

# RTM成型聚酰亚胺复合材料研究

余瑞莲 汪明 李弘瑜 杨云华 冯志海

(航天材料及工艺研究所先进功能复合材料技术国防科技重点实验室,北京 100076)

**文 摘** 以苯乙炔封端聚酰亚胺树脂为基体,采用高温 RTM 工艺复合成型了 T300 碳布增强聚酰亚胺层合板,复合材料的  $T_g$  达 351 (DMA),材料在 300 弯曲强度保持率达 90% 以上,模量保持率达 85% 以上,层间剪切强度保持率达 60% 以上。

**关键词** 树脂转移模塑,苯乙炔封端聚酰亚胺,复合材料,热性能,力学性能

## Polyimide Composite Fabricated by RTM

Yu Ruilian Wang Ming Li Hongyu Yang Yunhua Feng zhihai

(National Key Laboratory of Advanced Functional Composite Materials, Aerospace

Research Institute of Materials & Processing Technology, Beijing 100076)

**Abstract** High quality carbon/polyimide laminate was fabricated by high temperature RTM by using T300 carbon fabric and phenylethynyl terminated imides resin. The glass transition temperature of the polyimide composite is 351 . The composite exhibited high retention of mechanical properties up to 300 : the flexural strength and flexural modulus are maintain at 93.7% and 86.1% of room temperature properties respectively. The short beam shear strength is maintains at 64% of room temperature property.

**Key words** Resin transfer molding, Phenylethynyl terminated imides, Composites, Thermal properties, Mechanical properties

### 1 引言

热固性聚酰亚胺作为一种耐高温复合材料树脂基体在航天、航空等领域一直受到广泛关注,经过多年的研究发展国内外已开发了多个牌号 PMR (Polymerization of Monomer Reactants) 型聚酰亚胺树脂并已在航天航空飞行器耐高温部件上应用<sup>[1-3]</sup>,但是 PMR 型树脂一般必须通过纤维预浸料、模压或热压罐成型制备复合材料,对设备要求高,并且对结构复杂制件成型困难甚至难以成型,这些都限制了聚酰亚胺复合材料的发展和应。Harris 等人最先开展了苯乙炔基封端聚酰亚胺材料研究,发现苯乙炔基封端可以有效改善材料加工性能<sup>[4]</sup>。随着 20 世纪 90 年代初期美国 NASA 对苯乙炔基封端的聚酰亚胺树脂的进一步研究,以及异构芳香族二酐、二胺单体的应

用,适用于低成本的 RTM 成型工艺的聚酰亚胺树脂及复合材料得到发展<sup>[5]</sup>。美国 Langley 研究中心开发了一系列以苯乙炔封端的聚酰亚胺树脂 (PETI 系列),并开展了 RTM 成型复合材料研究<sup>[6-7]</sup>。

中国科学院长春应用化学研究所及化学研究所对聚酰亚胺树脂研究开展较早,在十五期间已开展了苯乙炔封端聚酰亚胺树脂研究,并已成功制备了低熔融黏度聚酰亚胺树脂<sup>[8-9]</sup>。本文利用自制的高温 RTM 成型系统,以熔融型聚酰亚胺树脂为基体,制备了碳布增强聚酰亚胺复合材料,并对材料的耐热及力学性能进行了初步研究。

### 2 试验

#### 2.1 原材料

试验所用聚酰亚胺树脂 (苯乙炔苯酐封端, YR)

收稿日期: 2008 - 01 - 04

作者简介:余瑞莲,1972 年出生,高级工程师,主要从事树脂基复合材料的研究

为中国科学院长春应用化学研究所研制的,树脂为黄色粉末状固体,亚胺化已完成,因此在加工过程中无小分子挥发。树脂黏度在 0.08 ~ 0.5 mPa·s (280、120 min)。试验用碳布为日本东丽公司 T300、3K纤维编织的平纹碳布。

