

耐高温聚酰亚胺结构胶黏剂的研究

范琳 孙宏杰 霍海涛 杨士勇

(中国科学院化学研究所高技术材料实验室,北京 100190)

文 摘 合成了以苯乙炔基封端的系列聚酰亚胺胶黏剂,研究了分子结构、分子量、固化工艺等因素对其耐热和粘接性能的影响规律。结果表明:合成的聚酰亚胺胶黏剂具有优异的耐热和高温粘接性能,对不锈钢试片粘接的剪切强度在 316℃ 下 ≥ 10 MPa,在 400℃ 下为 3 MPa。

关键词 聚酰亚胺,胶黏剂,耐高温

High-Temperature Resistant Polyimide Adhesives

Fan Lin Sun Hongjie Huo Haitao Yang Shiyong

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

Abstract A series of polyimide adhesives end-capped with phenylethynyl groups were synthesized. The effects of molecular structures, molecular weights and curing conditions on the thermal stabilities and adhesion properties of polymers were investigated. The results indicated that the polyimide adhesives exhibited good thermal stabilities and excellent adhesive properties at elevated temperature, giving the lap shear strength for stainless steel over 10 MPa at 316°C and as high as 3 MPa at 400°C.

Key words Polyimide, Adhesive, High-Temperature resistance

1 前言

聚酰亚胺胶黏剂由于其优异的耐热和高温粘接性能,近年来开始引起了人们的关注^[1]。一般可以将聚酰亚胺胶黏剂分为三类:(1)缩合型聚酰亚胺胶黏剂;(2)热塑性聚酰亚胺胶黏剂;(3)加成型聚酰亚胺胶黏剂。早期开发的一般为缩合型聚酰亚胺胶黏剂,由于聚酰胺酸在固化反应过程中会有水分子生成,易带来缺陷,不适于大面积粘接^[2]。后来人们开发了热塑性聚酰亚胺胶黏剂,可以加热熔融对材料粘接,但其 T_g 较低,一般不超过 250°C,因此高温粘接性能不够理想^[3~6]。而加成型聚酰亚胺胶黏剂不但高温粘接性能更优异,还具有良好的加工性能。这类胶黏剂通常以具有反应性封端基团的酰亚胺预聚体的形式使用,预聚体在一定温度下熔融流动,经进一步升温封端基反应交联得到体型结构的聚酰亚胺,因而耐热性能优异。典型的加成型聚酰亚胺胶黏剂主要包括降冰片烯基和苯乙炔基封端的聚酰亚胺胶黏剂。但是前者的固化过程需加压,且热氧化稳定性不理想,固化物的韧性偏低^[7]。而后者固化无需加

压,但固化温度偏高^[8~13]。

针对我国先进航空航天飞行器制造技术的发展对耐 300°C 以上高温树脂结构胶黏剂的迫切需求,本文采用加成型聚合路线,以苯乙炔基为反应性封端基团,通过对聚合物主链结构的设计以及对分子量的调控,制备了以苯乙炔基封端的系列聚酰亚胺胶黏剂。系统研究了分子结构、分子量、固化工艺等因素对聚酰亚胺胶黏剂的耐热性能和粘接性能的影响规律。

2 聚酰亚胺预聚物的合成

以 4-苯乙炔基苯酐(PEPA)为封端剂,采用高温一步法合成了基于含砵二酐单体 3,3',4,4'-二苯砵四羧酸二酐(DSDA)、间苯二胺(m-PDA)及含氟二胺 1,4-双(2-三氟甲基-4-氨基苯氧基)苯(6FAPB)的系列聚酰亚胺预聚物。通过改变混合二胺的配比以调控分子主链结构,m-PDA 与 6FAPB 的摩尔配比分别为 1:0、3:1、2:1、1:1、1:3、0:1(PI-1~PI-6),预聚物的计算分子量为 1 500~5 000。其化学制备过程如图 1 所示。

