

低温聚合物基复合材料研究进展

赵伟栋¹ 张宗强¹ 耿东兵¹ 熊玉峰² 王文虎²

(1 航天材料及工艺研究所,北京 100076)

(2 中国科学院理化技术研究所低温事业部,北京 100080)

文 摘 对耐低温树脂基复合材料的研究背景及国内外研究现状进行了概述,并对聚合物基纳米复合材料,特别是插层复合材料的性能作了介绍。提出了解决液氢贮箱耐低温、防渗漏关键技术的研究设想。

关键词 聚合物基复合材料,纳米复合材料,低温性能,重复使用运载器

Progress of Research on Cryogenic Polymer Composites

Zhao Weidong¹ Zhang Zongqiang¹ Geng Dongbing¹ Xiong Yufeng² Wang Wenhui²

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

(2 Cryogenic Laboratory, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080)

Abstract Developing background and present status of cryogenic composites are reviewed. Properties of polymer nanocomposites, especially intercalation nanocomposites are also summarized. In addition, an idea of the key technology which will perhaps solve the problems of cryogenic resistance and penetration-proof for liquid hydrogen tank is presented.

Key words Polymer composite, Nanocomposite, Cryogenic property, Reusable launch vehicle

1 引言

随着大型低温工程,特别是可重复使用运载器和超导 Tokamak 建设等需求的增加,对各种高性能先进材料的研制和制造技术的改进提出了新的要求。近年来,具有耐低温性能的聚合物基复合材料在国际上受到了极其广泛的重视。可重复使用运载器为了实现单级入轨,需要解决一个十分重要的质量比问题,运载器净重不能超过起飞质量的 10% 左右,目前使用的一次性运载火箭,由于运载器燃料贮箱结构以及其它复杂分系统大量采用金属材料,其净重占起飞质量的 30% ~ 50%,即使是部分重复使用的航天飞机也达到了 16%。按照这个质量比,20 世纪 70 年代以前的材料发展水平根本达不到单级入轨的要求^[1]。另外,发动机采用液氢和液氧低温燃料,轻质、高强、耐低温等综合性能优越的树脂基复合材料,就必然成为解决这一难题的关键技术途

径之一。

本文在总结了国内外低温复合材料的研究现状和近年来聚合物/纳米复合材料的特性的基础上,对聚合物/纳米复合材料在航空、航天、低温超导等低温领域中的研究开发提供一些建议。

2 耐低温聚合物基复合材料国内外研究现状

由于纤维增强复合材料在低温工程中有着广泛的应用前景,从 20 世纪 70 年代末起,结合大的低温工程项目,国际上有关复合材料低温性能的研究不断展开,特别是美国 NASA 在 RLV 计划的实施过程中,对碳/环氧复合材料进行了深入研究,并且在 DC-XA 试验验证阶段的复合材料液氢贮箱获得了成功应用^[2]。NASA 和洛克希德马丁公司还共同研制了一种新型的与液氧相容的复合材料缩比尺寸低温贮箱,2001 年 8 月 30 日成功地对其进行了首次试验^[3],但相关的技术资料未见报道。近几年来对耐

收稿日期:2002-08-19;修回日期:2003-05-30

赵伟栋,1967 年出生,工程师,主要从事树脂基复合材料的研究工作
宇航材料工艺 2003 年 第 5 期

低温聚合物基复合材料的研究比较活跃的机构主要还有:美国国家标准局、英国 Rutherford 实验室、德国 Karlsruhe 研究中心、日本大阪大学、美国国家强磁场实验室、日本国立金属研究所以及法国、奥地利、瑞士等研究机构。在欧美一些国家, S 玻璃纤维增强复合材料以及环氧树脂本身已作为绝缘和支撑材料被应用在大型低温 (2 K ~ 4 K) 超导磁约束线圈中^[4~18]。

