

# 几种热塑性聚酰亚胺泡沫热力学性能

沈燕侠 潘丕昌 詹茂盛 王凯

(北京航空航天大学材料学院,北京 100083)

**文 摘** 研究了几种热塑性聚酰亚胺泡沫的动态热力学性能和热失重性能。动态黏弹性分析表明,聚酰亚胺泡沫单体刚性越强,自制纯聚酰亚胺泡沫的  $T_g$  越高,所研究的几种热塑性聚酰亚胺泡沫的  $T_g$  相差达 55 ;与 TEEK 系列相比,自制泡沫的  $T_g$  稍高;加入玻璃微珠和碳纳米管 (CNT) 对泡沫的  $T_g$  影响不大,加入 30% (质量分数) 玻璃微珠  $T_g$  只提高 6 ,加入 5% (质量分数) CNT  $T_g$  只提高 5 。热失重分析表明,聚酰亚胺泡沫单体刚性越强,其起始分解温度越高,热失重 5% 时的起始分解温度达 550 ;加入玻璃微珠和碳纳米管能明显提高聚酰亚胺泡沫的起始热失重温度,热失重 5% 时,加入 30% (质量分数) 玻璃微珠可使起始热失重温度提高到 593 ,加入 5% (质量分数) CNT 可使起始热失重温度提高到 589 。

**关键词** 热塑性聚酰亚胺泡沫,空心玻璃微珠,碳纳米管,热力学

## Thermo-Mechanical Properties of Thermoplastic Polyimide Foams

Shen Yanxia Pan Pichang Zhan Maosheng Wang Kai

(School of Materials Science and Engineering, Beihang University, Beijing 100083)

**Abstract** This paper is concerned with dynamic thermo-mechanical properties and thermo-gravimetric characteristics of thermoplastic polyimide foams. Dynamic thermo-mechanical analysis demonstrated that the polyimide foams with more rigid monomers give higher  $T_g$  and the maximum difference of  $T_g$  could reach to 55 ;  $T_g$  of home-made polyimide foams is higher than  $T_g$  of TEEK; change in  $T_g$  of polyimide foams with hollow glass microspheres or CNT (carbon nanotubes) is even; variations in  $T_g$  of polyimide foams with 30% content of hollow glass microspheres and with 5% content of CNT are 6 and 5 , respectively. Thermo-gravimetric analysis showed that the polyimide foams with more rigid monomers give higher decomposing temperature and the maximum decomposing temperature could reach to 550 in 5% mass loss. Polyimide foams with filled glass microspheres or CNTs had higher thermo-loss temperature. The thermal weight-loss temperatures of polyimide foams with 30% content of hollow glass microspheres and with 5% content of CNT are 593 and 589 , respectively.

**Key words** Thermoplastic polyimide foam, Hollow glass microspheres, Carbon nanotubes, Thermo-mechanics

### 1 前言

聚酰亚胺<sup>[1]</sup>已广泛应用于航空航天等领域。泡沫结构的聚酰亚胺材料<sup>[2]</sup>不仅保持了原树脂优异的耐温、阻燃等性能,而且其质量轻,具有突出的透波特性和较好的柔性,回弹性,耐高、低温,不含卤素和消耗臭氧物质等优点。

聚酰亚胺泡沫的研究文献较多<sup>[3~8]</sup>,但只有少数国家具有聚酰亚胺泡沫的生产能力,而且品种不多<sup>[9~12]</sup>。我国研究的较少<sup>[13]</sup>,国内需求聚酰亚胺泡

沫产品基本靠进口。本文对自制聚酰亚胺泡沫、空心玻璃微珠和碳纳米管 (CNT) 填充聚酰亚胺泡沫进行了热力学性能研究。

### 2 实验

热塑性聚酰亚胺泡沫体系分别为: ODPA (3,3',4,4'-二苯醚四酸二酐)/3,4'-ODA (3,4'-二氨基二苯醚)、BTDA (3,3',4,4'-二苯酮四酸二酐)/3,4'-ODA、ODPA/4,4'-ODA (4,4'-二氨基二苯醚)和 BTDA/4,4'-ODA 纯泡沫体系;空心玻璃微

收稿日期:2007-09-30

基金项目:国家高技术研究发展专项经费资助(2006AA03Z562)

