

耐高温高塑性应变高聚物及其酰亚胺化特征*

刘润山 胡正伦 夏 静 邓美文**

(湖北省化学研究所, 武汉)

摘 要

本文介绍了最近研制成功并用于材料热强度应变测量、耐热 300℃、灵敏系数 $K > 1.85$ 和应变极限 $\varepsilon > 8\%$, 具有独特力学性能的耐高温高塑性(大)应变胶粘剂。以 IV 号胶为代表着重研究了这些溶液型共聚-共混聚酰胺酸在热酰亚胺化为最终产物过程中, 各个阶段的特征及对性能的影响。结果发现, 急剧酰亚胺化(155℃ 附近)之后, 聚合物的 T_g ($> 280^\circ\text{C}$) 便已接近最大值, 认为继续的酰亚胺化反应至完全(225℃ 附近)是在软玻璃态中进行的。文中确定了该胶粘剂呈现优良应变特性和粘结性的热-酰亚胺化温度是 250—260℃。

关键词 高塑性应变高聚物、共聚酰胺酸、共聚酰亚胺、热-酰亚胺化、软玻璃态

高技术和实验力学所需材料热强度测量和弹塑性分析用的耐高温高塑性应变高聚物, 要求热态(300℃)塑性应变极限大于 8%, 传递应变的灵敏系数高于 1.85。能满足这些指标的高聚物应具有耐高温、高粘结性、高塑性和极好的传递应变特性^[1]。目前国内外^[2,3]报道较少。我们从聚酰亚胺(PI)多元共聚和共混出发研制出达到和超过上述指标的高聚物^[4], 并在金属热强度测量中应用成功^[5]。本文介绍这种新颖的共聚-共混聚酰胺酸(CPAA)溶液应变胶, 着重研究了热酰亚胺化过程的特征及对性能的影响, 确定了使用时能表现出优良应变特性的酰亚胺化条件。

实 验 部 分

应变胶及胶膜的制备^[4]

以 MPB 三元 CPAA 的二甲基乙酰胺(DMAC)粘液为基础(I, 占 80% 重量份)与另一 OB'B 三元 CPAA(II, 占 20% 重量份)共混为原料胶(III)向 III 中混入相当于不挥发分 10% 重量份(IV)和 20% 重量份(V)的热固性酚醛树脂(PF), 构成浅棕色透明粘稠状应变胶, 将此胶倾注在玻璃板上并流平, 除去大部分溶剂后揭起胶膜, 再悬挂在烘箱中, 于不同温度下进行热酰亚胺化处理, 制得 60—90 微米厚共聚酰亚胺(CPI)胶膜。

* 1988 年 4 月 12 日收到; ** 参加实验的还有庞云鹤、张世村和李红同志。

表征方法

- (1) 剪切强度 不锈钢片端部涂胶搭接低压下热酰亚胺化-固化, 室温测试。
- (2) 溶解性和粘度 η_i 在 98% 硫酸中记溶解的时间并测 η_i 。
- (3) 温度-形变和恒温蠕变曲线 拉伸法, 负荷分别为 4.6 和 10 kg/cm²。
- (4) 仪器分析 做 TGA (热重)、TBA (扭辫) 和 IR (红外) 谱图。

结 果 与 讨 论

1. 实现耐高温高塑性高粘结性的应变高聚物

表 1 结果表明, 有较高伸长较低 T_g 而粘结力很高的 II, 灵敏系数(K) 远低于接近预定值的 I, 其原因为 I 含有 MDA, 在热酰亚胺化反应时产生热交联和链中由 PMDA 贡

