复合材料学报 第20卷 第6期 12月 2003年
ACTA MATERIAE COMPOSITAE SINICA Vol. 20 No. 6 December 2003

文章编号: 1000-3851(2003)06-0007-04

ODPA/PMDA 共聚 PMR 聚酰亚胺树脂

潘贻珊, 张佐光, 孙志杰, 李 敏
(北京航空航天大学 材料科学与工程学院, 北京 100083)

摘 要: 用 ODPA 取代 PMR-15 中的 BTDA, 并在二酐中加入 PMDA, 通过共聚方法合成了 ODPA/PMDA-MDA 共聚 PMR 聚酰亚胺树脂系列。通过试验对树脂的溶液粘度、工艺性能、固化后的热氧化稳定性和弯曲性能进行了表征, 并探讨了树脂结构与性能的关系。实验结果表明: 树脂溶液粘度随分子量增大而增大, 随 PMDA 含量增加而减小; 树脂的 T_g 随分子量增大而降低, 随 PMDA 含量增大而升高; 树脂的软化温度随分子量和 PMDA 含量的增大而提高; 而树脂的热失重温度和弯曲性能变化则较复杂。

关键词: 复合材料; 树脂基体; 聚酰亚胺; 共聚聚酰亚胺; PMR
中图分类号: TB332 **文献标识码:** A

ODPA/PMDA PMR COPOLYIMIDE RESINS

PAN Yishan, ZHANG Zuoguang, SUN Zhijie, LI Min
(School of Materials Science and Engineering, Beijng University of Aeronautics and Astronautics, Beijing 100083)

Abstract: ODPA was used to replace BTDA in PMR-15, and PMDA was added into dianhydride. ODPA/PMDA-MDA PMR copolyimide resin system was synthesized with copolymerization. The resin-solution's viscosity, the processing property, the thermal-oxidation stability and flexural property of cured resins were characterized. The relationship between resin structure and the properties of the resin was also researched. The experimental results show that resin-solution's viscosity increases with increasing molecular weight and decreases with increasing PMDA content. T_g of resin decreases with increasing molecular weight and increases with increasing PMDA content. Softening temperature of resin increases with increasing molecular weight and PMDA content. The temperature of resin weight loss and flexural property change complexly.

Key words: composites; resin matrix; polyimide; copolyimide; PMR

近三十年以来, 以 PMR (Polymerization of Monomer Reactants) 热固性聚酰亚胺树脂为基体的复合材料, 因具有优异的耐热性能、机械性能, 在航空、航天等领域有着广泛的应用[1~4]。目前, PMR-15 树脂是应用最广泛的一种聚酰亚胺复合材料基体树脂, 长期使用温度为 316℃, 但其耐热性和机械性能尚有不足[5,6], 因此在这方面的研究十分活跃。如美国 NASA 采用六氟二酐(HFDA)为原料, 发展了 PMR-Ⅱ-50、V-CAP、AFR-700 等系列, 其中某些品种可在 371℃长期使用[7,8], 但这些树脂的成本太高。此外, 也有很多研究通过开发新的单体, 改变树脂的化学结构来改善其性能。

我们的研究主要是通过共聚的方法来改善树脂的性能。此前的研究中, 我们在 PMR-15 树脂的基础上, 通过在二酐中引入均酐(PMDA), 或在二胺中引入对苯二胺(PPD)或间苯二胺(MPD), 合成并表征了一系列的共聚 PMR 树脂[9,10]。实验结果表明, 均酐等刚性分子的加入可提高树脂的耐热性, 但对 PMR-15 树脂的韧性没有明显改善。已有实验表明, 以醚酐(ODPA)替代 PMR-15 中的酮酐(BTDA), 所制得的复合材料具有较优的韧性, 但其耐热性有所降低[11]。因此本文中考虑在醚酐中加入均酐, 合

收稿日期: 2003-01-06; 收修改稿日期: 2003-02-27
基金项目: 国家自然科学基金项目(59833110); 国家 863 资助项目(2001AA335020)
通讯作者: 张佐光, 教授, 博士生导师, 主要从事先进树脂基复合材料方面的研究 E-mail: zhangzuog@263.net

成一系列 ODPA/PMDA-MDA 共聚 PMR 聚酰亚胺树脂,通过改变预聚物分子量和均酐在二酐中的比例,来调节树脂的耐热性、机械性能和加工性能。

1　实验部分

1.1　原　料

实验中所用的原料包括: 3,3'、4,4'-二苯醚四甲酸二酐(ODPA),均苯四甲酸二酐(PMDA),4,4'-二氨基二苯甲烷(MDA),5-降冰片烯-2,3-二酸酐(NA),无水乙醇。所有试剂在使用前均经过提纯检验。无水乙醇用分子筛干燥。