作者简介:沈燕侠,1979年出生,博士研究生,主要从事聚酰亚胺泡沫的研究

珠填充 ODPA /3,4'-ODA 以及 CNT 填充 ODPA /3,4'-ODA 泡沫体系。

性能测试:采用 DMTA - 型动态力学热分析仪测试泡沫的动态热力学性能,升温速率为 5 /min;采用 Rheometric Scientific 热重分析仪测试泡沫的热失重温度,氮气环境、升温速率为 10 /min。

### 2.1 纯泡沫的动态热力学性能

损耗因子 ( $\tan \delta$ ) 反映材料在动态载荷下,损耗与储能模量变化快慢的程度。聚合物处于玻璃态时,因为泡沫的黏度很低,聚合物链段不能移动,随着温度的升高,高聚物逐渐由玻璃态进入到橡胶态,聚合物链段达到从“冻结”到“自由”的转变,分子运动增大,但体系的黏度还很高,内摩擦很大,链段运动跟不上外部应力或应变的变化,因此,应力与应变之间的相位差很大,表现出较大的力学损耗,因而内耗  $\tan \delta$  在转变区达到最大值。图 1 表示不同分子结构纯聚酰亚胺泡沫的  $\tan \delta$ -T 曲线。

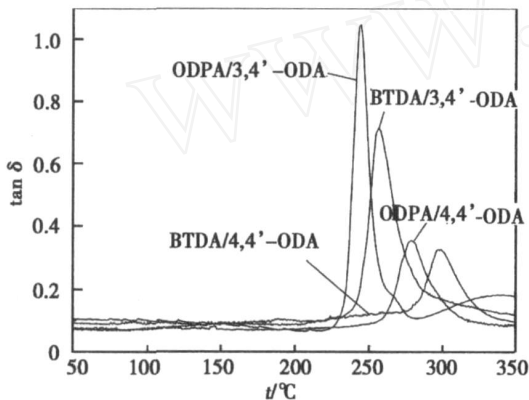


图 1 不同体系聚酰亚胺泡沫的  $\tan \delta$ -T 曲线

Fig 1  $\tan \delta$ -T curves of different polyimide foams

由图 1 可知,单体结构对聚酰亚胺泡沫  $T_g$  影响较大,二酐的刚性越好 (BTDA > ODPA),泡沫的  $T_g$  越高,二胺的刚性越好 (4,4'-ODA > 3,4'-ODA) 聚酰亚胺泡沫的  $T_g$  越高;高聚物分子的刚性越强,对分子运动的束缚越强,需要足够外力对体系做功,所以  $\tan \delta$  表现出明显滞后,其  $T_g$  越高。

BTDA /3,4'-ODA 与 ODPA /3,4'-ODA 体系相比二酐的改变使得  $T_g$  升高了 12 , BTDA /4,4'-ODA 与 ODPA /4,4'-ODA 体系相比二酐的改变使得  $T_g$  升高了 20 ;ODPA /4,4'-ODA 与 ODPA /3,4'-ODA 体系相比二胺的改变使得聚酰亚胺泡沫  $T_g$  提高了 35 , BTDA /4,4'-ODA 与 BTDA /3,4'-ODA 体系相比二胺的改变使得聚酰亚胺泡沫  $T_g$  提高了 43 。由此看出,二胺结构对聚酰亚胺泡沫  $T_g$  的影响比二酐结构的影响大。

将以上四种体系聚酰亚胺泡沫与国外几种聚酰亚胺泡沫的  $T_g$  的比较结果列于表 1。

表 1 国外与自制聚酰亚胺泡沫的  $T_g$  比较

Tab 1 Comparison of  $T_g$  of foreign and home-made polyimide foams

聚酰亚胺泡沫产品	所用单体	$T_g$ /
TEEK - HH	ODPA /3,4'-ODA	237
TEEK - L8	BTDA /4,4'-ODA	283
自制	ODPA /3,4'-ODA	245
	BTDA /3,4'-ODA	257
	ODPA /4,4'-ODA	280
	BTDA /4,4'-ODA	300

由表 1 可知,自制聚酰亚胺泡沫的耐热性能明显优于同体系 TEEK 系列产品。而 BTDA /3,4'-ODA、ODPA /4,4'-ODA 两种自制产品的  $T_g$  也满足高温要求。

图 2 表示不同聚酰亚胺泡沫体系的 TGA 曲线。由图 2 可知,随单体刚性增加 (ODPA < BTDA, 3,4'-ODA < 4,4'-ODA) 聚酰亚胺泡沫热失重起始温度也提高,其中 BTDA /4,4'-ODA 热失重 5% 时的温度可达 550 ,泡沫体系热分解温度大小顺序为: BTDA /4,4'-ODA > ODPA /4,4'-ODA > BTDA /3,4'-ODA > ODPA /4,4'-ODA, 单体二胺的影响比二酐对泡沫热性能影响稍大,其结果和 DMTA 分析结果相一致。

