

耐高温聚酰亚胺树脂及其复合材料的研究进展

杨士勇 高生强 胡爱军 李家泽

(中国科学院化学研究所工程塑料国家重点实验室 北京 100080)

许英利

(航天材料及工艺研究所 北京 100076)

文 摘 综述了耐高温聚酰亚胺基体树脂及其碳纤维复合材料的研究进展,基体树脂包括耐 316 的 PMR 型热固性聚酰亚胺如 PMR-15、KH-304 等,和耐 371 聚酰亚胺基体树脂如 PMR-50、AFR-700B、V-CAP-50、V-CAP-75、KH-305 等。介绍了它们的化学合成、结构、物化性能以及结构与性能之间的关系,并对耐高温树脂基复合材料在航天、航空及空间技术领域中的应用情况做了简单的介绍。

关键词 聚酰亚胺,耐高温复合材料,碳纤维

Progress in High Temperature Polyimide Matrix Resins and Carbon Fiber Reinforced Composites

Yang Shiyong Cao Shengqiang Hu Aijun Li Jiaye

(The State Key Laboratory of Engineering Plastics, Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences Beijing 100080)

Xu Yingli

(Aerospace Research Institute of Materials and Processing Technology Beijing 100076)

Abstract Advanced high temperature polyimide matrix resins and its carbon fiber reinforced composites were reviewed. The matrix resins include PMR polyimides for service temperature of 316 such as PMR-15, KH-304, and PMR polyimides for 371 applications such as PMR-50, AFR-700B, V-CAP-50, V-CAP-75, KH-305, etc. The chemical synthesis, structures, physical-chemical properties of the matrix and composites were discussed. Their applications in aerospace industry was also presented.

Key words Polyimide, High temperature composites, Carbon fibers

1 前言

热固性 PMR 型聚酰亚胺基碳纤维增强复合材料由于其优异的耐热氧化稳定性能、高温下突出的力学性能、耐辐射性能以及很好的化学物理稳定性等,近年来在航天、航空及空间技术等领域得到了广

泛的应用。PMR 型聚酰亚胺树脂是为了克服热塑性聚酰亚胺材料不溶不熔、难于加工成型的缺点,于 70 年代到 80 年代初由美国 NASA 和中国科学院化学研究所等单位研制成功的一类加工性能优良的热固性聚酰亚胺材料,它不但具有热塑性材料所具有

收稿日期:1999-05-17

杨士勇,1960 年出生,研究员,主要从事高性能聚合物材料的研究工作

的各种优异性能,而且克服了热塑性材料不易成型加工的缺点,兼具优良的加工成型性能和物理力学性能于一体,作为质轻、耐高温的结构材料已广泛地应用于航天、航空及空间技术等领域^[1~3]。代表性的产品包括美国 NASA 研制的 PMR—15 和中国科学院化学研究所研制的 KH—304 系列材料等,这些材料的长期使用温度为 316 。由美国 NASA 研制的 PMR—II—50 和美国空军材料实验室研制的 AFR—700B 系列材料的长期使用温度可达 371 ,短期使用温度可达 400 ~ 450 ^[4]。耐高温树脂基复合材料一直是航天航空复合材料研究领域的研究热点,发展很快。本文就该领域的研究现状做一简单综述。

2 耐 316 聚酰亚胺树脂及其碳纤维复合材料

70 年代初,美国 NASA 的科学家首先开始研究

简称 PMR (in situ Polymerization of Monomer Reactants) 的合成热固性聚酰亚胺材料技术,利用该技术开发出 PMR—15 树脂^[1,2]。中国科学院化学研究所从 70 年代中期开始了 PMR 树脂的研制,并成功地研制出 KH—304 树脂。航天材料及工艺研究所等单位对碳纤维/KH—304 复合材料的成型工艺、高温力学性能等进行了系统的研究。PMR—15 和 KH—304 的合成方法一般包括两个步骤:首先将 3,3',4,4'—二苯甲酮四酸二酐 (BTDA) 和 5—降冰片烯—2,3 二酸酐 (NA) 在低沸点的醇类溶剂中(如甲醇、乙醇等)分别制成有机芳香族二酸二酯 (BTDE) 和 5—降冰片烯—2—羧酸—3—羧酸酯 (NE) 溶液,然后和有机芳香族二胺(如 4,4'—二苯甲烷二胺)的醇类溶液按一定的克分子配比反应制备树脂溶液(图 1)。

