

耐 371℃ PMR 型含异构联苯结构的聚酰亚胺树脂及复合材料

曲希明¹ 冀 棉¹ 赵伟栋² 范 琳¹ 杨士勇¹

(1 中国科学院化学研究所高技术材料实验室,北京 100190)

(2 航天材料及工艺研究所,北京 100076)

文 摘 采用活性单体原位聚合方法,由 2,3,3',4'-联苯四甲酸二乙酯为芳香族二酸二酯、对苯二胺与间苯二胺混合物为芳香族二胺、降冰片稀二甲酸单乙酯为反应性封端剂制备了系列 PMR 型聚酰亚胺树脂。研究了树脂的化学结构及其计算分子量等对其成型工艺性能和耐热性能的影响规律。以优选树脂体系为基体与碳纤维复合制备的碳纤维增强聚酰亚胺树脂基复合材料表现出优良的耐热性能与力学性能,室温下,弯曲强度为 1 560 MPa,弯曲模量为 137 GPa,层间剪切强度为 56 MPa,在 370℃ 的高温下,其力学性能保持率大于 50%。

关键词 PMR 型聚酰亚胺树脂,成型工艺性能,力学性能,热稳定性

PMR Polyimide Resins With Asymmetric Biphenylimide Chain Segments for 371℃ Application

Qu Ximing¹ Ji Mian¹ Zhao Weidong² Fan Lin¹ Yang Shiyong¹

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

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

Abstract PMR polyimides with asymmetric biphenylimide chain segments were prepared by using diethylester of 2,3,3',4'-biphenyltetracarboxylic dianhydride, the mixture of p-phenylenediamine and m-phenylenediamine, as well as monoethylester of 5-norbornene-2,3-dicarboxylic acid as endcapping agent. Influence of the calculated molecular weights and diamine mixture compositions of the resin on its melt processability and thermal property was investigated. The carbon fiber-reinforced polyimide composite prepared exhibited good mechanical properties at room temperature with flexural strength of 1 560 MPa, flexural modulus of 137 GPa, and shear strength of 56 MPa. The composite exhibited mechanical property retention of more than 50% at 370℃.

Key words PMR polyimides, Melt processability, Mechanical properties, Thermal stability

1 引言

PMR 型聚酰亚胺树脂(PI)与碳纤维复合制备的碳纤维/PI 复合材料是目前耐热等级最高的树脂基复合材料,其长期使用温度超过 300℃,作为结构或次结构件已广泛应用于航天、航空等高新技术领域^[1-6]。代表性的 PMR 型树脂包括 PMR-15 (美国 NASA Lewis Research center)、KH-304 和 308 (中国科学院化学研究所)等,其耐热等级为 316℃。以 PMR-II-50、AFR-700B 为代表的耐 371℃ PMR 型树脂由于化学结构的限制而很难获得足够好的熔融

性能,其成型工艺性能较难满足某些大型结构件或复杂结构件的要求。因此,提高这类树脂的成型工艺性能仍然是一个问题。

近年来发现含不对称联苯酰亚胺结构的聚酰亚胺树脂不但具有较高的耐热性能,同时具有优良的熔融性能包括较低的熔体黏度和熔融温度等^[7-9],为解决耐高温聚酰亚胺树脂的成型工艺性能提供了一条新途径。本文将不对称联苯酰亚胺结构引入 PMR 型聚酰亚胺树脂中,研究了树脂的化学结构及其计算分子量等对树脂综合性能,尤其是成型工艺性能和耐高

收稿日期:2008-12-19

作者简介:曲希明,1981 年出生,博士研究生,主要从事聚酰亚胺基体树脂及其复合材料研究工作

温性能的影响规律;考察了优化树脂与碳纤维复合而成的复合材料力学性能和耐高温性能。

2 实验

2.1 原料与仪器

2,3,3',4'-联苯四甲酸二酐(a-BPDA),实验室自制,纯度>98%(质量分数);降冰片稀二甲酸酐(NA)、对苯二胺(PPD)购自北京化学试剂公司,使用前经提纯处理;间苯二胺(MPD)购自北京化学试剂公司,直接使用;无水乙醇购自北京化学试剂公司,使用前经提纯处理。

