

新材料与新技术

聚酰亚胺纤维增强树脂基复合材料的研究

温 友^{1,2} 孟祥胜¹ 范卫锋¹ 阎敬灵¹ 王 震^{1*}

(1.中国科学院长春应用化学研究所, 长春 130022; 2.中国科学院大学, 北京 100049)

摘 要 以聚酰亚胺纤维为增强体, 环氧树脂、双马来酰亚胺树脂、氰酸酯和聚酰亚胺树脂为基体, 通过模压成型法制备了 4 种聚酰亚胺纤维增强的树脂基复合材料。研究了 4 种基体树脂低聚物的固化行为和流变性能, 并表征了 4 种相应树脂基复合材料的热学、力学、介电性能以及纤维与树脂之间的界面性能。结果表明: 4 种基体树脂低聚物最低黏度都低于 15 Pa·s, 显示了良好的成型工艺性, 环氧树脂基复合材料的力学性能最好, 弯曲强度、弯曲模量和层间剪切强度分别达到 716 MPa、54.9 GPa 和 56.5 MPa; 聚酰亚胺树脂基复合材料的耐热等级最高, 玻璃化转变温度大于 300℃; 氰酸酯树脂基复合材料的介电性能最优, 介电常数在低频段低于 3.3。

关键词 聚酰亚胺纤维, 树脂基复合材料, 热学性能, 力学性能, 介电性能

Study on polyimide fiber reinforced resin matrix composites

Wen You^{1,2} Meng Xiangsheng¹ Fan Weifeng¹ Yan Jingling¹ Wang Zhen¹

(1.Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022;
2.University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049)

Abstract The polyimide fiber reinforced epoxy resin, bismaleimide resin, cyanate ester and polyimide resin matrix composites were prepared by compression molding. The curing behavior and rheological properties of four types of oligomers were researched, and the thermal, mechanical, dielectric properties and the interface morphology between resins and fibers of their corresponding composites were fully characterized. The results showed that the minimum melt viscosities for these oligomers were lower than 15 Pa·s, which was demonstration of their excellent processability. The mechanical properties of epoxy matrix composites were the best, the bending strength, modulus and interlaminar shear strength can reach 716 MPa, 54.9 GPa and 56.5 MPa, respectively; the heat-resistance of polyimide matrix composites was the highest, the glass transition temperature can exceed 300℃. The dielectric properties of cyanate ester matrix composites was the most excellent, the dielectric constant was less than 3.3.

Key words polyimide fiber, resin matrix composite, thermal property, mechanical property, dielectric property

树脂基复合材料具有可设计性强、比强度高、比模量大、抗疲劳性能好、耐化学腐蚀性和耐候性良好等优点, 在航空航天、国防军工、机械、电子和化工等领域得到广泛应用^[1-2], 其主要以高性能连续纤维为增强体, 有机高分子材料为基体, 通过复合工艺制备而成, 常用的纤维增强体主要有碳纤维、玻璃纤维、石英纤维、芳纶和超高分子量聚乙烯纤维等。目前, 聚酰亚胺(PI)纤维是一种正在重点开发的新型高性能纤维, 其主链结构中含有大量的酰亚胺环和芳环,

分子链刚性大, 分子间作用力强, 并且纤维在制备过程中, 经过牵伸等处理使纤维沿轴方向高度取向且结构致密, 因而 PI 纤维具有高强度和高模量等优异的力学性能^[3-4]。相比较于芳纶和超高分子量聚乙烯纤维, PI 纤维具有更高的耐温等级、更优的抗紫外老化性能、更强的耐酸性能和更低的吸湿率等优点; 而与碳纤维和玻璃纤维相比, PI 纤维具有更好的韧性、更高的断裂伸长率, 是一种性能优异的树脂基复合材料增强体^[5-6]。Ge 等^[7]研制出了多种不同

基金项目: 国家自然科学基金(51473157); 江苏省重点研发计划(BE2015008-1)