随着我国科学研究和航天事业的不断发展,对工作在低温下的复合材料的需求日渐急迫。温度低于 120 K 为低温,低于 0.3 K 称为超低温。以前国内在耐低温材料研究方面主要集中在液氮 (77 K) 温度以上,耐低温聚合物方面也主要是绝热、密封材料的应用研究^[19]。而对于工作在 20 K 以下的液氢贮箱用低温结构复合材料,以及工作在 4.2 K 以下的低温超导工程用的结构复合材料的研究还处于起步阶段。航天材料及工艺研究所正在积极开展极低温下使用的树脂基复合材料的研究工作,并取得了一定的进展。

2.1 耐低温基体的性能及其对复合材料的影响

2.2.1 耐低温基体类型及其特点

可用于低温条件下的基体有下列类型(其基本性能见表 1)。

表 1 基体基本性能^[7]

Tab. 1 Matrix properties

基体 类型	模量/ GPa		拉伸强度/ MPa		断裂伸长率/ %	
	4.2 K	77 K	4.2 K	77 K	4.2 K	77 K
环氧	9	7	180	160	2	4
PEI	5.7	5.0	165	156	3.4	5.5
PEEK	6.9	6.1	192	192	3.3	5.4
PC	5.7	5.0	170	160	3.8	8

(1) 热固性树脂

环氧树脂,依据交联度不同而呈硬或半软状态;聚酰亚胺 (PI),极高的抗辐射性能和耐候性;酚醛树脂,廉价,但不太适合。

(2) 热塑性树脂

聚酰亚胺、聚醚酰亚胺 (PEI),抗辐射性能较好;聚碳酸酯 (PC)、聚醚砜 (PES)、聚醚醚酮 (PEEK)、聚砜 (PS),韧性好 (低温柔性好);液晶聚合物 (LCP),抗辐射性能、耐候性较好,不可熔,挤压时自取向固化后各向异性。

2.2.2 基体在室温至 4 K 温域内的力学性能

G. Hartwig^[8]针对环氧树脂及其复合材料在低温下的性能进行了研究,总结了环氧树脂的各种性能对交联度和温度的依赖性(表 2)。

表 2 环氧树脂的性能对交联度和温度的依赖性

Tab. 2 Property dependence of epoxy resins on its cross-linkage and temperatures

性能	对交联度 S 的依赖性	对温度的依赖性
弹性	很小	很小 ($T < 20$ K) 强 ($T > 50$ K)
机械强度	小	小 ($T < 77$ K)
断裂能 ()	大: S ,	-
损耗	小 ($T < 50$ K)	-
线膨胀系数 ()	大: S ,	T^4 (15 K T 21 K)
		T^2 (21 K T 40 K)
		T^1 (40 K T 80 K)
比热容	无	$T^{3.4}$ (2 K T 10 K)
		$T^{1.9}$ (10 K T 30 K)
		$T^{0.9}$ (30 K T 150 K)
热导率 ()	中等: S ,	小 (4 K T 293 K)

另外, R. P. Reed and R. P. Walsh^[9]对九种环氧树脂、四种氰酸酯树脂、四种乙烯基酯树脂和一种聚酯进行了研究,得到了在 295 K、76 K 和 4 K 三种温度下的泊松比、杨氏弹性模量和极限拉伸强度的数据。研究表明:(1)低温极限拉伸强度高于室温;(2)数据的分散性在低温时更大;(3)室温时所有树脂体系的模量均在 55 MPa ~ 89 MPa 的范围内;(4)在三种温度下,具有高模量的树脂体系倾向于具有低强度。

