震领域;其  $T_g$  达 401℃,在氮气气氛中进行热失重测试,升温速率为 5℃/min,结果表明,  $T_d^{5\%}$  为 569℃;其中 BP101 的热导率仅有 35 mW/(m·K),孔隙率达到 97.9%。UPIBOARD FB101<sup>[11]</sup> 是一种轻质、耐热性能好的聚酰亚胺泡沫板,高比强,其抗张模量达到 160 MPa,氧指数达到 51%,  $T_g$  达 400℃。薄片状聚酰亚胺泡沫材料性能优异,有很好的发展前景。

表 2 几种薄片状聚酰亚胺多孔材料及其性能

Tab. 2 Several sheet polyimide porous material and their main performance

牌号	厚度 /mm	密度 / kg·m <sup>-3</sup>	热导率 / mW·(m·K) <sup>-1</sup>	$T_g$ /℃	$T_d^{5\%}$ /℃	拉伸强度 / MPa	拉伸模量 / MPa	氧指数 /%	介电常数	孔隙率 /%	透气度 / m <sup>3</sup> ·m <sup>-2</sup> ·min <sup>-1</sup>	断裂伸长率 /%	比表面积 / m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup>	产品照片	生产厂家
AAerofoam PIF 4-6_1000	1.0±10%	4~5	45	-	547	0.1	0.2	-	1.10	-	-	-	-		RUAG
UPILEX-FOAM BP021、BP011	0.5~5	23~270	35~54	401	569	0.3~2.6	-	>49	1.25	82~97.9	-	-	-		日本宇部兴产公司
UPIBOARD FB101 <sup>[11]</sup>	5	-	90	400	570	6	160	51	2.5	-	-	-	-		日本宇部兴产公司
PI 气凝胶膜	0.45, 0.5	100~200	-	380	510~570	1.3~4.5	23~217	-	-	87~92	-	-	200~400		NASA、美国阿肯大学
铁纶纤维毡/布	1~2.2	-	30	360	-	-	-	38	-	>90	17	>10	-		长春高崎聚酰亚胺材料有限公司
PI 纳米无纺布 <sup>[16-17]</sup>	0.1~0.5	-	-	360	-	-	15±0.12	38	3.4	94	>0.14	-	-		长春高崎聚酰亚胺材料有限公司

聚酰亚胺气凝胶膜<sup>[12-13]</sup> 是一种具有纳米多孔网络结构的片状泡沫材料,由于其优良的耐热性能、物理

机械性能,克服了硅气凝胶的缺点<sup>[14-15]</sup>,使其成为一种新型的薄片状聚酰亚胺泡沫材料,由表 2 可以看出

这种聚酰亚胺泡沫膜厚度约为 0.5 mm,在空气气氛中进行热失重测试,升温速率为 5℃/min,起始分解温度可达 577℃,孔隙率高,耐热性好,质轻,拉伸模量可达 217 MPa,综合性能十分优异,极具发展空间。

铁纶是长春高崎开发的聚酰亚胺纤维的注册商标,将聚酰亚胺纤维做成薄片状高效的多孔材料,例如纤维毡/布,纳米无纺布等,在高温应用领域中具有极其重要的作用。聚酰亚胺纤维毡/布能长期在各种环境下使用,耐受大多数有机溶剂的作用,在高温、高压、高湿、高频等条件下仍能保持良好的绝缘性能,极限氧指数超过 38%,离火自熄,发烟量极低,

属于环保型产品,其热导率仅有 30 mW·/(m·K)。聚酰亚胺纳米无纺布<sup>[16]</sup>比强度高,质轻,耐热性好,厚度在毫米级,空隙率高,透气性好,性能优异。可见薄片状的聚酰亚胺纤维系列多孔材料也是一种发展前景很好的材料。

## 2 薄片状聚酰亚胺多孔材料的制备

关于薄片状聚酰亚胺多孔材料的成型工艺已有文献报道<sup>[17-24]</sup>,目前已出现的工艺有溶剂溶胀法<sup>[20]</sup>、粉末微波发泡法<sup>[18-22]</sup>、超临界 CO<sub>2</sub> 法<sup>[12-13]</sup>、静电纺丝法<sup>[23-24]</sup>、针刺法等。典型的成型工艺如表 3 所列。

