耐高温有机无机杂化聚酰亚胺树脂及其复合材料

刘　仪[1,2]　　莫　松[1]　　潘玲英[3]　　范　琳[1,2]

（1　中国科学院化学研究所 高技术材料实验室,北京　100190）

（2　中国科学院大学 化学与化工学院,北京　100049）

（3　航天材料及工艺研究所,北京　100076）

文　摘　综述了近年来国内外在有机无机杂化聚酰亚胺树脂及其复合材料方面的研究进展,重点介绍了含笼状倍半硅氧烷和硅氧烷结构的有机无机杂化聚酰亚胺树脂的制备方法,对树脂的分子结构与其耐热性和热氧化稳定性之间的关系进行了分析总结,并对有机无机杂化聚酰亚胺树脂及其复合材料的应用和未来发展进行了探讨。

关键词　有机无机杂化,聚酰亚胺,笼状倍半硅氧烷,硅氧烷,热氧化稳定性

中图分类号:TB33　　DOI:10.12044/j.issn.1007-2330.2018.03.001

Organic-Inorganic Hybrid Polyimides and Their Composites With High Temperature Resistance

LIU Yi[1,2]　　MO Song[1]　　PAN Lingying[3]　　FAN Lin[1,2]

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

（2　School of Chemistry and Chemical Engineering, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing　100049）

（3　Aerospace Research Institute of Materials & Processing Technology, Beijing　100076）

Abstract　In this papaer,the recent developments of organic-inorganic hybrid polyimides and their composites were reviewed. The preparation of organic-inorganic hybrid polyimides containing polyhedral oligomeric silsesquioxane and siloxane structures were introduced. Their heat resistance and thermal-oxidative stability correlated with chemical structures were analyzed and summarized. The application and future development of organic-inorganic hybrid polyimide resins and their composites are also prospected.

Key words　Organic-inorganic hybrid, Polyimides, Polyhedral oligomeric silsesquioxane, Siloxane structure, Thermal-oxidative stability

0　引言

聚酰亚胺具有优异的耐热稳定性能和极高的力学性能,作为纤维增强复合材料基体树脂已在航空航天领域得到了广泛的应用[1]。随着航空航天技术的快速发展,飞行器速度不断提高,因此,对复合材料的耐温等级和热氧化稳定性提出了更高的要求[2-3]。目前,提高聚酰亚胺树脂的耐高温性能主要是通过在分子主链上引入刚性较大的结构单元、增强聚合物分子链间的相互作用或者增大聚合物的交联密度等方法实现。但是增加聚合物分子链刚性和增强分子间相互作用,会造成树脂熔体黏度的大幅提高,成型工艺性下降以及树脂与增强材料的界面性能变差;而提高聚合物分子链刚性和增大交联密度会带来树脂韧性不佳等问题[4-6]。近年来,国内外相继开展了有机无机杂化聚酰亚胺树脂的研究工作,发现通过将有机材料的韧性和良好的加工性与无机材料的耐热稳定性结合起来,可以实现在提高聚酰亚胺树脂耐高温性能的同时保持其他各项性能的均衡。本文就近年来国内外在耐高温有机无机杂化聚酰亚胺树脂及其复合材料方面的研究进展进行介绍。

收稿日期:2018-01-11

第一作者简介:刘仪,1991 年出生,博士研究生,主要从事聚酰亚胺树脂基复合材料的研究工作。E-mail: liuyipi@ iccas.ac.cn

通信作者:范琳,研究员,博士生导师,主要研究方向为高性能和功能性聚酰亚胺材料。E-mail:fanlin@ iccas.ac.cn

1 有机无机杂化聚酰亚胺树脂的制备方法

溶胶-凝胶法是一种制备有机无机杂化聚酰亚胺的常用方法,主要是通过在聚酰胺酸溶液中加入烷氧基硅烷或者使用烷氧基硅烷将聚酰胺酸封端,而后在一定条件下使烷氧基硅烷水解交联形成 Si-O-Si 无机网络结构。此方法的特点是水解交联反应受烷氧基硅烷种类、温度、pH 值和溶剂等因素的影响,水解交联过程中有烷烃类小分子和水放出,而且如果交联不完全会使得体系内存在 Si-OH 结构。溶胶-凝胶法制备有机无机杂化聚酰亚胺的典型过程如图 1 所示[7-8]。目前,以溶胶-凝胶法制备有机无机杂化聚酰亚胺树脂主要应用于杂化薄膜的制备,由于这种方法在树脂合成过程中会有大量小分子放出,因而在制备壁厚较大的结构件时容易产生孔隙缺陷,无法满足航空航天领域应用对复合材料基体树脂的要求。