2.2.3 基体的断裂行为对复合材料疲劳性能的影响

G. Hartwig^[7]认为,复合材料的静态强度是由纤维性能决定的;而疲劳强度和疲劳应变却是由基体控制的。以韧性的热塑性树脂为基体的碳纤维增强复合材料,与环氧树脂这样的脆性树脂相比,其疲劳容限更低,原因是基体的断裂行为不同。脆性的环氧树脂在承受轴向载荷时内部产生了许多横向裂纹,此时裂纹尖端的应力集中由于多裂纹体系而使应力集中分散变弱;相反,韧性的热塑性树脂中,没有横向裂纹而产生了单一的纵向裂纹,危险的裂纹恰恰就是单一的裂纹,这样剪切应力的传递被削弱,因而疲劳寿命降低。

2.2.4 基体的微观分子运动与断裂韧性的关系

宇航材料工艺 2003 年 第 5 期

Fumio Sawa 和 Shigehiro Nishijima^[10,16]认为尽管玻璃化转变温度 T_g 常被用来表征聚合物的特性,但是在低温时较低的 T_g 不总是意味着较高的断裂韧性。他们采用了两种系列的环氧树脂进行了研究:系列一为改变增塑剂用量的双酚 A 型环氧树脂;系列二为具有不同环氧当量的双酚 A 型环氧树脂。通过测定树脂的机械损耗和介电损耗,探索了微观分子运动与断裂韧性的关系。研究表明:(1)低温时具有最大应力松弛的环氧树脂,其断裂韧性也最大;(2)增塑剂不能改善液氮温度下的断裂韧性;(3)增加交联点之间的分子量可以有效地提高低温下树脂的断裂韧性;(4)低温时 T_g 不总是断裂韧性的一种衡量尺度。

对于系列一树脂而言,增加增塑剂用量,室温和液氮温度下增塑剂的分子活动性增加,断裂韧性增加;在液氮温度时增塑剂的影响消失, T_g 的降低没能导致断裂韧性的增加,这是由于在此温度下增塑剂的分子运动被冻结,应力松弛不能发生的缘故。这说明增加增塑剂不能提高液氮温度下树脂的断裂韧性。

对于系列二树脂而言,随着交联点之间分子量的增加, T_g 降低,介电松弛增加,树脂的断裂韧性增加,甚至在液氮温度下,其断裂韧性都随着环氧当量的增加而增加。

2.2.5 基体的抗辐射性能对复合材料性能的影响^[8]

基体的抗辐射性能对复合材料的性能影响也非常大,特别是在核聚变中的加速器甚至聚变反应器中,聚合物基体受到放射性射线辐射后,首先是强度下降,接着是模量下降,然后介电性能也下降。含有 H 原子的聚合物,其抗辐射性能会更好;应该避免选用氟原子含量高的聚合物;玻璃纤维的含硼量应该非常低;芳香环含量高的聚合物如 PEEK、LCP、PI 以及芳香环氧等,都有很好的抗辐射性能。

2.3 耐低温聚合物基复合材料的特性研究

R. P. Reed 和 M. golda^[15]对各种以环氧树脂为基体的纤维增强复合材料在 4 K~295 K 下的机械性能作了总结和较为系统的分析。认为复合材料的拉伸强度及模量主要取决于纤维的性能,而压缩性能和疲劳性能依赖于树脂基体。单向层压板低温(77 K)时的强度比室温时的高;玻璃纤维、碳纤维和碳纤维增强复合材料层压板中,高强玻璃纤维和

高强碳纤维层压板在低温和室温时的拉伸强度最大,碳纤维层压板在所有温度下均有最大的压缩强度。耐低温复合材料除了具有一般复合材料的特点和优点外,还具有一些不同寻常的性能^[11]。

(1)负的线膨胀系数,碳纤维和 Kevlar 纤维具有各向异性,在纤维方向上具有较小的负线膨胀系数,在垂直于纤维方向上线膨胀系数为正值。这种现象在具有不同角度 \pm 铺层的复合材料中更为突出,且 $\pm 30^\circ$ 的铺层将得到最大的负线膨胀系数。这种复合材料可以被设计用作零膨胀或负膨胀的抗热膨胀元件,特别是应用在温度变化大的低温环境中的支撑杆等。另外, $\pm 30^\circ$ 铺层的复合材料具有特别高的泊松比,选用特殊的增强材料设计的复合材料其泊松比可达 1.5,甚至还可以设计为负值,这样可以利用不对称铺层产生的弯扭耦合来设计诸如风洞的桨叶等产品。

