

适用于 RTM 成型聚酰亚胺材料研究进展

陈建升 左红军 范琳 刘金刚 杨海霞 杨士勇^{*}

(中国科学院化学研究所高技术材料研究室, 北京 100080)

摘要: 综述了适用于 RTM 成型耐高温聚酰亚胺材料的研究进展, 主要包括降冰片烯酸酐 (NA) 封端的 PMR 聚酰亚胺树脂和使用苯乙炔基封端剂合成的酰亚胺低聚物, 在这其中采用苯乙炔基封端剂合成的酰亚胺低聚物具有低的熔体粘度和良好的熔体稳定性, 固化交联后的聚合物及树脂基复合材料具有良好的热性能和力学性能。本文介绍了上述聚合物化学合成、结构与性能之间的关系, 并对适用于 RTM 成型耐高温聚酰亚胺材料的应用进行了简单介绍。

关键词: 聚酰亚胺; RTM 树脂; 复合材料

引言

在耐高温高性能聚酰亚胺材料的研究开发与应用过程中, 材料的性能和加工工艺性能是极其重要的两个方面^[1]。目前在航空航天等领域得到广泛应用的 PMR 聚酰亚胺树脂基复合材料具有在 288℃ 以上高温下优异的热氧化稳定性和良好的力学性能和性能保持率^[2], 但是与双马来酰亚胺和环氧树脂等体系相比较, PMR 聚酰亚胺主要采用热模压和真空罐成型, 其制造工艺条件苛刻, 制造成本高, 制约了该类材料应用的广度和深度。

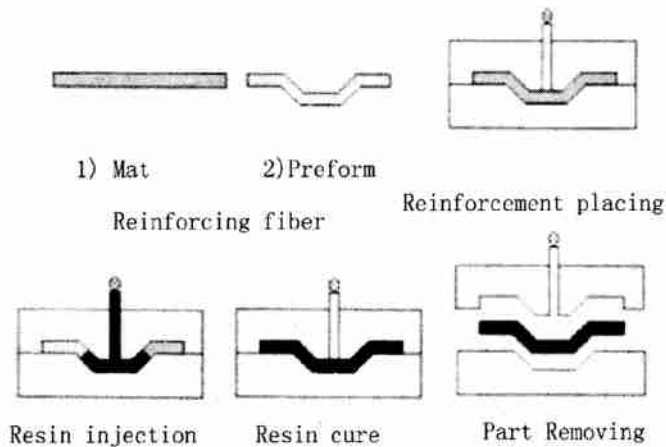


图 1 典型 RTM 成型工艺流程图

Figure 1 Typical process of Resin Transfer Molding technique

树脂传递模塑成型 (RTM, Resin Transfer Molding) 工艺是近年来迅速发展的一种复合材料成型工艺技术, 典型 RTM 工艺的过程如图 1 所示。RTM 成型工艺具有效率高、投资低、工艺适应性强、制件尺寸精度高、部件整体成型性能优异等优点, 成为当今和未来很长一段时间内纤维增强树脂基复合材料的主导工艺之一。目前 RTM 成型工艺已被应用于多种树脂基复合材料体系, 但是 RTM 成型工艺对基体树脂有很多特殊的要求, 包括: (1) 树脂在注射或挤出温度下具有很低的熔体粘度; (2) 在树脂熔体粘度较低时具有良好的熔体稳定性; (3) 在充模过程与固化过程中没有或只有极少量可挥发性小分子放出, 其中树脂体系

基金项目: 国家杰出青年基金资助 (59925310);

作者简介: 陈建升 (1978—), 中科院化学所, 博士, 主要从事耐高温聚合物材料的研究, E-mail: cjs@iccas.ac.cn.

(C)1994-2020 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www.cnki.net>

的熔体粘度和熔体粘度稳定性对于树脂体系能否应用 RTM 工艺进行加工具有决定性的影响。

目前 RTM 成型的双马树脂基复合材料已经成功的应用于航空航天领域,但是双马树脂的使用温度在 232℃以下,介于环氧树脂和 PMR-15 之间,并且双马树脂需要在 177℃甚至更高的温度下后固化 4~6 小时以获得高的玻璃化转变温度^[3]。耐温性、韧性和后固化工艺等限制了它的使用,研究开发耐温等级更高,综合性能更理想地适用于 RTM 成型工艺的聚酰亚胺树脂成为目前研究的热点。

