

高密度 PMI 泡沫塑料的制备、结构与性能研究

张乐 张广成 米星宇 刘良威

(西北工业大学理学院应用化学系,西安 710129)

文 摘 以丙烯腈、甲基丙烯酸为主单体制备 AN/MAA 型高密度 PMI 泡沫塑料,探讨了发泡剂用量、发泡温度和发泡时间对 PMI 泡沫塑料密度的影响规律,研究了高密度 PMI 泡沫塑料的微观结构、力学性能和 10 GHz 的高频介电性能。结果表明,调控发泡剂用量为 1~5 phr、发泡温度 170~180℃、发泡时间 40 min,可制备出密度为 150~450 kg/m³ 的高密度 PMI 泡沫塑料,随着其密度的增大,泡棱变粗、泡壁变厚、泡孔平均孔径变小;其拉伸、压缩强度显著增加,并与理论计算值基本一致;高频介电常数和介电损耗呈近线性规律增大。

关键词 高密度,PMI 泡沫塑料,微观结构,力学性能,介电性能

Preparation, Structure and Properties of High Density PMI Foam

Zhang Le Zhang Guangcheng Mi Xingyu Liu Liangwei

(Department of Applied Chemistry, School of Science, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710129)

Abstract High density Polymethacrylimide (PMI) foam was prepared by using methacrylic acid (MAA) and acrylonitrile (AN) as the main monomers. The influence of the flowing agent dosage, foaming temperature and foaming time on the density of PMI foam was discussed. The microstructure, mechanical performance and dielectric electrical properties at 10 GHz of the high-density PMI foam were studied. The results indicate that high-density PMI foam with the density of 150 to 450 kg/m³ can be obtained by foaming 40 min at 170 to 180℃ with 1 to 5 phr flowing agent. The bubble edges and bubble walls of the high-density PMI foam gradually thickened with the increase of the foam density, following the decrease of the average cellular diameter. Meanwhile, the mechanical properties including compression strength, tensile strength was improved gradually, which was closed to the theoretically calculated values, and the dielectric constant and dielectric loss increased linearly at the same time.

Key words High density, PMI foam plastics, Microstructure, Mechanical performance, Dielectric properties

0 引言

硬质泡沫塑料的性能与其密度关系密切,一般而言,压缩、剪切、拉伸、弯曲强度及模量等力学性能均随密度增加而增大。聚甲基丙烯酰亚胺 (PMI) 泡沫塑料具有 100% 的闭孔结构,比交联聚氯乙烯 (XPVC)、聚氨酯 (PUR) 等硬质泡沫塑料具有更高的强度、模量和抗蠕变性能,耐热性能达到 240℃,是目前耐热性最好的刚性结构泡沫塑料之一,可以满足 190℃ 的固化工艺对尺寸稳定性的要求^[1-3]。PMI 泡沫塑料凭借其优异的性能被广泛的应用于航空航天、交通运输以及体育器材等众多领域^[4-7]。在某些领域如飞机雷达罩等需要较高密度的 PMI 泡沫塑料,对此高密度 PMI 泡沫塑料的制备技术以及泡孔结构

和介电性能^[8]的研究少有报道。本文通过控制配方中发泡剂含量以及发泡温度和发泡时间,制取了密度为 150~450 kg/m³ 的高密度 PMI 泡沫塑料,探讨了高密度 PMI 泡沫塑料的微观结构、力学性能、高频介电性能。

1 实验

1.1 主要原料与仪器

丙烯腈 (AN),成都科龙化学试剂厂;甲基丙烯酸 (MAA),西安有机化工厂;甲基丙烯酰胺 (MAM),天津科密欧试剂公司;偶氮二异丁腈 (AIBN),上海山浦化工有限公司,以上均是化学纯;异丙醇,天津富宇精细化工有限公司,分析纯。

强循环水浴槽,自制;CMT6303 型微机控制电子

收稿日期:2012-06-19

作者简介:张乐,1988 年出生,硕士研究生,主要从事高性能 PMI 泡沫塑料的研究。E-mail:zhangle6677@163.com

万能试验机,深圳新三思试验仪器有限公司;正置金相 DCM-300 型光学显微镜,上海蔡康光学仪器有限公司;S914 型高频介电性能测试仪,上海爱仪设备有限公司。

1.2 制备技术路线

(1) 聚合:聚合模具由平板无机玻璃和橡胶密封圈构成,模腔厚度 10~20 mm。将 50 phr AN 单体、50 phr MAA 单体、2~8 phr MAM 和 0.05~0.30 phr 的 AIBN 及 0~6 phr 的发泡剂混合均匀后注入模具,将模具放在恒温水浴槽内聚合,水温 40~60℃,聚合时间 48~72 h。

