

纤维增强基于 α -BPDA 聚酰亚胺复合材料性能

赵伟栋 王磊 潘玲英

(航天材料及工艺研究所, 北京 100076)

文 摘 为了考察基于 α -BPDA 聚酰亚胺复合材料的高温性能, 制备了纤维增强复合材料, 进行了高温力学和热物理性能的测试。研究表明纤维增强复合材料的 T_d^5 分解温度为 565°C ; T_g 超过 471°C ; 在 450°C 下的弯曲强度保持率大于 42%, 弯曲模量保持率大于 55%, 短梁剪切强度保持率超过 44%; 400°C 空气热老化 50 h 后碳纤维复合材料的弯曲强度保持率 66%, 弯曲模量保持率为 95%; 300°C 、 500°C 的石英增强复合材料的热导率分别为 0.503 和 $0.657 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 。

关键词 非对称苯乙炔苯酐, 聚酰亚胺, 耐高温, 复合材料, 性能

Properties of Fiber Reinforced Polyimide Composite Based on α -BPDA

Zhao Weidong Wang Lei Pan Lingying

(Aerospace Research Institute of Material & Processing Technology, Beijing 100076)

Abstract To understand the properties of the fiber reinforced polyimide composite based on 2, 3, 3', 4'-bi-phenyl-tetracarboxylic anhydride (α -BPDA) at high temperature, composite samples were prepared using carbon fiber and quartz fiber as reinforcement. The T_d^5 decomposition temperature and T_g of composites were 565°C and 471°C . The experimental results show that the retention of flexural strength, moduli and interlaminar strength of composites are 42%, 55%, 44% at 450°C , respectively; after treated 50 hours at 400°C in air the retention of flexural strength and moduli of carbon fiber reinforced composites are 66% and 95%; and the coefficient transmit heat of quartz fiber reinforced composites at 300°C , 500°C are 0.503 and $0.657 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$.

Key words α -BPDA, Polyimide, High temperature-resistant, Composite, Properties

0 引言

随着航空航天技术的不断发展, 需要更高的有效载荷/结构质量比, 飞行速度更高, 气动加热造成的热环境更加恶劣, 对材料提出了更高的耐温要求。第一代和第二代聚酰亚胺的耐温性不超过 370°C 。20 世纪 80 年代以来的研究发现, 与对称的 3, 3', 4, 4'-联苯四酸二酐 (s -BPDA) 相比, 由不对称 2, 3, 3', 4'-联苯四酸二酐 (α -BPDA) 合成的聚酰亚胺具有更低的熔体黏度, 固化后具有更高的 T_g , 已经成为目前研究的热点^[1-6]。而有关聚酰亚胺复合材料在 450°C 以上高温性能的研究还未见报道, 本文对基于异构联苯四酸二酐新型耐高温聚酰亚胺树脂基复合材料的制备及其 450°C 下的高温性能进行研究。

1 实验

1.1 材料与测试仪器

聚酰亚胺树脂, 中科院化学所; UT500-12K 碳纤维, 日本东邦公司; 平纹石英布, 中材科技股份有限公司

司, 厚度为 0.15 mm。

热重分析 (TGA) 采用美国 TA 公司 Q600 热分析仪测定, TGA 升温速率为 $10^\circ\text{C}/\text{min}$, 空气气氛; 动态热机械分析 (DMA) 采用美国 TA 公司 Q800 热分析仪测定, 氮气流速 $20 \text{ mL}/\text{min}$, 升温速率为 $10^\circ\text{C}/\text{min}$; 复合材料的力学性能采用 MTS 公司 RF/100 电子万能试验机测试; 高温烘箱, 重庆银河有限公司, 最高工作温度 450°C 。

1.2 预浸料及复合材料制备

碳纤维单向预浸料采用湿法工艺制得, 单向预浸料的含胶量为 $(50\pm 5) \text{ wt}\%$, 纤维面密度为 $(165\pm 2) \text{ g}/\text{m}^2$, 单层厚为 0.15 mm; 石英布预浸料的含胶量为 $(50\pm 5) \text{ wt}\%$, 单层厚为 0.15 mm, 溶剂含量控制在 $6 \text{ wt}\% \sim 10 \text{ wt}\%$ 。

