

酮酞型热塑性聚酰亚胺的合成与应用研究

Synthesis and Application of Thermoplastic

Polyimide Based on BTDA

王文俊¹, 郭涛¹, 李小刚², 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, 北京 100095)

WANG Wen-jun¹, GUO Tao¹, LI Xiao-gang², SHAO Zi-qiang¹

(1 Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China;

2 Beijing Institute of Aeronautical Materials, Beijing 100095, China)

摘要: 以 3,3',4,4'-二苯甲酮四酸二酐(BTDA)和 4,4'-二氨基二苯醚(ODA)为原料,采用化学环化法合成了酮酞型热塑性聚酰亚胺(TPI)。通过 DSC 测得 TPI 的玻璃化转变温度为 275℃。TGA 结果显示 TPI 的 5% 质量损失温度为 560℃,具有很好的热稳定性;将 TPI 用于 LP-15 的增韧发现,在所研究的 TPI 用量范围内,TPI 与 LP-15 具有很好的相容性,两者间形成了均匀的半互穿网络结构。当 TPI 的用量为 20% (质量分数)时,树脂的 T_g 比纯 LP-15 的高 13.5℃,简支梁冲击强度提高 256%,即同时改善了树脂的韧性和耐热性,取得了传统增韧方法难以实现的效果。

关键词: 热塑性聚酰亚胺; LP-15 树脂; 增韧; 半互穿网络

中图分类号: TB33 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381(2008)01-0045-04

Abstract: A kind of thermoplastic polyimide (TPI) was synthesized with 3,3',4,4'-benzophenonetetracarboxylic dianhydride (BTDA) and 4,4'-oxydianiline (ODA) as monomers, the imidization process was a chemical one. The glass transition temperature of TPI was 275℃. TGA temperature at 5% mass loss was 560℃, this indicated that the TPI had good thermooxidative stability. Within the interested content range, TPI had good compatibility with LP-15, a semi-interpenetrating network (IPN) was formed between them. When the TPI content was 20% (mass fraction), the T_g value and impact strength were 13.5℃ and 256% higher than those of LP-15 respectively, *i. e.* The modified resin exhibited simultaneous improvement in both toughness and T_g , which were very difficult to achieve by conventional toughening methods.

Key words: thermoplastic polyimide; LP-15 resin; toughening; 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 non-MDA PMR 型聚酰亚胺树脂。该树脂具有良好的工艺性、综合力学性能以及高温下较好的力学性能保持率,缺点是质脆、耐微裂纹性差、冲击强度低。因此,在保持其良好耐热性能的基础上对其进行增韧研究显得非常必要。

LP-15 树脂的良好耐热性和低冲击强度都源于其分子链上稠密芳环和酰亚胺环的存在。分子链上稠密的芳环和酰亚胺环的存在使树脂具有良好的耐热性,但同时由于分子链的刚性较大,流动活化能高,因此,在树脂的固化过程中很容易导致制品内部出现热应力,这样树脂的冲击强度就低,耐微裂纹能力就差。也就是说,高耐热性和高冲击强度对 LP-15 树脂分子结构的要求上存在着矛盾。因此,对 LP-15 树脂及其复

合材料的增韧如果从调整分子结构入手也注定是难以取得良好效果的,冲击强度的提高往往必须以牺牲其良好的耐热性为代价^[1-4]。而采用耐热性能好的热塑性聚合物与 LP-15 树脂通过形成半互穿网络结构增韧后者,则可以在保持至少是不明显降低其耐热性的基础上,显著改善其韧性,是一个事半功倍的办法^[5-9]。本工作采用与已有文献不同的制备途径,利用自行合成的新型热塑性聚酰亚胺与 LP-15 共混在一起增韧后者。

1 实验

1.1 原材料

三乙胺、乙酸酐、苯,均为分析纯;化学环化剂为

1mol/L 的乙酸酐和三乙胺的苯溶液; 3, 3', 4, 4'-二苯甲酮四酸二酐(BTDA), 使用前精制; 4, 4'-二氨基二苯醚(ODA), 上海合成树脂研究所提供; N, N'-二甲基甲酰胺(DMF), 分析纯, 天津市福辰化学试剂厂生产; LP-15, 北京航空材料研究院提供。

