

耐高温聚酰亚胺胶黏剂的研究进展

孙宏杰 杨士勇 范琳

(中国科学院化学研究所高技术材料实验室,北京 100080)

文 摘 综述了近年来耐高温聚酰亚胺胶黏剂的研究发展状况,对聚酰亚胺胶黏剂尤其是加成型聚酰亚胺胶黏剂的化学合成方法和胶黏剂结构与性能的关系进行了分析与总结,并对耐高温聚酰亚胺胶黏剂的应用和未来发展趋势进行了展望。

关键词 胶黏剂,聚酰亚胺,耐高温

High-Temperature Resistant Polyimide Adhesives

Sun Hongjie Yang Shiyong Fan Lin

(Laboratory of Advanced Polymer Materials, Institute of Chemistry Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080)

Abstract Research and development of polyimide adhesives applied as high-temperature adhesives are summarized. The synthetic methods and the relationships between structures and properties of polyimide adhesives, especially the addition-type polyimide adhesives, are discussed. The application and development trends of polyimide adhesives in the future are also analyzed.

Key words Adhesive, Polyimide, High-Temperature resistance

1 前言

近年来以环氧、酚醛等树脂为基础的胶黏剂在各种飞行器的制造中得到了越来越广泛的应用。与机械连接、焊接、铆接等传统的连接技术相比,采用胶接的方式具有结构质量轻、表面光滑、应力分布均匀、抗疲劳、密封性好、可连接具有不同特性材料等优点,因此现代空天飞行器制造中已离不开胶黏剂和粘接技术。然而随着飞行器飞行速度的不断提高,使用的树脂基复合材料耐温等级也不断提升,与此同时这些复合材料部件的制备越来越多地使用胶黏剂,这就对应用于这些领域的胶黏剂的使用温度提出了更高的要求,如要求耐高温胶黏剂可以在 232 使用几千小时,在 316 使用几百小时^[1]。现有的耐高温结构胶黏剂多为改性环氧树脂胶黏剂、改性酚醛树脂胶黏剂以及改性有机硅胶黏剂,其耐热温度不超过 260,耐热等级无法与耐更高温度等级的聚酰亚胺等材料相匹配,从而限制了耐高温树脂基复合材料在航空航天飞行器上的进一步应用。自 20 世纪 70 年代起,以

美国国家航空航天局 (NASA) Langley 研究中心、杜邦公司以及美国休斯飞机公司 (Hughes Aircraft Company) 为首的多家研究机构和企业对耐温等级更高的聚酰亚胺 (PI) 胶黏剂进行了研究,先后开发了 LARC - TPI LARC - 13、NR - 150B2 以及 Themid600 等一系列综合性能优异耐高温聚酰亚胺胶黏剂,并已在多种飞行器上得到应用^[2]。

2 聚酰亚胺胶黏剂的研究与发展现状

聚酰亚胺胶黏剂根据合成方法的不同可以分为缩聚型和加成型两大类,其中芳香二胺、芳香二酐以及酸酐封端剂的缩写与化学结构列于表 1。

2.1 缩聚型聚酰亚胺

缩聚型聚酰亚胺用作胶黏剂时,一般是由芳香四酸二酐和芳香二胺缩聚生成可溶的聚酰胺酸,然后用物理或化学方法脱水环化生成聚酰亚胺。由于缩聚型聚酰亚胺难溶于一般有机溶剂,因此,作为胶黏剂使用时必须将聚酰胺酸 (PAA) 溶于 N,N - 二甲基甲酰胺 (DMF)、N,N - 二甲基乙酰胺 (DMAc)、二甲基

收稿日期: 2007 - 09 - 30

作者简介: 孙宏杰, 1979 年出生, 博士研究生, 主要从事耐高温聚酰亚胺粘接材料的研究工作
宇航材料工艺 2007 年 第 6 期

亚砜 (DMSO)或 N - 甲基吡咯烷酮 (NMP)等高沸点极性溶剂中,以聚酰胺酸胶液的形式贮存、加工。但是由于聚酰胺酸是溶解性很大的高分子电解质,其溶液对温度、湿度都比较敏感,贮存稳定性较差,在贮藏

过程中易发生水解造成黏度下降。另外由于聚酰胺酸在固化过程中有水和溶剂等小分子放出,因此在粘接大面积制品时易在胶层产生气泡或形成空隙,致使粘接强度降低,从而影响粘接效果。