1.2　树脂溶液的制备

将 ODPA、PMDA 和 NA 分别在无水乙醇中加热回流,酯化为 3,3'、4,4'-二苯醚四羧酸二乙酯(ODPE)、均苯四甲酸二乙酯(BTDE)和 5-降冰片烯-2,3-二羧酸单乙酯(NE)。然后将酯化后的溶液按比例加入 MDA 的乙醇溶液,搅拌混合均匀,制成固体分含量为 40% 的树脂溶液,室温保存。

1.3　树脂模压板的制备

先将树脂溶液在真空烘箱中进行酰亚胺化,升温过程为: 80℃保温 1 h,缓升至 120℃保温 1～2 h,再升至 160℃保温 1～2 h,最后缓升至 220℃,并在真空中烘至恒重,以保证完全亚胺化。将所得树脂用粉碎机制成细粉后,在压机中进行模压,工艺为: 施加初始压 0.5 MPa,以 5℃/min 的速率升温至 240℃,保温 10～30 min(视具体配方而定),并排气;再以 2℃/min 的速率升温,于 280℃时加压 2 MPa并恒压,之后升温至 320℃,固化 3 h 后,缓慢降温。

1.4　性能测试

树脂溶液的粘度于 20℃下,用品氏粘度计进行测试;在 TGA-1000 型热重分析仪上进行热失重分析,升温速度为 10℃/min,气氛为空气,扫描温度为室温到 800℃;参照 GB/T 2570-1995,在 CMT 5504 型微机控制电子万能实验机上进行弯曲性能测试;在 DMTA-Ⅳ型动态力学热机械分析仪上进行 DMTA 测试,升温速率为 5℃/min,气氛为空气,扫描温度为室温到 450℃。

本文中自行设计实验,对树脂的加工性能进行相对比较,方法是将经完全亚胺化后的树脂粉末放入压机中,加压 5 MPa,同时以 5℃/min 的速率升温,记录压力开始下降的温度,并将此定义为"软化温度"。

2　结果与讨论

2.1　分子结构与树脂溶液粘度的关系

图 1 为 ODPA/PMDA-MDA 共聚体系(简称为 OPM-x, x = 15、30、50,分别对应预聚物分子量为 1500、3000、5000,分子量为理论计算值,后同)的树脂溶液粘度与 PMDA 在二酐中含量(摩尔分数,后同)的关系曲线。图中同一曲线上的点为预聚物分子量相同,PMDA 含量不同的树脂配方。

