

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2019.08.030

耐高温聚酰亚胺树脂及其复合材料的研究及应用

王倩倩,周燕萍,郑会保,刘运传,王雪蓉,王康,姚凯,肖勇,李军艳,张符

(中国兵器工业集团第五三研究所,济南 250031)

摘要:综述了国内外对于热塑性和热固性耐高温聚酰亚胺树脂及复合材料的发展。重点从耐高温角度介绍了热固性聚酰亚胺四个代次产品及其聚酰亚胺基复合材料主要典型代表的研究情况。并指出,解决工程应用中复杂构件的工艺难题,开发低成本制造技术,促进超高温有机/无机聚酰亚胺树脂复合材料发展,从结构上进一步提高复合材料耐高温及工艺性能都是将来耐高温聚酰亚胺树脂及其复合材料的发展方向。

关键词: 耐高温;聚酰亚胺;复合材料;研究

中图分类号: TQ323.7 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2019)08-0144-04

Research and Application of High Temperature Polyimide and Its Composite Materials

Wang Qianqian, Zhou Yanping, Zheng Huibao, Liu Yunchuan, Wang Xuerong, Wang Kang, Yao Kai, Xiao Yong, Li Junyan, Zhang Fu
(Institute 53, China North Industries Group Corporation, Jinan 250031, China)

Abstract: The development of thermoplastic and thermosetting resistant polyimide resins and composites was reviewed. The research of four generations of thermosetting polyimide and its main representative from the perspective of high temperature resistance was mainly focused on. It was pointed out that solving the technological problems of complex components in engineering application, developing low cost manufacturing technology, promoting the development of ultra-high temperature organic/inorganic polyimide resin composites, and further improving the high temperature resistance and technological properties of composites from the structural point of view are the future development directions of high temperature resistant polyimide resins and their composites.

Keywords: high temperature; polyimide; composite; research

先进树脂基复合材料由有机高分子与高性能纤维通过复合工艺制备而成,复合之后的材料总体性能明显要高于原两类材料的性能。目前环氧树脂、聚酰亚胺和双马来酰亚胺复合材料应用最为广泛^[1-2]。

自从二十世纪六十年代应用以来,导弹、飞机及航空发动机对使用温度需求越来越高,环氧树脂基复合材料逐渐不能满足其要求,因此双马来酰亚胺和聚酰亚胺复合材料被进一步研究和开发。其中聚酰亚胺复合材料耐温等级最高,优点显著:耐高温(玻璃化转变温度、热氧化稳定性好)、力学性能优异、耐辐照性能优良、低介电常数与损耗、阻燃性好等,因此在众多高新技术领域拥有着广阔的应用前景和商业价值。像整流罩、发动机进气的机匣、外涵等均是其典型产品,在导弹短期耐热和功能结构、航空航天飞行器和发动机冷端部位等方面均有应用^[3-4]。

聚酰亚胺基体树脂作为基体材料负责将增强纤维连成整体,相当程度地影响了复合材料的很多性能(耐高温性、力学性、固化加工等)。聚酰亚胺树脂基复合材料按照加工特性可以分成两种:热塑性和热固性聚酰亚胺复合材料。对于热塑性聚酰亚胺树脂而言,由于分子量相对较大,分子链不封端或者以非反应性基团封端导致黏度比较高,因此加工比较困难,玻璃化转变温度一般,不过韧性较好。热固性聚酰亚胺一般由带有反应性端基的低分子量预聚物在一定温度条件下反应固化交联,固化交联前由于低分子量预聚物具有比较低的黏度,所以成型加工方式相对方便,适用于生产各种用途的部件结构,应用更广泛^[5-7]。

1 热塑性聚酰亚胺

从二十世纪六七十年代到目前,热塑性聚酰亚胺复合材料在电工电子和航空航天等方面应用发展迅速。杜邦公

通讯作者: 王倩倩,工程师,主要从事高聚物及复合材料热分析工作 E-mail: wangqq53@126.com

收稿日期: 2019-06-03

引用格式: 王倩倩,周燕萍,郑会保,等. 耐高温聚酰亚胺树脂及其复合材料的研究及应用[J]. 工程塑料应用,2019,47(8):144-147.