表 1 芳香二胺、芳香二酐以及酸酐封端剂的缩写与化学结构

Tab 1 Abbreviation and chemical structure of aromatic diamines and dianhydrides as well as anhydride endcaps

芳香二胺缩写	芳香二胺结构式	芳香二酐及酸酐封端剂缩写	芳香二酐及酸酐封端剂结构式
3, 3'-DABP		BTDA	
p-PDA		6FDA	
m-PDA		ODPA	
3,3'-MDA		BPADA	
4, 4'-MDA		NA	
BPABA		4-PEPA	

目前人们开发了热塑性聚酰亚胺,直接采用聚酰亚胺按照热塑性树脂的方法加工,由于加工过程中无挥发物产生,因而可以得到几乎无气孔的胶接件。赋予聚酰亚胺热塑性的方法主要通过降低缩合型聚酰亚胺分子结构的刚性,增加柔性来实现,因此热塑性聚酰亚胺通常耐溶剂性较差, T_g 相对较低。Langley研究中心采用 3,3',4,4'-二苯甲酮四羧酸二酐 (BTDA)和 3,3'-二氨基二苯酮 (3,3'-DABP)制备了一种非晶态假塑性聚酰亚胺 LARC-TPI^[31],其 T_g 为 250,热分解温度为 520。LARC-TPI具有优良的粘接性能,由其粘接的钛合金试件的剪切强度在室温下为 36.5 MPa,在 232 下为 13.1 MPa,在 232 下经 3 000 h 热老化后其剪切强度升至 20.7 MPa。但是 LARC-TPI 的流动性较差,粘接时固化温度为 343,压力 1.4 MPa。杜邦公司采用热氧化稳定性高的 4,4'-(2,2-六氟代异丙叉)二邻苯二甲酸酐 (6FDA)与 95%的对苯二胺 (p-PDA)和 5%

的间苯二胺 (m-PDA)共聚制备了高耐热性的热塑性聚酰亚胺 NR-150B2,其 T_g 为 340,粘接碳纤维/EMR-15 复合材料的剪切强度室温下为 15.3 MPa,316 下为 12.9 MPa,具有较好的高温粘接性能。

2.2 加成型聚酰亚胺

加成型聚酰亚胺作为胶黏剂使用时是将酰亚胺预聚体溶于 DMAc、DMF 等有机溶剂中制成胶液,经加热交联固化粘接。由于固化中无挥发物放出,因此适于大面积粘接。加成型聚酰亚胺胶黏剂由于固化后形成高度交联的体型结构,耐热性能优异,但其固化物的韧性不佳。目前常见的加成型聚酰亚胺包括:(1)降冰片烯酸酐封端 PI;(2)炔基封端 PI;(3)双马来酰亚胺;(4)其他反应性基团封端 PI。在加成型聚酰亚胺胶黏剂中多为降冰片烯酸酐和炔基封端聚酰亚胺。

2.2.1 降冰片烯酸酐封端聚酰亚胺

在 20 世纪 60 年代末,美国 TRW 公司发展了以宇航材料工艺 2007 年 第 6 期

NA酸酐为封端剂制备聚酰亚胺的方法,这是第一种加成型聚酰亚胺胶黏剂,被称为 P-13N (P: polyimide, 13: $M_w = 1300$, N: nadimide)。P-13N是由二苯酮四羧酸二酐 (BTDA), 3,3'-二氨基二苯甲烷 (3,3'-MDA)及降冰片烯酸酐 (NA)在 N-甲基吡咯烷酮 (NMP)溶液中缩聚成聚酰胺酸,再以化学法脱水环化得到聚酰亚胺^[4], P-13N的合成路线如图1所示,使用时经加热升温利用 NA酸酐的不饱和双键进行固化交联。之后该项技术在美国航空航天局

的 Lewis研究中心得到了进一步的发展。1972年, NASA-Lewis研究中心的 Serafini^[5]等发展了 PMR-15,即采用二苯酮四甲酸的二元酯 (BTDE), 4,4'-二氨基二苯甲烷 (4,4'-MDA)和 5-降冰片烯-2,3-二甲酸的单酯 (NE)在低级醇中反应制备,分子量为 1500。将该反应混合物和润湿剂、流动控制剂、填料 (铝或者硅)涂于玻璃布上制成胶黏剂, Rockwell 公司将该胶黏剂用于航天飞机的板芯结构的粘接,得到了紧密的胶接接头,最高耐热可达 316^[6]。