表 1 高温高塑性应变高聚物研制的演进及特性

样 号	类 型	组成① 代号	PF 量 (%)	250℃ 热酰亚胺化后的性能						金属件应变测量②			
				剪切 强度 (kg/ cm ²)	T_g (℃)	300℃ 时变 形量 (%)	开始 分解 温度 (℃)	薄膜 状态	结构 特征	灵敏 系数 (K)	应变 极限 (E) (%)	酰亚胺 化温度 (T_i) (℃)	测试 温度 (℃)
I	共聚	MPB	0	45	280	7.4		柔软	轻交联 (可溶)	1.75	7	300	280
II	共聚	OB'B	0	280	246	27		柔软	线形 (溶解)	0.40	>7	300	300
III	共聚- 共混		0	60	277	11.4	530	柔软	轻交联 (可溶)	1.56	>10	250	常温
IV	共聚- 共混		10	110	286	3.5	510	柔韧	中交联 (不全溶)	1.88— 1.90	>10	300	300
V	共聚- 共混		20	240	292	2.2		稍脆	高交联 (不溶)	1.78— 1.90	>9	300	300

注: ① M = 4,4'-MDA, O = 4,4'-ODA, P = PMDA, B' = BTDA, B = BOPDPA

② 航天航空部第六二九研究所, 45#钢, Instron 万能试验机测。

献了较大刚硬链段, 可见 K 对交联及刚硬结构敏感。但 I 的粘结力颇低。而在 I 和 II 都有的 III 中加少量 PF, 粘结力、 T_g 明显提高 (IV 和 V), 变成不溶不熔又保持足够热塑性的高聚物, K 值超过了预定指标。对这一具有独特应变力学性能的高聚物, 初步认为是部分线形大分子穿插于交联网络中的半互穿网络体系。

本文以最适用的 IV 为代表从多侧面研究和表征固相热酰亚胺化过程及相关特性。

2. 粘结性及 OB'B 和 PF 的作用

图 1 表明酰亚胺化温度(T_i)和溶剂性质明显影响粘剪强度 (BS), 250℃ 附近 BS 达最高值, NMP 和 DMAc 作溶剂均如此, 且前者高于后者。从可溶于硫酸的 III (IV 不溶) 的 η_i - T_i 曲线(图 2) 看出在 220℃ 出现 η_i 的最高值, 与此 T_i 相对应反映交联程度的溶解时间(t_s) 却急剧直线增加。随 T_i 升高出现 BS 和 η_i 两个峰及 t_s 剧增表明, CPI 的性能对 T_i 相当敏感。线形高分子量聚合物除酰亚胺化反应提高链刚性外, 尚需以适度的分子间力和交联来强化本体强度(内聚力), 才能与其高粘附力取得高值平衡从而

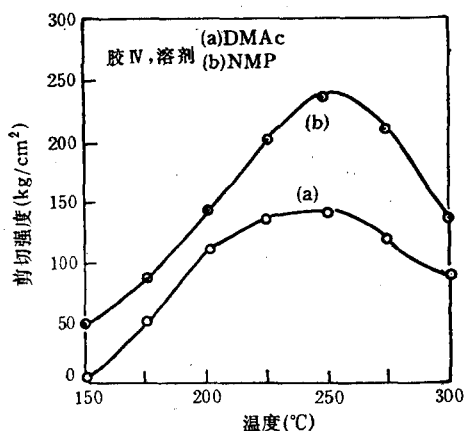
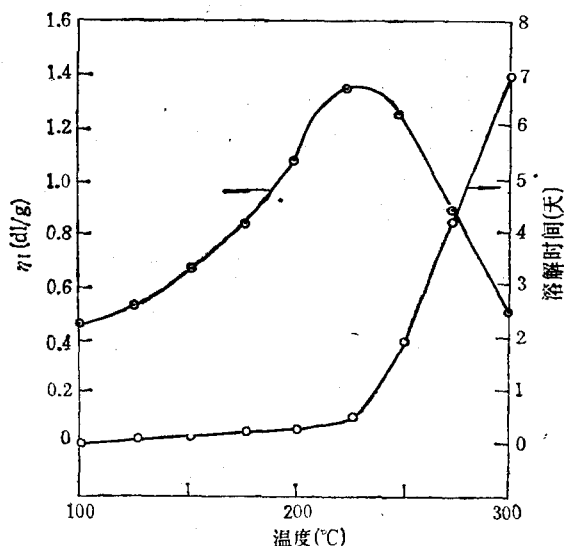


