

PMR 型聚酰亚胺树脂基复合材料研究及应用

赵伟栋¹ 王磊¹ 董波¹ 蒋文革¹ 杨士勇²

(1 航天材料及工艺研究所,北京 100076)

(2 中国科学院化学研究所,北京 100080)

文 摘 对国内外 PMR 型聚酰亚胺树脂基复合材料的研究现状以及在航空航天等领域的应用进行了总结。简要介绍了国内在改进复合材料成型工艺、提高耐热性和力学性能等方面所取得的研究进展,列举了新型耐高温聚酰亚胺复合材料的流变、力学和物理性能等,并展望了该技术的发展方向和研究重点。

关键词 耐高温,复合材料,聚酰亚胺

PMR-Type Polyimide Matrix Composites and Their Applications

Zhao Weidong¹ Wang Lei¹ Dong Bo¹ Jiang Wenge¹ Yang Shiyong²

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

(2 Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080)

Abstract Recent advances in the research on high performance/high temperature polyimide thermoset resins and the carbon fiber reinforced composites especially their applications in aerospace industry are reviewed. The rheological mechanical and physical properties of several domestic novel high temperature polyimide matrix composites are summarized. In the end, the research emphases of PMR polyimide matrix composites are proposed.

Key words High temperature resistant, Composites, Polyimide

1 前言

聚酰亚胺材料因其优异的耐热性和力学性能,一直是各国研究和开发的重点。热固性聚酰亚胺树脂具有优异的耐热性、力学性能、尺寸稳定性和工艺性能等,是耐高温树脂的代表,主要有 BMI 型、PMR 型和乙炔基封端的聚酰亚胺树脂。BMI 型聚酰亚胺树脂的最高使用温度为 260℃,无法满足先进武器系统结构的需要。乙炔基封端的聚酰亚胺树脂虽然具有优良的热氧化稳定性和介电性能,但其固有的固化反应难于控制和工艺窗口太窄等缺点限制了其进一步应用^[1]。本文重点介绍 PMR 型聚酰亚胺树脂及其复合材料在国内外的研究和应用进展。

2 PMR 型聚酰亚胺树脂基复合材料在国内外的研究进展

20 世纪 60 年代,人们对芳杂环高分子的研究主

要是追求其耐热性,而牺牲了加工性能,加上原材料的种类较少,极大地限制了芳杂环高分子材料的发展。1972 年美国 NASA 的 Serafini 等开发了一种全新的热固性复合材料制造方法 PMR 法,合成出了 PMR-15 聚酰亚胺树脂,解决了以往耐热树脂不熔不溶,难以加工的难题,使得芳杂环树脂基复合材料在航空航天领域开始得以应用^[2]。

PMR 型聚酰亚胺具有三个突出特点:(1)溶于普通溶剂,树脂溶液黏度很低,可以采用湿法工艺制作预浸料;(2)使用低沸点溶剂,可以得到低孔隙率的复合材料;(3)分子主链上可以形成芳香族亚胺环,使复合材料具有更高的耐温等级。因此,聚酰亚胺预浸料可以按照类似环氧复合材料的工艺进行铺层、吸胶、加压固化,即可成型高质量的轻质耐高温复合材料,同时较好地解决了耐高温复合材料的成型工艺难

收稿日期:2009-01-12

作者简介:赵伟栋,1968 年出生,高级工程师,主要从事耐高温复合材料研究工作

题。

PMR-15 采用 5-降冰片烯-2,3-二甲酸的单酯、4,4'-二氨基二苯甲烷和二苯酮四甲酸二元酯为单体,溶剂为甲醇。以 PMR-15 为代表的第一代聚酰亚胺可以在 316℃ 下长期使用,其碳纤维增强复合材料具有优异的常温和高温力学性能。KH-304 是国内同类产品的代表,产品性能与 PMR-15 的水

