

用于树脂传递模塑成型的苯乙炔封端的 酰亚胺预聚体制备

于晓慧¹, 赵晓刚¹, 刘长威¹, 党国栋¹, 王运良^{1,2}, 周宏伟¹

(1. 吉林大学麦克德米德实验室, 长春 130012; 2. 佳木斯大学化学与药学院, 佳木斯 154007)

摘要 采用4-苯乙炔苯酞(4-PEPA)、1,3-二(3-氨基苯氧基-4'-苯酰基)苯(BABB)和4,4'-双(3-氨基苯氧基)二苯甲酮(APBP)合成了两种苯乙炔苯酞封端的聚酰亚胺预聚体PI-1和PI-2,并对预聚体的熔体黏度、稳定性、固化后树脂的热稳定性和机械性能等进行了研究.结果表明,制备的预聚体具有较高产率(>95%);与其它PEPA封端的聚酰亚胺相比,两种预聚物在较低温度(200℃)时均具有很低的熔体黏度(1 Pa·s)和良好的熔体黏度稳定性,固化后玻璃化温度达到300℃以上,可适用于树脂传递模塑(RTM)成型制备耐高温高性能树脂基复合材料,且在成型工艺上有了很大改善;固化后的树脂具有优异的热稳定性和良好的机械性能.

关键词 聚酰亚胺; 预聚体; 苯乙炔封端

中图分类号 O631

文献标识码 A

文章编号 0251-0790(2009)11-2297-04

航空航天器使用的树脂基复合材料,要求具有优异的力学性能及稳定和精确的尺寸,而且部件结构尺寸较大,形状较复杂,在复合材料成型过程中需要加热加压固化.传统的工艺由于设备资金投入大,工艺流程占据空间多,工艺复杂,因此造价昂贵^[1];树脂传递模塑(RTM)成型工艺设备简单,挥发物少,制造成本低,因而在航空航天领域得到广泛应用^[2].

芳香族聚酰亚胺由于其优异的耐高温性能和力学性能而成为制造航天飞行器机身及推进系统最具潜力的首选材料^[3-8].为了研究适用于RTM工艺的芳香族亚胺聚合物,从20世纪80年代起,一系列利用可交联基团封端的亚胺预聚体得到了深入研究,特别是苯乙炔封端的亚胺预聚体(PETI系列),因其较宽的加工窗口及交联后聚合物具有优异的综合性能而成为研究的重点^[9-13].但该类聚合物因具有较高的注胶温度(280℃),而且对模具、流道和密封等RTM设备的要求很高^[14-16].因此在不损失热性能的同时降低注胶温度不仅是降低加工难度,降低制造成本的最佳途径,也是目前国际复合材料研究领域最为关注的重要方向之一.

本文将自制的含有柔性基团且结构对称的两种二胺单体1,3-二(3-氨基苯氧基-4'-苯酰基)苯(BABB)和4,4'-双(3-氨基苯氧基)二苯甲酮(APBP)^[17],用4-苯乙炔苯酞(PEPA)封端制得两种聚酰亚胺预聚体.通过增加二胺单体的柔性,降低聚酰亚胺高分子链的相互作用,从而降低熔体黏度,提高溶解性,以期在不损失热性能的同时改善这类聚合物的加工性能^[18].结果表明,该类预聚体可以实现RTM较低温注胶,且固化后树脂性能优异,有望在航空航天领域得到应用.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

BABB,自制,m.p. 148℃;APBP,自制,m.p. 144℃;PEPA,纯度99.5%,日本MANAC公司,m.p. 151℃;N,N-二甲基乙酰胺(DMAc),A.R.级;二甲苯,A.R.级.

DSC采用Mettler Toledo DSC 821°热分析仪测定,扫描温度范围为50~500℃,N₂气气氛,升温速

收稿日期:2009-03-31.

基金项目:吉林省科技厅科技支撑项目(批准号:20086023)资助.