Wang Qianqian, Zhou Yanping, Zheng Huibao, et al. Research and application of high temperature polyimide and its composite materials[J]. Engineering Plastics Application, 2019, 47(8):144-147.

司最初开发的由 BTDA 和 MDA 制备的 Skybond 产品,由于树脂加工性能不好,该树脂及复合材料具有较高的孔隙率。后来,研究人员新开发一种可溶性聚酰亚胺,通过引入大体积的苯基基团使其兼具耐热性和良好的溶剂溶解性。其生产的 AVimid KIII 及 Avimid N (也称为 NR-150) 冲击后压缩强度良好,同时具有高韧性。

NASA 在同一时期开发了很多品种的热塑性聚酰亚胺树脂基复合材料,如 LaRC-TPI, LaRC-8515, LaRC-SI 等^[8]。日本三井东亚生产的聚酰亚胺树脂 Aurum 可以很方便地进行挤出、注塑加工,商品化注射成型聚合物里该产品玻璃化转变温度是最高的(250℃),因此应用在多家发动机制造商、汽车公司和高速打印机、复印机,产品包括发动机轴承、外壳、密封件等。GE 公司对热塑性聚酰亚胺进行改性,得到 Ultem 产品,号称终极工程塑料。自 1982 年面市以来是目前世界上产量最大(生产能力达 18 100 t/a)的商品化聚酰亚胺品种,它具有较低的熔体黏度和相对低廉的价格,得到广泛的应用,不过其玻璃化转变温度只有 215℃,低于大家熟知的聚醚砜,耐热性也不好,是聚酰亚胺家族中耐热性最差的一种。南京工业大学新开发出一类新型热塑性聚酰亚胺 GCPI。该聚酰亚胺易于加工,避免了难以加工和不溶不熔的缺点,成型方法多样,如挤出、热模压或注塑等;在与高强连续增强纤维纤维复合的情况下,可有效提高材料的力学性能,并可在一定条件下替代树脂、塑料、金属、陶瓷等材料。

2 热固性聚酰亚胺

热固性聚酰亚胺主要利用具有活性端基热固化交联制备而成,活性端基包括降冰片基、乙炔基、马来酰亚胺、苯乙炔基、异氰酸酯、苯基三氮烯等。目前,降冰片基封端和苯乙炔封端聚酰亚胺研究最多。聚酰亚胺复合材料在四十年的应用中逐渐发展成四代树脂基复合材料体系,其使用温度分别从 280℃到 450℃,见表 1。

表 1 聚酰亚胺树脂基体的代次

聚酰亚胺代次	标志性聚酰亚胺	使用温度 / ℃
第一代	PMR-15, LP15, KH304	280 ~ 315
第二代	PMR-II-50, V-CAP-75, PETI-330, PETI-375	315 ~ 370
第三代	AFRPE-4, AFR-700B, RP-46, DMBZ-15	370 ~ 426
第四代	P2S1900HT	426 ~ 500

2.1 第一代聚酰亚胺复合材料

研究人员从 1970 年左右开发芳杂环高分子,当时往往更为注重其耐热性,而忽略其加工性能。后期 Burns 和 Lubowitz 等人利用反应性封端的低分子量酞胺酸预聚物制备了聚酰亚胺树脂,并利用该树脂成功制备了聚酰亚胺复合材料。1972 年美国 NASA Lewis 中心的 Serafini 等改进了单体原位聚合法(PMR 法)制备聚酰亚胺复合材料的方法,