1.2 LP-15 浇注体的制备及性能测试

先将块状的 LP-15 预聚体在粉碎机中粉碎为约 160 目的细粉。然后按合适的比例加入粉末状的热塑性聚酰亚胺(TPI), 继续混合一段时间。混合后的粉料先在 210℃/2h + 260℃/0.5h 预处理, 使 LP-15 酰亚胺化。最后按照 LP-15 的固化工艺(见图 1)在压机上将其制成浇注体。

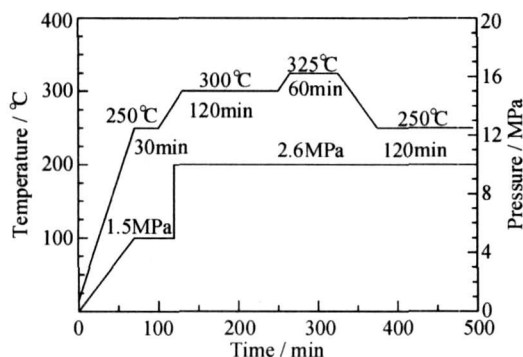


图 1 LP-15 树脂的固化工艺

Fig. 1 Curing cycle of LP-15 resin

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℃; 采用美国 TA 公司的 TGA2050 型热失重分析仪, 升温速率为 10℃/min; 美国 TA 公司 Q10 型差示扫描量热仪, 升温速率为 10℃/min, 温度范围为室温至 500℃; 采用美国 Nicolet 仪器公司生产的 Magna750 型 FTIR 仪, 参照 GB/T 2571-1995 测试树脂浇注体简支梁冲击强度; 参照 GB/T 1843-1996 测试树脂浇注体悬臂梁冲击强度; 在 HITACHI S-3500N 型扫描电子显微镜上观察试样冲击断口的形貌。

2 结果与讨论

2.1 TPI 的合成、结构与性能

2.1.1 TPI 的合成和结构表征

采用正加料法分两阶段制备聚酰亚胺。具体过程如下: 首先将适量的 DMF 加入通 N₂ 气的反应烧瓶, 之后加入 BTDA 开始搅拌, 待其完全溶解后, 加入 ODA, 在室温下反应 40min; 之后加入适量的环化剂, 并升温至 80℃, 在此温度下继续反应 2h。反应结束后, 将反应物倒入大量的无水甲醇/去离子水的混合液

中反复洗涤、抽滤, 最后在烘箱中干燥得到亮黄色的 TPI 粉末。图 2 是合成产物的红外谱图。

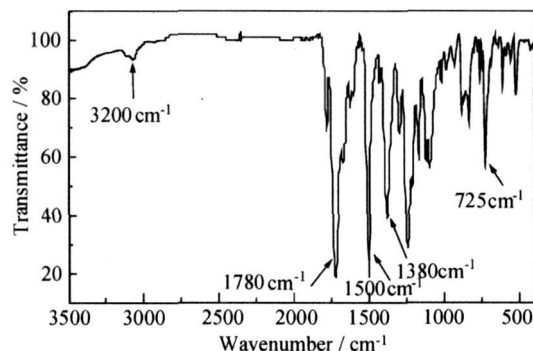


图 2 热塑性聚酰亚胺的红外谱图

Fig. 2 FT-IR spectrum of TPI

从图 2 可以看到, 在 1780, 1720, 1380, 725 cm⁻¹ 处出现了芳香酰亚胺的特征吸收峰, 这些峰分别归属于 C=O 不对称伸展、C=O 对称伸展、C-N 伸展、C=O 弯曲; 苯环的吸收峰出现在 1500 cm⁻¹ 处。图 2 中未出现酰胺酸(1660, 1550 cm⁻¹)、异酰亚胺(1750~1820, 1700, 921~934 cm⁻¹) 的特征吸收峰。这说明 BTDA 和 ODA 发生缩聚反应得到的产物就是目标产物聚酰亚胺, 并且在酰亚胺化过程中无异酰亚胺化等副反应发生。

2.1.2 TPI 的性能

本工作主要考察 TPI 的耐热性(T_g)和热稳定性, 因为这两个指标直接影响增韧后 LP-15 的相应性能, 同时 TPI 的 T_g 还影响它与 LP-15 混合物的固化工艺。