作者简介: 温友(1988-), 男, 博士研究生, 主要研究方向为聚酰亚胺材料。

联系人: 王震(1973-), 男, 博士, 研究员, 主要研究方向为高性能树脂及复合材料。

化学结构的高强、高模 PI 纤维,如 S35M 型号,其强度为 $3.5 \pm 0.2 \text{ GPa}$ 、模量为 $150 \pm 10 \text{ GPa}$ 和断裂伸长率为 2.5%。

目前,PI 纤维的研究主要集中在 PI 分子结构、纺丝工艺与 PI 纤维性能的关系^[8-15]等方面。有关 PI 纤维增强树脂基复合材料的报道,其增强体却主要集中在 PI 短纤维或纳米纤维,Wang 等^[16]报道了短切三维 PI 纤维毡增强环氧树脂基复合材料,Chen 等^[17]报道了 PI 纳米纤维膜增强尼龙 6 树脂基复合材料,但并没有利用到 PI 纤维高强、高模的优点,增强效果并不显著。然而,有关高强、高模 PI 长纤维增强基体树脂的研究相对较少,张梦颖等^[7,18]对比研究了 PI、Kevlar 和 F12 3 种纤维与环氧树脂复合后的性能,研究表明 PI 纤维与环氧树脂之间具有良好的力学和界面性能,但是高强、高模 PI 纤维增强几种常见的树脂基复合材料的对比研究仍还未见报道。本研究首先对 4 种基体树脂的固化行为和流变特性进行了详细研究,然后采用高强、高模 PI 长纤维与 4 种热固性树脂通过模压成型法制备了 4 种高性能复合材料,并对其力学、热学、电学性能以及纤维与树脂之间的微观形貌进行了表征与分析。

1 实验部分

1.1 原料与仪器

聚酰亚胺纤维(PI,强度 3.44 GPa ,模量 98.6 GPa ,断裂伸长率 3.63%),北京化工大学武德珍课题组;4,4'-二氨基二苯甲烷四缩水甘油胺(TGDDM)、环氧树脂(MF-4101 牌号,工业级),湖北珍正峰新材料有限公司;4,4'-二氨基苯砒(DDS,纯度 $\geq 99.5\%$),武汉远成共创科技有限公司;双马来酰亚胺树脂(BMI,纯度 $\geq 99\%$),洪湖市双马新材料科技有限公司;二烯丙基双酚 A(o-DABPA,纯度 $\geq 95\%$),莱州市莱玉化工有限公司;双酚 A 型氰酸酯单体(BADCy,纯度 $\geq 99\%$),扬州天启新材料股份有限公司;2,3,3',4'-联苯四甲酸二酐(3,4'-BPDA,纯度 $\geq 99\%$),常州阳光药业有限公司;4,4'-二氨基二苯醚(4,4'-ODA,纯度 $\geq 99\%$),山东万达化工有限公司;降冰片烯二酸酐(NA,纯度 $\geq 99\%$),上海南翔试剂有限公司;丙酮(分析纯),北京化工厂;N,N-二甲基甲酰胺(DMF)、二甲苯(分析纯),天津富宇精细化工有限公司。

差示扫描量热仪(DSC,Q2000 型),美国 TA 公司,测试时样品密封在铝盘中,升温速率 $10^\circ\text{C}/\text{min}$,

N_2 气氛;高级扩展流变仪(AR2000ex 型),美国 TA 公司,应变为 5%,角频率为 10Hz,振荡模式下测试;动态热机械分析仪(DMA,Q800 型),美国 TA 公司,升温速率 $3^\circ\text{C}/\text{min}$,频率为 1Hz,单悬臂模式,样品尺寸为 $30\text{mm} \times 6\text{mm} \times 2\text{mm}$;电子万能材料试验机(5982 型),美国 Instron 公司,室温,速率为 $2\text{mm}/\text{min}$;场发射扫描电子显微镜(SEM,XL-30 型),荷兰 Philips 公司,断裂面进行喷金处理;阻抗分析仪(4294A 型),美国 Agilent Technologies 公司,室温,低频段, $1\text{kHz} \sim 10\text{MHz}$ 。

