

# 耐 316 聚酰亚胺研究进展

陈建升<sup>1</sup> 左红军<sup>1</sup> 赵伟栋<sup>2</sup> 范琳<sup>1</sup> 杨士勇<sup>1</sup>

(1 中国科学院化学研究所高技术材料研究室,北京 100080)

(2 航天材料及工艺研究所,北京 100076)

**文 摘** 综述了第一代耐 316 聚酰亚胺的研究发展状况,对该类材料的化学结构、组成、制备以及结构与性能之间的关系等进行了介绍。

**关键词** 聚酰亚胺, PMR, 耐高温复合材料

## Research Development of 316 Polyimide Materials

Chen Jiansheng<sup>1</sup> Zuo Hongjun<sup>1</sup> Zhao Weidong<sup>2</sup> Fan Lin<sup>1</sup> Yang Shiyong<sup>1</sup>

(1 The Laboratory of Advanced Material, Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080)

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

**Abstract** In this paper the polyimide material which can be used at 316 as the first generation polyimide is summarized, and the chemical synthesis, structure, process and properties of the polyimide material are discussed.

**Key words** Polyimide, PMR, High temperature composites

### 1 前言

耐高温聚合物,尤其是聚酰亚胺,具有低密度、高强度、耐高温等优异性能,广泛应用于航空、航天等领域。在这些领域中,耐高温聚合物材料的使用大幅降低了装置的结构质量,不但提高了装置的性能,而且带来了巨大的经济效益<sup>[1~3]</sup>。20世纪60年代最早开发的热塑性聚酰亚胺在具有优异性能的同时,难于加工和制造成本高严重限制了它的应用。70年代,美国 NASA 以及中国科学院化学研究所等研究单位开展了 PMR 型热固性聚酰亚胺的研究工作,目前最具代表性的树脂包括 PMR - 15、KH - 304 和 LP - 15 等。PMR 型聚酰亚胺具有良好的合成与加工性能,制备的纤维增强树脂基复合材料在 310 ~ 320 具有优异的力学性能,研究者对该类材料的

制备和性能等进行了系统的研究<sup>[4~6]</sup>。根据聚酰亚胺的使用温度,一般将其划分为三代,分别为耐 316、371 和 426,本文就第一代耐 316 聚酰亚胺的研究现状与发展趋势做一简单综述。

### 2 国外研究现状与进展

#### 2.1 PMR - 15

PMR - 15 是第一代 PMR 型聚酰亚胺中最具代表性的树脂,预浸料早已实现商品化,优异的综合性能和适当的价格使 PMR - 15 在航空航天等领域广泛应用,国外很多研究单位对该树脂体系进行了大量的研究工作,包括树脂体系的化学反应,树脂基复合材料的制备和性能等。

PMR 方法可以通过调节预聚物的分子量,在一定程度上改变其玻璃化转变温度 ( $T_g$ )、力学性能、热

收稿日期: 2006 - 01 - 09

作者简介: 陈建升, 1978 年出生, 博士, 主要从事耐高温聚合物材料的研究工作

氧化稳定性以及加工性能等。一般根据实际要求,在这些性能之间进行平衡从而选择适合的预聚物分子量<sup>[7]</sup>。通常随着预聚物分子量的增加,材料的  $T_g$  下降,层间断裂韧性  $G_c$  增加,复合材料的热氧化稳定性 (TOS) 提高。此外预聚物的分子量对其熔体黏度影响很大,在一定程度上影响复合材料的加工温度、时间和压力等参数,并最终影响复合材料的力学性能和 TOS<sup>[8]</sup>。Leung 的研究表明随着 FMR - 15 预聚物分子量的增加,固化后聚合物的交联密度下降,  $T_g$  降低,但是由于封端剂含量下降,树脂的 TOS 提高<sup>[9]</sup>。

Meador 等通过核磁共振研究了用  $^{13}C$  标记的 FMR 型树脂模型化合物的交联反应<sup>[10]</sup>和 FMR - 15 树脂在高温下的氧化降解过程<sup>[11]</sup>。研究认为在通常的固化情况下,NA 封端的交联反应主要是按照方式