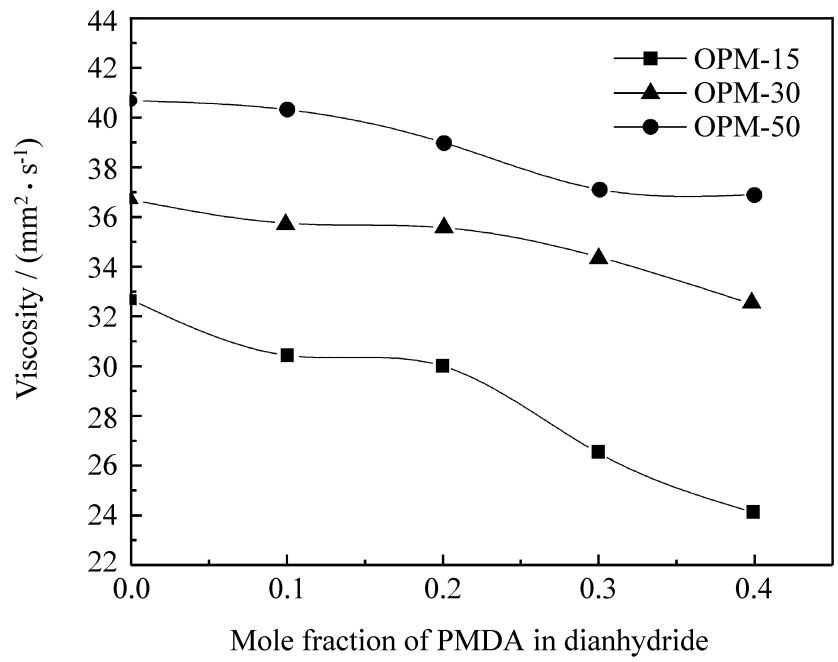


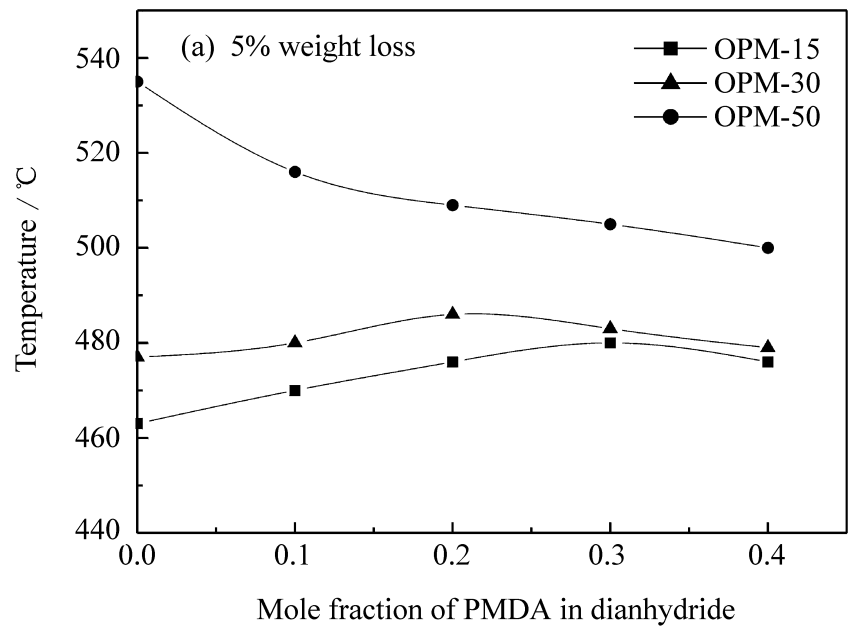
图 1　粘度与 PMDA 含量关系曲线

Fig. 1　Viscosity versus content of PMDA

由图 1 可以看出,随着预聚物分子量的增大,树脂溶液的粘度增大;而对于同一分子量的共聚体系,随着 PMDA 在二酐中含量的增加,树脂溶液的粘度相应降低。这是因为 PMDA 分子的刚性较 ODPA 大很多,它的加入会增加整个分子链的刚性,减小了分子间的缠结作用,从而使树脂溶液的粘度降低。此外从图中还可看出,随预聚物分子量的增大,PMDA 对树脂粘度的影响逐渐减小。这是因为当分子链较短时,刚性分子的加入能明显增加分子链的刚性,而当分子链较长时,其中的柔性分子可以舒缓整个分子链刚性增加趋势,从而使树脂溶液粘度的降低趋缓。

2.2　分子结构与树脂耐热性的关系

树脂的耐热性一般由树脂的热氧化稳定性(TOS)和玻璃化转变温度(T_g)两项指标进行评定。本文中以失重 5% 和 10% 时的温度作为 PMR 树脂 TOS 指标,T_g 通过树脂的 DMTA 测试来确定。OPM-x 共聚体系的组成与热失重 5% 和 10% 时的温度的关系如图 2 所示。