复合材料成型采用模压成型工艺。将组装好的毛坯料放入高温压机, 按照程序升温并加压, 保温保压完成复合材料的固化成型。固化温度 370°C , 固化

收稿日期: 2012-06-01; 修回日期: 2012-06-18

作者简介: 赵伟栋, 1967 年出生, 高级工程师, 主要从事耐高温树脂基复合材料方面的研究。E-mail: zhaowd67@sina.com

压力 2 ~ 6 MPa。空气气氛中后处理温度不高于 450℃, 时间约为 6 ~ 10 h。

1.3 热老化试验

在高温烘箱中进行, 在规定的时间内取样, 并冷却至室温, 然后测试试样在室温下的性能。

2 结果与分析

2.1 动态热机械分析

碳纤维复合材料动态热机械温度谱如图 1 所示。

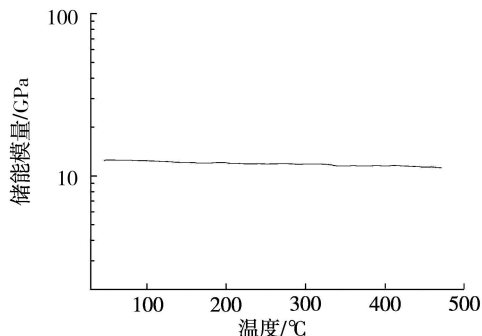
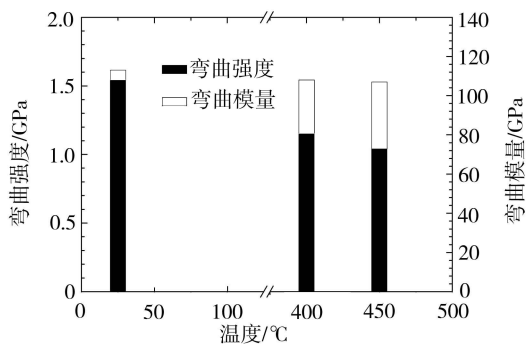


图 1 碳纤维复合材料的动态热机械温度谱

Fig.1 DMA curve of carbon fiber reinforced composite

从图 1 可以看出, 随温度升高碳纤维聚酰亚胺复合材料的储能模量没有急剧下降。研究中尝试了提高升温速率和测试频率来改变测试条件, 但实验结果显示曲线形状相似, 且储能模量仍然没有明显下降, 由于测试终止温度为 472℃, 因此可以认为材料的 T_g 大于 472℃。结果表明碳纤维复合材料可以在 450℃ 时保持较高的力学性能, 具有优异的耐热性。



(a) 碳纤维增强

2.2 热失重分析

复合材料的热重分析见图 2。在 500℃ 前复合材料没有明显的质量损失, T_d^5 为 565℃, 测试表明该种复合材料具有优异的抗热氧化稳定性。由酮酐和/或六氟酐和 NA 封端形成的聚酰亚胺的 T_d^5 分解温度在 470 ~ 530℃。这说明可能与 a-BPDA 和 PEPA 引入分子链结构中形成热稳定性更高的共轭效应和交联后形成的复杂体型结构有关。

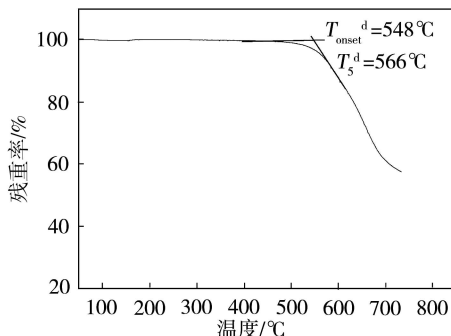


图 2 复合材料的 TGA 曲线

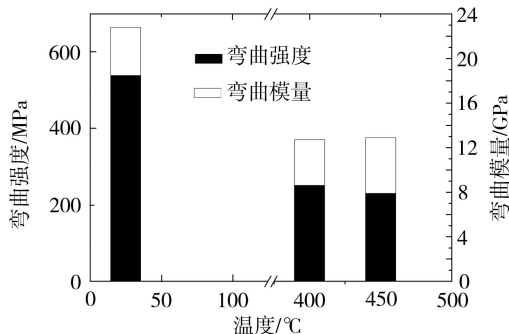
Fig.2 TGA curve of composite

2.3 力学性能

高温测试时, 将环境箱温度升至设定温度时, 保温 20 min 后开始加载, 弯曲性能测试加载速率 5 mm/min。短梁剪切强度测试时加载速率为 2 mm/min。

2.3.1 弯曲性能

图 3 为碳纤维增强复合材料和石英增强复合材料的弯曲性能。



(b) 石英增强

图 3 碳纤维和石英增强复合材料的弯曲性能

Fig.3 Flexural strength and moduli of carbon and quartz fiber reinforced composites

可以看出, 在高温时两种复合材料的强度保持率均超过了 42%, 模量保持率超过了 55%, 均显示了优异的高温力学性能。450℃ 时碳纤维单向板的弯曲强度高温保持率为 68%, 弯曲模量高温保持率为 95%。石英布层合板的弯曲强度低于前者为 43%, 弯曲模量高温保持率为 57%。原因是相比碳纤维而言石英纤维高温时模量下降较明显, 降低了材料的承载能力。