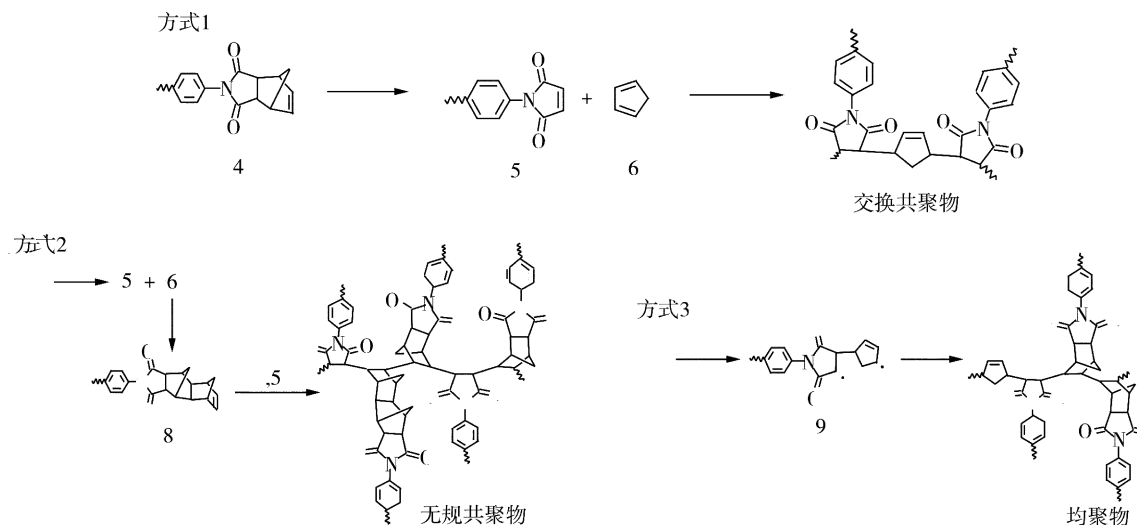


图 1 FMR - 15 的交联反应

Fig 1 Crosslinking reactions of FMR - 15

Bowles 等<sup>[12]</sup>对 FMR - 15 在 204、260、288 和 316 下的 TOS 进行了系统研究,发现 FMR - 15 高温下经过长时间的热氧化后会发物理和化学的变化,这些变化是从材料表面渗透到材料内部。微结构的变化导致材料密度的增加、体积的收缩以及  $T_g$ 、动态剪切模量和力学性能的改变。在上述温度下这些变化是缓慢的,在这个过程中材料形成两个性质不同的部分,变化很小的材料内部和发生明显变化的材料表面,表面层的氧化对厚度较薄的样品产生更大的影响。

研究者发现石墨(碳)纤维种类对 FMR - 15 树脂

3(图 1)通过烯烃的双键聚合进行,是一个自由基交联反应的过程(图 1 中的双自由基 9);最多只有 15% 是按照方式 1、2 进行反应,反应方式 1、2 难以进行的原因是缺乏可引发聚合的自由基。虽然逆 Diels - Alder 反应可以解释次要反应产物的存在,但是这些产物并不一定需要该反应来得到,因为它们可以通过图 1 中所示的双自由基 9 生成。此外更高的固化温度和更长的固化时间可以改变产物的比例,在交联过程中 MDA 中的亚甲基也参与了反应。

FMR - 15 主要是作为耐高温的结构和次结构材料使用,其高温下的 TOS 和力学性能的保持至关重要,美国 NASA 的研究人员在这方面进行了系统的研究。

基复合材料的影响很大,这是由于纤维与基体树脂的界面有差别,因而在热氧老化过程中不同纤维增强的复合材料失重不同,复合材料的力学性能和热氧化后的力学性能保持率也存在巨大差异<sup>[13-14]</sup>。一般 TOS 好的纤维并不一定可以提高复合材料的 TOS 和力学性能保持率,纤维与树脂之间的作用比纤维的表面形态和面积更重要<sup>[15]</sup>。此外 Bowles 等<sup>[16]</sup>对不同纤维增强的 FMR - 15 复合材料进行了高温热氧化试验,对纤维基体界面、剪切断裂韧性以及复合材料的失效形式之间的关系进行了详细研究,发现这三方面都受纤维种类的影响,同时复合材料的热氧化失重也受到