1 传统 PMR 聚酰亚胺树脂的改性

自 20 世纪 90 年代开始包括美国 NASA 在内的多个研究单位对适用于 RTM 成型的聚酰亚胺树脂展开了研究工作,早期的研究主要集中在对传统降冰片烯酸酐(NA)封端的 PMR 聚酰亚胺树脂的改性上。

Chan 等^[4]采用有限元分析方法研究了纤维增强 PMR-15 树脂基复合材料 RTM 成型工艺的可行性,他使用 Darcy 定律描述了树脂在增强体系中的流动,考虑到了模具和纤维与树脂界面的热传导,同时聚酰亚胺树脂的非牛顿流体行为通过指数方式来表达。

Schutz 等^[5]对溶剂辅助的 RTM(SARIM, Solvent Assiatant Resin Transfer Molding)工艺成型的 LaRC-RP-46 树脂基复合材料的工艺和性能进行了研究,树脂溶液固含量在 70%左右,粘度为 150mPa·s。采用该溶剂辅助的 RTM 工艺制备的树脂基复合材料孔隙率很低,具有良好的性能,并且很容易适用于其它 PMR 聚酰亚胺体系。

Tiano 等^[6]对采用反应性增塑剂改性的适用于 RTM 成型的 AMB-21 树脂体系进行了系统研究,加入的反应性增塑剂包括 4,4'-二乙炔基二苯甲烷和 4-苯乙炔基二苯甲烷,反应性增塑剂的加入使体系粘度明显下降,提供了可进行 RTM 成型的加工窗口,在固化过程中降低了小分子的排除,固化后玻璃化转变温度提高。但是大量的反应性增塑剂的加入使其交联密度的提高,从而致使材料的脆性增大,在 RTM 成型的部件中由于树脂的过度收缩导致有微裂纹的出现。

为发展环境友好型的低成本耐高温聚酰亚胺材料,美国 Maverick Corporation 的 Gray 等^[7]使用 Bis(aniline)-M, Bis(aniline)-P, 间苯二胺和对苯二胺制备了聚酰亚胺基体树脂用以解决 PMR-15 树脂中 MDA 单体潜在致癌性的问题。在研究中他们通过调整单体的比例和设计分子量,使得树脂体系可在 260℃时具有很低的熔体粘度(<1Pa·s),使用该系列树脂采用 RTM 成型工艺制备了树脂基复合材料,复合材料具有较高的玻璃化转变温度(305℃),260℃时优异的力学性能和热氧化稳定性,但是复合材料由于二胺单体结构的影响难以在更高温度下应用。

上述以 NA 为封端剂的 PMR 聚酰亚胺,由于封端剂在高温下较低粘度时的快速交联反应使其在应用 RTM 工艺成型时受到一定的限制。

2 苯乙炔基封端的聚酰亚胺

与 NA 封端的聚酰亚胺相比,乙炔基和苯乙炔基封端的聚酰亚胺具有自身的特点,但是因为成本等问题在早期没有得到更大的发展。在美国实施飞行速度为 2.4 马赫的高速民用飞行器计划(High Speed Civil Transport, HSCT)的过程中,苯乙炔基封端的聚酰亚胺得到了迅速的发展,NASA Langley 研究中心的 Hergenrother 等^[8~10]的研究结果表明苯乙炔基封端的酰亚胺预聚物具有良好的储存稳定性,没有残存的溶剂,在一定的高温下苯乙炔基团具有很好的稳定性,而在 350℃~371℃时可以快速固化交联而不放出小分子,无需复杂的固化和后固化工艺。此外固化后的材料具有良好的韧性,抗微裂纹性能和优异的热氧化稳定性。

乔治亚理工学院的 Colton^[12]使用了普通注射技术尝试了聚酰亚胺复合材料的制备,使用的聚酰亚胺树脂是美国 NASA Langley 研究中心的 JC-272-32, JC-272-39 和 LV-113。JC-272-32 也称为 PERA-1(苯乙炔基反应性添加剂),是酰亚胺的混合物;JC-272-39 也称作 PETI-RFI,是含有苯乙炔基团的酰亚胺的低聚物;LV-113 是一种线型,支化与星型苯乙炔基低聚物的混合物,该体系中含有三胺单体。实验结果表明树脂与纤维的浸润良好,但是注射过程中由于设备衬垫和 O 型圈的漏气造成压力不足而导致部分部件存在孔

