

树脂基结构复合材料的研究进展

嵇培军 王国勇 赵亮 裴雨辰

(航天特种材料及工艺技术研究所,北京 100074)

文 摘 主要介绍了国内外树脂基结构复合材料及其成型工艺的发展现状,详细讨论了环氧树脂、双马来酰亚胺树脂、氰酸酯和聚酰亚胺复合材料以及模压、热压罐和 RTM 工艺,针对轻量化和低成本制造要求,提出了结构复合材料发展建议。

关键词 树脂基结构复合材料,成型工艺,制造技术

中图分类号:F19

DOI:10.3969/j.issn.1007-2330.2015.04.001

Developments of Resin Matrix Structural Composites

Ji Peijun WANG Guoyong ZHAO Liang PEI Yuchen

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

Abstract The developments of resin matrix structural composites and processing for domestic have been introduced in this paper. The processing of heat pressing, autoclave, resin transfer moulding and the composites of epoxy, bismaleimide, cyanate, polyimide are discussed in detail. To the requirement of low cost manufacture and the structure of light weight, the suggestions for the domestic development of resin matrix structural composites are pointed out.

Key words Resin matrix structural composites, Forming process, Manufacturing technology

0 引言

树脂基结构复合材料具有高比强度、高比模量、可设计性强、整体成型性好、抗疲劳、耐腐蚀等优点,已经成为当今航空航天结构材料之一^[1-2]。从 20 世纪 70 年代起,树脂基结构复合材料开始少量应用在军用飞机的次承力结构上,到了 90 年代以进气道、锥形口盖和雷达罩等为代表的次承力结构件开始试用在亚声速飞行器上,随着树脂基结构复合材料设计和制造技术不断提高,以舱段、弹翼和尾翼为代表主承力结构复合材料在飞行器上逐步得到了工程化应用,实现了 25% 以上减重效果。

据报道美国空面巡航导弹 AGM158(JASSM)除了弹翼、尾翼和进气道采用复合材料外,整个弹身均采用了碳纤维复合材料,全弹减重 30%,成本降低 50%。以双马、氰酸酯、聚酰亚胺等耐高温树脂基结构复合材料为主体的“冷结构”在超声速/高超声速

巡航导弹中占据重要位置,包括“X-43”高超声速复合材料油箱在内^[3-6],而对于小尺寸复杂结构的巡航导弹,由于弹体结构复杂且尺寸较小,但精度要求高,制约热压罐和模压等成型工艺为代表树脂基结构复合材料在巡航导弹上应用。

本文介绍了国内外树脂基结构复合材料及其成型工艺方法,对飞行器用结构复合材料的未来发展方向提出了建议。

1 树脂基结构复合材料体系

1.1 纤维增强材料

树脂基结构复合材料的增强纤维主要包括碳纤维、硼纤维、芳纶纤维、PBO 纤维和超高分子量聚乙烯(UMWPE)、石英纤维和玻璃纤维等。硼纤维的拉伸强度模量高,相对密度只有钢材的 25%,但压缩强度是其拉伸强度的 2 倍(6.9 GPa),是其他增强纤维所不具备的,同时具有优良耐热性,可作高温结构材

料使用;缺点是由于纤维的直径较大,在纵向铺贴预浸料时纤维容易发生断裂,且价格昂贵。芳纶纤维、PBO 纤维和 UMWPE 纤维的表面活性低,与树脂匹配性差,但芳纶纤维和 UMWPE 纤维的韧性好,复合材料抗冲击性能优异,广泛应用于装甲和防弹等领域;石英纤维、玻璃纤维和芳纶纤维具有良好介电性能,广泛用于在电路印刷板及雷达罩等领域;而碳纤维与树脂之间粘接性能较好,比强度和比模量高,作为树脂基结构复合材料的增强材料在航空航天领域应用最为广泛^[7-9]。表 1 为 7 种高性能纤维增强材料的性能比较。