图 1 亚胺(固)化温度对粘结性的影响

图 2 亚胺(固)化温度对(胶 III) η_i 和溶解性的影响

表现出最佳粘接。

高聚物 IV 显示的高粘结性、高塑性和灵敏性,应与分别视为交联剂和增塑剂的 PF 和 OB'B 有关,它们以分散相凝聚于酰亚胺化-固化体系中,分别有利于 K 和 ϵ 又在高温和常态相互补充。PF 明显提高粘接力,除因其极性基团结构固有其本性外,环化、缩合、二次转化和交联等反应综合引起的应力集中,也可被 OB'B 的柔软大分子链部分地分散。

3. 玻璃化转变 (T_g)

从表 1 结果得知,高 K 值与高 T_g 有关。从 IV 经不同 T_i 处理后的形变-温度曲线(图 3)看出 T_i 在 175—300°C 范围内 T_g 转变前后形变均随 T_i 提高而减小,这可能是

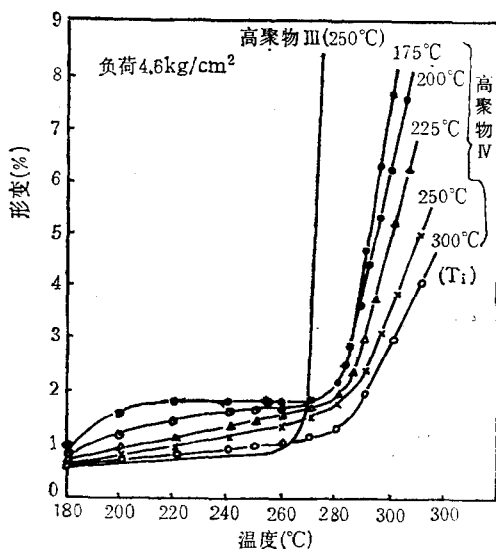
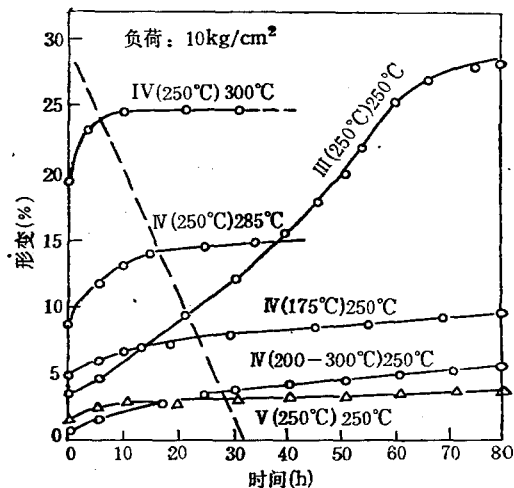


图 3 亚胺(固)化温度对热-机械曲线的影响

图 4 亚胺化温度和蠕变温度对蠕变的影响
[胶号(亚胺化温度)蠕变温度]

交联密度增大所致。较高的模量和较小的形变对 K 有利 (表 1), 在保持一定韧性前提下 T_i 应尽可能高。PF 未能明显改变 T_i 值, PF 在 160°C 即基本固化, 故 T_i 主转变, 主要由未加 PF 的 III 的本性决定。 T_i 超过 225°C 时对应于 T_i 以上的形变显著减小, 但 T_i 高于 275°C 时脆性增大, 这也表明将 T_i 控制在 BS 最高值时的 250—260°C 是适宜的。

