

KH - 308聚酰亚胺及其复合材料的研究

陈建升 陶志强 胡爱军 范琳 杨士勇

(中国科学院化学研究所高技术材料研究室,北京 100080)

文 摘 通过分子组合技术设计并合成的 EPR型聚酰亚胺 KH - 308,室温下具有良好的储存稳定性,使用 AR 2000流变仪对其成型工艺性进行了研究,树脂固化后的储能模量拐点高于 360 ,冲击强度大于 20 J/cm²。碳纤维增强的树脂基复合材料在 250、288和 320 具有良好的热氧化稳定性,在 320 ,经过 500 h 后热氧化失重 3%;复合材料在 120 、0.2 MPa的水中具有很好的湿热稳定性,湿热老化后复合材料的性能和力学性能变化很小。短切碳纤维增强的复合材料具有良好的力学性能、干摩擦和水环境下良好的摩擦学性能,石英纤维增强的复合材料具有宽频范围内稳定的介电常数和介电损耗。

关键词 聚酰亚胺, EPR,树脂,复合材料,热稳定性

Research on KH - 308 Polyimide Matrix Resins and Composites

Chen Jiansheng Tao Zhiqiang Hu Aijun Fan Lin Yang Shiyong

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

Abstract KH - 308 polyimide matrix resins are prepared by incorporating flexible ether-bridged aromatic segment into EPR polyimide backbone to improve their processability and impact toughness. KH - 308 monomer solution shows long chemical stability at room temperature, and the processability is investigated by using AR 2000 rheometer. The T_g based on the onset decline temperature of storage modulus of the cured resin is more than 360 and the impact strength exceeds 20 J/cm². The continuous carbon fiber reinforced composites exhibit high thermo-oxidation stability at 250, 288 and 320 , and the weight loss is lower than 3% after 500 hours thermal oxidation at 320 . The composites also exhibit high hygrothermal stability at the condition of 120 and 0.2 MPa and the mechanical properties show small changes. The composites reinforced with short carbon fiber show good mechanical property, low friction coefficient and wear rate under dry sliding and water lubrication, and the short quartz fiber reinforced composites show stable dielectric constant and dissipation factor at broad frequency from 1 kHz to 18 GHz.

Key words Polyimide, EPR, Resins, Composites, Thermal stability

1 前言

聚酰亚胺树脂基复合材料因其优异的耐高温性能和良好的力学性能在航空航天等领域得到广泛的应用^[1],其中采用 EPR方法制得的聚酰亚胺材料占主导

地位。EPR技术是指单体反应物的原位聚合,是美国国家航空航天局在 20世纪 70年代开始发展起来的^[2]。国内包括中国科学院化学所、航天材料及工艺研究所等单位也对 EPR聚酰亚胺进行了系统研究。目前应

收稿日期:2005 - 10 - 23

作者简介:陈建升,1978年出生,博士,主要从事耐高温聚合物的研究

用的是 BMR - 15,其预浸料早已商业化^[3]。但是由 BMR - 15制备的复合材料存在一些问题,并限制了它的应用^[4],主要包括:(1)使用的溶剂甲醇有毒;(2)树脂中存在游离的 4,4'-二氨基二苯甲烷(MDA),可能致癌;(3)EMR - 15韧性较差,在高温热循环时易产生微裂纹,复合材料的湿热稳定性不理想。

NASA使用 3,4'-二氨基二苯醚(3,4'-ODA)和 2,2'-双[4-(4-氨基苯氧基)苯基]丙烷(BAPP)代替 MDA分别制备了 LaRC - RP - 46^[5]和 AMB - 21^[6]树脂,具有良好的加工性能,但其 T_g 降低且高温下的热氧化稳定性不理想。

中国科学院化学所通过分子组合技术,使用含有醚键的二酐单体 3,3',4,4'-二苯甲醚四酸二酐(ODPA)制备了 KH - 308树脂^[7],二酐中醚键的引入使材料具有良好的韧性,同时为保证材料的耐热性能,使用了部分刚性的对苯二胺(p - PDA)。实验结果表明,树脂具有良好的耐热性、加工性能和优异的冲击韧性。采用连续碳纤维增强的 KH - 308复合材料具有良好的热氧化和湿热稳定性以及优异的力学性能。为改善加工性能和丰富功能性,制备了系列短纤维增强的复合材料。

