

耐高温聚酰亚胺材料研究进展

陈建升 左红军 范琳 杨士勇

(中国科学院化学研究所高技术材料研究室,北京 100080)

文 摘 综述了耐 371 及以上高温聚酰亚胺材料的国内外研究现状与发展趋势,着重对以 PMR - 树脂为基础的聚酰亚胺材料的化学结构设计与制备方法,以及化学结构与综合性能之间的关系进行介绍。

关键词 聚酰亚胺, PMR, 基体树脂, 复合材料, 热性能

Development of High Temperature Polyimide

Chen Jiansheng Zuo Hongjun Fan Lin Yang Shiyong

(The Laboratory of Advanced Material, Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080)

Abstract The progress in polyimide material which can be used at 371 or higher temperatures is summarized in this paper. The chemical synthesis, structure, process and properties of the polyimide material based on PMR - resin are discussed.

Key words Polyimide, PMR, Matrix resins, Composites, Thermal property

1 前言

聚酰亚胺由于高温下性能优异成为最具发展潜力的材料^[1],20世纪60年代最早开发的热塑性聚酰亚胺在具有优异性能的同时,难于加工和制造成本高限制了它的应用。70年代,NASA和中国科学院化学所等单位开展了PMR热固性聚酰亚胺树脂的研究工作,最具代表性的树脂有NASA的PMR-15、中国科学院化学所的KH-304、北京航空材料研究院的LP-15等。PMR聚酰亚胺具有良好的合成与加工性能,制备的纤维增强复合材料在310~320的高温下具有优异的力学性能,已成功用于航空航天飞行器部件的制造^[2~4],但是空间飞行器更高的飞行速度、更远的飞行距离、更高的有效载荷/结构质量比等要求的实现,主要依赖于更高使用温度的先进复合材料的应用。空间飞行器在高速飞行时,由于气动加热作用,上级结构件驻点处的工作温度可高达425^[5]。PMR-15和KH-304等比

较成熟的树脂基复合材料(长期使用温度:310~320)已经无法满足使用需求,因此必须研制开发具有更高耐高温等级的聚酰亚胺材料^[6~7]。本文就耐371及以上温度聚酰亚胺材料的研究现状与发展趋势做一简单综述。

2 国外研究现状与进展

NASA最早研制的可在371下长期使用的第二代PMR聚酰亚胺树脂是PMR-15,使用的含氟二酐单体是高温下稳定的4,4'-(六氟异丙基)双邻苯二甲酸二酐(6FDA)和对苯二胺(P-PDA)以及封端剂降冰片烯酸酐(NA),PMR-15的化学结构如图1所示。在PMR-15基础上,使用不同的反应性封端剂包括NA、对氨基苯乙烯(PAS)、2,2'-对环芳烃和苯乙炔基封端剂制备了系列聚酰亚胺树脂,此外还制备了不含6FDA单体的系列耐高温聚酰亚胺材料。

