

硬质闭孔聚酰亚胺结构泡沫的结构调控与性能

李姝姝, 胡爱军, 杨士勇*

(中国科学院化学研究所高技术材料实验室, 北京 100190)

摘要:通过调控聚酰亚胺(PI)树脂主链结构中二苯胺基链段与不对称联苯链段的含量比例,制备了具有不同胺基含量的 PI 前驱体固体树脂。这些前驱体树脂都具有良好的熔融性,当加热至 320~330℃时,PI 树脂完全熔融形成低粘度熔体树脂;进一步提高加热温度时树脂熔体粘度由于发生交联反应而急剧增大。将前驱体树脂经加热发泡形成的热固性硬质闭孔 PI 泡沫具有很高的闭孔率(>86%)和耐热性能($T_g > 353^\circ\text{C}$, $T_{10} > 519^\circ\text{C}$)。研究发现,在 PI 树脂主链结构中引入二苯甲酮链段可明显提高 PI 泡沫的韧性,而不会牺牲其力学强度和模量。

关键词:聚酰亚胺; 硬质闭孔结构泡沫; 共聚反应; 耐热性能; 力学性能

引言

PI 泡沫材料具有质轻、耐高温、耐低温、本征阻燃、介电常数小、介电损耗低、隔热吸音等特点,可广泛用于航天飞机(如舱壁、行李架、走廊等部件)、水面舰艇或潜艇、飞机的雷达天线罩(电磁窗透波)、火箭低温燃料储箱(绝热)等领域;同时,聚酰亚胺泡沫还具有优异的本征阻燃防火特性,对保障航空航天飞行器、水面舰船及水下潜艇的安全具有重要作用^[1~4]。

自 20 世纪 60 年代以来,PI 泡沫材料在美国、日本和欧洲等西方工业国家受到高度重视,目前已商品化的 PI 泡沫材料主要包括 Solimide® 系列低密度柔性 PI 泡沫、Solrex® 系列 PI 泡沫、TEEK® 系列 PI 泡沫等^[5~9]。楚晖娟等报道了采用 2,4,6-三氨基嘧啶(TAP)作为交联剂,与芳香二酐(3,3',4,4'-BTDA)和芳香二胺(4,4'-ODA)通过共聚反应,制备了含有交联结构的开孔软质 PI 泡沫。结果发现,交联结构可以提高 PI 泡沫的力学强度,且随着 TAP 含量的增加,泡沫的孔隙率增大,材料的介电常数下降,介电性能提高^[10]。总之,上述公开报道的泡沫都是开孔结构的软质泡沫,而对于具有独立封闭泡孔结构的硬质闭孔 PI 泡沫却一直未见报道。

最近,王磊磊等^[11]首次将具有不对称结构的芳香二酐(α -BPDA)与芳香二胺在反应性封端剂(降冰片烯二酸酐 NA)作用下,通过共聚反应,形成主链结构长度可控、反应性封端的 PI 前驱体树脂,将其在加热作用下发泡,首先形成闭孔结构的泡沫,然后通过交联反应形成热固性硬质闭孔 PI 结构泡沫。研究发现,密度为 100kg/m^3 的 PI 泡沫在 10%应变下的压缩强度高达 1.34MPa,闭孔率高达 89%,玻璃化转变温度(T_g)>350℃。但是,有关这类 PI 泡沫材料的结构与性能的关系研究还未见文献报道。

本文将二苯甲酮链段引入含不对称联苯结构的 PI 树脂主链中,系统研究了 PI 树脂的主链结构变化对所形成闭孔 PI 泡沫性能的影响。研究发现,在 PI 树脂主链结构中引入二苯甲酮链段,可有效提高硬质闭孔 PI 结构泡沫的韧性而不明显牺牲其强度与模量,呈现出显著的增韧作用。

1 实验部分

1.1 原料与试剂

3,3',4,4'-二苯甲酮四酸二酐(BTDA,北京波米科技有限公司,使用前 160℃/8h 真空干燥);2,3,3',

10.14028/j.cnki.1003-3726.2014.12.013

收稿:2014-10-16;修回:2014-11-05

基金项目:国家重点基础研究发展计划(973 计划,2014CB643604)支持;

作者简介:李姝姝(1988—),硕士研究生,主要从事聚酰亚胺泡沫的研究;

* 通讯联系人:杨士勇,E-mail: shiyang@iccas.ac.cn.