2 原料与仪器

ODPA购自上海合成树脂研究所,使用前 180 真空干燥;MDA购自北京化工厂,使用前乙醇重结晶提纯;降冰片烯酸酐(NA)和 p - PDA购自北京化工厂,使用前减压升华提纯;无水乙醇购自北京益利精细化学试剂公司,使用前使用 4a分子筛对其进行干燥。

红外光谱测定使用 Perkin - Elmer782型傅里叶红外光谱仪;DSC、TGA、DMA 和 TMA 使用 Perkin - Elmer7系列热分析仪测定;力学性能测试使用 Instron 1122;连续纤维增强复合材料的力学性能由航天工业总公司检测失效分析中心测试。

3 KH - 308的制备与性能

树脂的设计分子质量为 1 500,使用的单体为 ODPA、MDA、p - PDA 和 NA,其中 MDA 和 p - PDA 两种单体的摩尔比为 1 1。制得的树脂溶液黏度为 18 ~ 20 mPa·s,固含量为 40%,在室温下具有良好的储存稳定性,经过两个月后其红外光谱的吸收基本没有变化。树脂溶液经过程序升温处理后,通过热模压制备得到树脂模压件和纤维及颗粒增强的复合材料,其化学过程如图 1所示。

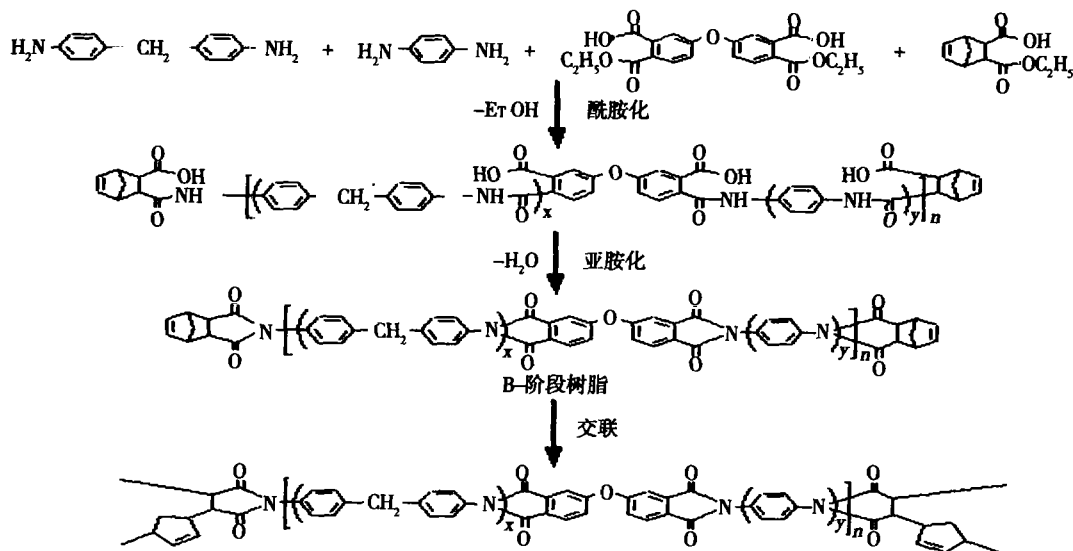


图 1 KH - 308树脂制备的化学过程

Fig 1 Chemical process of KH - 308 resin preparation

图 2是树脂粉末经过不同温度处理后的红外和 TGA曲线,可以看到 $1\ 782\ \text{cm}^{-1}$ 处亚胺环的吸收峰(亚胺环羰基不对称伸缩振动)随处理温度的升高而