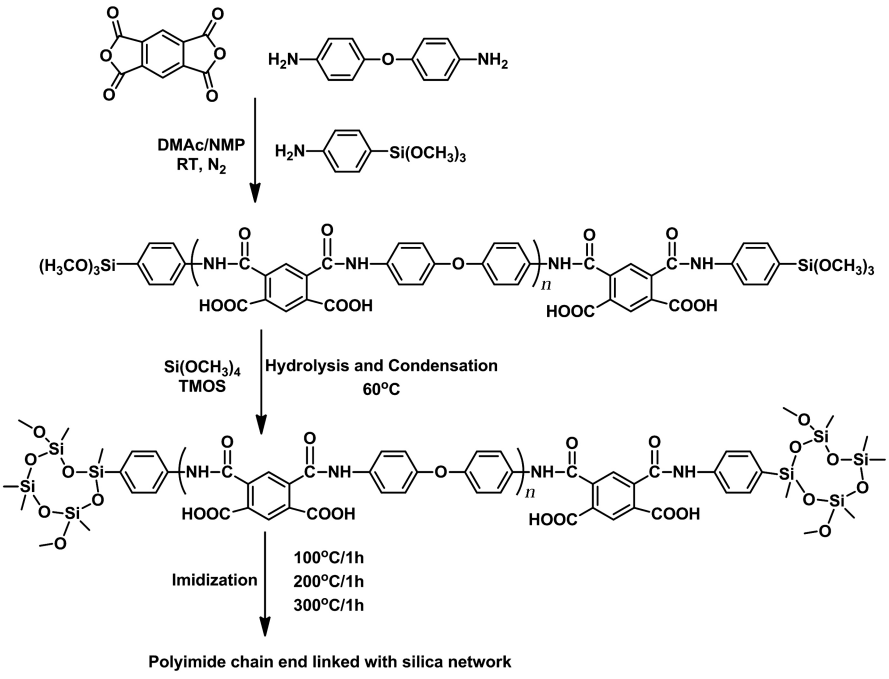


图 1 溶胶-凝胶法制备有机无机杂化聚酰亚胺

Fig.1 Synthesis of organic-inorganic hybrid polyimide through the sol-gel route

采用接枝具有反应性官能团(主要是-NH_2)的笼状倍半硅氧烷(POSS)或硅氧烷,与芳香族二酐和芳香族二胺单体共聚也是制备有机无机杂化聚酰亚胺的主要途径。其关键在于制备含反应性官能团的笼状倍半硅氧烷或硅氧烷,主要为 POSS 二胺或硅氧烷二胺,反应过程与制备传统聚酰亚胺的过程一致,即:首先将二胺与二酐反应生成聚酰胺酸,然后酰亚胺化制备得到聚酰亚胺[9-12]。也可以采用 POSS 二胺和硅氧烷二胺与常规单体共聚制备苯乙炔基封端的有机无机杂化聚酰亚胺,在封端基交联固化反应发生前完成酰亚胺化。这种方法由于在后续交联反应过程中没有小分子放出,因此更适合制备壁厚较大的复合材料制件。目前这种有机无机杂化聚酰亚胺树脂的研究工作才刚刚起步,仅国外有少量的报道。本文将重点对含笼状倍半硅氧烷和硅氧烷结构的有机无机杂化聚酰亚胺树脂的最新研究进展进行总结,并对杂化树脂中笼状倍半硅氧烷和硅氧烷无机结构引入对树脂耐热性和热氧化稳定性的影响规律进行介绍。

