

综述与专论

聚酰亚胺材料在智能制造领域的应用进展

张 燕 职欣心 武 晓 郭晨雨 毕洪生 刘金刚*

(中国地质大学(北京)材料科学与工程学院,北京 100083)

摘 要 综述了聚酰亚胺材料在智能制造领域的应用进展以及未来发展趋势。从智能制造技术的特征及其对新材料的应用需求、适用于智能制造技术的聚酰亚胺新材料的开发以及该材料在智能制造技术中的典型应用等方面进行了阐述,着重介绍了 3D 增材制造领域用负性光敏型聚酰亚胺以及热塑性聚酰亚胺材料的研究及应用进展。

关键词 聚酰亚胺,智能制造,3D 打印,光敏型聚酰亚胺,热塑性聚酰亚胺

Recent progress of polyimide applied in intelligent manufacturing

Zhang Yan Zhi Xinxin Wu Xiao Guo Chenyu Bi Hongsheng Liu Jingang

(School of Materials Science and Technology, China University of Geosciences, Beijing 100083)

Abstract The recent applications and future developing trends of polyimides (PI) in intelligent manufacturing (IM) fields were summarized. Several aspects, including the characteristics of IM techniques and their property demands on the new materials; the research and development (R&D) status for novel PI materials applicable for IM fabrication; and the typical applications of PIs in IM fields were mainly presented. Particularly, R&D conditions for PI materials applicable for 3D additive manufacturing (AM), including negative photosensitive PIs (PSPI) and thermoplastic PIs (TPI) were emphatically introduced.

Key words polyimide, intelligent manufacturing, 3D printing, photosensitive polyimide, thermoplastic polyimide

近年来,先进智能制造(IM)技术得到迅猛发展。IM 技术是在传统制造技术的基础上,不断吸收和发展机械、电子、能源、材料、信息及现代管理技术的成果,将其综合应用于产品设计、制造、检验、管理服务等产品生命周期的全过程,以实现优质、高效、低耗、灵活、清洁的生产技术模式,取得理想技术经济效果的制造技术的总称^[1-3]。与电子信息、绿色能源等高度依赖新材料的高技术产业类似,IM 技术对新材料的依赖性明显高于传统制造产业。智能化生产流程要求使用的新材料具有更好的刺激响应性以及多功能化特性,以适应选择性激光烧结(SLS)、熔融沉积成型(FDM)、3D 打印等先进智能化制造技术以及各种智能元器件,包括传感器、处理器、存储器、通信模块等的应用需求^[4]。另一方面,IM 技术

的快速发展也为新材料的研制与开发提供了难得的历史契机。例如,IM 技术在碳纤维增强聚合物复合材料、集成电路封装材料制造等领域已得到应用^[5-6]。可以说,IM 技术的广泛应用极大地推动了新材料的功能化和智能化发展步伐,使得材料的发展进入了新的里程。“通用材料功能化→功能材料集成化→集成材料智能化”的发展趋势已经成为 IM 时代新材料发展的典型特征。

1 IM 领域用聚合物材料发展现状

新材料对于制造技术的发展向来有“一代材料、一代器件、一代装备”的推动作用。但反过来,以 IM 为代表的先进制造技术的发展在未来相当长一段时间里对于相关新材料的需求都会沿袭“应用一代、研

基金项目:中国地质大学(北京)基本科研业务费(53200759028);北京高等学校高水平人才交叉培养“实培计划”项目

作者简介:张燕(1995-),女,硕士研究生,主要从事笼型聚倍半硅氧烷改性聚酰亚胺材料研究工作。

联系人:刘金刚(1973-),男,博士,教授,主要从事电子与显示领域用聚酰亚胺材料的基础与应用研究。

制一代、预研一代、探索一代”的可持续发展格局。新材料的研发必须不断创新以适应 IM 等新型制造技术的发展需求。未来新材料的制备技术将更加注重发展短流程、低污染、低能耗、可回收、绿色化、数字化等先进制造技术。在发达国家,通常采用的是材料先行战略,优先部署材料研发,成熟一批,应用一批。与发达国家相比,我国材料的发展通常从属于重大工程,存在“材料后研制、装备等材料”现象,材料研发先导性不足。因此,在以 IM 技术为代表的新一轮产业革命到来的今天,新材料的研发更是刻不容缓。材料领域的四大成员,即金属材料、无机非金属材料(陶瓷)、聚合物材料以及复合材料在现有 IM 技术中均受到广泛关注^[7],尤其是聚合物材料以低成本、易加工、多样性等特点在 IM 制造领域中备受青睐^[8]。