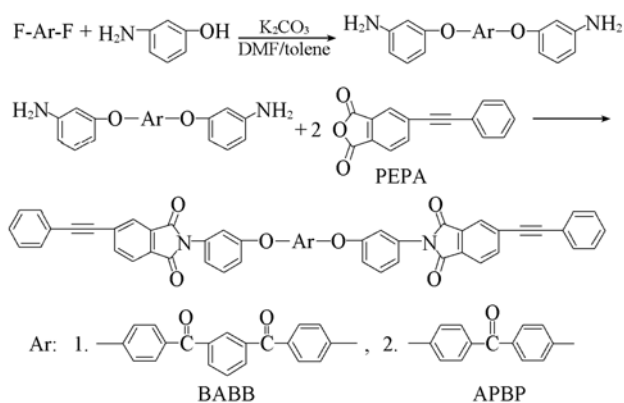
联系人简介:周宏伟,女,博士,教授,主要从事聚酰亚胺的研究. E-mail: zhw@email.jlu.edu.cn

率 20 °C/min; TGA 采用 Perkin-Elmer Pyris I 分析仪测定, 测试温度范围为 100 ~ 700 °C, 测试气氛分别为氮气和空气, 升温速率 5 °C/min; 熔体黏度采用 TA AR2000 流变仪测定, 将预聚体粉末压制成为直径为 25 mm, 厚度约为 1 mm 的圆片, 升温速率 4 °C/min, 温度测试范围为 130 ~ 400 °C, 频率 1 Hz, 平板振荡模式; 动态力学性能测试采用 GDP-II 扭辫分析仪, 将预聚体粉末溶解在 DMAc 中, 然后涂在玻璃丝上, 去除溶剂, 380 °C 固化 0.5 h, 升温速率 2 °C/min, 温度测试范围为 100 ~ 450 °C.

1.2 预聚体的制备

聚合反应方程式如 Scheme 1 所示.

将两种预聚体以二胺单体列出顺序标为 PI-1 和 PI-2. 以 PI-2 的合成为例, 在氮气保护下, 向三口瓶中加入 59.466 g (0.15 mol) APBP 粉末和 333.5 mL DMAc, 搅拌, 待二胺溶解后加入 74.469 g (0.3 mol) PEPA, 室温搅拌反应 3.5 h, 得到聚酰胺酸预聚体溶液; 再加入 66.7 mL 二甲苯, 升温至 150 °C 回流 2 ~ 3 h 至无水滴滴出现, 继续升温蒸出二甲苯后反应 1 h; 将反应体系降温到 80 °C 后将反应液倒入甲醇中析出粉末, 干燥得到预聚体 PI-2 为 123.5 g, 产率可达到 96%.



Scheme 1 Synthesis of phenylethynyl-terminated imide oligomers

1.3 聚合物的制备

将预聚体粉末置于模具中, 在热压机上于 380 °C 恒温固化 1 h 得到聚合物.

2 结果与讨论

2.1 预聚体的热性能及结构表征

表 1 给出了 PI-1, PI-2 和 PETI 系列预聚体的结构组成及热性能数据. 由表 1 可以看出, PI-1 和 PI-2

Table 1 Properties of the phenylethynyl-terminated imide oligomers

Oligomer	Diamine	Dianhydride	End-capped agent	M_n	$T_g/^\circ\text{C}$ (DSC)		$\eta_{280} \text{ } ^\circ\text{C}/(\text{Pa} \cdot \text{s})$	$\eta_{200} \text{ } ^\circ\text{C}/(\text{Pa} \cdot \text{s})$
					Initial	Cured		
PI-1	BABB	—	PEPA	496	114	312	0.04	1.6
PI-2	APBP	—	PEPA	392	110	342	0.03	0.88
PETI-298 ^[2, 15]	1,3,4-APB 3,4'-ODA	s-BPDA	PEPA	750	139	298	0.6	—
PETI-330 ^[19]	1,3,4-APB 1,3-PDA	a-BPDA	PEPA	750	ND	330	0.8	—

交联前玻璃化转变温度分别为 114 和 110 °C, 与 PETI-298 相比, 这两种预聚体具有更低的玻璃化转变温度, 这与预聚体结构单元的结构有关. 与 PETI-298 采用的 1,3-双(4-氨基苯氧基)苯(1,3,4-APB)和 3,4'-二氨基二苯醚(3,4'-ODA)相比, BABB 和 APBP 具有更多的醚键和间位结构, 且预聚体分子量较小.