纤维种类和表面处理过程的影响。

Tsuji等<sup>[17]</sup>对经过热氧化处理的 PMR - 15 的性能进行了研究,将经过长时间热氧化处理的试样,切割去掉一面的氧化层,然后进行试样表面曲率测定,发现试样的弯曲方向常温时朝向材料未氧化层,在高温下朝向材料的氧化层。Johnson等<sup>[18]</sup>使用原子力显微镜对热氧化之后的 PMR - 15 进行形态分析,结果表明树脂表面与内部性质明显不同,同时在样品氧化的部分也存在两个区域。

PMR - 15 树脂基复合材料具有良好的综合性能,作为复合材料和黏结剂被应用在飞行器的发动机上<sup>[3]</sup>。但是在过去的 10 多年中对 PMR - 15 的需求程度变化不大,几个原因制约了其更大的发展,包括 MDA 单体潜在的致癌性、树脂基体的韧性不理想等,在制备发动机部件时制造成本高。为了有效地解决上述问题,其他品种的 PMR 型聚酰亚胺相继被开发出来。

## 2.2 其他 PMR 型聚酰亚胺的研究

在过去十几年中,开发环境友好和研制具有更好韧性与加工性能的聚酰亚胺成为热点,研究工作主要集中在以下几个方面。

### 2.2.1 使用含有醚键、异丙基、六氟异丙基等柔性二胺单体(图 2)制备聚酰亚胺

NASA 使用含有醚键的 3,4'-二氨基二苯醚(3,4'-ODA)制备的 LaRC - RP - 46 是其中最具代表性的<sup>[6]</sup>。Scola 等<sup>[19]</sup>发现 LaRC - RP - 46 与 PMR - 15 相比具有更好的加工性能,有可能用于真空辅助的 RTM 成型工艺,但是醚键的引入降低了材料的  $T_g$  和 TOS,此外 Scola 对 LaRC - RP - 46 采用微波固化进行了初步研究<sup>[20]</sup>。

NASA 使用 BAPP 制备的 AMB - 21 具有良好的力学性能<sup>[21]</sup>,但是由于两个醚键的引入降低了材料的  $T_g$  和 TOS,不过该体系具有较低的熔体黏度,其加工性能优异,因而后期的研究主要集中在与 RTM 成型相关的工作上并取得相当进展。

Bisaniline P 和 Bisaniline M 是 NASA 开发的两种相似的 PMR 型聚酰亚胺,在 Bisaniline M 中氨基间位连接有效地提高了二胺在醇中的溶解性,并改善了树脂的加工性能,但是间位连接与 Bisaniline P 中氨基的对位连接相比降低了材料的  $T_g$ 。目前该树脂体系的研究也集中在与 RTM 成型相关的工作上<sup>[22]</sup>。

宇航材料工艺 2006 年 第 5 期

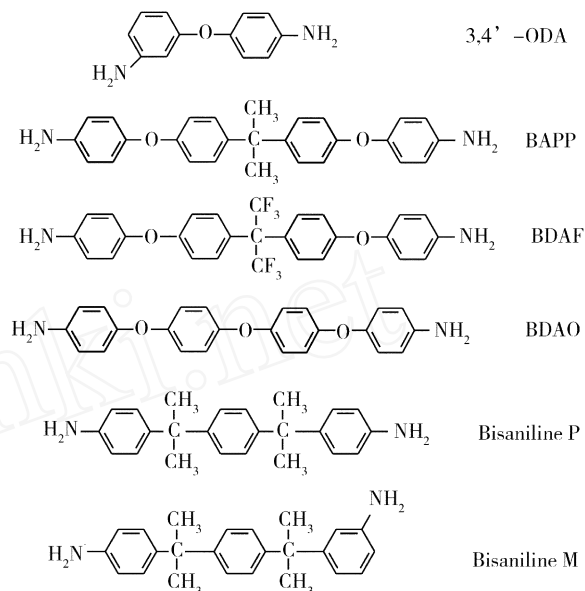


图 2 柔性二胺的化学结构

Fig 2 Chemical structure of flexible diamines

### 2.2.2 使用含有亚甲基(-CH<sub>2</sub>-)和酮羰基(C=O)的三环芳香族二胺制备聚酰亚胺<sup>[23]</sup>

通过在 288 的长期热氧化研究发现亚甲基的连接要比酮羰基更为稳定,但是酮羰基通常可以提高材料的  $T_g$ 。间位连接能够改善材料的流动性,但也降低了  $T_g$  和 TOS。

