

低熔体黏度聚酰亚胺树脂的合成和性能

杨慧丽 孟祥胜 范卫锋 刘敬峰 王震

(中国科学院长春应用化学研究所高分子物理与化学国家重点实验室, 长春 130022)

文 摘 合成了两种以苯乙炔基封端的聚酰亚胺树脂, 并对其熔体黏度、热性能和力学性能进行了研究。结果表明, 两种树脂在 280°C/2 h 的熔体黏度均小于 1 Pa·s, 并具有良好的熔体黏度稳定性, 可以用 RTM 的方法加工成型。PI-1 树脂的 T_g 和 T_d^{10} 分别是 402 和 534°C, PI-2 树脂的 T_g 和 T_d^{10} 分别是 356 和 525°C。碳纤维增强的 PI-1 基复合材料在 300°C 下具有大于 70% 的性能保持率。

关键词 聚酰亚胺, RTM, 熔体黏度, 耐热性, 力学性能

Synthesis and Characterization of Melt-Processable High Temperature Polyimide Resins

Yang Huili Meng Xiangsheng Fan Weifeng Liu Jingfeng Wang Zhen

(The State Key Laboratory of Polymer Physics and Chemistry, Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022)

Abstract Two series of phenylethynyl end-capped polyimide oligomers were synthesized and their thermal and rheological and mechanical properties were characterized. The results show that two oligomers exhibit low complex melt viscosity ($< 1 \text{ Pa}\cdot\text{s}$) at 280°C/2 h and are stable at this temperature. These two oligomers can be processed by resin transfer molding techniques. T_g and T_d^{10} of PI-1 resins are 402°C and 534°C respectively, PI-2 resins are 356°C and 525°C respectively. The retention rates of properties of PI-1 resin/carbon fabric composite are beyond 70% at 300°C.

Key words Polyimide, RTM, Melt complex viscosity, Thermal property, Mechanical properties

0 引言

聚酰亚胺及其复合材料由于其优良的热性能、高温力学性能和良好的介电性能而被广泛应用在电子工业和航空领域^[1]。作为耐高温材料, 聚酰亚胺的应用远远高于环氧树脂和双马来酰亚胺^[2]。作为钛合金外涵道的替代品, PMR-15^[3] 聚酰亚胺复合材料被成功应用到 F-404 发动机的外涵道上, 使其结构质量减轻 12%, 成本降低 30%。美国 NASA 研制的 PETI-5 受到了许多研究者^[4~6] 的关注。但是 PMR-15 和 PETI-5 两种聚酰亚胺复合材料的制备均需要手工操作, 劳动强度大, 同时在加工过程中所残留的溶剂很难去除, 带来安全和健康问题难以解决。因此研究人员寻求使用无溶剂、低成本的加工方法——树脂传递模压(RTM)或熔融法来制备聚酰亚胺复合材料。美国 NASA 的 Langley 研究中心开发出一系列^[7~10] 可用 RTM 方法成型的聚酰亚胺复合材料, 其中最具代表性的是 PETI-298、PETI-

330 和 PETI-375。RTM 成型工艺对基体树脂有很多特殊的要求, 其中树脂体系的熔体黏度及其稳定性对于树脂体系能否应用 RTM 工艺加工具有决定性的影响。中国科学院长春应用化学研究所及化学研究所^[11~12] 对聚酰亚胺树脂研究开展较早, 在“十·五”期间已开展了苯乙炔封端聚酰亚胺树脂研究, 并已成功制备了低熔体黏度聚酰亚胺树脂。

本文以 4-苯乙炔苯酐(PEPA)为封端剂, 通过分子结构的设计, 与不同的二酐和二胺聚合, 合成了两种苯乙炔苯酐封端的聚酰亚胺低聚物 PI-1 和 PI-2, 并对低聚物的熔体黏度及其稳定性、树脂的热性能、PI-1 树脂及其复合材料的力学性能进行了研究。

