

# 耐 300 °C 聚酰亚胺树脂及其复合材料性能

陈 薇 吴嘉宁 张东霞 樊孟金 潘玲英

(航天材料及工艺研究所, 北京 100076)

**摘 要** 为了解决耐 300 °C 聚酰亚胺复合材料在热压成型工艺过程中尚未解决的基础性科学问题, 推动其在飞行器主承力结构件的成熟应用, 本文通过 DSC、FTIR、流变、TGA 和力学性能测试方法, 系统分析了耐 300 °C 聚酰亚胺树脂化学反应特性及其复合材料力学性能。结果表明, 聚酰亚胺树脂于 230 °C 完全酰亚胺化, 1 °C/min 升温速率下最低黏度为 86 Pa·s, 采用优化成型工艺制备的复合材料具有良好的内部质量和力学性能。

**关键词** 聚酰亚胺, 复合材料, 化学反应特性, 力学性能

中图分类号: TB33

DOI: 10.12044/j.issn.1007-2330.2021.Z1.008

## Properties of 300 °C Resistant Polyimide Resin and Its Composites

CHEN Wei WU Jianing ZHANG Dongxia FAN Mengjin PAN Lingyin

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

**Abstract** In order to solve the basic scientific problems during the hot-press process of 300 °C resistant polyimide composites and promote application of polyimide composites in the main load bearing structures of weapons equipment, the chemical reaction properties of 300 °C resistant polyimide resin and the mechanical properties of the corresponding composites were analyzed by DSC, FTIR, rheology, TGA and mechanical properties test. The experiment results show that the polyimide resin is fully imidized at 230 °C, the minimum viscosity of the polyimide resin is 86 Pa·s at the heating rate of 1 °C/min, the corresponding polyimide composites produced by the optimized molding process exhibit good internal quality and mechanical properties.

**Key words** Polyimide, Composites, Chemical reaction properties, Mechanical properties

### 0 引言

聚酰亚胺复合材料以其优异的耐高温性能、机械性能和介电性能等在航空航天飞行器的耐高温部件中具有重要应用<sup>[1-5]</sup>。但聚酰亚胺复合材料成型工艺一直以来是研究的难点, 因聚酰亚胺特殊的化学结构特点及热反应历程, 其工艺过程比环氧、双马更为复杂<sup>[6-8]</sup>。聚酰亚胺复合材料全固化周期可分为三个阶段: 溶剂挥发阶段、酰亚胺化阶段及固化交联阶段, 其中溶剂挥发阶段是为了去除湿法预浸料中残留的溶剂; 酰亚胺化阶段是使 PMR 型树脂中各类单体大部分进行酰亚胺化及亚胺化反应, 尽可能脱离亚胺化过程产生的乙醇和水等小分子挥发物; 在固化交联阶段聚酰亚胺复合材料预制体需保持一定的流动性, 以便在加热加压条件下获得低孔隙率的复合材料。因此合理有效的聚酰亚胺复合材料成型工艺是制备高质量复合材料的关键, 而聚酰亚胺全

固化周期的化学反应特性研究将会对复合材料成型工艺的制定提供关键依据<sup>[9-10]</sup>。

赵伟栋等人<sup>[11]</sup>定性研究了 PMR-II 型聚酰亚胺树脂 (KH-305-50A) 的化学反应特性, 并建立了适用于该复合材料体系的吸胶及固化反应制度。但是目前针对耐 300 °C 树脂的化学反应特性对复合材料力学性能的影响规律研究尚未见报道。本文通过 DSC、FTIR、流变、TGA 和力学性能测试方法, 系统分析耐 300 °C 聚酰亚胺树脂固化特性、流变特性及耐热性能, 拟为制定优化的吸胶及固化工艺制度提供参考。

### 1 实验

#### 1.1 原料

耐 300 °C 聚酰亚胺树脂, 中国科学院化学所; TG800-12K 碳纤维, 山西钢科碳材料有限公司。

#### 1.2 预浸料及复合材料制备

收稿日期: 2021-08-09

基金项目: 173 计划重点基础研究项目(耐高温等级聚酰亚胺复合材料应用基础研究); 集团自主研发项目(耐高温树脂基复合材料应用技术研究)