4. 恒温蠕变

低蠕变对微测量技术极为重要, 但又与高 ϵ 要求相矛盾。从图 4 看出: (1) 无 PF 的 III 为有利于塑性 ϵ 的稳变型; (2) 有 PF 的 IV 则为停止型, T_i 愈高和 PF 愈多蠕变愈小; (3) 蠕变温度 (T_c) 愈高初始蠕变值增大, 这可补偿常温下塑性的不足。可见确定高聚物 IV 和 T_i 为 250°C, 其在常温为玻璃态, 在高温 (250—350°C) 蠕变特征基本为停止型, 但初始值较大且平台略有向上斜度, 这些极好地兼顾了 K 和 ϵ 的高要求。

5. 应变高聚物热酰亚胺化过程的表征

用 TBA、IR 和 TGA 对高聚物 IV 进行试验分析的结果示于图 5—8, 在室温 ~500°C 范围内其变化呈非单调趋势和多重转变特征^[6], 特别是 350°C 以下大致可分以下区段:

(1) 共聚-共混 CPAA 的玻璃化转变, T_g (a) 图 5 中, 涂于玻璃片上的 CPAA(IV) 溶液经 120°C 25 分钟处理被认为是含有少量残留溶剂试样的 TBA(1) 谱中, 与 125°C 阻尼峰对应, 相对刚度降至“谷”底; 同试样 IR 谱中亚胺基 (图 6, 1730、730 cm^{-1}) 增加不多; 热失重 (图 8) 不明显, 表明这是由于 CPAA 中游离溶剂尚未逸散和剧烈亚胺化反应之前高聚物受热软化的转变 T_g (a)。

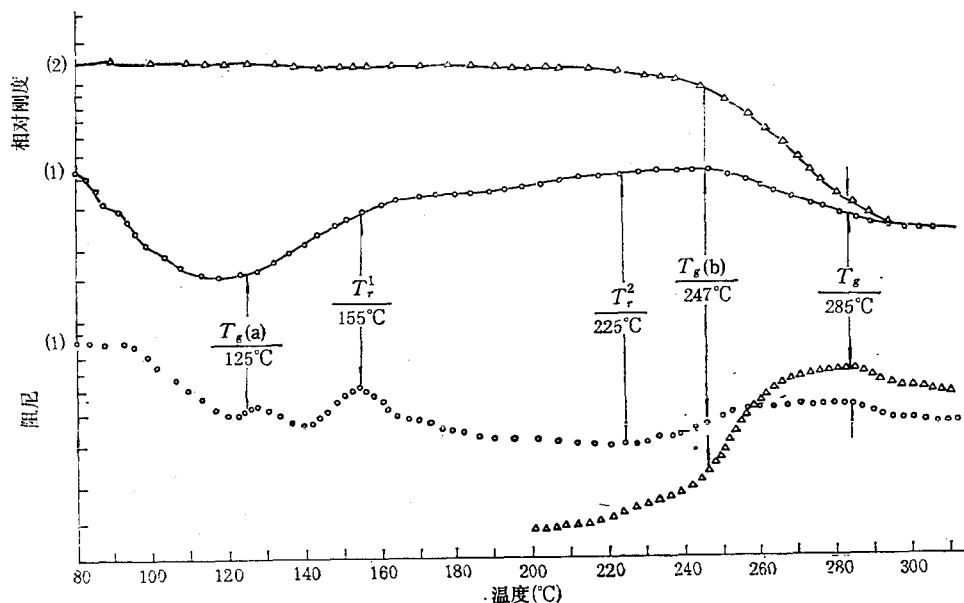


图 5 IV 应变胶(干试样)的 TBA 谱(第一次升温)

(2) 共聚-共混 CPAA 的急剧热酰亚胺化反应, T_n T_i 在 125—155°C 为剧烈亚胺化区段。热作用、残留溶剂 DMAc 及其消除过程的促进作用^[7], 均有利于已软化其中 PF

