

耐 371 PMR — 型聚酰亚胺树脂 化学反应特性的研究

赵伟栋 耿东兵 敖 明

(航天材料及工艺研究所 北京 100076)

文 摘 利用 TGA、DSC、IR 和 DMTA 等现代分析手段考察了 PMR — 型聚酰亚胺树脂 KH—305—50A (长期使用温度达 371 /1 000 h) 的化学反应特性。研究表明,该含氟的耐高温树脂在加热过程中发生了一系列复杂的化学反应,在 115 ~ 300 之间进行了酰胺化和酰亚胺化反应,生成了聚酰亚胺预聚体; 280 ~ 470 该预聚体发生加成型的交联固化反应,且在 370 ~ 380 之间固化反应最快。

关键词 PMR 型聚酰亚胺,耐高温基体树脂,化学反应特性

Study on Chemical Characteristics of High Temperature (371) Resistant PMR - Polyimide Resin

Zhao Weidong Geng Dongbing Ao Ming

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

Abstract Chemical characteristics of KH305-50A resin , a kind of PMR- polyimide resin for applications up to 371 were studied by TGA ,DSC ,IR and DMTA. Research results show that both amidation and cyclization / imidization reactions may take place between 115 and 300 to yield prepolyimides for the high temperature resistant resin with fluorine element. Then addition crosslinking reaction takes place at 280 to 470 , and most rapidly between 370 and 380 .

Key words PMR- polyimide , High temperature resistant resin , Chemical reaction characteristics

1 引言

PMR 型聚酰亚胺树脂基复合材料克服了热塑性聚酰亚胺材料不溶不熔、难于加工成型的缺点,具有优异的耐热氧化性能、高温下突出的力学性能、耐辐射性能、优异的宽温域、宽频率透波性能以及很好的化学物理稳定性等,在航天、航空、核工业等领域成为耐高温(316 ~ 371)部件上最广泛使用的复合材料,如发动机、整流罩、尾翼、雷达天线罩等。为了满足对耐更高温度材料的迫切需求,美国 NASA Lewis 研究中心的 Serafini 等人在开发成功耐 316

的 PMR —15 树脂基复合材料之后,为提高 PMR —15 的抗热氧化性能,又成功地研制出了第二代 PMR — 聚酰亚胺基复合材料,并开始得到实际应用。第二代 PMR 型聚酰亚胺代表产品有美国 NASA 研制的 PMR — —30、PMR — —50、V —CAP —50、V —CAP —75 和美国空军材料实验室研制的 AFR —700 系列等。这类材料的长期(1 000 h)使用温度 371 ,短期(1 min ~ 2 min)使用温度可达 400 ~ 450 的高温,具有突出的抗热氧化性能和优良的力学性能^[1~6]。据报道 PMR — 型树脂基复合材料已用

收稿日期:2001 - 07 - 12

赵伟栋,1967 年出生,硕士研究生,主要从事树脂基复合材料的研究工作

于 B-2 隐型轰炸机的机身基材^[10]。我国继耐 316 KH-304 聚酰亚胺树脂基复合材料之后,开发出耐 371 KH-305 系列聚酰亚胺树脂基体及其复合材料,纤维增强复合材料成型技术也取得了相当进展。本文就耐 371 聚酰亚胺基体树脂的化学反应特性作一较深入的研究。

2 实验部分

2.1 主要原材料

KH-305-50A 树脂溶液,中国科学院化学研究所;无水乙醇,AR 级,北京益利化学品公司;碳纤维 T-300B-3000-40B,日本东丽公司;平纹玻璃布,厚度 $d=0.1$ mm。

2.2 试样制备

(1) KH-305-50A 未亚胺化树脂粉末的制备

将 KH-305-50A 树脂溶液真空蒸馏除去大部分溶剂后,再在真空干燥箱内抽除剩余的溶剂,条件为 40 / 4 h,真空度为 0.1 MPa,所得固体灰色粉末置于干燥器中备用。

(2) 红外测试试样

A 样为 KH-305-50A 未亚胺化树脂粉末;B 样为高温烘箱中常压,150 / 40 min 处理过的深棕色固体粉末。

(3) 预浸料的制备

用 T-300B-3000-40B 碳纤维和 0.980 g/cm³ 的 KH-305-50A 树脂溶液在无纬布排制机上湿法

排制,所得无纬布用聚乙烯薄膜覆盖后,室温凉干至挥发份含量为 5%~6%后,冰箱保存待用。

(4) 动态热机械分析试样的制备

用 50% 固体含量的 KH-305-50A 树脂溶液浸渍厚度为 0.1 mm 的平纹玻璃布,室温晾干三天后,铺叠,裁制成 30 mm × 6 mm × 2 mm 大小的试片备用。