表 1 7 种高性能纤维增强材料的性能

Tab.1 Properties of seven advance fibers used as reinforced materials

纤维	牌号	密度 /g·cm ⁻³	拉伸强度/GPa	拉伸模量/GPa	断裂伸长率/%
	T300	1.74	2.9	230	1.7
	T700S	1.76	4.9	230	2.1
	T800H	1.81	5.49	294	1.9
	T1000G	1.82	6.37	294	2.2
碳纤维	M50	1.80	4.12	475	0.8
	M55	1.80	4.02	540	0.8
	M60	1.81	3.92	588	0.7
	IM6	1.74	4.48	276	1.65
	AS4	1.80	3.56	233	1.53
硼纤维	-	2.57	3.60	400	-
	K-129	1.44	3320	75	3.6
芳纶纤维	K-49	1.45	3500	130	2.5
	K-149	1.48	2600	179	1.3
	Apmoe	1.45	4900	142	3.5
PBO 纤维	常规型(AS)	1.56	5800	180	3.5
	高模型(HM)	1.56	5800	280	2.5
超高强聚乙烯纤维	Spectra900	0.97	2590	121	-
	Spectra	0.97	3000	172	-
	SK-66	0.97	3300	101	-
	SK-77	0.97	4000	140	-
石英纤维	QW220	2.20	1700	72	-
玻璃纤维	SW280A	2.49	4020	82.9	-

1.2 树脂基体

1.2.1 高性能环氧树脂

在航空航天结构复合材料应用领域,高性能环氧树脂是结构复合材料最主要的基体材料,主要包括低温固化、中温固化和高温固化环氧树脂,高性能环氧树脂复合材料具有较好的力学性能、耐环境性能及优良的工艺性等特点,适用于成型亚声速飞航导弹的多种复合材料结构。

国外为了提高环氧树脂的耐热性能,在环氧树脂

的双官能团分子结构上引入多个官能团,形成三官能团或四官能团的分子,用新的固化剂代替传统的 DDS,提高分子交联程度,交联后环氧树脂高温下分子链不易发生热分解。在环氧树脂的分子链上引入憎水基团如含氟基团,降低环氧树脂的吸湿性能^[3]。

为了满足航空航天复合材料的抗冲击性能需求,国内在环氧树脂体系中加入聚砜、聚苯醚、聚芳醚酮、聚醚砜等热塑性树脂,提高复合材料抗冲击性能,使得高韧性复合材料得到了飞速发展,在航空航天复合材料构件得到应用^[10-13]。航天特种材料及工艺技术研究所在第一代环氧树脂(618)/三氟化硼单乙胺树脂复合材料抗冲击性能差的缺点,研发了第二代高性能环氧树脂,在满足复合材料成型工艺的前提下提高复合材料抗冲击性能,形成中温固化、高温固化环氧树脂复合材料体系^[14]。表 2 为国内外高性能环氧树脂的最高使用温度和冲击后压缩强度(CAI)。

表 2 高性能环氧树脂的最高使用温度和 CAI

Tab.2 CAI value and maximum using temperature of advance epoxy resin

树脂	最高使用温度/°C	CAI /MPa	公司
977-1	82	345	Cytec
977-2	121	289	ICI
977-3	132	241	ICI
8552	121	240	Hercules
8551-7	82	345	Hercules
6376	130	263	Ciba
SP500-2	149	303	3M
Cycon-1849	71	345	Cyanam
3234	71	-	北京航空材料研究院
5228	130	200	北京航空材料研究院
5288	130	260	北京航空材料研究院
9368	80	205	航天特种材料及工艺技术研究所
3068	80	180	航天特种材料及工艺技术研究所
3180	130	210	航天特种材料及工艺技术研究所

1.2.2 双马来酰亚胺树脂

随着飞行器飞行速度的提高,环氧树脂耐热性能不满足使用要求,双马来酰亚胺树脂和氰酸酯树脂成为结构复合材料的基体树脂重点研究方向。双马来酰亚胺树脂(BMI)具有优良的耐湿热性和耐热性能,当作结构复合材料的基体使用时,BMI 需要与烯丙基、烯丙基/炔丙基化合物等进行共聚,也可以在树脂体系中加入 PEK-C、PES、PPO 等热塑性树脂,提高 BMI 树脂的韧性。Cytec 公司的 5260 BMI 复合材料宇航材料工艺 <http://www.yhclgy.com> 2015 年 第 4 期