大部分未固化的 CPAA 大分子链段运动, 加速脱水、亚胺化反应进程. IR 谱中(图 6)各酰亚胺基在此仅约 30℃ 的温区迅速增加后渐缓也证明这点. 酰亚胺环和交联的增多, 导致 155℃ 第二个阻尼峰及对应的相对刚度明显增大. 但从在此温区 η_i 较低(图 2)和酰胺基尚存(图 7)看出, 此区也正是 CPAA 大分子迅速热降解^[8]和含酰亚胺环分子链不断增大致使平均分子量增长较慢的动态平衡过程. 由于大量较低分子量的 CPI^[9]和部分低分子量 CPAA 并存, 加上 PF 部分固化, 此时聚合物尚未从脆态转变为柔态^[10]产物较脆.

(3) 高温固相热酰亚胺化反应(T_i^2)
 T_i 在 155—225℃ 范围, IR 中 1660 和 3300 cm^{-1} 酰胺酸基谱带明显减弱至消失, 而 1780、1730、1380 和 730 cm^{-1} 各谱带则缓增至最大值(图 6 和 7), 相对刚度(图 5)和 η_i (图 2)也与此极相吻合达到最大值, TGA 的减重也趋于平稳(图 8, IV-1). 由于分散于高聚物中的

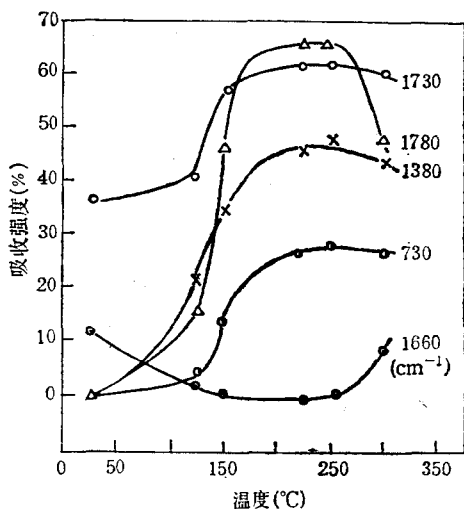


图 6 胶 IV 亚胺(固)化过程的红外光谱变化

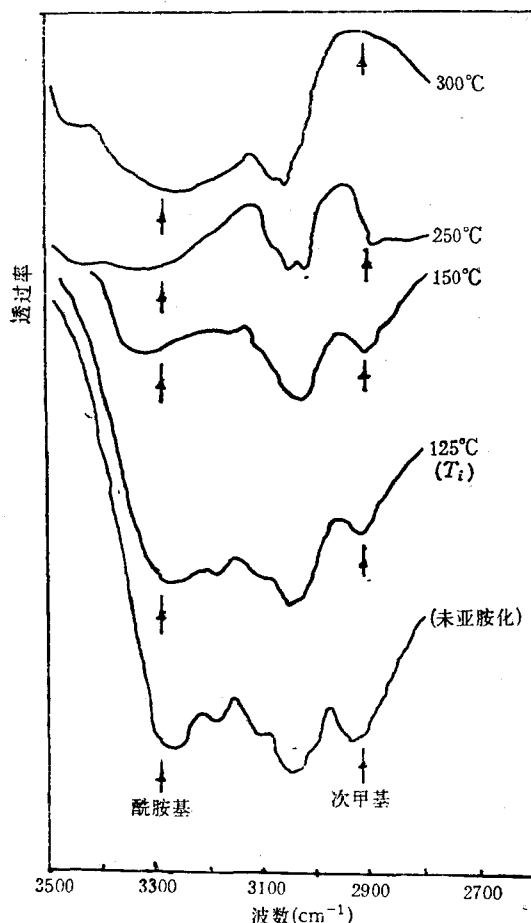


图 7 应变胶 IV 热亚胺(固)化过程的红外光谱

PF 已固化为交联网络, 大分子链酰亚胺密度和刚性增大以及 CPAA 分子大大减少, 导致进一步酰亚胺化速度下降(图 6), 高聚物呈软玻璃态. 对从高 η_i 值反映出的分子量剧增, 被认为是具有一定聚合度带可聚合端基的较低分子量 PI 为主要运动单元, 在连续升温的松弛过程加快运动, 经再合成 (Resynthesis)^[8] 为高分子量 CPI.