2.3 试样表征

热失重分析 (TGA): 动态法,升温速率为 5 / min,空气气氛;静态法,初始升温速率为 200 / min,美国流变公司,TGA-1000 型。

差热扫描量热分析 (DSC): 升温速率为 10 / min,美国流变公司,DSC SP 型。

动态热机械分析 (DMTA): 起始温度为室温,升温速率为 5 / min,美国流变公司,DMTA 型。

红外光谱分析 (IR): 试验前试样再经真空干燥 1 h,美国伯乐公司,FTS-40 型。

3 结果与讨论

3.1 KH-305-50A 树脂的 DSC 和 IR 分析

KH-305-50A 树脂是由 4,4'-六氟异丙基双邻苯二甲酸二乙酯 (6FDE)、1,4-对苯二胺 (p-PDA) 和 5-降冰片烯-2,3-二羧酸单乙酯 (NE) 三种单体在乙醇溶液中反应而得。经¹HNMR 测定,该树脂是一种由 NE 封端的铵盐齐聚物,该聚合物结构同 PMR-15 相似^[7,8],结构见图 1。

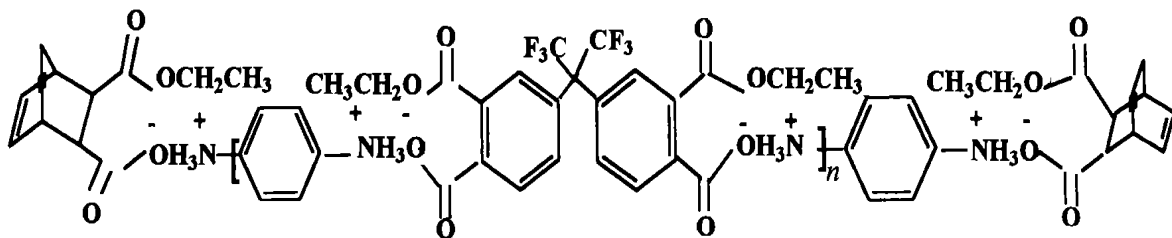


图 1 KH-305-50A 的化学结构

Fig. 1 Chemical structure of the KH-305-50A

该树脂的固化反应机理尚存争论,在加热条件下可能按 PMR-1 型聚酰亚胺的反应机理(图 2)^[9]进行,DSC 测试结果如图 3,IR 测试结果见图 4。

从 DSC 谱图上可以看出,在 90 ~ 300 之间试样发生了吸热反应。130 前主要是未抽除的溶

剂挥发吸热所造成;130 之后,试样吸热反应非常剧烈;且在 139 ~ 150 之间出现峰值。

对照红外谱图 4,可以清楚地看到经热处理的曲线在 1786.95 cm⁻¹ (芳香酰亚胺,强峰,C=O 不对称伸展) 出现峰值,而在 1723.22 cm⁻¹ (芳香

酰亚胺,非常强,C=O 对称伸展)处,峰值较曲线
 未经热处理的试样显著增强,这说明了试样在
 150 时发生了剧烈的酰胺化和酰亚胺化反应,而放
 出小分子水和乙醇。