收稿日期:2005-10-23

作者简介:陈建升,1978年出生,博士,主要从事耐高温聚合物材料的研究工作

宇航材料工艺 2006年 第2期

— 7 —

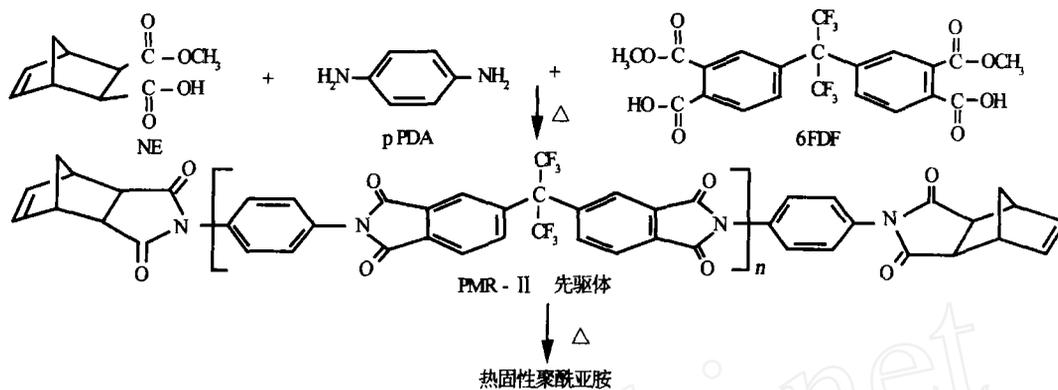


图 1 PMR - II的化学结构

Fig 1 Chemical structure of PMR - II

2.1 降冰片烯酸酐封端的聚酰亚胺

降冰片烯酸酐封端的聚酰亚胺树脂包括 NA 双封端的 PMR - II 和美国空军研究中心开发的 NA 单封端的 AFR - 700^[8]。在 PMR - II 树脂体系中,通过增加预聚物分子量,减少封端剂含量可以提高材料的热氧化稳定性,但是预聚物分子量增加复合材料制备困难,目前使用最多的预聚物分子量为 5 000 的树脂简称为 PMR - II。PMR - II 树脂基复合材料在 371 °C 下具有非常优异的热氧化稳定性,但是复合材料在室温和高温下的力学性能不够理想,需要进一步提高。

Allred 等^[9]对 M40J 和 M60J 纤维采用上浆、脱浆和脱浆后再处理这三种不同方式进行处理,制备了 PMR - II 树脂基复合材料,在 343 °C 时的热稳定性差别很大,纤维经过脱浆后再处理的复合材料的高温热失重明显降低,纤维与树脂界面良好,抗湿热性能提高。Sutter 等^[10]在对 T650 - 35 纤维增强的

PMR - II 复合材料的热稳定性和湿热稳定性研究时,发现复合材料在 482 °C 下的拉伸强度损失为 20%,而在 371 °C 时损失仅为 4.5%。Scola 等^[11]通过改变预聚物分子量的大小和优化树脂预处理工艺进行了改善 PMR - II 树脂基复合材料的成型工艺性能探索。

美国空军研究中心的 AFR - 700 聚酰亚胺预聚物的分子量为 4 400,但预聚物采用的是降冰片烯酸酐单封端,另一端为氨基 (AFR - 700B) 或酰基 (AFR - 700A),结构如图 2 所示。AFR - 700B 相对于 PMR - II 具有更好的熔体流动性,高温下单封端树脂中一端的氨基和降冰片烯端基的双键发生热交联,生成具有共轭结构的连接键,这种共轭键比饱和的脂肪键有更强的刚性,使材料的 T_g 大幅度提高,但是单封端的 PMR 聚酰亚胺必须在更高温度下后固化,这是由于氨基与降冰片烯双键的交联需要更高的温度和更长的时间。

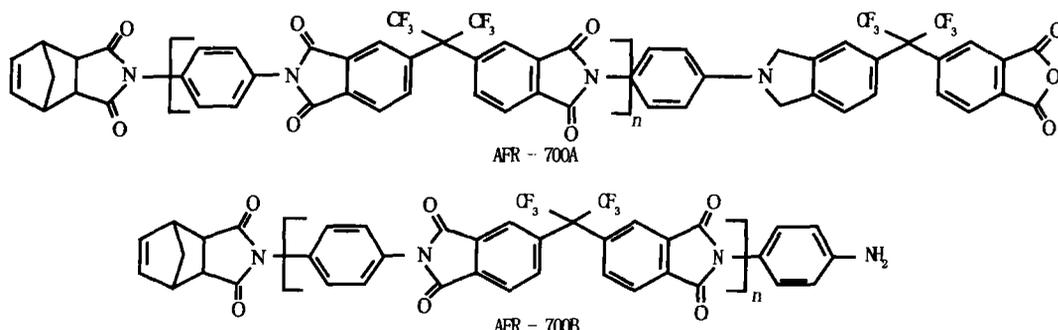


图 2 AFR - 700 的化学结构

Fig 2 Chemical structure of AFR - 700

AFR - 700B 树脂基复合材料在 371 °C 时具有良好的热氧化稳定性,力学性能比 PMR - II 有一定提

高,美国空军研究中心和 NASA 对其进行了细致研究^[12~13]。

2.2 对氨基苯乙烯封端的聚酰亚胺

NASA 使用对氨基苯乙烯代替 PMR - II 中的 NA 作为封端剂合成了 V - CAP - 75 聚酰亚胺,如图 3 所示。由于采用对氨基苯乙烯为封端剂, V - CAP - 75 在加工过程中具有良好的熔体流动性,但是固化后的聚酰亚胺材料 T_g 较之 PMR - II 低一些。将 V - CAP - 75 在 371 °C 空气中后固化 20 h,然后在氮气中 399 °C 后固化 20 h 可以得到较高的 T_g 和