的最高使用温度达 177℃, CAI 达到 345 MPa; 5270 BMI 复合材料的连续工作温度可达 230℃, CAI 值只有 179 MPa, 韧性相对较低。雷锡恩导弹系统公司为了满足巡航导弹、拦截导弹、反辐射导弹等超声速导弹(包括)用结构复合材料的耐高温环境需求, 成功开发了 Hexcel F650 高性能双马来酰亚胺树脂, 在潮湿环境中长时最高工作温度为 204℃, 短时间使用温度为 430℃^[4]。

针对航空航天结构复合材料耐高温的迫切需求, 国内开展了双马来酰亚胺树脂的合成和增韧改性研究, 通过在双马来酰亚胺树脂中引入 PEK-C、PES、PEEK 等一系列热塑性树脂, 显著提高了双马来酰亚胺树脂复合材料的抗冲击性能, 成功研发了多个高性能双马来酰亚胺树脂体系^[15-18]。表 3 为国内外双马来酰亚胺树脂的最高工作温度和 CAI。

表 3 双马来酰亚胺树脂的最高工作温度和 CAI

Tab. 3 CAI value and maximum using temperature of BMI resin

树脂	最高工作温度/℃	CAI /MPa	公司
5250-4	177	248	Cytec
5260	177	380	Cytec
5245C	130	213	Cytec
5270	230	179	Cytec
5429	150	290	北京航空材料研究院
5428	170	260	北京航空材料研究院
QY8911	150	178	北京航空制造工程研究所
9306	177	220	航天特种材料及 工艺技术研究

1.2.3 氰酸酯树脂

氰酸酯树脂(CE)是一种新型耐高温热固性树脂, 具有以下优点:(1)良好的耐高温性能;(2)介电性能好, 介电常数为 2.9, 介电损耗达到 10^{-3} , 为宽频带天线罩、透波/隐身一体化结构提供了较大的设计空间;(3)热胀系数小, 内应力低, 湿热尺寸稳定性好;(4)吸水率极低, 小于 1.5%, 湿热条件下绝缘性优良;(5)耐射线和高能辐射的能力强;(6)力学性能高及良好加工性能, 优异的综合性能使氰酸酯在航空航天复合材料中倍受人们的青睐, 其应用愈来愈广泛。

目前, 氰酸酯复合材料在航空航天材料中主要用于高性能结构件、高性能雷达天线罩、隐身材料、高频高速印刷电路板(PCB)和通讯卫星等^[19-21]。经过双马来酰亚胺树脂或酚醛树脂改性后的氰酸酯树脂, 可以大幅度提高材料的 T_g 。据报道国外改性氰酸酯树脂的 T_g 为 240~310℃, 7501 氰酸酯 200℃ 固化后的 T_g 为 250℃, 300℃ 固化后的 T_g 为 421℃, 能在宇航材料工艺

300℃ 下长期使用^[22], 航天特种材料及工艺技术研究 所 9518 和 9818 两种改性氰酸酯的 T_g 分别为 245 和 289℃; 因此氰酸酯树脂复合材料有望代替价格昂贵、工艺性能较差的聚酰亚胺树脂。表 4 为氰酸酯树脂的 T_g 和介电性能。

表 4 氰酸酯树脂的 T_g 和介电性能

Tab. 4 Dielectric properties and T_g of cyanate resins

树脂	T_g /℃	ϵ / (1MHz)	$\lg\delta$ / (1MHz)	吸湿率 / %
AROCY M	252	2.80	0.003	1.4
AROCY F	270	2.70	0.005	1.8
BT-2000	289	2.90	0.005	2.5
RTX-366	192	2.60	0.001	0.7
XU-71787	256	2.80	0.003	1.4
5528*	209	2.98	0.005	0.86
BA9915*	245	2.80	0.014	-
9518	245	2.81	0.005	1.3
9818	289	2.85	0.005	1.5