4'-联苯四酸二酐(a-BPDA, 北京波米科技有限公司,使用前 160℃/8h 真空干燥);5-降冰片烯-2,3-二甲酸酐(NA,上海南翔试剂厂);间苯二胺(m-PDA,北京波米科技有限公司,直接使用);异喹啉(Alfa Aesar 试剂,分析纯)。

1.2 硬质闭孔 PI 结构泡沫的制备

在装有机械搅拌器、球形回流冷凝管和温度计的三口瓶中加入 32.22g(0.100mol) BTDA 和 36.8g (0.800mol)无水乙醇,在搅拌下加热回流 2h,得到均相 BTDA 的二酸二酯溶液(1)。在另一装有电磁搅拌装置、球形回流冷凝管的单口瓶内加入 29.42g(0.100mol) a-BPDA,22.65g NA(0.138 mol)和 87.58g (1.900mol)无水乙醇,在搅拌下加热回流 3h,得到均相溶液(2)。待溶液(1)和溶液(2)冷却至室温后,将两者在搅拌下混合形成均相溶液,然后加入 29.09g(0.269mol) m-PDA 和 0.258g 异喹啉,在氮气保护下加热回流搅拌 15min,冷却至室温后,加入少量发泡助剂,常温下搅拌 20min,得到 PI 前驱体树脂溶液。将 PI 前驱体树脂溶液旋转蒸发至粘稠状后放入 60℃烘箱中干燥,粉碎后过筛,得到反应性 NA 封端的 PI 前驱体固体树脂粉体。将适量 PI 前驱体树脂粉体平铺于不锈钢模具中,盖上上模板后放入小型热压机中,加压确保模具被紧固,逐渐由室温升至 300℃以上,恒温 3h,冷却至室温后开模,得到闭孔 PI 泡沫(PIf-5/5),其中 a-BPDA/BTDA 的投料摩尔比为 5/5。

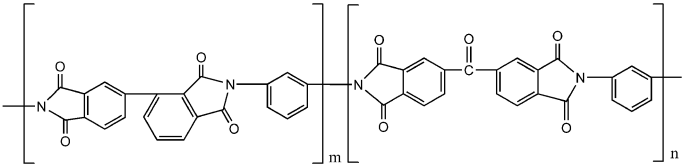


图 1 硬质闭孔 PI 结构泡沫的化学结构
Figure 1 Chemical structure of the polyimide forms

通过调节芳香二酐 a-BPDA/BTDA 的投料摩尔比为 10/0、7/3、6/4、5/5、4/6、3/7、0/10,分别形成 PI-10/0、PI-7/3、PI-5/5、PI-4/6、PI-3/7 和 PI-0/10 前驱体树脂;由前驱体树脂加热发泡制得闭孔 PI 泡沫,分别命名为 PIf-10/0、PIf-7/3、PIf-6/4、PIf-5/5、PIf-4/6、PIf-3/7、PIf-0/10。制备 PI 泡沫时前驱体固体粉体的用量,可根据泡沫的设计密度、模腔体积以及发泡过程中产生的气体挥发份量计算得到。为方便性能比较,本研究将泡沫密度设定为 100kg/m³。

1.3 结构表征和性能测试

DSC 采用美国 TA 公司的 Q100 型仪器测定,测试在氮气下进行,升温速率为 20℃/min;TGA 采用 TA 公司 Q50 型仪器测定,气氛为空气,升温速率为 20℃/min; DMA 测试采用 TA 公司 Q800 型仪器测定,测试模式为双臂悬垂,升温速率为 5℃/min,动态力加载频率为 1Hz,样条尺寸为 60.0×15.0×5.0mm,分别记录储能模量 E'、损耗模量 E''和损耗角正切 Tanδ 随温度的变化;TMA 测试采用 TA 公司 Q400 型仪器测定,测试温度为 20℃~400℃,升温速率为 10℃/min。