(4) 交联 (T_i^3) 和玻璃化温度 (T_g) 以前的工作^[11]曾表明当 $T_i > 225^\circ\text{C}$ 时, 主链上 $-\text{CH}_2-$ 基发生热和氧化交联. 本工作亦在此温度 IR 中 $-\text{CH}_2-$ 吸收峰明显减弱(图 7)证明此基团因交联逐渐消耗, 同时聚合物溶解性开始急剧下降(图 2). 225—250℃ 间完全亚胺化和相对刚度都处于缓增平台(图 6 和 5), 阻尼出现坡肩表明聚合物有一定

韧性。250—285℃ 间的明显转变恰好处在聚合物 II 和 IV 各自的 T_g (246 和 286℃) 之间, 随着相对刚度下降至平缓对应一个阻尼平台峰, 应归结为已亚胺化的聚合物

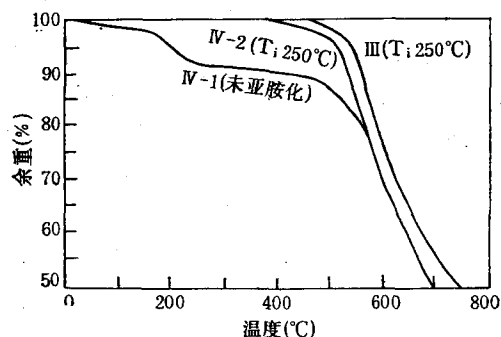


图 8 亚胺化与未亚胺化的 TGA 曲线[(线号) 胶号
(亚胺化温度)]

II(OB'B) 线形大分子和尚未交联的聚合物 I(MPB) 大分子或链段吸收能量后在交联网络中的松弛和缓慢运动, 我们称 T_g ; 在 225—285℃ 间以交联为主的反应为 T_g^* . IR 表明 $T_g > 250^\circ\text{C}$ 时酰亚胺基各谱带强度均开始减弱; 而在 270℃ 附近非环上 C=O 基振动的 1660cm^{-1} 峰却又复出并加强, 同时聚合物显脆性. 除继续交联和表面氧化外, 尚应认为是酰亚胺环上部分 N—CO 链陆续断裂和再化合、分子间 N—CO 键合及稳定基团形成的二次化

学转化. 可见 250—260℃ 是赋予高聚物 IV 以极佳应变特性及综合性能的 T_g ; 实际应用确实如此. 用此条件处理 IV 再测 TBA(2) 亦予验证.

在 T_g 高于 T_g 继续升温时 TBA(1) 和 TBA(2) 阻尼和相对刚度均同步缓缓下降至约 300℃ 后不再升降, 表明已高度交联的脆性聚合物的力学阻尼和模量变化对温度已不敏感.

6. 应变高聚物热酰亚胺化前后的力学状态

在测试过程实现酰亚胺化的 TBA(1) 谱在 150—225℃ 转变不明显(其中 PF 已固化), 亦无线型向交联型转化的显著特征, 说明高聚物 IV 的亚胺化-固化一经反应就形成网状结构, 很快玻璃化 T_g 迅速达到 $>280^\circ\text{C}$ 高值, T_g 在 150—300℃ 之间 T_g 仅缓增在 281—288℃ 的很小范围(图 3), 并不完全与酰亚胺化进程相对应; 在达到最高酰亚胺化程度的 225℃ 之前的 175℃ 附近 T_g 就已接近最大值, 只是 T_g 以上和以下的形变量随 T_g 提高有所减小. 因此, 应变高聚物 IV 是在较低 T_g 经急剧酰亚胺化和伴随玻璃化后, 继续的酰亚胺化是在软玻璃态发生并伴随着继续刚硬化. 在工艺上也不必分段处理, 而采用慢速连续升温到确定的最佳 T_g 并保持一定时间即可, 使用中如此处理效果很好.