表 3 薄片状聚酰亚胺多孔材料成型工艺

Tab. 3 Molding process of thin sheet polyimide porous materials

方法	成型工艺	优缺点	对应产品
溶剂溶胀法	将芳香族二酐和二胺在溶剂中缩聚制备聚酰胺酸,然后加入乙酸酐、吡啶,涂膜后加热发泡	制备工艺简单,成本低;发泡结束后薄膜只能部分酰亚胺化,发泡程度低,溶剂沸点高,难以去除	薄片状 PI 泡沫膜
粉末微波发泡法	先制备出聚酰亚胺前驱体粉末,然后用压机进行压缩模塑,微波处理发泡,最后进行固化定型,切片压缩	泡沫性能优异,质轻,耐热性好;工艺流程复杂,成本高	薄片状 PI 泡沫如:BP101、BP011、BP021、FB101、AAaerofoam(可能)
超临界 CO <sub>2</sub> 法	将二酐、二胺、交联剂在溶剂中溶解,之后加入乙酸酐、吡啶,涂膜,用丙酮将膜剥离,最后用超临界 CO <sub>2</sub> (10 MPa, 25℃, 4×2 h) 清洗发泡,真空干燥固化,得到具有纳米孔的片状聚酰亚胺泡	气凝胶膜性能优异、空隙率高、质轻、强度高;生产周期长,工艺流程复杂,设备复杂,不能批量生产	PI 气凝胶膜
静电纺丝法	将二酐、二胺混合溶解在溶剂中反应,得聚酰胺酸溶液;加少量催化剂增加溶液电导率;然后在高压电场中纺丝制备聚酰胺酸纳米纤维布;最后经过高温酰亚胺化,得到聚酰亚胺纳米无纺布	产品性能优异,已实现产业化;生产成本高	铁纶纤维毡、铁纶纳米纤维无纺布
针刺法	先制备出聚酰亚胺短纤维,然后在聚酰亚胺纤维基布的上下两面对称的用针刺机针刺粘帖聚酰亚胺短纤维	产品性能优异;制备工艺流程长,生产周期长,成本高,仍然需要进一步优化	铁纶纤维毡/布

## 3 薄片状聚酰亚胺多孔材料的应用

### 3.1 薄片状聚酰亚胺泡沫材料的应用

薄片状聚酰亚胺泡沫主要是与其他片状材料复合做成多层材料用在航天领域的隔热绝缘系统中。1 mm 厚的 AAerofoam PIF 4-6\_1000 型泡沫已作为垫片用在 Bepi Colombo 号飞船的耐高温多层隔热系统 (HT-MLI) 中,其具体构造如图 1 所示<sup>[5]</sup>。MLI 上使用的泡沫间隔使功能层分离,从而使热导率降到最低。在 BepiColombo HT-MLI,这些间隔不仅要忍耐热屏蔽面临 420℃ 的高温,而且功能箔片之间的 24 层间隔必须尽可能的轻,因为它对整个 HT-MLI 的质量有较大的贡献。其中薄片状聚酰亚胺泡沫的应用大大降低了该多层隔热系统的质量。

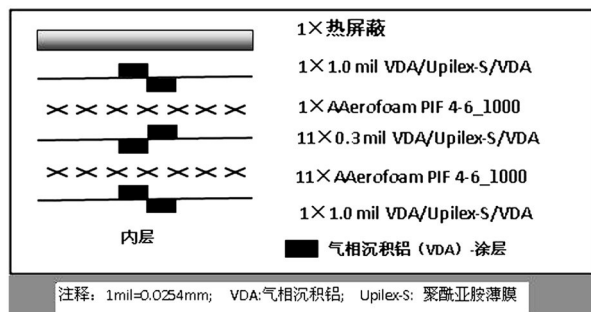


图 1 Bepi Colombo 号飞船的多层隔热系统

Fig. 1 Layups of the Bepi Colombo HT-MLI

Yuki Mizutani 等<sup>[9]</sup>用 2 mm 厚的泡沫与铝涂层的聚酰亚胺薄膜做成新的多层隔热系统并对其性能

进行评估,该隔热系统主要用在航天器的隔热系统,以代替传统的 MLI 系统。与 BepiColombo 号飞船中多层隔热材料不同的是:该结构中薄片状的聚酰亚胺泡沫将作为主要的隔热材料,其结构如图 2(a)所示<sup>[10]</sup>,简称 PF-MLI。与传统的多层材料相比,它的最大特点是在保证综合性能优良的情况下且质轻。专利 JP2011218779<sup>[25]</sup>中提出以薄片状的聚酰亚胺泡沫为芯层,以聚酰亚胺树脂为表层制备出一种层状材料 PETI-PANEL,如图 2(b)所示。该薄片轻质、高强、隔热性能优异。该薄片总的厚度只有 5 mm,服役温度高达 300℃,氧指数为 68%。