(2)导热性,绝热是低温技术研究中很重要的方面。在较高温度下玻璃纤维和 Kevlar 纤维复合材料显示出相当低的热导率;相反,碳纤维具有与钢相似的高热导率,但是在非常低的温度下(< 30 K),三者之中碳纤维的热导率最低,特别是在 20 K 下甚至比聚合物基体的还低。另外,低温时纤维增强复合材料的比热容与金属和金属合金的比热容相当或较高。另一显著的特点是在较高温度时沿纤维方向的热导率最大,复合材料呈现非常明显的各向异性;但是在低温时各向异性减弱,且低于 10 K 时,纵向和横向具有相似的导热性,趋于各向同性。这就意味着低温下涉及到导热性时,不必考虑纤维的方向。

2.4 耐低温树脂基复合材料在低温工程中的应用

由于耐低温复合材料具有高比强度、高比模量、优异的断裂韧性、独特的低温热物理性能以及灵活的可设计性,因此受到了低温工程领域的广泛重视。美国 NASA 第二代完全可重复使用运载器的研究中,X-33 演示验证试验机采用的关键技术之一就是碳/环氧复合材料(石墨纤维/977-2、石墨纤维/8552 等)制造的大型复合材料液氢贮箱^[2],并取得了许多成功经验;与此同时,NASA 的复合材料液氧贮箱缩比件的地面试验也已获得成功。日内瓦欧洲核子中心设计的大型超导绝缘支撑结构中,就应用了高强玻璃纤维/环氧复合材料,满足了绝缘和支撑的双重作用^[7]。另外在其他领域也有很多应用,比如:(1)低温结构元件(低温容器的悬链、低温设备支

撑用的压杆等);(2)非金属低温高压容器;(3)低温风洞的轮叶。

3 耐低温聚合物基复合材料的研究设想^[20~27]

随着低温工程的蓬勃发展,耐低温树脂及其复合材料日益受到广泛重视和广泛的应用,其中树脂基复合材料严重的低温脆性和低温压力容器中的小分子渗漏成为亟待解决的难题。这些问题的解决需要从树脂基体本身、树脂与增强纤维复合工艺和复合材料特殊设计三方面入手才能得以根本解决。对树脂基体本身的了解掌握和性能改进是根本的和最为关键的。纳米复合材料与常规的无机填料/聚合物体系不同,不是有机相与无机相的简单混合,而是在纳米尺寸范围内复合而成的。聚合物基无机纳米复合材料不仅具有纳米材料的表面效应、量子尺寸效应等特性,而且将无机物的刚性、尺寸稳定性和热稳定性与聚合物的韧性、加工性以及介电性能等揉和在一起,从而使材料产生了许多特异性能。这样纳米复合技术就为解决以上难题提供了一种可供选择的技术途径。

聚合物基纳米复合材料具有无机材料、无机纳米材料、有机聚合物材料、无机填料增强聚合物复合材料、碳纤维增强聚合物复合材料等所不具备的一些性能。

3.1 聚合物基纳米复合材料的主要特性

3.1.1 同步增强增韧

以聚合物/层状纳米复合材料为例,在现有的增韧改性中,比如采用橡胶增韧环氧树脂,会使材料的强度、模量下降;采用填料增强,又会使材料的韧性下降。这些复合改性,效果往往是单一的甚至是矛盾的。而纳米粒子对聚合物的改性却能使材料获得足够的强度和刚度,同时又增加了材料的韧性和其他性能^[27]。