(2) 发泡:先将共聚物板在 120℃ 烘箱中预热 0.5 h,再升高温度至 160~200℃ 进行发泡,发泡时间 10~70 min。

(3) 热处理:冷却到室温后的发泡板夹于铝合金板间并放入液压机中热处理,热处理条件为 0.3 MPa、150℃/2 h,以便使泡沫板环化、交联等反应更加充分,并使泡沫板平整。

1.3 测试与表征

泡沫塑料密度测定按照 ASTM D 1622—98 进行。

发泡倍率的测定:测量可发泡共聚物发泡前后长、宽、厚三个方向的尺寸,每个方向选取三个不同位置测量后取平均值,按如下公式计算:

$$\varepsilon_L = \frac{L_1}{L_0}; \quad \varepsilon_W = \frac{W_1}{W_0}; \quad \varepsilon_T = \frac{T_1}{T_0} \quad (1)$$

式中, ε_L 、 ε_W 、 ε_T 分别为试样长度、宽度及厚度方向上的膨胀倍率; L_1 、 W_1 、 T_1 分别为可发泡共聚物发泡后长度、宽度及厚度; L_0 、 W_0 、 T_0 分别为可发泡共聚物发泡前长度、宽度及厚度。

泡孔结构分析:将泡沫塑料切成薄片,用正置金相 DCM-300 型光学显微镜观察泡孔结构,放大倍率为 100 倍。

泡沫塑料平均泡孔孔径按照 GB/T12811—1999 测试。

力学性能测试:分别按照 ASTM D 1621 测试拉伸强度,ASTM D 638 测试压缩强度。

高频介电性能:按照 GB/T5597—1999 测试,用高频介电性能测定仪测定,测试频率 10 GHz。

泡沫塑料的孔隙率,用密度法按公式(4)测定:

$$f = 1 - \frac{\rho}{\rho_0} \quad (2)$$

式中, f 为泡沫塑料的孔隙率, ρ 为泡沫塑料的密度, ρ_0 为 AN/MAA 共聚物的密度。

2 结果讨论

PMI 泡沫塑料的发泡成型过程符合经典的三阶段理论:气泡核的形成、气泡的膨胀和泡体的固定

型^[9]。在可发泡共聚物板自由发泡过程中,影响 PMI 泡沫塑料最终密度的主要因素是发泡剂的含量、发泡温度和发泡时间等。

2.1 发泡剂含量对 PMI 泡沫塑料密度的影响

图 1 是发泡剂含量对 PMI 泡沫塑料密度的影响,发泡温度为 175℃,发泡时间 30 min。从图 1 可以看出,随着发泡剂含量的提高,泡沫塑料的密度不断降低。这是因为发泡剂含量增大,共聚物中气泡核的数量增加,发泡过程中充入气泡核的气体量增大,促使气泡膨胀速率加快,泡孔平均孔径增加,泡沫塑料密度迅速降低。由此可见,要制备密度在 150~450 kg/m³ 的高密度 PMI 泡沫塑料,以发泡剂含量 1~5 phr 较为合适。

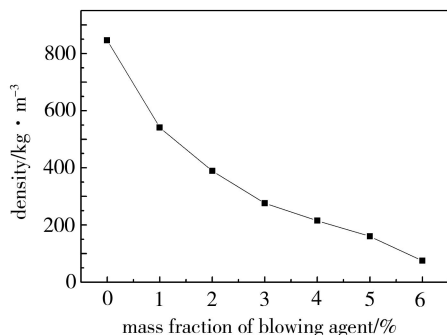


图 1 发泡剂含量对 PMI 泡沫塑料密度的影响
Fig. 1 Influence of mass fraction of blowing agent on density of PMI foam plastics