### 2.2.3 使用含有取代基的联苯二胺单体制备聚酰亚胺<sup>[24]</sup>

20 世纪 80 年代,研究者发现使用联苯二胺制备的聚酰亚胺具有良好的 TOS 和低的线膨胀系数<sup>[25]</sup>。随后美国 NASA 对使用联苯二胺(图 3)制备的 PMR 型聚酰亚胺进行了系统研究。

Chuang 等合成了如表 1 所示的几种树脂,树脂的  $T_g$  为 348 ~ 407,其中 DMBZ - 15、PEBZ - 16 等的  $T_g$  高于 PMR - 15,这是由于联苯胺上取代基的旋转位阻作用,但是当含有两个大的苯环侧基时由于破坏了分子链的堆积造成较低的  $T_g$ 。这几种树脂 288 下的 TOS 是 DMBZ - PEPE > DMBZ - NE

PMR - 15 > PhBZ - NE > BFBZ - NE,这与通常所认为的三氟甲基和苯基比甲基更加稳定矛盾,使用 <sup>13</sup>C 进行研究时发现甲基在固化时并没有发生交联,推测这是由于 BFBZ 的反应活性低于 DMBZ,因而预聚物的分子量比设计分子量要小<sup>[26]</sup>。此外研

研究表明基于 6FDA, BFBZ 和 NA 的树脂体系具有非常优异的 TOS<sup>[27]</sup>, 使用 TMBZ 的聚酰亚胺因为更大的空间位阻而具有更高的  $T_g$ , 但是四个甲基的存在相当程度上影响了其 TOS, 高温下甲基容易氧化降解<sup>[28]</sup>。

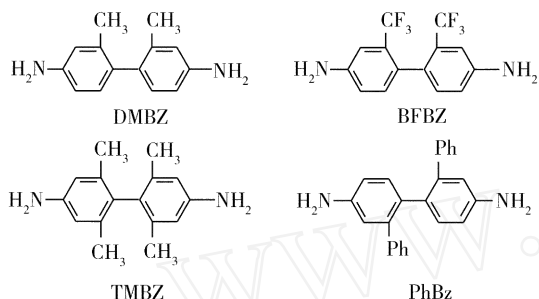


图 3 取代联苯二胺的化学结构

Fig 3 Chemical structure of substituted benzidines

表 1 含联苯二胺的聚酰亚胺基体树脂

Tab 1 Polyimide resins based on substituted benzidines

树脂	封端剂	二酐	二胺
DMBZ - 15	NA	B'TDA	DMBZ
PEBZ - 16	PEPA	B'TDA	DMBZ
BFBZ - 18	NA	B'TDA	BFBZ
PhBZ - 18	NA	B'TDA	PhBZ

采用与 EMI - 15 树脂基复合材料相类似的加工工艺, Chuang 等制备得到了 T650 - 35 碳纤维增强的 DMBZ - 15 树脂基复合材料<sup>[29]</sup>。复合材料的  $T_g$  达到了 418, 在高温下具有比 EMI - 15 树脂基复合材料更好的力学性能, 是一种非常有潜力的在 427 ~ 538 短时使用的聚酰亚胺复合材料, 但是由于高  $T_g$  带来的高应力而导致的压缩强度下降需要进一步改善。

#### 2.2.4 其他相关研究

Steven 等<sup>[30]</sup>报道了一种聚酰亚胺基体树脂 Avimid RB, 该树脂使用了芳香族的反应性封端剂, 其  $T_g$  与 EMI - 15 相近, 树脂的湿热稳定性和断裂韧性均优于 EMI - 15。在制备复合材料时 Avimid RB 使用了 NMP 和乙醇的混合溶剂, 复合材料的力学性能与 EMI - 15 相近, 但是 TOS 更为优异。