良好的力学性能。V - CAP - 75 在氮气中的后固化是自由基的反应^[14],在氮气中 399 °C 后固化 40 h 会降低材料的力学性能,此时聚酰亚胺材料开始出现分解。此外对氨基苯乙烯交联温度比较低,模型化合物表明交联反应在 130 °C 左右开始,与酰亚胺化的温度发生重叠,复合材料的孔隙率偏高。目前美国使用碳纤维增强的 V - CAP - 75 树脂基复合材料成功制备了 PLT - 210 压气机机匣和 F - 100 的分流环。

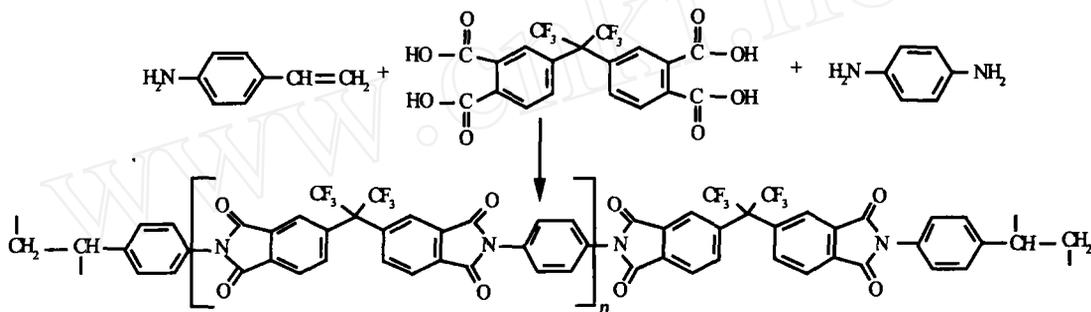


图 3 V - CAP - 75 的化学结构

Fig 3 Chemical structure of V - CAP - 75

2.3 2,2'-对环芳烃封端的聚酰亚胺

NASA 使用官能化的 2,2'-对环芳烃取代 PMR - II 中的 NA 制备了聚酰亚胺低聚物 (N - CYCAP)^[15],它可以在高温下发生开环反应得到交联

聚合物(图 4),制备的碳纤维 T - 40R 增强的复合材料在 385 °C /16 h 热处理,再经 399 °C /16 h 热处理后, T_g 可达 386 °C,在 371 °C 有良好的热氧化稳定性。

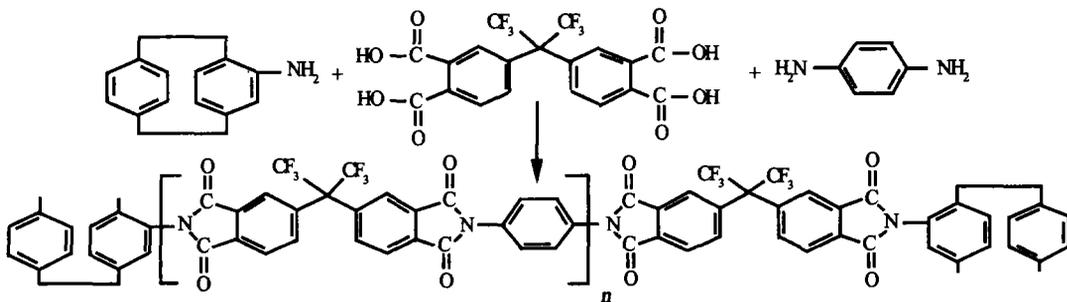


图 4 N - CYCAP 的化学结构

Fig 4 Chemical structure of N - CYCAP

2.4 苯乙炔基封端的聚酰亚胺

苯乙炔基封端剂因其良好的热氧化稳定性被用于耐 371 °C 以上聚酰亚胺树脂的制备, Meyer 等^[16]使用 3 - 苯乙炔基苯胺代替 PMR - II 中的 NA,通过 PMR 方法制备了酰亚胺的低聚物,该树脂体系固化

后具有很高的 T_g (382 °C)。此外他们使用 4 - 苯乙炔基苯胺制备了其他几种聚合物。由于 4 - 苯乙炔基苯胺中的苯乙炔基需要在很高的温度下进行交联, Harris 将苯甲酰和三氟甲基等吸电子基团引入到苯乙炔基封端剂中苯乙炔基的对位,使用 6FDA

和对苯二胺制备得到的预聚物可以在更低的温度下以更快的速度进行固化交联^[17]。

Chuang等^[18]使用4-苯乙炔基苯酐封端剂代替EMR-II中的NA制备了HFPE基体树脂, HFPE相对于EMR-II具有更好的加工性和热氧化稳定性, 并可采用溶剂辅助的树脂注射方法成型性能良好的针织缝编复合材料。碳纤维增强的HFPE复合材料在-254℃时以及经过-54~315℃的热循环后依然具有良好的力学性能, 经过热循环后没有微裂纹的发生, 复合材料在快速升温过程中也表现出了