2.2 发泡温度对 PMI 泡沫塑料密度的影响

固定发泡剂含量为 3 phr,发泡时间 30 min,发泡温度对 PMI 泡沫塑料密度的影响如图 2 所示。

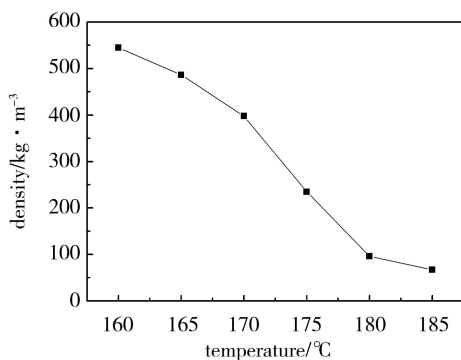


图 2 发泡温度对 PMI 泡沫塑料密度的影响
Fig. 2 Influence of foaming temperature on density of PMI foam plastics

可以看出,随着发泡温度的增加,泡沫塑料密度逐渐降低,而且在 170~180℃,PMI 泡沫塑料的密度下降更快。这是因为在共聚物在较低温度下发泡时,发泡剂产生气体量较少,速率慢,气体膨胀率也小,此时树脂熔体黏度大,气体充入气泡核阻力大,泡孔膨胀倍率小;而在 170~180℃ 发泡时,熔体黏度迅速降低,发泡剂产生气体的速率也急剧增加,气体膨胀率

也增大,泡体迅速膨胀,与此同时,分子链中的一COOH、—CONH₂ 和—CN 之间的环化反应、交联反应和分子重排反应也在同时加速进行,这个过程有助于泡体的固化稳定,两者综合作用的结果使泡沫塑料密度急剧下降;当发泡温度升高到 180℃ 以上时,分子链中的环化反应、交联反应和分子重排反应速率增加过快,导致泡体固化稳定速度太快,限制了泡体的膨胀能力,使得泡沫塑料密度的下降速率较小。

2.3 发泡时间对 PMI 泡沫塑料密度的影响

固定发泡剂含量为 3 phr、发泡温度 170℃,发泡时间对 PMI 泡沫塑料密度的影响如图 3 所示。可以看出,泡沫塑料的密度随发泡时间的延长而降低。在 40 min 之内,泡沫塑料的密度随发泡时间的延长快速下降,超过 40 min 之后,泡沫塑料的密度变化较小。这是因为在泡体膨胀的初始阶段,气体源源不断的充入气泡核中,气泡内部压力大于外界压力,因此气泡不断膨胀,持续一段时间后,泡体内外压力趋于平衡,这时泡孔尺寸不再变化,泡体渐渐固化稳定,泡沫塑料密度基本稳定下来。PMI 泡沫塑料的最佳发泡时间为 40 min。

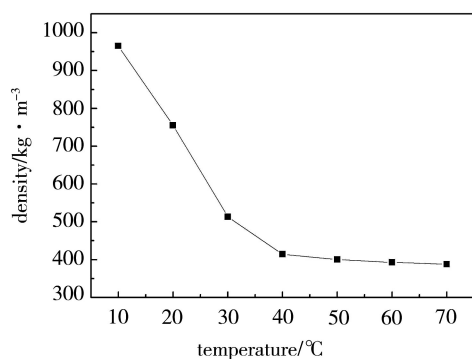


图3 发泡时间对 PMI 泡沫塑料密度的影响

Fig. 3 Influence of foaming time on density of PMI foam plastics

上述实验结果说明,通过调控发泡剂用量、发泡温度和发泡时间可以有效控制 PMI 泡沫塑料的密度。制备 150 ~ 450 kg/m³ 范围内高密度 PMI 泡沫塑料时,发泡剂含量为 1 ~ 5 phr、发泡温度 170 ~ 180℃,发泡时间 40 min。

2.4 高密度 PMI 泡沫塑料的微观结构

高密度 PMI 泡沫塑料在长、宽、厚三维方向上的发泡倍率和泡孔平均孔径测试结果如表 1 所示,可以看出:随着密度增加,发泡倍率和泡孔平均孔径均减小。这是因为在发泡过程中,发泡剂产生的气体充入气泡核中使其膨胀,泡孔孔径增加,泡沫塑料中气体所占体积增大,泡沫塑料密度逐渐降低,因此泡沫塑料密度越小,发泡倍率和泡孔平均孔径越大,反之亦然。其次,同一密度 PMI 泡沫塑料在长、宽方向上的

发泡倍率和泡孔平均孔径基本一致,厚度方向发泡倍率和泡孔平均孔径略大于长宽方向。这是因为 AN/MAA 共聚物板厚度远小于长宽方向上尺寸,泡孔膨胀过程中厚度方向所遇到的阻力较小,因此泡沫塑料在厚度方向上的发泡倍率和泡孔平均孔径略大于长宽方向。

