

空心石英纤维增强聚芳基乙炔树脂基透波复合材料的制备及其性能

张 剑 杨洁颖 张天翔 裴雨辰

(航天特种材料及工艺技术研究所,北京 100074)

文 摘 以空心石英纤维(HSF)和聚芳基乙炔(PAA)树脂为原料采用RTM工艺制备了空心石英纤维增强聚芳基乙炔树脂基复合材料(HSF/PAA),比较了HSF/PAA与实心石英纤维增强聚芳基乙炔树脂基复合材料(SF/PAA)的力学性能、介电性能及不同纤维增强体形式对材料力学性能的影响。结果表明,HSF/PAA具有较好的高温力学性能和优异的介电性能,使用温度可达450℃,而且通过对纤维增强体形式的优化有望进一步提高该类材料的综合性能。尽管HSF/PAA的高温力学性能仅有同结构SF/PAA的55%~75%,但其在较宽的温度和频率范围内均具有更低的介电常数(3.1)和介质损耗角正切值(0.004),在实际应用中可以获得更高的传输系数和更宽的壁厚容差,有望在耐高温透波材料在航空航天等诸多领域获得应用。

关键词 空心石英纤维,树脂传递模塑,聚芳基乙炔,复合材料,力学性能,介电性能

中图分类号 TB332

DOI:10.3969/j.issn.1007-2330.2015.04.015

Fabrication and Properties of Hollow Silica Fiber Reinforced Polyarylacetylene Matrix Wave-Transparent Composites

ZHANG Jian YANG Jieying ZHANG Tianxiang PEI Yuchen

(Research Institute of Aerospace Special Materials and Processing Technology, Beijing 100074)

Abstract A novel polyarylacetylene matrix composites reinforced by hollow silica fiber (HSF/PAA) were fabricated by resin transfer molding (RTM) using hollow silica fiber (HSF) and polyarylacetylene (PAA). The mechanical properties and dielectric properties between the HSF/PAA composites and SF/PAA composites were compared in this paper, and so the effects of fiber reinforcement architecture on the mechanical properties. The results show that the HSF/PAA composites have good high temperature mechanical properties and excellent dielectric property, and that maximum operating temperature of the HSF/PAA composites is up to 450℃. Besides, it is hopeful to further improve the over-all properties of HSF/PAA composites by optimizing the fiber reinforcement architecture. Since the low dielectric constant (3.1) and dielectric loss (0.004) seem to have excellent stability to a wide temperature and frequency range, the HSF/PAA composites could be used as high-temperature wave-transparent materials in the aerospace and many other fields, though, the high temperature mechanical properties of the HSF/PAA composites are only 55~75% of the SF/PAA composites.

Key words Hollow silica fiber, RTM, Polyarylacetylene, Composites, Mechanical properties, Dielectric property

0 引言

透波材料按其结构件的形式主要分为天线窗和天线罩两大类,其中天线罩位于飞行器头部,具有导流、隔热、透波、承载等多种功能,对材料隔热、承载和电气性能的要求都很高,适用于制作天线罩的材料并

不多^[1-4]。透波材料主要分为树脂基材料和陶瓷基材料两大类,目前实际应用最为广泛的是纤维增强树脂基复合材料。复合材料的介电性能和耐热性能均主要取决于树脂基体的性能。耐热性差是树脂基复合材料使用中最普遍的问题,但随着各种新型耐高温

收稿日期:2015-04-15

作者简介:张剑,1982年出生,博士,主要从事透波复合材料的研究。E-mail:firebatgo@163.com

树脂的开发,树脂基复合材料的使用温度越来越高。目前研究较多的树脂基体主要有不饱和聚酯、环氧、改性酚醛及近年来崭露头角的氰酸酯、双马来酰亚胺、聚酰亚胺、聚芳基乙炔、有机硅树脂等新型耐高温树脂^[5-6]。