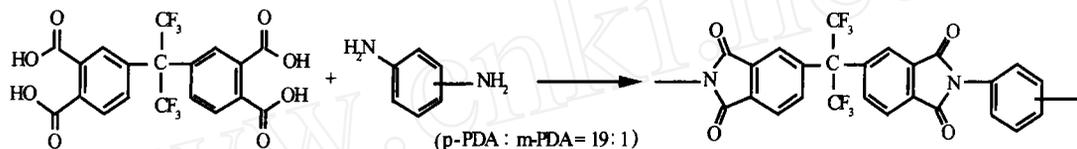


图5 Avimid-N的化学结构

Fig 5 Chemical structure of Avimid-N

2.6 其他聚酰亚胺材料

Chuang等^[21]使用2,2'-双三氟甲基联苯二胺(BTDB)代替p-PDA制备了NA和对氨基苯乙烯封端的EMR聚酰亚胺基体树脂, 与EMR-II相比, 采用BTDB单体可以在保持优异热氧化稳定性的同时改善预聚物的熔体流动性, 但是固化后 T_g 下降20~25℃。

Chuang等^[15,22]采用与EMR-15树脂基复合材料相类似的加工工艺, 制备得到了T650-35增强的DMBZ-15树脂基复合材料。复合材料的 T_g 达到了418℃, 是一种非常有潜力在427~538℃短时使用的聚酰亚胺复合材料, 但由于高 T_g 带来的高应力而导致的压缩强度下降需要进一步改善。

Terry等^[23]使用75% (摩尔分数)的6FDA、25% (摩尔分数)的BPDA以及对苯二胺, 分别采用4-苯乙炔基苯酐、3-苯乙炔基苯胺、NA和对氨基苯乙烯作为封端剂制备了分子量为3000的预聚物, 将固化后的聚合物在371℃的空气下进行了热氧化失重的测试, 结果表明4-苯乙炔基苯酐封端的聚合物具有很好的热氧化稳定性。

3 国内研究现状与进展

目前国内在耐371℃及更高温度的聚酰亚胺材料方面的主要研究和应用单位包括中国科学院化学所, 航天材料及工艺研究所、北京航空材料研究院、

很好的抗分层和抗起泡能力。

2.5 热塑性聚酰亚胺材料

杜邦制备了与EMR-II结构类似的热塑性树脂Avimid N^[19-20], 变化在于二胺单体采用了95%的对苯二胺和5%的间苯二胺(如图5所示), 制备的复合材料具有优异的高温性能和抵抗微裂纹的能力, 以Avimid N为基体的复合材料已经用于FY-22上的主翼与后部胴体以及F-119的发动机部件, 但是该体系在加工过程中存在严重问题, 一般只能使用热模压成型。

中国科学院长春应用化学所和北京航空制造工程研究所等, 国内目前在基体树脂的合成方面积累了一定的数据和经验, 但是在复合材料的应用方面与美国存在较大差距。

中国科学院化学所首先研制成功了可在371℃下长期使用的聚酰亚胺基体树脂KH-305, 由其制备的树脂基复合材料具有与美国EMR-II树脂基复合材料相当的性能, 并且KH-305树脂采用的溶剂是更加安全可靠的乙醇。但是KH-305树脂基复合材料存在一些问题, 使用的单体二酐6FDA价格高且依赖于进口, 加工性能不理想, 材料的 T_g 偏低, 复合材料的力学性能有待于进一步提高。

胡爱军等^[24]开展了KH-305聚酰亚胺单封端树脂体系(KH-305D)的研究, KH-305D与AFR-700B类似。单封端树脂溶液具有更好的储存稳定性; 通过改变端基NA和-NH₂含量配比, 可以很好调节树脂的流动性; 单封端树脂由于形成了共轭的含氮交联键, 其 T_g 有了大幅度提高, 损耗峰值达到446℃, 储存模量的拐点温度也达到了400℃; 树脂具有良好的热稳定性和抗热氧化稳定性。

杨士勇等^[25]采用可在实验室大量合成的3FDA单体代替6FDA制备得到了在350℃下具有优异热氧化稳定性的系列EMR聚酰亚胺基体树脂KH-306-15、KH-306-30、KH-306-50(图6), 研究