表 1 高密度 PMI 泡沫塑料不同方向发泡参数

Tab. 1 Foam parameters of high-density PMI foam plastics in different directions

密度 / kg·m ⁻³	发泡倍率			泡孔平均孔径/mm		
	长度方向	宽度方向	厚度方向	长度方向	宽度方向	厚度方向
140	1.95	1.94	2.18	0.22	0.22	0.23
197	1.73	1.73	1.95	0.18	0.19	0.20
320	1.52	1.50	1.72	0.15	0.14	0.16
426	1.34	1.36	1.49	0.11	0.12	0.13

对不同密度 PMI 泡沫塑料进行光学显微镜观察,其泡孔显微照片如图 4 所示。

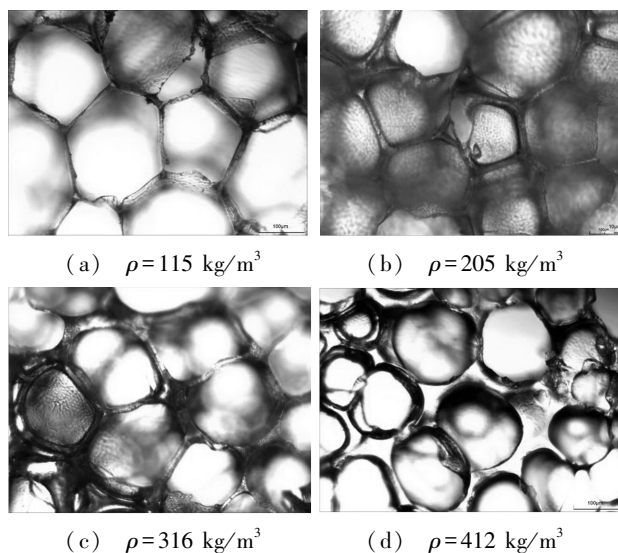


图 4 PMI 泡沫塑料光学显微照片 100×

Fig. 4 Optical microscope photographs of PMI foam plastics

从图 4 可以看出,PMI 泡沫塑料泡孔由泡壁和泡棱组成,泡壁均呈多边形平面,泡棱平直且厚度比较均匀,泡体由多个平面泡壁与泡棱围成多面体结构,泡壁和泡棱无破损和断裂现象,是一种典型的闭孔泡沫塑料结构。随着泡沫塑料密度增加,泡棱变粗,泡壁变厚,泡壁的透光性变差,泡壁由多边形向圆形渐变。

2.5 高密度 PMI 泡沫塑料的力学性能

基于接近泡体实际结构的五边形正十二面体模型,Menges 和 Knipschild 研究了硬质聚氨酯泡沫塑料的力学性质,得到的拉伸、压缩等力学参数为^[10]:

$$\sigma_{\text{uf}} = C_1 \frac{\rho_f}{\rho_p} \sigma_{\text{yp}} \quad (3)$$

式中, σ_{cf} 为泡沫塑料拉伸强度, σ_{yp} 为聚合物拉伸屈服强度, ρ_f 为泡沫塑料密度, ρ_p 为聚合物密度, C_1 为常数。

$$\sigma_{cf} = C_2 \left(\frac{\rho_f}{\rho_p} \right)^2 E_p \quad (4)$$

式中, σ_{cf} 为泡沫塑料压缩强度, E_p 为聚合物弹性模量, C_2 为常数。

公式(3)与公式(4)表明,密度是影响泡沫塑料力学性能的主要因素之一,公式中的 C_1 、 C_2 是与泡沫塑料的泡壁形态相关的常数,随着泡沫塑料的品种不同而改变^[11]。假设 PMI 泡沫塑料为 100% 闭孔泡沫塑料,在不同密度时具有相同的泡孔形态。共聚物的密度为 1 200 kg/m³。选择密度为 270 kg/m³ 的 PMI 泡沫塑料的力学性能测试值代入式(3)与式(4)中计算可以得到 C_1 为 0.537、 C_2 为 1.207。将 C_1 与 C_2 的值代入公式(3)与(4)中,并代入不同密度,可以计算出不同密度的 PMI 泡沫塑料的力学性能值,如表 2 所示。

表 2 高密度 PMI 泡沫塑料力学性能的理论值与测试值对比

Tab.2 Comparison of theoretically calculated values of high-density PMI foam with experimental data