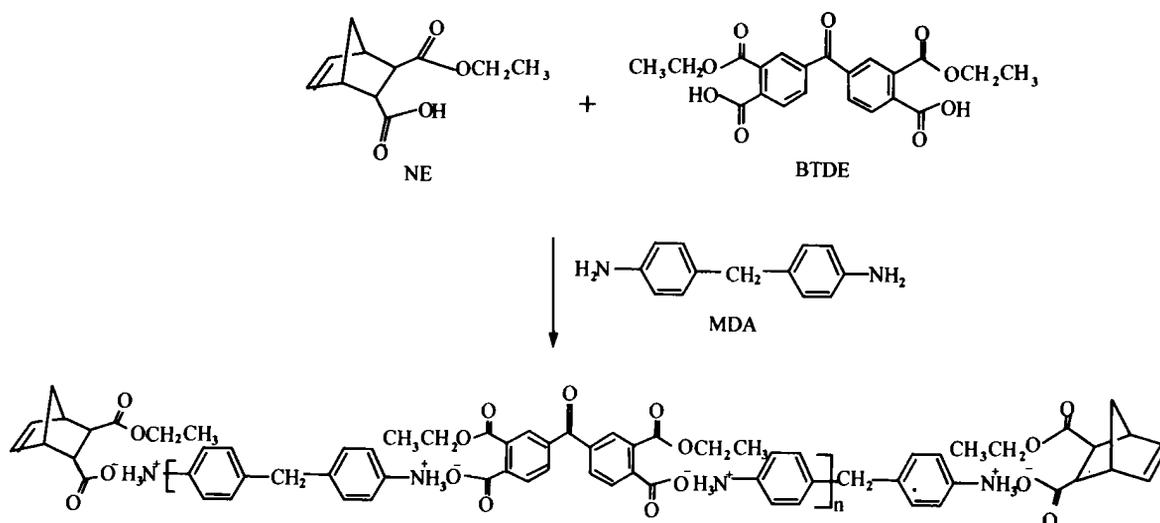


图 1 KH—304 树脂的化学合成路线

Fig. 1 Synthesis of KH—304 matrix resin

所制得的树脂溶液易于浸渍碳纤维、玻璃纤维和 Kevlar 纤维等制成预浸料。将预浸料经特殊的树脂成型技术如真空热压罐成型或热模压成型等可制成质地致密、孔隙率低、质轻、比强度高、比模量高、耐高温、耐辐射及化学稳定性好的高性能纤维增强树脂基复合材料。PMR 合成技术具有三个突出的优点:1) 利用封端剂控制树脂的分子量,可得到粘度小的树脂溶液,有利于浸渍增强纤维以获得高质量的预浸料;2) 树脂溶液使用低沸点的溶剂,该溶剂在树脂熔融交联成型之前几乎全部除去,有利于得到孔隙率低的复合材料;3) 树脂的熔融交联热固化过

程中没有有机小分子产生和挥发物逸出,也有利于制备低孔隙率的致密材料(孔隙率 < 1% ~ 1.5%)。

PMR 型聚酰亚胺树脂的制备技术很复杂。其中涉及多种关键技术,包括溶剂体系与树脂性能的关系、反应中间体的合成工艺参数控制、树脂分子链的调控及其分子量的分布、树脂储存稳定性的控制和工艺性能的控制等。PMR—15 和 KH—304 树脂的主要区别在于制备技术上的差异。PMR—15 树脂使用无水甲醇作为溶剂,而 KH—304 树脂则可使用无水乙醇。显然,使用无水乙醇的 KH—304 树脂更易操作,对操作人员和环境的危害降低到最低程度,

有利于大规模的生产和使用。另外, KH—304 树脂比 PMR—15 树脂具有更好的贮存稳定性, 更易于浸渍增强材料制备预浸料。由 PMR—15 和 KH—304 树脂浸渍碳纤维制成的预浸料具有优良的成型加工性能, 采用真空热压罐成型或热模压成型得到的树脂基复合材料具有突出的耐热稳定性和抗氧化性

