

硬质聚酰亚胺泡沫材料研究进展

柴鲜花 谭 乐 (贵州航天天马机电科技有限公司, 贵州 遵义 563000)

摘 要: 概述了硬质聚酰亚胺泡沫材料的研究进展, 介绍了近年来研制硬质聚酰亚胺泡沫材料的制备方法、性能及应用。分析了硬质聚酰亚胺泡沫材料在制备与研究过程中的影响因素, 展望了硬质聚酰亚胺泡沫材料的应用前景和发展空间。

关键词: 硬质; 聚酰亚胺; 泡沫

1 引言

聚酰亚胺 (PI) 泡沫是指一类以聚酰亚胺树脂为主要成分, 内部含有孔状结构形成的多孔材料, 具有保温隔热效果好、自阻燃、耐高低温、隔音降噪、耐久性好、低发烟及无有害气体释放等优异性能, 可用于航天航空、轨道交通、交通运输、舰船等领域^[1-2]。

聚甲基丙烯酸酯 (PMI) 是硬质泡沫的代表 PMI 泡沫逐渐被确认为最为优秀的泡沫芯材, 其具有优秀的耐蠕变性能、耐热性以及耐久性。目前 PMI 泡沫作为结构泡沫芯材已经广泛应用于风机叶片、直升机桨片、飞机制造等领域中^[3-4]。

硬质聚酰亚胺泡沫材料的制备有两种: 一步法和两步法。一步法是采用二酐和异氰酸酯反应酰亚胺化一步缩聚制备得到, 其优点是制备工艺相对简单且生产的周期短, 得到的泡沫泡孔比较均匀, 泡沫保温性能、力学性能等稳定; 缺点是不容易控制反应过程中热量释放, 导致泡孔结构受原料配比、实验温度等因素影响大^[5]。两步法是通过将酸酐和胺类物质置于反应容器中生成聚酰胺酸中间体, 然后将聚酰胺酸中间体继续发泡酰亚胺化得到聚酰亚胺泡沫, 其优点是制备的泡沫塑料综合性能 (力学性能、保温性能、阻燃性能等) 较好, 缺点是发泡的工艺流程较为复杂, 生产成本较高且这类产品一般质软, 硬度和强度较差^[6]。

本文综述了硬质聚酰亚胺泡沫材料的研究进展, 介绍了近年来研制硬质聚酰亚胺泡沫材料的制备方法、性能及应用。分析了硬质聚酰亚胺泡沫材料在制备与研究过程中的影响因素, 展望了硬质聚酰亚胺泡沫材料的应用前景和发展空间。

2 硬质聚酰亚胺泡沫材料的研究

2.1 硬质聚酰亚胺泡沫材料的制备

2.1.1 一步法制备硬质聚酰亚胺泡沫材料

翟宇^[7]使用均苯四甲酸二酐 (PMDA) 和多亚甲基多苯基多异氰酸酯 (PAPI) 为原料, 采用一步法制备聚酰亚胺, 再经微波和烘箱加热后处理, 得到硬质聚酰亚胺泡沫材料。研究表明材料压缩强度可达 1.6MPa, 热失重 5% 时的温度 262.6℃, 极限氧指数为 38%。

酒永斌^[8]采用一步法, 通过改变聚酰亚胺泡沫发泡时的环境压力, 将 3,3',4,4'-二苯甲酮四酸二酐 (BTDA) 与其他辅料混合得到 A 料, 然后再与黑料进行混合, 快速混合后注入压力罐中持续 1h 后缓慢泄压。常压后取出, 抽真空除去溶剂, 然后在高温下亚胺化, 得到聚酰亚胺泡沫。结果表明, 通过改变制备泡沫时的环境压力, 可以制备不

同密度的聚酰亚胺泡沫材料, 且材料具有较高的玻璃化转变温度和良好的热稳定性。泡沫密度增加其压缩强度随之增加, 当泡沫的密度达到 160kg/m³ 时, 泡沫的压缩强度可达到 1.88MPa。

2.1.2 两步法制备硬质聚酰亚胺泡沫材料

胡爱军^[9]采用两步法向具有刚性不对称结构的 2,3,3',4'-联苯四酸二酐 (a-BPDA) 中加入助剂混合, 并在氮气保护下加热得到聚酰亚胺前驱体树脂溶液。然后将溶液旋转蒸发至黏稠状后得到粘稠液, 然后将粘稠液置于烘箱中干燥得到固体树脂; 通过粉碎机粉碎得到前驱体粉末。将前驱体粉末置于准备好的玻璃板上刮平放入烘箱中固化, 经高温热处理得到所需硬质聚酰亚胺泡沫材料。结果表明所得泡沫为硬质, 具体性能为: 其玻璃化转变温度 > 350℃, 闭孔率 > 88%, 压缩强度 = 1.34MPa。