传统的应用于增材制造的商业化聚合物材料包括丙烯酸酯类聚合物、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯(ABS)共聚物、聚酰胺(尼龙)、聚碳酸酯(PC)等,上述聚合物的使用温度一般低于 200℃,无法满足航空、航天等特殊领域,如飞机发动机组件(轴承、衬套、外壳)以及通道等的应用需求。因此,近年来,具有更高耐温等级的高性能工程塑料,如“高温塑料”以及“超高温塑料”在智能制造领域中受到高度重视。聚酰亚胺(PI)、聚醚酰亚胺(PEI)、聚酰胺酰亚胺(PAI)、聚酯酰亚胺(PEsI)、双马来酰亚胺(BMI)等酰亚胺类聚合物作为耐温等级较高的聚合物材料,以优异的综合性能在现代工业中得到了广泛应用^[9]。同时,酰亚胺类聚合物灵活的分子结构设计特性以及应用形式的多样性(粉体、浆料、清漆、薄膜、复合材料等)使其在智能制造领域,尤其是在 3D 打印技术中备受关注^[10]。3D 打印技术是智能制造领域的一项颠覆性创新技术,对社会生产模式和人类生活方式具有深刻影响,更为重要的是,这一技术的出现为多元化、高值化利用材料提供了新的机遇和方向。酰亚胺类聚合物材料与 3D 打印技术的完美结合极大地推动了这类聚合物材料的应用,并且显著降低了制造和应用成本。

3D 打印作为增材制造技术中的重要一员,是智能制造领域中应用最为广泛、技术成熟度最高的一项技术。3D 打印技术按照材料成型机制的不同可分为光固化材料 3D 打印、熔融材料 3D 打印以及粘接材料 3D 打印等^[11]。因此要求使用的聚合物耗材或具有光固化特征,或具有热熔特性(热塑性)。符

合 3D 打印技术要求的 PI 材料包括光敏型聚酰亚胺(PSPI)和热塑性聚酰亚胺(TPI)。

2 3D 打印用 PSPI 研究现状

增材制造所用光固化树脂一般需要满足以下条件:(1)良好的储存稳定性,固化前性能稳定,在树脂槽储存过程中以及可见光照射下不发生化学反应;(2)黏度小、光敏感度高,对 355nm 波长具有高响应速度;(3)固化收缩小;(4)溶胀小;(5)半成品强度高;(6)最终固化产物具有较好的力学性能,耐化学试剂性能优良,易于洗涤和干燥,并具有良好的热稳定性;(7)毒性小^[12]。PSPI 基本满足上述要求,因此在 3D 打印技术中应用前景广阔。

PSPI 最早用于简化集成电路(IC)的制造工序。按照光化学反应机理,PSPI 可分为负性与正性两类。负性 PSPI 在紫外光源辐照下分子结构发生交联反应,辐照部位的溶解性变差,在显影液的作用下,未被辐照的区域被漂洗掉,固化后辐照部位则形成了与掩膜版相反的电路图形。正性 PSPI 则相反,辐照部位发生光降解反应,显影、固化后形成与掩膜版相同的电路图形。近年来,随着 IC 芯片特征尺寸的不断缩小、晶圆尺寸的不断增大以及封装密度的不断增加,具有精度高、环境相容性好等特性的正性 PSPI 正在成为 IC 封装材料市场的主流产品。虽然正性 PSPI 在 IC 芯片封装领域中得到了广泛应用,但对于 3D 打印技术而言,负性 PSPI 由于辐照后可发生光交联反应,因此更适用于 3D 增材制造工艺。