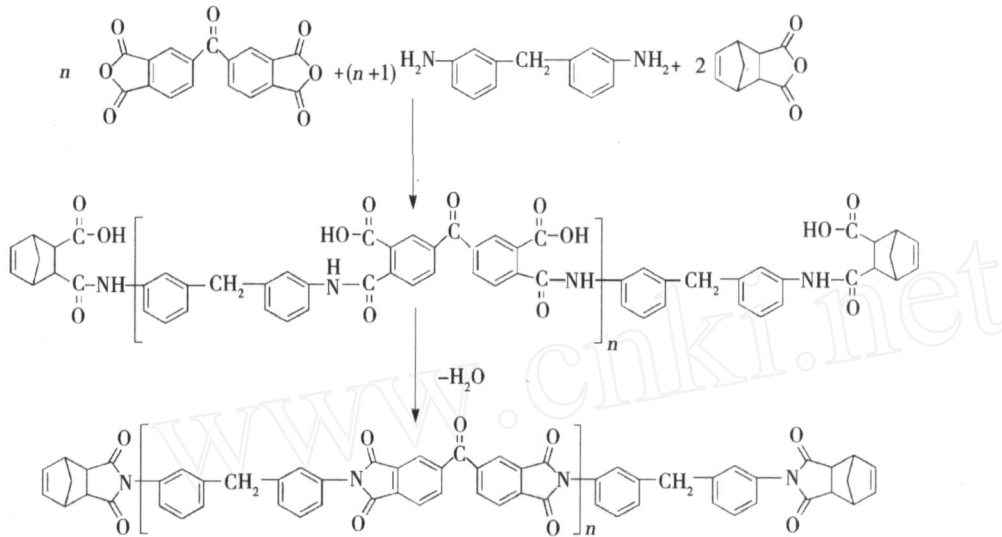


图 1 P-13N的合成路线

Fig 1 Synthesis route of P-13N

1975年,美国 NASA-Langley研究中心开始了先进空间运载系统 (CASTS)复合材料计划,目标是使空天飞机应用中碳纤维/聚酰亚胺复合材料的使用温度提高到 316,由此产生的问题就是在如机体副翼等复杂部位的成型过程中需要与之配套的耐高温胶黏剂,希望该胶黏剂可以在 316 下使用 125 h 以上。于是 LARC-13 胶黏剂应运而生。该胶黏剂是以降冰片烯酸酐 (NA)为封端剂与 3,3',4,4'-二苯甲酮

四羧酸二酐 (BTDA)和 3,3'-二氨基二苯甲烷 (3,3'-MDA)反应制备得到设计分子量为 1300 的酰亚胺预聚体,该预聚体的流动温度较低为 160~250,固化温度为 329,固化压力 0.35 MPa,并在 343 后固化。LARC-13 胶黏剂的主要性能见表 2^[7]。LARC-13 固化物的 T_g 为 300 左右,热分解温度为 450。LARC-13 虽然具有优良的粘接性能,但韧性较差,因此剥离强度较低。

表 2 LARC-13 胶黏剂的主要性能

Tab 2 Properties of LARC-13 adhesive

测试温度	单搭接剪切强度		平面拉伸强度	T型剥离强度	爬鼓剥离强度	T_g
	/MPa		/MPa	/kN·m ⁻¹	/kN·m ⁻¹	
	Ti/Ti	Gr-PI/Gr-PI ¹⁾	(Gr-PI/Gr-PI)	(Ti/Ti)	(Ti/蜂窝)	/
常温	20~35	17~35	2.8~3.5	0.18~0.70	0.70~0.78	292~307
260	14~20	14~20	-	-	-	-

注: 1) Gr-PI为石墨纤维增强聚酰亚胺复合材料。

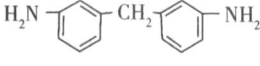
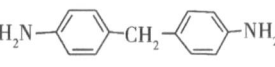
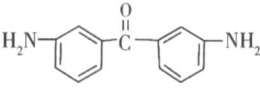
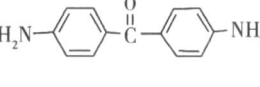
不同的表面处理方法和是否施用有效的底胶对于

相同的胶黏剂而言,性能上有较大的差异。之后波音

公司在 NASA 的技术支持下开展了 LARC - 13 胶黏剂的改性工作。改性方法之一就是改变树脂的化学结构。Hill 等^[8]将 LARC - 13 中的 3,3' - MDA 部分地换成了间苯二胺 (*m* - PDA) 或 2,4 - 双(对氨基苯甲基)苯胺 (BPABA)。改性的另一方法就是将主体树脂与其他树脂如聚酰胺 - 酰亚胺树脂共混。结果表明,将 3,3' - MDA 用 *m* - PDA 部分替换后性能比 LARC - 13 改进不大,但树脂更易于加工;与 AI - 1130L 树脂共混后制备的胶黏剂高温性能有较大提高。