表明高分子量的 KH - 306树脂在 350 高温下具有优异的热稳定性和热氧化稳定性,有望以较低的成本

应用于航空航天领域。

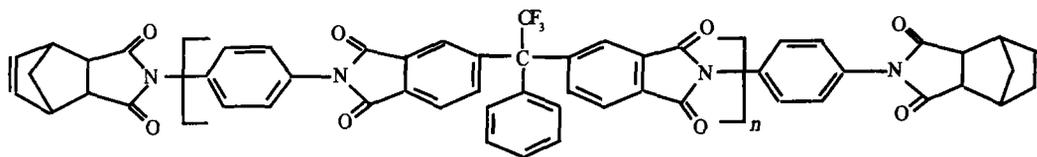


图 6 KH - 306树脂的化学结构

Fig 6 Chemical structure of KH - 306 resin

杨士勇等考虑到 KH - 305中三氟甲基会在一定程度上减弱了树脂与纤维的黏附性,因而在 KH - 305体系中引入了含有酮羰基的酮酐 BIDA,通过调控分子主链结构中刚性链段与柔性链段的排列及比例,合成了系列 NA 双封端和单封端的聚酰亚胺基体树脂 KH - 307和 KH - 309^[26-27]。研究结果表明,酮羰基的引入使得聚酰亚胺材料表现出更高的 T_g 和分解温度,制备的碳纤维增强的树脂基复合材料 T_g 达到 476 ,储存模量的拐点温度达到 440 ,复合材料在 450 下的弯曲强度超过 400 MPa,材料有望用于制备耐短时超高温的航空航天飞行器系统的部件。

中国科学院长春应用化学所丁孟贤等采用改进的 BMR 方法制备了使用联苯四酸二酐、二氨基二苯甲烷和降冰片烯酸酐单体的聚酰亚胺基体树脂,对树脂预聚物的流变学行为进行了研究,制备了 AS4 碳纤维增强的复合材料,对复合材料的热性能和高温下的力学性能进行了考察,该类材料由于联苯四酸二酐的使用,其 T_g 较之 BMR - 15 大幅度增加,同时高温下力学性能也有一定提高,有望在 371 高温下长期使用。

北京航空材料研究院^[28]采用 4 - 氰基苯二甲酸酐封端剂成功制备了 TMS - 1 聚酰亚胺树脂,其初始分解温度达到 598 , T_g 在 400 以上,制备的碳纤维增强复合材料单向力学性能与 BMR - 15 相当,此外北京航空材料研究院研制的 MPI 树脂具有良好的热性能,AS4 碳纤维增强的复合材料在 371 具有良好的力学性能和热氧化稳定性。

国内也有部分研究者对采用苯乙炔封端的聚酰亚胺树脂进行研究。杨士勇等使用含有三氟甲基的苯乙炔苯胺和 4 - 苯乙炔苯酐封端剂制备得到了改性的 BMR - 15 聚酰亚胺树脂,该树脂具有良好的加

工性能,较高的耐热性能和耐热氧化性能。

中国科学院长春应用化学所丁孟贤等对采用苯乙炔苯酐封端的树脂进行了研究,使用的二酐单体为联苯四酸二酐,二胺单体包括 4,4' - 二氨基二苯甲烷、对苯二胺和间苯二胺等,制备得到的 AS4 碳纤维增强的复合材料在 371 下的力学性能保持率为室温力学性能的 50% 以上。

4 结束语

今后对耐高温聚酰亚胺材料的研究将会集中在以下几个方面:(1)制备具有更高耐温等级的聚酰亚胺材料,包括短时耐高温和长期耐高温两种;(2)改善耐高温树脂基复合材料的成型工艺性能,以降低成本,拓宽应用领域的深度和广度;(3)积累材料在高温等苛刻环境下的性能数据,稳定其性能,提高安全性和可靠性。

参考文献

- 1 Meador M A. Recent advances in the development of processable high-temperature polymers Annual Review of Materials Science, 1998; 28: 599 ~ 630
- 2 Wilson D. BMR - 15 processing, properties and problems - a review. British Polymer Journal, 1988; 20 (5): 405 ~ 416
- 3 Stenzenberger H. Recent advances in thermosetting polyimide. British Polymer Journal, 1988; 20 (5): 383 ~ 396
- 4 Pater R H. Thermosetting polyimides a review. SAMPE Journal, 1994; 30 (5): 29 ~ 38
- 5 Chuang K C, Bowles K J. A high T_g BMR polyimide composites (DMBZ - 15). Journal of Advanced Materials, 2001; 33 (4): 33 ~ 38
- 6 Vannucci R D. BMR polyimide compositions for improved performance at 371 . SAMPE Quarterly, 1987; 19 (1): 31 ~ 36
- 7 Bowman C L, Sutter J K, Thesken J C. Characteriza-

tion of graphite fiber/polyimide composites for RLV applications International SAMPE Symposium and Exhibition (Proceedings), 2001; 46(2): 1 515 ~ 1 529