1 实验

1.1 原材料与测试仪器

2,3,3',4'-联苯四酸二酐(2,3,3',4'-BPDA), 自制, 熔点 172°C; 4,4'-氧双邻苯二甲酸酐(ODPA), 上海合成树脂研究所; 4,4'-二氨基二苯

收稿日期: 2009-09-20

基金项目: 973 计划资助项目(201020CB631101, 2010CB631102)和吉林省科技发展计划项目(20080110)

作者简介: 杨慧丽, 1970 年出生, 硕士, 副研究员, 主要从事功能材料和聚酰亚胺复合材料与性能研究。E-mail: hlyang@ciac.jl.cn

醚(4,4'-ODA)和1,3,4-三苯二酞二胺(1,3,4-APB)及3,4'-二氨基二苯醚(3,4'-ODA),均为常州阳光医药原料有限公司;4-苯乙炔苯酞(4-PEPA),自制,熔点 150℃;1,3-二氨基苯(*m*-PDA)及N,N'-二甲基己酰胺(DMAc),均为天津光复化工研究所。

流变分析采用美国 TA 公司的 AR2000ex 高级扩展流变仪,应变 1%,角频率 100 rad/s;TGA 采用美国 Perkin-Elementer 公司的 TGA-2,升温速率 10℃/min,空气氛围;红外光谱测试采用 Bio-Rad Division FTS-80, KBr 压片;动态热机械分析采用美国 Rheometric Scientific 的 DMTA-V,升温速率 3℃/min,频率 1 Hz,三点弯曲模式;静态力学性能测试采用美国 MTS Alliance RF/100 电子万能试验机,树脂浇铸体拉伸和弯曲性能测试分别依据 GB/T1040.4-2006 和 GB/T9341-2000。

1.2 聚酰亚胺树脂的合成

先将二胺和适量 DMAc 加入到反应体系中,待其完全溶解后加入二酞和封端剂 PEPA,反应 10 h 后加入过量的乙酸酞和三乙胺进行化学亚胺化,再反应 3 h,将上述溶液沉入到乙醇和水的混合溶剂内,经过滤、洗涤和真空热处理后得到黄色粉末。树脂的合成路线如图 1 所示。

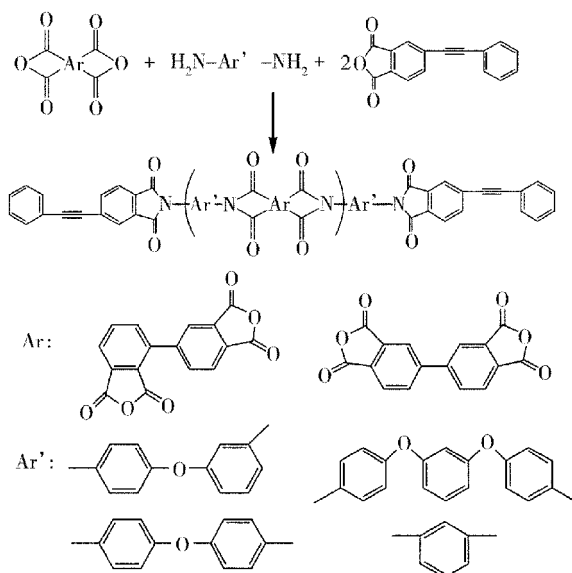


图 1 聚酰亚胺低聚物的合成路线

Fig.1 Synthesis of polyimide oligomers

改变分子结构,得到 PI-1 和 PI-2 两种树脂,其理论分子量分别为 750 和 900 g/mol。其中 PI-1 是由异构联苯二酞(*a*-BDPA)与不同的二胺及封端剂聚合的产物,而 PI-2 是由 ODPDA 与不同的二胺及封端剂聚合的产物。

2 结果与讨论

2.1 树脂的流变学性能

PI-1 和 PI-2 粉末通过冷压制备得到直径 25 mm、厚度约为 1.0 mm 的圆片,在 AR2000ex 流变仪上采用平板振荡模式测定低聚物的熔体黏度。低聚物在升温过程中熔体黏度随温度的变化情况见图 2,在 280℃ 下的熔体黏度稳定性见图 3。