2.3.2 层剪性能

两种复合材料的界面强度 450℃ 下保持率均超

过了 44%, 表明在高温时两种复合材料均表现出了较高的界面性能。另外, 从图 4 可以看出: 碳纤维单向板的短梁剪切强度 450℃ 高温保持率为 44%, 石英布层合板的高于前者为 55%。这与纤维的表面状态有关, 碳纤维表面相对惰性, 而石英纤维的表面含有较多的 Si-OH、Si-O 等活性基团, 能够与聚酰亚胺树脂形成更多键联, 增加了高温时两者间的相互作用力, 因此石英增强聚酰亚胺复合材料具有更高的界面强度保持率。表面含有较多的 Si-OH、Si-O 等活性基团, 能够与聚酰亚胺树脂形成更多键联, 增加了高

温时两者间的相互作用力,因此石英增强聚酰亚胺复

合材料具有更高的界面强度保持率。

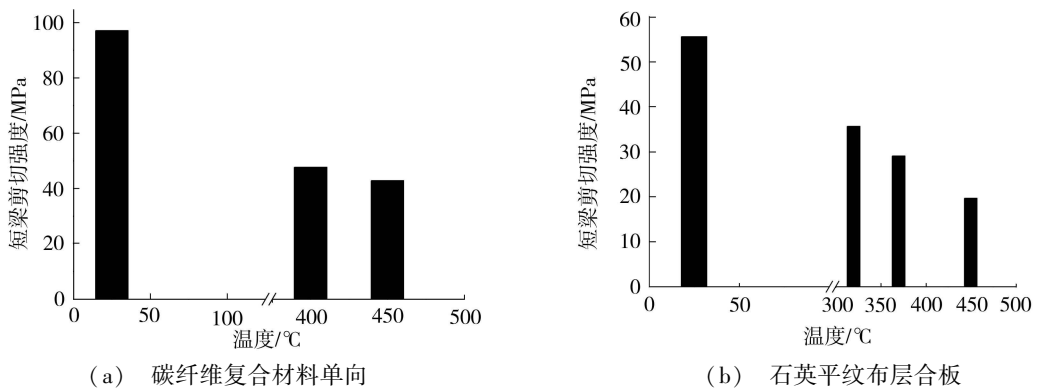


图4 复合材料的层间力学性能

Fig. 4 Interlaminar strength of composites

2.4 热老化性能

复合材料的热老化性能见图5。复合材料的弯曲强度随着老化时间延长而降低,老化后期下降幅度有增加的趋势。由于初期随着老化时间延长树脂发生了进一步的交联固化,因此模量随之增加。但之后

延长时间,树脂发生了微量降解,复合材料界面发生了微损伤,因此强度模量出现了加速下降的趋势。老化50 h后复合材料的弯曲强度保持率为66%,弯曲模量的保持率为95%,模量的变化幅度很小,表明复合材料具有优异的耐热老化性能。

