复 合 材 料 学 报 第24卷 第5期 10月 2007年
Acta Materiae Compositae Sinica Vol. 24 No. 5 October 2007

文章编号: 1000-3851(2007)05-0023-05

LP-15 聚酰亚胺树脂的增韧研究

王文俊*[1], 李小刚[2], 陆银秋[1], 邵自强[1]
(1. 北京理工大学 材料科学与工程学院, 北京 100081; 2. 北京航空材料研究院 先进复合材料国防科技重点实验室, 北京 100095)

摘 要: 采用自行合成的分子两端、一端带有NA端基和两端都不带NA端基的三种齐聚物, 以及化学组成相同、分子链长不同的齐聚物和高聚物通过物理共混法对LP-15树脂进行增韧。比较了齐聚物的端基结构、分子量大小对LP-15树脂耐热性、冲击强度的影响, 讨论了其增韧机理。结果表明: 所有增韧体系中增韧剂与LP-15间均具有很好的相容性, 且保持了LP-15树脂原有良好的耐热性。但分子带NA端基与不带NA端基的齐聚物相比, 后者的增韧效果更好; 当分子两端均不带NA端基时, 分子链长的高聚物的增韧效果优于分子链短的齐聚物。

关键词: LP-15树脂; 增韧; 齐聚物; 半互穿网络
中图分类号: TB332 **文献标识码**: A

Toughening of LP-15 polyimide resin

WANG Wenjun*[1], LI Xiaogang[2], LU Yinqiu[1], SHAO Ziqiang[1]
(1. School of Materials Science and Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China;
2. National Key Laboratory of Advanced Composites, Beijing Institute of Aeronautical Materials, Beijing 100095, China)

Abstract: Oligmers with different end caps (non-side, one-side and both-side capped with NA respectively) and of different molecular weights are used to toughen LP-15 resin. Discussed the toughening mechanism and the influence of end-cap and molecular weight on resins T_g and impact strength. The results showed that all systems revealed one peak in their tanδ-T curves which indicted that these tougheners had good compatibility with LP-15. In the meanwhile, all toughened LP-15 resins maintained the high T_g value of LP-15. Comparing the oligmers with NA end cap with those without NA end cap, the latter exhibited more effectiveness in improving the impact strength of LP-15 resin. To those without NA end cap, the longer the molecular chain, the higher the system toughness.

Keywords: LP-15 polyimide resin; toughening; oligmer; semi-IPN

LP-15树脂是北京航空材料研究院在PMR-15树脂基础上研究开发的一种PMR(In situ Polymerization of Monomer Reaction)型聚酰亚胺树脂, 与其它PMR型聚酰亚胺树脂一样, 该树脂也存在着质脆、耐微裂纹性差、冲击强度低等缺陷, 这在一定程度上限制了其在主承力结构件上的应用。因此, 在保持良好耐热性能的基础上对其进行增韧研究是非常必要的。

经过几十年的发展, 针对热固性树脂的增韧改性方法已出现了很多, 如以橡胶类弹性体、热塑性树脂[1,2]、核-壳结构粒子、热致液晶聚合物增韧; 降低热固性树脂的交联密度或在交联点间引入柔性段, 以增加链活动性的方法增韧等[3-5]。事实上, 对于一个特定的基体材料, 所选择的增韧方法及最终的增韧效果与基体材料自身的性质有着非常密切的联系。PMR聚酰亚胺树脂的最大特点在于其刚性极高的分子链结构。目前, 国内外关于PMR型聚酰亚胺树脂增韧的文献很少, 1998年美国NASA Langley研究中心Pater研究小组通过使缩聚型热塑性树脂单体与加聚型热固性聚酰亚胺齐聚物在共溶剂中先后发生化学反应, 从而形成热塑性树脂/热固性树脂半互穿网络(Semi-IPN)对PMR-15树脂增韧是少数成功的例子[6-10]。本文作者采用自行合成的端基结构不同、分子链长度不同的热塑性聚酰亚胺齐聚物或高聚物作为增韧剂, 形成了两种不同结构类型的增韧体系, 对各自的增韧机理