隙。此外 JC-272-39 和 LV-113 复合材料部件没有微裂纹发生,而相对刚性的 JC-272-32 树脂基复合材料则出现微裂纹。

HSCT 计划终止后,在 UEET(Ultra Efficient Engine Technology)和 RLV (Reusable Launch Vehicle) 计划的支持下,Hergenrother 等^[13]利用 4-苯乙炔基苯酐封端剂成功制备了可用于 RTM 成型的聚酰亚胺树脂,其中最具代表性的是 PETI-298、PETI-330 和 PETI-375。

Hergenrother 等^[14~16]的相关研究主要集中在通过改变主链的化学结构,在不增加预聚物熔体粘度的情况下尽可能地提高预聚物固化后的 T_g ,以提高材料的使用温度。PETI-298(见图 2)沿用了 PETI-5 中所使用的对称的 *s*-BPDA 二酐单体,但是 PETI-5 中所使用的二胺单体 1,3,3-APB 经研究表明虽然可以降低预聚物的熔体粘度^[17~18],但是其过于柔顺的结构使固化后的树脂 T_g 偏低,难以满足应用。与 1,3,3-APB 结构类似的两种单体 1,3,4-APB 和 1,4,4-APB 被引入到苯乙炔基封端的预聚物中,其中 1,4,4-APB 虽然可以提高预聚物固化后的 T_g ,但是熔体粘度也显著增加,而 1,3,4-APB 可以在预聚物固化后的 T_g 和熔体粘度之间达到较好的平衡。Criss 等^[19]的研究表明苯乙炔封端的预聚物当除去封端剂之后的链段设计分子量为 750g/mol 时是比较理想的。由于封端剂采用的是 4-苯乙炔基苯酐,因而在链段中二胺单体相对于二酐单体过量很大,这样产生了两个结果,一个是预聚物的分子量分布很宽,含有一些很低分子量的组分,而这会在相当程度上降低预聚物的熔体粘度,另一个是可以通过调节二胺单体的种类和比例得以兼顾玻璃化转变温度和熔体粘度。PETI-298 在使用了相对柔性的 1,3,4-APB 的同时引入了相对刚性的 3,4'-ODA,通过柔顺的二胺单体部分降低预聚物熔体粘度,刚性二胺单体部分提高的固化后聚合物的玻璃化转变温度。

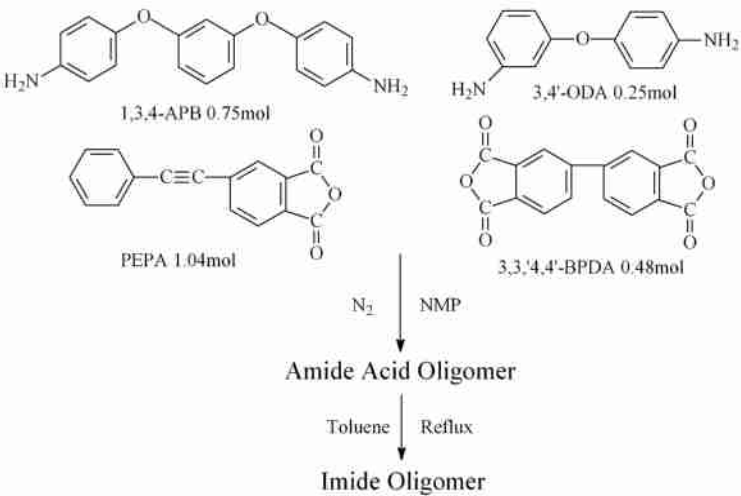


图 2 PETI-298 的化学结构
Figure 2 The chemical structure of PETI-298

在过去的十多年里,研究结果^[20~24]表明与使用对称的 3,3',4,4'-联苯四酸二酐(*s*-BPDA)相比,由不对称 2,3,3',4'-BPDA(*a*-BPDA)合成的聚酰亚胺,具有更低的熔体粘度和固化后更高的 T_g ,这可能是由于 *a*-BPDA 高度的不对称性造成的。为了进一步提高 PETI-298 的 T_g 和使用温度,Connell 等^[19]将 *a*-BPDA 引入到 PETI 酰亚胺预聚物中替代 *s*-BPDA,同时使用了更加刚性的二胺单体间苯二胺(*m*-PDA)代