收稿日期:2008-09-20

作者简介:范琳,1964 年出生,研究员,主要从事聚酰亚胺材料的研制。E-mail:fanlin@iccas.ac.cn

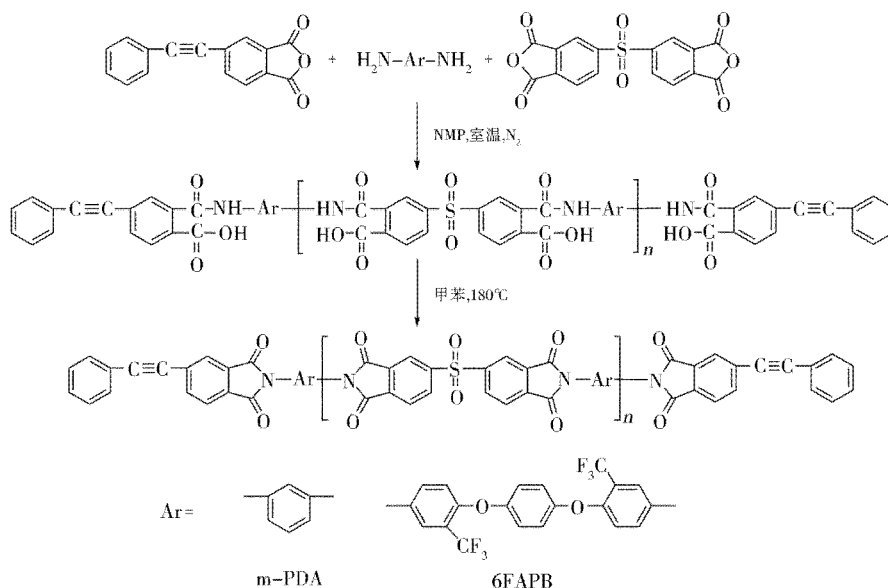
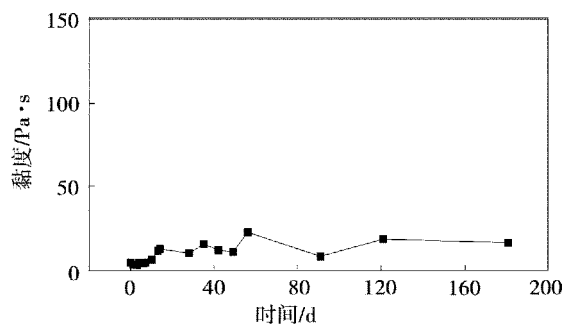


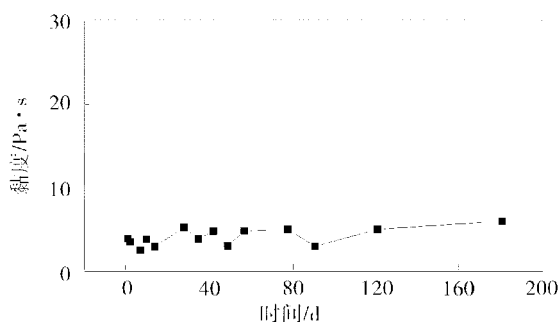
图1 苯乙炔基封端聚酰亚胺预聚物的合成路线

Fig. 1 Synthesis of phenylethynyl terminated imide oligomers

所制备的聚酰亚胺预聚物具有良好的溶解性能,可以在 NMP、DMAc 和 DMF 等极性溶剂中完全溶解,并且随着 6FAPB 的增加,其溶解性能逐步提高,PI-5 和 PI-6 可以在丙酮和氯仿等低沸点溶剂中完全溶解。以 DMF 为溶剂可以制备得到固体含量高达 50% 的胶液,具有良好的储存稳定性(图 2),在室温下储存期超过一个月,在冰箱中(0℃)储存 6 个月冷藏其黏度变化不大,可以满足实际生产的要求。



(a) 室温下储存



(b) 冰箱冷藏储存(0℃)

图2 聚酰亚胺胶液黏度随储存时间的变化曲线

Fig. 2 Absolute viscosity as function of storage time for imide oligomer solution