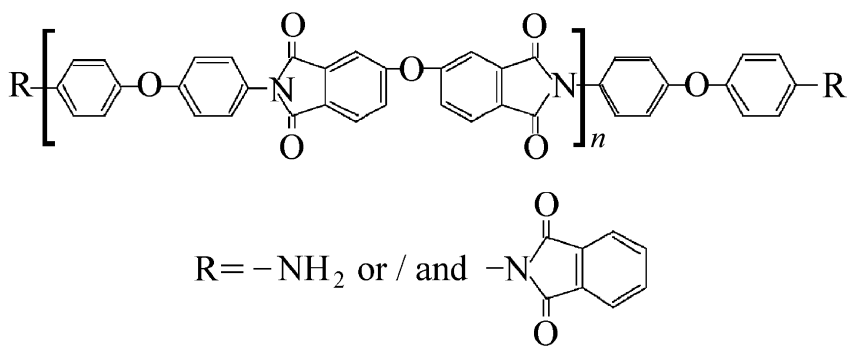
收稿日期: 2006-10-23; 收修改稿日期: 2006-12-18
基金项目: 先进复合材料国防科技重点实验室基金(5146001010105BQ0101)
通讯作者: 王文俊, 副教授, 主要研究方向为复合材料基体改性 E-mail: wangwenjun318@sina.com

进行了讨论，并对其增韧效果作了比较。

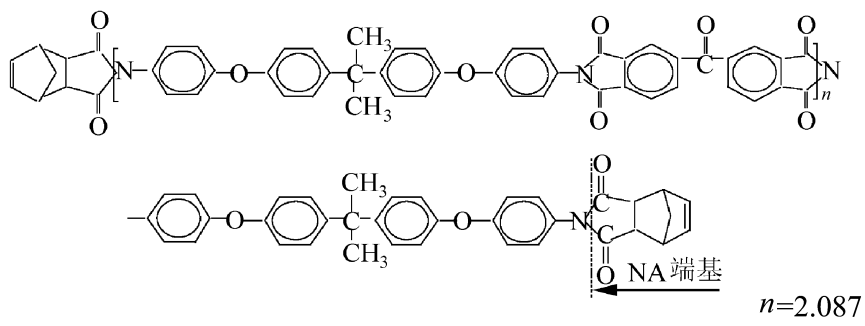
1　实　验

1.1　原材料

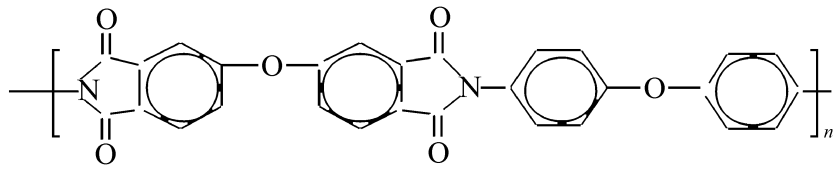
(1) 齐聚物：自行合成，其化学结构式为



(2) LP-15：北京航空材料研究院提供，其化学结构式为



(3) YS-20：上海合成树脂研究所提供，其化学结构式为



1.2　LP-15 浇注体的制备及性能测试

将自行合成的热塑性聚酰亚胺齐聚物或YS-20粉末与LP-15 粉末按设定比例在球磨机内充分混合，然后按照合适的固化工艺在压机上制成浇注体。

采用美国流变科学公司生产的DMTA-V 型动态热机械分析仪。升温速率为5 ℃/min，温度范围为室温至350 ℃；参照JB/T 3958.2-1999，在XJ300-A 冲击试验机上测试冲击强度；在AMRAY-1000 型扫描电子显微镜上观察冲击断口形貌。