第一作者简介: 陈薇, 1990 年出生, 博士, 主要从事耐高温复合材料及其成型工艺研究工作。Email: chenweijane@126.com

TG800-12K/耐 300 °C 聚酰亚胺单向带预浸料采用湿法排纱工艺制得,预浸料含胶量为 40%~45%,纤维面密度为(165±5) g/m<sup>2</sup>,为了保持预浸料较好的铺覆工艺性,挥发分含量控制在(10±2)% (w)。

TG800-12K/耐 300 °C 聚酰亚胺复合材料单向板采用热压成型工艺制备,按照阶梯升温加压固化固化程序完成复合材料的成型,固化温度 300~320 °C,固化压力 1.0~2.0 MPa,单向板铺层顺序为[0]<sub>14</sub>。

### 1.3 性能测试

DSC 测试:采用 TA 公司的 Q100 热分析仪,氮气流量为 50 cm<sup>3</sup>/min,扫描温度范围为 50~500 °C,扫描速度分别为 5、10 和 20 °C/min。FT-IR 测试:使用德国 Bruker Tensor 27 傅里叶红外光谱仪,样品为粉末形态,采用溴化钾压片方法进行测试。流变性能测试:利用 TA 公司的 AR2000 流变仪,采用平板震荡模式进行测试,升温测试温度范围为 200~400 °C,升温速率为 1、2 和 4 °C/min,测试频率为 10 rad/s,应变为 0.1%。TGA 测试:采用 TA 公司的 Q50 热分析仪,氮气流量为 50 cm<sup>3</sup>/min,升温速率为 20 °C/min,升温范围 50~750 °C。

## 2 结果与分析

### 2.1 耐 300 °C 聚酰亚胺树脂固化反应动力学分析

不同升温速率下树脂的交联固化程度随温度的变化关系如图 1 所示。

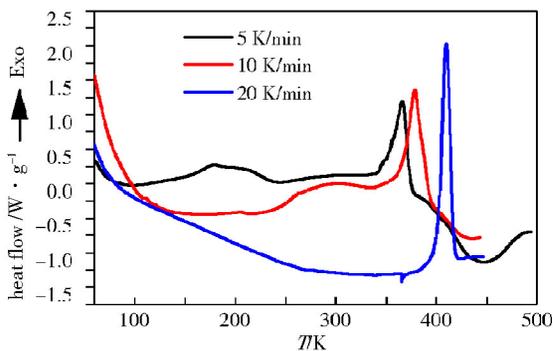


图 1 不同升温速率下耐 300 °C 聚酰亚胺树脂 DSC 曲线  
Fig. 1 DSC curves of 300 °C resistant polyimide resin at different heating rates

可以看出,当升温速率较为缓慢时,树脂分子链段获得足够能量充分活动,提高了树脂封端基团的交联固化速率,树脂固化程度较高,宏观表现为较低升温速率下,树脂固化反应放热特征峰温度较低且峰形较宽;而当升温速率较快时,树脂封端基团交联固化初始反应未获得足够的活化能,反应相对滞后,当升高到一定温度时开始迅速反应,形成部分交联互穿网络,宏观表现为随着升温速率的提高,树脂固化反应放热特征峰温度向高温方向移动且峰形逐渐变尖锐。图 2 及表 1 列出了耐 300 °C 聚酰亚胺树脂

DSC 曲线固化反应放热特征峰的峰值温度。

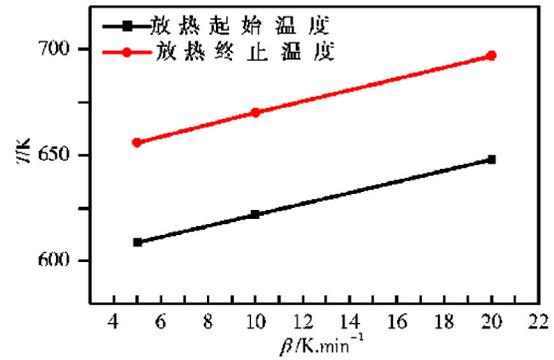


图 2 耐 300 °C 聚酰亚胺树脂 DSC 曲线特征温度与升温速率关系

Fig. 2 Relationship between DSC characteristic peak temperature and heating rate of 300 °C resistant polyimide resin

表 1 耐 300 °C 聚酰亚胺树脂固化反应放热峰温度<sup>1)</sup>

Tab. 1 The DSC peak temperature of 300 °C resistant polyimide resin

$\beta/K \cdot \text{min}^{-1}$	$T_i/K$	$T_p/K$	$T_f/K$
5	609	638	656
10	622	650	670
20	648	681	697