按照感光机制的不同,负性 PSPI 可分为酯型、离子型和本征型^[13-14]。酯型、离子型 PSPI 是由 PI 的可溶性前驱体聚酰胺酸酯或聚酰胺酸盐构成的,高温亚胺化过程中需要进一步脱除小分子水或醇才能最终生成 PI。而本征型 PSPI 本身已经预亚胺化,固化过程中不发生化学脱水或脱醇反应。3D 打印技术要求每一层材料都具有良好的尺寸稳定性,在成型过程中不能产生过大的收缩,否则会严重影响最终制品的精度。本征型 PSPI 固化前后的收缩率仅为 5%~9%,远低于其他类型的负性 PSPI 的收缩率(30%~50%)。这主要是由于本征型 PSPI 一方面已经预亚胺化,另一方面其本身具有光敏感性,不需要加入任何光敏助剂即可实现光固化目的,因此成型过程中不存在亚胺化脱水以及光敏助剂流失等导致的体积收缩问题。其他类型的 PSPI 配方

中往往需要加入质量分数 20% 左右的光敏剂,光固化过程中残留的光敏剂会通过漂洗、热固化等工序脱除,这样就会造成固化制品存在较大的收缩率和孔隙率。需要注意的是,与其他类型负性 PSPI 的光敏度相比,目前商业化本征型 PSPI 的光敏感度较低,因此 3D 打印过程中光固化速度较慢^[15]。

Hegde 等^[16]采用掩膜投影立体光刻(MPSL)技术,首次实现了 Kapton® 型 PI 材料,即聚(均苯四甲酸-二氨基二苯醚)(PMDA-ODA)材料的 3D 打印成型。研究过程中课题组首先制得带有可光交联的丙烯酸基团的可溶性 PI 前驱体——聚酰胺酸二丙烯酸酯(PADE),然后加入光交联剂、光引发剂等配成 3D 打印溶液。将该溶液用波长 350~420nm 的紫外光源辐照交联后形成不溶性 PADE 凝胶。PADE 凝胶强度较高,可以保持独立支撑的形态。将 PADE 凝胶充分洗涤、干燥后,于氮气保护下经过高温亚胺化得到 PMDA-ODA 型 PI 部件。整个热处理过程中,PADE 凝胶转化为 PI 制件,体积收缩率达到了 52%。由于体积收缩是各向同性的,因此 PI 制件保持了良好的几何完整性。PI 制件的性能与采用传统两步法制备的 PMDA-ODA 薄膜的性能基本相当。该研究成果为耐高温聚合物材料[包括 PI、聚苯并噁唑(PBO)等]的 3D 打印制造提供了参考。但对于快速成型而言,最重要的是精度。成型时的收缩不仅会降低制件的精度,更重要的是固化收缩还会导致零件翘曲、变形、开裂等。因此,高达 52% 的收缩率无疑是后续相关实验需考虑的问题。

Guo 等^[17]采用含氟二酐与含硅二胺、含羟基二胺进行共聚,以顺丁烯二酸酐(MA)封端,制备了双马来酰亚胺。将可光交联的丙烯酸酯基团通过双马来酰亚胺分子结构中的羟基引入聚合物结构中,制备了 PSPI 齐聚物。将 PSPI 齐聚物与乙烯基吡咯烷酮、甲基丙烯酸月桂酸酯以及聚乙二醇双丙烯酸酯等反应型稀释剂和光引发剂复配,得到 3D 打印用溶液。该溶液经过 3D 打印操作可制得结构复杂的 PI 零部件,如滤油器芯等。由于 3D 打印用溶液不含惰性有机溶剂,因此 3D 打印前后材料的力学性能等未发生明显变化,体积收缩率也较小。由于控制了 PSPI 的相对分子质量以及采用了大量含柔性链节的活性稀释剂,因此制备的 PI 制件的热性能和力学性能与商业化 PI 材料相比有一定的差距。但研究结果验证了 PSPI 材料用于 3D 打印制造的