能, 可在 310 ~ 320 的高温条件下长期使用。T300/ KH—304 复合材料在 320 下空气中经 500 h 的恒温热处理后, 材料的失重不超过 5% ~ 7%, 说明材料具有优良的热稳定性能。这类材料具有优异的室温力学性能。表 1 是碳纤维/ KH—304 复合材料和碳纤维/ Ag—80 复合材料力学性能的比较。

表 1 T300/ KH—304 复合材料和 T300/ Ag—80 复合材料的力学性能比较

Tab.1 Comparison of mechanical properties of carbon fiber/ KH—304 with carbon fiber/ Ag—80 composites

复合材料	0 弯曲		0 拉伸		90 拉伸强度/MPa	90 拉伸模量/GPa	0 压缩强度/MPa	0 压缩模量/GPa	短梁剪切强度/MPa	±45 剪切强度/MPa	±45 剪切模量/GPa	0 拉伸纵模泊松比
	强度/MPa	模量/GPa	强度/MPa	模量/GPa								
T300/ KH—304	1 589.9	115.8	1 604.9	136.7	41.4	8.79	1 035.7	112.5	103.0	94.1	8.84	0.294
T300/ Ag—80	1 620.0	108.0	1 280.0	134.0	39.0	9.4	1 206.0	134.0	108.6	-	-	0.300

可以看出, 室温下 T300/ KH—304 复合材料具有和 T300/ Ag—80 复合材料相当的优异力学性能。碳纤维/ KH—304 复合材料不但具有优异的室温力学性能, 而且其高温下的力学性能也非常突出。表 2 是 KH—304 树脂和不同碳纤维制备的复合材料在高温下的力学性能及其保持率。

保持率为 101%; 剪切强度保持率为 54%。

表 2 碳纤维/ KH—304 复合材料在高温下的力学性能及其保持率*

Tab.2 Mechanical properties & its retention rate of carbon fiber/ KH—304 composite at elevated temperature

复合材料	温度/	弯曲		剪切强度/MPa
		强度/MPa	模量/GPa	
HTA—7/ KH—304	RT	1 730	112	107
	300	820 (47%)	94 (84%)	59.5 (55%)
Z—3R/ KH—304	RT	1 750	92.9	94.3
	300	860 (63%)	85.1 (92%)	54.3 (58%)
Thornel/ KH—304	RT	1 790	108	109
	300	1 300 (73%)	113 (101%)	59 (54%)
HbHb6/ KH—304	RT	1 660	122	104
	300	980 (59%)	128 (101%)	55.2 (53%)

* 括号内的值为保持率; 实验数据为 5 个试样的平均值; 高温试验的温度实测为 (296 ± 4), 其中 HbHb6/ KH—304 的高温项实测为 316。

碳纤维/ KH—304 复合材料具有优良的抗热氧化稳定性能。张志谦等系统研究了复合材料在 316 和 371 空气流中的恒温热氧化处理对碳纤维/ KH—304 复合材料层间剪切强度 (ILSS) 的影响^[5]。结果表明, 在 316 的高温下经 500 h 的恒温热氧化后, 复合材料的层间剪切强度保持率达 90%。在 371 经 72 h 恒温热氧化处理后材料的 ILSS 保持率仍达 56%。对碳纤维/ KH—304 复合材料的耐湿热性能也进行了研究^[6]。研究发现, 经沸水连续浸泡 60 h 后, 复合材料的层间剪切强度可提高约 10%。水分子在复合材料中的扩散系数与界面粘结强度有关, 经沸水浸泡后, 复合材料的层间剪切强度和界面剪切强度具有一定程度的提高。因此, 碳纤维/ KH—304 复合材料界面对湿热很稳定, 水对界面不但没有破坏作用, 而且还有一定的增强作用, 这与其它的碳纤维复合材料有所不同。