增强;随着处理温度的升高树脂体系 300 之前的失重逐渐减少。

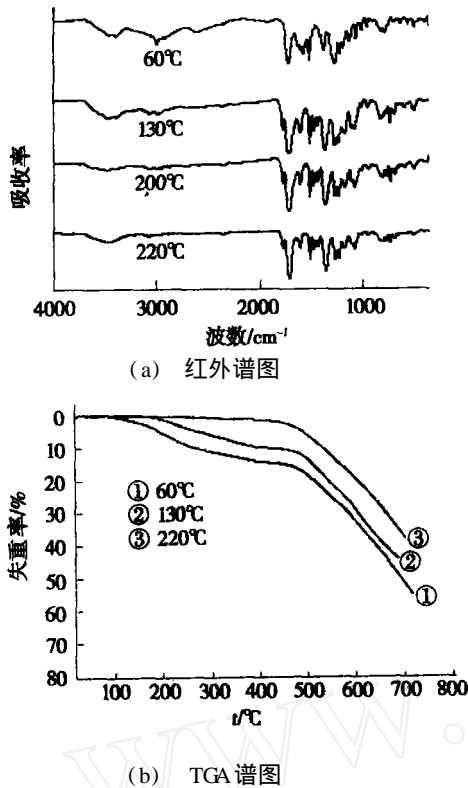


图 2 不同温度处理树脂模塑粉的红外谱图和 TGA 谱图
 Fig 2 FTIR spectra and TGA curves of resin treated at different temperatures

图 3 是树脂体系亚胺化程度与处理温度和时间
 的关系曲线,可以看到树脂体系的亚胺化过程分为两个区域,一个是亚胺化程度增加较快的区域,另一个是亚胺化程度增加缓慢的区域;在更高温度下由于其他吸收峰的干扰,难以精确测定亚胺化程度。

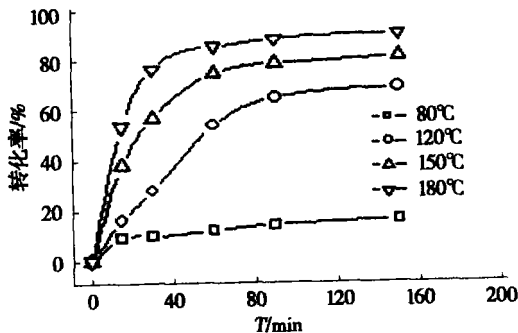


图 3 树脂亚胺化程度与热处理温度和时间
 的关系曲线
 Fig 3 Relationship curves of imide extents with temperature and time

图 4 是预浸料采用扭变方式测定的流变学曲线,
 体系的复合黏度 (测试中由体系储能模量和损耗模

量计算得到)随着温度的升高在开始阶段出现下降,此时体系中含有大量低聚物和小分子溶剂,到一定温度后出现复合黏度最低值;此后体系的复合黏度开始增大,体系发生亚胺化反应并伴有分子量的增加,当复合黏度增大到峰值时亚胺化达到较高程度;此后随着温度升高,体系有一定程度的软化,复合黏度随之降低,当温度继续升高时,降冰片烯酸酐发生交联反应,体系的复合黏度又开始上升。

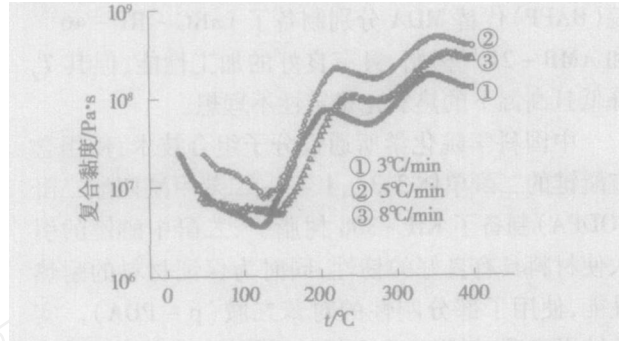


图 4 预浸料的流变曲线
 Fig 4 Complex viscosity of prepreg with different heating rate

KH - 308树脂模压件的最终成型温度为 320 ,
 图 5 是树脂模压件后固化前后的 DMA 曲线,后固化前树脂的储能模量拐点为 361 , tan 峰值温度为 404 ,后固化之后树脂的储能模量拐点为 367 , tan 峰值温度为 412 ,后固化对树脂体系的 T_g 有一定提高。

