

耐 420℃ 聚酰亚胺复合材料成型工艺

潘玲英 赵伟栋 刘含洋 崔超 林娜

(航天材料及工艺研究所,北京 100076)

文 摘 通过对耐 420℃ 聚酰亚胺树脂的化学反应特性、流变性能分析以及加压时机和压力大小等成型工艺参数对复合材料性能的影响,确定了最优的复合材料成型工艺。同时采用超声水穿透法对制得的复合材料进行超声检测,并结合金相显微镜分析讨论了衰减比例与孔隙率之间的关系,确定了超声检测参数。结果表明:分段阶梯加压,可有效控制复合材料的树脂含量和孔隙率,选用 5 MHz 探头、15 dB 增益的超声水穿透检测参数可有效评判 2~3 mm 厚复合材料的成型质量。研制的聚酰亚胺复合材料在 420℃ 的弯曲强度保持率为 65%,弯曲模量保持率为 89%,表现出良好的高温性能。

关键词 聚酰亚胺,复合材料,成型工艺,性能

中图分类号:TB33

DOI:10.3969/j.issn.1007-2330.2016.04.013

Processing Method of Polyimide Matrix Composites for 420℃ Application

PAN Lingying ZHAO Weidong LIU Hanyang CUI Chao LIN Na

(Aerospace Research of Materials & Processing Technology, Beijing 100076)

Abstract The chemical reaction characterization and rheological property of novel polyimide for 420℃ application were analyzed. The influence of processing parameters on the properties of composites were also investigated. The inner quality of composite was evaluated by ultrasonic C-scan, microscopic analysis. Meanwhile the relationship between void contents and ultrasonic absorption ratio was discussed to determine the ultrasonic inspect parameter. Results showed that the resin and void contents could be effectively controlled by applying the pressure step by step. The ultrasonic inspect could be carried out by probe of 5 MHz and gain of 15 dB to evaluate the quality of composite with thickness of 2 to 3 mm. The polyimide composite prepared in this work exhibits excellent high-temperature mechanical properties at 420℃.

Key words Polyimide, Composite, Process, Property

0 引言

聚酰亚胺树脂基复合材料因其力学性能、耐高温、耐辐射等性能优异而广泛应用于航空、航天等领域。国内外研制的耐温等级为 310~371℃ 的系列聚酰亚胺复合材料已成功应用于发动机外涵道、高速武器的耐高温部段等^[1-2]。但是随着先进武器系统的不断发展,飞行速度更高,需要更高的有效载荷/结构质量比,这些性能的实现很大程度上依赖于新型耐高温先进树脂基复合材料的应用,310~371℃ 的耐温等级已无法满足需求,因此研制出了耐 420℃ 的 KH420 聚酰亚胺树脂及其复合材料。本文对 KH420 树脂的

化学反应特性和流变性能及其复合材料的成型工艺参数进行了研究,并结合超声检测和金相显微分析对制得复合材料的质量进行分析。

1 实验

1.1 原材料

聚酰亚胺树脂(KH420),中国科学院化学研究所;MT300 碳纤维,中国科学院山西煤炭化学研究所。

1.2 MT300/KH420 预浸料及复合材料制备

MT300/KH420 单向预浸料采用湿法缠绕工艺制得。单向预浸料的含胶量为(44±4)wt%,纤维面密

收稿日期:2016-04-05

作者简介:潘玲英,1983 年出生,高级工程师,主要从事耐高温树脂基复合材料的研究工作。E-mail:panlingying1983@163.com

度为(165±5) g/m²,单层厚为 0.15 mm,自由溶剂含量控制在(15±4) wt%。复合材料采用热压罐工艺成型,选用阶梯加压和升温方式固化,最高固化温度 350℃、压力 1.5 MPa,其他工艺参数见表 1。

表 1 成型工艺参数

Tab.1 Processing parameters for different process of composites

工艺方案	初始阶段		第二阶段	
	温度/℃	压力/MPa	温度/℃	压力/MPa
工艺 1	90	0.1	170	0.6
工艺 2	100	0.1	170	0.6
工艺 3	90	0.05	170	0.6
工艺 4	90	0.05	120	0.1
工艺 5	90	0.05	120	0.2
工艺 6	90	0.05	120	0.3
工艺 7	90	0.05	120	0.4