可以看出, 以 Thornel/ KH—304 为例, 在 300 的高温下, 材料的弯曲强度保持率可高达 73%; 模量宇航材料工艺 2000 年 第 1 期

有人通过系统研究 PMR—15/ 碳纤维复合材料的高温力学性能与时间的关系, 推测出这类材料在 177 下的使用寿命长达 6×10^4 h^[7], 在 316 下可达 1 600 h^[8]。连续纤维增强的聚酰亚胺树脂基复合材料也有一些缺点, 主要是树脂的熔融性能较差, 不适宜用来制备较厚、结构复杂或小型的零部件。为了克服这些缺点, 中国科学院化学研究所研制成功一种可将短切纤维均匀地和 PMR 型树脂复合制备复合材料的技术^[9,10]。利用这种技术制备的复合预浸料具有很好的熔融流动性, 可采用标准的热模

压成型或真空热压罐成型工艺制备结构复杂、体积小的耐高温复合材料零件。这些材料既保持了聚酰亚胺复合材料耐高温、耐热氧化稳定性、高低温力学性能优良等突出优点,又具有简单的成型工艺性能,使用温度达 320 ~ 380 ,短期使用温度达 400 ~ 450 。因此,进一步扩大了耐高温树脂基复合材料的应用领域。表 3 列出几种短切纤维增强聚酰亚胺复合材料的力学性能。

表 3 短切纤维增强聚酰亚胺复合材料的力学性能
Tab.3 Mechanical properties of chopped fiber reinforced polyimide composites

复合材料	拉伸强度 /MPa	弯曲强度 /MPa	弯曲模量 /GPa	冲击强度 /kJ m ⁻²
HTPI-1501A	73	106	5.1	11
HTPI-1501B	98	130	7.7	11
HTPI-1501C	54	117	8.1	4.5
HTPI-1501D	68.5	142	7.2	7.4
HTPI-1502A	68.5	161	7.11	15.3
HTPI-1502B	90	124	7.25	12.9

从表 3 所列到数据可以看出,HTPI 系列短纤维

增强聚酰亚胺复合材料具有优良的综合力学性能。以 HTPI-1501B 材料为例,拉伸强度为 98 MPa,弯曲强度高达 130 MPa,冲击强度 11 kJ m⁻²,是一种性能优越的耐高温结构复合材料。利用 HTPI-1501B 材料采用热模压成型工艺制备的一种零件在 320 空气中经 240 h 的恒温放置后失重不超过 5%。

3 耐 371 的聚酰亚胺树脂及其碳纤维复合材料的研

为了满足航天、航空和空间技术对耐更高温度材料的迫切需求,在开发成功耐 316 的树脂基复合材料之后,以美国 NASA 为首的科学家又研制成功第二代的 PMR 型聚酰亚胺材料,PMR-II^[11~13]。这种材料能耐 371 的高温,并具有优良的力学性能。主要品种包括 PMR-II-30, PMR-II-50, V-CAP-50, V-CAP-75, AFR-700B 等。第二代的 PMR 型材料主要是含氟的聚酰亚胺材料,通常由 4,4'-六氟异丙基双邻苯二甲酸酐(简称六氟酐,6FDA)和对苯二胺(PPDA)反应生成材料的主链结构,然后使用不同的封端基封端形成具有适当分子量的聚合物溶液。图 2 是 PMR-II 的典型化学结构。