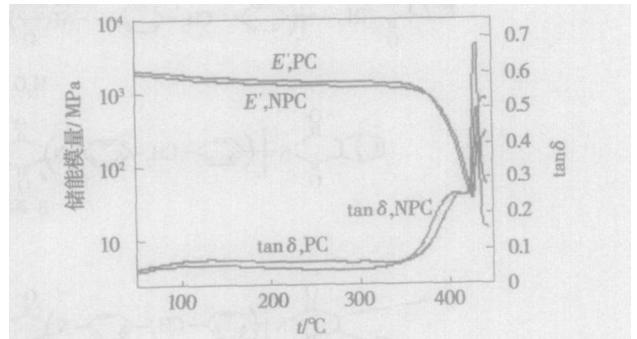


图 5 树脂模压件后固化前后的 DMA 曲线
 Fig 5 DMA curves of composite

表 1 是树脂模压件后固化前后的力学性能,树脂具有较高的拉伸和弯曲强度,其冲击强度尤其优异,二酐中柔性醚键的引入大幅度提高了树脂的韧性;后固化对树脂的力学性能影响很小。

表 1 树脂模压件的力学性能

Tab 1 Mechanical property of molded resin

固化情况	拉伸强度 /MPa	弯曲强度 /MPa	冲击强度 /J·cm ⁻²
未后固化	75	114	23
后固化	75	114	22

4 碳纤维 /KH - 308的制备与性能

纤维增强树脂基复合材料的制备主要包括预浸料制备和固化成型。将 KH - 308树脂溶液与碳纤维通过缠绕机复合,溶剂挥发后,按照要求的尺寸剪裁,铺层得到单向预浸料,在压机上热模压成型,最终成型温度为 320 ,压力为 2~3 MPa,图 6和图 7分别是复合材料的模压工艺流程和成型后复合材料的扫描电镜照片,纤维排列规整,树脂与纤维附着均匀。T - 300/KH - 308的密度为 1.55~1.56 g/cm³,纤维的体积分数为 56%~58%。

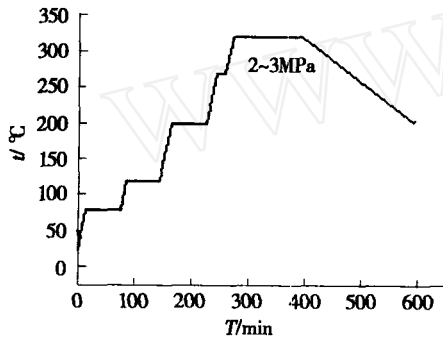


图 6 复合材料的模压工艺流程

Fig 6 Molding cycle for composite

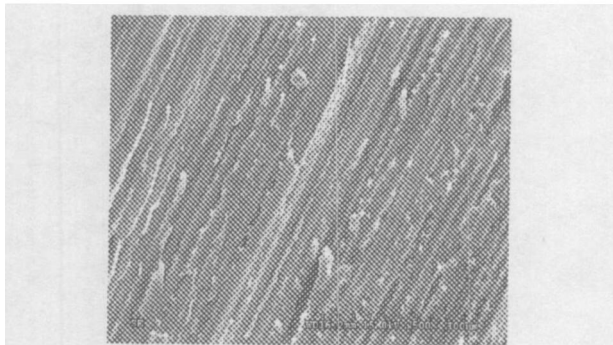


图 7 复合材料的扫描电镜图片 500 ×

Fig 7 SEM of fracture surface of composite

对复合材料的高温热氧化稳定性进行考察,测试条件空气流速为 100 mL/min。复合材料在 250 和 288 下经过 700 h失重分别为 0.5%和 0.8%,在宇航材料工艺 2006年 第 6期

320 下经过 500 h失重为 2.8%左右,表现出良好的热氧化稳定性。

我们对复合材料在 320 下长时间热氧化处理后的性能进行了系统研究,材料的化学结构基本没有变化;其 5%和起始分解温度稍有降低,5%失重温度在 520 以上;复合材料的储能模量拐点温度在 350 以上。图 8是复合材料热氧化处理后常温 and 320 下的力学性能,可以看到复合材料常温下的弯曲强度在 1 200 MPa以上,层间剪切强度大于 90 MPa,320 时的弯曲强度大于 500 MPa,层间剪切强度大于 35 MPa。