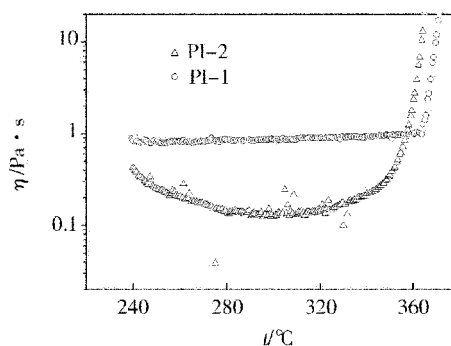


图 2 PI 低聚物的熔体黏度随温度的变化曲线

Fig.2 Complex viscosity curves of PI oligomer depending on temperature

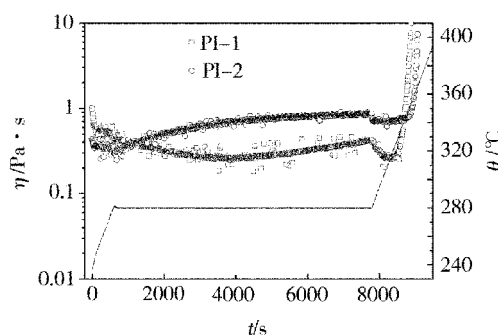


图 3 PI 低聚物的熔体黏度随温度和时间变化曲线

Fig.3 Complex viscosity curves of PI oligomer depending on temperature and time

从图 2 可以看到两个低聚物均呈现较低的熔体黏度 ($< 1 \text{ Pa}\cdot\text{s}$),其中 PI-2 在 240~360℃ 最低熔体黏度在 0.2 Pa·s 左右;PI-1 稍高约为 0.3 Pa·s,此外温度达到 350℃ 后,体系的熔体黏度迅速增加,此时苯乙炔苯酞封端剂开始交联。从图 3 可以看出,两低聚物在 280℃ 恒温 2 h 的过程中表现出很好的熔体黏度稳定性,PI-1 在 280℃ 开始之时,体系熔体黏度为 0.3 Pa·s,恒温 2 h 黏度为 0.4 Pa·s;PI-2 在 280℃ 开始时,体系熔体黏度为 0.2 Pa·s,恒温 2 h 黏度为 0.8 Pa·s;使其非常适宜采用 RTM 成形工艺制备树脂基复合材料。主链中含有醚酞的 PI-2 的 280℃/2 h 的熔体黏度高于主链中含有刚性结构的异构联苯二酞的 PI-1。由此可以看到改变聚酰亚胺低聚物中二酞和二胺单体的结构和组成对其熔体黏度影响很大;另一个影响因素是分子量的大小,聚酰亚胺低聚物熔体黏度是由这两个因素协同作用的结果。

2.2 PI-1 和 PI-2 固化物的性能

将 PI-1 和 PI-2 粉末在 371℃、0.5~1 MPa 压力下固化 2 h 后得到树脂固化物, PI-1 树脂固化前后的红外特征吸收谱如图 4 所示, 低聚物 2100 cm⁻¹ 处苯炔基的吸收峰在固化后消失。PI-1 和 PI-2 树脂固化物的 T_g 分别为 534 和 525℃。图 5 是树脂固化物的 DMA 曲线, 两种树脂固化物都显示了较高的 T_g , PI-1 和 PI-2 $\tan\delta$ 峰值温度分别为 402 和 356℃。