1.2.4 聚酰亚胺树脂

目前研究较为成熟主要包括热固性聚酰亚胺(PI)和聚苯并咪唑等。国外 PMR15 聚酰亚胺的使用温度在 280~316℃, 可连续使用 $10^3 \sim 10^4$ h, 工程化应用较为广泛。为了提高 PMR 聚酰亚胺的高温下热氧化稳定性, 通常是在主链结构和封端基上引入热稳定性更高的单体, 耐高温等级更高的 PMR 聚酰亚胺主要包括 VCAP-75、PMR11、AFR-700B 等, 美国近程空空导弹弹体和弹翼采用了聚酰亚胺/玻璃纤维或聚酰亚胺/碳纤维复合材料, 飞行模拟试验表明能够满足气动加热环境要求^[23-24]。

国内经过多年对聚酰亚胺树脂的合成和改性研究, 形成一系列耐温性能较好聚酰亚胺树脂体系如 BMP-316、KH-304、KH-307、YHM-500 等^[25-27], 短时耐温能够达到 450℃ 以上。

2 树脂基结构复合材料制造技术

制造树脂基结构复合材料, 成型工艺主要包括: 热压成型技术、热压罐成型技术、RTM 成型技术和缠绕成型技术等。重点介绍在复合材料领域应用较为广泛的热压成型技术、热压罐成型技术和 RTM 成型技术。

2.1 热压成型技术

热压成型技术是树脂基结构复合材料中较为成熟的成型工艺技术之一, 具有以下优点:(1)复合材料固化的温度场和压力场均匀;(2)复合材料构件质量稳定;(3)可成型长连续碳纤维产品;(4)产品尺寸精度高。其缺点是需要阴阳成型模具、模具结构较为

复杂、能源消耗较大及制件大小受热压机台面尺寸限制^[28]。

2.2 热压罐成型技术

热压罐成型技术是树脂基结构复合材料最成熟、最可靠的成型技术之一,在国内外应用最为广泛,有以下优点:(1)固化温度场和压力场均匀,复合材料构件质量稳定;(2)单面成型模具,模具结构简单;(3)可整体成型尺寸较大、结构相对复杂的复合材料产品。缺点是设备投资成本高和能源消耗较大。

复合材料共固化和共胶接整体成型技术是热压罐成型工艺中复合材料低成本制造的一个重要发展方向^[28-31],采用热压罐共固化/共胶接整体成型技术制造承力件,可以一次整体制造出带有梁、肋和墙等结构特征的复杂结构产品,提高复合材料结构的应用效率,较大幅度降低制造成本。

2.3 树脂传递模塑(RTM)成型技术

RTM成型技术是在一定压力将低黏度 RTM 树脂注入闭合模具中,辅助真空系统排除纤维间的气体,同时浸润干态纤维,在干态纤维完成浸润后,通过加热引发树脂发生交联反应,得到复合材料构件。可分为真空辅助 RTM(VARTM)、共固化 RTM(CoRTM)等。RTM成型技术适用于制造有一定数量、高质量复合材料构件,生产周期短、生产过程自动化适应性强、生产效率高,复合材料构件的表面质量好、尺寸精度高^[32]。

RTM成型工艺的关键是有一个特低黏度的 RTM 树脂,要求具有工艺黏度低、适用期长、力学性能优异等特点,主要为环氧树脂及双马来酰亚胺树脂等。国外用于研制 F-22 飞机、巡航导弹、空空导弹结构复合材料的 RTM 树脂主要有 PR-500、RTM6、977-20 和 Compimide。国内 3266、6421、QY8911-IV、9731 等 RTM 树脂体系具有良好工艺性能,达到国外同类树脂的先进水平,已经在航空航天领域得到了工程化应用^[33-37]。

3 树脂基结构复合材料发展趋势

针对飞行器的轻量化和结构功能一体化需求,树脂基结构复合材料应重点加强以下 5 个方面研究。

(1) 设计制造一体化

飞行器结构设计应强调材料、设计、制造一体化思想,综合考虑复合材料的选材、设计、制造、检测、使用和维护,加强复合材料结构协同设计,将设计和制造融为一体,加快产品的研制进度,有效降低产品研制成本,促进结构复合材料的广泛应用。