图 1 给出了交联前后聚合物的红外光谱图. 图 1 谱线 a 和 b 为 PI-1 固化前后的红外光谱, 谱线 c 和 d 为 PI-2 固化前后的红外光谱. 固化前在 3400 cm^{-1} 处没有明显的吸收峰, 酰亚胺基的对称和不对称伸缩振动特征峰 1780 和 1721 cm^{-1} 没有明显变

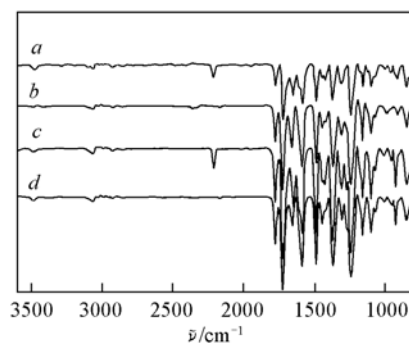


Fig. 1 FTIR spectra of phenylethynyl-terminated imide oligomers

a. PI-1, before cured; b. PI-1, after cured; c. PI-2, before cured; d. PI-2, after cured.

化, 表明固化前后 PI-1 和 PI-2 亚胺化基本完全; 固化前预聚体在 2210 cm^{-1} 处有明显的炔基特征吸收峰, 固化后炔基吸收峰消失, 表明预聚体完全交联. 通常, 在高温 ($350\sim 400\text{ }^{\circ}\text{C}$) 下, 交联反应首先发生扩链反应形成多烯结构, 然后经多种途径得到交联体系^[20], 但确切的交联机理仍在进一步研究中.

2.2 预聚体的流变性能

预聚体的熔体黏度数据及其稳定性由表 1 和图 2 给出. 图 2(A) 是预聚体在升温过程中熔体黏度随温度的变化曲线, 可以看出, 两种预聚体在 $200\sim 378\text{ }^{\circ}\text{C}$ 范围内均具有很低的熔体黏度 ($<1\text{ Pa}\cdot\text{s}$), 最低可达到 $0.04\text{ Pa}\cdot\text{s}$, 与 PETI-298 和 PETI-330 相比, PI-1 和 PI-2 在 $280\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时具有更低的熔体黏度. 稳定性研究表明, 在 $280\text{ }^{\circ}\text{C}$ 恒温 1 h, 树脂表现出很好的熔体黏度稳定性 ($0.03\sim 0.15\text{ Pa}\cdot\text{s}$), 这两种预聚体完全可以适用目前的 RTM 工艺制备树脂基复合材料. 图 2(B) 是预聚体在 $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时的熔体黏度随时间的变化曲线, 表明两种预聚体在 $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 恒温 1 h 同样表现出很低的熔体黏度 ($1\text{ Pa}\cdot\text{s}$ 左右) 和良好的熔体黏度稳定性. 同其它适用于 RTM 工艺的 PEPA 封端的聚酰亚胺相比, 这两种预聚体完全可以实现更低温度注胶 ($200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右), 这将极大地降低制件工艺对设备的要求, 从而降低制造成本. 两种预聚体具有如此低的熔体黏度及稳定性一方面由于预聚体结构单元简单, 分子量均一; 另一方面由于二胺中醚键及间位结构的引入, 使得分子链柔性增强, 分子链间相互作用减弱.