把芳香二胺、二酯化芳香四酸两种单体进行合成,NE 封端,溶于醇类溶剂,再将单体混合物溶液浸渍增强纤维制成预浸料,然后进行固化,最后成型^[9]。

PMR-15 聚酰亚胺树脂是第一代 PMR 型树脂的代表产品,PMR-15 选择 4,4'-二氨基二苯甲烷和二苯酮四甲酸二元酯为两种单体,5-降冰片烯为封端剂,在甲醇低沸点溶剂中制备。PMR-15 玻璃化转变温度(T_g)为 348℃,在耐高温树脂基复合材料中广泛应用,其复合材料力学性能优异、热氧化稳定性良好,288℃环境下可最长连续使用一万小时。因成本相对低廉、加工成型方便,PMR-15 碳纤维复合材料已经成功应用于整流罩(JT8D 换向器)、大功率涡轮发动机(F404 外管、GE90 高压冷却管、PW4000 可动叶片)、涡流架(T700)、尾翼、推进器护罩、直升机齿轮箱、导弹进气罩等多个领域。国内而言,诸如中科院化学所、长春应化所、航空材料研究院等也对 PMR 进行了几十年的研究,其中中科院化学所生产的 KH-304 是国内同类产品的代表,非常适合热压罐成型。反应溶剂采用低沸点乙醇,对环境无毒。测试表明,T300/KH-304 与 AS4/PMR-15 复合材料在室温及 320℃下测试弯曲强度及层间剪切强度相差无几^[10-11]。

2.2 第二代聚酰亚胺复合材料

PMR-15 复合材料尽管获得广泛应用,不过仍然存在一些问题,如热循环过程中容易产生微裂纹,所用二氨基二苯甲烷(MDA)单体具有毒性,长期热氧化稳定性不足等。为了解决上述问题,同时为了满足航空航天不断发展对复合材料耐热性的需求,科研人员进一步研究发展出第二代 PMR-II。单体选择了对苯二胺(P-PDA)和六氟酞(6FDA),分子结构更为刚性、热稳定性更好,来分别替代 PMR-15 的 MDA 和 BTDA。通过降低纳迪克酸酐(NA)含量,进一步提高预聚物分子量,分别得到预聚物分子量分别为 3 000 g/mol 和 5 000 g/mol 的树脂 PMR-II-30 和 PMR-II-50^[12]。其树脂基复合材料使用温度可提高到 371℃,化学稳定性、柔顺性更好,抗热氧化稳定性更高,不过室温和高温下的力学性能不够理想,需进一步提高。R. E. Allred 等^[12]采用 M40 J 和 M60 J 纤维制备 PMR-II 树脂基复合材料,热氧化稳定性随纤维上浆再脱浆等处理手段在 343℃下表现差异很大。另有研究人员发现,对 PMR-II 树脂基复合材料进行脱浆再处理后,复合材料的热稳定性和抗湿热性能明显得到提高^[13-14]。

V-CAP-75 树脂单体与 PMR-II 相同,但封端剂替换为对氨基苯乙烯(PAS)。这样树脂的流动更好,改善了复合材料的成型工艺性,并且具有更好的抗热氧化稳定性。不过相对使用 NA 封端的树脂相比,其固化产物的玻璃化转变温度要低一些^[15]。

继 PMR 型聚酰亚胺复合材料后,研究人员经过研究

又开发了苯乙炔基封端型聚酰亚胺 PETI^[16-17]。相较而言, PETI 树脂的玻璃化转变温度和热氧化稳定性有所提高,这主要是封端剂的使用降低了熔体黏度从而影响了树脂的热稳定性和加工性能。各大研究机构也因此着重致力于研究 PETI 树脂的树脂传递模塑成型 (RTM) 合成工艺。NASA 研究中心与美国 NIA 合作开展 PETI-330 高温真空辅助 RTM 工艺并取得一定进展,在 PETI 的加工过程中确认可挥发分并有效释放以降低其孔隙率,成功将 PETI-330 复合材料孔隙率降低到 2.3%^[18]。日本 UBE 公司也成功开发出 PETI-330 与 PETI-365RTM 树脂,避免了树脂中的游离二胺,利好大型结构件时防护,可安全替代 PMR-15。另外, C. H. Chuang 等^[19] 利用非对称二酐单体 α ODPA, 成功开发新型聚酰亚胺复合材料,不仅熔体黏度低,且柔韧性优异,无需溶剂直接加工,易于 RTM 工艺成型。