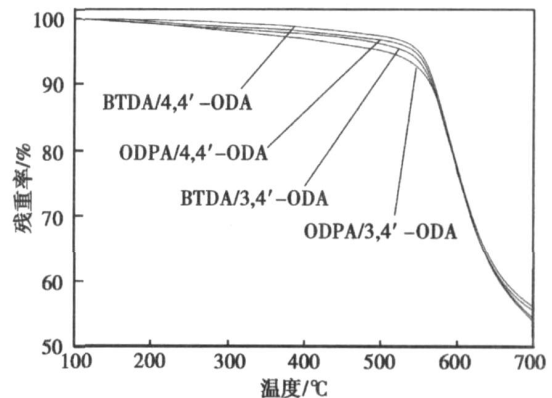


图 2 不同体系聚酰亚胺泡沫的 TGA 曲线

Fig 2 TGA-curves of different polyimide foams

### 2.2 微粒子填充聚酰亚胺泡沫的热力学性能

少量微粒子填充聚酰亚胺泡沫后泡沫密度增加不大,表 2 表示微粒子填充量与泡沫密度的关系。由表 2 可知,随微粒子加入量的增大,泡沫密度明显增加,与理论值相比聚酰亚胺泡沫密度有所增加,这是由于泡沫与填充粒子结合性较差所导致。可由图 3 来解释,图 3(a)表示泡沫材料基体树脂之间本身的作用关系,泡沫孔之间互相连接成为泡沫整体;在基体含量不变的情况下,随着填充粒子的加入,由于粒子与聚合物间结合性较差,使得泡沫间隙增大,如图 3(b)所示,泡孔之间不能全部接触;当填充量增大到一定程度,泡沫基体间基本不能连接,如图 3(c)所示;因此必须增加基

体含量才能制备整体泡沫材料,如图 3(d)所示,泡孔之间已有部分联结,因此为了保证泡沫的完整性,粒子填充泡沫实际密度比理论密度稍大。

图 4和图 5 分别表示空心玻璃微珠和 CNT填充聚酰亚胺泡沫的  $\tan \delta - T$  曲线。分析可知,加入空心玻璃微珠和 CNT会使泡沫的  $T_g$  向高温方向移动,当空心玻璃微珠质量分数为 30%时,泡沫的  $T_g$  比纯泡沫仅提高约 6 ,当 CNT质量分数为 5%时,泡沫的  $T_g$  比纯泡沫仅提高约 5 ;随着填充粒子含量的增大,泡沫的  $T_g$  越高,这是因为填充微粒子起到了物理交联剂的作用,增强了分子间的作用力,需要更高的能量才能使分子链运动,因而  $\tan \delta$  向高温方向移动;同时微粒子含量越大,即泡沫树脂基体越少,在承受动态载荷时,大

量的微粒子阻碍了泡沫树脂基体大分子的滑移,不利于能量的快速衰减,从而使  $\tan \delta$  峰值降低。

表 2 微粒子填充量与泡沫密度的关系

Tab 2 Relationship between densities and contents of particles

填充粒子	质量分数 /%	泡沫实际密度	泡沫理论密度
		/kg·m <sup>-3</sup>	/kg·m <sup>-3</sup>
无	0	50	50.0
	5	65	52.5
	10	75	55.0
	20	95	60.0
	30	120	65.0
空心玻璃微珠	0.5	50	50.5
	1.0	56	50.5
	3.0	77	51.5
	5.0	91	52.5
	WNT		