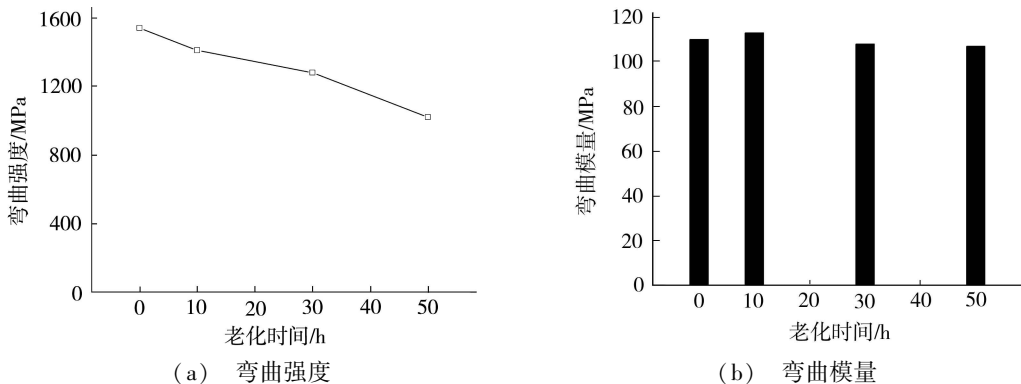


图5 复合材料的热老化性能

Fig. 5 Aging properties of fiber reinforced polyimide composites

2.5 热导率

两种复合材料热导率的变化见图6。

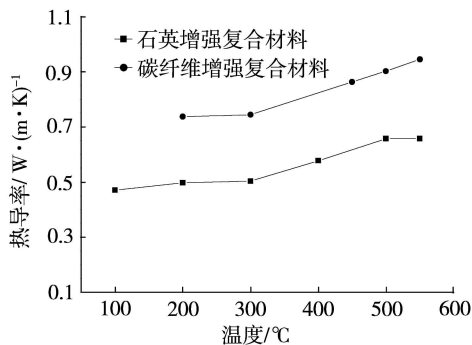


图6 复合材料热导率的变化

Fig. 6 Thermal conductivity of composites at different temperatures

随着温度的升高复合材料的热导率呈增大的趋

势,两种复合材料的变化趋势基本相同。200 ~ 550℃碳纤维复合材料的热导率为0.744 ~ 0.945 W/(m·K),石英纤维复合材料为0.497 ~ 0.657 W/(m·K)。表明复合材料在高温下具有良好的绝热性能。另外,两种复合材料在450 ~ 500℃比强度、比模量高,因此可以在高温环境中作为承力/绝热一体化材料使用,还可以实现结构大幅减重的目的。

3 结论

(1) 基于 α -BPDA聚酰亚胺复合材料在450℃的高温下具有优异的力学性能,可以短期耐受500℃的高温。

(2) 该复合材料5%热失重温度为566℃,50 h空气热老化后,材料仍然具有很高的力学性能保持率,因此该材料具有优异的抗氧化稳定性和耐热老化性能。

(3)高温下具有较低热导率。

综合材料的各项性能初步分析,基于 α -BPDA聚酰亚胺复合材料是一种轻质、承力/绝热一体化材料,可以较好地解决结构/绝热一体化难题,实现结构大幅减重。

参考文献

- [1] Chuang K C, Tsotsis T K. 6F-polyimides with phenylethynyl endcap for 315-370°C applications [J]. High Performance Polymers, 2003, 15(4): 459-472
- [2] Takekoshi T, Terry J M. High-temperature thermoset polyimides containing disubstituted acetylene end groups[J]. Polymer, 1994, 35(22): 4874-4880
- [3] Connell J W, Smith Jr. J G, Hergenrother P M. High

temperature transfer molding resins; composite properties of PETI-330[J]. SAMPE Symposium, 2003, 48(1): 1076-1086

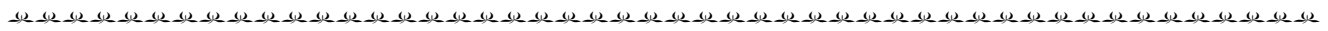
[4] Gray R A, McGrath L R. The development of high-temperature polyimides for resin transfer molding[J]. SAMPE Journal, 2004, 40(6): 23-31

[5] 丁孟贤,何天白. 聚酰亚胺新型材料[M]. 北京:科学出版社,1998

[6] 曲希明,冀棉,赵伟栋,等. 耐371°C PMR型含异构联苯结构的聚酰亚胺树脂及复合材料[J]. 宇航材料工艺, 2009, 39(3): 50-53

[7] 孟祥胜,杨慧丽,范卫锋,等. 高韧性异构聚酰亚胺树脂及其复合材料[J]. 宇航材料工艺, 2009, 39(2): 53-57

(编辑 李洪泉)



(上接第63页)

致谢 感谢航天材料及工艺研究所张瑞珠、王立平等老师在碳纤维复合材料管研制过程的支持和帮助。

参考文献

- [1] 靳武刚,高建军,吴利英. 碳纤维复合材料管材热缩成型工艺技术[J]. 现代塑料加工应用, 2001, 14(2): 30-32
- [2] 杜刚,曾竟成,张长安,等. 硅橡胶热膨胀模塑成型法制备碳/环氧复合材料管研究[J]. 纤维复合材料, 2003(2): 26-28
- [3] 郑志才,孙士祥,陈艳,等. 碳纤维复合材料薄壁管的制备及其轴向压缩性能研究[J]. 工程塑料应用, 2008, 36(4): 44-47
- [4] 吴非,王翔,蔡浩鹏,等. 复合材料力矩管扭转性能的研究[J]. 武汉大学学报(理学版), 2011, 57(2): 175-178

[5] 靳武刚,高建军,吴利英. 热缩塑料在CFRP管中的应用. 塑料科技, 2001(12): 9-11

[6] 张新占. 材料力学[M]. 西安:西北工业大学出版社, 2005

[7] 郑志才,孙士祥,陈艳,等. 碳纤维复合材料薄壁管的制备及其轴向压缩性能研究[J]. 工程塑料应用, 2008, 36(4): 44-47

[8] 靳武刚,高建军,吴利英. 热缩塑料在CFRP管中的应用[J]. 塑料科技, 2001(12): 9-11

[9] 复合材料手册. 第三卷. 聚合物基复合材料性能使用、设计和分析[M]. 北京:中国航空综合技术研究所, 2004: 175-184

(编辑 李洪泉)