(2) 多功能化

加强结构复合材料的设计和制造技术研究;开展超材料、石墨烯等新材料的吸波机理研究和层板吸波材料工程化应用关键技术,促进结构吸波复合材料的工程应用;加强耐烧蚀/耐高温一体化结构复合材料技术研究,进一步提升飞行器的防隔热性能。

(3) 高性能化

开展 T800 级碳纤维增强氰酸酯、聚酰亚胺及聚脲等耐高温树脂复合材料的基础研究,提高结构复合材料的耐高温性能、力学性能和耐环境性能,掌握耐高温性能树脂基结构复合材料的成型技术,形成具有自主知识产权的耐高温结构复合材料体系。

(4) 制造过程数字化

复合材料产品的研制从产品的设计建模,到工艺准备、工装设计,再到后期的产品检验、装配及管理的整个过程,每个环节都离不开数字化技术。加强结构复合材料的设计/制造数字化集成技术研究,打通结构复合材料构件数字化生产线,实现复合材料设计、工艺、制造、检验及装配一体化,是未来复合材料制造技术的一个重要发展方向。

(5) 制造低成本化

从飞行器的结构设计和制造出发,大力发展结构复合材料协同设计技术,加强低温固化高温使用复合材料、热压罐外预浸料技术、VARI 成型技术、电子束固化技术等新材料和新工艺基础研究,进一步发展结构复合材料制造模拟和工艺优化技术、整体共固化成型技术、液态成型技术、自动化缠绕、自动化铺丝/铺放制造技术应用研究,进一步降低飞行器结构复合材料的制造成本。

参考文献

- [1] 陈绍杰. 先进复合材料在飞机上的应用及发展[J]. 航空科学技术, 1998(4): 29-31
- [2] 郭恩民. 结构复合材料的应用现状与发展趋势[C]. 第十四届全国复合材料学术会议论文集, 北京: 中国宇航出版社, 2006: 18-27
- [3] 许亚洪. 巡航导弹树脂基结构复合材料发展和展望[J]. 热固性树脂, 2008, 23: 36-37
- [4] 宋健朗. 先进聚合物结构复合材料在导弹和航天中的应用[J]. 工程塑料应用, 2008, 36(7): 50-54
- [5] 吴良义. 先进复合材料的应用扩展: 航空、航天和民用航空先进复合材料应用技术和市场预测[J]. 化工新型材料, 2012, 40(1): 4-9
- [6] 刘萝威, 曹运红. 高温树脂基复合材料在超音速导弹弹体上的应用[J]. 宇航材料工艺, 2002, 32(5): 15-19
- [7] 赵稼祥. 航天先进复合材料的现状与展望[J]. 飞航导弹, 2000(1): 58-63
- [8] 赵渠森. 先进复合材料手册[M]. 北京: 机械工业出版社, 2015

[9] 郝建伟. 先进树脂基复合材料的技术现状及发展方向[J]. 航空制造技术, 2001(3):22-25

[10] 刘立朋,安学锋,张明,等. 改性聚芳醚酮增韧环氧树脂研究[J]. 热固性树脂,2013,28(3):24-28

[11] 于倩倩,陈刚,崇琳,等. PES 增韧高性能环氧树脂力学性能研究[J]. 工程塑料应用,2012,40(9):22-24

[12] 刘东勋,沈超,魏刚,等. 中温固化通用型环氧树脂基体 3234 工艺性的研究[C]. 第十三届全国复合材料学术会议论文集,北京:航空工业出版社,2004:440-444

[13] 刘天舒,陈祥宝,张宝艳. 5228 高温固化环氧树脂体系的固化反应动力学研究[C]. 第十三届全国复合材料学术会议论文集,北京:航空工业出版社,2004:484-493

[14] 龚文化,许亚洪. 中温环氧树脂体系 9368 固化工艺与固化度关系研究[C]. 第十五届全国复合材料学术会议论文集,北京:国防工业出版社,2008:578-581