3.1.2 用量少,综合性能好

只需很少的填料[$< 5\%$ (质量分数)]即可使复合材料具有相当高的强度、弹性模量、韧性及阻隔性能。而常规纤维、矿物填充的复合材料则需要比聚合物/层状纳米复合材料多3~5倍的填充量,并且各项性能指标还不能兼顾。

3.1.3 具有优良的热稳定性及尺寸稳定性

对于插层纳米复合材料,由于聚合物分子链进入到层状无机纳米材料片层之间,分子链的运动受到限制,从而显著提高了复合材料的耐热性及材料

的尺寸稳定性。

3.1.4 优异的气体阻隔性能

层状无机纳米材料在二维方向上阻碍各种气体的渗透,从而达到良好的阻燃和防渗漏的作用。

由于无机纳米层片对小分子运动的阻隔性,致使插层材料对小分子也有很好的阻隔性能,如粘土与丙烯酸树脂的纳米复合^[23],制得丙烯酸树脂/蒙脱土(MMT)插层薄膜材料对 O_2 、 N_2 的渗透性比原有基体材料有大幅下降,试验结果见表3。

表3 丙烯酸树脂/ MMT插层薄膜材料的气体渗透率

Tab.3 Gas penetrability rate of acrylic resin/ MMT intercalated film

薄膜样品	(MMT)含量	O_2 的渗透率	N_2 的渗透率
	/ % (质量分数)	/ %	/ %
丙烯酸树脂	0	100	100
A	0.7	88.9	87.5
丙烯酸树脂 B	2.2	59.5	58.1
/ MMT C	3.4	42.5	41.6
D	5.6	20.9	20.3

尼龙6/粘土纳米复合材料与尼龙6的物理性能对比,当粘土以层状结构分散于尼龙中,由于粘土本身具有阻隔作用,对气体具有良好的抗渗漏性能,可使气体的透过率降低50%以上^[24]。

3.2 研究设想

新一代单级入轨可重复使用的航天运载器将是本世纪研究发展的方向。迫切需求液氢、液氧燃料贮箱复合材料化,要求复合材料具有高强、高韧和优异的防渗漏性能,这就需要改性或合成新型树脂基体来制造高性能的复合材料。常规复合材料的分散相一般是在微米级尺度,而纳米复合材料则在纳米数量级上。纳米材料具有同步增强、增韧的特性,从理论上可以预期,由于纳米粒子比表面积很大,表面原子相当多,表面的物理和化学缺陷多,易于同高分子链发生物理或化学的结合,其与聚合物间相界面的结合牢度将大大提高,使它的强度、冲击韧性和断裂韧性与常规材料相比,同时得到较大的改善。一般的材料在低温下常常表现为脆性,而纳米复合材料在低温下将可能显示出更高的强度和韧性,因此聚合物/纳米复合材料可能是开发耐低温复合材料的成功途径之一。

普通的复合材料在低温下会产生裂纹,小分子容易渗透使材料发生分层破坏,导致材料机械性能急剧下降而失效。由于无机纳米层片在二维方向上

对小分子运动具有阻隔作用,致使插层材料对小分子也有很好的阻隔性能,小分子的渗透性问题有可能得到解决。利用插层聚合、聚合物溶液插层、熔融插层方法对低温性能良好的高分子进行纳米复合改性,有可能研制成功耐低温防渗漏的复合材料。

