

·研究简报·

聚酰亚胺泡沫材料的制备与性能表征*

齐 娜 王 钊 肖继君**

(河北科技大学材料科学与工程学院 石家庄 050018)

摘 要 采用3,3',4,4'-二苯甲酮四甲酸二酐(酮酐, BTDA)和4,4'-二氨基二苯甲烷(MDA)为主要原料制备了一种聚酰亚胺泡沫材料.采用傅里叶变换红外光谱(FTIR)、核磁共振氢谱(¹H-NMR)、扫描电镜(SEM)、导热系数测定仪、热失重分析(TGA)、差式扫描量热分析(DSC)及驻波管分别对前聚体粉末化学结构、泡沫泡孔结构、热性能及声学性能进行了表征.研究结果表明前聚体粉末以聚酰胺酯和铵盐两种形式存在,所得泡沫泡孔均匀,并且随前聚体干燥温度升高,泡孔尺寸变小.泡沫的导热系数 λ 为 7.62×10^{-3} W/(m·K),失重5 wt%的分解温度 T_{d5} 为540℃,玻璃化转变温度 T_g 为306℃,表明其具有优良的隔热耐热性.并且由声学测试可知在0~2000 Hz频率范围内,吸声系数可达0.79,传声损失可达19.4 dB,具有低频吸声、隔声性.

关键词 聚酰亚胺泡沫, 泡孔, 热性能, 声学性能

聚酰亚胺是一类综合性能优异的耐热高分子材料,不仅具有很高的热性能、机械性能和化学稳定性,还具有较低的介电常数和热膨胀系数^[1-6].聚酰亚胺泡沫材料不仅具有泡沫材料重量轻、密度低的特点,而且还具有聚氨酯泡沫、聚乙烯泡沫、聚苯乙烯泡沫等无可比拟的耐热性、阻燃性及尺寸稳定性等,已引起航空航天业的高度重视,并且被用作各种飞行器的隔热隔声材料^[7-11],但是聚酰亚胺泡沫材料生产成本高,泡沫均匀性难以控制,限制了聚酰亚胺泡沫材料的广泛应用.

聚酰亚胺泡沫材料在20世纪60年代末期由Monsanto和Du Pont首先开发.近几年来,NASA Langley研究中心以BTDA和4,4'-二氨基二苯醚(ODA)或4,4'-二氯二苯砒(DDSO₂)为主要原料制得了TEEK-L和TEEK-CL系列泡沫^[2,13],Irbitt以BTDA和间苯二胺(MPDA)为原料制得了一种开孔吸波泡沫^[4,15],还有人利用BTDA、ODA和2,4,6-三氨基嘧啶(TAP)得到了交联型聚酰亚胺泡沫材料,并且对其热稳定性和介电性进行了表征^[6].目前大多数的研究是聚酰亚胺泡沫材料的耐热性,而对其隔热性能及声学性能研究则较少.我国关于聚酰亚胺泡沫的研究起步较晚,制备工艺基本上采用NASA和Unitika LTD的盐型溶液工艺^[7],而且相关文献较少^[7].本文以BTDA和MDA为主要原料制备了一种酮酐型聚酰亚胺泡

沫材料,并对其泡孔结构、隔热及声学性能等进行了表征.

1 原料与仪器

BTDA,工业级,Alfa Aesar;MDA,工业级,烟台万华聚氨酯股份有限公司;甲醇,分析纯,天津市博迪化工有限公司.

红外光谱使用美国BIO-RAD公司生产的FTS-13型傅里叶红外光谱仪测定,KBr压片;泡孔结构采用日本日立生产的S4800-1型发射场扫描电镜观察;导热系数采用DR-1导热系数测定仪测定,差式扫描量热由美国PE公司生产的Pyris 1型差热扫描量热仪测定,测定条件为氮气环境,升温速度10 K/min,温度范围25~400℃;热重分析测试由SDT2960型DTA-TGA测定仪测定,测定条件为氮气环境,升温速度10 K/min;吸声性和隔声性由北京声望声电技术有限公司提供的SW422型驻波管进行测定,实验条件为20℃,大气压力为101.325 kPa,空气湿度为50%.