注:1)  $\beta$  为升温速率;  $T_i$  为起始放热温度;  $T_p$  为最大放热温度;  $T_f$  为结束放热温度。

分别采用 Kissinger 以及 Crane 方程计算耐 300 °C 聚酰亚胺树脂的固化反应表观活化能与反应级数, Kissinger 方程如公式(1)所示<sup>[12]</sup>:

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_p^2}\right) = -\frac{E_a}{RT_p} + \ln\left(\frac{AR}{E_a}\right) \quad (1)$$

式中,  $\beta$  为升温速率,  $T_p$  为固化反应放热峰值温度,  $R$  为理想气体常数,  $E_a$  为固化反应表观活化能;  $A$  为 Kissinger 方程的指前因子。应用 Kissinger 方程对耐 300 °C 聚酰亚胺树脂 DSC 数据进行线性拟合,以  $\ln(\beta/T_p^2)$  为  $y$  轴变量,以  $1/T_p$  为  $x$  轴变量,通过直线斜率  $E_a/R$  和截距  $\ln(AR/E_a)$  即可得到固化反应表观活化能  $E_a$  及指前因子  $A$ ,如图 3 所示。

Crane 方程如公式(2)所示:

$$\frac{d(\ln\beta)}{d(1/T_p)} = -\left(\frac{E_a}{nR}\right) + 2T_p \quad (2)$$

应用 Crane 方程对耐 300 °C 聚酰亚胺树脂 DSC 数据进行线性拟合,以  $\ln(\beta)$  为  $Y$  轴变量,以  $1/T_p$  为  $x$  轴变量,通过直线斜率  $E_a/nR$  即可得到固化反应的反应级数  $n$ ,如图 4 所示,计算结果见表 2。

将固化反应动力学参数带入  $n$  级固化反应动力学模型,表达式如公式(3)所示:

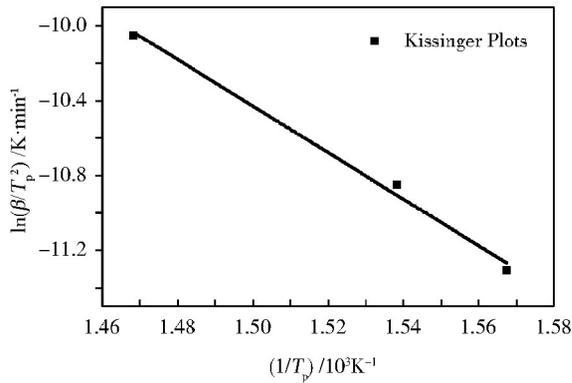


图3 Kissinger方程直线拟合  
Fig. 3 Plots of Kissinger equation

表2 耐300℃聚酰亚胺树脂固化动力学参数  
Tab. 2 Curing kinetics parameters of 300℃ resistant polyimide resin

Kinetics Equation	Fitting Liner	R <sup>2</sup>	E <sub>a</sub> / J·mol <sup>-1</sup>	A / 10 <sup>4</sup> ·s <sup>-1</sup>	n
Kissinger	y = -12.4x + 8.25	0.9879	103.09	4.75	-
Crane	y = -13.8x + 23.2	0.9903	-	-	0.8985

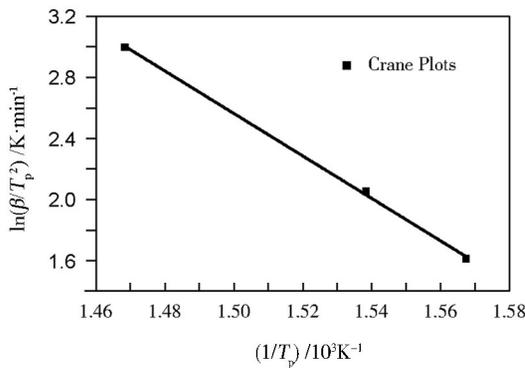


图4 Crane方程直线拟合  
Fig. 4 Plots of Crane equation

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T)(1 - \alpha)^n \quad (3)$$

式中,  $\alpha$  为固化反应转化率,  $n$  为固化反应级数, 最后得到耐300℃聚酰亚胺树脂固化反应动力学方程, 如式(4)所示:

$$d\alpha/dt = 4.75 \times 10^4 \times (1 - \alpha)^{0.8985} \times \exp(-12.34/T) \quad (4)$$