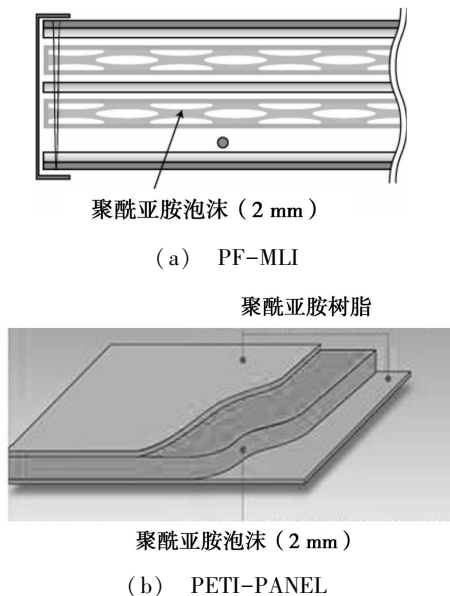


图 2 薄片状聚酰亚胺泡沫的应用

Fig.2 Applications of thin sheet polyimide foam

### 3.2 纳微孔聚酰亚胺泡沫膜的应用

纳微孔聚酰亚胺泡沫膜即聚酰亚胺气凝胶薄膜具有耐高温、轻质、柔性、绝缘的性能,在运载火箭、EDL(行星进入、下降和着陆)系统用充气式气动减速器、舱外活动服等领域有着较好的应用前景<sup>[13]</sup>。

### 3.3 聚酰亚胺纤维系列多孔材料的应用

腈纶纤维过滤材料如:滤毡、滤袋等广泛应用在水泥厂、燃煤电厂、钢铁厂、垃圾焚化等行业,因为它可以过滤工业燃烧过程中产生的有害气体及灰尘<sup>[23]</sup>。腈纶纤维纱线可做成防火服、手套等用于耐高温领域。聚酰亚胺纳米无纺布则可用于锂电池隔膜,将带来相关行业的更新换代<sup>[24]</sup>。

## 4 结语

薄片状聚酰亚胺多孔材料性能优异但生产成本低、工艺流程复杂,因此,优化生产工艺,缩短工艺流程,降低成本是主要任务。经分析认为:超临界二氧化碳制备方法、珍珠棉挤出制备法,前驱体粉末微波辐射制备法均值得探讨。

本文对薄片状聚酰亚胺多孔材料的研制现状的简要介绍,旨在引起从事该项目专业人士的关注,以进一步提高我国薄片状聚酰亚胺多孔材料研制的技术水平。希望今后能尽快开发出使用性能好的薄片状聚酰亚胺多孔材料,使更多品种的聚酰亚胺多孔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] Kuwabara A, Ozasa M, Shimokawa T, et al. Basic mechanical properties of balloon-type TEEK-L polyimide foam and TEEK-L filled aramide-honeycomb core materials for sandwich structures[J]. *Advanced Composite Materials*, 2005, 14 (4): 343-363
- [3] 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
- [4] Williams M K, Weiser E S, Nelson G L, et al. Foam/aerogel composite materials for thermal and acoustic insulation and cryogen storage[P]. US Patent: 7977411, 2011-07-12
- [5] Martin M, Christian R, George V, et al. High temperature multilayer insulation of the bepicolombo spacecraft - a design at the edge of material capability [C]//Proceedings of the 40th International Conference on Environmental Systems. Barcelona, Spain, 2010
- [6] Ranzenberger C, Martin M, Christian R, et al. Thermal performance testing of the bepicolombo high-temperature MLI [C]//Proceedings of the 40th International Conference on Environmental Systems. Barcelona, Spain, 2010
- [7] Sato Ryoichi, Tsumiyama Tatsuo. Multilayerfoam [P]. JP Patent:2007090588, 2007-04-12
- [8] Hiasa Y, Tachikawa S, Ohnishi A, and et al. Thermal conductivity of polyimide foam from -100 to 100℃ [C]//18th European Conference on Thermophysical Properties, Pau, France, 2008, 4:1607-1612
- [9] 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
- [10] 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
- [11] Koyashiki K, Yamamoto S. Production process for laminate of polyimide foam and thermoplastic resin sheet and laminate [P]. JP Patent: 2011194796 (A), 2011-10-06
- [12] Meador M A, Miko C, Malow E J, et al. Polyimide aerogels cross-Linked through amine functionalized polyoligomeric silsesquioxane [J]. *America Chemical Society (ACS)-Applied Materials and Interfaces*, 2011(3):546-552