2 酮酐型聚酰亚胺泡沫的制备

采用两步法制备聚酰亚胺泡沫材料.第一步,聚酰胺酯前聚体的合成;第二步,聚酰胺酯前聚体粉末发泡.

聚酰胺酯前聚体的合成是先将BTDA与甲醇混合,进行酯化,再加入MDA得到聚酰胺酯前聚体溶液,干燥,得到聚酰胺酯前聚体粉末.

* 2008-08-11 收稿,2008-11-03 修稿;河北省自然科学基金(基金号 E2008000698)资助项目; ** 通讯联系人, E-mail: xiaojijun20022002@yahoo.com.cn

在室温下,将 BTDA (0.1 mol, 6.45 g) 加入到
甲醇 (36 mL) 中,加热冷凝回流,直至透明.反应方

程式如图 1 所示.

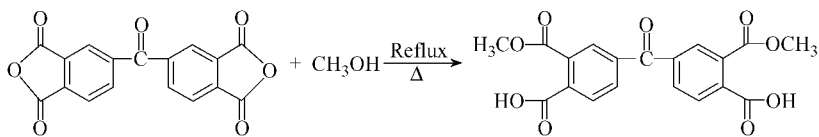


Fig. 1 Esterification of BTDA

当 BTDA 酯化至透明后,加入等当量配比的
MDA (0.1 mol, 4 g),搅拌一定时间便得到聚酰胺
酯前聚体溶液.冷却至室温,加入匀泡剂,搅拌.最
终得到含匀泡剂的聚酰胺酯前聚体混合溶液.随

后将混合溶液倒入不锈钢容器中,放入真空干燥
箱,抽真空至 -0.1 MPa,在一定温度下保持 24 h,
取出,研磨,得到浅黄色聚酰胺酯前聚体粉末.反
应方程式如图 2 所示.

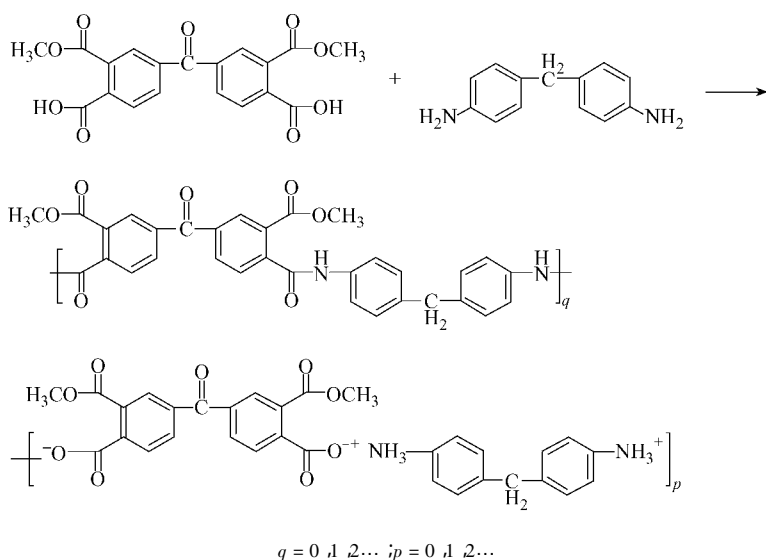


Fig. 2 Synthesis of polyamic ester precursor

聚酰胺酯前聚体粉末发泡是称取适量聚酰胺
酯前聚体粉末,加入模具中,将模具放入 700 W 微
波炉中加热至 200°C 保持 4 min,使之发泡,然后
将所得泡沫放入 280°C 的箱式电阻炉中,通入氮气

作为保护气体,保持 90 min,再将箱式电阻炉温度
升至 310°C ,保持 40 min.即得聚酰胺亚胺泡沫材料.
化学反应方程式如图 3 所示.