PAA 树脂具有优良的介电性能和高温力学性能,而且工艺性能良好,不但可以用于手糊、模压等工艺也适用于 RTM 工艺。其作为耐高温复合材料的首选树脂基体引起各国的高度重视,被广泛应用于航空航天领域^[7-10]。华东理工大学于 90 年代初开展这方面的研究,在原材料提纯及预聚体控制方面均有独到之处,生产的 PAA 树脂 RTM 工艺性良好,已取得重要进展^[11-13]。

透波材料的使用环境要求材料的介电常数和损耗角正切都要尽可能低,以获得较高的传输系数,较宽的壁厚容差,由此增加壁厚,提高结构强度,并改善加工性能^[14]。此外,降低材料的介电常数和介电损耗还是天线罩实现宽频透波的重要方式之一,因此高强度、低介电是透波材料研究始终追求的目标之一。石英纤维增强 PAA 树脂基复合材料(SF/PAA)在具有较高的力学性能的同时,具有较低的介电常数,为实现耐高温透波提供了一种较理想的选择。与实心石英纤维相比,空心石英纤维(HSF)增强的树脂基复合材料中由于纤维空心(类似于孔隙)的存在,进一步降低了材料的介电常数和介电损耗,从而有望在满足力学性能的情况下,获得更理想的透波性能。

本文以介电性能优异的 HSF 为增强体,以具有优良的介电性能和高温力学性能的 PAA 树脂为基体,制备了 HSF 增强 PAA 树脂基复合材料(HSF/PAA),比较了 HSF/PAA 与 SF/PAA 的力学性能及介电性能,及不同纤维增强体形式对材料力学性能的影响。该复合材料的研究可以在一定程度上解决现有树脂基透波复合材料使用中存在的问题,满足我国对高温透波材料日益增长的技术需求

1 试验

1.1 主要原料

空心石英纤维纱:72 tex,空心率大于 95%,空密度 11.3%,荆州市菲利华石英玻璃有限公司;石英纤维纱(实心):72 tex,荆州市菲利华石英玻璃有限公司产品;树脂基体:聚芳基乙炔树脂,华东理工大学。

1.2 复合材料平板的制备

试验选用 RTM 工艺制备 HSF/PAA 平板。将 HSF 分别通过 2D 织物铺覆缝合和 2.5D 立体编织技术按照成型模具形腔的尺寸制成预成型体。预成型体在模具形腔内铺覆后,通过设定的压力曲线及升温曲线使 PAA 树脂注入模具形腔并固化成型。其中采

用铺覆缝合技术制备预成型体的复合材料,记作 HSF/PAA-a;采用立体编织技术制备预成型体的复合材料,记作 HSF/PAA-b。采用同样工艺制备 SF/PAA 平板,其中采用铺覆缝合技术制备预成型体的复合材料,记作 SF/PAA-a;采用立体编织技术制备预成型体的复合材料,记作 SF/PAA-b。

1.3 性能测试

1.3.1 纤维含量及密度测试

纤维含量按 GB/T 2577—2005 进行测试;材料密度按 GB/T 4472—1984 进行测试。

1.3.2 力学性能测试

测试条件:室温及 450℃ 保持 120 s,试样厚度均为 2 mm,外型尺寸如图 1 所示。

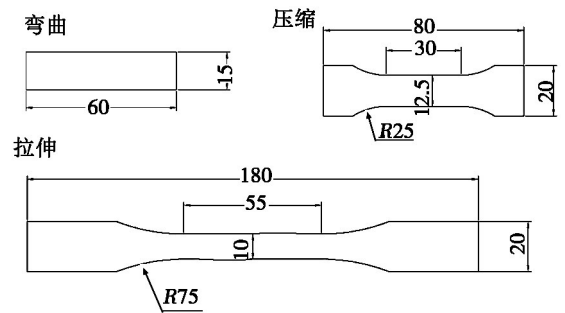


图 1 力学性能测试试样外型尺寸图

Fig. 1 Sizes of mechanical property test specimens

拉伸性能按 GB/T 1447—2005 进行测试;压缩性能按 GB/T 5258—1995 进行测试;弯曲性能按 GB/T 1449—2005 进行测试。

1.3.3 介电性能测试

采用谐振腔法,按照 GB/T 5597—1999 测试试样的介电常数和损耗角正切值。测试频率范围为 8 ~ 18 GHz,测试温度范围为室温、100、200、300、400 及 500℃。