DSC 谱图的基线在约 280 开始向放热方向移
 动,在 370 ~ 380 出现放热峰,说明此时体系主要
 发生了加成固化反应。

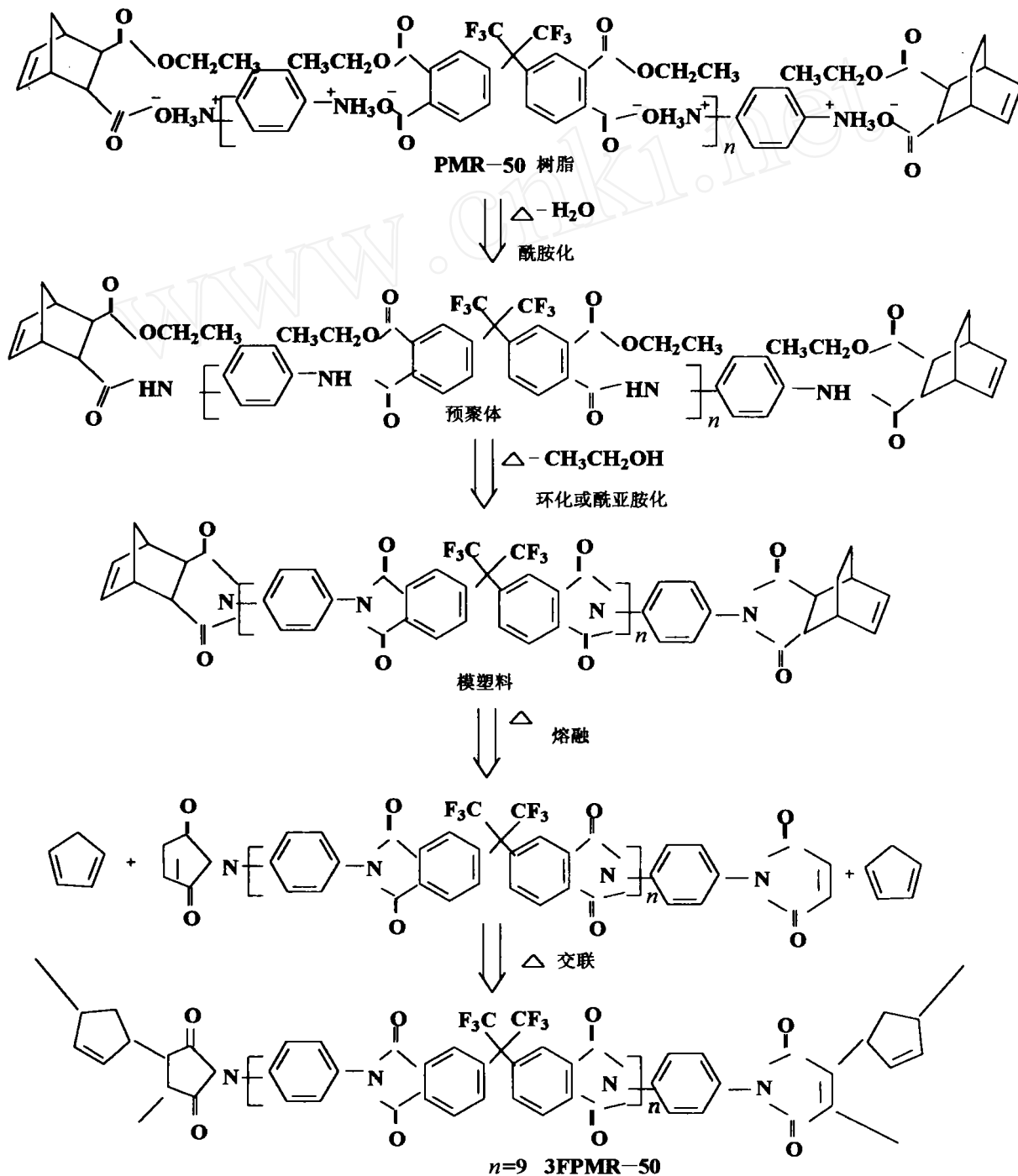


图2 PMR-1 型聚酰亚胺的反应机理

Fig. 2 Reaction mechanism of the PMR-1 polyimide

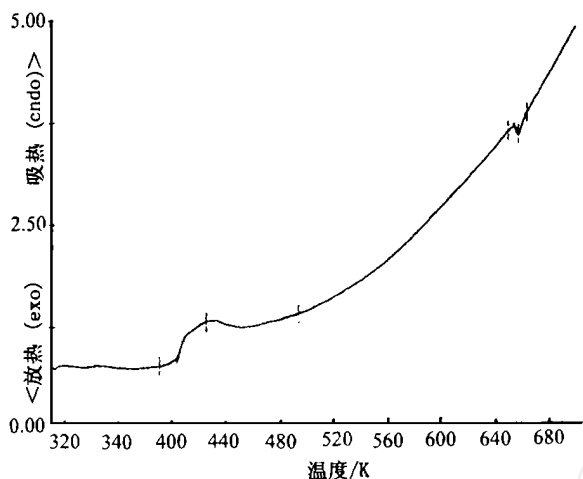


图3 KH-305-50A的DSC谱图
Fig.3 DSC spectrum of the KH-305-50A

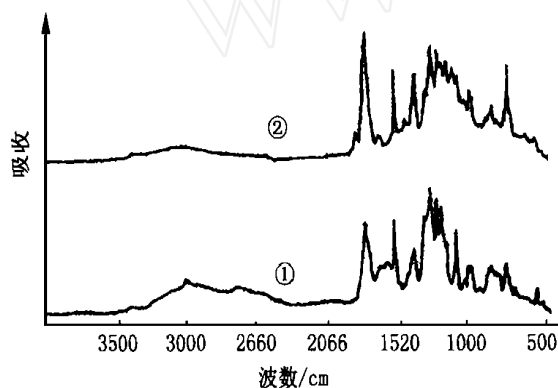


图4 KH-305-50A的IR谱图
Fig.4 IR spectrum of the KH-305-50A
为KH-305-50A未亚胺化树脂粉末;
为150 加热40 min后的KH-305-50A树脂粉末。

3.2 KH-305-50A树脂的TGA分析

(1) 动态TGA分析

测试在空气气氛中进行,升温速率为 $5^\circ\text{C}/\text{min}$,温度谱图如下图5。从热失重温度谱中可以看出,质量变化情况可分为五个阶段。

阶段1:室温~100,体系微量失重,此阶段的失重是由于未除尽的溶剂和吸收的水分挥发所致。

阶段2:100~115,为一小的失重平台。说明挥发份溶剂和水分几乎被全部除去,但未发生其它化学反应而引起失重。

阶段3:115~300,体系大量失重,且失重速率很大,在140~160之间失重速率最大,宇航材料工艺 2001年 第5期

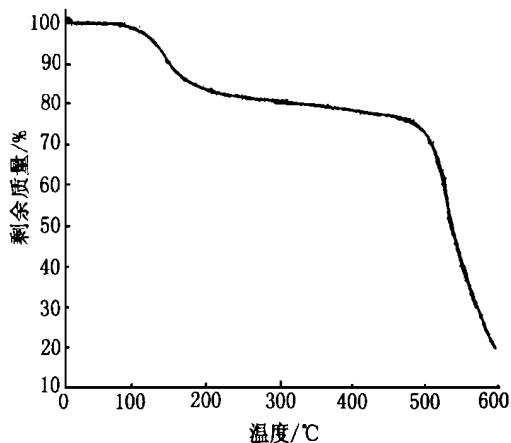