可行性,对实现 PI 材料的 3D 打印制造具有重要的参考价值。

3 3D 打印用 TPI 研究进展

相对于光固化材料 3D 打印技术而言,熔融材料 3D 打印技术目前更具有实用性。近期沙特基础工业(Sabir)公司推出了适用于 3D 打印技术的 Ultem® 9085 树脂。该树脂是聚醚酰亚胺(PEI)与聚碳酸酯(PC)的共混材料^[18]。Ultem® 9085 树脂的高比强度以及良好的燃烧、发烟、毒性(FST)特性使其成为航空、航海以及地面交通等交通运输行业的理想选择。采用 Ultem® 9085 树脂,配合 3D 打印技术可以生产各种功能性零部件,其生产成本及生产效率较传统加工工艺均得到显著改善。目前,以 Ultem® 9085 树脂为基材,通过 3D 打印成型的部件在飞机、高铁、核电等高新技术领域均得到广泛应用。

Chuang 等^[19]采用 Ultem® 9085、Ultem® 1000 及其碳纤维复合材料制备飞机发动机部件,对比了采用 FDM 工艺、3D 打印工艺以及传统注射模塑工艺制备的 PI 材料的性能。课题组还采用 Ultem® 9085、Ultem® 1000 以及碳纤维增强 Ultem® 1000 复合材料分别制备了航空发动机的多孔门、声衬以及叶片部件。结果表明:采用 FDM 工艺可在 375~420℃ 范围内实现 Ultem® 系列树脂的 3D 打印成型;以 Ultem® 9085 为基材,用 FDM 工艺制备的部件其拉伸强度和模量分别为注射工艺制备的部件的 87% 与 64%,部件中的气孔率在 5%~8%;而以 Ultem® 1000 及其复合材料为基材,采用 FDM 工艺制备的部件气孔率高达 25%。因此,Ultem® 9085 较 Ultem® 1000 更适用于 FDM 工艺。

Chung 课题组还与美国 PolyOne 公司合作开展了高温 PI 树脂的挤出增材制造研究。他们采用无溶剂工艺制备了反应性和非反应性端基封端的热塑性和热固性 PI 树脂,并考察了开发的 PI 树脂在 FDM 或 SLS 增材制造工艺中的应用。美国国家航空航天局(NASA)之前研制开发了无溶剂反应挤出方法制备 RTM370 树脂的工艺。但该工艺制备的 PI 树脂熔融黏度较大,无法应用于增材制造工艺。PolyOne 公司将反应型挤出工艺进行了优化升级,解决了 RTM370 树脂应用中的问题。通过控制其相对分子质量以及端基含量,研制开发了一系列适用于 FDM 工艺的 TPI 长丝以及适用于 SLS 工艺

的热固性 PI 粉末。TPI 的玻璃化转变温度(T_g)介于 265~270℃ 之间。其中 T_g 为 265℃ 的 Co-PI-265 综合性能最优。

4 结语

虽然 PI 等“高温塑料”或“超高温塑料”在智能制造领域受到了越来越广泛的重视,但这些材料固有的较强的分子间及分子内作用力使其在 3D 打印加工过程中面临众多问题。如何通过分子结构设计使这些“难加工材料”在保持固有优良特性的同时,更加适应 3D 打印等增材制造工艺要求是一项颇具挑战性的研究课题。对于适用于智能制造领域要求的 PI 材料而言,开发高敏感度、高强度、超低收缩率、低毒、环境友好型 PSPI 以及高 T_g 、低熔体黏度、高强度的 TPI 材料将是研究热点。中国地质大学(北京)材料科学与工程学院近期研制开发了高感度化学增幅型 PSPI 以及高敏感度本征型 PSPI。高感感性单体,如硫代氧杂蒽酮二酐以及高感度光敏助剂的协同作用赋予了 PSPI 更高的感度,对高压汞灯的 i 线(365nm)、h 线(405nm)和 g 线(436nm)波长的透过率达到了 70% 以上,固化收缩率仅为 3%~4%。为尽早实现 IM 领域用 PI 新材料的产业化,国内企业应高度重视两类 PI 材料在智能制造,尤其是在 3D 增材制造领域中的机遇、面临的挑战以及未来发展趋势。

