

聚酰亚胺泡沫材料研究进展

作者：裴浩然 李艳 唐誉豪 彭柱若

来源：《中国化工贸易·下旬刊》2017年第10期

摘要：主要综述了聚酰亚胺泡沫材料的性能经颗粒、纤维等材料增强改性研究和现阶段此泡沫材料的部分应用。对现今聚酰亚胺泡沫改性研究做出总结，对该材料的未来发展做出展望。

关键词：聚酰亚胺泡沫；制备；性能；应用

1 引言

聚酰亚胺（PI）是指具有酰亚胺环基的一类聚合物，具有高热稳定性、耐极低温度、耐辐照等优异的综合性能，且有多种途径合成加工，故成为现今发展迅速的高分子材料。聚酰亚胺泡沫材料是以PI为原料，以气体为主要填料的材料，具有一般柔性泡沫塑料的特性。相比其他泡沫材料，PI泡沫材料不仅具有良好隔音性，在隔燃（发烟率低、无滴液）等性质上具有明显优势。

由于PI泡沫材料对于人类科技与生活水平的进步具有重要意义，PI泡沫材料仅依靠本身性质无法满足所有工业及科技需要，材料改性与材料应用有着直接的关联。而PI泡沫材料的阻燃等性能比普通泡沫材料优，本研究将着重对PI泡沫材料的改性研究以及应用综述，并对未来发展方向提出展望。

2 聚酰亚胺泡沫材料制备简介

聚酰亚胺泡沫材料一般分为由二酸二酯与二胺得到的预聚物前体发泡制备的材料、由含有热不稳定链段的聚酰亚胺经高温分解得到的纳米材料、聚甲基丙烯酰亚胺泡沫材料（PMI）和其他方法制备的聚酰亚胺泡沫材料。目前聚酰亚胺泡沫材料制备方法按工艺步骤数主要分为一步法和两步法。由不同的制备原料、工艺方法可得到不同性能的聚酰亚胺泡沫材料。

3 聚酰亚胺泡沫材料的性能研究

聚酰亚胺泡沫材料相关研究在国际已有五十年左右历史，因其具有的不可估量的价值，国内外都比较重视该材料，对其进行了大量研究，具体实例综述如下。

3.1 改性研究

3.1.1 颗粒改性

为使材料的性能达到我们想要的标准，通常在发泡前加入不同种类不同直径的细小颗粒物，使材料的硬度、密度等性能明显提高。

钱兴等使用微米级空心玻璃微珠填充用 1, 2, 4, 5-均苯四甲酸二酐 (PMDA) 和多苯基多亚甲基多异氰酸酯 (PAPI) 预聚的 PI 泡沫材料，测试了颗粒填充对 PI 泡沫材料压缩性能的影响。实验结果显示随空心玻璃微珠填充量的增加，泡孔平均直径变小，压缩性能明显提高，效果最佳为填充量达到 20% 时，材料的压缩强度提高了约 21%，压缩模量提高了约 12%。

王伟等在加入至 3, 3', 4, 4'---二苯酮四酸二酐 (BTDA) 和 N, N-二甲基甲酰胺 (DMF) 混合的发泡料浆中加入可膨胀石墨 (EG)，研究了 EG 量与其粒径尺寸对 PI 泡沫的影响。实验结果显示 EG 使用量越高，粒径尺寸越大，其极限氧指数 LOI 越高，直接证明了材料阻燃性得到显著提升。

龙宇飞等将金属氧化物负载于石墨烯上得到 FeCexOy-GNS 和 NiCexOy-GNS，加入至 3, 3', 4, 4'---二苯酮四酸二酐和 N, N-二甲基甲酰胺混合的发泡料浆制备得的聚酰亚胺泡沫，原理为 GNS 仅可少幅度提高材料阻燃性能，而金属氧化物可催化材料降解为碳。实验结果显示金属氧化物在 GNS 的基础上进一步提高了阻燃效率。

Li Yan 等以蛭石先添加至异氰酸酯预分散，与二酐前体溶液搅拌的方式制备出聚酰亚胺泡沫，研究了蛭石对 PI 泡沫材料性能的影响。实验结果显示因蛭石本身保温及高温稳定性，随着蛭石加入，泡孔平均直径降低，PI 泡沫抗压强度增强，阻燃性明显增强。

Ling Weng 等将硝酸银加入异氰酸盐发泡，此制备方法较为新颖，原理为硝酸银中 Ag⁺与聚酰胺分子链中的羧基 H⁺交换。实验结果显示因 Ag 纳米颗粒为面心立方结构具有良好结晶性能，随着 Ag⁺加入，银粒尺寸降低，(PI/Ag) 泡沫材料的紫外 (UV) 反射率增加，具有良好的热稳定性。

Kailiang Qi 等通过溶胶凝胶法制备了聚酰亚胺/二氧化硅 (PI/SiO₂) 泡沫材料并进行了表面原子氧 (AO) 处理。实验结果表明 SiO₂ 提高了材料的热稳定性和 T_g，经 AO 处理使泡沫表面形成了无机 SiO₂ 保护层，明显提高了材料的耐腐蚀性能。Kailiang Qi 等还添加纳米有机粘土增强聚酰亚胺泡沫材料，结果显示有机粘土的基体分散良好，其加入使 PI 泡沫材料力学性能和热稳定性显著提高。