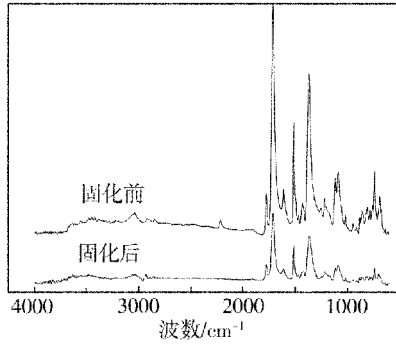


图 4 低聚物固化前后的红外谱图

Fig. 4 FTIR spectra of polyimide oligomer and resin

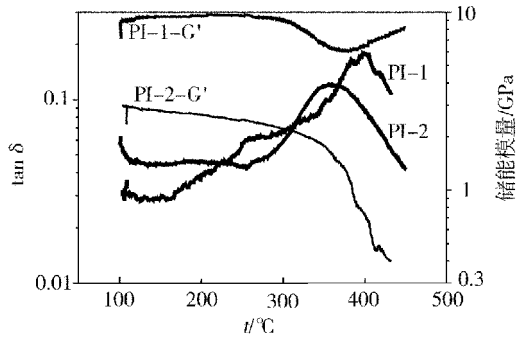


图 5 PI 树脂固化物的 DMA 曲线

Fig. 5 DMA curves of cured PI resins

2.3 PI-1 树脂及其复合材料的拉伸和弯曲性能

聚合物主链结构的改变和分子量大小的不同不但

影响其熔体黏度, 而且对其 T_g 和耐热性能也产生了明显的影响。PI-2 树脂的主链结构中引入了柔性基团, 但分子量高于 PI-1 树脂, 最终表现为 PI-2 树脂在 280℃/2 h 的熔体黏度略高于 PI-1 树脂, 其 T_g 和 T_d 均低于 PI-1 树脂, PI-1 纯树脂及复合材料在常温 and 300℃ 下的拉伸和弯曲性能见表 1。将适量的树脂粉末放入模具, 在平板硫化机上按照文献[13]所示的成型工艺制备树脂板材。按照文献[14]得到碳纤维增强的复合材料。复合材料中树脂的理论体积分数为 50%。

表 1 PI-1 树脂及其复合材料的拉伸和弯曲性能

Tab. 1 Tensile and flexural properties of PI-1 resin and composite

测试温度	弯曲强度/MPa		弯曲模量/GPa		拉伸强度/MPa	
	树脂	复合材料	树脂	复合材料	树脂	复合材料
RT	66.9	893	3.49	64.9	46.0	370
300℃	59.6	686	2.08	62.2	20.9	300
保持率/%	89	77	60	96	45	81

将 PI-1 树脂浇铸体的拉伸和弯曲强度(室温)与国内的 RTM 类环氧(3266)和双马(QY8911 和 6421)以及预浸料/模压聚酰亚胺(LP-15 和 KH-304)进行对比^[15~16], 结果见图 6。从图 6(a)可以看出, PI-1 树脂的拉伸强度为 46 MPa, 与国内开发的两种 PMR 型聚酰亚胺 LP-15(45 MPa)和 KH-304(36 MPa)基本相当; 低于高韧性环氧树脂 3266(80.1 MPa)。从图 6(b)可看出 PI-1 树脂的弯曲强度为 67 MPa, 与 LP-15(62 MPa)的弯曲强度相当, 略高于 KH-304(55 MPa), 但是低于环氧树脂的弯曲性能。从 PI-1 树脂与环氧树脂的拉伸和弯曲性能对比中可用看出, PI-1 树脂稍低, 这是由于为了满足树脂的低黏度而降低分子量的缘故。因此, 改变分子链的结构或者通过增韧改性的方法, 使其能够达到黏度与性能的平衡, 从而获得综合性能优异的树脂。