熔体黏度会影响聚酰亚胺胶黏剂对于粘接材料表面的浸润程度,进而影响粘接性能。由图 3 可以看出,预聚物的熔体黏度随着温度的升高而逐步降低,当温度超过 320℃后,由于预聚物中 C≡C 发生扩链交联等反应导致熔体黏度又开始逐步上升。此外,随着 6FAPB 含量的增加,预聚物的熔体最低黏度逐渐降低。如 PI-1 其分子完全是由 m-PDA 构成,在 361℃时最低熔体黏度为 4 545 Pa·s,而 PI-6 其分子则完全是由 6FAPB 所构成,在 318℃时最低熔体黏度仅为 128 Pa·s。分子量的大小对于具有相同分子组成的预聚物的黏度影响较大,随着分子量的降低,预聚物的最低熔体黏度呈明显下降趋势。上述结果表明柔性结构的引入以及降低分子量可以有效地提高预聚物的熔体流动性,增加树脂对于被粘接材料的浸润性。

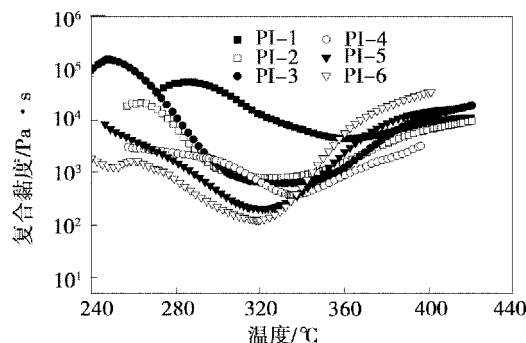


图3 聚酰亚胺预聚物的升温流变曲线

Fig. 3 Complex viscosity as function of temperature for imide oligomers

3 聚酰亚胺胶黏剂的性能评价

3.1 耐热性能

通过 DSC、DMA 以及 TGA 对聚酰亚胺胶黏剂的耐热性能进行了表征,结果见表 1。预聚物经 DSC 二次扫描得到的 T_g 为 278 ~ 334°C。对于计算分子量同为 5 000 的 PI-1 ~ PI-6 体系而言,随着 6FAPB 的含量不断增加, T_g 不断降低。对于具有相同主链结构,而计算分子量不同的 PI-3、PI-3' 和 PI-3''

体系,随着分子量的降低,其交联密度不断提高,因此 T_g 呈上升趋势。树脂模压件的 DMA 测试结果与 DSC 测试结果表现出相同的规律, $\tan\delta$ 峰值为 278 ~ 346°C,材料具有良好的热性能。模压件的 TGA 测试结果表明,聚酰亚胺胶黏剂经固化后具有良好的热稳定性,5% 失重时的温度在 507 ~ 535°C,在 700°C 下的残重率均超过了 60%。

表 1 聚酰亚胺胶黏剂的耐热性能¹⁾

Tab. 1 Thermal properties of polyimide adhesives

试样	计算分子量	T_g /°C	G' /°C	G'' /°C	$\tan\delta$ /°C	T_d /°C	T_d^5 /°C	T_d^{10} /°C	W_{700} /%
PI-1	5000	329	305	313	337	533	507	542	61
PI-2	5000	305	292	304	323	555	530	565	64
PI-3	5000	311	280	286	310	556	522	561	63
PI-3'	2500	315	284	288	320	553	518	559	65
PI-3''	1500	334	300	309	346	561	535	581	68
PI-4	5000	291	277	286	307	562	516	554	61
PI-5	5000	278	270	277	295	537	528	565	62
PI-6	5000	-	247	253	278	545	533	573	64

注:1) G' 为储能模量拐点温度; G'' 为损耗模量拐点温度; $\tan\delta$ 为损耗正切峰值温度; T_d 为起始热分解温度; W_{700} 为 700°C 下的残重率。