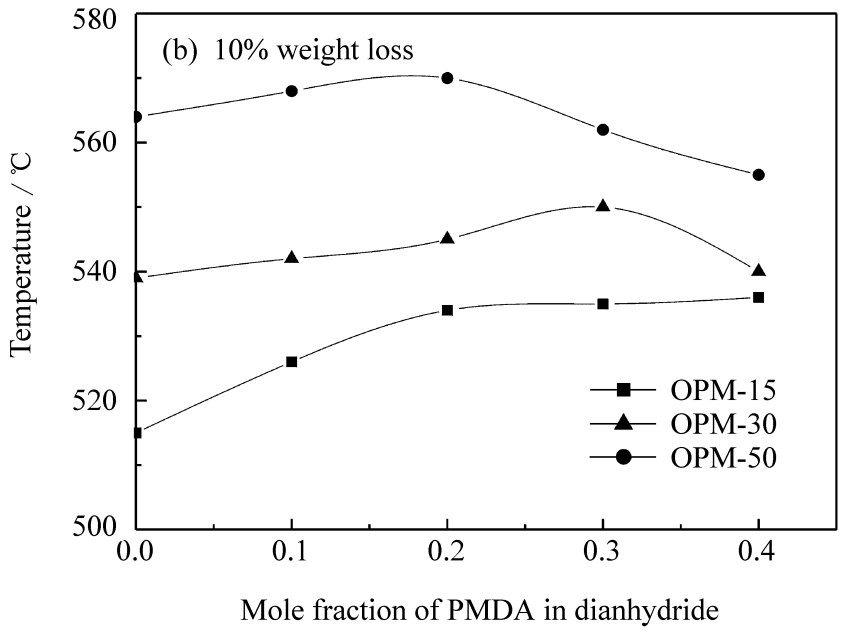


图 2 树脂 5% 和 10% 热失重温度与 PMDA 含量关系曲线

Fig. 2 Temperature of 5% and 10% weight loss versus content of PMDA

分析图 2 可以看出, 热失重温度随预聚物分子量的增大而提高。这是因为随预聚物分子量的增大, 由封端剂 NE 引入的脂肪族链含量相对降低, 从而使体系的热稳定性提高。而对于同一分子量的体系, 随着 PMDA 含量的增大, 体系热失重 5% 和 10% 时的温度并未呈现单一的增大趋势。以热失重 5% 的温度为例, 分子量为 1500 和 3000 的体系为先升高后降低, 分子量为 5000 的体系则为递减趋势。这可以从两方面解释: 一是 PMDA 的加入有利于提高分子链的热稳定性, PMDA 与 ODPA 的分子结构不同, 当 PMDA 含量增大时, 分子链中的脂肪链含量降低, 而芳环及亚胺环结构含量增加, 芳环及亚胺环的耐热性大于脂肪链, 且 PMDA 的密度增大使两个亚胺环之间的平均链段长度缩短, 亚胺环密度增大, 使体系的耐热性能提高; 另一方面, PMDA 是刚性分子, 它的加入使分子链的活动能力下降, 不利于分子量的进一步增大, 当其含量过高或分子量较高时, PMDA 结构会导致分子量难以长大而降低体系的热稳定性。

表 1 OPM-_ 共聚体系的 A_g

Table 1 Temperature of A_g of OPM-_ copolymer system

℃

Mole fraction of PMDA in dianhydride	Molecular weight of prepolymer		
	1500	3000	5000
0	341	326	314
0. 2	374	340	327
0. 4	375	356	340

表 1 列出了 OPM-x 共聚体系的玻璃化转变温度。从表中可以看出, 对于共聚配比相同的树脂, T_g 随着预聚物分子量的增大而降低, 这是由预聚物分子量的增大使树脂的交联密度降低所引起的。而当预聚物分子量相同时, T_g 随着 PMDA 含量的增大而增高, 这是由于 PMDA 的加入使分子链的刚性增大引起的。

2. 3 分子结构与弯曲性能的关系

本文中用树脂的弯曲性能来评价树脂的机械性能。树脂模压板的弯曲模量和弯曲强度与树脂结构的关系如表 2 所示。

表 2 OPM-_ 共聚体系的弯曲模量和弯曲强度

Table 2 Flexural modulus and flexural strength of OPM-_ copolymer system

Mole fraction of PMDA in dianhydride		Molecular weight of prepolymer		
		1500	3000	5000
Flexural modulus / GPa	0	2. 18	2. 19	2. 39
	0. 2	2. 14	2. 43	2. 36
	0. 4	2. 16	2. 36	2. 48
Flexureal strength / MPa	0	106. 69	90. 14	129. 66
	0. 2	91. 13	129. 90	111. 82
	0. 4	89. 04	102. 64	91. 99

由表 2 可以看出, 随着预聚物分子量和 PMDA 含量的变化, 树脂的弯曲强度和模量的变化较为复杂。主要因为树脂的模量和强度是由交联密度、分子链伸展性等多种因素共同作用的结果: (1) 预聚物分子量较小时, 其交联密度高, 但由于分子链段较短,

伸展性差,也可能会存在较多未反应的封端基团,使固化度较低;增大预聚物分子量会使交联密度降低,但同时分子链段的伸展能力增强,固化反应更易进行[12]。(2)刚性分子 PMDA 的加入,会增加分子链段的刚性,使体系的模量增高,但若分子链过于刚硬,则会导致固化难以完全,使交联密度降低,从而使模量降低。此外如上节所述,PMDA 的加入还有不利于分子量长大的一面,这也是导致树脂弯曲模量和强度变化复杂的原因之一。