力学性能测试在 Instron 5567 型微机控制万能试验机上进行。压缩测试标准参照 GB/T 8813—2008,试样尺寸为 25.0mm×25.0mm×25.0mm,压缩速率为 2.5mm/min;拉伸测试标准参照 GB/T 9641—88。样条为哑铃型,夹具移动速度为 5mm/min;弯曲测试标准参照 GB/T 8812—1988。样条宽 25.0mm,厚 20.0mm,支座间跨度 100.0mm,施加载荷速度 10mm/min。

SEM 采用日立 S4300 型扫描电子显微镜。

闭孔率测试采用真密度仪 Micromeritics Accupyc 1340,测试标准参照 GB/T 10799—2008 标准。

2 结果与讨论

2.1 PI 前驱体固体树脂的流变和热行为

图 2 是 PI 前驱体固体树脂的升温流变曲线。当温度升高到 250℃后,前驱体树脂固体粉末开始熔
10.14028/j.cnki.1003-3726.2014.12.013

融,在 300~320℃ 区间熔体树脂的熔融粘度达到最低水平;随着温度的进一步升高,熔体树脂发生热交联反应,使熔融粘度逐渐增大。

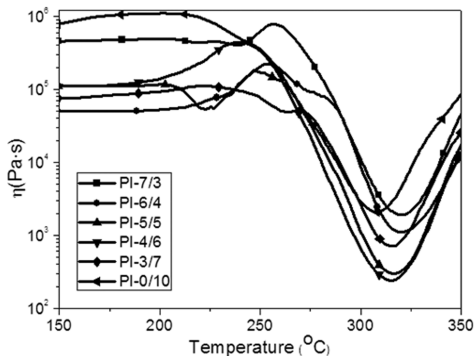


图 2 PI 前驱体固体树脂的升温流变行为
Figure 2 Rheological behaviors of the oligoimide powders

图 3 是 PI 前驱体固体树脂的 TGA 曲线。在 270℃ 之前,前驱体固体树脂只有很小的失重(<1%),主要来源于固体粉体中的残留乙醇和酰亚胺化释放的少量水分;270℃ 后,反应性封端基开始分解释放环戊二烯;随着温度的升高,作为发泡剂的环戊二烯的释放量逐渐加大,泡体开始发泡长大并最终形成泡沫结构。

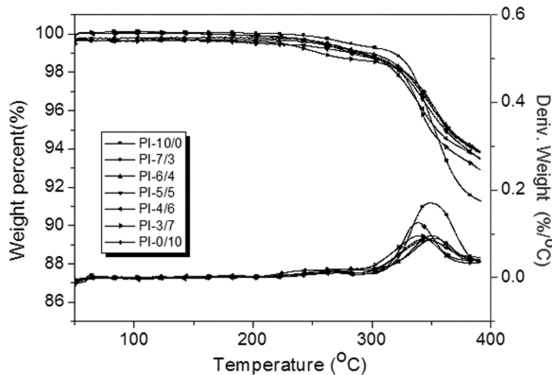


图 3 PI 前驱体固体树脂粉体的 TGA 曲线
Figure 3 TGA curves of the oligoimide powders

2.2 硬质闭孔 PI 结构泡沫的耐热性能

表 1 比较了所制备 PI 泡沫的耐热性能。可以看出,所制备 PI 泡沫都具有突出的耐热稳定性,空气中 5% 失重温度 > 450℃, 10% 失重温度 > 520℃ (见图 4)。随着 PI 前驱体树脂制备过程中酞酐 BTDA 投料比的提高,树脂主链结构中二苯甲酮链段的含量也随之增高,所得 PI 泡沫的 10% 热失重温度随之下降,这可能是由于二苯甲酮链段中羰基的存在,导致 PI 树脂主链之间的次价键力作用降低,主链间的堆砌密度降低,柔顺性增加所致。