250 之后微分曲线平缓,质量变化缓慢。结合 IR 和 DSC 谱图,可知此阶段失重应为酰胺化反应失水和酰亚胺化脱除乙醇,而生成聚酰亚胺预聚体所致。

阶段4:300~470,第二个失重平台。

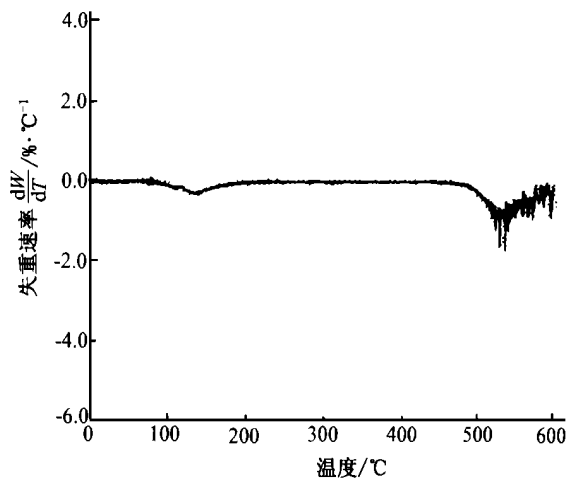
阶段5:470~600,体系明显失重,且微分曲线在550出现一峰值,此时失重速率最大。

(2) 静态TGA分析

由动态TGA分析、DSC和IR分析结果可知酰胺化和酰亚胺化反应主要发生在128~268温区,因此我们选定如下等温温度进行实验:180、200和220。选取60min和120min两点所对应的剩余质量列于表1。



(a) 剩余质量与温度的关系



(b) 热失重速率与温度的关系

图5 KH-305-50A的TGA温度谱

Fig.5 TGA curves of the KH-305-50A

表 1 不同温度下 KH—305—50A 的失重情况

Tab.1 Residual weight of the KH305-50A at different temperatures

温度/	剩余质量/ %	
	60 min	120 min
180	82.5	81.7
200	81.2	81.0
220	80.9	80.8

酰胺化、酰亚胺化理论失重计算值为 20.14%，从表 1 中可以看出 200 / 60 min, 220 / 60 min 的失重已经与理论值很接近, 可以认为树脂体系已基本上完成了酰胺化和酰亚胺化反应。根据化学平衡移动原理, 升高温度, 反应可以快速向反应生成物方向移动, 所以选择 220 / 60 min 为宜。