## 2.2 耐300℃聚酰亚胺复合材料红外分析

将耐300℃聚酰亚胺树脂分别处理到60、200、230和300℃, 观察其红外谱图中特征基团随处理温度的变化规律, 如图5所示。可以看出随着处理温度的升高, 位于1778和1722 cm<sup>-1</sup>处酰亚胺环中两个羰基不对称伸缩振动特征吸收峰强度不断增加, 处理到200℃以上的聚酰亚胺树脂在3300 cm<sup>-1</sup>附近并没有出现羟基的特征吸收峰, 表明树脂预聚物的酰亚胺化程度较完全, 主链中的酰胺酸结构在经过高

温处理后形成了聚酰亚胺环状结构。

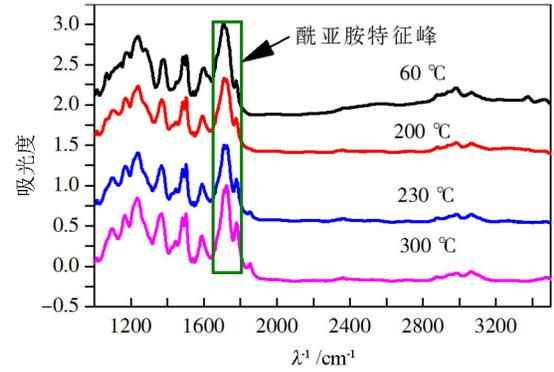


图5 处理到不同温度的耐300℃聚酰亚胺树脂红外谱图  
Fig. 5 FTIR spectrums of 300℃ resistant polyimide resin treated at different temperature

## 2.3 耐300℃聚酰亚胺复合材料流变特性分析

聚酰亚胺树脂基体流变特性直接影响了复合材料的成型工艺性, 较低的熔体黏度和较宽的熔融区间更有利于大尺寸复杂构件的制备。图6为处理到200和230℃的聚酰亚胺树脂预聚物升温流变曲线, 温度区间200~400℃, 升温速率为4℃/min。可以看出两种不同处理方式下预聚物熔体黏度均呈现出先下降后上升的变化趋势, 区别在于处理到200℃的树脂预聚物黏温曲线出现两个波谷, 其中位于226℃的熔融黏度波谷是由于在此温度区间内树脂发生酰亚胺化反应, 脱水脱醇, 产生的小分子挥发分作为增塑剂使得树脂黏度迅速下降, 等挥发分全部逸出后树脂黏度又有所上升, 接着树脂随着温度的升高继续熔融, 于304℃达到最低熔融黏度29 Pa·s, 随后封端剂开始发生交联反应, 树脂黏度迅速增大。而当树脂预聚物处理到230℃时, 只在286℃处出现波谷, 最低熔融黏度26 Pa·s, 并未在230℃附近出现熔融黏度波谷, 表明该树脂预聚物已完全酰亚胺化, 230℃附近不再有水或乙醇小分子释放, 此流变测试结果可为耐300℃聚酰亚胺复合材料酰亚胺工艺参数的制定提供依据。此外树脂小于100 Pa·s的温度区间为262~312℃, 具有较宽的成型工艺窗口, 为大型复杂构件的制备提供良好技术支撑。

聚酰亚胺树脂基复合材料固化过程升温速率会影响树脂的最低熔融黏度及其出现的温度区间, 也会决定复合材料固化阶段加压点、保温台阶等工艺参数。图7是不同升温速率下耐300℃树脂在200~400℃的升温流变曲线, 从图中可以看出, 当升温速率由4℃/min减慢至1℃/min时, 树脂最低熔体黏度由26增大至86 Pa·s, 最低熔体黏度温度点由286提前至247℃, 这是由于升温速率变慢, 树脂固化反应时间延长, 固化反应程度增大, 宏观表现为树脂熔体