用上述条件 (250℃, 30 分钟) 经酰亚胺化处理的高聚物 IV 作 TBA(2) 谱, 可部分地反映使用状态. 在相当于高聚物 II(OB'B) 的 $T_{g(b)}$ (247℃) 以下的温度下相对刚度基本不变, 可认为其在 $<250^\circ\text{C}$ 使用时是在塑性较小的第一种玻璃态运行; 从 $T_{g(b)}$ 到主转变 T_g (285℃) 是在能产生较大塑性变形的第二种玻璃态运行(参见图 4), 主 T_g 以上相对刚度和阻尼基本无变化, 又为在 300—350℃ 使用时顺利实现高塑性应变测量提供了依据.

致谢 本工作得到航天航空部第六二九所朱尤亮、张扬喜两位高级工程师的积极配合; 北京航空航天大学吴宗岱教授和武汉华中理工大学谢洪泉教授的热情指导和审阅, 在此一并深致谢意.

参 考 文 献

- [1] 吴宗岱、陶宝琪主编, 应变电测原理及技术, 国防工业出版社, 1982, 22 页.
- [2] 航空部第六二九研究所, “电阻应变计”产品说明书, 1984.
- [3] Micro-Measurements, Catalog A-110-2: M-Line Strain Gage Accessories (M-Bond Strain Gage Adhesives), Printed in 1985, p. 6—13.
- [4] 刘润山、胡正伦, 高温大应变胶粘剂研制技术报告, 1985.
- [5] 朱尤亮、张扬喜, 测控技术, 1986, (4), 18.
- [6] 钱保功, 高分子固体的多重转变, 科学通报, 1974, (4), 154.
- [7] 阿德洛瓦, N. A. 等著, 王海臣译, 聚酰亚胺, 机械工业出版社, 1931, 47 页.
- [8] Коржавин, Л. Н. и др., *Высокомолек. Соед.*, 1980, A22(9), 2027.
- [9] Johnson, E. L., *J. Appl. Polym. Sci.*, 1971, 15(11), 2825.
- [10] 刘润山、李红等, 中国化学会高分子学术论文报告会预印集, 杭州, 1983, 264 页.
- [11] 邓美文、刘润山, 中国化学会特殊性能高分子学术论文报告会预印集, 桂林, 1984, 383 页.

THE HEAT RESISTANT STRAIN GAGE ADHESIVES WITH LARGER RANGE OF PLASTIC STRAIN AND ITS THERMAL IMIDIZATION

LIU Runshan, HU Zhenglun, XIA Jing and DENG Meiwen

(Hubei Research Institute of Chemistry, Wuhan)

ABSTRACT

It has been found that the strain gage adhesives (SGA) with larger range of plastic strain ($\epsilon > 8\%$) and sensitivity ($k > 1.85$) can be used in the range of RT to 300 °C.

The thermal imidization of SCA had been studied in solid phase at RT to 300 °C by measuring their adhesion, solubility, creep properties and by TMA, TBA, TGA. and IR etc. The results showed that polymer was glassy ($T_g > 280$ °C) after rapid imidization of SGA at 125—155 °C, and reaction was slow with the deeping of imidization. The maximum degree of imidization and molecular weight were achieved at 225 °C in the flexible glass state of polymer.

The imidization temperature is at 250—260 °C for obtaining optimum integrative properties of polymers.

Key words Strain gage adhesive, Copolyamic acid, Copolyimide, Thermal-imidization, Flexible glass state