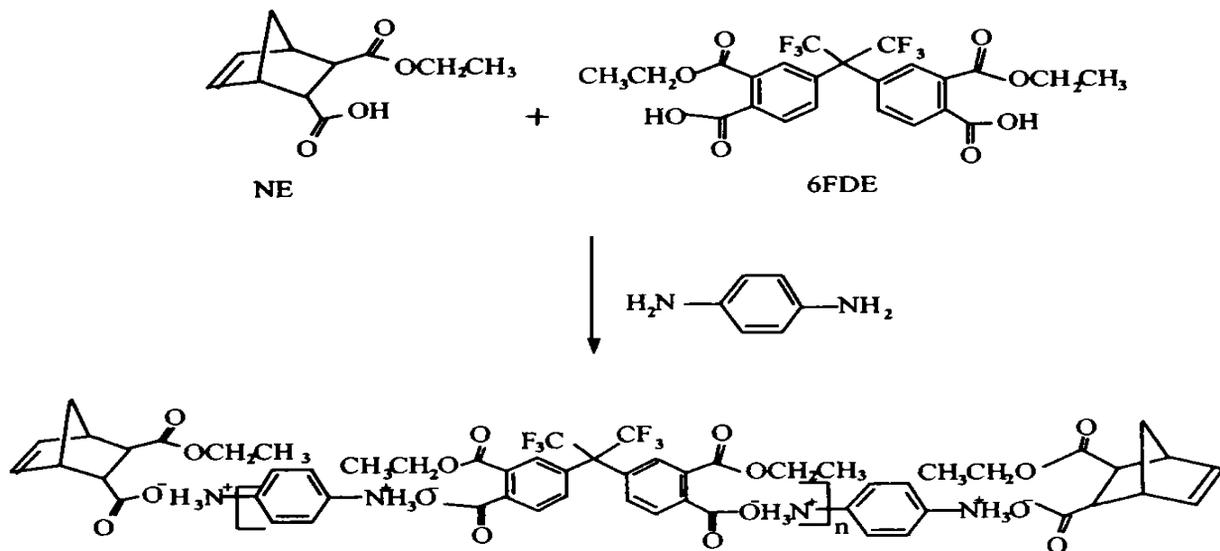


图 2 PMR-II 树脂的典型化学结构

Fig. 2 Typical chemical structure of PMR-II matrix resin

与酞酐相比,六氟酐具有更好的化学稳定性,同时使高分子链的柔顺性增大,因此可使用刚性大、化学稳定性好的对苯二胺与之配合形成热固性聚酰亚

胺预聚体。六氟酐的使用还可使材料在具有良好加工性能的条件具有较大的分子量;分子链的增长使材料中较弱的封端基含量降低,这也是材料的耐

热氧化稳定性增加的原因之一。

美国空军材料实验室研制的 AFR—700B 系列材料也是以六氟酞、对苯二胺和 NA 酸酐封端剂形成的高分子链^[14]。与 PMR—II 不同的是,它采用 NA 单封端,高分子链的另一端是反应性的有机胺功能团。交联反应的机理是 PMR 型树脂和双马树脂的有机组合,这样更有利于交联反应趋于完全。据报道,利用这种技术制备的材料具有更好的耐热稳定性。表 4 是耐 371 树脂基复合材料的力学性能。

表 4 耐 371 树脂基复合材料的力学性能

Tab.4 Mechanical properties of carbon fiber reinforced

PMR— composites for 371 applications

复合材料	$T_g/$	弯曲强度 /MPa		层间剪切强度 /MPa	
		室温	371	室温	371
		AFR—700B/ Quartz	400	848	420
PMR— —50/ C6	370	1 840	324	112	23
PMR— —50/ T40R	366	1 160	296	66	20

这些材料在室温下具有和碳纤维/ PMR—15 复合材料相当的力学性能,在 371 的高温下弯曲强度约为 300 MPa ~ 400 MPa,层间剪切强度约 20 MPa ~ 50 MPa。

中国科学院化学研究所从 80 年代后期也开始了耐 371 聚酰亚胺材料的研究。研究工作已取得了突破性的进展,研制出一系列的耐高温聚酰亚胺基体树脂。目前正在和航天材料及工艺研究所合作对复合材料的成型工艺及其高低温力学性能等进行系统的研究和数据积累,同时,复合材料的实际应用研究也正在进行。

4 耐高温树脂基复合材料在航天航空领域的应用

PMR 型聚酰亚胺树脂基复合材料目前主要应用于制造航天航空飞行器中各种耐高温结构部件,从小型的热模压件(如轴承)到大型的真空热压罐成型结构件(如发动机外罩和导管等)。在西方国家,这些材料的应用已有近 20 年的历史,积累了大量的实验数据。