2　结果与讨论

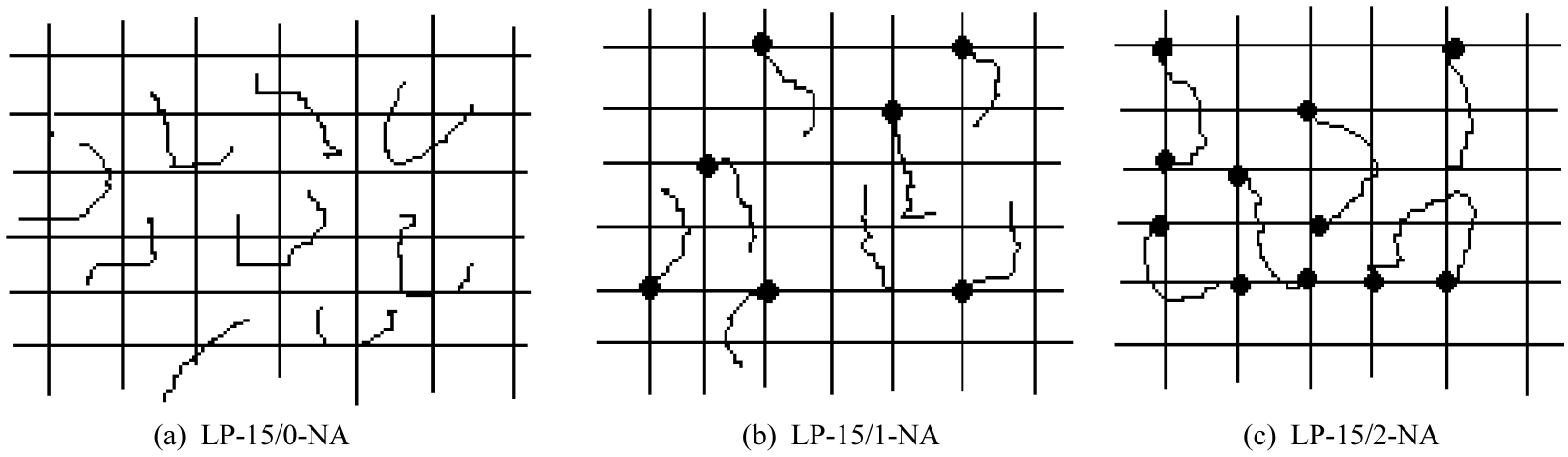
2.1　齐聚物中NA 端基含量对树脂性能的影响

2.1.1　对树脂耐热性的影响

选用分子两端都带有NA 端基(记为2-NA)、分子一端带有NA 端基(1-NA)、分子两端都不带有NA 端基(0-NA)的三种齐聚物作增韧剂，其数均相对分子质量均为5000，在浇注体中的质量分数均为20 %。从理论上可以勾勒出当这三种齐聚物与LP-15 共混后树脂的固化网络结构，见图1。

不含NA 端基的齐聚物与LP-15 共混后，齐聚物分子两端都不受约束地自由盘旋于LP-15 的交联网络中间；一端带有NA 端基的齐聚物与LP-15 共混后，由于其端基可以参与与LP-15 端基间的交联反应，固化后齐聚物分子一端就通过化学键被固定在交联网络上，另一端仍可以自由运动；而两端都带有NA 端基的齐聚物与LP-15 共混后，分子的两端都由于交联被固定在交联网络上，成为网络的一部分，但由于齐聚物的相对分子质量比LP-15 齐聚物大，此时的平均交联密度比纯LP-15 的低。

图2 为三种不同浇注体的DMTA 图谱。可以看出，尽管作为增韧剂的齐聚物端基结构不同，但所制成浇注体的DMTA 曲线上都只出现了一个峰。对照图1 很容易解释以一端和两端带有NA 端基作为增韧剂的体系出现单峰的原因。而两端均不带NA 端基的齐聚物与LP-15 的混合体系的DM-



(a) LP-15/0-NA　　(b) LP-15/1-NA　　(c) LP-15/2-NA

图1　添加三种不同齐聚物后LP-15 树脂的固化网络结构示意图

Fig.1　Illustration of LP-15 networks with three kinds of oligmers

TA 谱图中也出现单峰表明：即使是当用量高达20%时，不含端基的齐聚物间也没有发生大范围的“团聚”现象，而是与LP-15 间实现了均匀混合。根本原因在于本文中所选用的齐聚物与LP-15 具有非常相似的化学结构。