通过 DSC 测得 TPI 的玻璃化转变温度 T_g 为 275℃, 比大多数聚合物的 T_g 值高, 接近 LP-15 的 T_g (289℃), 这样可以保证两者形成的共混物 T_g 不会比 LP-15 明显降低。另外, TPI 的玻璃化转变温度 T_g 非常接近 LP-15 的固化温度, 因此, 在 LP-15 固化加压点附近, TPI 具有较好的分子活动能力, 表现出良好的流变性, 可以保证其与 LP-15 树脂间的良好混合和相互渗透, 这一点对于用 TPI 增韧 LP-15 复合材料层板是非常关键的。

图 3 是 TPI 的 TGA 谱图。从图 3 可以看到, TPI 在 480℃ 前几乎没有质量损失, 5% 质量损失温度为 560℃。说明本工作所合成的 TPI 具有很好的热稳定性。这一结果也从一个侧面验证了本工作的化学环化工艺参数是合理的, 可以保证环化反应进行得非常完全。

2.2 TPI 用于 LP-15 树脂的增韧

将 TPI 粉末以不同的比例与 LP-15 预聚体粉末采用机械方法干掺混在一起, 再按照 LP-15 的固化工艺进行固化得到浇注体, 并测试其性能。

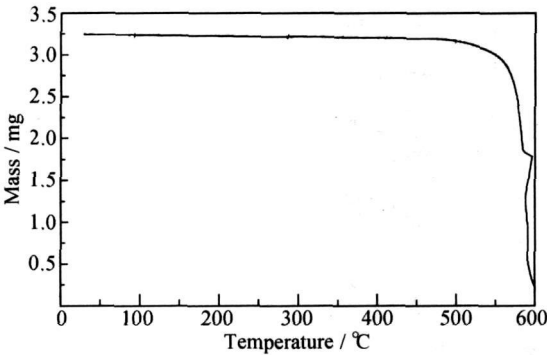


图3 热塑性聚酰亚胺的热失重曲线

Fig 3 TGA curve of TPI

2 2 1 浇注体的动态力学分析(DMA)图谱

图4 是不同组成的 LP-15/TPI 浇注体的 DMA 图谱。由图 4 可以看到, 当 TPI 的质量分数分别为 10% , 20% , 30% , 40% 时, 浇注体的 DMA 图谱中都只出现了一个损耗峰, 并且与纯 LP-15 相比, 未见峰宽增大。这说明 TPI 与 LP-15 具有很好的相容性, 两者间没有发生明显的相分离。原因有两方面: (1) TPI 与 LP-15 具有极为相似的化学结构, 符合“ 相似相容” 原则; (2) 在与 TPI 混合时, LP-15 的数均相对分子质量在 1500 左右, 在其发生固化反应前的一段温度区间内具有很好的流动能力, 而此时 TPI 处于其玻璃化转变温度以上, 分子链的活动能力也较强, 加上参与混合的粉末颗粒较小(平均尺寸约 100 μ m), 因此, 两者间可以通过良好的相互渗透形成均匀的半互穿网络结构。形象地描述这种半互穿网络就是所谓的“ 蛇笼结构”^[10], 即热固性的 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 分子或分子群盘绕在此网络中, 构成了一个“ 刚柔相济” 的半互穿网络。整个体系中可能存在热塑性或热固性树脂浓度相对较高的区域, 但这种团聚区域的尺寸较小, 不足以表现出独立的玻璃化转变温度。

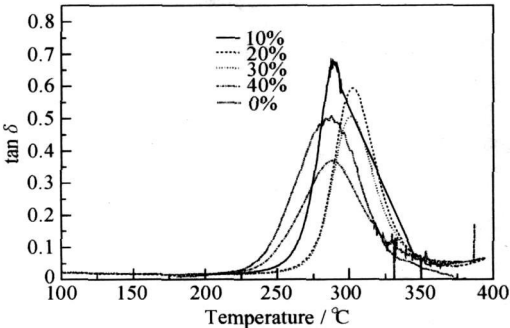


图4 不同组成的 LP-15/TPI 树脂 DMA 曲线

Fig 4 DMA curves of LP-15/TPI resins

从图 4 还可以求得不同组成的树脂浇注体的 T_g

值, 具体数据见表 1。

表 1 不同 TPI 含量的 LP-15/ TPI 树脂性能

Table 1 Propertities of LP-15/ TPI resins with different content of TPI

Specimen	Mass fraction of TPI / %	T_g / °C	Impact strength / (kJ · m ⁻²)
0	0	289.0	
1	10	288.5	21.4
2	20	302.5	36.8
3	30	301.2	21.4
4	40	287.8	14.0
5	100	275.0	