随着航空技术的发展,航空器的巡航速度越来越高,第四代战斗机的一个重要特征就是能够超音速巡航,即在 1.4×10^4 m ~ 1.5×10^4 m 高空,在不加

力的情况下,保持 1.5 马赫的巡航能力。在这种情况下,飞行气动中心后移,气动加热明显加大,对作为气动表面材料的树脂基复合材料的使用温度、湿度提出更苛刻的要求,如战斗机机翼蒙皮温度最高达 300 (高温环境下)^[15]。PMR 型聚酰亚胺基复合材料是目前使用温度最高的树脂基复合材料,长期工作温度为 320 ~ 371,而且热氧化稳定性突出,据报道已用于 B—2 隐形轰炸机的机身基材。

大功率涡轮发动机已成为现代军用和民用飞机的动力装置,为保证战斗机的高速巡航、非常规机动及民用飞机的超音速飞行,必须将涡轮发动机的推重比提高到 15% ~ 20%,这主要通过提高涡轮进口工作温度与减轻发动机质量来实现。树脂基复合材料目前主要用于有轻质、高强、高模要求的发动机冷端部分,应用范围主要在反推力装置、涵道、整流件及风煽系统等部件上,工作温度一般低于 180,最高耐温为 300,涉及部件占发动机质量的 35% 左右。而使用耐温等级更高的复合材料以取代靠近发动机中心体结构件,是目前和今后的研究与开发方向^[15]。英国 Rolls-Royce 公司正在研制 PMR—15 复合材料的结构件,以逐步取代目前大量使用的钛合金,以降低制造成本和质量。美国 Pratt & Whitney 公司则在为第四代军机配套的 F—119 涡轮发动机研制相应的石墨纤维增强 PMR—15 树脂基复合材料,以应用在发动机的导向叶片和内涵道部件上,力争使树脂基复合材料在整机结构中的比例接近 50%,从而明显改善发动机的耗油量与单位成本,以此带动飞机的速度、载重、噪音与机动性能的明显改善。另外,美国空军资助研究的 AFR—700B 超高温树脂基复合材料也用于 F—22 的发动机上,以代替钛合金用作压气机的静子结构、进气道或后机身多用途导管等。据称,AFR—700B 具有比 PMR—II—50 更高的热稳定性,而且易于制造^[4]。

为进一步提高巡航导弹的突防能力,其飞行速度已由目前的亚音速向中音速(680 m/s ~ 1 700 m/s)发展。美国计划在 2010 年前后使巡航导弹的飞行速度达到 2 720 m/s ~ 3 060 m/s,而法国、俄罗斯等国家届时的巡航导弹的飞行速度争取达到 2 040 m/s ~ 2 380 m/s。因此,提高巡航导弹的飞行速度是今后发展的必然趋势,但中、高、超音速导弹在研制过程中将解决一个不可避免的重大难题,即如何

解决耐高温的轻质高强低成本的结构材料^[16]。众所周知,当巡航导弹飞行速度为 680 m/s~1 020 m/s 时,弹体和弹翼蒙皮的表面温度高达 200~300℃,常规的高强铝合金(如 2219、7050 等)和环氧树脂基复合材料就不能满足上述要求。目前只能大量采用钛合金(如 Ti-6Al-4V)和耐热粉末铝合金(如 Al-Fe-V-Si)作为弹体结构材料。近来,随着耐高温先进复合材料技术的逐渐成熟,已开始采用碳纤维增强的聚酰亚胺材料。当巡航导弹的速度为 1 020 m/s 时,巡航导弹整流罩和尾翼等部件的表面温度将分别达到 316℃和 371℃,在这种情况下,除可采用高温高强钛合金外,可采用 PMR-II 聚酰亚胺复合材料,该材料不仅在 371℃时仍具有很好的机械性能,而且可使构件质量大幅度减轻。与钛合金相比,整流罩和尾翼的质量可分别减轻约 67%和 53%。美国战斧巡航导弹的进气道和整流罩就是采用石墨纤维增强聚酰亚胺复合材料。耐高温树脂基复合材料不但具有优异的耐高温性能和力学性能,通过选择适当的增强材料,也可具有优良的介电性能和透波性能等特殊功能,因此,还是一种比较理想的高速巡航导弹的雷达天线罩材料。