3.1.2 纤维改性

碳纤维具有高强度、高模量和很好的耐热性被作为很好的增强材料。姚瑶等用一步法以水为发泡剂制备了短切碳纤维增强的 PMDA 和 PAPI 预聚的聚酰亚胺泡沫材料。结果显示随着加入短切碳纤维量增多，材料泡孔直径减小，数量增多；同时压缩性能提高，效果最佳时为 CF

质量分数为 20% 时；热性能方面体现在 CF 加入质量分数为 50% 时，热导率相比原 PI 泡沫材料热导率 ($0.05\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$) 增加 37%。

Jianwei Li 等与姚瑶类似的方法通过将聚酯铵盐前驱体 (PEAS) 粉末中添加短切碳纤维制备了 PI/CF 泡沫材料，测试了力学性能和热性能等。与姚瑶不同的是制备 PI 前驱体的原料为 BTDA 和 4, 4'-二氨基二苯醚，导致加入质量分数相同的 CF 得到效果不同，但总体结论基本一致。研究结果为综合性能最佳时为加入 CF 质量分数为 6%。

3.2 制备工艺的影响

刘永斌等以 BTDA、DMF 和 PAPI 为原料，在其发泡流程中研究了发泡环境压力对材料性能的影响，结果显示压力越大，泡沫密度越大，以此来改善材料的结构及其压缩性能。

Akifumi YOSHIMOTO 等通过改变环境温度对相同的 PI 泡沫材料进行压缩实验，发现其变形过程的应力在环境温度— 190°C 到 270°C 具有较明显的温度依赖性，应力应变曲线斜率随温度升高而明显减小，说明了泡沫变软变韧。

由此可见，环境如压力、温度等因素对于材料性能的影响甚大，所以，在考虑增强粒子对其性能影响以外，还不能忽视环境或使用条件的因素，保证以上两条件才可以保证材料的真实使用价值。

4 聚酰亚胺泡沫材料的应用

聚酰亚胺泡沫材料作为性能最好的工程塑料之一，在 21 世纪这个生活水平、科技创新等方面不断进步的时代发挥着其巨大的作用，具有重要的研究意义和发展价值。通过各界科研工作的不断研究探索，聚酰亚胺泡沫材料的性能得到很大改进。

现今的多种聚酰亚胺泡沫被广泛用于航空、军工等领域，但由于其技术要求高，成本较高，制备不易，较少用于日常生活中。近几年来聚酰亚胺泡沫在航天方面新用于美国航天器太阳能帆板热控装置的防辐射绝缘层和中国新一代运载火箭整流罩。因其隔音、耐热性和密度低的特点，现正广泛用于海军军舰和潜艇的框架、壳体、管线等材料。其他方面，Y Inoue 等开发了一种新的红外滤光器，其中双反射涂层材料主要是聚酰亚胺泡沫。

5 总结与展望

综合以上改性研究成果而言，颗粒改性普遍能使 PI 泡沫材料的泡孔平均直径减小，密度增大；力学性能如抗压强度、压缩强度增大。更具重要意义的是颗粒的加入使 PI 泡沫材料的热力学性能优上加优， SiO_2 、EG 等颗粒增强材料均能明显提升 PI 泡沫材料的阻燃性和热稳定性。纤维增强同样使 PI 泡沫材料的泡沫孔径减小，热力学性能的改善主要集中体现在热导率

的增大。外界环境因素、原料因素对材料性能的影响也至关重要。这些研究成果让聚酰亚胺泡沫材料的应用领域更广，尤其是一些高温、低温等非常态环境的应用领域的发展。

由多方面信息综合可知我国的聚酰亚胺泡沫材料的研究还处于不成熟阶段，虽国内有少数与军工单位有合作或联系的公司、高校十分注重聚酰亚胺泡沫材料领域的发展和建设，但仍然有不少对此材料方面的原料及产品需求，需进口美国、日本等国外相关企业公司。因此，笔者认为聚酰亚胺泡沫材料的研究发展方向为生产工艺方法的改进和完善，寻求成本低、效果好的工艺方法。同时我国各单位高校也可多开展相关课题和项目以更好地改进该材料的性能，更好地推进该材料的应用。由于聚酰亚胺泡沫材料的自身优良性能，未来终有一天会走近人类生活，在生活中一些常见领域发挥其不容小觑的价值。

参考文献 (Endnotes) :

[1]丁孟贤.聚酰亚胺-化学、结构与性能的关系及材料[M].北京: 科学出版社, 2006: 36-39.

[2]姚瑶, 张广成, 史学涛, 李建伟, 高强.短切碳纤维增强聚酰亚胺泡沫的制备及性能[J].工程塑料应用, 2017 (8) : 1-5.

[3] Jianwei Li, Guangcheng Zhang, Jiantong Li, Lisheng Zhou, Zhanxin Jing, Zhonglei Ma. Preparation and properties of polyimide/chopped carbon fiber composite foams[J]. Polymers for Advanced Technologies, 2017, 28 (1) : 28-34.