为进一步探索聚酰亚胺的分子结构和胶黏剂性能之间的关系,20 世纪 70 年代中期,NASA - Langley 研究中心开发了由不同取代位置的芳香二胺制得的聚酰亚胺胶黏剂^[9],结果表明:由对位取代变为间位取代后,预聚物的溶解性增加,加工性得到了改善,对被粘物的润湿性增加,从而使黏附力提高,常温下的剪切强度见表 3。

表 3 不同二胺制备聚酰亚胺胶黏剂的剪切强度
Tab 3 Shear strength of polyimide adhesives prepared from different diamines

二胺异构件	二酐	剪切强度 /MPa
 3,3' -MDA	BTDA	19.3
	ODPA	17.1
 4,4' -MDA	BTDA	4.0
	ODPA	8.8
 3,3' -DABP	BTDA	14.7
	ODPA	20.6
 4,4' -DABP	BTDA	8.8
	ODPA	8.8

NA 酸酐封端的聚酰亚胺胶黏剂的局限性在于脆性较大,改性的途径多通过加入弹性体增加其韧性。然而在冲击强度、断裂伸长率显著提高的同时,也伴随着耐热性、抗张强度、模量和其他热机械性能的损失。从 1974 年开始至今,美国 NASA 的 Clair^[10]及其合作者致力于聚酰亚胺胶黏剂的增韧,以期达到耐热性和韧性的适当平衡。他们采用了将含氟硅橡胶、端烯基硅橡胶和聚酰胺酸溶液物理共混,将端胺

基丁二烯/丙烯腈液体橡胶、端胺基芳香硅橡胶代替部分聚酰亚胺中的芳香二胺制备胶黏剂。研究结果表明,弹性体与聚酰亚胺之间形成部分互容的两相结构,常温剪切强度增韧前后变化不大,甚至增韧后比增韧前有所提高,然而高温强度都普遍下降,粘接的钛合金接头在 232 下老化 500 h 后常温下的剪切强度由原来未增韧的 20.1 MPa 下降到了 11.1 ~ 16.9 MPa,232 下的剪切强度也由增韧前的 20.1 MPa 下降到了 11.2 ~ 15.5 MPa,而 T 剥离强度则由未增韧的 0.23 kN/m 提高到了 0.91 ~ 1.09 kN/m。

NA 酸酐封端的加成型聚酰亚胺除需提高韧性外还存在两个缺点^[11]: (1) 聚合物中的降冰片烯封端基为脂肪族基团,在高温下易分解,长期热氧化稳定性欠佳; (2) 固化过程中 NA 部分发生 Diels-Alder 的逆反应,产生挥发性的环戊二烯,所以固化过程必须在加压下进行。

2.2.2 炔基封端聚酰亚胺

1974 年美国 Hughes 飞机公司在 NASA 的支持下推出了 HR - 600 乙炔基封端的聚酰亚胺^[12]。HR - 600 后来被国际淀粉与化学公司商品化,其商品名为 Themid 600,它是以 3 - 乙炔基苯胺为封端剂与 3,3',4,4' - 二苯甲酮四羧酸二酐 (BTDA) 和 1,3 - 双(3 - 胺基酚氧基)苯 (1,3,3' - APB) 反应制得,共有四种形式,其化学结构如图 2 所示。树脂固化温度为 340 ~ 350,固化压力为 0.3 MPa。Themid 600 系列树脂具有突出的热氧化稳定性和优异的高温耐湿性,其固化物的 T_g 高达 350,热分解温度超过 500。然而,由于其熔点较高,而且在熔融后立即开始聚合,因而加工窗口窄。例如 Themid MC - 600,190 凝胶时间只有 3 min,因此该系列树脂作为胶黏剂无法对被粘表面形成良好的润湿作用,达不到较好的粘接效果。Themid MC - 600 粘接钛合金 25 时剪切强度为 22.1 MPa,232 老化 1 000 h 后该温度下剪切强度为 13.1 MPa,260 下老化 1 000 h 后该温度下的剪切强度为 8.3 MPa^[13]。氢醌的加入可以延长乙炔基的凝胶时间,从而改善浸润性,使粘接强度有所提高。如粘接钛合金 25 时剪切强度为 26.2 MPa,288 时剪切强度为 14.4 MPa,288 老化 500 h 后该温度下剪切强度为 17.6 MPa^[14]。

