

高韧性异构聚酰亚胺树脂及其复合材料

孟祥胜 杨慧丽 范卫锋 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 采用 MPMR 合成技术得到了低黏度、高韧性、耐高温异构聚酰亚胺树脂, 该树脂预浸液常温储存期大于两个月, 亚胺化后纯树脂在 320℃ 熔体黏度 < 300 Pa·s, 树脂浇铸体的弯曲强度 > 100 MPa, 弯曲模量 > 3.0 GPa, 抗拉强度可达 80 MPa, 断裂伸长率可达 6%, 固化后 $T_d^5 > 500^\circ\text{C}$, 其中 PI-4 复合材料在 300℃ 的弯曲强度保持率达到 76.5%。

关键词 聚酰亚胺, 高韧性, 复合材料, 力学性能

High Toughness Isomeric Polyimide Resins and Their Composites

Meng Xiangsheng Yang Huili Fan Weifeng Wang Zhen

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

Abstract Low viscosity, high toughness and thermo-stability isomeric polyimides were synthesized by MPMR method. The stability of MPMR resin solution is more than two months. The viscosity of resin casting is lower than 300 Pa·s at 320℃. The flexural strength is more than 100 MPa and the modulus is more than 3 GPa. The tensile strength is more than 80 MPa, and its tensile strength at break is more than 6%. The temperature for 5% weight loss of cured resin is more than 500℃. The retention of the PI-4 composite flexural strength is 76.5% at 300℃.

Key words Polyimide, High toughness, Composites, Mechanical properties

1 引言

聚酰亚胺由于具有突出的耐热性和力学性能、多样的合成路线和加工途径而越来越受到航空航天等高科技领域的青睐^[1]。近年来采用的反应性封端剂封端的低分子量预聚物形式的聚酰亚胺在研究中逐渐显示出在耐热性和成型工艺性能方面的优势^[2], 如 NASA 开发的 PMR-15 和 PMR-II-50 等热固性聚酰亚胺树脂。但是由其制备的复合材料尚存在一些难以解决的问题, 如树脂的冲击韧性及成型工艺较差等^[3~7]。2000 年以来苯炔基封端的异构聚酰亚胺树脂得到了国内外广泛的关注, 长春应用化学所在国内首次研究基于异构聚酰亚胺树脂的结构与性能之间的关系。结果表明, 该类树脂均具有较低的熔体黏度和较宽的加工窗口, 显示出很好的成型工艺。固化后的树脂有很高的玻璃化转变温度 (T_g)、良好的力学性能、韧性和耐溶剂性能, 明显改善了现有聚酰亚

胺树脂的成型工艺和韧性差的缺点^[8~16]。本文研究一种新型的适合于模压的苯炔基封端的异构聚酰亚胺复合材料, 对其相关性能做了初步的研究。

2 实验

2.1 原料与测试仪器

3,4'-联苯二酐(3,4'-BPDA)^[17]; 4-苯乙炔基苯酐(4-PEPA)^[18]和 3,5-二氨基-4'-苯乙炔基二苯酐(DPEB)为实验室自制; 3,4'-二氨基二苯醚(3,4'-ODA)购自常州精细化学品有限公司; 4,4'-二氨基二苯醚(4,4'-ODA)购自常熟市汇顺化工有限公司。采用以上单体制备了 PI-1、PI-2、PI-3、PI-4 树脂, 其理论相对分子量见表 1。

流变分析采用美国 TA 公司的 AR2000ex 高级扩展流变仪, 采用应变为 5%、角频率为 10 Hz 进行振荡模式测试; TGA 采用美国 Perkin-Elmer 公司的 TGA-2, 升温速率 10℃/min, 空气氛围; 红外光谱测试采