2.2 PMR 型聚酰亚胺树脂溶液、树脂模压件及复合材料的制备

按照文献[5]方法,以无水乙醇为溶剂,采用 NE(NA 的单乙酯)、a-BPDE(a-BPDA 的二乙酯)、对苯二胺(PPD)、间苯二胺(MPD)为单体制备了 7 种具有不同化学结构的 PMR 型聚酰亚胺树脂溶液。

将 PMR 型聚酰亚胺树脂溶液通过加热蒸馏浓缩除去部分溶剂,然后经阶梯升温热处理得到 B-阶段固体树脂。将装有 B-阶段固体树脂的模具放入热模压机上,采用分步加热与加压的方式,在 250~370℃/1.5~2.5 MPa 条件下,使 B-阶段树脂热固化得到树脂模压件,最高固化温度分别为 320/2 h 和 370℃/1 h。

将 PMR 型聚酰亚胺树脂溶液涂覆在 UT500 碳纤维上形成 CF/PI 预浸料;将预浸料裁剪、铺层后放在热模压装置上经程序升温加压固化得到复合材料

单向板,最高固化温度为 370℃/1 h。将复合材料在 380℃空气氛中后固化处理后,测试其力学性能。

2.3 测试仪器及测试条件

DMA 采用 TA 公司 Q800 热分析仪测定,升温速率为 5℃/min;DSC 采用 TA 公司 Q100 热分析仪测定,氮气流速 50 mL/min,升温速率为 20℃/min;TGA 采用 TA 公司 Q50 热分析仪测定,氮气流速 60 mL/min,升温速率为 20℃/min;流变性能采用 TA 公司 AR2000 流变仪测定,升温速率为 4℃/min。

3 结果与讨论

3.1 PMR 型树脂溶液的性能

表 1 是所制备系列 PMR 型聚酰亚胺树脂溶液的基本性能。在树脂的固体含量为 40%(质量分数)时,其室温下溶液黏度为 20~50 mPa·s。在树脂的计算分子量(Calcd' Mw)相同的情况下,通过改变两种芳香族二胺(间苯二胺和对苯二胺)的配比而改变树脂的化学结构不会对树脂溶液的黏度产生明显的影响,其溶液黏度为 30~40 mPa·s。当改变树脂的计算分子量时,其室温下溶液黏度也随着变化;即随着分子量提高,其溶液黏度也升高。例如,计算分子量为 2 000 的树脂溶液黏度(30~40 mPa·s)比计算分子量为 1 250 的树脂溶液粘度(20~30 mPa·s)高,而比计算分子量为 2 500 的树脂溶液黏度(40~50 mPa·s)低。

树脂溶液具有良好的储存稳定性,在冰箱中存放两个月后,树脂溶液无沉淀、分相或凝胶现象。

表 1 PMR 型聚酰亚胺树脂溶液的性能
Tab.1 Properties of PMR resin solutions

树脂编号	二胺配比 MPD: PPD	计算分子量	固体含量/(质量分数)	旋转黏度 /mPa·s	储存期 (0~4℃)
PI-1	1:0	1500	40	30~40	3个月
PI-2	2:1	1500	40	30~40	3个月
PI-3	1:1	1500	40	30~40	3个月
PI-4	1:2	1500	40	30~40	3个月
PI-5	2:1	1250	40	20~30	2个月
PI-6	2:1	2000	40	30~40	3个月
PI-7	2:1	2500	40	40~50	4个月

3.2 PMR 型树脂的成型工艺性能

将 PMR 型树脂溶液通过加热蒸馏浓缩除去部分溶剂后,再经 80℃/3 h→150℃/2 h→200℃/1 h 真空干燥处理,得到 B-阶段固体树脂;在该热处理过程会发生酰胺化及亚胺化反应等,同时会产生水、乙醇等有机挥发分。

图 1 是由不同二胺配比制备的系列 B-阶段固体树脂的熔体黏度随加热温度的变化曲线。可以看出,树脂在加热到 250℃时开始熔融,其熔体黏度随加热温度的提高而迅速降低,在 280~320℃达到最低值,然后随着温度的升高快速上升,说明发生了热固化交联反应。