2.3 第三代聚酰亚胺复合材料

第三代聚酰亚胺复合材料主要致力于研究更为低毒绿色的 PMR-15 替代产品,同时在其原有优良性能的基础上进一步提升其玻璃化转变温度、热氧化稳定性等性能。

NASA 人员选择含有醚键柔性结构的 3,4-二氨基二苯醚 (3,4-ODA) 替代二氨基二苯甲烷 (MDA), 制备得到 LaRC-RP46 型聚酰亚胺,加工性能更好、韧性更高,还解决了 PMR-15 的毒性问题。RP-46 是 PMR-15 替代物中最具代表性材料,并于 1991 年荣获专利。RP-46 的玻璃化转变温度在经过合理的固化成型工艺后可以达到 394℃,力学性能也有所改善,复合材料冲击压缩强度 (CAI) 和断裂韧性和 PMR-15 相比都有所提高。RP46 在航空航天发动机、高温电路板、天线罩等领域也都有研究应用。

AFR-700 是美国空军研究中心在 PMR-15 基础上选用单体氨基或酐基研制的聚酰亚胺树脂,封端剂仍然选择降冰片烯,分子量在 4400。由于树脂在高温交联过程中可以生成共轭化学键,提升了聚酰亚胺分子链的刚性,因此这种共轭结构的存在可使得 AFR-700 树脂的玻璃化转变温度可到 400℃以上,与 PMR-15 相比有大幅度提高,并且在 371℃下热氧化稳定性良好,不过固化工艺周期与 PMR-II 相比要长一些,但是熔体流动性更好,力学性能更优,例如 371℃下剪切强度保持率可以达到 88%。另外 AFR 类产品还有 2000 年以后大量生产运用的 AFR-PE-4,其可采用热压罐成型加工。像美国 San Diego、Cobham 等公司都分别生产过 AFR-PE-4 复合材料应用于新型导弹。

DMBZ-15 是 NASA K. C. Chuang 等^[20] 研发的另一类 PMR-15 的替代材料,通过选择替代 MDA 的二胺单体 DMBZ,对环境低毒绿色。以 DMBZ-15 树脂为基体、T650-35 纤维制备的复合材料,玻璃化转变温度可高达 418℃,并

且具有良好的热氧化稳定性和耐热性能。在航空发动机、导弹雷达天线罩等领域 DMBZ-15 均开始有所应用。

2.4 第四代聚酰亚胺复合材料

聚酰亚胺树脂的热分解温度在有机化学键能影响下很难超过 500℃,玻璃化转变温度也很难达到 450℃以上,因此长期使用温度一般都在 425℃以下。研究人员希望能在保持聚酰亚胺树脂的工艺性的同时进一步提升有机聚酰亚胺树脂的耐高温性能,于是开始研究有机无机杂化聚酰亚胺树脂^[21-26]。

第四代耐温有机无机杂化聚酰亚胺复合材料目前已有进展。研究发现,通过将无机结构 (硅氧烷、硅烷或碳硼烷等) 引入分子链,可以有效提高聚酰亚胺树脂的电性能、热氧化稳定性和玻璃化转变温度等性能。目前主要有两种制备方法,一种是通过溶胶-凝胶法,通过将烷氧基硅烷加入聚酰亚胺溶液使其形成 Si—O—Si 网状结构,这种结构可有利于提升其耐温性能,但由于交联过程中会逸出大量小分子,孔隙率较高,一般主要用于制备杂化薄膜,对于航空航天领域的聚酰亚胺复合材料的应用性能尚需进一步提升^[27-29]。