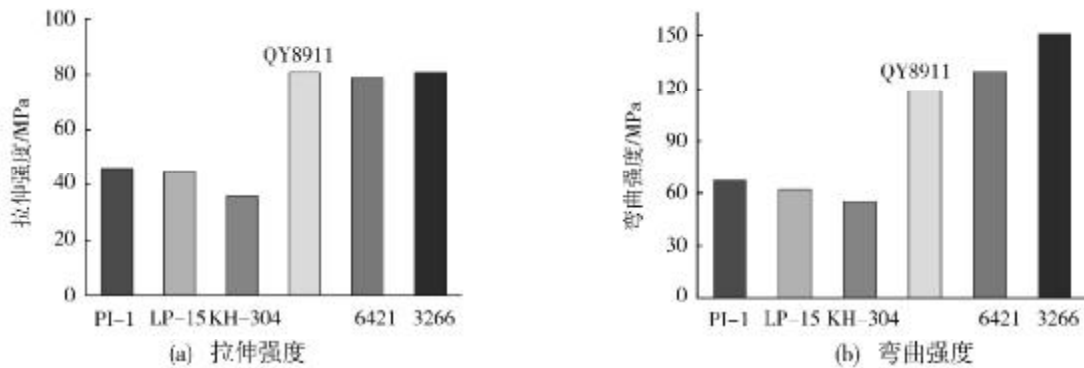


图 6 不同浇铸体的拉伸和弯曲强度

Fig. 6 Tensile and flexural strength of different resin

由于受纤维的影响因素比较大, 复合材料的性能比较起来很困难。但是可以看出, 拉伸和弯曲强度在

300℃ 时的保持率分别为 81% 和 77%。表明 PI-1 复合材料在高温下仍然表现出良好的性能。

3 结论

(1)合成的两种树脂 PI-1 和 PI-2 在 280℃ 下均具有较低的熔体黏度,良好的黏度稳定性;

(2)PI-1 树脂的 T_g 为 402℃, T_d^5 为 534℃;

(3)同环氧树脂相比,PI-1 树脂仍呈现脆性;

(4)PI-1 树脂及其复合材料在 300℃ 表现出较高的性能保持率。

参考文献

1 Ghosh M K, Mittal K L. Polyimide: fundamentals and applications. Marcel Dekker Inc., New York, 1996

2 Lin S C, Pearce E. High performance thermosets: chemistry properties applications. Hanser Publishers, New York, 1993

3 Kathy C C, Jim M C et al. Low-melt viscosity polyimide resins for resin transfer molding (RTM) II. International SAMPS Symposium, 2007; (6): 3~7

4 Li Y, Murphy L A et al. Phenylethynyl end-capped fluorinated imide oligomer AFR-PEPA-n: morphology and processibility characteristics. Macromol. Mater. Eng., 2007; 292: 78~84

5 Connell J W, Smith J G et al. Neat resin, adhesive and composite properties of reactive additive/PETI-5 blends. High Perform Polym., 2000; 12: 323~333

6 Simone C D and Scola K A. Modification of PETI-5 imide oligomers: effect on viscosity. High Perform Polym, 2003; 15: 473~501

7 Smith J G, Connell J W, Hergenrother Jr. P M. High Temperature transfer molding resins. In: 45th International

SAMPER Symposium, 2000: 21~25

8 Masatoshi Hasegawa, Zemin Shi, Rikio Yokata et al. Thermo-processable polyimides with high T_g and high thermo-oxidative stability as derived from 2,3,3',4'-biphenyltetracarboxylic dianhydride. High Performance Polymers, 2001; 13: 355~364

9 Connell J W, Smith J G, Hergenrother Jr. P M et al. High temperature transfer molding resins: laminate properties of PETI-298 and PETI-330. High Performance Polymers, 2003; 15: 375~394

10 Bain S, Ozawa H, Criss J M. Development of a cure/postcure cycle for PETI-330 laminates fabricated by resin transfer molding. High Performance Polymers, 2006; 18: 991~1001

11 陈建升,左红军等.适用于 RTM 成型聚酰亚胺树脂的合成与性能研究.航空材料学报,2006;26(3):181

12 王震,杨慧丽等.苯炔基封端的异构聚酰亚胺树脂.见:第十四届全国复合材料学术会议论文集(上),2006:252

13 孟祥胜等.高韧性异构聚酰亚胺树脂及其复合材料.宇航材料工艺,2009;39(3):53~57

14 刘志真. RTM 聚酰亚胺复合材料工艺和性能研究.北京航空材料研究院博士学位论文,2005

15 陈祥宝.高性能树脂基体.北京:化学工业出版社,1999

16 陈祥宝.聚合物基复合材料手册.北京:化学工业出版社,2004

(编辑 李洪泉)