Pater<sup>[31-32]</sup>通过使用 N - 苯基降冰片烯酸酐 (PN) 作为添加剂进行了 EMI - 15 的改性, 在一定

程度上提高了加工性能而没有损失其在高温下的力学性能和 TOS, 研究表明当 PN 的添加量在 4% ~ 9% 时, 树脂具有良好的 TOS, 树脂在 371 后固化时,  $T_g$  随着时间的延长而迅速提高, 由于体系中没有使用价格昂贵的 6FDA, 因而该体系的树脂有可能在 371 高温下得到实际应用。

#### 3 国内研究现状与进展

国内自 20 世纪 70 年代开始在耐高温聚酰亚胺方面开展了研究工作, 一些主要的树脂品种包括 KH - 304、KH - 305、LP - 15、TMS - 1、BMP - 316 等。

中国科学院化学研究所杨士勇<sup>[33-34]</sup>等使用含有醚键的二酐单体 3,3' - 4,4' - 二苯醚四酸二酐 (ODPA), 通过调节二胺链段的刚性和分子量合成了系列聚酰亚胺基体树脂, 其中最具代表性的 KH - 308 - 15 (简称为 KH - 308) 树脂具有较高的  $T_g$  (储能模量拐点温度超过 350)、优异的冲击韧性和较好的加工性能。对连续碳纤维增强的高温热氧化和高温湿热试验表明, 该材料具有 320 下优异的 TOS 和高温力学性能保持率、120 / 0.2 MPa 下优异的高温湿热稳定性。

4,4' - 二氨基二苯醚 (4,4' - ODA) 是芳香族聚酰亚胺领域中用量最大的二胺单体, 但是该单体由于规整性好, 在低沸点醇类溶剂中溶解度太低, 因而难以用 EMI 方法制备聚酰亚胺。杨士勇等通过在 4,4' - ODA 中引入三氟甲基, 合成了 2 - 三氟甲基 - 4,4' - 二氨基二苯醚 (3FODA) (图 4), 该单体由于结构不对称, 不易结晶, 同时含有三氟甲基, 使得单体具有良好的溶解性和加工性, 利用 3FODA 制备了系列聚酰亚胺基体树脂, 研究表明该树脂具有良好的加工性能、较高的  $T_g$  (336 ~ 379), 热分解温度在 500 以上。

杨士勇等合成了如图 4 所示的含氟二胺单体 6FAPB 和 6FBPAPB, 并成功制备了系列分子量的聚酰亚胺 KH - 400。二胺单体中醚键的引入使得树脂具有良好的加工性和很高的断裂伸长率与冲击韧性, 三氟甲基的引入使树脂具有低的吸水率和低的介电常数, 使用联苯结构二胺单体 (6FBPAPB) 制备的树脂具有更高的  $T_g$ 。

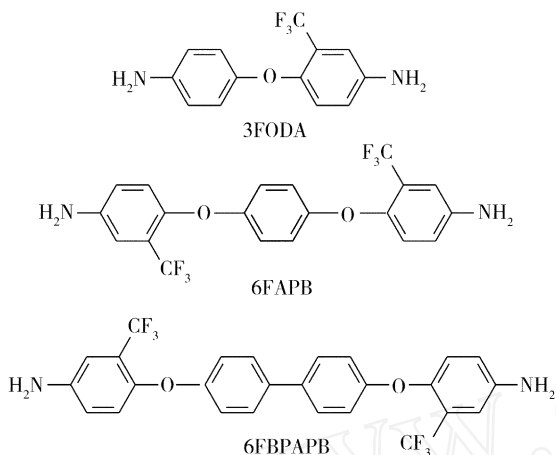


图 4 含氟二胺单体的化学结构

Fig 4 Chemical structure of fluorinated diamines

中国科学院长春应用化学研究所的丁孟贤等<sup>[35]</sup>使用不对称的 *a*-BIDA (2,3,3',4'-BIDA) 代替 EMI-15 中的 *s*-BIDA (3,3',4,4'-BIDA) 制备了 EMI 型聚酰亚胺, 初步研究发现基于 *a*-BPDA 的聚酰亚胺低聚物高温下具有更低的熔体黏度和更宽的加工窗口, 同时采用 *a*-BIDA 制备的聚酰亚胺薄膜具有更高的  $T_g$ 。