3.2 粘接性能

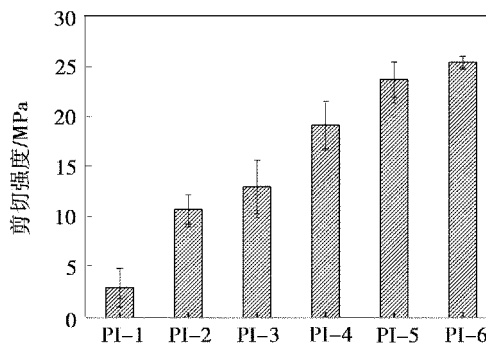
将聚酰亚胺预聚物溶于 DMF 溶剂中配成质量分数为 50% 的胶液,将其涂敷于不锈钢试片上,对不锈钢试片进行粘接后经不同条件固化,测定其单搭接剪切强度。

3.2.1 常温单搭接剪切强度

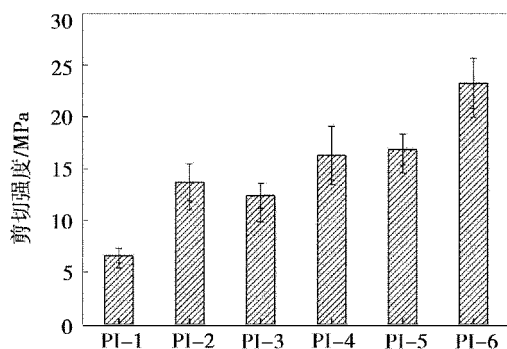
聚酰亚胺胶黏剂分别以 320°C/2 h、350°C/2 h、380°C/2 h 的固化条件对不锈钢试片进行粘接,其常温下的单搭接剪切强度测试结果见图 4。在以 320°C/2 h 固化后,聚酰亚胺胶黏剂在常温下的剪切强度随着 6FAPB 含量的增加而显著提高,其中 PI-1 的剪切强度仅为 3.1 MPa,而 PI-6 的剪切强度为 25.4 MPa,提高了 7 倍。分别以 350°C/2 h 和 380°C/2 h 固化后胶黏剂的常温剪切强度也呈现了相同的变化规律,但随着固化温度的提高,剪切强度的增加趋缓。对于在相同的固化条件下、具有相同设计分子量的聚酰亚胺胶黏剂,常温力学性能的不同主要归结于无规共聚的聚酰亚胺分子主链结构的不同。聚合物主链由 6FAPB 构成时,由于具有更低的熔体黏度,因此可以更加充分地浸润被粘物,从而使剪切强度得到提高。

对于具有相同主链结构和设计分子量的聚酰亚胺胶黏剂而言,随着固化温度的升高,具有更多刚性结构的 PI-1 的常温剪切强度逐步提高,PI-2 和 PI

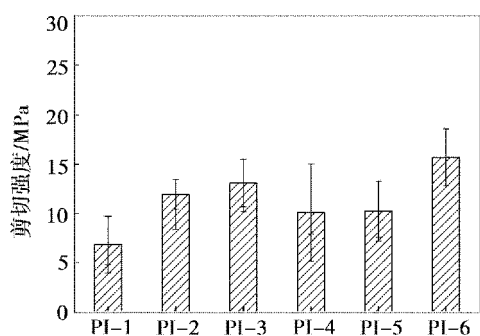
-3 的常温剪切强度不变不大,而 PI-4 ~ PI-6 其常温剪切强度则呈逐步降低的趋势。其原因在于热固性聚酰亚胺的粘接性能是由固化过程中树脂的熔体流动性、树脂的固化反应程度、以及固化交联反应引起的固化收缩程度这几方面综合决定的。对于 PI-1,固化温度的提高使得树脂更充分地熔融流动,可以更好地浸润被粘接材料表面,这使得常温剪切强度得以提高;对于 PI-4 ~ PI-6 而言,由于在 320°C 下已具有足够的熔体流动性,固化收缩应力带来的影响更大,因此随着固化温度的提高常温剪切强度下降。对于 PI-2 和 PI-3 来说,提高固化温度后浸润性和收缩应力两个相反因素的影响基本相抵,所以提高固化温度对于常温剪切强度影响不大。