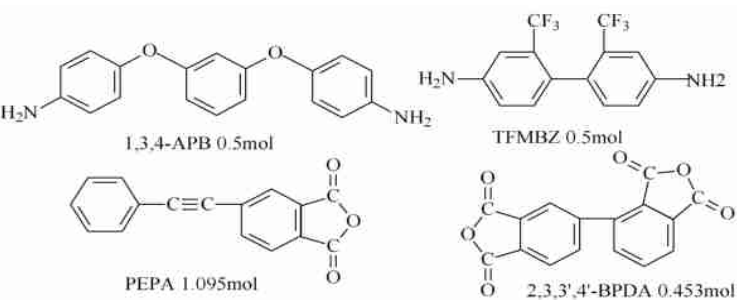


图 3 PETI330 的化学结构
Figure 3 The chemical structure of PETI-330

替 3,4'-ODA, 合成了 PETI-330(见图 3)。随后 Connell 等又在 PETI-330 的基础上通过引入联苯结构的 2,2'-双三氟甲基联苯二胺(TFMBZ) 单体合成了 PETI-375(见图 4), 进一步提高材料的使用温度。

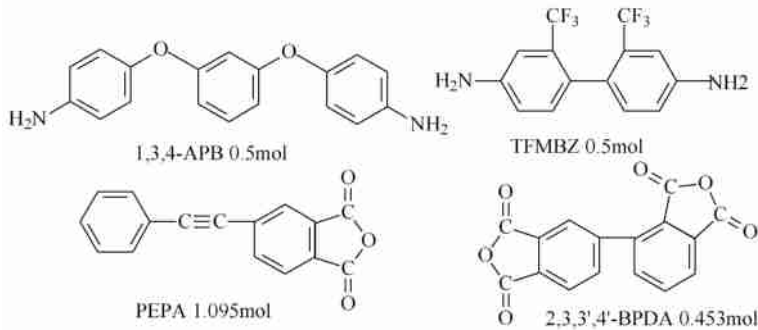


图 4 PETI-375 的化学结构
Figure 4 The chemical structure of PETI-375

表 1 是上述预聚物文献报道的熔体粘度和熔体粘度稳定性情况(与目前商业化的预聚物报道数据有差别), 预聚物具有相当低的熔体粘度和良好的熔体粘度稳定性, 苯乙炔基团在该温度区域反应很慢, 而在更高的温度 371 ℃时可以快速交联, 无小分子放出, 非常适用于 RIM 成型工艺。表 2 是三种预聚物固化后的玻璃化转变温度, 值得注意的是在 DMA 的测试中 Hegenrother 等采用的频率为 20Hz。碳纤维增强的 PETI-298、PETI-330 和 PETI-375 树脂基复合材料具有高低温下良好的力学性能和优异的韧性, 其高温下的热氧化稳定性由于苯乙炔基团的引入而进一步改善。

Table 1 Melt complex viscosity of PETI oligomers			Table 2 The glass transition temperature of PEPI cured resins			
Oligomer	η^* @280 ℃ initial, Pa. s	η^* @280 ℃ after 2 hr, Pa. s	Resin	T_g , ℃ by DSC	T_g , ℃ by TMA	T_g , ℃ by DMA
PETI-298	0.6	1.4	PETI-298	298	281	312
PETI-330	0.06	0.9	PETI-330	330	313	326
PETI-375	0.1	0.4	PETI-375	350		375

目前 UBE 公司与 NASA 合作将 PETI-298 和 330 树脂实现了商业化, 单次订购的数量超过 100Kg, 其中重点集中在 PETI-330 上。该公司的数据表明由于复合材料制备工艺的简化, 使其加工成本大幅度降低, 从而使得整个部件成本下降。此外美国空军研究中心也开发了系列苯乙炔基封端的聚酰亚胺材料, 其中包括适用于 RIM 成型的 HHP 树脂。

由于 PETI 体系需要 371 ℃的固化温度, Connell 等^[25] 对微波合成和固化的 PETI-298 基体树脂和复合材料也进行了研究, 希望在一定程度上这可以降低成本。研究结果表明采用微波固化合成的酰亚胺预聚体其 GPC 数值与常规方法基本相同, 而力学性能除高温下的弯曲强度有所降低外其它相近。Koene 等^[29] 对硅酸盐纳米颗粒增强的 PETI-298 复合材料也进行了研究, 发现纳米颗粒的引入可以在一定程度提高其热性能和力学性能。