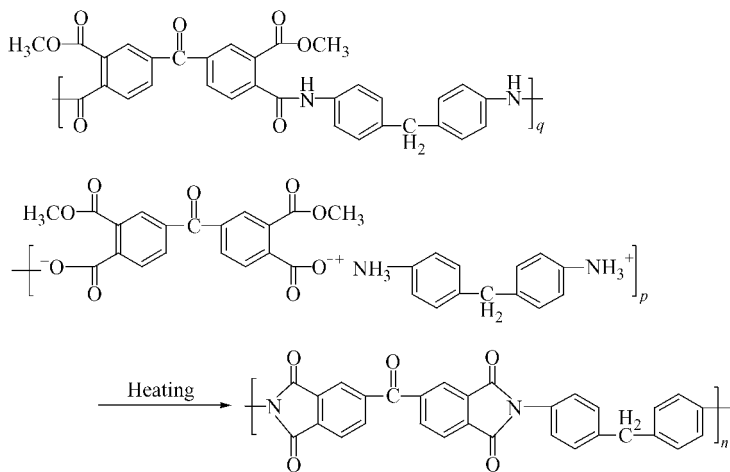


Fig. 3 Fabrication of polyimide foam

3 聚酰胺酯前聚体结构的研究

BTDA 酯化产物与等当量配比的 MDA 反应得到聚酰胺酯前聚体溶液,干燥得到聚酰胺酯前聚体粉末.将聚酰胺酯前聚体粉末做 FT-IR 分析,结果如图 4 所示.

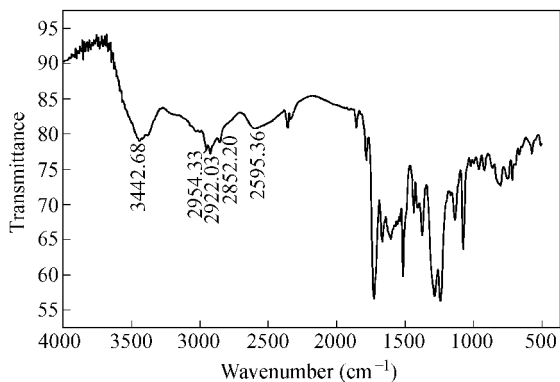


Fig. 4 IR spectrum of polyamic ester precursor

从图 4 可以看出,2954 cm^{-1} 处的吸收峰为甲基上的饱和碳的 C—H 的伸缩振动峰,2852、2922 cm^{-1} 处的吸收峰为亚甲基上的饱和碳的 C—H 的伸缩振动峰,并且在 3442 cm^{-1} 处出现了 N—H 的伸缩振动峰,以一个谱带的形式出现,表明 BTDA 酯化产物与 MDA 反应生成了聚酰胺酯.在 2595 cm^{-1} 出现了铵盐的伸缩振动峰,可以看出聚酰胺酯前聚体部分以铵盐的形式存在.

为了更加准确地表征聚酰胺酯前聚体的化学结构,对其做 $^1\text{H-NMR}$ 分析,结果如图 5 和图 6 所示.

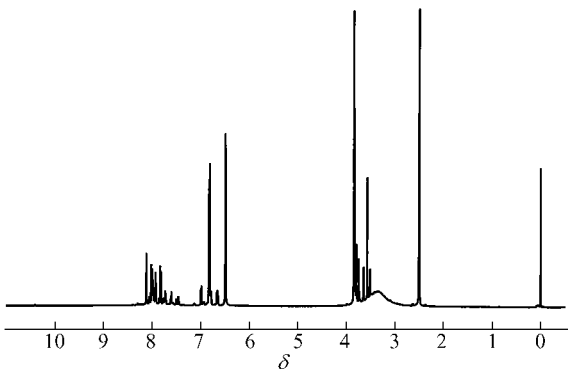


Fig. 5 $^1\text{H-NMR}$ spectrum of polyamic ester precursor

根据氢谱吸收峰面积之比与该分子中不同种类的氢数目成比例的原理,所得前聚体粉末若完全是聚酰胺酯结构,由图 7 可知 CO—NH 及苯环上 H 的吸收峰面积之和与亚甲基 CH_2 中 H 的吸收峰面积之比为 8.00;若所得前聚体粉末完全是