北京航空材料研究院的益小苏等<sup>[36]</sup>采用热塑性树脂与 EMI 型热固性聚酰亚胺 LP-15 共混的方法对 LP-15 树脂进行了改性, 制备了不同配比的共混物。研究表明热塑性树脂的加入可以明显改善石墨纤维增强的 LP-15 聚酰亚胺基复合材料的韧性。

北京航空航天大学的张佐光等<sup>[37]</sup>采用 ODPA、MDA 和 NA 制备了 EMI 型的聚酰亚胺, 在此基础上使用 EMDA 和 *p*-PDA 分别代替部分 ODPA 和 MDA 制备了系列聚酰亚胺, 此外还采用 NA 单封端的方法制备了含有 ODPA/EMDA, MDA 的聚酰亚胺。研究表明 EMDA 和 *p*-PDA 的引入有效地提高了聚酰亚胺的  $T_g$ , 同时树脂具有较好的 TOS 和加工性。

#### 4 结语

今后我国耐高温聚酰亚胺的研究重点主要集中在以下几个方面:

(1) 旨在大幅度降低耐高温聚酰亚胺成本的原料合成, 实现关键性单体国产化和批量化, 确保耐高温聚酰亚胺在我国的进一步实用化;

宇航材料工艺 2006 年 第 5 期

(2) 继续开发具有优异韧性, 可在高温下长期使用的基体树脂, 积累材料的性能数据, 提高材料的稳定性与可靠性;

(3) 提高材料的成型工艺性能, 降低制造成本, 丰富功能性, 拓宽应用领域;

(4) 进一步提高材料的使用温度, 以满足空天飞行器对速度和结构质量的要求。

#### 参考文献

- 1 Meador M A. Recent advances in the development of processable high-temperature polymers Annual Review of Materials Science, 1998; 28: 599 ~ 630
- 2 陈祥宝. 先进树脂基复合材料的发展. 航空材料学报, 2000; 20(1): 46 ~ 54
- 3 谭必恩, 益小苏. 航空发动机用 EMI 聚酰亚胺树脂基复合材料. 航空材料学报, 2001; 21(1): 55 ~ 62
- 4 Wilson D. EMI-15 processing, properties and problems—a review. British Polymer Journal, 1988; 20(5): 405 ~ 416
- 5 Stenzenberger H. Recent advances in thermosetting polyimides British Polymer Journal, 1988; 20(5): 383 ~ 396
- 6 Pater R H. Thermosetting polyimides: A review. SAMPE Journal, 1994; 30(5): 29 ~ 38
- 7 Zhou J, Zhang J. Effect of formulated molecular weight on temperature resistance and mechanical properties in polyimide based composites Journal of Materials Science, 1996; 31(19): 5119 ~ 5125
- 8 Malarik D C, Vannucci R D. High molecular weight first generation EMI polyimides for 343 applications SAMPE Quarterly, 1992; 23(4): 3 ~ 8
- 9 Leung C L, Ghaffarian R. Thermo-oxidative stability of polyimides-I Effect of prepolymer molecular weights Polymer Degradation and Stability, 1997; 58(1~2): 11 ~ 14
- 10 Meador M A B, Johnston J C, Cavano P J. Elucidation of the cross-link structure of nadic-end-capped polyimides using NMR of <sup>13</sup>C-labeled polymers Macromolecules, 1997; 30(3): 515 ~ 519
- 11 Meador M A B, Johnston J C, Cavano P J. Oxidative degradation of nadic-end-capped polyimides 2 evidence for reactions occurring at high temperatures Macromolecules, 1997; 30(11): 3215 ~ 3223
- 12 Bowles K J. Longtime durability of EMI-15 matrix polymer at 204, 260, 288 and 316 °C. NASA Technical Memorandum, n 210602, 2001
- 13 Bowles K J, Jayne D, Leonhardt T A. Thermal stabil-

ity relationships between PMR - 15 resin and its composites Journal of Advanced Materials, 1994; 26 (1): 23 ~ 32

14 Scola D A, Vontell J H. Mechanical properties and mechanism of the degradation process of 316 Isothermally aged graphite fiber/PMR - 15 composites Polymer Engineering Sciences, 1991; 31 (1): 6 ~ 13

15 Bowles K J. Effect of fiber reinforcements on thermo-oxidative stability and mechanical properties of polymer matrix composites SAMPE Quarterly, 1992; 23 (3): 2 ~ 12