图 5 是 PI 泡沫的 DMA 曲线。可以看出,PI 泡沫显示出一个玻璃化转变温度,说明 PI 泡沫是具有均相结构的无规共聚物,没有相分离现象。而且 PI 泡沫 T_g 随二苯甲酮链段含量的增加变化不大,其中 DSC 测得 T_g 在 353~358℃ 范围内,DMA 测得 T_g 在 369~377℃ 范围内,说明二苯甲酮链段含量对 PI 泡沫的耐热性能没有明显影响。同时,PI 泡沫还具有很好的热尺寸稳定性,TMA 测得的热膨胀系数 (CTE) 在 $32\sim52\times10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 范围内。

2.3 PI 泡沫的力学性能

表 2 比较了密度为 $100\text{kg}/\text{m}^3$ PI 泡沫的压缩性能。可以看出,随着 PI 树脂主链结构中二苯甲酮链段含量的变化,所制备 PI 泡沫的压缩强度和压缩模量也会随之变化。当树脂主链结构中二苯甲酮链段

10.14028/j.cnki.1003-3726.2014.12.013

表 1 硬质闭孔 PI 结构泡沫的耐热性能
Table 1 Thermal properties of the polyimide foams

不对称联苯链段/ 二苯甲酮链段	TGA		DSC	DMA		TMA
	$T_5/^\circ\text{C}$	$T_{10}/^\circ\text{C}$	$T_g/^\circ\text{C}$	$E'_{\text{Onset}}/^\circ\text{C}$	$\text{Tan}\delta_{\text{Peak}}/^\circ\text{C}$	$\text{CTE}(10^{-6}/^\circ\text{C})$
10/0	491	558	353	345	374	44
7/3	452	529	357	342	372	52
6/4	452	527	356	347	376	32
5/5	452	522	358	345	377	41
4/6	450	520	354	338	369	40
3/7	450	519	355	339	371	45
0/10	450	519	355	339	372	39

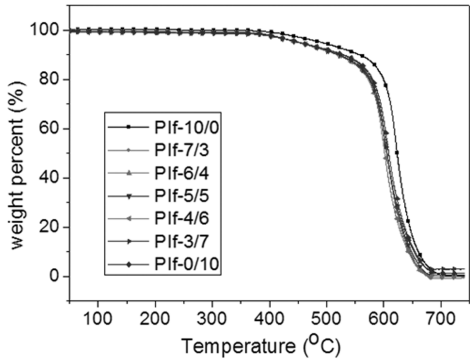


图 4 硬质闭孔 PI 结构泡沫的 TGA 曲线

Figure 4 Thermo-gravimetric analysis curves of the polyimide foams

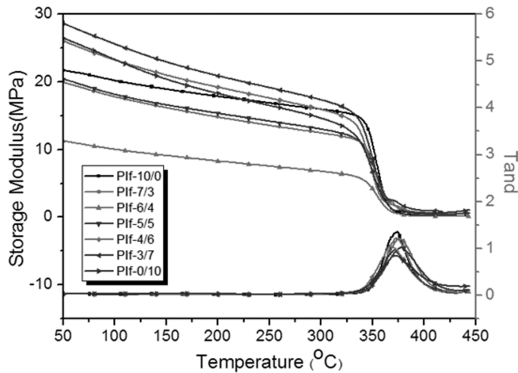


图 5 硬质闭孔 PI 结构泡沫的 DMA 曲线

Figure 5 Dynamic mechanical analysis curves of the polyimide foams

与联苯链段的含量之比达到 5/5 和 4/6 时,所制备 PI 泡沫的室温和 300℃ 高温下的压缩强度(10%应变)达到极大值。而在该极大值两端,则随着二苯甲酮链段含量的提高,压缩强度和模量均会逐步减小,可能是由于二苯甲酮链段的柔性较联苯链段大,导致树脂主链结构柔性增大引起的。