### 2.2 材料制备

将碳布裁剪合适尺寸装入模具中,加热至 280,采用自制的高温 RTM成型设备,将聚酰亚胺树脂加热至 280,真空脱泡 30 min后注入模具中,之后模具升温至 371 保温 1 h,制得的复合材料在 371 后处理 2 h。得到的平板采用超声波扫描进行检测,之后加工成弯曲、短梁剪切、DMA 以及孔隙率测试试样。

### 2.3 性能测试

采用美国 MTS公司 Alliance RT/100型电子万能材料试验机测试材料弯曲、层间剪切强度,弯曲性能测试加载速率 5mm/min,短梁剪切性能测试加载速率 2 mm/min。弯曲试样尺寸 55 mm ×15 mm ×2 mm,短梁剪切试样尺寸 20 mm ×10 mm ×2 mm,高温力学性能试样在相应温度保温 10 min。材料热性能采用 Pyris公司动态力学测试仪 (DMA)进行分析,以储能模量  $E$  的下降温度表征  $T_g$ ,升温速率 10 /min,频率为 1Hz。纤维体积含量及孔隙率采用 Leica QW in 图像分析仪进行分析。

## 3 结果与讨论

采用 RTM工艺制得的碳纤维增强聚酰亚胺复合材料 (T300/YR)层合板,层合板尺寸约 400 mm ×120 mm ×3 mm。层合板外观无干斑等可见缺陷,超声波扫描检测亦表明平板未出现分层、疏松等缺陷。几何法测得的层合板密度为 1.54 g/cm<sup>3</sup>,采用图像分板仪测得纤维体分数为 60%,孔隙率在 1.4%左右,与国

外报道的采用 RTM工艺制备的复合材料质量相当<sup>[6]</sup>。

### 3.1 复合材料热性能

芳香族聚酰亚胺树脂通常具有非常高的热分解温度,对本文使用的 YR树脂固化物的热失重分析(升温速率 10 /min,氮气气氛)表明其 5%热失重温度为 567,在 640 附近热分解速率才达到最大。但分解温度只能反映材料的化学热稳定性能,是否能在高温条件下使用,通常需要考核材料  $T_g$ ,并评价材料在高温下力学性能变化。图 1 为 T300/YR复合材料的 DMA曲线,从图中可以测出  $T_g$  为 351。

据文献 [6~7]报道, PETI-330、PETI-375的  $T_g$  分别为 326、374, T300/YR的  $T_g$  介于两者之间。但比较 T300/YR与 PETI-375的  $E$ 曲线<sup>[7]</sup>,可以发现 PETI-375的  $E$ 下降较快,在  $T_g$ 之前已有明显下降,而 T300/YR材料在  $T_g$ 之前没有明显下降,可以推断 T300/YR在 350 之前能保持较好的力学性能。

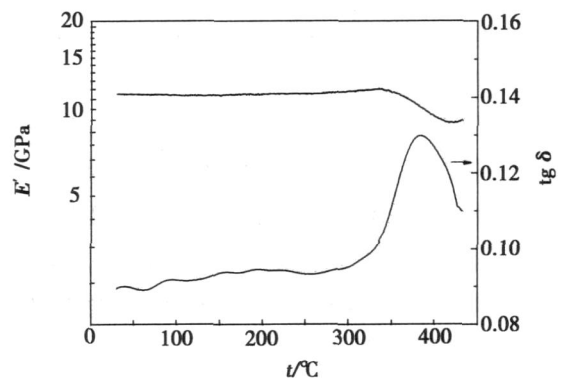


图 1 T300/YR复合材料的 DMA曲线

Fig 1 DMA curves of T300/YR composite

### 3.2 复合材料力学性能

表 1 为 T300/YR层合板的力学性能以及美国 Langley研究中心报道的 T650/PETI系列<sup>[7]</sup>复合材料性能。

表 1 T300/YR与 T650/PETI层合板力学性能

Tah 1 Mechanical properties of T300/YR and T650/PETI laminate

材料	测试温度 /	弯曲强度		弯曲模量		短梁剪切性能	
		强度 /MPa	保持率 /%	模量 /MPa	保持率 /%	强度 /MPa	保持率 /%
T300/YR	常温	493	100	42.7	100	52.4	100
	300	462	93.7	36.8	86.1	34.0	64.9
	350	251	50.9	26.5	62.1	18.9	36.1
T650/PETI-330	常温					56	100
	288					35	62.5
T650/PETI-375	常温					52	100
	288					32	61.5
	316					29	55.8