2 结果与讨论

2.1 复合材料的力学性能

表 1 列出了纤维体积分数相近的四种复合材料在室温条件下及 450℃ 下的力学性能数据。表 2 列出了 HSF/PAA 的高温力学性能保持率及相对于同结构 SF/PAA 的高温力学性能保持率。可以看出,这四种复合材料在室温下均表现出了较好的综合力学性能,尽管材料的力学性能在 450℃ 保温 120 s 后出现了不同程度的下降,但是力学性能的保持率绝大部分稳定在 60% ~ 80%,弯曲模量的保持率高达 90% 以上。另外,HSF/PAA 的高温力学性能数值只达到了 SF/PAA 的 55% ~ 75%,这其中有 HSF/PAA 纤维体积含量较低的影响,但更大程度上的影响是由于空心石英纤维自身的强度比同规格的实心石英纤维要

差,因此同结构的 HSF/PAA 的力学性能要比 SF/PAA 的差。尽管如此,从表 1 中数据来看,HSF/PAA 在 450℃、120 s 的条件下大部分力学性能指标仍有

较好表现,该材料可在 450℃ 下,力学性能要求不高的前提下短时使用。

表 1 复合材料的力学性能
Tab. 1 Mechanical properties of composites

复合 材料	密度 /g·cm ⁻³	纤维体积 分数/%	拉伸强度/MPa		拉伸模量 /GPa	压缩强度/MPa		压缩模量 /GPa	压缩强度/MPa		弯曲模量/MPa	
			室温	450℃, 120 s		室温	450℃, 120 s		室温	450℃, 120 s	室温	450℃, 120 s
HSF/PAA-a	1.49	41.0	173	106	17.5	86.6	57.1	21.5	151	112	14.6	13.3
HSF/PAA-b	1.49	42.2	120	82.1	13.0	55.7	43.0	16.4	111	84.5	12.0	11.5
SF/PAA-a	1.60	45.5	213	142	24.1	111	102	26.3	209	163	22.5	21.1
SF/PAA-b	1.63	45.3	228	114	17.2	82.3	71.7	23.4	143	118	20.6	20.0

表 2 空心纤维复合材料的高温力学性能保持率

Tab. 2 Retention ratio of high temperature mechanical properties of HSF/PAA

空心纤维 复合材料	拉伸强度保持率/%		压缩强度保持率/%		弯曲强度保持率/%		弯曲模量保持率/%	
	相对于 室温	相对于实心 纤维复合材料	相对于 室温	相对于实心 纤维复合材料	相对于 室温	相对于实心 纤维复合材料	相对于 室温	相对于实心 纤维复合材料
HSF/PAA-a	61.27	74.65	65.94	55.98	74.17	68.71	91.10	63.03
HSF/PAA-b	68.42	72.02	77.20	59.97	76.13	71.61	95.83	57.5