密度/kg·m ⁻³	拉伸强度/MPa		压缩强度/MPa	
	理论值	测试值	理论值	测试值
1200	-	91.1	-	190
75	-	2.2	-	1.7
164	6.68	6.65	4.29	4.35
211	8.60	8.57	7.11	7.10
270	11.00	11.00	11.63	11.63
341	13.58	13.63	18.45	18.51
410	16.71	16.74	26.83	26.96

从表 2 可以看出,高密度 PMI 泡沫塑料的力学性能的理论值与 100% 闭孔的五边形正十二面体模型的理论计算值基本一致,这也验证了高密度 PMI 泡沫塑料为 100% 闭孔泡沫塑料,其泡孔结构基本符合五边形正十二面体模型。与密度为 75 kg/m³ 的低密度 PMI 泡沫塑料相比,高密度 PMI 泡沫塑料的拉伸强度、压缩强度有大幅度的提高。

2.6 密度对 PMI 泡沫塑料高频介电性能的影响

高分子材料的介电性能取决于材料本身及其微观结构^[12],泡沫塑料由树脂和气体组成,其介电性能与树脂和泡孔结构有关。图 5 是高密度 PMI 泡沫塑料在 10 GHz 下的高频介电性能。

可以看出,随着 PMI 泡沫塑料密度的增加,其高频介电常数和介电损耗呈近线性关系的增加,总体上 PMI 泡沫塑料仍然是低介电常数和低介电损耗的材

料,对使用于透波材料领域十分有利,因此可以通过调控 PMI 泡沫塑料的密度获得具有明确要求高频介电常数和介电损耗的材料。对高密度 PMI 泡沫塑料而言,其基本组成是树脂和气体,其介电性能也取决于这两部分^[13]。气体具有极低的介电常数和介电损耗,因此泡沫塑料的孔隙率越高,泡沫塑料的介电常数和介电损耗就越低^[14],不同密度 PMI 泡沫塑料的孔隙率如表 3 所示。

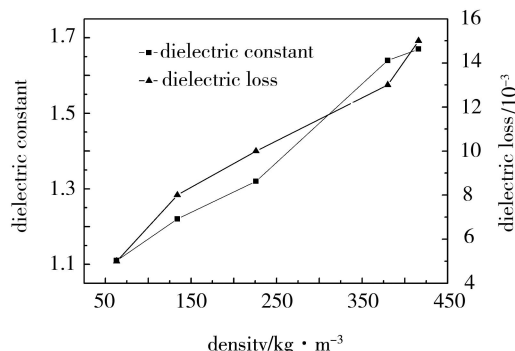


图 5 密度对 PMI 泡沫塑料的高频介电性能影响

Fig.5 Influence of density on high-frequency dielectric properties of PMI foam

表 3 不同密度 PMI 泡沫塑料的孔隙率

Tab.3 Porosities of PMI foam plastics with different density

密度/kg·m ⁻³	孔隙率/%	密度/kg·m ⁻³	孔隙率/%
63	94.8	380	68.3
134	88.8	416	65.3
226	81.2		

从表 3 可以看出,当泡沫塑料密度为 63 kg/m³ 时,其孔隙率为 94.75%,当泡沫塑料密度增加到 416 kg/m³ 时,其孔隙率仅为 65.33%,因此随着 PMI 泡沫塑料密度增加,其孔隙率迅速下降,介电常数和介电损耗增大。

3 结论

(1) PMI 泡沫塑料的密度随发泡剂含量、发泡温度、发泡时间的增加而降低,通过调节这三个因素可获得不同密度的高密度 PMI 泡沫塑料。密度为 150 ~ 450 kg/m³ 的高密度 PMI 泡沫塑料的发泡剂含量为 1 ~ 5 phr、发泡温度 170 ~ 180℃、发泡时间 40 min。

(2) 高密度 PMI 泡沫塑料厚度方向的发泡倍率和泡孔孔径略大于长宽方向,随着泡沫塑料密度增大,泡棱变粗、泡壁变厚、泡孔平均孔径变小。

(3) 相比密度 75 kg/m³ 的 PMI 泡沫塑料,高密度 PMI 泡沫塑料的拉伸、压缩强度显著增加,并与基于 100% 闭孔率的五边形正十二面体力学模型的理论计算值基本一致。