1.2 实验方法

1.2.1 树脂低聚物的制备

环氧树脂(EP):先将黏稠的 TGDDM 树脂倒入烧杯中,在 80°C 下融化成液态,再加入 DDS 白色粉末,磁力搅拌至透明液体后,继续搅拌 20min,放入冰箱中低温存储,其中 TGDDM 与 DDS 的质量比为 100:33。

BMI:先将 BMI 与 o-DABPA 以质量比为 2:1 加入到三口瓶中,加热到 135°C ,机械搅拌,待 BMI 与 o-DABPA 完全溶成棕黄色透明液体,再搅拌 20min,关掉加热,放入冰箱中低温存储。

氰酸酯(CE):将 BADCy 粉末加入到三口瓶中,通入 N_2 ,机械搅拌,在 $160 \sim 180^\circ\text{C}$ 之间反应一定时间,使用平板流变仪监测低聚物反应程度,当黏度在 100°C 下达到 $160 \sim 200 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ 时,迅速降至室温,放入冰箱中低温存储。

PI 树脂:先将 4,4'-ODA(30.36g,0.15mol)和 3,4'-BPDA(29.42g,0.1mol)溶于 305g DMAc 中,室温反应 4h,再加入 NA(16.42g,0.1mol)反应 12h,再加入 76g 二甲苯,升温至 180°C ,回流带水,高温反应 18h,自然冷却至室温,反应后产物盛入大量乙醇当中,用乙醇和水分别洗 4 遍,然后在真空烘箱中, 150°C 真空干燥,得到黄色聚酰亚胺粉末 66.2g,收率为 93.5%。

1.2.2 PI 纤维增强树脂基复合材料的制备

将环氧树脂和氰酸酯预聚物分别与丙酮配制成固含量为 30%(wt,质量分数,下同)树脂溶液,双马来酰亚胺预聚体和 PI 树脂低聚物分别与 DMF 溶剂配制成固含量为 35%的树脂溶液,再通过单丝缠绕机将 PI 纤维分别通过装有上述 4 种树脂溶液的胶槽,制备成单向预浸料,再烘干溶剂,裁剪成模具尺寸大小的样条,铺于涂有脱模剂的模具中,按图 1 所示制备工艺进行模压。

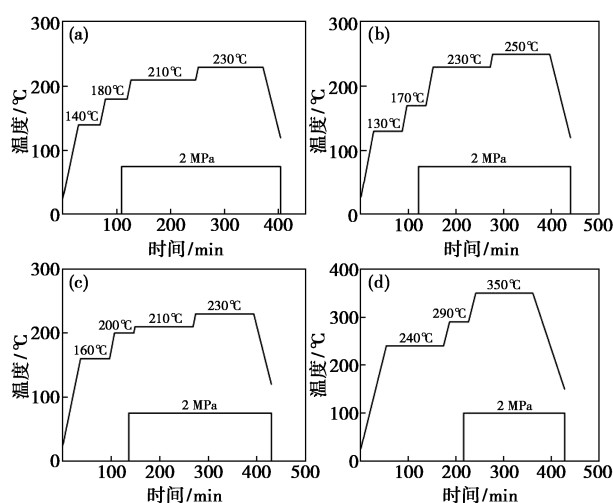


图 1 4 种树脂基复合材料的制备工艺图
[(a) PI/EP; (b) PI/BMI; (c) PI/CE; (d) PI/PI]