由于 HSF/PAA 的力学性能较 SF/PAA 差,所以在使用时要尽可能地通过优化增强体结构来弥补材料自身性能的不足。层合复合材料在受到冲击载荷时会产生分层,分层的存在将造成材料结构强度和刚度的降低,使其性能得不到充分的发挥。如何提高其层间强度和抗分层、抗冲击的能力是使用复合材料所必须解决的问题。2D 织物铺覆缝合技术和 2.5D 立体编织技术都是提高复合材料层间强度的有效手段。2D 织物铺覆缝合技术是通过缝合使复合材料在垂直于铺层平面的方向得到增强^[15]。2.5D 立体编织技术是在编织的过程通过一部分纱线将相邻的几个织物层勾连在一起成为一个整体,可以从根本上提高材料层间强度,解决材料的分层问题。从表 1、表 2 可以看出,对于空心石英纤维增强复合材料来说,尽管 2.5D 立体编织织物复合材料的高温力学性能保留率略高,但是在相同纤维体积分数的情况下,无论是常温还是高温,铺层缝合织物复合材料的拉伸、压缩、弯曲和层剪性能均高于 2.5D 立体编织织物复合材料,即在纤维含量不变的前提下,采用 2D 织物铺层缝合织物代替 2.5D 立体编织织物可以有效地提高 HSF/PAA 的综合力学性能。可见,随着纤维增强体制备技术的优化,HSF/PAA 的性能有望获得进一步提高。

2.2 复合材料的电性能

根据 Lichtenecker 对数混合定律,复合材料的介电常数与各组成相之间存在如下关系:

$$\ln \xi = \sum X_i \ln \xi_i \quad (1)$$

式中, ξ 为复合材料的介电常数, X_i 和 ξ_i 分别为材料中第 i 相的体积分数和介电常数。纯石英的介电常数为 3.78,聚芳基乙炔的介电常数为 3.0。按 11.3% 的空心度,41.0% 的纤维体积分数计算,HSF/PAA 的介电常数应为 3.1;按 45.0% 的纤维体积分数计算,SF/PAA 的介电常数应为 3.33。HSF/PAA-a 复合材料和 SF/PAA-a 复合材料在室温条件下 8 ~ 18 GHz 测试介电性能和频率的关系如图 2 所示。

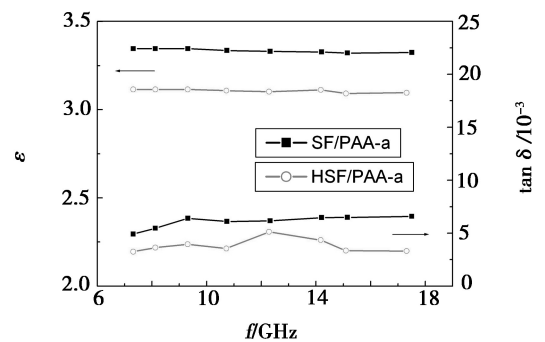


图 2 两种复合材料介电性能和测试频率的关系

Fig. 2 Dielectric properties two composites as a function of testing frequency

从图 2 可见两种复合材料的介电常数均与理论计算值相符,且 HSF/PAA 较 SF/PAA 的介电常数(3.3)和介质损耗角正切值(0.006)均有明显降低,这也表明在该复合材料中空纤维依旧能保持较高宇航材料工艺 <http://www.yhclgy.com> 2015 年 第 4 期

的空心度,现行的工艺条件能充分发挥出空心纤维的结构优势,进一步降低材料介电常数和介电损耗。从图中还可以看到 HSF/PAA-a 复合材料不仅在 8~18 GHz 频率范围内具有极低的介电常数(3.1)和介质损耗角正切值(0.004),而且在这个较宽的频率范围内具有稳定的介电性能。这是由于空心石英纤维具有极低且稳定的介质损耗角正切值,在 0.1~100 GHz 内石英纤维的介电常数保持不变,介质损耗角正切值的变化也非常小^[16],而 PAA 树脂也具有低介电常数和极小的介质损耗,两者复合获得了更大的性能优势。

透波材料的使用温度通常是梯度变化的,因此有必要了解不同温度下材料的介电性能。HSF/PAA-a 复合材料在不同温度下的介电性能见表 3。

表 3 不同温度下 HSF/PAA-a 复合材料的介电性能

Tab.3 Dielectric property of HSF/PAA-a composites at different temperatures

温度/°C	HSF/PAA-a	
	介电常数	损耗角正切/10 ⁻³
室温	3.10	3.9
100	3.10	4.7
200	3.11	4.0
300	3.12	4.2
400	3.10	3.3
500	3.11	1.9