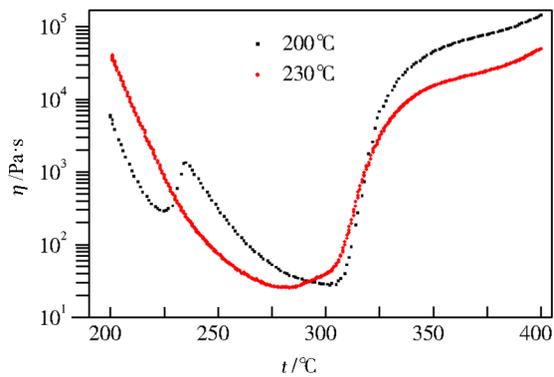


图6 耐300 °C聚酰亚胺树脂升温流变曲线

Fig. 6 Rheology curves of 300 °C resistant polyimide resin

黏度变大,固化交联起始温度提前,此流变测试结果也为热压成型聚酰亚胺复合材料吸胶及固化制度的制定提供参考依据。

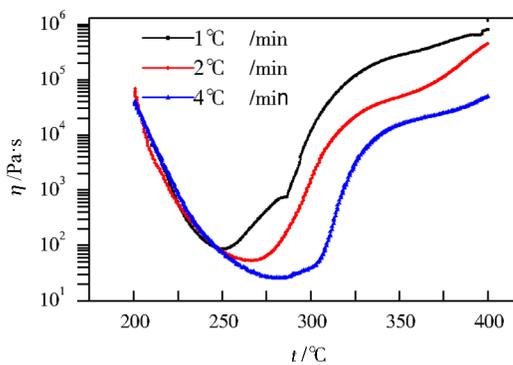


图7 不同升温速率下耐300 °C聚酰亚胺树脂升温流变曲线

Fig. 7 Rheology curves of 300 °C resistant polyimide resin at different heating rate

## 2.4 耐300 °C聚酰亚胺复合材料TGA分析

处理到200和230 °C的耐300 °C聚酰亚胺树脂预聚物粉末热失重曲线如图8所示,可以看出,更高温

度处理后的树脂残碳率更高,以210 °C残留量进行比较,处理到200 °C聚酰亚胺树脂预聚物失重率为4.84%,处理到230 °C聚酰亚胺树脂预聚物失重率为1.01%,表明提高酰亚胺处理温度后树脂酰亚胺化更完全,挥发分大量排除,可有效降低固化阶段复合材料内部孔隙率,提升产品内部质量。

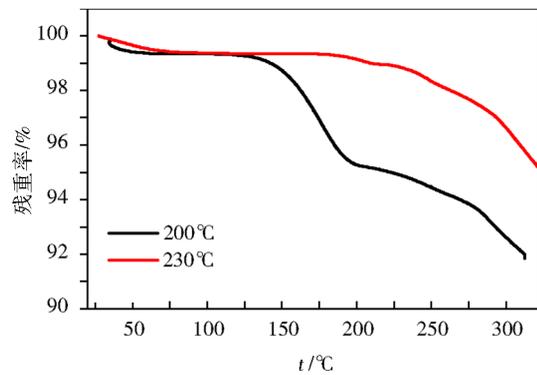


图8 处理到不同温度的耐300 °C聚酰亚胺树脂TGA曲线

Fig. 8 TGA curves of 300 °C resistant polyimide resin treated at different temperature

## 2.5 耐300 °C聚酰亚胺复合材料力学性能评价

依据聚酰亚胺全固化周期化学反应特性规律,确定优化的吸胶及固化工艺制度并制备出TG800/耐300 °C聚酰亚胺树脂基复合材料,复合材料内部质量良好,力学性能测试结果如表3所示。复合材料单向板室温拉伸强度为2 320 MPa,压缩强度为1 590 MPa,弯曲强度为1 770 MPa,层间剪切强度为103 MPa,300 °C弯曲强度为1 010 MPa,高温力学保持率为57%;300 °C层间剪切强度为42 MPa,高温力学保持率为46%,表明耐300 °C聚酰亚胺复合材料在室温及300 °C高温力学性能良好,适合推广于飞行器主承力构件研制应用,可全面提升构件轻量化水平及结构效率。

表3 耐300 °C聚酰亚胺复合材料力学性能

Tab. 3 Mechanical properties of 300 °C temperature-resistant polyimide resin

测试温度 /°C	0°拉伸强度 /MPa	0°拉伸模量 /GPa	0°压缩强度 /MPa	0°压缩模量 /GPa	0°弯曲强度 /MPa	0°弯曲模量 /GPa	0°层间剪切强度 /MPa
室温	2320	172	1590	163	1770	155	93
300	-	-	-	-	1010	150	43