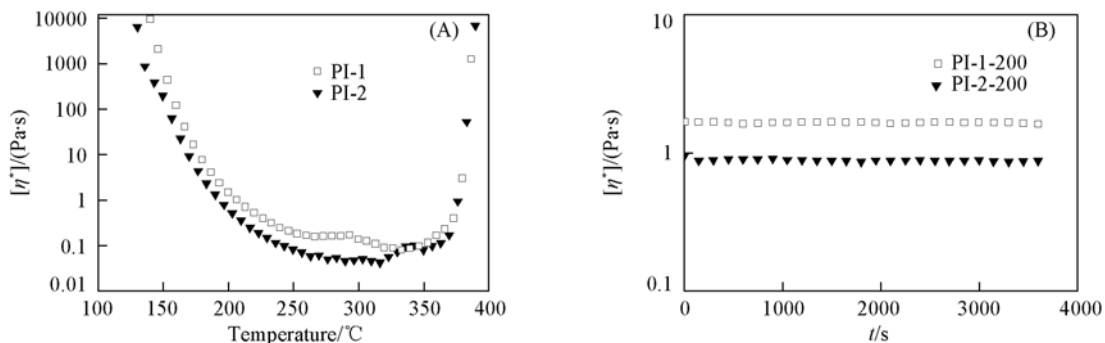


Fig. 2 Rheology of the uncured phenylethynyl-terminated imide oligomers

(A) $[\eta^*]$ vs. temperature; (B) $[\eta^*]$ vs. time.

2.3 预聚体的溶解性能

与预期的设想一致, 醚键及多个间位结构的引入, 增加了单体的柔性, 降低了聚酰亚胺高分子链的相互作用, 从而提高了其溶解性, 为改善复合材料溶液预浸加工提供了方便. 所制备的两种预聚体均易溶于 CH_2Cl_2 , THF, DMF, DMAc 和 NMP 等溶剂.

2.4 交联后聚合物的性能

由表 1 可以看出, 与 PETI-298 和 PETI-330 相比, PI-1 和 PI-2 具有更高的 T_g , 即具有更高的使用温度. 图 3 为 PI-1 和 PI-2 固化后树脂在氮气和空气中的热失重曲线. 结果显示, 两种聚合物在氮气中 5% 热失重分解温度都在 $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以上, 并且 $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时仍然具有 64% 以上的保持率; 在空气中 5% 热失重分解温度大于 $530\text{ }^{\circ}\text{C}$, 表明所制备的两种预聚体在固化后具有优异的热稳定性能. 图 4 为固化后树脂扭摆分析的模量和损耗曲线. 从图 4 看出, 两种树脂具有很高的 T_g , 分别为 310 和 $345\text{ }^{\circ}\text{C}$, 与 DSC 结

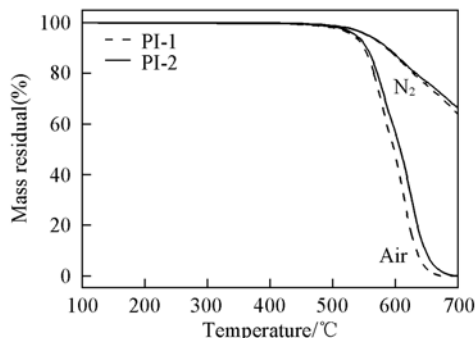


Fig. 3 TGA curves of cured phenylethynyl-terminated PI resins in N_2 and air

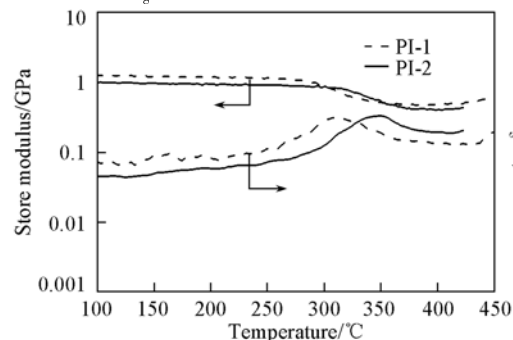


Fig. 4 TBA curves of cured phenylethynyl-terminated PI resins

果基本一致; 储存模量分别为 1.26 和 0.99 GPa, 且随着温度升高, 模量损失很小, 表明树脂具有很好的机械性能。

综上所述, 采用柔性结构的二胺单体制备的苯乙炔苯酐封端的预聚体在较低温度(200℃)下具有较低的熔体黏度及良好的稳定性, 完全满足 RTM 成型工艺要求, 大大降低了对设备的要求, 降低了制造成本, 且固化后的树脂具有优异的热稳定性及机械性能。