由图2 还可以得到浇注体的 T_g 值，具体数值见表1。

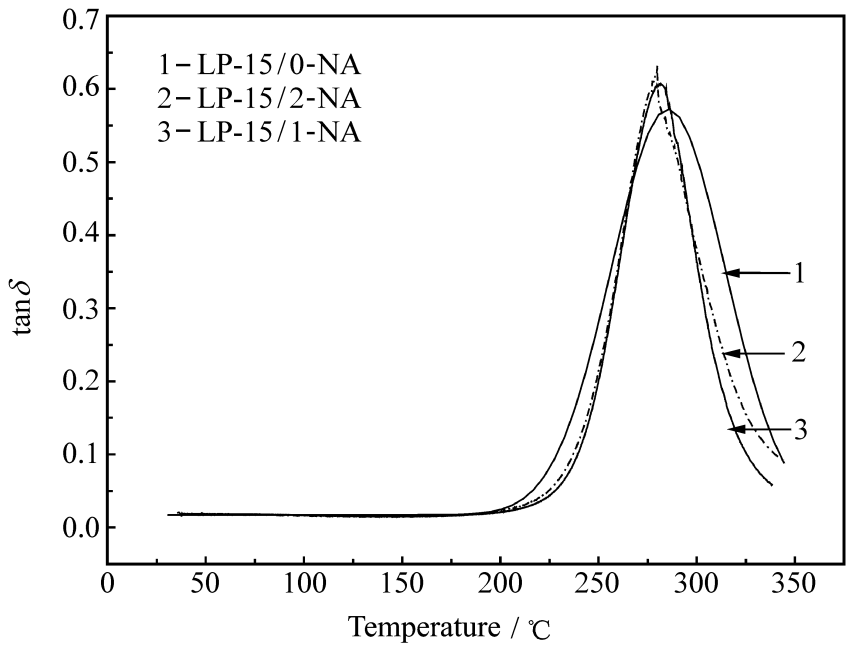


图2　加入不同端基结构的齐聚物后LP-15 树脂浇注体的DMTA 曲线

Fig.2　DMTA curves of LP-15 resins toughened with different end cap oligmers

表1　加入不同端基结构的齐聚物后浇注体的 T_g 和冲击强度

Table 1　T_g and impact strength values of resins toughened with different digmers

Specimen	LP-15	LP-15/0-NA	LP-15/1-NA	LP-15/2-NA
T_g/℃	289.0	281.6	279.5	280.8
Impact strength/($kJ \cdot m^{-2}$)	7.0	15.3	10.9	10.3

从表1 所列数据看，采用不同端基结构的齐聚物增韧后，浇注体的 T_g 值与增韧前相比只略微降低，基本保持了LP-15 良好的耐热性；并且三种不同端基结构的齐聚物增韧后浇注体的 T_g 值间没有明显差异。

2.1.2　对树脂韧性的影响

这里以冲击强度作为表征浇注体韧性的指标。从表1 所列数据可以看出，加入端基结构不同的齐聚物后，树脂的冲击强度与增韧前相比都有所提高。其中，以两端均不含NA 端基的齐聚物的增韧效果最好，冲击强度比增韧前提高了114%；一端带有NA 端基的齐聚物增韧效果次之；两端都带有NA 端基的齐聚物增韧效果最差，增韧后树脂的冲击强度最低。