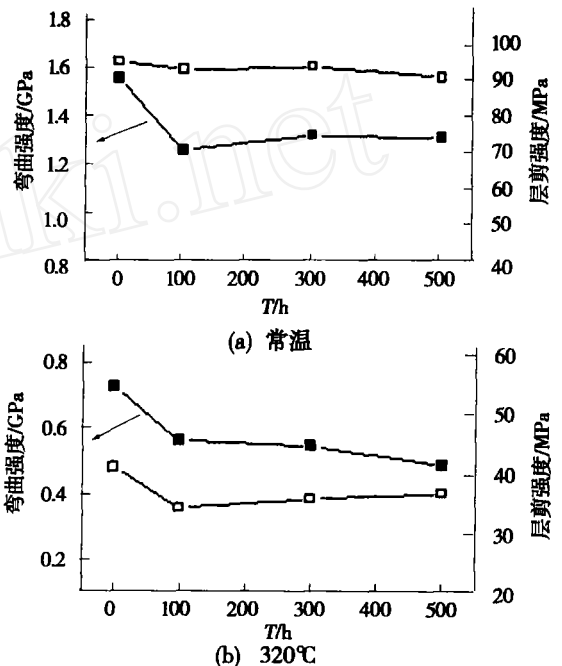


图 8 复合材料在常温和 320 热氧化处理后的力学性能

Fig 8 Mechanical properties of composite after isothermal aging at room temperature and 320

此外对 T - 300和 T - 800H碳纤维增强复合材料的湿热稳定性进行了初步考察,测试条件:室温水浸泡,100 /水煮,120 /0.2MPa水煮,160 /1.6 MPa水煮以及 200 /1.6 MPa水煮。复合材料在上述条件下具有一定的湿热稳定性^[8]。

5 短纤维 /KH - 308的制备与性能

中国科学院化学所高技术材料实验室对短纤维和颗粒增强聚酰亚胺树脂基复合材料的制备开展了系统研究,在该类材料的功能化和实用化方面取得了相当进展^[9~10]。

采用湿法共混,通过热模压一次成型了短纤维增强聚酰亚胺复合材料,纤维包括碳纤维、石英纤维和玻璃纤维,纤维的质量分数为 5%、10%、15%、20% 和 30%。图 9 是碳纤维复合材料的断面扫描电镜照片,可以看到碳纤维在树脂基体的连续相中均匀分散,纤维与树脂基体的界面粘结较好,树脂可以充分起到传递和均衡载荷的作用。

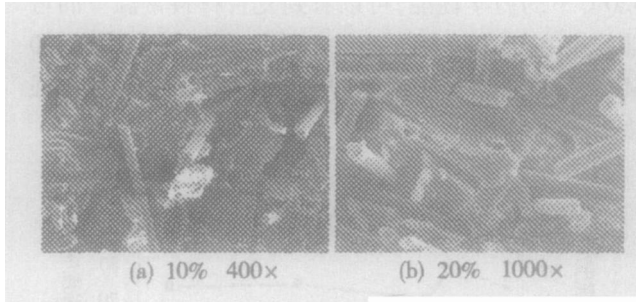
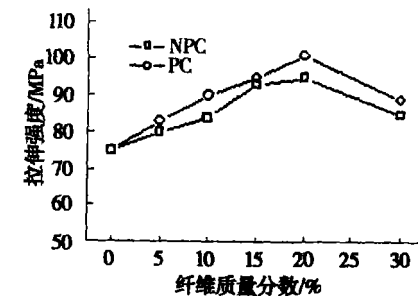
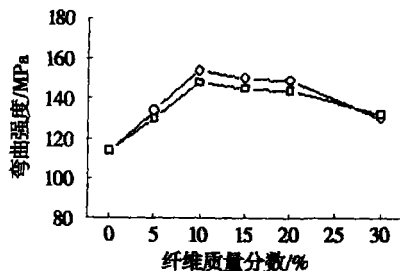