## 3 结论

(1)采用DSC法研究了耐300 °C聚酰亚胺复合材料固化反应动力学,通过Kissinger和Crane方程计算可得固化反应表观活化能为103.09 J/mol,指前因子为 $4.75 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$ ,反应级数为0.8985,根据Arrhenius方程与n级固化反应动力学模型得到树脂的固化反应动力学方程为 $d\alpha/dt = 4.75 \times 10^4 \times (1 - \alpha)^{0.8985} \times \exp(-12.34/T)$ 。

(2)从DSC、FTIR、流变及热重分析可以看出,耐

300 °C聚酰亚胺树脂可于230 °C完全酰亚胺化,1 °C/min升温速率下最低黏度为86 Pa·s,上述化学反应特性对于指导复合材料吸胶及固化制度的制定具有重要参考意义。

(3)TG800/耐300 °C聚酰亚胺复合材料具有良好的室温及高温力学性能,适合应用于飞行器主承力构件的研制生产。

### 参考文献

[1] SERAFINI T T, DELVIGS P, LIGHTSEG G L.

宇航材料工艺 <http://www.yhelgy.com> 2021年 增刊 I

Thermally stable polyimides from solutions of monomeric reactants [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 1972, 16(4): 905-915.

[2] LU Y C, TANDON G P, PUTTHANARAT S, et al. Nanoindentation strain rate sensitivity of thermo-oxidized PMR-15 polyimide [J]. *Journal of Materials Science*, 2009, 44(8): 2119-2127.

[3] 杨士勇, 高生强, 胡爱军, 等. 耐高温聚酰亚胺树脂及其复合材料的研究进展 [J]. *宇航材料工艺*, 2000, 30(1): 1-6.

YANG S Y, GAO S Q, HU A J, et al. Progress in high temperature polyimide matrix resins and carbon fiber reinforced composites [J]. *Aerospace Materials & Technology*, 2000, 30(1): 1-6.

[4] WANG J J, YI X S. Preparation and the properties of PMR-type polyimide composites with aluminum nitride [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2003, 89: 3913 - 3917.

[5] TANG J, TANG W H, YUAN H L, et al. Super-toughened polymer blends derived from polypropylene random copolymer and ethylene/styrene interpolymer [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2010, 115(1): 190-197.

[6] LI X G, XIONG L, MA H Y, et al. Toughness improvement of PMR-type polyimide and laminated graphite systems by ex-situ concept [J]. *Journal of Materials Science*, 2005, 40(18): 5067-5070.

[7] 周洪飞. 聚酰亚胺树脂固化动力学参数研究 [J]. *热固性树脂*, 2005, 20(4): 11-13.

ZHOU H F. Study on curing kinetic parameter for polyimide [J]. *Thermosetting Resin*, 2005, 20(4): 11-13.

[8] 陈祥宝, 傅英, 沈超, 等. LP-15 聚酰亚胺复合材料研究 [J]. *复合材料学报*, 1998, 15(1): 7-13.

CHEN X B, FU Y, SHEN C, et al. Study on LP-15 non-mda polyimide composite [J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 1998, 15(1): 7-13.

[9] 陈建升, 范琳, 陶志强, 等. 短切石英纤维/聚酰亚胺复合材料的制备与性能 [J]. *复合材料学报*, 2006, 23(5): 79-83.

CHEN J S, FAN L, TAO Z Q, et al. Preparation and properties of chopped quartz fiber/ PMR polyimide composites [J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*. 2006, 23(5): 79-83.

[10] FU X A, ZHANG C, LIANG R, et al. High temperature vacuum assisted resin transfer molding of phenylethynyl terminated imide composites [J]. *Polymer Composites*, 2011, 32(1): 52-58.

[11] 赵伟栋, 耿东兵, 敖明. 耐 371°C PM-II 型聚酰亚胺树脂化学反应特性的研究 [J]. *宇航材料工艺*, 2001, 31(5): 44-48.

ZHAO W D, GENG D B, AO M. Study on chemical characteristics of high temperature (371 °C) resistant PMR-II polyimide resin [J]. *Aerospace Materials & Technology*, 2001, 31(5): 44-48.

[12] 李健芳, 郭鸿俊, 高杨, 等. MT300/802 双马树脂基复合材料固化工艺及高温力学性能 [J]. *宇航材料工艺*, 2019, 49(4): 34-40.

LI J F, GUO H J, GAO Y, et al. Curing process and high temperature mechanical properties of MT300/802 bismaleimide matrix composites [J]. *Aerospace Materials & Technology*, 2019, 49(4): 34-40.