2 有机无机杂化聚酰亚胺基体树脂及其复合材料

2.1 含 POSS 结构的有机无机杂化聚酰亚胺树脂及其复合材料

将 POSS 结构引入到聚酰亚胺中,可以在保留聚酰亚胺低比重的前提下进一步提高材料的高温力学性能和热氧化稳定性,这大大满足了航空航天领域发展对材料可靠性的要求。LEE 等[13]通过两种途径制备了八(氨基苯基)POSS,途径一是将八苯基 POSS 先硝化而后还原得到八(氨基苯基)POSS;途径二是通过氨基苯基三乙氧基硅烷在碱催化下进行水解交联得到八(氨基苯基)POSS。而后用 4-苯乙炔基苯酐(PEPA)与 POSS 二胺反应制备了 POSS-PETI 低聚物,具体化学结构如图 2 所示。将 POSS-PETI 与现有树脂 HFPE-II-52 共混,交联反应过程中将 POSS 引入到聚酰亚胺分子链中。研究发现 3%(质量分数) POSS-PETI 的加入可使得树脂体系较纯 HFPE-II-52 的 T_d[10]提高将近 50 ℃。同时还发现途经一得到的八(氨基苯基)POSS 的笼状结构得到了破坏,而途径二可以得到完好笼状结构的八(氨基苯基)POSS,笼状结构的完好程度越高,树脂的热氧化稳定性则越好。实验中采用碳纤维 T650-35 与树脂复合制备了纤维体积分数为 60%的复合材料,并将复合材料在 287 ℃下于空气气氛中进行 1 024 h 的热氧老化,而后对其质量损失和弯曲性能

进行评价(表 1)。

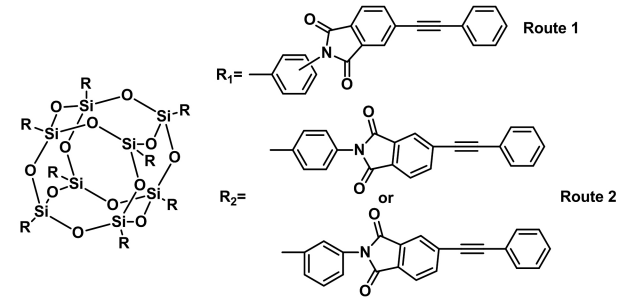


图 2　POSS-PETI 的化学结构

Fig.2　Chemical structure of POSS-PETI

表 1　复合材料老化后的质量损失和力学性能

Tab.1　Mass loss and mechanical properties of composites after aging

复合材料	287 ℃老化 524 h 质量损失/%	287 ℃老化 1 024 h		
		质量损失/%	弯曲强度/MPa	弯曲模量/GPa
HFPE-II-52/T650-35	0.66	0.90	654	53
+7.5%POSS-PETI/T650-35	0.60	0.84	694	57
+15%POSS-PETI/T650-35	0.37	0.60	746	59

研究发现,随着 POSS-PETI 含量的提高,复合材料的热氧化稳定性随之提升。进一步将复合材料在 315 ℃下于空气气氛中老化 2 000 h 后对其层间剪切强度进行测定,HFPE-II-52/T650-35 复合材料的层间剪切强度由老化前的 28 MPa 降低为老化后的 9 MPa,而 HFPE-II-52+6% POSS-PETI/T650-35 复合材料的层间剪切强度老化前为 31 MPa,同样条件老化后仍高达 28 MPa,表现出良好的热氧化稳定性。

此外,SEURER 等[14]研究发现,可以通过调整 POSS 上氨基的个数、氨基在 POSS 笼状结构上的相对位置、以及氨基与 POSS 之间连接基团的结构实现对 POSS-PETI 性能的调控,以满足其作为碳纤维增强复合材料基体的要求。VIJ 等[15]也开展了 POSS 二胺结构与聚酰亚胺性能关系的研究工作,发现当氨基与 POSS 之间以芳香基团和甲硅氧基连接时树脂具有良好的热稳定性,并且当聚酰亚胺树脂中的 POSS 结构位于侧链时会阻碍分子链的内旋转,因此比主链具有 POSS 结构的聚酰亚胺表现出更高的 T_g。

2.2　含硅氧烷结构的有机无机杂化聚酰亚胺树脂及其复合材料

含硅氧烷结构有机无机杂化聚酰亚胺能很好地实现成型工艺性、耐热稳定性和力学性能的兼容,是未来航空航天领域用耐高温基体树脂的理想材料。LINCOLN 等[16]通过使用硅氧烷二胺与传统单体共聚的方法将硅氧烷结构引入到聚酰亚胺分子主链中制备了有机无机杂化聚酰亚胺树脂。最初使用商品化的两种硅氧烷二胺,即:氨基丙基封端的聚二甲基硅氧烷(APS-15,M_n = 1 622 g/mol;APS-30,M_n = 3019 g/mol)和双(4-氨基苯氧基)二甲基硅烷(*p*-APDS)与刚性的对苯二胺(*p*-PDA)或间苯二胺(*m*-PDA)共聚制备了以 PEPA 封端的热固性聚(酰亚胺-硅氧烷)(PIS),具体结构如图 3 所示。