2 结果与讨论

2.1 DSC 分析

4 种基体树脂预聚体的 DSC 曲线见图 2。由图可知,加热速率为 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 时,EP 在 200°C 左右开始固化,在 264°C 出现最大放热峰,主要对应二胺与环氧官能团的缩合反应;BMI 室温为固态,首先在 150°C 左右有一个熔融峰,然后在 179°C 附近出现一个双烯加成反应的小放热峰,最后在 257°C 出现一个共轭二烯与双马来酰亚胺双键的成环反应放热峰;CE 预聚体室温为浅黄色的黏稠液体,没有熔融峰,在 250°C 左右开始固化, 290°C 附近出现最大交联放热峰,对应氰酸根的三聚成环反应;PI 低聚物室温为固体粉末,在 208°C 附近有一个熔融峰,在 338°C 附近出现最大放热峰,对应封端剂(降冰片烯二酸酐)的交联反应。EP、BMI 和 CE 交联固化温度相对较低,放热峰较宽,反应过程相对平缓,PI 固化温度较高,主要是因为降冰片烯二酸酐的交联反应在高温条件下才能引发。

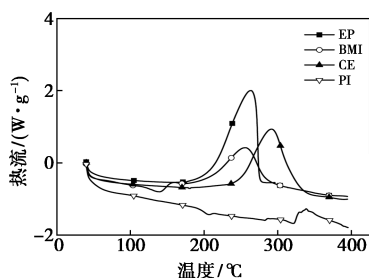


图 2 4 种基体树脂的 DSC 曲线图

2.2 流变性能

温度和时间对 4 种基体树脂黏度的影响见图 3。

由图可知,在加热速率为 $4^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 下,EP、BMI 和 CE 的预聚体在交联之前都有较低的黏度值,都在 $5\text{Pa}\cdot\text{s}$ 以下,具有较好的流动性,有利于树脂对纤维表面的浸润,且固化温度相对较低,具有较宽的加工窗口,有利于复合材料的成型,而 PI 在低温时为固体粉末状态,到 220°C 后才开始熔化,在 290°C 左右出现黏度最低点,为 $14\text{Pa}\cdot\text{s}$ 左右,超过 320°C 后,快速发生交联固化反应,加工温度较高且窗口相对较窄,加工性能在这 4 种基体树脂中相对较差,但 4 种基体树脂低聚物的最低黏度都低于 $15\text{Pa}\cdot\text{s}$,显示出良好的成型工艺性。经过多组不同温度梯度下的黏度-时间流变试验,最终选定 EP、BMI、CE 和 PI 的加压点温度分别在 180°C 、 170°C 、 200°C 和 290°C ,主要是因为在此温度下,4 种树脂的黏度值都较低,能充分浸润纤维表面,且 4 种基体树脂的黏胶时间都在 30min 左右,由图还可知,黏度的增长速率较为平稳,有利于排气加压,降低复合材料的孔隙率。

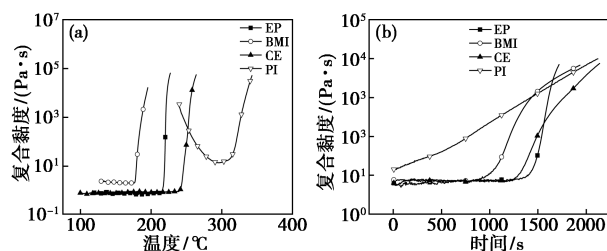


图 3 温度(a)和时间(b)对 4 种基体树脂黏度的影响

2.3 动态机械性能

PI 纤维属于高性能有机纤维,玻璃化转变温度在 310°C 左右,用其制备的复合材料的最终使用温度则由纤维和树脂两者中玻璃化转变温度较低者决定。4 种树脂基复合材料的 DMA 曲线见图 4。由图可知,PI 纤维增强的 EP 基复合材料的耐温等级最低,储存模量在 240°C 附近发生快速下降, $\tan\delta$ 峰在 260°C 附近,这主要是因为 EP 分子结构中含有大量的碳碳和碳氧等单键,分子链段的运动位阻相对较小,玻璃化转变温度最低。CE 和 BMI 基复合材料在 290°C 附近储存模量快速下降,两者的 $\tan\delta$ 峰基本都在 305°C 左右,PI 基复合材料在 310°C 附近储存模量开始显著下降,主要是因为 PI 纤维超过玻璃化转变温度后,力学性能发生明显降低,但由于 PI 树脂的分子结构中,不仅含有大量的苯环和芳杂环,还具有致密的交联网络,分子链段运动的空间位阻较大,致使耐高温等级比 PI 纤维高,在未达到 PI 树脂玻璃化转变温度之前,复合材料的储存模量仍能维持在 3GPa 以上。4 种 PI 纤维增强的树脂基复