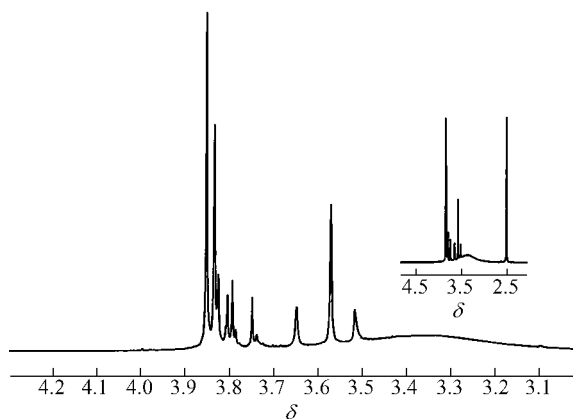


Fig. 6 Partial enlargement of $^1\text{H-NMR}$ spectrum of polyamic ester precursor

铵盐结构,由图 8 可知 $-\text{NH}_3^+$ 与苯环上 H 的吸收峰面积之和与 CH_2 中 H 的吸收峰面积之比为 10.00.由图 5 可以发现在 10.38 处出现了 CO—NH^[8] 中 H 的化学位移 (δ_{H}),说明实验中所得前聚体中有一定量聚酰胺酯结构.由于苯环上 H 的 δ_{H} 在 6.60 ~ 9.00 处,铵盐 ($-\text{NH}_3^+$) 中 H 的 δ_{H} 在 8.00 左右,二者的 δ_{H} 位置相互重合.在图 5 中不能直观断定 $-\text{NH}_3^+$ 的存在,为了证明所得聚酰胺酯前聚体中铵盐的存在,所以对图 5 中的数据做了定量的分析.首先假定实验中所得前聚体中含有铵盐的化学结构,则由图 5 可得苯环及 $-\text{NH}_3^+$ 中的两种 H 的吸收峰面积之和为 4.41.由原料 MDA 的氢谱图可以得知 CH_2 中 H 的 δ_{H} 在 3.57 处,由图 6 可知 CH_2 中 H 的吸收峰面积为 0.49.苯环及 $-\text{NH}_3^+$ 中的两种 H 的吸收峰面积之和与 CH_2 中 H 的吸收峰面积之比为 9.00,介于 8.00 和 10.00 之间,由此可知实验中所得聚酰胺酯前聚体粉末有聚酰胺酯和铵盐两种化学结构.

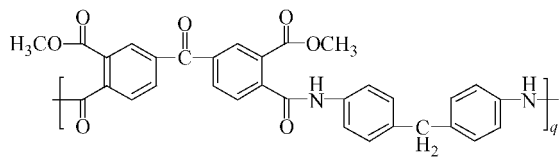


Fig. 7 Chemical structure of polyamic ester precursor

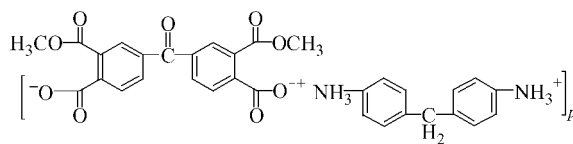


Fig. 8 Chemical structure of ammonium salt precursor

4 聚酰亚胺泡沫材料的泡孔结构

对不同干燥温度所得聚酰胺酯前聚体粉末进行发泡试验, 并采用 SEM 对其结构进行观察, 结果如图 9、图 10 所示.