比较表中短梁剪切强度数据可以看出, T300/YR 复合材料常温剪切强度与 T650/PETI-330、T650/PETI-375 相近。T300/YR 未测 316 力学性能, 但其 300 剪切强度与 T650/PETI-330、T650/PETI-375 复合材料 288 剪切强度相近, 且保持率略高。从力学性能测试结果也可以看出, T300/YR 在 300 有非常高的保持率, 弯曲强度保持率达 93.7%, 材料剪切强度不低于 NASA 报道的 T650/PETI-330、T650/PETI-375。而到 350, T300/YR 材料弯曲性能、短梁剪切强度下降幅度加快, 但弯曲强度保持率仍有 50%, 弯曲模量保持率仍达 60% 以上, 材料仍具有较好的力学性能, 这与复合材料的动态力学分析结果相一致。

#### 4 结论

(1) 以苯乙炔苯酐封端的熔融型聚酰亚胺树脂 YR 为基体, 采用 RTM 工艺成功地复合成型了碳布增强聚酰亚胺 (T300/YR) 层合板, 其纤维体积分数 60%, 孔隙率在 1.4% 左右, 与国外报道的采用 RTM 工艺制备的聚酰亚胺基复合材料质量相当。

(2) T300/YR 复合材料  $T_g$  达 351, 介于美国 NASA 开发的 PETI-330 与 PETI-375 之间。

(3) 力学性能测试结果表明 T300/YR 层合板在 300 仍可以保持非常高的力学性能, 室温及 300 时复合材料剪切强度不低于 NASA 报道的 T650/PETI-330、T650/PETI-375。

#### 参考文献

- 1 McDanel D L, Serafini T T, Dicarlo J A. Polymer, metal, and ceramic matrix composites for advanced aircraft engine applications(R). 见美国政府科技报告 (NTIS), 1986: S2404, N86-13407
- 2 Bowman C L, Sutter J K, Thesken J C et al Characterization of graphite fiber/polyimide composites for RLV applications. In: International SAMPE symposium and exhibition (Proceedings), 2001; 46(2): 1 515 ~ 1 529
- 3 杨士勇, 高生强等. 耐高温聚酰亚胺树脂及其复合材料的研究进展. 宇航材料工艺, 2000; 30(1): 1
- 4 Harris F W, Panidmukkala A, Gupta R et al Synthesis and characterization of reactive end-capped polyimide oligomers. J. Macromol Sci, 1984; 21(8~9): 1 117 ~ 1 135
- 5 陈建升, 左红军等. 适用于 RTM 成型聚酰亚胺材料研究进展. 高分子学报, 2006; (12): 29
- 6 Connell J W, Smith J G, and Hergenrother P M et al High temperature transfer molding resin: laminate properties of PETI-298 and PETI-330. High performance Polymers, 2003; 15: 375 ~ 394
- 7 Connell J W, Smith J G, Hergenrother P M et al High temperature transfer molding resin: preliminary composite properties of PETI-375. In: SAMPE symposium and exhibition, Long beach, California, 2004; May 16 ~ 20
- 8 陈建升, 左红军等. 适用于 RTM 成型聚酰亚胺树脂的合成与性能研究. 航空材料学报, 2006; 26(3): 181
- 9 王震, 杨慧丽等. 苯炔基封端的异构聚酰亚胺树脂. 见第十四届全国复合材料学术会议论文集(上), 2006; 252

(编辑 任涛)