另一种方法是通过接枝笼状结构的倍半硅氧烷 (POSS)、硅氧烷或 POSS 二胺与对应常规单体共聚,其它制备过程一致。此方法制备得到的聚酰亚胺孔隙率低,非常适合制备大壁厚复合材料制件^[30]。A. Lee^[31] 将 3% 笼状 POSS 聚酰亚胺添加到常规的有机 HFPE-II-52 之后,热分解温度明显提高 (100℃以上)。并且通过与 T650-35 制备复合材料研究其性能后发现,该复合材料的热氧化稳定性随着笼状结构含量的升高而提升,315℃空气氛老化后层间剪切强度仍然高达 28 MPa。

此外,研究人员通过调控 POSS 二胺结构中氨基个数、所在位置等不同变化研究对聚酰亚胺性能的影响。J. E. Lincoln 等^[32] 在把含有硅氧烷结构的二胺引入聚酰亚胺分子链中后,大幅度提高了材料的热分解温度、玻璃化转变温度和残炭率,并且随着硅氧烷链段增长指标进一步提高,所合成的复合材料的热氧化稳定性和力学性能也进一步提高。例如用第四代耐高温制得的 T650-35 碳纤维复合材料弯曲强度和压缩强度可以达到 376 MPa 和 236 MPa,玻璃化转变温度可达到 456℃^[32-34]。

目前,第四代耐高温聚酰亚胺材料的研究刚刚开始,其中美国 Performance Polymer Solutions 研发的 P2SI-900HT 初步形成牌号,其产品玻璃化温度可达到 489℃,经测试该产品可以在 425℃以上长期使用。

3 结语

总体而言,国外经过近几十年的研究发展,形成了比较成熟的不同使用温度范围的系列化聚酰亚胺复合材料,并且

前两代已广泛应用。对比而言,国内聚酰亚胺复合材料也取得了一定进步,不过应用尚且有限,材料与工艺技术体系都有待大力完善,目前只有第一代聚酰亚胺复合材料部分应用到航空航天等领域。目前国内聚酰亚胺的发展还面临很多问题:单体的纯度及合成、原材料成本、成型工艺、材料性能及实际应用等。因此下一步的研究发展还应关注以下几方面研究:耐高温聚酰亚胺单体的合成以及相应复合材料的成型工艺,以解决工程应用中复杂构件的工艺难题;聚酰亚胺复合材料成型技术低成本研究,以促进复合材料的批量化、国产化发展;促进超高温有机/无机聚酰亚胺树脂复合材料发展,从结构上进一步提高复合材料耐高温及工艺性能等。