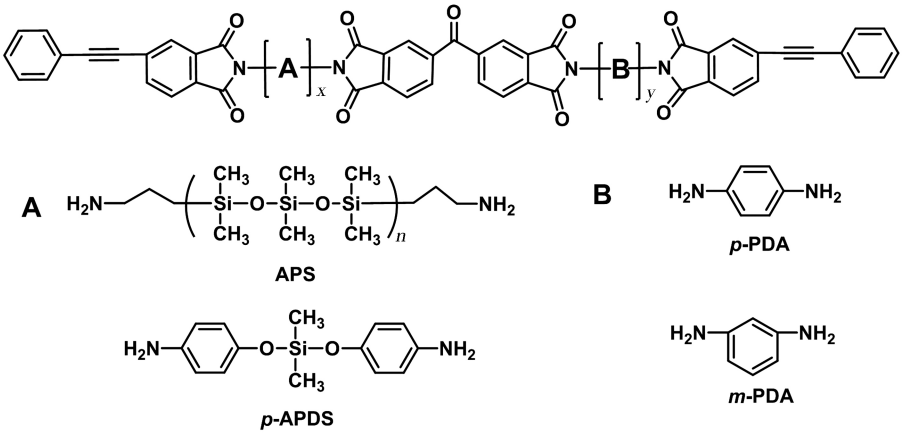


图 3　PIS 的化学结构

Fig.3　Chemical structure of PIS

研究发现,随着柔性硅氧烷二胺结构的引入树脂预聚物的 T_g 出现大幅度的降低,树脂预聚物的成型工艺性提高。此外,树脂预聚物的成型工艺性不但与硅氧烷二胺结构有关而且受到芳香二胺结构刚性的影响,刚性 *p*-PDA/APS 体系预聚物的 T_g 与起始交联温度间的范围仅为 90 ℃左右,而 *m*-PDA/APS 体系预聚物的上述温度范围则为 220 ℃左右,后者具有更宽的加工窗口。PIS 树脂固化物的 T_g 随着硅氧烷二胺含量的提高而缓慢降低,但只要另一种共聚芳香二胺的刚性足够高,树脂固化物仍会具有较高的耐热性能。对于 *p*-PDA/APS 体系而言,当 APS 的质量分数为 10%时,树脂固化物的 T_g 仍高达 450 ℃。N_2 气氛下 TGA 测试结果表明,随着硅氧烷二胺含量的提高树脂固化物的起始分解温度 T_d 下降,T_d 除随硅氧烷二胺含量的变化外,也与硅氧烷二胺的结构相关,主链含苯基的 *p*-APDS 体系比主链为丙基的 APS 体系

表现出更高的耐热氧化稳定性。

LINCOLN 等[17]以热压罐成型工艺制备了 T650-35 碳纤维增强 *m*-PDA/APS 系列 PIS 树脂基复合材料,并将复合材料在 329 ℃下空气气氛中老化 1 000 h,进行热氧化稳定性研究。测定结果表明,随着硅氧烷含量的提高,老化后复合材料质量保留率和力学性能保持率均有所增加,当硅氧烷二胺质量分数为 5%时,老化后复合材料 260 ℃下的层间剪切强度仅为老化前的 13%,而当硅氧烷二胺质量分数提高到 20%时,老化后复合材料 260 ℃下的层间剪切强度的保持率则高达 58%。TIWARI 等[18]认为这是因为硅氧烷区域与聚酰亚胺之间形成了电子转移络合物从而提高了降解的能垒所致。同时硅氧烷结构与空气在高温下发生氧化反应生成的无机 SiO_2 也起到了保护层的作用。

LINCOLN 等[19]为了进一步提高树脂的热氧化稳定性,合成了一系列侧链部分为苯基的硅氧烷二胺 SD-*n*-*x*,与对苯二胺(*p*-PDA)和六氟酸酐(6FDA)共聚制备了 PEPA 封端的 PIS 树脂,硅氧烷二胺的具体结构如图 4 所示,PIS 的组成见表 2。

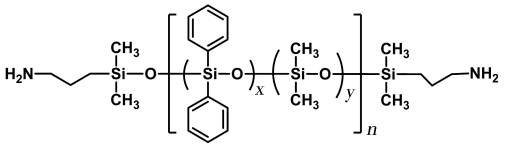


图 4　SD-*n*-*x* 的化学结构

Fig.4　Chemical structure of SD-*n*-*x*

表 2　PIS 的化学组成[1)]