3.3 动态热机械分析

预浸料为含胶量 50% 的玻璃布层压样, 试样尺寸为 30 mm × 6 mm × 2 mm, 温度谱见图 6。

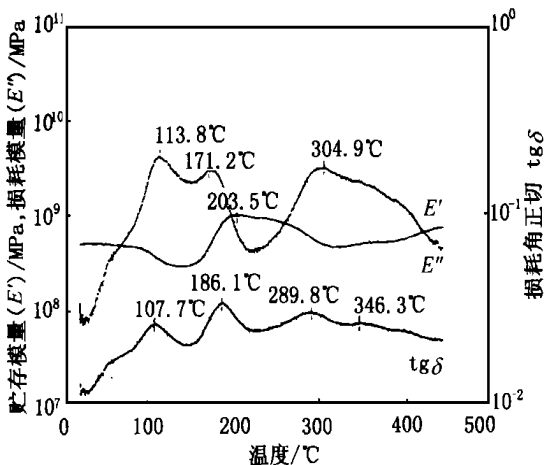


图 6 预浸料 DMTA 温度谱

Fig. 6 DMTA plot of the polyimide prepreg

从图 6 中可以看出, 90 ~ 125 之间, 弹性储能模量 E' 急剧下降, 113.8 有一力学损耗峰, 此阶段是由于树脂单体的熔融造成的; 145 ~ 200 E' 随温度升高而增大, 原因是体系发生酰胺化和酰亚

胺化, 形成聚酰亚胺预聚体, 使体系的弹性储能模量急剧上升, 随着温度继续升高, E' 下降到 320 左右, 且力学损耗 $tg\delta$ 曲线呈现一峰值, 显示预聚体的熔融温度为 304.9; 320 以后 $E' - T$ 曲线开始上升, 这表明了树脂体系交联固化占据优势, 并且注意到 370 以后交联固化反应速率加快, 这与前面 TGA、IR、DSC 等分析结果一致。

4 结论

(1) PMR—型聚酰亚胺树脂 KH—305—50A 在 115 ~ 300 之间, 同时进行复杂的酰胺化和酰亚胺化反应, 且反应放出小分子水和乙醇。

(2) 温度 220 保温 60 min, 能够使酰胺化和酰亚胺化反应基本趋于完全。

(3) 树脂的交联固化反应在 280 ~ 470 之间, 并且 370 ~ 380, 固化反应最快, 固化工艺中固化温度应选择在 370 ~ 380。

参考文献

- 1 丁孟贤, 何天白. 聚酰亚胺新型材料. 科学出版社, 1998: 63 ~ 68
- 2 Serafini T T, Delvigs P, Lightseg G L. Thermally stable polyimides from solutions of monomeric reactants 54. 57/ 1A J. Appl. Polym. Sci., 1972; 16(4): 905
- 3 Pater R H. Thermosetting polyimides: a review. SAMPE J., 1994; 30(5): 29
- 4 Serafini T T, Vannucci R D, Alston W B. Second Generation PMR Polyimides, 1976; NASA TMX—71894
- 5 Vannucci R D. PMR polyimide compositions for improved performance of 371 SAMPE Q., 1987; 19(1): 31
- 6 Vannucci R D, Malarik D C, Papadopoulos D S, Waters J F. Autoclavable Addition Polyimides for 371 Composite Applications. 1990; NASA TM 103233
- 7 王东, 吴瑶曼, 李家泽, 张崇立, 喻商英, 黄志镗. 双环 [2.2.1]庚—5—烯—2,3—二羧酸酐封头的聚酰亚胺树脂及其复合材料. 高分子通讯, 1980; (3): 152
- 8 王东, 黄志镗. N—苯基—双环 [2.2.1]庚—5—烯—2,3—二甲酰亚胺的热聚合反应. 高分子通讯, 1981; (3): 212
- 9 杨士勇, 高生强, 胡爱军, 李家泽. 耐高温聚酰亚胺树脂及其复合材料的研究进展. 宇航材料工艺, 2000; (1): 1 ~ 6