从表 1 所列数据可以看到, 当 TPI 的质量分数为 10% 和 40% 时, 浇注体的 T_g 值大于 TPI 的 T_g , 而小于 LP-15 的 T_g 值, 但与 LP-15 的 T_g 值非常接近; 当 TPI 的质量分数为 20% 和 30% 时, 浇注体的 T_g 值均比 LP-15 的 T_g 高约 13 °C。原因可以这样解释: TPI 在体系中的存在有两方面的作用, 一方面热塑性聚酰亚胺分子贯穿、缠结于 LP-15 形成的交联网络间, 进一步增大了整个体系的分子堆砌密度, 降低了体系的自由体积分数, 因而体系的 T_g 随之提高; 另一方面, 由于 TPI 自身耐热性差, 当其含量过大时又会降低整个体系的耐热性。因此, 对于体系的耐热性改善, 存在 TPI 的最佳用量范围。

2 2 2 浇注体的韧性

为了考察混入 TPI 后浇注体的韧性变化, 测试了其悬臂梁冲击强度, 具体数据见表 1。

图 5 是根据表 1 所列数据绘制的浇注体冲击强度与 TPI 质量分数的关系曲线。

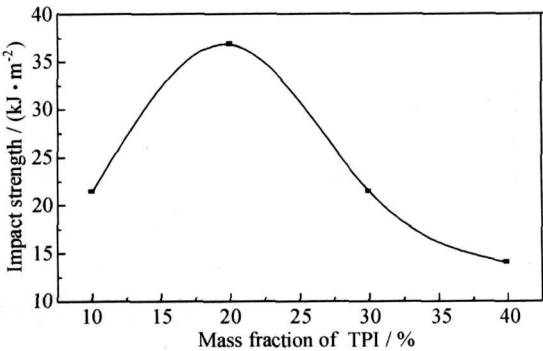


图5 LP-15/ TPI 树脂中 TPI 含量与其冲击强度的关系曲线

Fig 5 Relationship between impact strength and content of TPI in LP-15/ TPI resins

由图 5 可以看到, 随着 TPI 含量的增大, 浇注体的悬臂梁冲击强度先逐渐增大, 在 TPI 含量为 20% 时取得极大值; TPI 含量继续增大, 冲击强度反而逐渐变

小。此变化规律与作者采用醚酞型聚酰亚胺增韧 LP-15 时得出的规律是一致的。为了与 LP-15 的冲击强度作比较, 本工作选择了增韧效果最好的 2 号试样, 即 TPI 含量为 20% 的试样测试了其简支梁冲击强度, 其值为 $24.9 \text{ kJ} \cdot \text{m}^{-2}$, 比纯 LP-15 的简支梁冲击强度 ($7.0 \text{ kJ} \cdot \text{m}^{-2}$) 提高了 256%, 增韧效果非常明显。

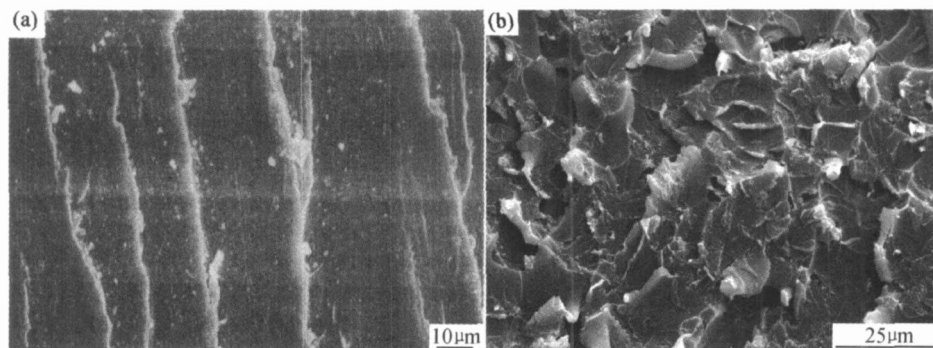


图 6 树脂浇注体的冲击断面扫描电镜图 (a) LP-15; (b) LP-15/TPI

Fig. 6 SEM of neat resin fracture surfaces (a) LP-15; (b) LP-15/TPI

从图 6 看到纯 LP-15 树脂浇注体的冲击断面呈典型的脆性断裂特征, 表面非常光滑, 具有明显的海岸线结构。采用 TPI 增韧后, 冲击断面明显变得粗糙和多层次。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。由于浇注体内部 TPI 与 LP-15 形成了较均匀的半互穿网络结构或称“蛇笼”结构^[10], 从亚微观尺度看, 在冲击试样的一维尺度上存在着数量庞大且交替排列的 LP-15 相对集中的“脆性”区和 TPI 相对集中的“韧性”区, 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; 从微观尺度看, 热塑性聚酰亚胺分子通过其分子构象的变化也可以吸收部分冲击能量。这些都造成了体系韧性的提高。