参考文献

- [1] 李末军.智能制造领域研究现状及未来发展探讨[J].工程技术与应用,2017,3:26-27.
- [2] Brousseau E, Eldukhri E. Recent advances on key technologies for innovative manufacturing[J]. Journal of Intelligent Manufacturing, 2011, 22(5): 675-691.
- [3] Zhu Z H, Wang B Y. The latest progress of intelligent manufacturing reviews[J]. Applied Mechanics and Materials, 2013, 418: 187-190.
- [4] Tanikella N G, Wittbrodt B, Pearce J M. Tensile strength of commercial polymer materials for fused filament fabrication 3D printing[J]. Additive Manufacturing, 2017, 15: 40-47.
- [5] Shaban Y, Meshreki M, Yacout S, et al. Process control based on pattern recognition for routing carbon fiber reinforced polymer[J]. Journal of Intelligent Manufacturing, 2017, 28(1): 165-179.
- [6] Chen S H, Perng D B. Automatic optical inspection system for IC molding surface[J]. Journal of Intelligent Manufacturing, 2016, 27(5): 915-926.
- [7] Guo N N, Leu M C. Additive manufacturing: technology, applications and research needs[J]. Frontiers of Mechanical Engineering, 2013, 8(3): 215-243.
- [8] Ligon S C, Liska R, Stampfl J, et al. Polymers for 3D printing and customized additive manufacturing[J]. Chemical Reviews, 2017, 117(15): 10212-10290.
- [9] 刘金刚.微(光)电子器件用聚酰亚胺材料:从单体合成到器件应用[C].首届中国聚酰亚胺材料和应用技术研讨会,浙江:2015.
- [10] Zhang Y H, Zhang F, Yan Z, et al. Printing, folding and assembly methods for forming 3D mesostructures in advanced materials[J]. Nature Reviews Materials, 2017, 2(4): 17019.
- [11] 张恒,许磊,胡振华.光固化 3D 打印用光敏树脂的研究进展[J].合成树脂及塑料,2015,32(4):81-84.
- [12] 莫健华.液态树脂光固化增材制造技术[M].武汉:华中科技大学出版社,2012:51-52.
- [13] Fukukawa K, Ueda M. Recent progress of photosensitive polyimides[J]. Polymer Journal, 2008, 40(4): 281-296.
- [14] Fu M C, Higashihara T, Ueda M. Recent progress in thermally stable and photosensitive polymers [J]. Polymer Journal, 2017, 50(1): 57-76.
- [15] Zhou C, Chen Y, Yang Z G, et al. Development of a multi-material mask-image-projection-based stereolithography for the fabrication of digital materials[C]. The twenty-second annual international solid freeform fabrication (SFF) symposium. Austin: 2011.
- [16] Hegde M, Meenakshisundaram V, Chartrain N, et al. 3D printing all-aromatic polyimides using mask-projection stereolithography: processing the nonprocessable[J]. Advanced Materials, 2017, 29(31): 1701240.
- [17] Guo Y X, Ji Z Y, Zhang Y, et al. Solvent free and photocurable polyimide inks for 3D printing[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2017, 5(31): 16307-16314.
- [18] Zaldivar R J, Witkin D B, McLouth T, et al. Influence of processing and orientation print effects on the mechanical and thermal behavior of 3D-printed Ultem® 9085 material[J]. Additive Manufacturing, 2017, 13: 71-80.
- [19] Chuang K C, Grady J E, Draper R D, et al. Additive manufacturing and characterization of Ultem polymers and composites [C]. Proceedings of CAMX Conference. Dallas: 2015.

收稿日期:2017-11-28

修稿日期:2019-01-24