表 3 比较了密度为 100kg/m³ 的 PI 泡沫的拉伸性能和弯曲性能。可以看出,当树脂主链中二苯甲酮链段与联苯链段的含量之比为 5/5 时,PI 泡沫的拉伸强度和弯曲强度达到最大值;而 PI 泡沫的断裂伸长率,则是由 a-BPDA 与 BTDA 共聚形成的 PI 泡沫(a-BPDA/BTDA 为 7/3~3/7)比均聚形成的 PI 泡沫(纯 a-BPDA 和纯 BTDA)明显提高。说明由刚性不对称联苯酞制备的聚酰亚胺树脂在发生力学形变时,

10.14028/j.cnki.1003-3726.2014.12.013

表 2 硬质闭孔 PI 结构泡沫的压缩性能

Table 2 Compression properties of the polyimide foams

不对称联苯链段/ 二苯甲酮链段	压缩模量/MPa		压缩强度(MPa,10%应变)	
	室温	300℃	室温	300℃
10/0	37±7.1	23±3.1	1.3±0.2	0.7±0.1
7/3	35±2.8	16±2.9	1.2±0.1	0.6±0.1
6/4	28±1.9	19±2.5	1.0±0.1	0.5±0.1
5/5	36±5.4	16±5.6	1.4±0.1	0.7±0.1
4/6	41±5.9	20±2.5	1.5±0.2	0.7±0.1
3/7	32±4.4	14±3.1	1.1±0.1	0.5±0.1
0/10	25±2.9	13±1.0	0.9±0.1	0.4±0.1

表 3 硬质闭孔 PI 结构泡沫的力学性能

Table 3 Mechanical properties of the polyimide foams

不对称联苯链段/ 二苯甲酮链段	拉伸性能			弯曲性能	
	模量/MPa	强度/MPa	断裂伸长率/%	模量/MPa	强度/MPa
10/0	27±2.6	0.96±0.1	4.6±0.5	20±4.2	1.2±0.2
7/3	19±2.1	0.9±0.2	6.3±0.5	13±4.2	1.1±0.2
6/4	20±2.4	0.9±0.1	5.9±0.5	14±1.0	1.0±0.1
5/5	26±5.8	1.02±0.2	5.9±1.0	24±6.2	1.7±0.3
4/6	15±2.6	0.7±0.1	5.8±0.1	21±5.8	1.6±0.3
3/7	17±2.3	0.7±0.1	6.3±1.0	8±0.9	0.8±0.1
0/10	16±2.5	0.4±0.2	3.0±0.3	15±5.3	0.8±0.1

分子内的刚性苯环会发生变形和键的断裂,从而吸收施加的应力,呈现高模量、低伸长率的特点,而含二苯甲酮结构的二酐分子内的柔性链会产生伸展型形变,引入柔性二苯甲酮链段使得分子链不易排列整齐,分子链的柔顺性和活动能力增大,与刚性不对称联苯链段共同作用使泡沫体系的断裂伸长率增大。总之,由 a-BPDA 与 BTDA 的摩尔比为 5/5 时通过共聚反应形成的 PI 泡沫具有最佳的韧性。

2.4 PI 泡沫的泡孔结构

图 6 是 PI 泡沫泡孔结构的 SEM 图片。可以看出,所制备的 PI 泡沫的泡孔间都有共同孔壁相连,大部分成闭孔结构。图 7 比较了 PI 泡沫的闭孔率,均在 86%以上,其中 PIf-5/5 的泡孔相对最均匀,说明所制备的 PI 泡沫都是闭孔泡沫。