4 结束语

(1)树脂基复合材料在低温工程中应受到高度重视,并要加大研究力度,尽快建立复合材料低温材料数据库。

(2)具有适当韧性和强度的环氧树脂基增强复合材料是低温工程应用的主要材料之一。

(3)聚合物/层状纳米复合材料可能是解决树脂基复合材料耐低温、防渗漏难题的可行性途径之一。

参考文献

- 1 才满瑞.重复使用运载器的近期发展.导弹与航天运载技术,1999;(2):56~62
- 2 夏顺德.重复使用运载器贮箱的研制现状.导弹与航天运载技术,2001;(2):12~18
- 3 赵颖.新型复合材料液氧贮箱试验成功.导弹与航天运载技术,2001;(6):14
- 4 Lightweight Composite-Material Tanks for Cryogenic Liquids. <http://www.nasa.gov>
- 5 Reed P R et al. Shear/compressive fatigue of insulation systems at low temperature. Cryogenics,1995;35(11):685
- 6 Baynham D E et al. Low temperature tensile and shear/tension properties of composites materials with electrically insulating barrier films. Advances in Cryogenic Engineering-Materials,1998;44:197
- 7 Hartwig G. Status and future of fiber composites. Advances in Cryogenics Engineering,1994;40:961
- 8 Hartwig G. Low-temperature properties of epoxy resins and composites. Advances in Cryogenics Engineering-materials,1978;24:17~36
- 9 Reed R P,Walsh R P. Tensile properties of resins at low temperatures. Advances in Cryogenics Engineering,1994;40:1129
- 10 Fumio Sawa,Shigehiro Nishijimal,Yuichi Ohtani et al. Fracture toughness and relaxation of epoxy resins at cryogenic temperatures. Advances in Cryogenics Engineering,1994;40:1113
- 11 Reed R P,Schramm R E,Clark A F. Mechanical,thermal, and electrical properties of selected polymers. Cryogenics,1973;(2):67
- 12 Jones H,Hickman A L. Insulation and impregnation procedures used in magnet technology. IEEE Transactions on Applied Superconductivity,2000;10(1):1345
- 13 Baynham D E,Evans D,Gamage S J et al. Transverse mechanical properties of glass reinforced composite materials at 4 K. Cryogenics,1998;38(1):61
- 14 Aakahira Aoki,Takashi Ishikawa,Hisashi Kumazawa et al. Mechanical performance of CF/polymer composite laminates under cryogenic conditions,AIAA 2000-1465,1448
- 15 Reed R P,Golda M. Cryogenic properties of unidirectional composites. Cryogenics,1994;34(11):909
- 16 Shigehiro Nishijimal,Toichi Okada,Yoshihide Honda. Evaluation of epoxy resin by positron annihilation for cryogenic use. Advances in Cryogenics Engineering,1994;40:1137
- 17 Hartwig G,Endres K,Haider O. Support elements with negative thermal expansion. Advances in Cryogenics Engineering,1994;40:1107
- 18 Kord Pannkoke. Static and fatigue properties of UD carbon fibre composites at 77 K. Advances in Cryogenics Engineering,1994;40:1025
- 19 陈国邦.低温工程材料.杭州:浙江大学出版社,1998:154~163
- 20 Jackel M,Scheibner W. Boundary layer induced modification of thermal and mechanical properties of epoxy resin composites. Cryogenics,1991;31(4):269
- 21 Gimsley W,Cano J,Johnston J. Hybrid Composites for LH₂ Fuel Tank Structure. <http://www.nasa.gov>
- 22 徐国财,张立德.纳米复合材料.北京:化学工业出版社,2002:9~10
- 23 黄锐,王旭,李忠明等.纳米塑料——聚合物/纳米无机物复合材料研制、应用与进展.北京:中国轻工业出版社,2002:11~12
- 24 乔放,李强,漆宗能等.聚酰胺/粘土纳米复合材料的制备、结构表征及性能研究.高分子通报,1997;(3):135
- 25 赵竹第,李强,漆宗能等.尼龙6/蒙脱土纳米复合材料的制备、结构与力学性能的研究.高分子学报,1997;(5):519
- 26 刘立敏,乔放等.熔体插层制备尼龙6/蒙脱土纳米复合材料的性能表征.高分子学报,1998;(3):304
- 27 熊传溪,闻荻江,皮正杰.超微细 Al₂O₃ 增韧增强聚苯乙烯的研究.高分子材料科学与工程,1994;10(4):69~72

(编辑 李洪泉)