(a) 320°C/2 h 固化



(b) 350°C/2 h 固化



(c) 380°C/2 h 固化

图4 聚酰亚胺胶黏剂的常温单搭接剪切强度

Fig. 4 Lap shear strength of polyimide adhesives tested at room temperature

3.2.2 高温单搭接剪切强度

聚酰亚胺胶黏剂以 350°C/2 h 的固化条件对不锈钢试片粘接,其高温下的剪切强度测试结果见表 2。

表 2 聚酰亚胺胶黏剂在不同测试温度下的剪切强度

Tab. 2 Lap shear strength of polyimide adhesives tested at different temperatures MPa

试样	25°C	280°C	316°C	350°C	400°C
PI-1	6.7	5.5	5.0	1.5	0.3
PI-2	13.7	10.4	7.0	1.4	0.5
PI-3	12.5	13.0	10.0	3.1	0.8
PI-4	16.3	13.0	5.5	-	1.4
PI-5	16.9	13.9	5.9	2.9	1.5
PI-6	23.3	8.2	2.3	1.7	1.0

结果表明,在 280°C 时除了 PI-1 和 PI-6 外剪切强度均在 10 MPa 以上,可以满足结构粘接的要求。随着测试温度的不断提高,剪切强度表现出不同程度的下降。对于 PI-1,直至测试温度到达 316°C,其剪切强度几乎没有变化。这是由于刚性的主链结构赋予其更优异的耐热稳定性。对于 PI-6,虽然在常温下的剪切强度较高为 23.3 MPa,但随着测试温度的提

高剪切强度急剧降低,在 316°C 时仅为 2.3 MPa,这是由于柔性的主链结构带来较低的 T_g ,耐热稳定性不佳。PI-2 ~ PI-4 剪切强度的下降程度介于两者之间,特别值得关注的是 PI-3 表现出优异的高温粘接性能,在 280°C 时其剪切强度无明显变化,在 316°C 时仍达到 10.0 MPa。这是由于其刚柔相济的分子结构使其浸润性、耐热性($T_g=311^\circ\text{C}$)保持了合理的平衡,因此在 316°C 下仍具有较高的剪切强度。

进一步考察了设计分子量和固化温度对粘接性能的影响(表 3),其中 PI-3 的设计分子量由 5 000 降至 2 500(PI-3')和 1 500(PI-3''),以 350°C/2 h 的条件固化后测定不同温度下的剪切强度;而 PI-4 体系则改变其固化温度,分别以 320°C/2 h(PI-4^a)、350°C/2 h(PI-4)和 380°C/2 h(PI-4^b)的条件下固化后测定不同温度下的剪切强度。由表 3 中的测试结果可以看出,将 PI-3 的设计分子量由 5 000 降至 1 500 后,在测试温度不超过 316°C 时剪切强度表现出先升后降的规律。这是由于随分子量的降低,树脂熔体流动性增加,熔融黏度的降低使得胶黏剂对被粘接材料的浸润性增加,这使得剪切强度呈上升趋势。与此同时,随分子量的降低,交联密度得到提高,固化收缩应力造成剪切强度的降低。上述两个因素的综合效应使 PI-3' 在其 $T_g=320^\circ\text{C}$ 以下温度测定时的剪切强度最高。当测试温度提高到 350 和 400°C 时,PI-3'' 表现出更优异的粘接性能,其剪切强度分别高达 6.6 和 3.0 MPa。这是由于更高的交联密度使其具有更高 T_g ,因此耐热性能优异。

表 3 计算分子量和固化温度对聚酰亚胺胶黏剂粘接性能的影响

Tab. 3 Effects of molecular weight and curing temperature on the adhesives properties of polyimide adhesives