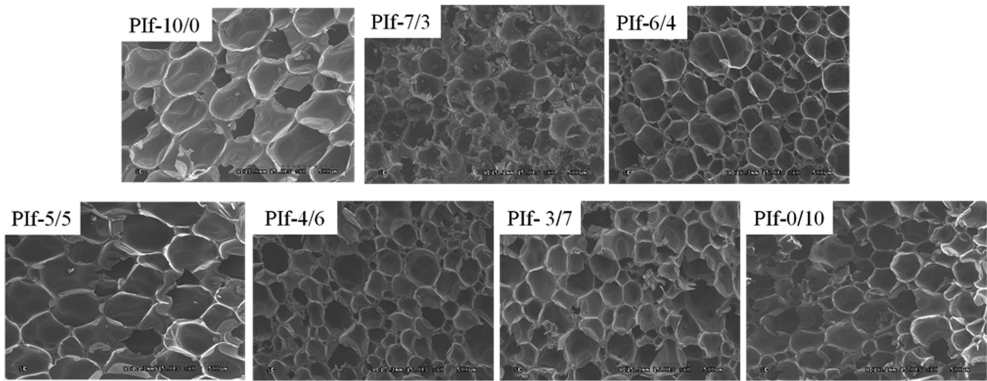


图 6 硬质闭孔 PI 结构泡沫的 SEM 图片

Figure 6 Scanning electron microscopic photographs of the polyimide foams

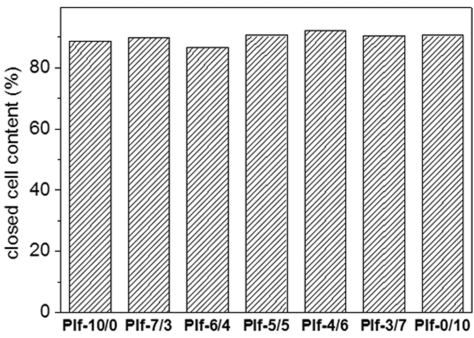


图 7 硬质闭孔 PI 结构泡沫的闭孔率

Figure 7 Closed-cell content of the polyimide foams

3 结 论

将二苯甲酮链段引入含不对称联苯结构的 PI 树脂主链中,可有效提高闭孔 PI 泡沫的强度和韧性,其中 PIF-5/5 泡沫比未含二苯甲酮链段的纯不对称联苯结构的 PI 泡沫提高 28.3%,比全部含二苯甲酮结构的 PI 泡沫提高 96.6%,而其强度和模量为明显下降,同时仍具有优异的耐热性能。

参考文献:

[1] Cellular Materials Encyclopedia of Polymer Science and Technology. New York: Wiley, 1965, 80~130.

[2] Weiser E S, St Clair T L, et al. High Perform Polym, 2000, 12(1):1~12.

[3] Williams M K, Holland D B. Polym Degrad Stab, 2005, 88(1):20~27.

[4] Resewski C, Buchgraber W. Material-wiss Werkst, 2003, 34(4): 365~369.

[5] Lavin E, Serlin I. USP 3483144. 1969.

[6] Weiser E S. Synthesis and characterization of polyimide residuum, friable balloons, microspheres and foams. Virginia, VA: The College of William and Mary, 2004.

[7] Gagliani J. NASA Technical Report, NAS-9-15050, 1977.

[8] Barringer J R, Broemmelsiek H E, Lanier C W, Lee R. USP 5096932, 1992.

[9] 詹茂盛. 聚酰亚胺泡沫. 北京: 国防工业出版社 2010, 17.

[10] Chu H J, Zhu B K, Xu Y Y. Polym Adv Technol, 2006, 17: 366~371.

[11] Wang L L, et al. High Perform Polym, 2013, 25(8): 956~965.

The Structure and Property of Rigid Closed-Cell Polyimide Foams

LI Shu-shu, HU Ai-jun, YANG Shi-yong*

(Laboratory of Advanced Polymer Materials, Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)

Abstract:Through regulating the content and proportion of biphenyl carbonyl and unsymmetrical biphenyl segments in polyimide resin backbone, polyimide precursor solid resins with different carbonyl content were prepared. These precursor resins have good meltability, when heated to 320~330℃, PI resin completely melted, resulting in low melt viscosity resin, as the temperature increased further, the melt viscosity increases rapidly due to the crosslinking reaction. The precursor resins were heated and foamed, forming the thermosetting rigid closed-cell PI foams which have high closed-cell rate (> 86%) and high thermal properties ($T_g > 353^{\circ}\text{C}$, $T_{10} > 519^{\circ}\text{C}$). The study found that the introduction of the biphenyl carbonyl segment into the PI resin main chain could obviously improve the PI foam toughness without sacrificing its mechanical strength and modulus.

Key words:Polyimide; Rigid closed-cell foams; Copolymerization; Heat resistance; Mechanical property