综上所述: 当 TPI 在 LP-15/TPI 中的质量分数为 20% 时, 树脂的 T_g 和冲击强度同时得到了提高, 这是传统增韧方法难以做到的。增韧用的热塑性聚酰亚胺本身具有较高的 T_g 是混合树脂获得高 T_g 的必要条件。而 LP-15 与热塑性聚酰亚胺间形成均匀的半互穿网络结构也是树脂体系同时获得高 T_g 和高冲击强度的关键因素。这样的结构一方面没有改变热固性树脂的交联密度和结构, 保障了体系具有较高的 T_g ; 另一方面又在“脆性”的交联网络间均匀贯穿了“韧性”的热塑性聚合物, 因此, 体系的冲击强度也得到了提高。文献[5]指出, 在保持原热固性树脂良好耐热性基础上

综合以上数据看到, TPI 的用量变化对树脂的耐热性和冲击强度都有影响, 当 TPI 的质量分数为 20% 时, 树脂的 T_g 和冲击强度都达到最大值。为探讨其中的原因, 本工作做了纯 LP-15 树脂和 TPI 质量分数为 20% 的 LP-15/TPI 树脂试样冲击断面的扫描电镜, 如图 6 所示。

提高其韧性指标是采用半互穿网络法增韧的最大优势。本工作的实验结果也证实了这一说法。

3 结论

(1) 以 BTDA 和 ODA 为原料, 采用正加料和化学环化法成功合成了 TPI; 通过 DSC 测得 TPI 的玻璃化转变温度为 275°C ; TG 结果显示 TPI 在 480°C 前几乎没有质量损失, 5% 质量损失温度为 560°C , 具有很好的热稳定性。

(2) 将 TPI 用于 LP-15 的增韧发现, 当 TPI 的用量为 20% 时, 树脂的 T_g 比 LP-15 高 13.5°C , 简支梁冲击强度提高 256%, 即同时改善了树脂的韧性和耐热性。这一结果是传统增韧方法难以实现的。

参考文献

- [1] 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.
- [2] 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, 19(6): 68-71.
- [3] 潘贻珊, 张佐光, 孙志杰, 等. ODA/PMDA 共聚 PMR 聚酰亚胺树脂[J]. 复合材料学报, 2003, 20(6): 7-10.
- [4] 杨海霞, 刘金刚, 陈建升, 等. PMR 型增韧聚酰亚胺的制备与性能研究[J]. 航空材料学报, 2006, 26(3): 172-176.
- [5] PATER R H, CASSANDRA D MORGAN. Interpenetrating polymer network approach to tough and microcracking resistant high temperature polymers I: LaRG-RP40[J]. SAMPE J, 1988, 24(5): 25-38.

(下转第 53 页)

撕裂棱为粘结相被撕裂而产生的;硬质相颗粒和硬质相颗粒脱落凹坑为硬质相晶粒沿晶“脱节”而产生(所谓脱节,就是因为硬质相与粘结相之间结合得不是很好,在结合处存在微孔,在弯曲断裂过程中,这些微孔沿硬质相的边界聚集长大,最终使硬质相与粘结相脱开)。对图 4a, b 的断口分析表明,试样中都有孔洞存在,图 4a 中孔洞尺寸比图 4b 大且多,说明烧结温度过低,未能使烧结体中的孔洞全部闭合,随着温度的升高,烧结体逐渐致密。由图 4c 可以看出,经 $1440^{\circ}\text{C} \times 60\text{min}$ 烧结的试样断口,有较发达的撕裂棱,韧窝也相对较多,沿晶断裂的成分相对较少,并且形貌整体层次感强,粘接相有明显的塑性变形,消耗了大量的能量,提高了陶瓷的强度。从图 4d 看出,断口也有撕裂棱和韧窝,但比图 4c 要少,晶粒棱角钝化,部分韧窝较大,说明保温时间过长,硬质相颗粒过分长大,金属陶瓷强度下降。