为了改善 Themid MC - 600 的加工性,Landis 和 Naselow 制备了异酰亚胺的齐聚物,即 Themid IP - 600。与酰亚胺相比,异酰亚胺具有较好的流动性和溶解性^[15],从而改善了加工性。异酰亚胺的熔融过程,将经历一个热重排过程而成为酰亚胺,重排温度区间在 300 ~ 350^[16]。乙炔基异酰亚胺低聚物制备的胶黏剂粘接钛合金的强度与 HR - 600 相当。

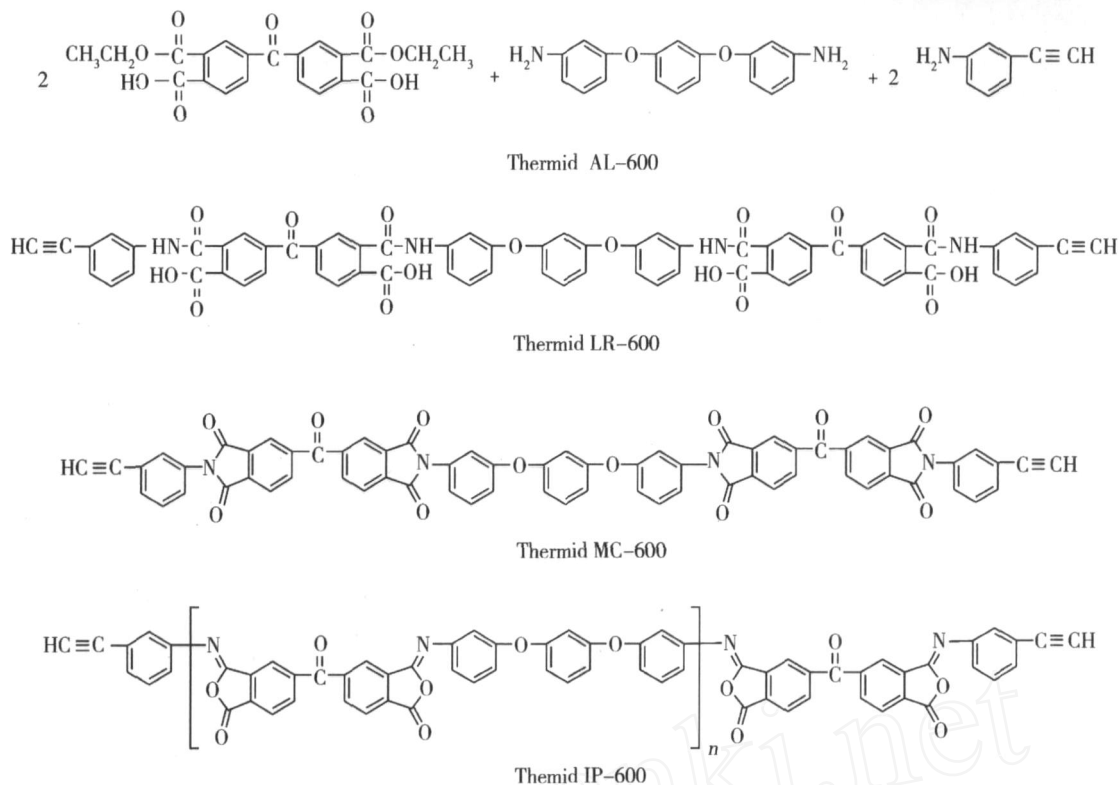


图 2 Thermid 600 的化学结构

Fig 2 Chemical structure of Thermid 600

由于用乙炔基封端的聚酰亚胺普遍存在加工窗口窄的缺点,在 20 世纪 80 年代又发展了苯乙炔基封端的聚酰亚胺预聚物。与乙炔基相比,苯乙炔基封端的预聚物有更好的化学稳定性和热稳定性,其酰亚胺预聚物具有较好的流动性,并具有较宽的加工窗口。Tan^[17]等利用双酚 A 型酸酐 (BPADA)、间-对苯二胺 (PDA) 和 4-苯炔基苯酐 (4-PEPA) 制备了具有不同分子量的聚酰亚胺预聚物,其中分子量为 3 000 时预聚物的 T_g 为 183, 起始固化反应温度为 350, 拓宽了加工窗口。由于反应前树脂的熔融时间较长,增加了对被粘物的润湿性,用该树脂制备的胶黏剂粘接钛合金 (Ti-6Al-4V) 材料剪切强度达 36.5 MPa。