在航天领域中耐高温树脂基复合材料的应用范围也相当广泛^[17,18]。据报道,如果美国航天飞机轨道器采用石墨纤维/聚酰亚胺复合材料代替目前所用的 2219 铝合金,结构承温能力可从现在的 177℃提高到 316℃,结构质量和热防护系统的质量将明显降低,估计可减轻轨道器结构质量 30%。用于制造航天飞机的方向舵、机翼前襟、副翼和襟翼,可减重 26%。英国正在建造的水平起降无人或载人的太空旅行机,其所有结构材料、热结构材料均采用石墨/聚酰亚胺复合材料来制造^[18]。

5 结束语

PMR 型聚酰亚胺基复合材料由于很好地解决了材料的成型工艺问题,最大程度地保持了聚酰亚胺材料的多种优异性能,同时显著提高了材料的玻璃化转变温度,使之能够在 300℃以上的高温下长期使用,已经成为航天、航空技术领域的关键材料。我国在该领域也进行了长期、系统的研究工作,中国科学院化学研究所几乎与美国 NASA 同时起步,开始了 KH-304 聚酰亚胺基体树脂的研究,树脂的合成工艺已经成熟。同时,航天材料及工艺研究所等

单位对复合材料的成型工艺以及材料的高低温力学性能等进行了系统的研究,积累了大量的数据,正在应用于多种产品。

参考文献

- 1 Serafini T T, Delvigs P, Lightsey G. Thermally stable polyimides from solutions of monomeric reactions. *J. Appl. Polym. Sci.*, 1972;16:905
- 2 王东,吴瑶曼,李家泽,张崇立,喻商英,黄志镗. 双环 [2.1.1]庚-5 稀-2,3-二羧酸酐封端的聚酰亚胺树脂及其复合材料. *高分子通讯*, 1980;(3):152
- 3 Pater R H. Thermosetting polyimides: A review. *SAMPE J.*, 1994;30(5):29
- 4 Gupta H, Baggett R, Caustill J. HITEMP Review, Advanced high temperature engine materials development program. NASA CP-10082, 1991:1~14
- 5 张志谦,亢国胜,魏日贞,刘立洵. C/PMR-15 复合材料热氧化稳定性的研究. *宇航材料工艺*, 1992;(5):32~35
- 6 周春华,刘威,张志谦,魏月贞. CF/PMR-15 复合材料界面的湿热稳定性研究. *复合材料学报*, 1997;14(4):132~137
- 7 Hinkley J A, Nelson J B. Lifetime extrapolation of PMR-15 and LaRCTM-160 graphite composites. *J. Adv. Mater.*, 1994:45~48
- 8 Scola D A, Vontell J H. Mechanical properties and mechanism of the degradation process of 316 isothermally aged graphite fiber/PMR-15 composites. *Polym. Eng. Sci.*, 1991;31(1):6~13
- 9 Yang S, Gao S, Li J. Short carbon fiber-reinforced PMR-15 polyimide composites. In: 43rd Int. SAMPE Symp. Exh., Anaheim, CA, 1998:181~189
- 10 高生强,杨士勇. 耐高温聚酰亚胺复合材料在民用工业中的应用. *航空军专民技术与产品*, 1999;1:22
- 11 Serafini T T, Vannucci R D, Alston W B. Second generation PMR polyimides. NASA TM X-71894, 1976
- 12 Vannucci R D. PMR polyimide composites for improved performance at 371℃. *SAMPE Q.*, 1987;19(1):31
- 13 Vannucci R D, Malarik D, Papadopoulos D, Waters J. Autoclavable addition polyimides for 371℃ composites applications. NASA TM 103 233, 1990
- 14 Serafini T T, Cheng P G, Ueda K K, Wright W F. Closed paper publications. *Proc. SAMPE Tech. Conf.*, 1990;22:96
- 15 余江. 新一代航空部件用树脂基结构材料. *化工新型材料*, 1997;(4):29~32
- 16 邱惠中,江辉. 国外巡航导弹用材料及工艺. *宇航材料工艺*, 1998;(4):9~14
- 17 甄华生. 复合材料在航天器中的应用近况. *宇航材料工艺*, 1997;(4):14~16
- 18 江辉. 国外航天结构新材料发展简述. *宇航材料工艺*, 1998;(4):1~8