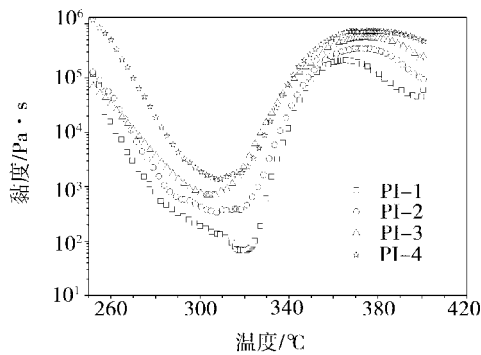


图1 PMR型树脂的熔融性能

Fig.1 Rheological properties of polyimides

在树脂计算分子量相同的条件下,提高对苯二胺的含量会使树脂熔体的最低黏度升高。例如,PI-1的最低黏度为 $67 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ (320°C),PI-2 为 $336 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ (308°C),PI-3 为 $701 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ (304°C),PI-4 则达 $1345 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ (308°C),其黏度变化之比为 $1(\text{PI}-1):5(\text{PI}-2):10(\text{PI}-3):21(\text{PI}-4)$,可见增加刚性链段或链节会降低树脂的成型工艺性能;反之,柔性链段或链节的引入是提高树脂成型工艺性能的有效手段。

图2是在芳香族二胺配比相同的情况下,树脂熔融性质随计算分子量的改变曲线。可以看出,随着计算分子量的增加,树脂的最低黏度也依次增高,PI-5 (Calcd' $M_w = 1250$)的最低黏度为 $66 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ (310°C),PI-2 (Calcd' $M_w = 1500$)为 $336 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ (308°C),PI-6 (Calcd' $M_w = 2000$)为 $6915 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ (326°C),PI-7

(Calcd' $M_w = 2500$)则高达 $3.7 \times 10^5 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ (318°C),表明计算分子量对树脂的成型工艺性能影响显著。增加计算分子量,将降低树脂的成型工艺性能。

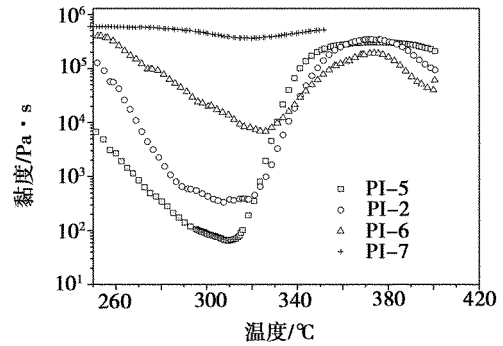


图2 计算分子量对树脂熔融性能的影响

Fig.2 Influence of calculated molecular weights on rheological properties of polyimides

3.3 纯树脂模压固化物的性能

表2是纯树脂热模压固化物的耐热性能。可以看出,随着树脂中对苯二胺含量的增加,纯树脂热模压固化物的 T_g 增加;PI-1的 $\tan\delta$ 值为 364°C ,而PI-4则为 392°C ,比PI-1高 28°C 。另外,随着计算分子量的增加,树脂的反应性封端剂含量下降,纯树脂固化物的交联密度降低, T_g 降低。例如,PI-7的 $\tan\delta$ 值为 359°C ,比PI-5和PI-2分别低 26°C 和 18°C 。其他试验数据,包括储存模量拐点温度 G'_{onset} , 损耗模量 G'' ,以及DSC等都表现出相似的变化规律。

表2 纯树脂热模压固化物的耐热性能

Tab. 2 Thermal properties of cured polyimide resins

$^\circ\text{C}$

树脂	DMA			TGA			DSC
	G'_{onset}	$\tan\delta$	G''	T_d	T_d^5	T_d^{10}	
PI-1	347	364	347	463	477	504	354
PI-2	357	377	358	469	482	509	364
PI-3	359	380	362	470	496	526	363
PI-4	376	392	376	471	491	520	375
PI-5	365	385	366	474	490	509	366
PI-6	347	367	348	480	503	532	349
PI-7	334	359	339	473	497	537	346