收稿日期: 2008-09-19; 修回日期: 2009-01-04

基金项目: 国家自然科学基金(10577018)和吉林省科技发展计划资助项目(20080110)资助

作者简介: 孟祥胜, 1978 年出生, 硕士, 助理研究员, 主要从事聚酰亚胺复合材料研究工作。E-mail: wangzhen@ciac.jl.cn

用 Bio - Rad Digilab Division FTS - 80, KBr 压片; 动态热机械分析 (DMTA) 采用美国 Rheometric Scientific 的 DMTA - V, 升温速率 3°C/min, 频率 1 Hz, 三点弯曲模式; X 射线衍射测试用 PW1710 BASED 型衍射仪; 静态力学性能测试采用美国 MTS Alliance RF/100 电子万能试验机, 树脂浇铸体拉伸按 GB/T1040.4—2006 测试, 弯曲测试按 GB/T9341—2000 测试。

表 1 树脂理论相对分子量
Tab.1 Molecular weight of resins

树脂	理论相对分子量
PI-1	2500
PI-2	2050
PI-3	2050
PI-4	2100

2.2 聚酰亚胺树脂的合成

采用 MPMR (modified polymerization of monomer reactants) 合成方法: 首先将 3,4'-BPDA 和 4-PEPA 酯化, 制得白色和淡黄色的甲酯化粉末 (BPDE 和 PEPE)。然后按照一定比例将 BPDE、PEPE 和二胺加入二氧六环溶剂中, 计算固含量为 40% (质量分数), 加热搅拌 2 h 即得棕红色的 MPMR 树脂预浸液。将树脂预浸液用旋转蒸发仪蒸除大部分溶剂后, 将黏稠的棕红色液体趁热倒入托盘中放入烘箱中逐步升温, 在 60°C 保温 1 h → 120°C 保温 1 h → 240°C 保温 2 h 即得亚胺化的黄色低聚物粉末, 使用前将其粉碎并用 100 目筛网过滤。亚胺化树脂低聚物的合成路线如图 1 所示。