形成上述结果的原因是：增韧所用齐聚物的数均相对分子质量只有5000，分子量较低，分子链短。当不含NA 端基的齐聚物与LP-15 混合在一起时，由于不能与LP-15 分子的NA 端基发生化学反应，齐聚物分子可以自由游离于LP-15 的交联网络间，此时，它的作用非常类似于增塑剂。但由于其分子链比普通意义上的小分子长，当浇注体承受冲击载荷时，齐聚物分子可以通过其构象的变化吸收部分能量，从而使浇注体韧性提高。按照如此机理推论，两端都不带NA 端基的高分子量的YS-20 应该具有更好的增韧效果，下面的结果验证了这一推论的正确性；而当所用的齐聚物一端或两端带有可与LP-15 分子端基发生化学反应的NA 时，在固化完成后，齐聚物分子的一端或两端通过化学键被牢牢固定在LP-15 的交联网络上，它们以整个分子作为运动单元变为不可能(两端都含有端基时，这种表现就更明显)，因此，当浇注体承受冲击载荷时所能够吸收的能量也随之降低。但由于与LP-15 相比，体系总的交联密度降低了，交联点间链的活动能力增强了，因此，增韧后树脂韧性比纯LP-15 好。这也从侧面说明通过降低整个树脂体系的交联密度，提高交联点间链段的活动自由度，虽然可以在一定程度上起到增韧的效果，但比较而言，其增韧效果不明显。

2.2　不同分子量增韧剂对树脂性能的影响

实验选用分子两端都不带有NA 端基、但数均相对分子质量分别为5000 和10000 的齐聚物(分别记为Q-5000、Q-10000)和YS-20 共三种物质作增韧剂，考察增塑剂分子链长不同时对树脂性能的影响。

2.2.1　对树脂耐热性的影响

从图3 可以看出，无论作为增塑剂的热塑性树脂是齐聚物还是高聚物，它们与LP-15 混合后树脂的DMTA 图谱上只出现了一个峰，表明他们与LP-15 具有很好的相容性，混合体系内部为单相结构，无相分离发生。对于LP-15/YS-20 体系，由于作为增韧剂的YS-20 属于高聚物，可以推断该体系内部实际上形成了LP-15 与YS-20 间的半互穿网络(Semi-IPN)。另外，从表2 所列数据可以看到，增韧后树脂的 T_g 值与增韧前树脂的 T_g 值非常接近，

尤其LP-15/ YS-20 体系，其T_g 值与纯LP-15 树脂几乎相同。因此，链长不同的热塑性树脂加入后，改性树脂仍保持了 LP-15 良好的耐热性。Pater[6] 指出，增韧同时而不牺牲原树脂的耐热性是增韧与被增韧物质形成互穿网络法增韧的最大优势。本文中的结果证明了这一点。

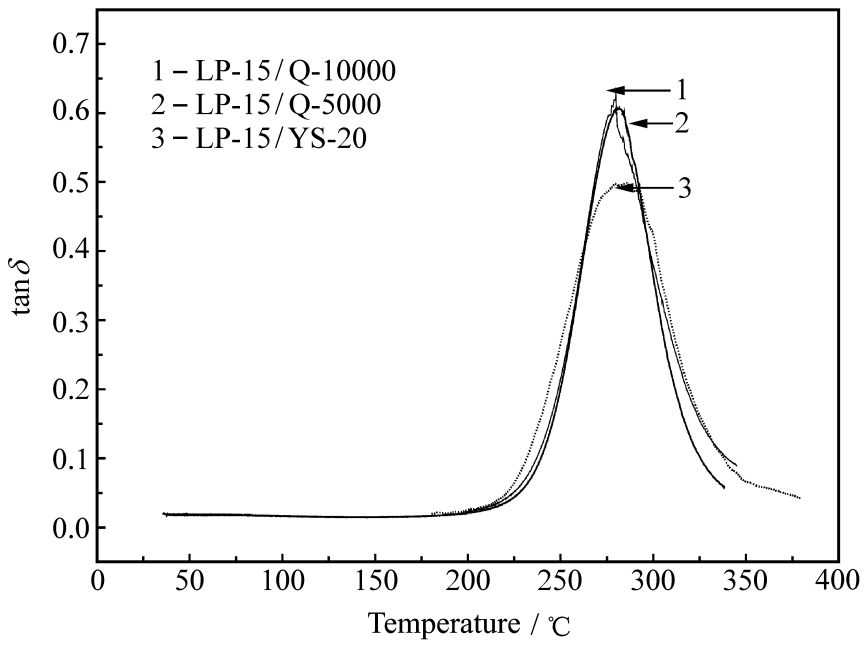


图3　加入不同链长的增韧剂后LP-15 树脂的DMTA 谱图

Fig.3　DMTA curves of LP-15 resin toughened with different lengths of chains

表2　加入不同链长的增韧剂后LP-15 树脂的T_g 和冲击强度

Table 2　T_g and impact strength values of LP-15 resin toughened with dimers and polymer