在测试范围内,预聚物分子量为 3000,PMDA 含量为 0.2 的树脂配方,弯曲强度和模量的综合性能较好。可以看出,PMDA 的用量适当为宜。

2.4　树脂体系加工性能的研究

采用自定义的"软化温度"来相对比较各配方树脂在加工过程中的熔融流动性,如表 3 所示。从表 3 中可看出,随着预聚物分子量的增大,树脂的软化温度升高;而对于同一分子量的树脂体系,软化温度则随着 PMDA 含量的增大而升高。这是因为当温度低于 250℃时,固化交联反应尚未发生,此时的树脂分子仍为低分子量的预聚物,且具有热塑性塑料的特性,因此分子量越大,软化温度越高,相应的熔体粘度也会较高;而 PMDA 的加入将使分子链刚性增大,也会使软化温度升高,熔体粘度增大。因此预聚物的分子量和 PMDA 的含量不宜过大,否则会使树脂的熔融流动性降低,难以成型。

表 3　OPM-_共聚体系的树脂软化温度

Table 3　Softening temperature of OPM-_copolymer system　　℃

Mole fraction of PMDA in dianhydride	Molecular weight of prepolymer		
	1500	3000	5000
0	150	156	160
0.2	170	177	180
0.4	174	185	190

3　结　论

(1) 树脂溶液的粘度随分子量的增大而增大。当分子量一定时,树脂溶液的粘度随着 PMDE 含量的增加而降低。

(2) 共聚 PMR 树脂体系的 T_g 随预聚物分子量的增大而提高,随着 PMDA 含量的增大而提高,而热失重温度的变化则较复杂。

(3) 随着预聚物分子量和 PMDA 含量的变化,树脂的弯曲强度和弯曲模量的变化较为复杂。在测试范围内,预聚物分子量为 3000,PMDA 含量为0.2 的树脂的弯曲性能较好。

(4) 随着预聚物分子量的增大,树脂的软化温度升高;而对于同一分子量的树脂体系,软化温度则随着 PMDA 含量的增大而升高。

参考文献:

[1] Meador M A. High Temperature Polymer Matrix Composites for Aeropropulsion Application [A]. In: Society for Material and Process Engineering, ed. 40th International SAMPE Symposium [C]. CA: SAMPE, 1995. 268.

[2] Meador M A. Recent advances in the development of processable high-temperature polymer [J]. Annu Rev Mater Sci, 1998, 28: 599.

[3] Roger J M, Eugene S, Jiang Z, et al. High Temperature Polymer Matrix-carbon Fiber Composites-Performance Issues and Future Needs [A]. In: Society for Material and Process Engineering, ed. 44th International SAMPE Symposium [C]. CA: SAMPE, 1999. 1098.

[4] 李　敏, 张佐光, 仲伟虹, 等. 聚酰亚胺树脂研究与应用进展 [J]. 复合材料学报, 2000, 11(4): 48.

[5] Wilson D. PMR-15 processing properties and problems——A review [J]. British Polymer Journal, 1998, 20: 405.

[6] Serafini T T, Delvigs P, Lightse G R. Thermally stable polyimides from solutions of monomeric reactants [J]. J Appl Polym Sci, 1972, 16: 905.

[7] 杨士勇, 高生强, 胡爱军, 等. 耐高温聚酰亚胺树脂及其复合材料的研究进展 [J]. 宇航材料工艺. 2000, 30(1): 1.

[8] Scola D A, Vontell J H. Process Characteristics of High Temperature Polymers and Composites [A]. In: Society for Material and Process Engineering, ed. 34th International SAMPE Symposium [C]. CA: SAMPE, 1989. 88.

[9] 苑子军, 张佐光, 李　敏, 等. BTDE/PMDE 共聚 PMR 聚酰亚胺树脂研究 [J]. 复合材料学报, 2002, 12(6): 1.

[10] Pan Yishan, Li Jiaze, Zhang Zuoguang, et al. Effect of diamine structure on properties of PMR copolyimide resin [A]. In: He Feifeng, Rikio Yokota, eds. The 5th Proceeding of China-Japan Seminar on Advanced Aromatic Polymers [C]. Changchun: Jilin University, 2002. 95.

[11] 吕建通, 何天白, 刘维莲, 等. 高韧性 PMR 聚酰亚胺复合材料树脂基体研究 [J]. 高分子材料科学与工程, 1996, 12(1): 139.

[12] Chuk L Leung, Reza Ghaffarian, Kenneth C. Leung. Thermo-oxidative stability of polyimides Ⅰ: Effect of prepolymer molecular weights [J]. Polymer Degradation and Stability, 1997, 58: 11.