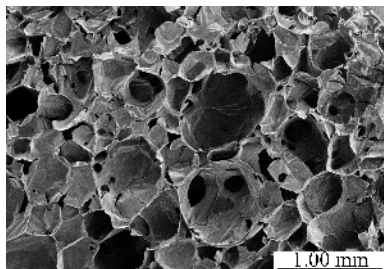


Fig. 9 SEM image of polyimide foam derived from powder dried at 65°C

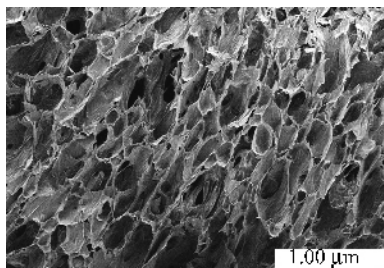


Fig. 10 SEM image of polyimide foam derived from powder dried at 100°C

从图 9、图 10 可以看出, 干燥温度为 65°C 的粉末所得泡沫泡孔尺寸在 0.2 ~ 0.5 mm 左右, 100°C 的在 0.2 mm 左右. 随着干燥温度的升高, 泡孔越来越小. 与 Hedrick 等^[9]制备的聚酰亚胺泡沫相比, 本实验中所得泡沫有着相对均匀的泡孔结构. 这是由于微波加热是通过电磁波加热, 无论物体各部位形状如何都能均匀渗透电磁波以产生热量, 提高加热速率, 因此泡沫泡孔均匀性好.

5 聚酰亚胺泡沫材料的热性能

用 DR-1 型导热系数测定仪测得酮酞型聚酰亚胺泡沫的导热系数 λ 为 $7.62 \times 10^{-3} \text{ W/(m}\cdot\text{K)}$, 与 TEEK 聚酰亚胺泡沫材料相比, 减小了约 75%, 与 Solimide TA-301 相比^[5], 减小了 98.5% 左右. 其导热系数很小, 是优良的隔热保温材料.

对所得聚酰亚胺泡沫材料进行 TGA 测试, 其失重 5 wt% 的分解温度 T_{d5} 为 540°C, 失重 10 wt% 的分解温度 T_{d10} 为 560°C.

从使用角度看, 玻璃化转变温度 T_g 代表的物理耐热性更具有实际意义. 对所得泡沫进行 DSC 试验得其玻璃化转变温度 T_g , 结果如图 11 所示.

从图 11 可以得知所得泡沫材料 T_g 为 306°C,

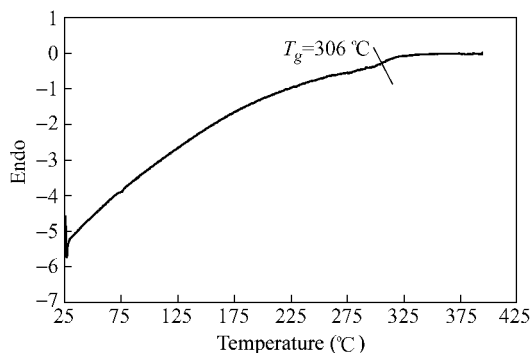


Fig. 11 DSC curve of polyimide foam

与聚氨酯泡沫、聚乙烯泡沫和聚苯乙烯泡沫比较, 该聚酰亚胺泡沫具有很好的耐热性. 由此可知, 所得聚酰亚胺泡沫材料是一种耐热型隔热保温材料.

6 聚酰亚胺泡沫材料的声学性能

利用 SW422 型驻波管按 GBJ88-85 对所得泡沫材料的声学性能进行测定.

泡沫吸声系数及隔声损失如图 12 所示. 当声波频率小于 500 Hz 时, 吸声系数在 0.1 ~ 0.16 之间波动. 当频率从 500 Hz 增加到 1600 Hz 的过程中, 吸声系数从 0.09 以近似线性方式增加到 0.79. 当频率从 1600 Hz 增加到 2000 Hz 的过程中, 吸声系数又从 0.79 以线性方式递减到 0, 并且在频率大于 2000 Hz 时, 吸声系数不再变化, 基本为 0. 吸声系数在 1600 Hz 时达到最大值 0.79. 与开孔聚氨酯泡沫相比^[20], 其中低频 (0 ~ 1000 Hz) 吸声系数较低, 中高频 (1000 ~ 2000 Hz) 吸声系数则高得多. 材料的吸声系数大于 0.4 时, 可用作吸声材料, 由此可知在 1200 ~ 2000 Hz 范围内, 该聚酰亚胺泡沫材料可作为良好的吸声材料使用.