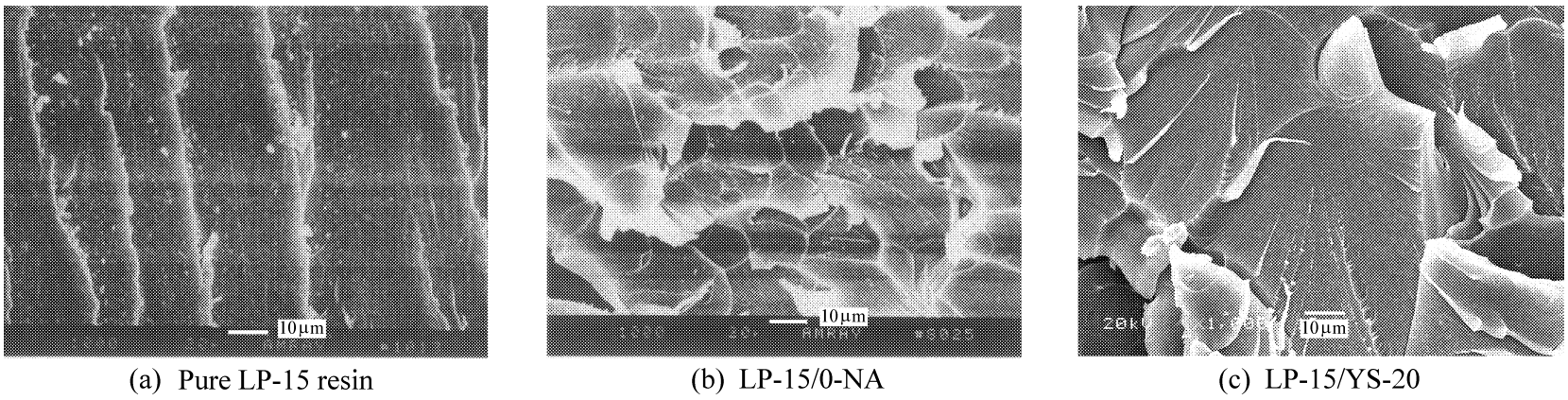
Specimen	LP-15	LP-15/ Q-5000	LP-15/ Q-10000	LP-15/ YS-20
T_g/ ℃	289.0	281.6	280.2	285.9
Impact strength/ ($kJ \cdot m^{-2}$)	7.0	15.3	15.1	18.5

2.2.2　对树脂韧性的影响

从表2 可以看出，混入两端均不含 NA 端基，但加入分子链长度不同的热塑性聚酰亚胺后，树脂的冲击强度都得到了提高。但比较而言，加入两种齐聚物后树脂冲击强度的提高程度相当，且都比加入YS-20 树脂时低。

原因可以这样解释：由于所用的三种增塑剂分子都不带NA 端基，其分子都可以自由游离在LP-15 的固化网络中，但由于YS-20 分子链与齐聚物Q-5000 和Q-10000 相比更长，可以形成更多的构象变化，当树脂经受冲击时可以吸收更多的能量，表现出更好的韧性。由此可见，作为增韧剂的热塑性树脂分子的分子链越柔顺，或者说，热塑性树脂自身的韧性越好，对热固性树脂的增韧效果越好。

