

# PMR 聚酰亚胺基体树脂及其复合材料的研究

陈建升 左红军 范琳 杨士勇\*

中国科学院化学研究所高技术材料研究室, 北京 100080

关键词: 聚酰亚胺 PMR 复合材料 力学性能 热性能

## 1. 前言

自二十世纪五十年代开始耐高温高性能聚合物材料得到迅速发展, 聚酰亚胺是其中应用最为成功的一类材料。聚酰亚胺树脂基复合材料因其优异的耐高温性能和良好的力学性能而在航空航天和战略战术武器系统等领域得到广泛的应用<sup>[1]</sup>。上世纪七十年代开发的采用预聚体和反应性封端剂的 PMR 方法由于很好地改善了聚酰亚胺复合材料的加工性能而成功地应用于聚酰亚胺基复合材料的制备。其中最具代表性的 PMR-15 已商品化, 并作为复合材料的基体树脂和粘合剂被成功地应用在飞机发动机的部件上。但是 PMR-15 所使用的单体 4,4'-二氨基二苯甲烷(MDA)由于具有潜在的致癌性因而限制了它的应用<sup>[2]</sup>。本研究合成了一种基本无毒的二胺单体 3,3',5,5'-四甲基-4,4'-二氨基二苯甲烷(TMMDA)以代替 PMR-15 中的 MDA, 以 NA 为封端剂, 分别采用两种二酐单体 BTDA 和 ODPA 制备了两个系列的聚酰亚胺基体树脂和连续碳纤维增强的复合材料, 对材料的制备与成型工艺进行了研究, 并对材料的力学性能和热性能等进行了评价。

## 2. 基体树脂与复合材料的制备

PMR 聚酰亚胺树脂溶液按照经典方法制备, 采用的二胺单体为 TMMDA, 二酐单体为 BTDA 或 ODPA, 封端剂为 NA, 其计算分子量均为 1500。部分树脂溶液经过程序升温得到模塑粉后, 经模压制成树脂模压件。部分树脂溶液在缠绕机上与 T-300 碳纤维复合, 制得单向板的预浸料后在高温硫化机上成型。树脂模压件和复合材料的最终成型温度为 320°C, 成型压力 2 MPa。

材料的热性能通过 DSC、TGA、DMA、TMA 进行评价，力学性能测试由航天工业总公司检测分析中心完成。

### 3. 结果与讨论

采用 TMMDA 二胺单体制备得到了均相稳定的树脂溶液，树脂溶液高浓度、低粘度，在室温下具有良好的储存稳定性，其基本性能如表 1 所示。

树脂溶液经过程序升温处理完成酰胺化和大部分酰胺化后得到模塑粉，而后在高温下通过封端剂 NA 的交联固化成型，树脂后固化前后的热性能如表 2 所示。BTDA-TMMDA-15 树脂相对于 ODPA-TMMDA-15 树脂具有更高的热失重温度和玻璃化转变温度，经过后固化的 BTDA-TMMDA-15 树脂储能模量拐点温度为 348 °C，后固化在一定程度上提高了树脂的热分解温度和玻璃化转变温度。

表 1 聚酰亚胺树脂溶液的基本性质

树脂溶液	计算 分子量	外观	固含量 (wt.%)	表观粘度 (cp, 25 °C)	储存期	
					室温	4 °C
BTDA-TMMDA-15	1500	棕红	45 %	18-20	>2 个月	>3 个月
BTDA-TMMDA-15	1500	棕红	40 %	14-16	>2 个月	>3 个月

表 2 聚酰亚胺树脂的热性能

	T <sub>5</sub> ( )		T <sub>10</sub> ( )		DMA G' ( )		DMA tanδ ( )	
	NPC	PC	NPC	PC	NPC	PC	NPC	PC
BTDA-TMMDA-15	478	481	524	531	335	348	370	375
ODPA-TMMDA-15	449	454	490	503	334	346	364	375

我们采用模压成型制备了连续碳纤维增强的树脂基复合材料，复合材料具有较高的玻璃化转变温度和良好的力学性能。表 3 列出了复合材料后固化前后的热性能，经过后固化的两种复合材料 5% 热失重温度均在 510 °C 以上，而其储能模量

的拐点温度超过 370°C，tanδ的峰值温度在 390°C 以上。BTDA-TMMDA-15 树脂基复合材料具有更高的热分解温度和玻璃化转变温度，后固化在一定程度上提高了材料的热性能。

复合材料在室温、288°C 以及 316°C 时测试的力学性能结果列于表 4。可以看到在室温下两种复合材料均表现出良好的力学性能，弯曲强度大于 1200 MPa，弯曲模量在 90 GPa 以上，层间剪切强度大于 85 MPa。在 288°C 和 316°C 的高温下，材料的力学性能虽有所下降，但是仍保持在较好的水平。与 ODPa-TMMDA-15 树脂基复合材料相比，BTDA-TMMDA-15 树脂基复合材料的力学性能更佳。

表 3 聚酰亚胺树脂基复合材料的热性能

	T <sub>5</sub> ( )		T <sub>10</sub> ( )		DMA G' ( )		DMA tanδ ( )	
	NPC	PC	NPC	PC	NPC	PC	NPC	PC
BTDA-TMMDA-15	500	516	562	582	366	376	391	397
ODPA-TMMDA-15	497	519	563	583	367	346	388	393

表 4 聚酰亚胺树脂基复合材料的力学性能

	BTDA-TMMDA-15				ODPA-TMMDA-15			
	25	288	316		25	288	316	
	NPC	PC	PC	PC	NPC	PC	PC	PC
弯曲强度(MPa)	1430	1480	870	740	1260	1280	750	600
弯曲模量(GPa)	90.9	95.0	93.0	88.1	89.0	90.1	84.0	82.0
层间剪切强度(MPa)	89.2	87.5	43.3	39.3	84.9	85.7	37.8	36.4

## 参考文献

- [1] Meador.M.A. Annual Review of Materials Science, 1998, 28, p599-630.  
 [2] Hergenrother.P.M. High Performance Polymers, 2003, 15(1), p3-45.

---

## PMR Polyimide Matrix Resins and Their Carbon Fiber Reinforced Composites

J. S. Chen, H. J. Zuo, L. Fan, S. Y. Yang\*

Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 10080, China

### Abstract

Novel PMR polyimide matrix resins were synthesized from formulations of TMMDA, BTDA or ODPA, along with *cis*-5-norbornene-*endo*-2,3-dicarboxylic anhydride (NA). Neat resin powders and unidirectional prepregs were prepared from polyimide resin solutions and T-300 carbon fiber. Carbon fiber-reinforced PMR polyimide composites exhibited good thermal stability with the glass transition temperatures higher than 390°C and the decomposition temperatures at 5% weight loss higher than 510°C. The polyimide composites also have outstanding mechanical properties at room temperature and elevated temperatures.

**Keywords:** Polyimide, PMR, Composites, Mechanical properties, Thermal Properties