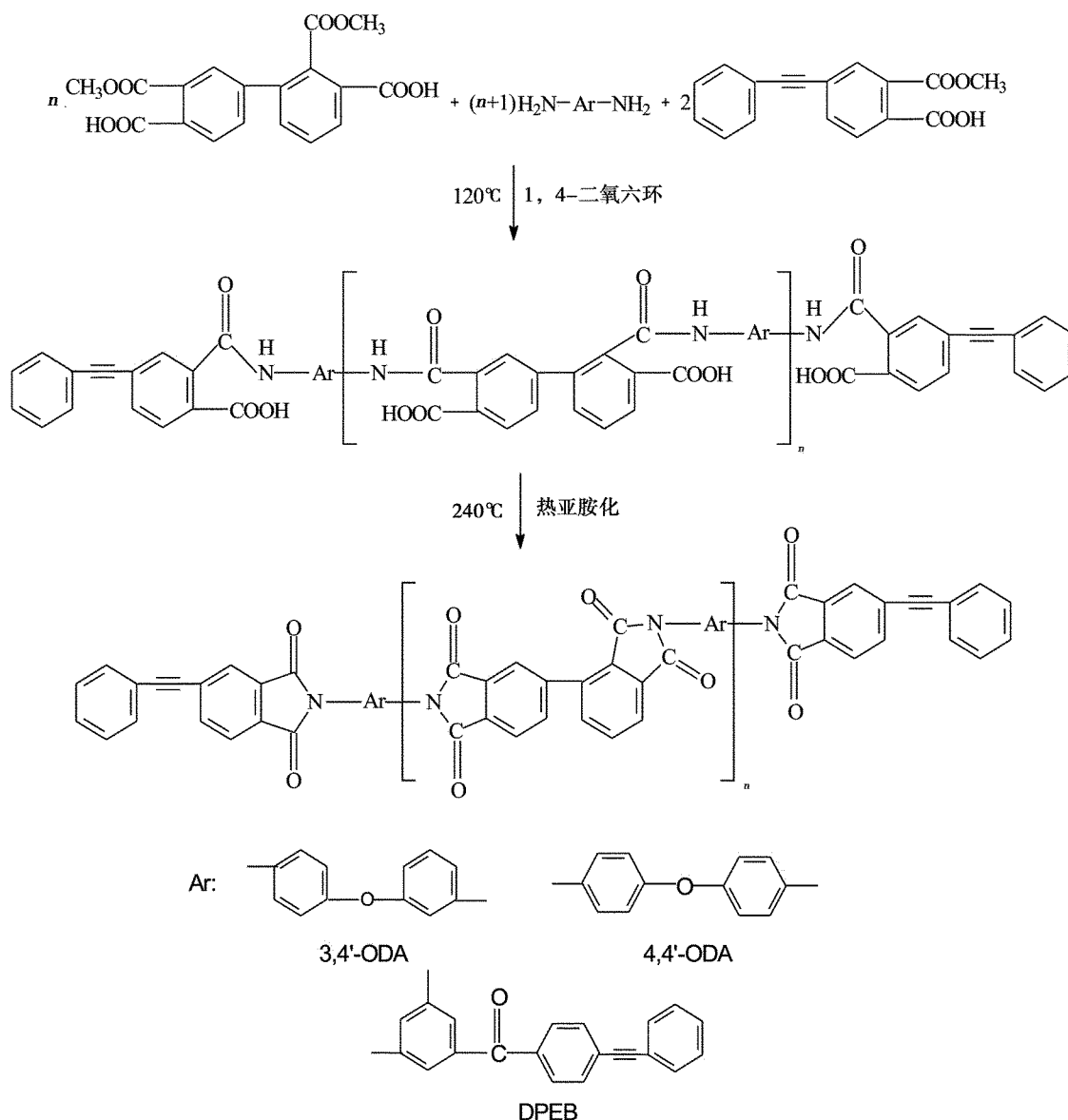


图 1 亚胺化低聚物的合成
Fig.1 Synthesis of imide oligomers

2.3 树脂固化物及复合材料的成型

将一定量的树脂预聚体粉末放入模具,在平板硫化机上按照如图2所示的成型工艺制备树脂板材。

复合材料的制备过程:称取适当树脂预浸液分三次均匀涂覆到CF3327的碳布上,40~60℃热处理12h,得到具有一定黏附性的预浸料。理论计算固化后的复合材料树脂体积分数为40%。将预浸料裁制成一定大小的铺层料后放入模具,其制备工艺过程如图3所示。

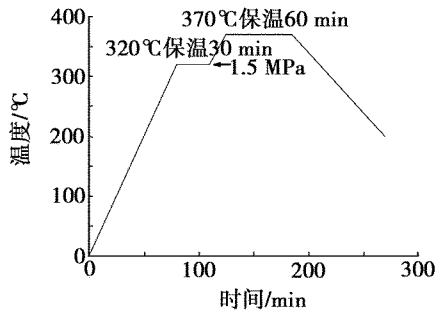


图2 树脂板材成型工艺
Fig. 2 Process of forming for neat resins

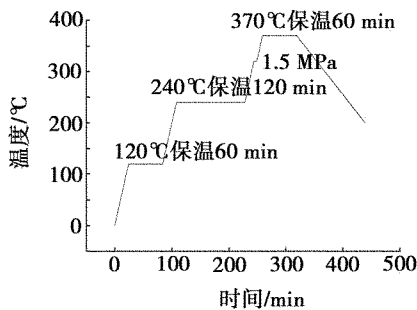
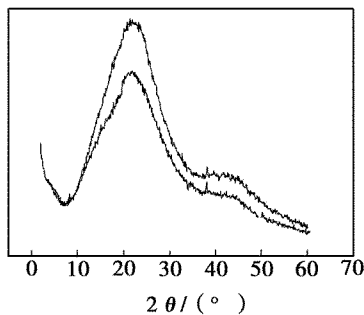