TGA数据表明,所制备树脂具有优良的耐热性能,其 T_d 在 $463 \sim 480^\circ\text{C}$ 范围, T_d^5 在 $477 \sim 503^\circ\text{C}$ 范围, T_d^{10} 在 $504 \sim 537^\circ\text{C}$ 范围,树脂的化学结构及计算分子量对树脂热分解温度的影响不明显,也没有明显的规律性。

3.4 复合材料的性能

PI-2树脂表现出较低的熔体黏度、较宽的熔融温度范围,纯树脂热固化物表现很高的耐热性能,因此将其作为优选基体树脂,与碳纤维复合制备了碳纤维增强树脂基复合材料。表3列出了复合材料单向

层压板的力学性能,可以看出复合材料具有优异的力学性能。另外,复合材料表现出很高的 T_g 值,DMA 试验结果表明其储能模量曲线拐点温度为 398°C , $\tan\delta$ 值为 418°C 。这些结果表明以 PI-2 为基体的复合材料有望在 371°C 高温下应用。

表 3 UT500/PI-2 复合材料的力学性能

Tab.3 Mechanical properties of UT500 carbon fiber reinforced PI-2 composite

温度/ $^\circ\text{C}$	弯曲强度/MPa	弯曲模量/GPa	层间剪切强度/MPa
室温	1560	137	56
371	820	126	32
保持率/%	52.6	92.0	57.1

4 结论

采用活性单体原位聚合方法,由 2,3,3',4'-联苯四甲酸二乙酯为芳香族二酸二酯、对苯二胺与间苯二胺混合物为芳香族二胺、降冰片稀二甲酸单乙酯为反应性封端剂制备了系列 PMR 型聚酰亚胺树脂。树脂的化学结构和计算分子量对其综合性能都有明显影响,而计算分子量的影响更为显著。以优选树脂体系为基体与碳纤维复合制备的碳纤维增强聚酰亚胺树脂基复合材料表现出优良的耐热性能与力学性能,其 $T_g > 410^\circ\text{C}$,弯曲强度为 1 560 MPa,弯曲模量为 137 GPa,层间剪切强度为 56 MPa;在 370°C 的高温下,其弯曲强度保持率 $> 52\%$,弯曲模量保持率 $> 91\%$ 。

参考文献

- 1 Pater R H. Thermosetting polyimides: A review. SAMPE J.,1994;30(5):29~38
- 2 Hergenrother P M. The use, design, synthesis and properties of high performance/high temperature polymers: An overview. High Perform. Polym.,2003;15(1):3~45
- 3 Chen J S, Yang S Y, Tao Z Q et al. Processing and properties of carbon fiber-reinforced PMR type polyimide composites. High Perform. Polym.,2006;18(3):377~396
- 4 Meador M A. Recent advances in the development of processable high-temperature polymers. Annu. Rev. Mater. Sci.,1998;28:599~630
- 5 Serafini T T, Delvigs P, Lightsey G R. Thermally stable polyimides from solutions of monomeric reactants. J. Appl. Polym. Sci.,1972;16(4):905~915
- 6 Bowles K J, Nowak G. Thermo-oxidative stability studies of Celion 6000/PMR-15 unidirectional composites, PMR-15, and Celion 6000 fiber. J. Compos. Mater.,1988;22(10):966~985
- 7 Hasegawa M, Sensui N, Shindo Y et al. Structure and properties of novel asymmetric biphenyl type polyimides. Homo and copolymers and blends. Macromolecules,1999;32(2):387~396
- 8 Yamaguchi H, Aoki F. Properties of asymmetric BPDA based phenylethynyl terminated thermosetting polyimide and its composite. J. Photopolym. Sci. Tec.,2006;19(2):269~272
- 9 Sasaki T, Moriuchi H, Yano S et al. High thermal stable thermoplastic thermosetting polyimide film by use of asymmetric dianhydride (α -BPDA). Polymer,2005;46(18):6 968~6 975

(编辑 任涛)