参考文献

- [1] 陈祥宝. 聚合物基复合材料手册[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004.
Chen Xiangbao. Polymer Matrix Composites[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2004.
- [2] CMH-17 协调委员会编, 汪海, 沈真等译, 复合材料手册. 第 1 卷, 聚合物基复合材料[M]. 上海: 上海交通大学出版社, 2014.
Edited by CMH-17 Coordination Committee. Translated by Wang Hai, Shen Zhen, et al. Polymer matrix composites-guidelines for characterization of structural materials[M]. Shanghai: Shanghai Jiao Tong University Press, 2014.
- [3] Iham M, et al. European Polymer Journal, 2008, 44(3):832-841.
- [4] 陈祥宝, 等. 中国材料进展, 2009, 28(6):2-12.
Chen Xiangbao, et al. Materials China, 2009, 28(6):2-12.
- [5] 赵伟栋, 等. 宇航材料工艺, 2013, 43(4):14-19.
Zhao Weidong, et al. Aerospace Materials & Technology, 2013, 43(4):14-19.
- [6] 邢丽英, 等. 复合材料学报, 2013, 30(2):1-9.
Xing Liying, et al. Acta Materiae Compositae Sinica, 2013, 30(2):1-9.
- [7] 侯鹏, 等. 纤维复合材料, 2018, 35(2):57-59.
Hou Peng, et al. Fiber Composites, 2018, 35(2):57-59.
- [8] Park S J, et al. Journal of Colloid and Interface Science, 2001, 242(1):174-179.
- [9] 杨灿, 耐高温复合材料整流罩性能及热力学分析[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工程大学, 2014.
Yang Can. Study on the high temperature-resistant composites fairing and its mechanical properties under high service temperature[D]. Harbin: Harbin Engineering University, 2014.
- [10] 赵伟栋, 等. 宇航材料工艺, 2009(4):1-5.
Zhao weidong, et al. Aerospace Materials & Technology, 2009(4):1-5.
- [11] 陈祥宝, 等. 中国材料进展, 2009, 28(6): 2-12.
Chen Xiangbao, et al. Materials China, 2009, 28(6): 2-12.
- [12] Allred R E, et al. High Performances, 2003, 15(4):395-419.
- [13] 包建文, 等. 航空材料学报, 2012, 32(6):1-13.
Bao Jianwen, et al. Journal of Aeronautical Materials, 2012, 32(6):1-13.
- [14] 刘金刚, 等. 宇航材料工艺, 2013(4):8-13.
Liu Jingang, et al. Aerospace Materials & Technology, 2013(4):8-13.
- [15] 王彦明. 耐高温聚酰亚胺自润滑复合材料的制备及其摩擦学性能的研究[D]. 北京: 中国科学院大学, 2015.
Wang Yanming. Preparation and tribological properties of high temperature resistant polyimide self-lubricating composites[D]. Beijing: University of Chinese Academy of Sciences, 2015.
- [16] Yin Chaoqing, et al. Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics, 2015, 53(3): 183-191.
- [17] Yin Chaoqing, et al. European Polymer Journal, 2015, 67: 88-98.
- [18] Connell J W, et al. High Perform Polym, 2003, 15(4):375-394.
- [19] Chuang C H. Solvent free low melt viscosity imide oligomers and thermosetting polyimide composites: US 7015304, 2006-03-21.
- [20] Chuang K C, et al. Journal of Advanced Materials, 2001, 33(4):33-38.
- [21] Li Yuntao, et al. Tructure-property relations of siloxane modified polyimide composites[C/CD] / / 38th international SAMPE technology conference, Dallas, Texas, Nov 6-9, 2006.
- [22] 刘仪, 等. 宇航材料工艺, 2018, 48(3):1-5.
Liu yi, et al. Aerospace Materials & Technology, 2018, 48(3):1-5.
- [23] Pei Xueliang. Journal of Applied Polymer Science, 2013, 6(6):3 718-3 727.
- [24] Lincoln J E, et al. Polymer Composites, 2008, 29:585-596.
- [25] Su Caoning, et al. High Performance Polymers, 2011, 23(5):352-361.
- [26] Liu Biao, et al. High Performance Polymers, 2013, 25(2):225-235.
- [27] Wei Chen, et al. Chinese Journal of Polymer Science, 2016, 34(8):933-948.
- [28] Ahmad Z, et al. Chemistry of Materials, 2001, 13:3 320-3 330.
- [29] Pei Xueliang, et al. Journal of Applied Polymer Science, 2013, 129(6):3 718-3 727.
- [30] Maegawa T, et al. RSC Advances, 2016, 6: 31 751-31 757.
- [31] Lee A. Durability characterization of POSS-based polyimides and carbon-fiber composites for air force-related applications[R]. ADA482151, 2007.
- [32] Govindaraj B, et al. Research Article, 2012, 61:1 344-1 352.
- [33] Lincoln J E, et al. Journal of Applied Polymer Science, 2008, 107:3 557-3 567.
- [34] Lincoln J E, et al. Journal of Advanced Materials, 2008, 40(1):12-19.