Tab.2　Chemical composition of PIS

硅氧烷二胺在二胺中的摩尔分数/%							
SD-4-100					SD-8-50		
C	5	20	50	100	5	20	50
B1	B2	B3	B4	B5	B6	B7	B8

注:1)化学结构为 6FDA/p-PDA/PEPA。

6781/PIS 玻璃纤维增强复合材料表现出优异的耐热性能,DMA 测试结果表明,其储能模量随温度的升高缓慢下降,并且在 450 ℃之前没有出现拐点。T650-35/PIS 复合材料在 400 ℃下空气气氛中老化 100 h 后的质量损失和力学性能测试结果表明(表 3),在硅氧烷二胺 SD-*n*-*x* 含量相同的情况下,二苯基硅在硅氧烷结构中占的比例越大,由其制备的 PIS 复合材料的质量损失率相对较低,表现出更高的热氧化稳定性。同时研究还发现,当硅氧烷含量超过一定值时,树脂表现出的特性更像聚硅氧烷而不是聚酰亚胺,因此材料的热氧化稳定性反而下降。

表 3　T650-35/PIS 复合材料老化后 23 ℃力学性能和质量损失

Tab.3　Mechanical properties and mass loss after of T650-35/PIS composites after aging at 23 ℃

复合材料	质量损失率/%	老化前强度/MPa		老化后强度/MPa	
		弯曲	层剪	弯曲	层剪
B1	8.58	641	97.5	376	81.3
B2	4.34	226	49.2	30	19.3
B3	3.19	848	97.4	562	75.9
B4	2.05	323	49.8	59	29.7
B5	10.4	206	31.9	–	–
B6	4.08	622	93.7	517	86.5
B7	3.29	781	105.2	581	76.8
B8	8.39	305	55.9	46	18.1

美国 Performance Polymer Solutions 公司以上述研究为基础,推出了材料牌号为 P^{2}SI®900HT 的有机无机杂化聚酰亚胺树脂[20],纯树脂固化物的 T_g 高达 489 ℃(tanδ)。从表 4 列出的 P^{2}SI®900HT 复合材料的力学性能数据可以看到,T650-35/6K 碳纤维增强的复合材料在 427 ℃下拉伸强度达到 1 320 MPa,以 16781 S-2 玻璃纤维增强的复合材料在 538 ℃仍具有较好的力学性能,表现出优异的耐热性能。

表 4　P^{2}SI®900HT 复合材料的力学性能

Tab.4　Mechanical properties of P^{2}SI®900HT composites

测试温度/℃	压缩强度/MPa		拉伸强度/MPa		弯曲强度/MPa		双缺口剪切强度/MPa		层间剪切强度/MPa	
	A[1)]	B[2)]	A	B	A	B	A	B	A	B
23	707	–	1340	–	–	–	57	–	–	45
316	521	–	–	–	1371	–	47	–	–	–
371	–	–	–	–	1095	–	–	–	–	29
427	–	–	1320	240	–	–	–	–	–	–
482	–	–	–	232	–	–	–	–	–	–
538	–	–	–	117	–	–	–	–	–	–

注:1)A 为碳纤维增强材料 T650-35/6K;2)B 为玻璃纤维增强材料 16781 S-2。

中国科学院化学研究所和航天材料及工艺研究所合作在国内率先开展了有机无机杂化聚酰亚胺树脂及其复合材料的研究。通过系统研究化学结构与固化温度对有机无机杂化聚酰亚胺的工艺性能、耐热性能和力学性能的影响规律,开发了 KHPIS 系列聚酰亚胺树脂,该系列聚酰亚胺树脂预聚物具有良好的熔体流动性,最低熔体黏度低于 200 Pa·s,有利于树脂对纤维表面形成良好的润湿,可满足复合材料真空热压罐成型工艺的要求。纯树脂固化物的 T_g 达到 500~550 ℃,与 T800 碳纤维制备的复合材料在 450~500 ℃高温下表现出优异的耐热氧化稳定性。

3 展望

目前传统芳香有机结构的热固性聚酰亚胺树脂的耐温等级可达到 320~450 ℃,已无法满足航空航天及空间技术快速发展的应用需求。飞行器在某些极限条件下工作时要承受 500 ℃以上高温,这一温度已经接近了有机聚合物的热分解温度极限。有机无机杂化聚酰亚胺树脂及其复合材料的研究为进一步提高树脂基复合材料的耐热性能和长时热氧化稳定性提供了新的发展空间。今后对于有机无机杂化聚酰亚胺树脂在高温下的结构演变过程与降解失效机理尚需开展深入研究,从而为材料在高温极端环境下的应用提供指导。

参考文献

[1] MEADOR M A. Recent advances in the development of processable high-temperature polymers [J]. Annual Review of Materials Science, 1998, 28: 599-630.