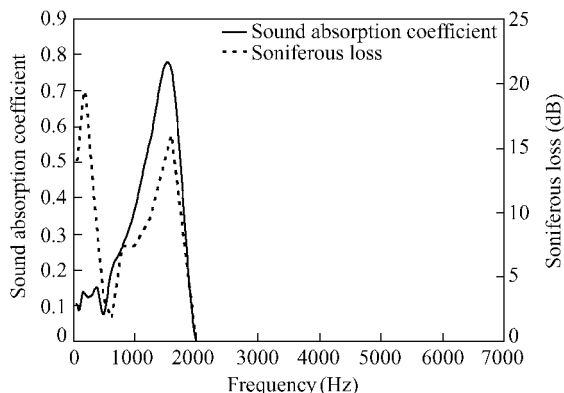


Fig. 12 Sound absorption coefficient and soniferous loss for polyimide foam

隔声性用传声损失来表示.由图 12 可知,在 0~2000 Hz 频率范围内,传声损失在 0~19.4 dB 之间波动.当频率大于 2000 Hz 时,传声损失不再变化,保持为 0.整个过程中在 200 Hz 和 1600 Hz 时,传声损失出现两个峰值,最大传声损失值在 200 Hz 时,最大值为 19.4 dB.与 PVC/涤纶机织物复合材料相比^[21],在低频范围(0~200 Hz)内,聚酰亚胺泡沫材料隔声性更好,其传声损失最大值比 PVC/涤纶机织物复合材料高出 4.4 dB.在 200~2000 Hz 频率范围内,则两者的隔声性能相差不

大.聚酰亚胺泡沫材料的隔声性稍低于 PVC/涤纶机织物复合材料.

7 结论

采用两步法,以 BTDA 和 MDA 为原料制备了一种聚酰亚胺泡沫材料.所得泡沫材料泡孔均匀,并且随聚酰胺酯前聚体干燥温度升高,泡孔尺寸变小.所得聚酰亚胺泡沫材料是一种耐热型隔热保温材料.在 0~2000 Hz 的声波频率范围内有良好的隔声、吸声性.