图3 复合材料的固化工艺
Fig. 3 Curing process for composite materials

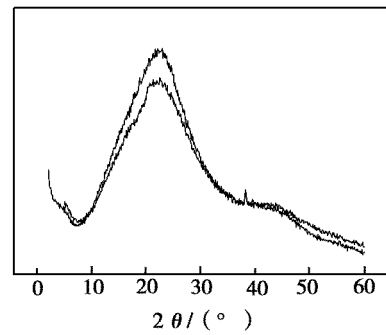
3 结果与讨论

3.1 合成树脂的表征

图4为树脂PI-2、PI-4固化交联前后的X衍射曲线,结果表明树脂预聚体和固化物在衍射图谱上表现出弥散的衍射峰,表明是非晶的聚合物。



(a) PI-2



(b) PI-4

图4 PI-2、PI-4交联前后X衍射曲线

Fig. 4 X-ray curves of PI-2, PI-4

将PI低聚物在370℃、1.5 MPa条件下固化1h后得到树脂固化物,树脂低聚物PI-4固化前后的红外谱图如图5所示。由图5可知,在2210 cm⁻¹处树脂的苯炔基C≡C键的特征吸收峰消失,表明C≡C发生交联反应,固化较完全。在1720和1780 cm⁻¹处的吸收峰是固化前后都有的亚胺环特征吸收峰。

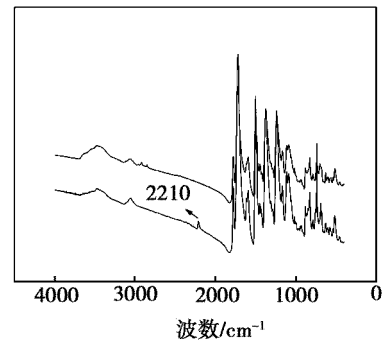


图5 PI-4低聚物固化前后红外谱图
Fig. 5 Comparison of FT-IR spectra of PI-4 before and after curing

3.2 纯树脂性能

通过MPMR方法制备的聚酰亚胺树脂预浸液具有良好的储存稳定性能,其中一种预浸液的绝对黏度变化如图6所示。

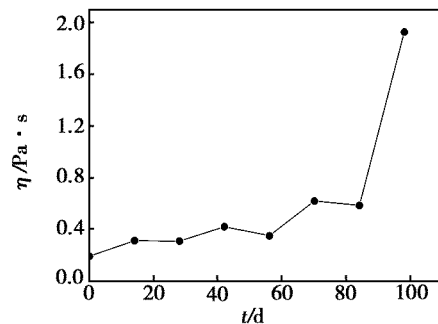


图6 树脂溶液的稳定性

Fig. 6 Stability of resin solution

由图6可知,在室温下储存60 d以后预浸液的黏度上升较快,90 d后预浸液的黏度有了一个突变,预聚物由于部分亚胺化以及其他副反应,溶液开始产生了沉淀,说明此时预浸液发生变质,不能再使用。

对树脂预聚物作动态流变研究时观察到,当温度达到240℃左右时,树脂开始软化,其黏度随着温度的升高逐步降低,达到300~320℃时,树脂的黏度达到谷底,随着温度进一步升高,由于伴随着苯炔基部分交联,树脂的黏度开始逐步增大。随着预聚物相对分子质量的增大、结构对称性的增强以及采用刚性较强的二胺,树脂在320℃时的黏度数值呈现一定的增长趋势。树脂黏度曲线见图7所示。