8 Morgan R J, Shin E E, Lincoln J. Overview of polymer matrix composites performance and materials development for aerospace applications SAMPE Journal, 2001; 37(2): 102 ~ 107

9 Allred R E, Wesson S P, Shin E E. The influence of sizings on the durability of high-temperature polymer composites High Performance Polymers, 2003; 15(4): 395 ~ 419

10 Bowman C L, Sutter J K, Thesken J C. Characterization of graphite fiber/polyimide composites for RLV applications International SAMPE Symposium and Exhibition (Proceedings), 2001; 46(2): 1 515 ~ 1 529

11 Scola D A, Vontell J H. Process characteristics of high temperature polymers and composites International SAMPE Symposium and Exhibition, 1989; 34(1): 88 ~ 97

12 Lee A. Kinetics of network re-formation in hydrolytic degraded AFR700B polyimide resin High Performance Polymers, 1996; 8(4): 475 ~ 489

13 Thomp K E G, Roy A K, Crasto A S. Effect of isothermal aging on the relaxation spectra of AFR700B. In: International SAMPE technical conference, 1996: 797 ~ 806

14 Ahn M K, Stringfellow T C, Bowles K J. Investigation of stable free radicals in polyimides using EPR spectroscopy Materials Research Society Symposium Proceedings, 1993; 305: 217 ~ 227

15 Sutter J K, Waters J F. Long term isothermal aging and thermal analysis of N-CYCAP polyimides NASA Technical Memorandum, n 104341, 1991

16 Meyer G W, Jayaraman S, McGrath J E. Synthesis and characterization of soluble, high temperature 3-phenylethynyl aniline functionalized polyimides via the ester-acid route Polymer Preprints, 1993; 34(2): 540

17 Johnstone J A, Li F M, Harris F W. Synthesis and characterization of imide oligomers end-capped with 4-(phenylethynyl) phthalic anhydrides Polymer, 1994; 35: 4 865 ~ 4 872

18 Chuang K C, Tsotsis T K. 6F-polyimide with phenylethynyl endcap for 315 ~ 370 applications High Performance Polymers, 2003; 15(4): 459 ~ 472

19 Egerton M W, Tanikella M S. Advanced graphite/polyimide composites for high temperature filament wound structures International SAMPE Symposium and Exhibition, 1989; 34(1): 950 ~ 962

20 Keller L B, Dominski M. Developments in signature process control SME Technical Paper (Series) EM, 1993; EM93 - 111: 1 ~ 11

21 Chuang K C, Vannucci R D, Ansari I. High flow addition curing polymers Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry, 1994; 32(7): 1 341 ~ 1 350

22 Chuang K C, Papadopoulos D S. High Tg polyimide composites 2 International SAMPE Symposium and Exhibition (Proceedings), 2002; 47(2): 1 175 ~ 1 187

23 Takekoshi T, Terry J M. High-temperature thermoset polyimides containing disubstituted acetylene end groups Polymer, 1994; 35(22): 4 874 ~ 4 880

24 胡爱军. 耐高温聚酰亚胺基体树脂的合成与性能研究. 中科院硕士学位论文, 2002

25 Hu A J, Hao J Y, Yang S Y. Synthesis and characterization of high-temperature fluorine-containing FMR polyimides Macromolecules, 1999; 32(24): 8 046 ~ 8 051

26 Hao J Y, Gao S Q, Yang S Y. Processable polyimides with high glass transition temperature and high storage modulus retention at 400 . High Performance Polymers, 2001; 13(3): 211 ~ 224

27 Hao J Y, Hu A J, Yang S Y. Preparation and characterization of mono-end-capped FMR polyimide matrix resins for high-temperature applications High Performance Polymers, 2002; 14(4): 325 ~ 340

28 谭必恩, 益小苏. 航空发动机用 FMR 聚酰亚胺树脂基复合材料. 航空材料学报, 2001; 21(1): 55 ~ 62

(编辑 李洪泉)