16 Bowles K J. Effects of fiber surface modification and thermal aging on composite toughness and its measurement NASA Technical Memorandum, n 106765, 1995

17 Tsuji L C, McManus H L, Bowles K J. Mechanical properties of degraded PMR - 15 resin NASA Technical Memorandum, n 208487, 1998

18 Johnson L L, Meador M A B. Investigation of oxidation profile in PMR - 15 polyimide using atomic force microscope (AFM). Polymer, 2003; 44 (1): 187 ~ 197

19 Simone C D, Xiao Y M. Some aspects of the cure of RP-46, a nadic end-capped polyimide, and phenyl nadimide and bis-nadic-3,4 prime-ODA model compounds High Performance Polymers, 2005; 17 (1): 51 ~ 72

20 Liu Y M, Xiao Y M, Scola D A. Microwave irradiation of nadic-end-capped polyimide resin (RP-46) and glass-graphite-RP-46 composites: cure and process studies Journal of Applied Polymer Science, 1999; 73 (12): 2 391 ~ 2 411

21 Badir A, Shonkwiler B, Brawley J P. Fatigue testing of unidirectional T650-35/AMB 21 laminates NASA Conference Publication, n 208413, 1998

22 Gray R A, McGrath L R. The development of high-temperature polyimides for resin transfer molding SAMPE Journal, 2004; 40 (6): 23 ~ 31

23 Delvigs P, Klopotek D L, Cavano P J. Structure-property relationships in addition polyimides II Resins from three-ring aromatic diamines containing carbonyl and methylene groups High Performance Polymers, 1997; 9 (2): 161 ~ 176

24 Chuang K C. High  $T_g$  PMR polyimides NASA report 20000056866

25 Matsuura T, Yamada N, Nishi Y. Polyimides derived from 2, 2'-bis (trifluoromethyl) -4, 4'-diaminobiphenyl 3

Property control for polymer blends and copolymerization of fluorinated polyimides Macromolecules, 1993; 26 (3): 419 ~ 423

26 Xie W, Chuang K C. Thermal degradation study of polymerization of monomeric reactants (PMR) polyimides Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2001; 64 (2): 477 ~ 485

27 Chuang K C, Vannucci R D, Ansari I. High flow addition curing polymers Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry, 1994; 32 (7): 1 341 ~ 1 350

28 Chuang K C. Polyimides based on 2, 2' prime, 6, 6' prime tetramethylbenzidine High Performance Polymers, 1995; 7 (1): 81 ~ 92

29 Chuang K C, Bowles K J. A high  $T_g$  PMR polyimide composites (DMBZ-15). Journal of Advanced Materials, 2001; 33 (4): 33 ~ 38

30 Steven P, James P. Tough, processable, non-MDA polyimide International SAMPE Symposium and Exhibition (Proceedings), 1999; 44 (1): 96 ~ 102

31 Pater R H. Dynamic mechanical properties of N-phenylnadimide modified PMR polyimide composites Polymer Composites, 1991; 12 (2): 133 ~ 136

32 Pater R H. 371 (700°F) properties of celion 6000/N-phenylnadimide modified PMR polyimide composites Polymer Engineering and Science, 1991; 31 (1): 14 ~ 19

33 Xiao T J, Hu A J, Yang S Y. Thermosetting polyimides with improved impact toughness and excellent thermal and thermo-oxidative stability High Performance Polymers, 2001; 13 (4): 287 ~ 299

34 陈建升. 高性能聚酰亚胺基体树脂及其复合材料的研究. 中国科学院博士学位论文, 2005

35 Fang X Z, Wang Z, Ding M X. Novel polyimides derived from 2, 3, 3', 4'-benzophenonetetracarboxylic Dianhydride Polymer, 2003; 44 (9): 2 641 ~ 2 646

36 Li X G, Xiong L, Yi X S. Toughness improvement of PMR-type polyimide and laminated graphite systems by ex-situ concept Journal of Materials Science, 2005; 40 (18): 5 067 ~ 5 070

37 Zhang Z G, Li M, Pan Y S. Thermal properties of novel PMR polyimides prepared by copolymerization Polymers and Polymer Composites, 2004; 12 (5): 399 ~ 408

(编辑 李洪泉)