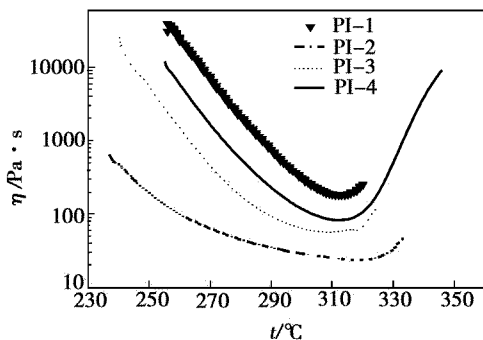


图7 树脂黏度曲线

Fig.7 Viscosity curves of resins

图8是固化后的纯树脂的DMA曲线。相对于PI-2而言,PI-4则添加了侧链含苯炔基基团的二元胺,该单体在固化条件下能够与活性封端剂一起发生交联反应,从而树脂固化物的 T_g 有较大提高。PI-2与PI-4纯树脂固化物的 T_g 分别为322和345℃。

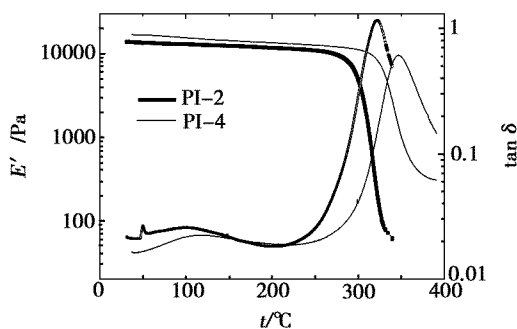


图8 纯树脂的DMA曲线

Fig.8 DMA curves for neat resins

纯树脂板材的力学性能如表2所示。相对分子质量的增大会给树脂的力学性能带来正面效应,而PI-4由于采用了侧链带苯乙炔基团的二胺,交联后形成大分子网络,且苯乙炔基热交联时主要形成多烯结构^[19~20],并且由于位阻的原因,交联密度较低,表现出类似热塑性树脂的特性来,固化物具有良好的断裂韧性。

表2 纯树脂板材的力学性能

Tab.2 Mechanical properties of neat resins

树脂	弯曲强度 /MPa	弯曲模量 /GPa	抗拉强度 /MPa	断裂伸长率 /%
PI-1	111	3.5	76	6.1
PI-2	101	3.1	59	5.6
PI-3	106	5.9	61	2.9
PI-4	116	3.5	87	6.6

由于所研制的树脂体系均采用芳香族的3,4'-BPDA和PEPA封端剂,树脂固化后均形成共轭的大分子结构,因此树脂的耐热氧化性很高,在空气中的 T_d^5 均大于500℃,而树脂PI-4的 T_d^5 则达到了530℃。图9为三种树脂固化物的热失重温度曲线。

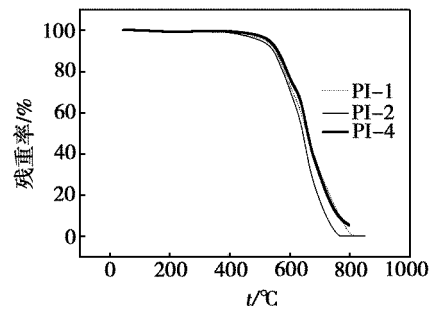


图9 纯树脂的TGA曲线

Fig.9 TGA curves of neat resins

3.3 复合材料力学性能

对PI-1、PI-2、PI-4三种树脂基碳纤维复合材料进行了常温、高温力学性能测试,PI-1、PI-2在300℃的高温力学性能保持率较低,不到50%。这主要是由于树脂采用了不对称的柔性二胺,交联密度低,造成复合材料的 T_g 较低为320℃,因此复合材料的高温力学性能保持率偏低。而复合材料PI-4则添加了侧链带有苯乙炔基团的二胺且相对分子质量没有大幅增加,树脂的交联密度提高,使其具有了较高的 T_g ,进而提高了复合材料的高温力学性能保持率,结果如表3所示。

表3 复合材料弯曲性能

Tab.3 Flexure properties of composite materials

复合材料	温度 /°C	弯曲强度 /MPa	弯曲模量 /GPa
碳纤维/PI-1	常温	850	53.2
	300	268	32.6
	保持率/%	31.5	61.3
碳纤维/PI-2	常温	769	49.1
	300	273	34.3
	保持率/%	42.0	69.9
碳纤维/PI-4	常温	776	50.1
	300	594	40.8
	保持率/%	76.5	81.4