[15] 张宝艳,陈祥宝,李敏. 碳纤维增强双马来酰亚胺树脂基复合材料体系冲击后压缩强度研究[J]. 航空材料学报,2002,22(1):36-40

[16] 赵渠森. 先进战斗机用复合材料树脂基体[J]. 高科技纤维与应用,2000,25(6):10-17

[17] 赵渠森,刘善国. QY8911 系列双马来酰亚胺树脂的开发及应用[J]. 航空制造工程,1994(3):25-28

[18] 赵磊,梁国正,秦华宇,等. 氰酸酯树脂在宇航复合材料中的应用[J]. 宇航材料工艺,2000,30(2):17-21

[19] 赵磊,梁国正,秦华宇,等. 氰酸酯树脂在导弹材料中的应用[J]. 兵器材料科学与工程,2000,23(6):43-50

[20] 钟翔屿,包建文,李晔,等. 5528 氰酸酯树脂及其复合材料性能研究[C]. 第十五届全国复合材料学术会议论文集,北京:国防工业出版社,2008:237-240

[21] 王晓洁,梁国正,张炜,等. 氰酸酯树脂在航空航天领域应用研究进展[J]. 材料导报,2005,19(5):71-73

[22] 张朋,张斌,钟翔屿,等. 7501 氰酸酯树脂及其复合材料性能[J]. 宇航材料工艺,2013,43(6):38-40

[23] 杨士勇,高生强,胡爱军. 耐高温聚酰亚胺树脂及其

复合材料的研究进展[J]. 宇航材料工艺,2000,30(1):1-6

[24] 陈建升,左红军,范琳,等. 耐高温聚酰亚胺材料研究进展[J]. 宇航材料工艺,2006,36(2):7-12

[25] 刘志真,李宏运,邢军,等. 高温热循环对 LP-15 聚酰亚胺复合材料界面性能的影响[J]. 航空材料,2009(增刊):312-631

[26] 刘强,王晓亮,蒋蔚,等. BMP 系列热固性聚酰亚胺树脂基复合材料的应用进展[J]. 航空制造技术,2009(增刊):22-24

[27] 赵伟栋,王磊,董波,等. PMR 型聚酰亚胺树脂基复合材料研究及应用[J]. 宇航材料工艺,2009,39(4):1-5

[28] 陈超,张娅婷,顾轶卓,等. 碳纤维/环氧复合材料孔隙缺陷的工艺影响因素研究[J]. 玻璃钢/复合材料,2004(5):51-55

[29] 陈际伟,翟全胜,叶宏军. 5428/T700 体系成型“T”型长桁工艺研究[J]. 高科技纤维与应用,2010,35(3):36-40

[30] 陈绍杰. 浅谈复合材料的整体成型技术[J]. 高科技纤维与应用,2005,30(1):6-9

[31] 程勇,彭建,罗辑,等. 复合材料加筋蒙皮的研制[J]. 航空制造技术,2011(11):80-82

[32] 益小苏. 先进树脂转移模塑树脂基复合材料技术研究进展[C]. 第十五届全国复合材料学术会议论文集,北京:国防工业出版社,2008:13-18

[33] 张朋,刘刚,胡晓兰,等. 结构化增韧层增韧 RTM 复合材料性能[J]. 复合材料学报,2012,29(4):1-9

[34] 许亚洪,陈平. RTM 复合材料结构件用 BMI 树脂基体 6421 体系的研究[J]. 航空制造工程,1998(6):5-6

[35] 益小苏. 先进树脂基复合材料高性能理论与实践[M]. 北京:国防工业出版社,2011:56-83

[36] 张朋,周立正,包建文,等. 耐 350℃RTM 聚酰亚胺树脂及其复合材料性能[J]. 复合材料学报,2014,31(2):345-352

[37] 张明龙,肖加余. 气囊辅助 RTM 工艺成型导弹舱段构件[J]. 复合材料学报,2008,25(1):23-27

(编辑 李洪泉)