[13] Meador M A, Miko C, Malow E J, et al. Mechanically Strong, flexible polyimide aerogels cross-linked with aromatic triamine [J]. ACS Applied Materials and Interfaces, 2012(4): 536-544

[14] Chakkaravarthy C, Zachary L, Chariklia S L, et al. One-step room-temperature synthesis of fibrous polyimide aerogels from anhydrides and isocyanates and conversion to isomorphic carbons [J]. Journal of Materials Chemistry, 2010, (20): 9666-9678

[15] Guo H Q, Meador M A, Linda M, et al. Tailoring properties of cross-linked polyimide aerogels for better moisture resistance, flexibility, and strength[J]. ACS Applied Materials and Interfaces, 2012(4): 5422-5429

[16] 王素琴, 杨占红, 黎泓波, 等. H2O2 活化聚酰亚胺碳纳米纤维无纺布及其储电性能[J]. 纳米技术与精密工程, 2009,7(3): 195-201

[17] Hendrix W R. Forming a foamed polyimide article: US Patent, US3249561 [P]. 1966-05-03

[18] Hideki O, Shigeru Y. Aromatic polyimide foam [P]. US Patent: 20030065044, 2003-04-03

[19] Ryoichi S, Tatsuo T, Hideki O, et al. Foamed poly-

imide shaped article and process for Production of Same [P]. US Patent: 2004229969, 2004-10-18

[20] Yukio K, et al. Method for production of polyimide foam, and Polyimide foam [P]. WO Patent: 2009008499, 2009-01-15

[21] Tatsuya A, Hiroaki Y. Process for producing polyimide foam and polyimide foam [P]. US Patent: 2010331432 (A1), 2010-10-03

[22] Yukio K, Hiroaki Y, Masafumi K. Polyimide foam and method for producing same [P]. US Patent: 20110218265A1, 2011-09-08

[23] 张玉军, 仲红玲, 巩桂芬, 等. 超细碳纤维毡的制备及形貌特征[J]. 化学与粘合, 2009, 31(1): 25-29

[24] 王素琴, 赖垂林, 侯豪情, 等. 聚酰亚胺纳米纤维碳化极其储电性能的研究[J]. 江西师范大学学报, 2007, 31(4): 321-327

[25] Koyashiki K, Yamamoto S. Method for manufacturing laminate of polyimide foam and thermoplastic resin sheet and laminate [P]. JP Patent: 2011218779(A), 2011-11-04

(编辑 任涛)

(上接第 14 页)

[10] Ren Y, Lodge T P, Hillmyer M A. A simple and mild route to highly fluorinated model polymers [J]. Macromolecules, 2001, 34:4780-4787

[11] Zhang M, Russell T P. Graft copolymers from poly(vinylidene fluoride-co-chlorotrifluoroethylene) via atom transfer radical polymerization [J]. Macromolecules, 2006, 39:3531-3539

[12] Bunyard W C, Romack T J, Desimore J M. Perfluoropolyether synthesis in liquid carbon dioxide by hexafluoropropylene photooxidation [J]. Macromolecules, 1999, 32: 8224-8226

[13] Arrigoni S, Merli F, Farrow P. New low temperature

perfluoroelastomer for sealing in extreme operating environments. HPE and polymers for oil & gas 2010 [C]//Aberdeen;Scotland, 2010

[14] Scheirs J. Modern Fluoropolymers [M]. Wiley: New York, 1997:435-485

[15] Dannels B, Olsen D J. Process for preparing telomers from chlorotrifluoroethylene and trifluorotrchloroethane [P]. USP 4 849 556, 1989-01-18

[16] Ritter S K. Fluorochemicals go short [J]. Chem. Eng. News, 2010, 88:12-17

(编辑 李洪泉)