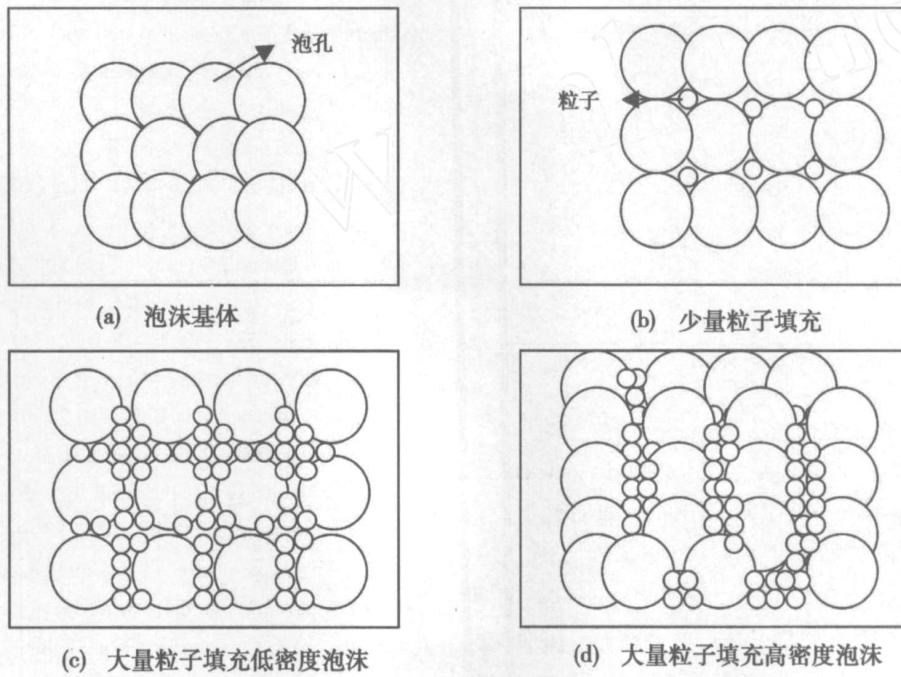


图 3 粒子填充泡沫结构示意图

Fig 3 Sketch of polyimide foam filled with particulates

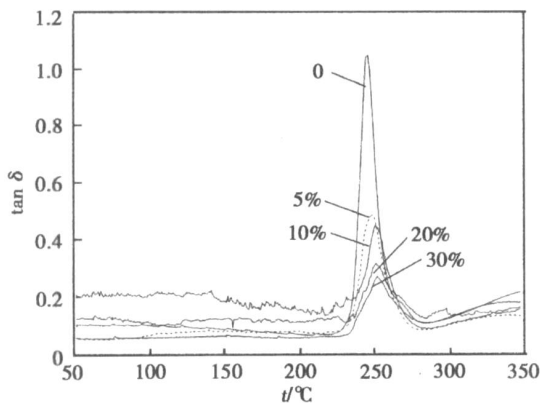


图 4 空心玻璃微珠填充聚酰亚胺泡沫的  $\tan \delta - T$  曲线

Fig 4 Tan  $\delta - T$  curves of polyimide foams filled with hollow glass microspheres