图4 是增韧前后树脂浇注体冲击断面的SEM 图。可以看到纯LP-15 树脂试样的冲击断面形貌具海岸线结构，呈典型的脆断特征。而混合了热塑性齐聚物或高聚物后试样的断面形貌明显变得粗糙，在断面的裂纹扩展区出现了大量均匀分布的“花形褶皱”。仔细观察发现，每个花形褶皱的中间部位较光滑，断裂纹路由“花心”向四周盘旋发散。由前面的DMTA 结果已知热塑性聚酰亚胺与LP-15 间形成了均匀的半互穿网络结构，具体描述为：热固性的LP-15 由于发生交联反应而形成三维网状结构，热塑性聚合物TPI 分子或分子群盘绕、穿行于此网络中。沿试样的一维尺度看，交替排列着数量庞大的LP-15 相对集中的“脆性”区和TPI 相对集中的“韧性”区，但这种区域的尺寸很小(因为它们不足以表现出独立的玻璃化转变温度)。裂纹在扩展过程中要反复交替穿越两者的界面，在界面处或者裂纹扩展方向被改变或者裂纹被终止，这些都会消耗大量能量，造成体系冲击强度的提高。



(a) Pure LP-15 resin　　(b) LP-15/0-NA　　(c) LP-15/YS-20

图4　增韧前后LP-15 树脂浇注体的冲击断面SEM 图

Fig.4　SEM of LP-15 resin fracture surface before and after toughening

3 结 论

由于具有化学结构的相似性, 本文中所采用的各种齐聚物和高聚物都与被增韧的 LP-15 树脂间有很好的相容性。其中, YS-20 与 LP-15 间形成了 Semi-IPN 结构。通过降低整个树脂体系的交联密度, 提高交联点间链段活动自由度的增韧方法, 虽然可以在一定程度上起到增韧的目的, 但增韧效果不明显; 而当热塑性树脂分子自由游离于热固性聚酰亚胺固化网络间, 能够实现其分子空间构象的灵活变化时, 可以更有效地提高树脂的韧性, 并且热塑性树脂的分子链越柔顺, 增韧效果越好。

参考文献:

[1] 李 玲. 聚酰亚胺齐聚物改性高性能树脂基体的研究[D]. 西安: 西北工业大学, 2001: 24-66.

[2] 李小刚. PMR 型聚酰亚胺树脂及其复合材料性能研究[D]. 北京: 北京航空材料研究院, 2005: 86-97.

[3] 吕通建, 何天白, 刘维莲, 等. 高韧性 PMR 聚酰亚胺复合材料树脂基体的研究[J]. 高分子材料科学与工程, 1996, 12(1): 139-143.
Lü Tongjian, He Tianbai, Liu Weilian, et al. Study of high toughness PMR-polyimide based composite [J]. Polymer Material Science & Technology, 1996, 12(1): 139-143.

[4] 陈 平, 张 岩. 热固性树脂的增韧方法及其增韧机理[J]. 复合材料学报, 1999, 16(3): 19-22.
Chen Pin, Zhang Yan. Toughening methods and mechanism of thermosetting resins [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 1999, 16(3): 19-22.

[5] 陆银秋. 聚酰亚胺齐聚物的合成及应用研究[D]. 北京: 北京理工大学, 2006: 36-50.

[6] Pater R H. Interpenetrating polymer network approach to tough and microcracking resistant high temperature polymers Ⅰ: LaRC-RP40 [J]. SAMPE J, 1988, 24(5): 25-38.

[7] Pater R H. Interpenetrating polymer network approach to tough and microcracking resistant high temperature polymers Ⅱ: LaRC-RP41 [J]. Polymer Engineering and Science, 1991, 31(1): 20-27.

[8] Pater R H. Interpenetrating polymer network approach to tough and microcracking resistant high temperature polymers Ⅲ: LaRC-RP71 [J]. Polymer Engineering and Science, 1991, 31(1): 28-33.

[9] Pater R H. Tough high performance simultaneous semi-interpenetrating polymer network: NASA, Case No LAR 14339-1 [P]. 1989-11-02.

[10] ater R H. Improving processing and toughness of a high performance composite matrix through an interpenetrating polymer network Ⅵ[J]. SAMPE J, 1990, 26(5): 19-26.