3 国内研究进展

国内在 2000 年左右也开始了适用于 RIM 成型聚酰亚胺树脂的研究工作, 随后在国家“十五”重大项目和 973 项目的支持下, 中科院化学所和长春应化所分别对适用于 RIM 成型的苯乙炔基封端聚酰亚胺树脂进行了研究。杨士勇等^[27] 使用 4-苯乙炔苯胺, 苯乙炔苯酐和 4-苯乙炔基-3-三氟甲基苯胺等封端剂制备了系列酰亚胺低聚物, 对低聚物化学组成对树脂熔体粘度, 熔体稳定性和热性能的影响进行了系统研究。实验表明使用异构联苯酐, 苯乙炔基苯酐和含氟二胺制备得到的低聚物具有 280 ℃下低的熔体粘度和良好的熔体稳定性, 固化后树脂的玻璃化转变温度在 400 ℃左右, 储能模量拐点温度在 350 ℃左右, 采用 RIM 工艺制备树脂基复合材料的研究也在进行中。

4 适用于 RIM 成型聚酰亚胺材料的应用

适用于 RIM 成型聚酰亚胺材料不但具有良好的加工性能,可在高温下长期使用,而且由于苯乙炔基在高温下的链增长反应使其具有较好的韧性。该类材料良好的加工性能使得在部件设计上更趋合理,减少了部件的组装时间,对于复杂部件的组装提供了更有效的选择,有效地降低了制造成本,使得聚酰亚胺材料可以更好的应用于航空航天上的特殊设计,极大地拓宽了应用领域。材料在高温下经过短时间的固化,无小分子放出,并且不需复杂的后固化,这对于大规模的生产十分合适。同时制备的树脂基复合材料具有高的玻璃化温度和良好的冲击韧性。目前包括美国 NASA 和空军研究中心在内的多家研究单位对适用于 RIM 成型的聚酰亚胺材料进行了大量研究,研究并掌握适用于 RIM 成型工艺聚酰亚胺基体树脂和复合材料的制备技术对于我国航空航天事业的发展具有重要的意义。

此外,具有低熔体粘度和稳定性的酰亚胺预聚物在光纤通信方面也有重要应用。我们知道光纤维相对于铜的导线和电子传感器具有小的横截面积,大的信号传递容量,低的衰减,抗电磁和射频干涉,并且是中性装置无需电子元件。光纤维的组成如图 5 所示,可以看到缓冲带(Buffer)是非常重要的,其作用是保护光纤在高温高压和腐蚀环境下使用,并免受外界机械冲击。光纤一般是由聚合物材料制成,传统缓冲带材料环氧树脂、硅弹性体和缩聚型聚酰亚胺的耐温性或者抗冲击性能不理想难以适应更高性能的要求。而苯乙炔基封端的酰亚胺预聚物具有低的熔体粘度,使其在加工时具有很大的优势,而固化后的聚合物具有高的玻璃化转变温度和优异的韧性,其交联结构使其具有很好的耐溶剂性能,具有在光纤通信领域应用的良好前景。

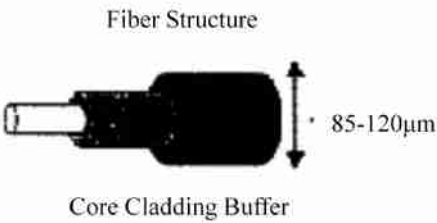


图 5 光纤维的结构
Figure 5 The structure of optical fiber

参考文献:

[1] Meador M A. Annual Review of Materials Science, 1998, 28: 599~630.
[2] Wilson D. British Polymer Journal, 1988, 20(5): 405~416.
[3] Boyd J. SAMPE J, 1999, 35(6): 13~22.
[4] Chan A W, Hwang S T. Polym Composite, 1993, 14(4): 524~528.
[5] Schutz J B. International SAMPE Technical Conference, 2000, 32: 319~328.
[6] Tiano T, Hurley W, Roylance M. International SAMPE Technical Conference, 2000, 32: 815~829.
[7] Gray R A, McGrath L R. Sampe J, 2004, 40(6): 23~31.
[8] Connell J W, Smith Jr J G, Hergenrother P M. International SAMPE Technical Conference, 1998, 30: 545~556.
[9] Smith Jr J G, Connell J W, Hergenrother P M. International SAMPE Symposium and Exhibition (Proceedings), 2001, 46(1): 510~521.
[10] Smith Jr J G, Connell J W, Hergenrother P M. J Compos Mater, 2002, 36(19): 2255~2265.
[11] Criss J M, Connell J W, Smith Jr J G. International SAMPE Technical Conference, 2001, 33: 1009~1021.
[12] Colton J S. Polym Composite, 1998, 19(6): 732~737.
[13] Connell J W. USP, 6359107 B1, 2002.
[14] Smith Jr J G, Connell J W, Hergenrother P M. International SAMPE Symposium and Exhibition (Proceedings), 2002, 47(1): 316~327.
[15] Smith Jr J G, Connell J W, Hergenrother P M. Macromol Symp, 2003, 199: 401~418.
[16] Connell J W, Smith Jr J G, Hergenrother P M. International SAMPE Symposium and Exhibition (Proceedings), 2003, 48(1): 1076~1086.
[17] Landis A L, Bilow N, Boschan R H. Polymer Preprints, 1974, 15(2): 537~541.
[18] Bilow N. USP, 4276407, 1981.
[19] Criss J M, Connell J W, Smith Jr J G, Hergenrother P M. SAMPE J, 2000, 36(3): 32~41.
[20] Inoue H, Okamoto H, Hiraoka Y. Radiat Phys Chem, 1987, 29(4): 283~288.
[21] Hasegawa M, Sensui N, Shindo Y. Macromolecules, 1999, 32(2): 387~396.
[22] Hasegawa M, Sensui N, Shindo Y. J Polym Sci Pol Phys, 1999, 37(17): 2499~2511.
[23] Takahashi T, Takabayashi S. High Perform Polym, 1998, 10(1): 33~44.
[24] Yokota R, Yamamoto S, Yano S. High Perform Polym, 2001, 13(2): S61~S72.