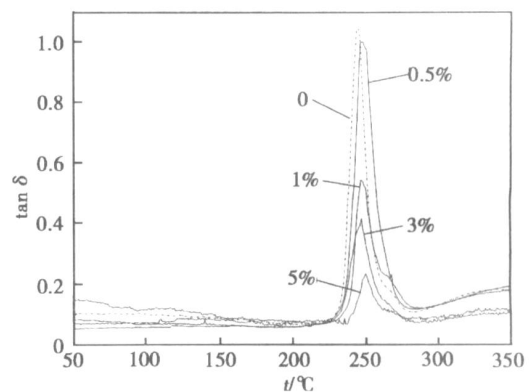


图 5 CNT填充聚酰亚胺泡沫的  $\tan \delta - T$  曲线

Fig 5 Tan  $\delta - T$  curves of polyimide foams filled with CNTs

图 6、图 7 分别为空心玻璃微珠填充聚酰亚胺泡沫与 CNT 填充聚酰亚胺泡沫的 TGA 曲线。

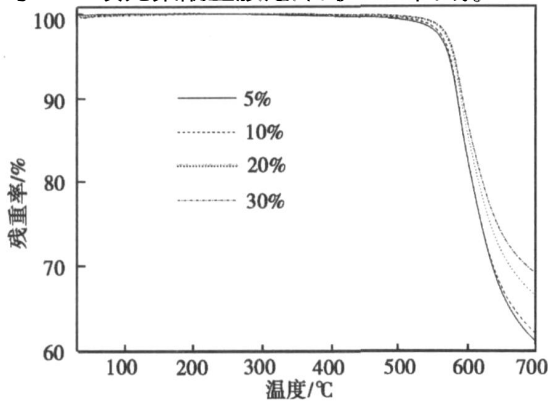


图 6 空心玻璃微珠填充聚酰亚胺泡沫的 TGA 曲线

Fig 6 TGA-curves of polyimide foams filled with hollow glass microspheres

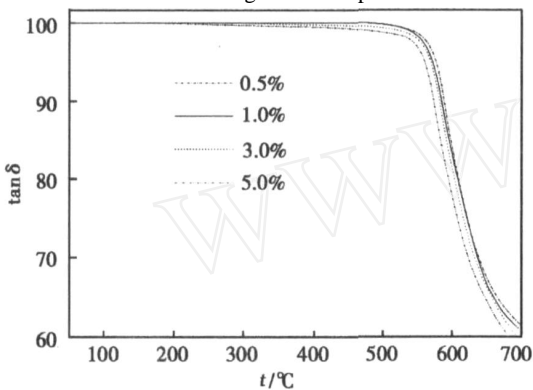


图 7 碳纳米管填充聚酰亚胺泡沫的 TGA 曲线

Fig 7 TGA-curves of polyimide foams filled with CNTs

由图 5 和图 6 可知,微粒子的加入能明显提高泡沫体系的热失重起始温度,热失重 5% 时,ODPA /3,4'-ODA 泡沫的失重温度为 500 ;加入 5% (质量分数)、和 30% (质量分数)空心玻璃微珠,其泡沫热失重 5% 时的温度分别为 574 和 593 ,添加 0.5% (质量分数)、5% (质量分数) CNT,其泡沫热失重 5% 时的温度分别为 576 和 589 。可见,加入少量微粒子可较大改善聚酰亚胺泡沫的热分解性能。

### 3 结论

(1)聚酰亚胺泡沫单体结构对聚酰亚胺泡沫动态热力学性能的影响较大,单体刚性越强,泡沫  $T_g$  越高,不同体系  $T_g$  最高相差 55 ;与国外同类产品相比,自制聚酰亚胺泡沫热性能更优越;热失重分析表明,单体结构对聚酰亚胺泡沫的分解温度影响较大,其中 BTDA /4,4'-ODA 体系在 5% 热失重温度最高

可达 550 。

(2)在聚酰亚胺泡沫中加入空心玻璃微珠或 CNT,泡沫的  $T_g$  均有所提高。加入 30% (质量分数)玻璃微珠可使泡沫  $T_g$  提高 6 ,加入 5% (质量分数) CNT 可使泡沫  $T_g$  提高 5 ;加入空心玻璃微珠和 CNT 能明显提高泡沫的热失重温度,失重 5% 时,加入 30% (质量分数)玻璃微珠的泡沫热失重温度提高到 593 ,加入 5% (质量分数) CNT 的泡沫热失重温度提高到 589 。

### 参考文献

- 1 丁孟贤,何天百.聚酰亚胺新型材料.北京:科学出版社,1998:1~20
- 2 邱银,汪树军.聚酰亚胺泡沫材料.化工新型材料,2003;31(8):15~17
- 3 Williams K, Weiser E S, Fesmire J E et al Effects of cell structure and density on the properties of high performance polyimide foams Polymers for advanced technology, 2005; 16: 167 ~ 174
- 4 Vazquez J M, Cano R J, Jensen B J et al Polyimide foams USP 2006/0 063 848 A1, 2006 - 03 - 23
- 5 Weiser E S, Landing Drive, Kaneshiro Hisayasu Polyimide precursor solid residuum. EPP 9 962 984, 1999 - 12 - 09
- 6 Weiser E S, Clair T L S, Echigo Y et al Aromatic polyimide foam. USP6 133 330, 2000 - 10 - 17
- 7 Weiser E S, News Newport, Clair T L S et al Polyimide precursor solid residuum. USP6 180 746 B1, 2001 - 0130
- 8 William S M K, Holland D B, Melendez O et al Aromatic polyimide foams: factors that lead to high fire performance. Polymer Degradation and Stability, 2005; 88: 20 ~ 27
- 9 Rexfoam closed cell polyimide foam technical data sheet, Sordal <http://www.sordal.org/products.htm>
- 10 Solimide polyimide foam, Solimide <http://www.insulation.org/matl/pdfs/010325-229.pdf>
- 11 Solrex A New Light Weight, Thermal-Acoustic insulation that can be easily repaired at sea <http://www.sordal.org/products.html>
- 12 Rohm foam, Rohacell - A. <http://www.nfgsales.com/roh.htm>
- 13 朱宝库,楚晖娟,徐又一等.聚醚偶联前体过程制备聚酰亚胺泡沫的方法. CNP1 528 808 A, 2004
- 14 NASA Case Number: LAR - 15831 - 1, - 2, - 3, LAR - 15767 - 1, LAR - 15977 - 1. High-Performance TEEK polyimide insulation foam technology. Inventions and Contributions Board Space Act Award Application, 2001

(编辑 吴坚)