中国科学院化学研究所针对航空航天技术发展对耐高温粘接材料的需求,已在国内率先开展了耐高温聚酰亚胺胶黏剂的研究。通过分子设计的手段,系统研究了聚酰亚胺的主链结构、封端基团、分子量、固化条件等对胶黏剂的粘接性能、耐热性能以及工艺性能的影响规律。在此基础上开发了 KHPA 系列耐高温聚酰亚胺胶黏剂。该系列聚酰亚胺胶黏剂具有高固含量、低黏度的特点,其预聚物具有良好的熔体流动性,有利于树脂对粘接表面形成良好的润湿。树脂固化物的 T_g 超过 300, 起始热分解温度大于 550。不锈钢材料单搭接剪切实验表明,该系列胶黏剂的室温剪切强度在 15~25 MPa, 280 下的剪切宇航材料工艺 2007 年第 6 期

强度超过 14 MPa, 316 下的剪切强度仍高达 10 MPa, 具有优异的高温粘接性能,可以满足先进空天飞行器的制造对耐高温胶黏剂的需求。

3 结语

近年来随着空天飞行器制造技术的飞速发展,耐高温胶黏剂的应用日益扩大。目前对于耐高温聚酰亚胺胶黏剂的研究工作多集中在高温下的粘接性能方面,湿热环境、空间辐射环境以及各种液体环境等苛刻的条件下的粘接性能方面的研究工作是今后需要探索的课题。

参考文献

- 1 Stueben K C. Adhesive chemistry: developments and trends New York: Plenum press, 1984: 445
- 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 Shaw S J. Adhesives in demanding applications Polym. Inter, 1996; 41: 193~207
- 4 Burns E A, Jones J F, Lubowitz H R. Resin systems for matrix material in ablative composite for liquid rocket combustion chambers using fluorine-containing propellants NASA CR - 72460
- 5 Serafini T T, Delvigs P, Lightsey G R. Thermally stable polyimides from solutions of monomeric reactants J. Appl Poly Sci, 1972; 16 (4): 905~915

- 6 Stenersen A A, Wykes D H. Screening of temperature adhesives for large area bonding In: 12th Nat SAMPE Tech Conf , 1980: 746 ~ 758
- 7 St Clair TL, Progar D J. A novel addition polyimide adhesive NASA TM - 81976
- 8 Hill S G, Sheppard C H. LARC - 13 adhesive development In: 12th Nat SAMPE Tech Conf , 1980: 1 040 ~ 1 053
- 9 St Clair A K, Structure-property relationships of isomeric addition polyimides containing nadimide end groups Poly Eng Sci , 1976; 16(5) : 314 ~ 317
- 10 St Clair A K, St Clair T L. Addition polyimide adhesives containing AIBN and silicone elastomers Int J. Adhes Adhes , 1981: 249 ~ 255
- 11 Ogliaus M A, Romanelli M G, Becker E I Chemistry of cyclopentadienones Chem. Rev , 1965; 65(3) : 261 ~ 367
- 12 Landis A L, Bilow N, Boschan R H et al Acetylene-terminated polyimide-terephthalonitrile N, N' - dioxide copolymers Poly. Prep. , 1974; 15(2) : 533 ~ 536
- 13 Bilow N, Landis A L, Boschan R H et al Acetylene-substituted polyimide adhesives SAMPE J. , 1982; 18(1) : 8 ~ 15
- 14 Kuhbander R J, Aponyi T J. Thermid 600 adhesive formulation studies In: 11th Nat SAMPE Tech Conf , 1979: 295 ~ 308
- 15 Landis A L, Naselow A B, An improved version of processible acetylene-terminated oligomers for composites and coatings In: 14th Nat SAMPE Tech Conf , 1982: 236 ~ 242
- 16 Gay F P, Berr C E Polypyromellitimides: details of pyrolysis J. Poly Sci : Part A(1), Poly Chem , 1968; 6(7) : 1 935 ~ 1 943
- 17 Tan B, Vasudevan V et al Design and characterization of thermosetting polyimide structural adhesive and composite matrix systems J. Poly Sci : Part A, 1997; 35: 2 943 ~ 2 954

(编辑 李洪泉)

www.cnki.net