- [18] Grimsley B W, Hubert P, Song X L. International SAMPE Technical Conference, 2002, 47: 439.
- [19] Robin W D, Bitzes M, Tyahla T. AIAA/ASME/ASEC/AHS /ASC Structures, Structural Dynamics, and Materials Conference, 2004, 45.
- [20] Karal M. NASA/CR-2001-210650, Prepared for NASA Langley Research Center under Contract NAS1- 20546, March, 2001.
- [21] Johnson R J, Pitchumani R. Comp Sci Techno, 2003, 63: 2201.
- [22] Kosmatka J B. Smart Mater Struct Proc of SPIE, 2005, 5760: 349.
- [23] Ajit D K, Shenoy S, Whitcomb J. AIAA/ASME/ASEC/AHS/ASC Structures, Structural Dynamics, and Materials Conference and Exhibit, 2001, 42.
- [24] Brian S H, Dixon D. Report, SBIR N03-120, 2004.
- [25] 王瑞, 刘丽妍. 天津工业大学学报, 2004, 23(3): 18.
- [26] 李文峰, 梁国正. 航天材料学报, 2002, 22(3): 26.
- [27] 林云, 段跃新. 航空学报, 2000, 21: 76.
- [28] 胡亚丽, 张续柱. 高分子材料科学与工程, 2002, 18(4): 198.
- [29] 宫兆合, 周文胜. 工程塑料应用, 2004, 32(8): 26.

The Application of Vacuum Assisted RTM and its Favourable Resin System

DIAO Yan, CHEN Yi-min, HONG Xiao-bin, LI Hua

(College of Aerospace and Material Engineering, National University of Defense Technology, Changsha 410073, China)

Abstract: In this paper the requirement of resin suited to Vacuum Assisted Resin Transfer Molding (VARTM) will be introduced, application condition at home and in abroad also be included. The resin suited to VARTM will be described in detail.

Key words: VARTM; Epoxy; Vinyl ester; Phenolics

(上接第 33 页)

- [25] Smith Jr J G, Cornell J W, Li C J. 36th International SAMPE Technical Conference, 2004.
- [26] Koene B E, Higginson K A, Criss Jr J M. International SAMPE Symposium and Exhibition (Proceedings), 2003, 48(1): 1087 ~ 1096.
- [27] 陈建升. 高性能聚酰亚胺基体树脂及其复合材料. 北京: 中国科学院化学研究所 2005 年.

Progress in RTM Polyimide Matrix Resins and Composites

CHEN Jian-sheng, ZUO Hong-jun, FAN Lin, LIU Jin-gang, YANG Hai-xia, YANG Shi-yong^{*}

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

Abstract: RTM polyimide matrix resins and composites mainly including the modified PMR polyimide and prepolymer synthesized with phenylethynyl agent were reviewed in this paper. The imide oligomers synthesized with phenylethynyl agent showed low melt viscosity and high melt stability, and the cured resin and composite exhibited high thermal stability and good mechanical property. The chemical synthesis, structure, properties of the matrix resins and composites were discussed. Their applications in aerospace and electronic industry were also presented.

Key words: Polyimide; RTM; Resins; Composites