2.2 水对硬质聚酰亚胺泡沫材料的影响

翁凌^[10]采用 PMDA 与催化剂等助剂混合加热反应, 待溶液温度降到室温后与 PAPI 混合并快速搅拌均匀使其自由发泡, 然后将自固化后的泡沫置入真空烘箱中高温固化得到聚酰亚胺泡沫材料。结果表明, 水量越大, PI 泡沫的孔径越大, PI 泡沫的密度也逐渐增大。这是由于水作为发泡剂, 用量越大生成的气体不断增加, 但有模具限制会挤压泡沫导致孔径变小。另一方面, 水量对 PI 泡沫分子的化学结构影响不大。

2.3 热处理对硬质聚酰亚胺泡沫材料的影响

刘燕青^[11]将丙烯酸胺和其他主料、助剂用高速搅拌机搅拌后, 注入玻璃模具中密封保证模具气密性, 绕后放入循环水槽中反应。将得到的 PMI 预聚块置于发泡模具中并置于不同温度下热处理。结果表明热处理能明显提高泡沫力学性能, 原因是在不同温度的热处理过程中, 提高交联反应和成环反应的反应程度, 使分子链的刚性增大, 所以提高了 PMI 泡沫的力学性能。

胡爱军^[12]研究了不同干燥温度后处理对前驱体粉末发泡过程和泡沫综合性能的影响, 结果表明前驱体粉末制备的泡沫压缩模量和压缩强度随干燥温度的升高有明显提高。

3 硬质聚酰亚胺泡沫材料的应用

软质聚酰亚胺泡沫强度较差不能作为结构件使用, 且泡沫的闭孔率较低, 对水汽的阻挡有限降低内部器件的保护作用。硬质聚酰亚胺结构泡沫具有力学性能优良、耐高温、高闭孔率、自阻燃、结构稳定等特点, 可以用作结构件材料, 比如飞机机翼、导弹舱体、承重板、以及保护壳体等应用^[13-14]。

此外硬质聚酰亚胺泡沫材料还可以 (下转第 244 页)

方法,此外 C(sp³)-C(sp²)键的形成也可以通过两种不同苄基醇的交叉偶联进行。这两个反应均经历了碳正离子中间体过程。偶联反应是合成烯烃一个有用的方法还研究了铁催化卤代烷与烯基锌试剂选择性的交叉偶联,具有很好的收率与选择性以及立体专一性,是一种高效的通用的合成含碳碳双键功能性分子的方法。其研究发现有必要使用轻微过量 TMEDA,以确保 TMEDA 与铁催化剂配位。此外,伯烷基磺酸盐和仲烷基磺酸盐与芳基锌试剂的交叉偶联反应,也获得了较高的产率对铁催化效果影响的研究,表明铁与 TMEDA 的络合引发催化循环。

2.4.2 联芳基偶联反应

联芳基是许多功能分子的核心结构单元,主要利用过渡金属催化芳基-芳基交叉偶合反应来构建。是一种新型铁催化下的未活化芳烃与芳卤通过 C-H 活化制备二芳基化合物的方法,碱和配体的选择对此反应至关重要,此外当对二溴苯或对二碘苯在碱的存在下用苯处理,则产生三联苯。使用 FeCl₃·6H₂O 作为催化剂,过氧化叔丁醇(TBHP)为氧化剂,选择性地反应物官能团邻位构建,可生成多种氨基或羟基取代的联芳基化合物,进行芳基氯代物和芳基格氏试剂的选择性交叉偶联反应,证明了 NHC 配体的添加以及氟化物的抗衡离子效应是提高产率及选择性的关键,然而,芳基金属试剂的氧化自身偶联是构建对称的联芳基骨架的一种最高效的合成方法,多种过渡金属卤化物

都被用来催化此反应,并且已经应用简单功能化的芳香镁试剂在铁催化下,进行自身偶联反应,制备出高功能化的联芳基化合物并应用此方法进行分子内偶联合成了 N-甲基苯基定碱,具有高度化学选择性。

3 结语

本文对近年来 FeCl₃ 催化的有机反应的研究进展做了全面综述。它与贵金属催化剂以及其他具有毒性的过渡金属催化剂相比,铁催化的有机反应的研究已经取得了很大的突破。铁催化剂,具有价格低,毒性小,对环境友好等优点,发展铁催化的有机合成反应具有潜在的理论价值和工业应用价值,FeCl₃ 是一种可以方便获得的 Lewis 酸,已被广泛用于催化各种有机反应,获得了很好的效果。近年,铁催化剂广泛应用于加成、取代、催化氧化、偶联、成环、聚合、多组分反应等反应。这些研究成果构成了一个具有前景的新研究领域的基础,尤其是对于大规模的应用,铁催化剂定会成为有机合成中一个更加强大的工具。