1.3 性能测试

1.3.1 树脂性能

差示扫描量热分析(DSC)、热重分析(TGA)采用 Perkin-Elmer7 系列热分析仪测定,DSC 和 TGA 的升温速率均为 10℃/min,测试用树脂粉末由 KH420 树脂溶液置于真空烘箱中 60℃ 真空干燥 4 h 后获得;流变性能的测试采用美国 TA 公司的 AR2000 表征,测试升温速率为 4℃/min,应变为 0.5%,振荡角频率为 10 rad/s,采用平板振荡模式。

1.3.2 复合材料性能

复合材料无损检测采用超声水穿透法,测试仪器为 SONIC 138;纤维体积分数和孔隙率采用金相显微分析法,并利用 LeicaQWin 图像分析仪测试,放大倍数为 500 倍。采用 MTS 公司 RF/100 电子万能试验机进行复合材料室温和高温的力学性能测试,弯曲强度和模量按 GB/T3356—1999 进行;短梁剪切强度按 JC/T773—1996 进行。

2 结果与讨论

2.1 KH420 化学反应特性分析

2.1.1 DSC 和 TG 分析

KH420 树脂的 DSC 和 TG 测试结果如图 1 和图 2 所示。由图 1 和图 2 分析可知,树脂在 100~220℃ 发生了剧烈的吸热反应,热失重曲线上出现了明显的质量损失,说明该阶段发生了亚胺化的缩聚反应,其中在 80~145℃ 质量失重较大,可达 16.24%,说明该阶段亚胺化反应最为剧烈,放出了大量的小分子(水分和醇)。亚胺化反应在 220℃ 之前基本完成,随后热失重曲线质量变化较小。

宇航材料工艺 <http://www.yhclgy.com> 2016 年 第 4 期

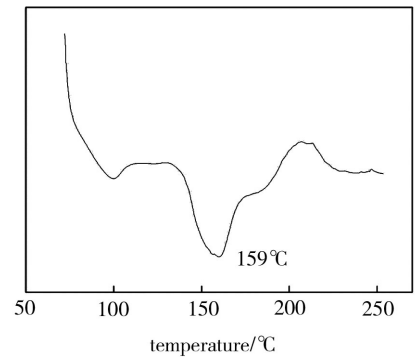


图 1 KH420 树脂粉末的 DSC 曲线

Fig.1 DSC curve of KH420 resin

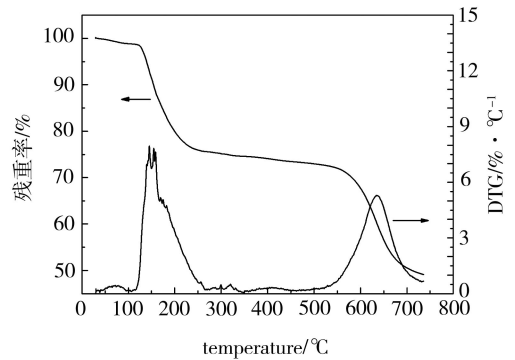


图 2 KH420 树脂粉末的热失重曲线

Fig.2 Thermal loss curves of KH420 resin

2.1.2 树脂的流变特性

KH420 树脂的流变特性测试结果如图 3 所示,可看出树脂的熔体黏度在 260~310℃ 随温度的提高不断下降,在 305℃ 左右熔体黏度最低,约为 242 Pa·s,表现出良好的成型工艺性能,之后随着温度的进一步提高,树脂的熔体黏度因交联反应的进行而不断上升。

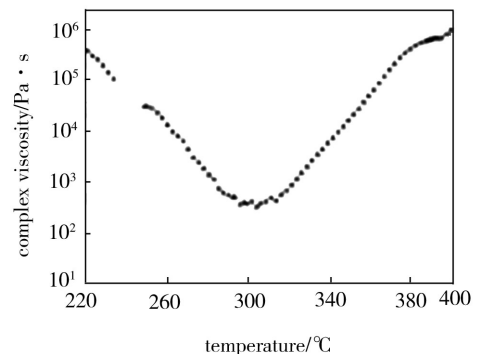


图 3 KH420 树脂的流变曲线

Fig.3 Rheological curve of KH420 resin

2.2 成型工艺参数对复合材料孔隙率及性能的影响

聚酰亚胺复合材料亚胺化反应过程中放出大量的 H₂O 和乙醇小分子,该阶段对复合材料缺陷及纤维体积分数控制至关重要。根据树脂的反应特性可

知其亚胺化主要发生在 220℃ 以下,220℃ 以上为高温亚胺化阶段,亚胺化趋于完全,即亚胺化过程分为低温亚胺化和高温亚胺化阶段。低温阶段是主要的亚胺化和缺陷控制阶段,此时树脂初始分子量较小,在反应初期伴有大量的小分子放出,且熔体黏度很低,因此亚胺化的温度、压力等成型工艺参数的微小