图 9 碳纤维增强复合材料的断面 SEM 照片
Fig 9 SEM of fracture surfaces of composites

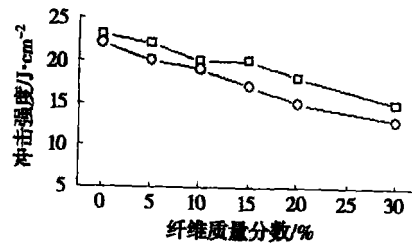
图 10 是碳纤维复合材料后固化前后的力学性能,可以看到后固化对复合材料的力学性能影响不大,其中纤维质量分数为 20% 时,复合材料后固化后具有较好的力学性能,其拉伸强度为 101 MPa,弯曲强度为 150 MPa,冲击强度为 16 J/cm²。



(a) 拉伸性能



(b) 弯曲性能

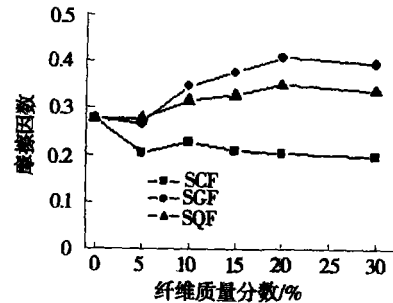


(c) 冲击性能

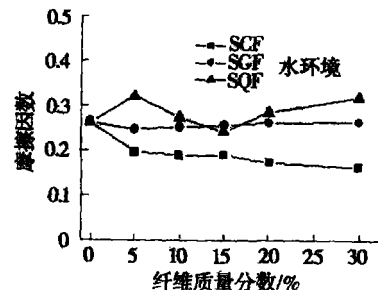
图 10 碳纤维复合材料的力学性能与纤维含量的关系曲线

Fig 10 Effect of carbon fiber loadings on mechanical properties of composites

图 11 是复合材料的稳态摩擦因数与纤维种类、含量及环境的关系曲线,无论在干摩擦还是水环境下碳纤维增强复合材料的摩擦因数随碳纤维含量的增加基本呈降低趋势,而石英纤维和玻璃纤维增强的复合材料摩擦因数变化复杂。此外碳纤维的加入可以明显提高材料的耐摩擦磨损性能,与干摩擦相比,水环境下复合材料的磨损率显著降低,这可能是由于水环境的冷却作用及摩擦副表面吸附水分的润滑作用。



(a) 干摩擦



(b) 水环境

图 11 纤维种类和含量对复合材料稳态摩擦因数的影响

Fig 11 Variations in steady - state friction coefficient of composites with different fiber contents

图 12 是复合材料和对偶件表面 SEM 照片。

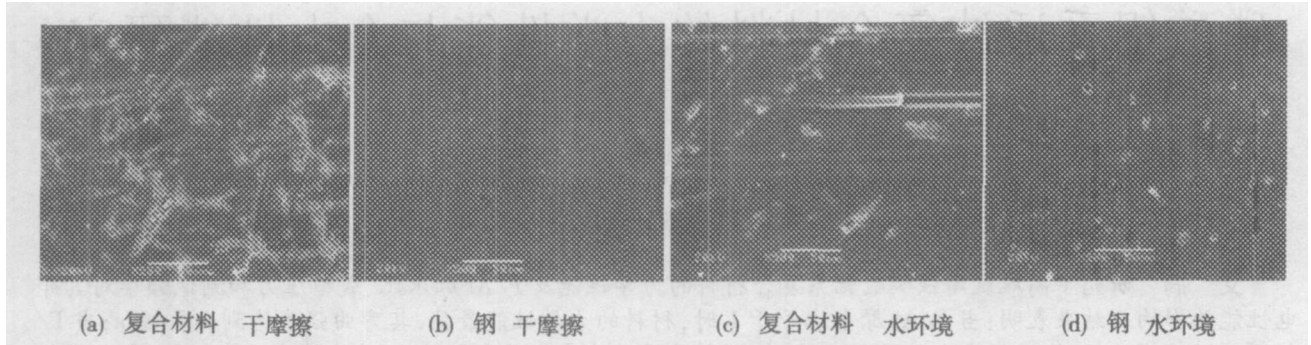


图 12 碳纤维增强复合材料的磨损表面形貌 SEM 照片 500 ×

Fig 12 SEM of wear surface of PI reinforced with short carbon fibers and steel counterparts