从表 3 可以看出,随着温度的升高,HSF/PAA-a 复合材料极低的介电常数保持稳定,几乎没有发生变化,介质损耗角正切值随着温度的升高进一步降低。这个测试结果表明,该材料能够作为耐高温透波材料在室温至 500°C 的温度范围内使用。

3 结论

以 HSF 和 PAA 树脂为原料采用 RTM 工艺制备了 HSF/PAA,并比较了 HSF/PAA 与 SF/PAA 的力学性能、介电性能,结果表明该材料具有较好的高温力学性能和优异的电性能,使用温度可达 450°C,在较宽的温度和频率范围(室温至 500°C,8~18 GHz)内均具有更低的介电常数(3.1)和介质损耗角正切值(0.004),是一种比较理想的耐高温透波复合材料。尽管该材料的高温力学性能仅有同结构 SF/PAA 的

55%~75%,但是其介电常数和介电损耗更低,电性能优异,在实际应用中可以获得更高的传输系数和更宽的壁厚容差,可以为特定环境下的透波要求提供一种较为理想的材料选择。从纤维增强体形式对复合材料力学性能的影响可以看出通过纤维增强体结构的优化有望进一步提高该类材料的综合性能,弥补材料自身的不足。

参考文献

- [1] 黎义,张大海,陈英,等. 航天透波多功能材料研究进展[J]. 宇航材料工艺,2000,30(5):1-5
- [2] 彭望泽. 防空导弹天线罩[M]. 北京:宇航出版社,1991
- [3] 韩桂芳,陈照峰,张立同,等. 高温透波材料研究进展[J]. 航空材料学报,2003,23(1):57-62
- [4] 袁海根,周玉玺. 透波复合材料研究进展[J]. 化学推进剂与高分子材料,2006,4(5):30-36
- [5] 石毓燧,梁国正,兰立文. 树脂基复合材料在导弹雷达天线罩中的应用[J]. 材料工程,2000(5):36-39
- [6] 赵红振,齐暑华,周文英,等. 透波复合材料树脂基体的研究进展[J]. 工程塑料应用,2005,33(12):65-67
- [7] 吴晓青,李嘉禄,杨彩云. 聚芳基乙炔在 RTM 工艺中的应用探索[J]. 航空制造技术,2004(7):65-67
- [8] 袁海根,曾金芳,杨杰. 抗烧蚀聚芳基乙炔树脂研究进展[J]. 热固性树脂,2005,20(4):27-31
- [9] 张世杰,张伟,郭亚林,等. 新型耐烧蚀材料-聚芳基乙炔树脂的研究进展[J]. 热固性树脂,2007,22(6):42-46
- [10] 郭慧,黄玉东,刘丽. 聚芳基乙炔树脂及其复合材料的研究现状[J]. 化学与黏合,2008,30(3):37-41
- [11] 焦声扬,庄元其. 防热材料的新进展-芳基乙炔共聚物的碳纤维增强材料[J]. 玻璃钢/复合材料,1997(1):41-43
- [12] 李银奎,陈朝辉. 对二乙炔基苯与苯乙炔的共聚及共聚物的表征[J]. 高分子材料与工程,1993,5(9):41-45
- [13] 汪明,余瑞莲,李卫芳,等. 改性聚芳基乙炔树脂性能研究[J]. 宇航材料工艺,2003,33(4):43-48
- [14] 高冬云,王树海,潘伟,等. 高速导弹天线罩用无机透波材料[J]. 现代技术陶瓷,2005(4):33-36
- [15] 于倩倩,陈刚,郑志才. 缝合技术在复合材料上的应用及研究进展[J]. 工程塑料应用,2009,37(5):85-88
- [16] 陈梦怡,蔡良元,钟翔屿,等. 石英纤维增强氰酸酯树脂基复合材料性能研究[J]. 高科技纤维与应用,2009,34(3):24-26

(编辑 任涛)