参 考 文 献

- [1] ZENG Jing-Cheng(曾竟成), YIN Chang-Ping(尹昌平), LIU Jun(刘钧). *Material Engineering*(材料工程)[J], 2006, **6**: 28—32
- [2] Smith J. G., Connell J. W., Hergenrother P. M. J. *Compos. Mater.* [J], 2002, **36**: 2255—2265
- [3] Meador M. A. *Annu. Rev. Mater. Sci.* [J], 1998, **28**: 599—630
- [4] CHEN Xiang-Bao(陈祥宝). *Journal of Aeronautical Materials*(航空材料学报)[J], 2000, **20**(1): 46—54
- [5] TAN Bi-En(谭必恩), YI Xiao-Su(益小苏). *Journal of Aeronautical Materials*(航空材料学报)[J], 2001, **21**(1): 55—62
- [6] Connell J. W., Smith J. G., Hergenrother P. M. *High Perform. Polym.* [J], 1997: 309—321
- [7] SONG Nai-Heng(宋乃恒), GAO Lian-Xun(高连勋), DING Meng-Xian(丁孟贤). *Chem. J. Chinese Universities*(高等学校化学学报)[J], 1999, **20**(5): 803—808
- [8] SUN Jian-Ping(孙建平), WU Hong-Cai(吴洪才), YING Zu-Jin(应祖金). *Chem. J. Chinese Universities*(高等学校化学学报)[J], 2004, **25**(2): 372—375
- [9] Hergenrother P. M., Smith J. G. *Polymer*[J], 1994, **35**(22): 4857—4865
- [10] Smith J. G., Connell J. W., Hergenrother P. M. *Polymer*[J], 1997, **38**(18): 4657—4865
- [11] Connell J. W., Smith J. G., Hergenrother P. M. *Macromol. Chem. Phys.* [J], 2000, **40**(2/3): 207—230
- [12] Hergenrother P. M., Connell J. W., Smith J. G. *Polymer*[J], 2000, **41**: 5073—5181
- [13] Zhou H. W., Chen C. H., Yokota R., *et al.* *High Perform. Polymer*[J], 2005, **17**: 193—212
- [14] Connell J. W. *Composition of and Method for Making High Performance Resins for Infusion and Transfer Molding Processes*, US 6359107 B1[P], 2002-03-19
- [15] Connell J. W., Smith J. G., Hergenrother P. M. *High Perform. Polymer*[J], 2003, **15**: 375—394
- [16] Smith JR. J. G., Connell J. W., Hergenrother P. M. *Macromol. Symp.* [J], 2003, **199**: 401—418
- [17] Hergenrother P. M., Havens S. J. *Polyimides Containing Carbonyl and Ether Connecting Groups*, US 4820791[P], 1989
- [18] RAO Xian-Hua(饶先花), DANG Guo-Dong(党国栋), ZHOU Hong-Wei(周宏伟). *Chem. J. Chinese Universities*(高等学校化学学报)[J], 2006, **27**(9): 1775—1778
- [19] Connell J. W., Smith J. G., Hergenrother P. M. *High Temperature Transfer Molding Resins Based on 2,3,3',4'-Biphenyltetracarboxylic Dianhydride*[R], 2002
- [20] Fang X. M., Xie X. Q., Simone C. D. *Macromol.* [J], 2000, **33**(5): 1671—1681

Preparation of Resin Transfer Moldable Phenylethyl-terminated Imide Oligomers

YU Xiao-Hui¹, ZHAO Xiao-Gang¹, LIU Chang-Wei¹, DANG Guo-Dong¹,
WANG Yun-Liang^{1,2}, ZHOU Hong-Wei^{1*}

(1. *Alan G. MacDiarmid Institute, Jilin University, Changchun 130012, China;*

2. *Chemical & Pharmaceutical College Jiamusi University, Jiamusi 154007, China*)

Abstract Two kinds of novel phenylethynyl terminated imide oligomers were prepared with BABB, APBP and PEPA. The melt viscosity stability of the oligomers and thermal stability, mechanical properties of cured resins were studied in this paper. The results show that the oligomers can be used to prepare the high performance resin-based composite materials *via* resin transfer molding (RTM) due to their low melt viscosities (about 1 Pa·s) and excellent stability at 200 °C. The cured resins exhibit excellent thermal stability and mechanical properties.

Keywords Polyimide; Oligomer; Phenylethynyl-terminated

(Ed.: W, Z)