合材料都有较好的耐高温性能,其中 PI 基复合材料的耐热性最高,玻璃化转变温度大于 300℃,EP 基复合材料最低。

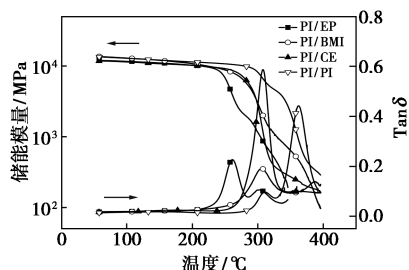


图 4 4 种树脂基复合材料的 DMA 曲线图

2.4 界面与力学性能

树脂基复合材料的力学性能主要取决于纤维以及纤维与基体树脂之间的界面,良好的界面性能可有效地将载荷从基体传递给纤维增强体,起到较好的增强效果。图 5 为 4 种树脂基复合材料的 SEM 图。由图可知,这 4 种基体树脂都能与 PI 纤维紧紧的粘附在一起,其中相对于 BMI 基复合材料,EP 以及 CE 基复合材料的界面中,每根纤维上都粘附了较多树脂,两者的界面性能更好,主要归因于这两种基体树脂含有较多的氧醚键等极性官能团,粘附力更强。此外,两者在粘胶之前都具有较低的熔体黏度,对纤维表面有良好的浸润性,降低了纤维与基体树脂之间的孔隙率。

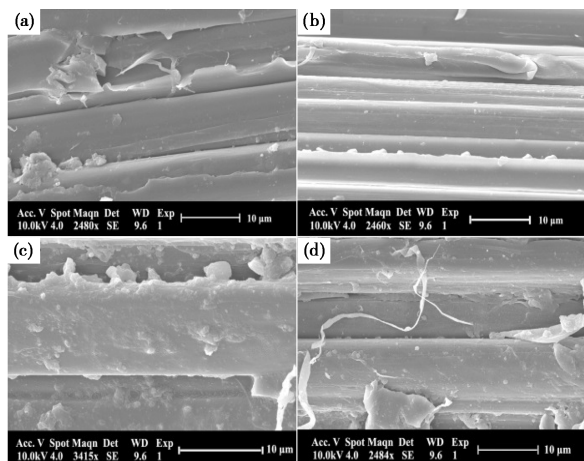


图 5 PI/EP(a)、PI/BMI(b)、PI/CE(c)和 PI/PI(d)的 SEM 图

表 1 列出了 4 种树脂基复合材料的机械性能。由表可知,4 种树脂基复合材料都具有较高的弯曲强度、弯曲模量和层间剪切强度,是因为 PI 纤维与 4 种基体树脂有良好的界面性能,且都主要由 PI 纤维的力学性能决定;其中,EP 基复合材料的力学性能最高,弯曲强度、模量和层间剪切强度分别达到

716MPa、54.9GPa 和 56.5MPa,CE 基复合材料的力学性能位于其次,主要是由于这两种基体树脂与纤维之间的粘附力更强,界面性能更好。

表 1 4 种树脂基复合材料的机械性能

复合 材料	测试温度/ ℃	弯曲强度/ MPa	弯曲模量/ GPa	层间剪切 强度/MPa
PI/EP	23	716	54.9	56.5
PI/BMI	23	625	50.1	52.1
PI/CE	23	673	54.1	55.6
PI/PI	23	640	51.5	54.2