REFERENCES

- 1 Xi a Aixiang (夏爱香),Lv Guanghua (吕光华),Qiu Xuepeng (邱雪鹏),Ding Mengxian (丁孟贤),Gao Lianxun (高连勋). Acta Polymerica Sinica (高分子学报),2007,(3):262~266
- 2 Wang Hongyu (王宏宇),Chou Ju (菊),Zhao Hui (赵晖),Li Yueheng (李悦生),Hou Haoqing (侯豪情),Xing Wei (邢巍),Ding Mengxian (丁孟贤),Lu Tianhong (陆天虹). Chemical Journal of Chinese Universities (高等学校化学学报),1998,(19):48~50
- 3 Willson D,Hergenrother P,Stenzenberger H D. Polyimides. New York:Chapman & Hall,1990.38~57
- 4 Sroog C E. Prog Polym Sci,1991,(16):561~694
- 5 Lu Fengcai (卢凤才). Polymer Bulletin (高分子通报),1996,(1):1~7
- 6 Li Qingchun (李庆春),Tan Yong (覃勇),Yang Chunbo (杨春波). Insulating Materials (绝缘材料),2002,(5):3~6
- 7 Williams M K,Weiser E S,Fesmire J E,Grimsly B W,Smith T M,Brenner J R,Nelson G L. Polymers for Advanced Technologies,2005,(16(2-3)):167~174
- 8 Weiser E S,Johnson T F,Clair St T L,Echigo Y. Journal of High Performance Polymers,2000,(12):1~12
- 9 Resewski C,Buchgraber W. Materialwissenschaft und Werkstofftechnik,2003,(34):365~369
- 10 Hou T H,Weiser E S,Siochi E J,ST Clair T L. High Performance Polymers,2004,(16(4)):487~504
- 11 Chen Jiansheng (陈建升),Li Zhongxiao (李仲晓),Tao Zhiqiang (陶志强),Zuo Hongjun (左红军),Fan Lin (范琳),Yang Shiyong (杨士勇). Acta Polymerica Sinica (高分子学报),2007,(3):235~239
- 12 Cano C I,Weiser E S,Kyu T,Pipes R B. Polymer,2005,(46):9296~9303
- 13 Williams M K,Holland D B,Melendez O,Weiser E S,Brenner J R,Nelson G L. Polym Degrad Stab,2005,(88):20~27
- 14 Irbitt R,Consulting A G. European patent,0515838A1.1992-12-02
- 15 Ding Mengxian (丁孟贤). Polyimides:Chemistry,Relationship between Structure and Properties and Materials (聚酰亚胺-化学、结构与性能的关系及材料). Beijing (北京):Science Press (科学出版社),2006.562~565
- 16 Chun H J,Zhou B K,Xu Y Y. Polym Adv Technol,2006,(17):366~371
- 17 Liu Junying (刘俊英),Huang Pei (黄培). New Chemical Materials (化工新型材料),2008,(36(2)):47~49
- 18 Xiao J J,Inai Y,Li L,Hayakawa T,Kakimoto M. Polym J,2006,(38(8)):827~843
- 19 Hedrick J L,Dipietro R,Plummer C J G,Hilborn J,Jerome R. Polymer,1996,(37(23)):5229~5236
- 20 Zhou Chengfei (周成飞),Guo Jianmei (郭建梅),Zhai Tong (翟彤),Cao Wei (曹巍). Polyurethane (聚氨酯),2008,(5):84~87
- 21 Gao Yun (高蕴),Wang Yongpan (王勇攀),Sun Fang (孙芳),Liu Guanfang (刘冠峰). Journal of Zhejiang Sci-Tech University (浙江理工大学学报),2008,(25(1)):1~5

PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF POLYIMIDE FOAMS

QI Na , WANG Ke , XIAO Jijun

(College of Material Science and Technology , Hebei University of Science and Technology , Shijiazhuang 050018)

Abstract A new kind of polyimide foams was successfully prepared using 3,3',4,4'-benzophenone tetracarboxylic dianhydride (BTDA) and 4,4'-methylene dianiline (MDA) as main materials. First, BTDA diester was synthesized by esterification with methyl alcohol as a solvent. Subsequently, the polyamic ester precursor was polycondensated in the solution. Finally, polyimide foams were prepared through heating the precursor powder. The chemical structure of precursor powder, morphology and size of cell, thermal properties and acoustical behavior of foams were characterized by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), ^1H nuclear magnetic resonance ($^1\text{H-NMR}$), scanning electron microscopy (SEM), thermal conductivity measurer, thermogravimetric analysis (TGA), differential scanning calorimetry (DSC) and standing wave tube, respectively. The results show that the precursor powder exists mainly as ammonium salt. Cells of the foams are uniform, and the cell size gets smaller with increase of drying temperature for precursor. The thermal conductivity λ of foams is $7.62 \times 10^{-3} \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$, temperature of 5 wt% weight loss is 540°C and glass transition temperature T_g is 316°C , which reveals the favorable thermal properties. And it can be known that the sound absorption coefficient comes up to 0.79 while the soniferous loss reaches 19.4 dB at 0 ~ 2000 Hz, which indicates the foam has low frequency sound absorption and sound insulation properties.

Keywords Polyimide foam, Cell, Thermal properties, Acoustical behavior