[2] 刘萝威,曹运紅. 高温树脂基复合材料在超声速导弹弹体上的应用[J]. 宇航材料工艺, 2002, 32(5): 15-19.

[3] 梁春华. 纤维增强树脂基复合材料部件在航空涡扇发动机上的应用[J]. 航空制造技术, 2008(4): 32-37.

[4] SU C N, JI M, FAN L, et al. Phenylethynyl-endcapped oligomides with low melt viscosities and high T_g s: effects of the molecular weight [J]. High Performance Polymers, 2011, 23(5): 352-361.

[5] LIU B, JI M, FAN L, et al. Phenylethynyl-endcapped polymerizable monomer reactants poly(amic ester) resins for high impact-toughened carbon fiber composites [J]. High Performance Polymers, 2013, 25(2): 225-235.

[6] CHEN W, JI M, YANG S Y. High thermal stable polyimide resins derived from phenylethynyl-endcapped fluorenyl oligoimides with low melt viscosities [J]. Chinese Journal of Polymer Science, 2016, 34(8): 933-948.

[7] AHMAD Z, MARK J E. Polyimide-ceramic hybrid composites by the sol-gel route [J]. Chemistry of Materials, 2001, 13: 3320-3330.

[8] AHMAD Z, SAGHEER F A, ARBASH A, et al. Synthesis and characterization of chemically cross-linked polyimide-siloxane hybrid films [J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2009, 355: 507-517.

[9] MAEGAWA T, MIYASHITA O, IRIE Y, et al. Synthesis and properties of polyimides containing hexaisobutyl-substituted T8 cages in their main chains [J]. RSC Advances, 2016, 6: 31751-31757.

[10] GOVINDARAJ B, SUNDARARAJAN P, SAROJADEVI M. Synthesis and characterization of polyimide/polyhedral oligomeric silsesquioxane nanocomposites containing quinolyl moiety [J]. Research Article, 2012, 61: 1344-1352.

[11] FENG L Q, IROH J O. Polyimide-b-polysiloxane copolymer: synthesis and properties [J]. Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials, 2013, 23: 477-488.

[12] PEI X L, CHEN G F, FANG X Z. Synthesis and properties of poly(imide siloxane) block copolymers with different block lengths [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2013, 129(6): 3718-3727.

[13] LEE A. Durability characterization of POSS-based polyimides and carbon-fiber composites for air force-related applications [R]. ADA482151, 2007.

[14] SEURER B, VIJ V, HADDAD T, et al. Thermal transitions and reaction kinetics of polyhederal silsesquioxane containing phenylethynylphthalimides [J]. Macromolecules, 2010, 43: 9337-9347.

[15] VIJ V, HADDAD T S, YANDK G R, et al. Synthesis of aromatic polyhedral oligomeric silsesquioxane(POSS) dianilines for use in high-temperature polyimides [J]. Silicon, 2012, 4: 267-280.

[16] LINCOLN J E, HOUT S, FLAHERTY K, et al. High temperature organic/inorganic addition cure polyimide composites, part 1: matrix thermal properties [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2008, 107: 3557-3567.

[17] LINCOLN J E, HOUT S, MORGAN R J, et al. Environmental durability of carbon fiber reinforced poly(imide siloxane) composites [J]. Journal of Advanced Materials, 2008, 40(1): 12-19.

[18] TIWARI A, NEMA A K, DAS C K, et al. Thermal analysis of polysiloxanes, aromatic polyimide and their blends [J]. Thermochimica Acta, 2004, 417: 133-142.

[19] LINCOLN J E, MORGAN R J, CULISS D B. Effect of matrix chemical structure on the thermo-oxidative stability of addition cure poly(imide siloxane) composites [J]. Polymer Composites, 2008, 29: 585-596.

[20] P^2 SI-900HT-Datasheet [R/OL]. http: www.p2si.com/prepregs/datasheets/P^2SI-900HT-Datasheet.