2.5 介电性能

4 种树脂基复合材料的介电常数-频率曲线见图 6。由图可知,4 种树脂基复合材料的介电常数都随频率的增加而降低,在 10MHz 时,4 种复合材料的介电常数均在 3.2~3.6 之间,其中 EP 和 BMI 基复合材料的介电常数相对较高,CE 基复合材料的介电常数最低。4 种树脂基复合材料中的增强体都是 PI 纤维,介电常数的大小则主要取决于基体树脂,EP 和 BMI 的分子结构中含有较多的极性非对称性官能团,极化程度相对较高,且能形成大量的氢键,吸水率也相对较大,致使介电常数相对较高;而 CE 交联固化后形成了聚氰脲酸酯网络结构,分子结构中电负性大的氧原子和氮原子对称围绕电负性小的碳原子,平衡了电子吸引作用,使得偶极运动短暂,降低了在电磁场中的能量储存。另外,氰酸酯结构中缺乏质子给予体,不能形成强氢键,降低了吸水率,使其复合材料具有较低的介电常数,在低频段低于 3.3,可作为优异的透波材料用于飞行器的天线罩等。

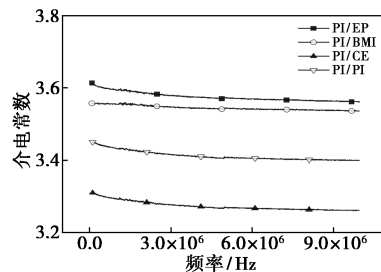


图 6 4 种树脂基复合材料的介电常数-频率曲线图

3 结论

4 种基体树脂都具有较好的成型工艺性能,通过模压制备的 4 种 PI 纤维增强的树脂基复合材料均具有较高的耐热等级,良好的力学性能、界面性能和介电性能。4 种 PI 纤维增强的树脂基复合材料

中,EP与PI纤维之间的粘附性最好,界面性能最优,其复合材料的弯曲强度、弯曲模量和层间剪切强度分别达到716MPa、54.9GPa和56.5MPa;PI树脂耐温等级最高,与之相应的复合材料在超过350℃仍能维持较高的模量;CE的介电性能最好,其复合材料的介电常数在低频段低于3.3。