4 结论

由3,4'-联苯二酐、4-苯乙炔苯酐配以二胺制备出的苯乙炔基封端的异构聚酰亚胺树脂,其预浸液具有良好的室温储存稳定性。树脂固化前后都是非晶的,树脂低聚物在320℃时的熔体黏度均小于300 Pa·s,非常适合模压成型。在370℃施加1.5 MPa的压力所得到的树脂固化物具有较好的耐热稳定性,其中PI-4的 T_d^5 达到了530℃。树脂固化物具有较优异的韧性,其断裂伸长率可达6%以上,由其制备的复合材料具有较好的高温力学性能保持率。

参考文献

- 1 丁孟贤. 聚酰亚胺—化学、结构与性能的关系及材料. 北京: 科学出版社, 2006: 1~7
- 2 Hergenrother P M. The use, design, synthesis, and properties of high performance/high temperature polymers: A overview. High Performance Polymer, 2003;15 (1): 3~45
- 3 Pater R H. Thermosetting polyimides: A review. SAMPE J, 1994;30 (5): 29~38.
- 4 Meador M A. Recent advances in the development of processable high temperature polymers. Annu. Rev. Mater. Sci., 1998;28: 599~630
- 5 陈祥宝. 高性能树脂基体. 北京: 化学工业出版社, 1999:146~189
- 6 Serafini T T, Devlvigs P, Lightsey G R et al. Thermoally stable polyimides from solutions of monomeric reactants. J. Appl. Polym., 1972;16: 905~915
- 7 Wilson D. PMR-15 processing properties and problems - A review. British Polym. J, 1998;20: 405~416
- 8 Meyer G W, Glass T E, Grubbs H J et al Synthesis and characterization of polyimides encapped with phenylethynyl anhydride. J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem., 1995;33:2 141~2 149
- 9 Hergenrother P M. Composites for high speed civil trans-

ports. SAMPE J, 1999;35(1): 30~32

- 10 王震, 杨慧丽, 益小苏等. 苯炔基封端的联苯型聚酰亚胺复合材料. 复合材料学报, 2006;23(3): 1~4
- 11 王震, 杨慧丽, 孟祥胜等. 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, 2006: 252~253
- 12 Hergenrother P M, Connell J W, Smith J G. Phenylethynyl containing imide oligomers. Polymer, 2000; 41: 5 073~5 081
- 13 Hergenrother P M, Bryant B G et al. Phenylethynyl-terminated imides oligomers and polymers therfrom. J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem., 1994; 32: 3 061~3 067
- 14 Conell J W, Smith Jr J G, Hergenrother P M et al. Neat resin, adhesive and composite properties of reactive additive / PE-TI-5 blends. High Perform. Polym., 2000; 12: 323~333
- 15 Smith Jr J G, Connell J W, Hergenrother P M et al. High temperature transfer molding resins. International SAMPE Symposium and Exhibition, 2000;45: 1 584~1 597
- 16 Mengxian D. Isomeric polyimides. Prog. Polym. Sci., 2007; 32: 623~668
- 17 王震, 吴雪娥, 丁孟贤等. 2,3,3',4'-联苯四甲酸二酐及其衍生物的制备方法. 专利号, 03105026.3
- 18 王震, 高连勋, 丁孟贤. 4-苯乙炔苯酐的制备方法. 专利号, 200310115829.8
- 19 Hergenrother P M. Poly(phenylquinexalines) containing phenylethynyl-groups. Macromolecules, 1981; 14: 898~904
- 20 Hergenrother P M, Smith Jr J G. Chemistry and properties of imide oligomers end-capped with phenylethynylphthalic anhydrides. Polymer, 1994; 35(22): 4 857~4 864

(编辑 任涛)