3 结论

(1) 随着烧结温度的升高,金属陶瓷的组织逐渐变得均匀,硬质颗粒逐渐球化,且其表面的环形相逐渐变得完整;温度过高,保温时间过长,晶粒都会明显长大,环形相变厚。

(2) 随着烧结温度的升高,金属陶瓷的抗弯强度和硬度均逐渐增加。保温时间延长,金属陶瓷的抗弯强度降低,硬度略有下降。对于纳米复合 Ti(C, N)基金属陶瓷采用 $1440^{\circ}\text{C} \times 60\text{min}$ 真空烧结,烧结体的性能最佳,其抗弯强度达 1914.2MPa ,硬度 HRA 达 90.1。

参考文献

- [1] CLARK E B, ROEBUCK B. Extending the application areas for titanium carbonitride cermets [J]. *International Journal of Re-*

fractory Metals and Hard Materials, 1992, 11(1): 23– 33.

- [2] VIATTE T, BOLOGNINI S, GUTARD T, et al. Investigation into the potential of a composite combining toughness and plastic deformation resistance [J]. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 1999, 17: 79– 89.
- [3] ETTMAYER P, KOLASKA H, LENGAUER W, et al. Ti(C, N) cermets—metallurgy and properties [J]. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 1995, 13: 343– 351.
- [4] BOLOGNINI S, FEUSIER G, MARI D, et al. High temperature mechanical behaviour of Ti(C, N)—Mo—Co cermets [J]. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 1998, 16: 257– 268.
- [5] 丰平, 郑勇, 刘文俊, 等. N 含量对超细 Ti(C, N)基金属陶瓷显微组织和力学性能的影响 [J]. *稀有金属材料与工程*, 2005, 34: 479– 481.
- [6] RUSSIAS J, CARDINAL S, AGUNI Y, et al. Influence of titanium nitride addition on the microstructure and mechanical properties of TiG-based cermets [J]. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 2005, 23: 358– 362.
- [7] BELLOSI A, MEDRI V, MONTEVERDE F. Processing and properties of Ti(C, N) WC based materials [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2001, 84 (11): 2669– 2676.
- [8] ZHENG Y, WANG S X, YOU M, et al. Fabrication of nanocomposite Ti(C, N)—based cermet by spark plasma sintering [J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2005, 92: 64– 70.
- [9] NI X J, QI L H, WANG W, et al. Study of Ti(C, N)—based cermets fabricated by pressureless-HIP sintering [J]. *Key Engineering Materials*, 2005, 280– 283: 1417– 1420.

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50674057)

收稿日期: 2007-08-28; 修订日期: 2007-12-12

作者简介: 严永林(1980—), 男, 硕士研究生, 主要从事金属基复合材料及表面技术研究, 联系地址: 南京航空航天大学 238[#] 信箱(210016)。E-mail: xinyu1062@163.com

(上接第 48 页)

- [6] PATER R H. Interpenetrating polymer network approach to tough and microcracking resistant high temperature polymers II: LaRG-RP4I [J]. *Polymer Engineering and Science*, 1991, 31(1): 20– 27.
- [7] PATER R H. Interpenetrating polymer network approach to tough and microcracking resistant high temperature polymers III: LaRG-RP7I [J]. *Polymer Engineering and Science*, 1991, 31(1): 28– 33.
- [8] PATER R H. Tough high performance simultaneous semi-interpenetrating polymer network [P]. *NASA Patent*: LAR 14339-1, 1989-11-02.
- [9] PATER R H. Improving processing and toughness of a high per-

formance composite matrix through an interpenetrating polymer network VI [J]. *SAMPE J*, 1990, 26(5): 19– 26.

- [10] 丛培红, 李同生, 张绪寿, 等. 交联/线型聚酰亚胺高分子合金的性能和结构 [J]. *高分子材料科学与工程*, 1998, 14(6): 61– 63.

基金项目: 先进复合材料国防科技重点实验室基金资助项目(51460010 105BQ0101)

收稿日期: 2007-04-26; 修订日期: 2007-10-17

作者简介: 王文俊(1967—), 女, 副教授, 从事复合材料树脂基体的改性研究, 联系地址: 北京理工大学材料学院(100081)。E-mail: wangwenjun318@sina.com