试样	固化条件	剪切强度 / MPa				
		25°C	280°C	316°C	350°C	400°C
PI-3		13.0	13.0	10.1	3.1	0.8
PI-3'	350°C/2h	15.2	15.2	11.2	3.7	1.6
PI-3''		8.9	10.4	8.9	6.6	3.0
PI-4 ^a	320°C/2h	17.6	10.8	2.5	1.1	0.5
PI-4	350°C/2h	18.6	13.0	5.5	3.1	1.6
PI-4 ^b	380°C/2h	13.7	15.2	12.6	6.5	2.6

对于 PI-4 体系,随着固化温度提高,剪切强度有所下降,这是由于更完全的固化反应使得固化收缩程度增加造成的。但是当以更高温度固化时,胶黏剂表现出更优异的高温剪切强度,这主要是由于高温固化反应程度高,树脂具有更高的 T_g ,胶黏剂与被粘接

材料形成更强烈的物理和化学相互作用,因此所得到的胶接接头力学强度更高。

4 结论

合成了以 PEPA 为封端剂,基于含砒二酐 DSDA、刚性二胺 m-PDA 以及含氟二胺 6FAPB 的系列聚酰亚胺胶黏剂。研究表明,聚合物的主链结构、分子量以及固化工艺对其耐热性能和粘接性能影响显著。柔性结构的引入、较大的分子量以及略低的固化温度有助于粘接性能的提高;刚性结构的引入可提高 T_g ,同时降低分子量、提高固化温度和高温粘接性能。制备的聚酰亚胺胶黏剂具有良好的耐热性能、工艺性能以及优异的高温粘接性能,对不锈钢试片粘接的剪切强度在 316°C 下 ≥ 10 MPa,在 400°C 下为 3 MPa,在空天飞行器制造中可在 300°C 以上作为结构胶黏剂使用。

参考文献

- 1 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
- 2 Hergenrother P M. High-temperature adhesives. *Chemtech.*, 1984;14(8):496~502
- 3 Progar D J, Clair T L. Flexible backbone aromatic polyimide adhesives. *J Adhes* 1989;30:185~198
- 4 Burks H D, Clair T L. Synthesis and characterization of BDSDA/APB polyimide. *J Appl. Polym. Sci.*, 1984;29(12):4 037~4 053
- 5 Furukawa N, Yamada Y, Kimura Y. Lap shear bond strength of thermoplastic polyimides and copolyimides. *High Perform Polym*, 1997;9:17~31
- 6 Shaw S J. Adhesives in demanding applications. *Polym. Inter.*, 1996;41:193~207
- 7 Clair A K, Clair T L. Structure-property relationships of isomeric addition polyimides containing nadimide end groups. *Polym. Eng. Sci.*, 1976;16(5):314~317
- 8 Clair A K, Clair T L. Addition polyimide adhesives containing various end groups. *Polym Eng. Sci.*, 1982;22(1):9
- 9 Johnston J A, Li F M, Harris F W et al. Synthesis and characterization of imide oligomers end-capped with 4-(phenylethynyl) phthalic anhydrides. *Polymer.*, 1994;35(22):4 865~4 873
- 10 Smith J G, Connell J W, Hergenrother P M. The effect of phenylethynyl terminated imide oligomer molecular weight on the properties of composites. *J Comp. Mater.*, 2000;34(7):614~627
- 11 Liu H B, Simone C D, Scola D A. Synthesis and characterization of phenylethynyl-end-capped cooligomides from fluorinated dianhydrides 4,4'-(hexafluoroisopropylidene)diphthalic anhydride and 4,4'-(2,2,2-trifluoro-1-phenylethylidene)diphthalic anhydride and para- and meta-phenylene diamines and cooligomide blends with phenylethynyl-end-capped reactive diluents. *J Appl. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, 2003;41:2 630~2 649
- 12 Liu H B, Simone C D, Katiyar P S et al. Adhesive properties of low-viscosity phenylethynyl (PE) end-capped co-oligomides and co-oligomide blends. *Int. J. Adhes.*, 2004;25(3):219~226
- 13 Hergenrother P M, Connell J W, Smith J G. Phenylethynyl containing imide oligomers. *Polym.*, 2000;41(13):5 073~5 081

(编辑 吴坚)