树脂基复合材料因其抗冲击性能好,易于加工而在近年来广泛用于雷达天线罩的制备,前期的研究表明 KH - 308 基体树脂具有优异的冲击强度,而且树脂具有很好的热稳定性,有望作为雷达天线罩材料使用,我们对短切石英纤维增强复合材料在宽频范围内的电性能进行了初步的考察。由表 2 可以看到,在 1 kHz ~ 18 GHz,复合材料具有较低的介电常数和很好的介电损耗稳定性。

表 2 复合材料的介电性能

Tab 2 Dielectric property of composites

编号	体积电阻 / ·cm ⁻¹	表面电阻 / ·cm ⁻¹	介电常数	介电损耗
SQF - 10	10 ¹⁵ ~ 10 ¹⁶	10 ¹⁴ ~ 10 ¹⁵	3.42	0.010
SQF - 15	10 ¹⁵ ~ 10 ¹⁶	10 ¹⁴ ~ 10 ¹⁵	3.42	0.010
SQF - 20	10 ¹⁵ ~ 10 ¹⁶	10 ¹⁴ ~ 10 ¹⁵	3.43	0.010

6 结论

通过分子组合技术合成了 PMR 型聚酰亚胺树脂 KH - 308,该树脂具有很好的储存稳定性;使用高温流变仪测定了树脂模塑粉和预浸料的熔体黏度等,确定了树脂和树脂基复合材料的成型工艺参数。树脂固化后的储能模量拐点在 360 以上,冲击强度大于 20 J/cm²;碳纤维增强的复合材料在 250、288 和 320 时具有良好的热氧化稳定性;在 320 ,经过 500 h 后复合材料热氧化失重不超过 3%;复合材料在 120 、0.2 MPa 的水中具有很好的湿热稳定性,湿热老化后复合材料的热性能和力学性能变化很小。短切碳纤维纤维增强的复合材料具有良好的力学性能,干摩擦和水环境下低的摩擦因数和磨损率,石英纤维增强的复合材料具有 1 kHz ~ 18 GHz 宽频范围内稳定的介电常数和介电损耗。

致谢 感谢航天材料及工艺研究所赵伟栋老师在复合材料制备与性能测试方面给予的支持;感谢中国科学院兰州化物所陈建敏研究员和贾均红博士在摩擦学性能测试方面给予的支持。

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 Serafini T T, Delvigs P, Lightsey G R. Thermally stable polyimides from solutions of monomeric reactants Journal of Applied Polymer Science, 1972; 16: 905
- 3 Wilsons D. PMR - 15 processing, properties and problems - a review. British Polymer Journal, 1988; 20 (5): 405 ~ 416
- 4 Owens G A, Schofield S E. Thermal cycling and mechanical property assessment of carbon fibre fabric reinforced PMR - 15 polyimide laminates Composites Science and Technology, 1988; 33 (3): 177 ~ 190
- 5 Pater R H. Thermosetting polyimides: A review. SAMPE Journal, 1994; 30 (5): 29 ~ 38
- 6 Badir A, Shonkwiler B, Brawley J P. Fatigue testing of unidirectional T650 - 35/AMB 21 laminates NASA Conference Publication, n 208413, 1998
- 7 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
- 8 陈建升. 高性能聚酰亚胺基体树脂及其复合材料的研究. 中国科学院博士论文, 2005
- 9 Gao S Q, Zhang Y L, Yang S Y. Synthesis and characterization of short carbon fibre-reinforced PMR - type polyimide composites High Performance Polymers, 1999; 11 (2): 167 ~ 176
- 10 高生强. 先进耐高温聚酰亚胺树脂及其复合材料. 中国科学院博士论文, 2002

(编辑 吴坚)