参考文献

- [1] 陈祥宝,张宝艳,邢丽英.先进树脂基复合材料技术发展及应用现状[J].中国材料进展,2009,28(6):2-12.
- [2] 杜善义.先进复合材料和航空航天[J].复合材料学报,2007,24(1):1-12.
- [3] Eashoo M, Shen D X, Wu Z Q, et al. High-performance aromatic polyimide fibres: 2. thermal mechanical and dynamic properties[J]. Polymer, 1993, 34(15): 3209-3215.
- [4] Kaneda T, Katsura T, Nakagawa K, et al. High-strength-high-modulus polyimide fibers II. spinning and properties of fibers [J]. Journal of Applied Polymer Science, 1986, 32(1): 3151-3176.
- [5] 陈莲,李基,杨薇弘,等.高强高模聚酰亚胺纤维与对位芳纶的综合性研究[J].合成纤维,2016,45(4):27-32.
- [6] 张清华,张春华,陈大俊,等.聚酰亚胺高性能纤维研究进展[J].高科技纤维与应用,2002,27(5):11-14.
- [7] Ge Qian, Niu Hongqing, Zhang Mengying, et al. High-performance polyimide fiber and its application in composites [C]. Shanghai: The Twelfth Proceedings of China-Japan Seminar on Advanced Aromatic Polymers, 2006.
- [8] Zhang Q H, Luo W Q, Gao L X, et al. Thermal mechanical and dynamic mechanical property of biphenyl polyimide fibers[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2004, 92(3): 1653-1657.
- [9] Zhang Q H, Dai M, Ding M X, et al. Morphology of polyimide fibers derived from 3,3',4,4'-biphenyltetracarboxylic dianhydride and 4,4'-oxydianiline[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2004, 93(2): 669-675.
- [10] Wang S H, Dong J, Li Z T, et al. Polyimide fibers prepared by a dry-spinning process: enhanced mechanical properties of fibers containing biphenyl units[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2016, 133(31): 43727-43735.
- [11] Dong J, Yin C Q, Zhang Z X, et al. Hydrogen-bonding interactions and molecular packing in polyimide fibers containing benzimidazole units[J]. Macromolecular Materials and Engineering, 2014, 299(10): 1170-1179.
- [12] Gao G Q, Dong L, Liu X Y, et al. Structure and properties of novel PMDA/ODA/PABZ polyimide fibers[J]. Polymer Engineering and Science, 2008, 48(5): 912-917.
- [13] Liu X Y, Gao G Q, Dong L, et al. Correlation between hydrogen-bonding interaction and mechanical properties of polyimide fibers[J]. Polymers for Advanced Technologies, 2009, 20(4): 362-366.
- [14] Cheng S Z D, Wu Z Q, Eashoo M, et al. A high-performance aromatic polyimide fiber: 1. structure, properties and mechanical-history dependence[J]. Polymer, 1991, 32(10): 1803-1810.
- [15] Eashoo M, Wu Z Q, Zhang A Q, et al. High performance aromatic polyimide fibers: 3. a polyimide synthesized from 3,3',4,4'-biphenyltetracarboxylic dianhydride and 2,2'-dimethyl-4,4'-diaridinobiphenyl [J]. Macromolecular Chemistry and Physics, 1994, 195(6): 2207-2225.
- [16] Wang H Y, Zhu Y X, Yan L, et al. Epoxy composite reinforced with three-dimensional polyimide fiber felt: fabrication and tribological properties investigation [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2016, 133(43): 44160-44168.
- [17] Chen Y, Han D H, Ouyang W, et al. Fabrication and evaluation of polyamide 6 composites with electrospun polyimide nanofibers as skeletal framework[J]. Composites Part B Engineering, 2012, 43(5): 2382-2388.
- [18] 张梦颖,牛鸿庆,韩恩林,等.高强高模聚酰亚胺纤维及其应用研究[J].绝缘材料,2016,49(8):12-16.

收稿日期:2017-08-17

修稿日期:2018-03-15

天津工业生物所在利用人工融合蛋白提高甲醇生物转化速度方面取得新进展

甲醇作为一种替代碳源,与现有发酵原料相比,具有来源丰富、价格低廉、还原性高等优势。因此,研究甲醇生物转化技术,发展基于甲醇的生物制造产业,具有重大的社会经济意义。甲醇氧化生成甲醛是甲醇生物转化的第一步,也是限速步骤。提高甲醇氧化速度,同时避免高毒性中间物甲醛的积累,是提高甲醇生物转化速度的关键。

近日,中科院天津工业生物技术研究所郑平研究员带领的系统与合成生物技术研究团队和孙际宾研究员带领的系统生物学中心研究团队合作,理性设计并构建了核酮糖单磷酸甲醇利用途径关键酶的融合蛋白,提高了甲醇到

关键代谢中间物果糖-6-磷酸(F6P)的转化速度。研究人员对不同来源的NAD⁺依赖型甲醇脱氢酶(Mdh)、3-己酮糖-6-磷酸合成酶(Hps)和6-磷酸-3-己酮糖异构酶(Phi)进行了活性筛选,择优构建了双功能融合蛋白(Mdh-Hps和Hps-Phi)和三功能融合蛋白(Mdh-Hps-Phi),并评估了不同长度柔性linker对融合蛋白催化效率的影响。最优融合蛋白的甲醇氧化活性提高了4.8倍,F6P生成速度提高了30%。动态光散射和透射电镜分析表明,蛋白融合表达改变了蛋白的聚体状态,形成了较大的组装体,进而可能影响了催化活性。该研究为解决甲醛毒性及提高甲醇生物转化速度提供了有效策略。(新型)