差异就会导致其产生诸多缺陷,使材料质量呈现明显的离散性,这些缺陷严重影响复合材料的力学性能^[3-5]。高温亚胺化阶段可在固化反应线性升温阶段完成。低温亚胺化温度、预加压时机和大小等成型工艺参数对复合材料孔隙率的影响研究结果如表 2 所示。

表 2 成型工艺参数对复合材料孔隙率及性能影响

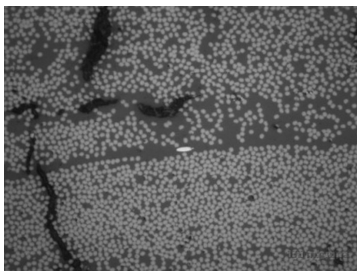
Tab.2 Effects of processing parameters on void contents and properties of composites

工艺方案	孔隙率 /%	纤维体积分数 /%	弯曲强度/MPa		弯曲模量/GPa		层剪强度/MPa	
			室温	420℃	室温	420℃	室温	420℃
工艺 1	4.25	69.1	1004	-	110	-	59	-
工艺 2	4.10	56.4	915	-	92	-	46.0	-
工艺 3	2.05	56.2	489	-	92.9	-	45.2	-
工艺 4	2.88	61.0	1250	-	104	-	57.9	-
工艺 5	0.91	60.5	1410	-	104	-	69.8	-
工艺 6	0.48	59.4	1630	1060	116	103	76	32
工艺 7	3.12	61.1	1160	-	104	-	70	-

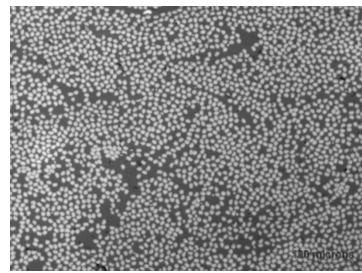
从表 2 可以看出,初始加压时机及压力大小,可有效控制复合材料的纤维体积分数,初始加压温度应控制在 90~100℃,但由于此时树脂黏度较小,压力不易过大,因此最终选择压力为 0.5 MPa;第二阶段加压时机和大小对孔隙率的控制至关重要,由于 100~150℃ 反应剧烈,有大量的小分子放出,因此选择 120℃ 为加压温度,同时对比了不同压力大小对材料性能的影响,从表中数据可以看出,压力过小或过大均不利于气体的排出,孔隙率随压力的增加先降低后增加,最终选择压力为 0.3 MPa。从表 2 中数据对比可以看出,工艺 6 制得的复合材料试板孔隙率最低,纤维体积分数比较适中,且复合材料力学性能最优,

即 90℃ 加压 0.05 MPa,120℃ 加压 0.3 MPa 的分步亚胺化、阶段跨段梯度加压的成型工艺最佳。同时,可以看出工艺 5 和工艺 6 性能相当,说明复合材料孔隙率 ≤1% 时,孔隙含量的变化对复合材料的性能影响较小。从高温力学性能数据可以看出,该复合材料在 420℃ 的弯曲强度保持率为 65%,弯曲模量保持率为 89%,表现出优异的耐高温性能。

根据上述研究结果,最终制定了分步亚胺化并在亚胺化阶段跨段梯度加压的成型工艺。随炉试样的孔隙率由原来的约 4% 降低为小于 1%。工艺优化前后(工艺 2 和工艺 6)的复合材料显微结构见图 4。



工艺 2 (优化前)



工艺 6 (优化后)