参考文献:

- [1] 马巧云,翁云宣,张彩丽.氯化铁催化醇解反应回收聚乳酸[J],中国塑料,2020,34(11).
- [2] 刘希东.分子筛固载化三氯化铁的制备及催化性能研究[J],无机盐工业,2019,51(05):87-91.
- [3] 杨淑清,郑贤敏,王路辉,等.三氯化铁离子液体催化异丁烯的齐聚反应[J],化工学报,2016,67(S1):276-282.

(上接第 242 页)用作蜂窝结构材料,主要步骤为将蜂窝材料作为基底填入聚酰亚胺前体粉末然后放入模具中发泡,得到具有蜂窝结构的硬质聚酰亚胺泡沫材料,检测结果显示泡沫力学性能(压缩强度、拉伸强度及剪切强度)、耐高温性能等都得到了较大的提高^[15-16]。

4 总结与展望

综上所述,硬质聚酰亚胺泡沫材料的制备一般有一步法和两步法,综合比较一步法较两步法更容易实现产业化,所以硬质聚酰亚胺泡沫材料产业化发展的工艺路线可能是一步法。影响硬质聚酰亚胺泡沫材料耐温性能、力学性能等物理化学性能的因素有很多,如发泡剂、热处理、原料配比等。硬质聚酰亚胺泡沫材料由于其力学性能优良、耐高温、自阻燃、空间适应能力强,使其在航空航天、海洋舰船等领域有着广阔的应用前景和发展空间。

参考文献:

- [1] 虞子森,蔡正燕,石明伟,陆卫强.船舶绝热保温新材料的研究与开发[J].造船技术,2004(03).
- [2] 张莹.耐高温聚酰亚胺结构泡沫材料制备及力学性能研究[D].哈尔滨:哈尔滨工程大学,2019.
- [3] 王文鹏.芳纶纸蜂窝芯材对异氰酸酯基聚酰亚胺泡沫阻燃及力学性能影响[D].哈尔滨:哈尔滨工程大学,2018.
- [4] 霍歆彤.聚酰亚胺纳米金属氧化物复合薄膜的制备及性能研究[D].北京:北京服装学院,2016.
- [5] 马明明.聚酰亚胺泡沫塑料的制备与性能表征[D].青岛:青岛科技大学,2012.

- [6] 马晶晶,赵一搏,酒永斌,王耀,王方颖.硬质芳香族聚酰亚胺泡沫的研究进展[J].宇航材料工艺,2019.
- [7] 翟宇,王连才,于宏燕,酒永斌,曾心苗.硬质聚酰亚胺泡沫的制备及性能研究[R].年全国高分子材料科学与工程研讨会学术论文(上册),2012.
- [8] 酒永斌,翟彤,刘翟宇,曹巍,李伯龙,王连才,周成飞.不同密度聚酰亚胺泡沫的制备与性能[J].高分子材料科学与工程,2017.
- [9] 胡爱军,王磊磊,李姝姝,李克迪,王志媛,徐时或,杨士勇.2,3,3',4'-联苯四酸二酐硬质聚酰亚胺泡沫材料的结构与性能[J].高分子材料科学与工程,2016.
- [10] 翁凌,王婷,鞠培海,李红霞,刘立柱.不同用水量对聚酰亚胺泡沫结构与性能的影响[J].绝缘材料,2016.
- [11] 刘燕青.聚甲基丙烯酸酯亚胺泡沫塑料的制备、结构及性能研究[D].株洲:湖南工业大学,2014.
- [12] 胡爱军,李克迪,李姝姝,杨士勇,王磊磊.分子结构对聚酰亚胺泡沫熔体粘度和形貌的影响[J].玻璃钢/复合材料,2017.
- [13] 邱银,汪树军.聚酰亚胺泡沫材料[J].化工新型材料,2003.
- [14] 周成飞.聚酰亚胺泡沫塑料开发研究概述[J].橡塑技术与装备,2005.
- [15] 楚晖娟,朱宝库,徐又一.聚酰亚胺泡沫材料在航空航天飞行器中应用进展[J].宇航材料工艺,2006.
- [16] 付攀,庄洪伟,李国英,刘艳国,刘培礼.聚酰亚胺泡沫制备工艺研究[J].山东化工,2017.