(4) 高密度 PMI 泡沫塑料的高频介电常数和介

电损耗随着密度的增加呈近线性规律增大,可以通过对密度的控制得到有明确要求的高频介电材料。

参考文献

[1] 刘铁民,张广成,陈挺,等. 泡沫塑料高性能化研究进展[J]. 工程塑料应用, 2006, 34(1):61-64

[2] 陈挺,张广成,刘铁民,等. 丙烯腈/甲基丙烯酸共聚物泡沫塑料的制备与表征[J]. 中国塑料, 2006, 20(3):70-74

[3] 曹明法,胡培. 船用玻璃钢/复合材料夹层结构中的泡沫塑料[J]. 江苏船舶, 200421(2):3-6

[4] 赵飞明,安思彤,穆哈. 聚甲基丙烯酰亚胺(PMI)泡沫研制现状[J]. 宇航材料工艺, 2008,38(1):1-9

[5] Seibert H. PMI Foam Cores Find Further Applications [J]. Reinforced Plastics (UK), 2000, 44(1):36-38

[6] Geyer W, Seibert H, Maier L, et al. Thermostable microporous polymethacrylimide foams [P]. CA Patent, CA02544046

[7] 谢克磊,曲春艳,王德志,等. 聚甲基丙烯酰亚胺(PMI)泡沫塑料的制备及研究进展[J]. 化工新型材料, 2008,36(10):34-36,39

[8] Melda S, Elif A P, Aysenur G, et al. Electrochemical impedance study of polyaniline electrocoated porous carbon foam [J]. Progress in Organic Coatings, 2008, 62 (1):96-104

[9] 吴舜英,徐敬一. 泡沫塑料成型[M]. 北京:化学工业出版社,1993:1-3

[10] 卢子兴,赵明洁. 泡沫塑料力学性能研究进展[J]. 力学与实践, 1998,20(2):1-9

[11] 张广成,陈挺,张翠,等. 丙烯腈/甲基丙烯酸共聚物及其泡沫塑料的力学性能[J]. 西北工业大学学报, 2006, 24(5):629-633

[12] 晁芬,梁国正. 双马来酰亚胺/钛酸钡复合材料介电性能的研究[J]. 功能材料, 2007,38:654-657

[13] 谢小琴,顾媛娟,等. 改性双马来酰亚胺泡沫塑料的成型工艺研究[J]. 工程塑料应用, 2008,36,10:51-55

[14] Chu Huijuan, Zhu Baoku, Xu Yiyu. Preparation and dielectric properties of polyimide foams containing crosslinked structures [J]. Polymers for Advanced Technologies, 2006,17:366-371

(编辑 李洪泉)

(上接第 59 页)

(2)通过 CVD 法,以热处理后的 Ni-Fe-P 合金为催化剂,制备出纤维长度达到毫米级,螺旋直径及单根纤维直径分别为 2~3 μm、0.5~0.8 μm 的双螺旋碳纤维,最佳反应条件为:C₂H₂:N₂:H₂=20:40:60 mL/min,反应温度 650℃,反应时间 120 min,噻吩温度 35℃。研究发现,反应温度与噻吩引入量较低时,多为无规则扭曲碳纤维,反应温度与噻吩引入量较高则会形成无规则的大尺寸螺旋碳纤维。

参考文献

[1] Bi H, Kou K C, Ostrikov K, et al. Microstructure and electromagnetic characteristics of Ni nanoparticle film coated carbon microcoils[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2009, 47(8):796-800

[2] Yang S M, Chen X Q, Motojima S. Tactile sensing properties of protein-like single-helix carbon microcoils[J]. Car-

bon, 2006, 44:3348-3378

[3] Raghubanshi H, Hudson M, Srivastava O N. Synthesis of helical carbon nanofibres and its application in hydrogen desorption[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2011, 36(7):4482-4490

[4] Da W L, Lu J P, Yong K W, et al. The effect of changes in synthesis temperature and acetylene supply on the morphology of carbon nanocoils[J]. Carbon, 2012, 50(7):2571-2580

[5] Da W L, Lu J P, Juan J Q, et al. Highly efficient synthesis of carbon nanocoils by catalyst particles prepared by a sol-gel method[J]. Carbon, 2010, 48(1):170-175

[6] Jian F P, Qin L, Bing W, et al. Preparation and characterization of electroless Ni-Fe-P alloy films on fly ash cenospheres[J]. Powder Technology, 2012, 226:246-252

(编辑 李洪泉)