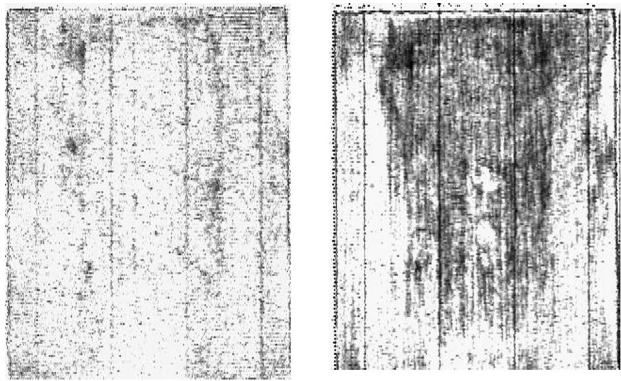
图 4 工艺优化前后 MT300/KH420 复合材料显微结构

Fig.4 Microphotograph of MT300/KH420 composites with different processes

2.3 超声 C 扫描分析

选用不同的超声水穿透检测参数对同一复合材料试板(2 mm)进行检测,采用图像灰度表示超声衰减程度,结果如图 5 所示。可以看出,不同检测参数获得的图像灰度明显不同,表明检测参数的设定对测试结果的可靠性具有较大的影响,因此,辅以金相显微分析法以确定有效的检测参数,表 3 给出了 5 MHz

+15 dB 检测参数下,信号不同衰减区域的孔隙率测试结果。可以看出,该检测条件可以有效评判复合材料的内部质量,并采用该检测条件对最终优化工艺后(工艺 6)制得的复合材料试板进行超声检测,测试结果如图 6 所示。由于厚度的变化对穿透波的能量有一定的影响,因此厚度发生变化时,在此厚度的基准检测参数基础上适当调整增益值。



(a) 1 MHz + 15 dB (b) 5 MHz + 15 dB

图5 不同检测参数获得的C扫描图片

Fig.5 C-scan results with different ultrasonic inspection parameters

表3 超声衰减比例与孔隙率之间的关系

Tab.3 Relationship between ultrasonic absorption ratio and void contents

超声衰减比例/%	孔隙率/%
80	2.04
20	0.88
10	0.12

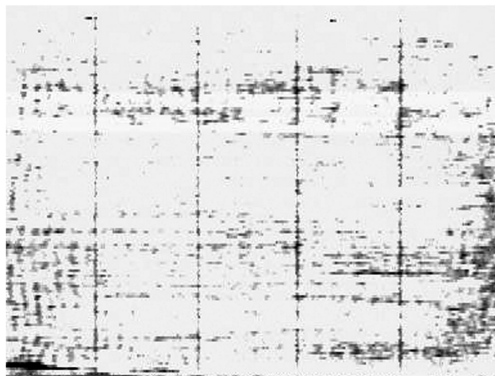


图6 工艺6制得的复合材料试板的C扫描结果

Fig.6 C-scan result of composite fabricated by process 6

3 结论

(1) 聚酰亚胺树脂的亚胺化反应在 220℃ 之前基本完成,在 80~145℃ 反应最为剧烈,放出了大量的小分子(水分和醇),质量失重较大,可达 16.24%。树脂的熔体黏度在 260~310℃ 随温度的提高不断下降,在 305℃ 左右熔体黏度最低,约为 242 Pa·s,表现出良好的成型工艺性能。

(2) 选用 90℃ 加压 0.05 MPa, 120℃ 加压 0.3 MPa 的分步亚胺化、阶段跨段梯度加压的成型工艺可有效控制复合材料的纤维体积分数和孔隙率,制得的复合材料孔隙率 ≤ 1%,其 420℃ 的弯曲强度保持率为 65%,弯曲模量保持率高达 89%,表现出优异的耐高温性能。

(3) 超声水穿透 C 扫描检测参数的设定对测试结果的可靠性具有较大的影响,对于 2 mm 厚复合材料试板选用 5 MHz+15 dB 的检测参数可以有效评判复合材料的内部质量。此外,由于厚度的变化对穿透波的能量有一定的影响,因此厚度发生变化时,在此厚度的基准检测参数基础上适当调整增益值。

参考文献

- [1] 赵伟栋,蒋文革,孙红卫,等.新型耐 370℃ 聚酰亚胺复合材料固化工艺与性能研究[J].材料科学与工程,2011,19(5):125-129
- [2] 王新庆,周洪飞,蒋蔚,等.第 17 届全国复合材料学术会议论文集[C].北京,2012.
- [3] 刘玲,路明坤,张博明,等.孔隙率对碳纤维复合材料超声衰减系数和力学性能的影响[J].复合材料学报,2004,21(5):116-121.
- [4] 贺小玉,李萌.直升机复合材料构件声与超声检测技术的应用[J].航空制造技术,2011(15):86-88.
- [5] 马雯,刘福顺.玻璃纤维复合材料孔隙率对超声衰减系数及力学性能的影响[J].复合材料学报,2012,29(5):69-75.