平相当,不同的是采用了环境更为友好的乙醇溶剂。研究表明,T300/KH-304 复合材料经 316℃/500 h 热氧化处理后,层间剪切强度(ILSS)保持率达 90%。试验还发现,经沸水蒸煮 60 h 后,T300/KH-304 的 ILSS 没有明显降低,说明这类复合材料具有很好的抗氧化稳定性、耐湿热性和高温力学性能^[3]。T300/KH-304 复合材料的主要力学性能见表 1。

表 1 第一代聚酰亚胺复合材料的力学性能

Tab.1 Mechanical properties of first generation fiber reinforced polyimide composites

材料	温度/℃	0°拉伸强度/MPa	0°拉伸模量/GPa	0°弯曲强度/MPa	0°弯曲模量/GPa	层间剪切强度/MPa
T300/KH-304	RT	1486	139	1619	117	108
	320	1410	138	1128	114	56
AS ₄ /PMR-15	RT	-	-	1850	118	98
	300	-	-	930	104	65

为了满足航天、航空工业对耐高温材料更高的需求,美国又开发出了耐热性更好的第二代聚酰亚胺^[4~5]。如 NASA 研制的长期使用温度为 371℃ 的 PMR-II-50 树脂,其特征采用了六氟酐(6FDA)、对苯二胺(p-PDA)和 NA 封端剂,溶剂为低沸点醇类。与第一代树脂所采用的酞酐相比,6FDA 具有更好的化学稳定性,同时赋予主链更好的柔顺性,可使用刚性大、热稳定性好的对苯二胺与之配伍制备聚酰亚胺。6FDA 还可使树脂在具有良好工艺性能的前提下具有较长的主链结构,从而降低树脂中热稳定性较弱的封端基含量,提高复合材料的抗氧化稳定性。

美国空军材料实验室研制的 AFR-700B 树脂也是由 6FDA、p-PDA 和 NA 形成聚合物主链^[6~7]。它采用 NA 单封端路线,主链的另一端是反应性的胺封端,更有利于交联反应趋于完全,成型工艺更优。V-CAP-75 树脂也是以 6FDA 和 p-PDA 为原料,但采用对氨基苯乙烯(PAS)代替 NA 封端。PAS 可以使树脂具有更好的流动性,在一定程度上改善了复合材料的成型工艺性,但是固化产物的 T_g 与使用 NA 封端的相比要低一些^[8]。第二代聚酰亚胺复合材料具有更好的抗氧化稳定性, T_g 约为 400℃,主要力学性能见表 2^[6]。

第二代聚酰亚胺复合材料高温力学性能不高。树脂的分子量大,交联密度低, T_g 较低,而且熔体黏度高,流动性很差,易造成较大的孔隙率。另外,以上几种聚酰亚胺树脂中均有昂贵的含氟单体,也限制了其应用范围的扩大。

随着航空航天技术的发展,国内对材料耐温等级的需求也越来越高。20 世纪 80 年代后期,航天材料及工艺研究所与中国科学院化学研究所合作开展了第二代 PMR 聚酰亚胺树脂的研制工作。目前,已经开发出 KH-305^[9]、KH-320B、KH-330、KH-310-10 等系列聚酰亚胺树脂及其复合材料。以上树脂的主要特点之一是熔体黏度较低(表 3),成型工艺性能得到很大改善,同时树脂合成时减少了六氟酐的比例或采用新的单体,降低了基体树脂成本。特点之二是树脂的 T_g 没有降低甚至得到了提高。UT500/KH310-10 复合材料在 370℃ 下的弯曲强度和模量的保持率分别达到了 61.7% 和 96.2%。各种树脂的流变性能和 T_g 见表 3,主要的力学性能见表 4。

在耐温等级超过 320℃ 的复合材料基体树脂中,KH-304 树脂是目前最适合热压罐成型工艺的耐高温树脂。KH-305-50 树脂与国外 PMR-II-50 性能相当。新型树脂的黏度较 KH-305-50 树脂下降了 3 个数量级,与 KH-304 接近,表明新型树脂的工艺性能得到很大的提高。

表 2 国外第二代耐高温聚酰亚胺复合材料的力学性能

Tab.2 Mechanical properties of second generation fiber reinforced polyimide composites

材料	弯曲强度/MPa		层间剪切强度/MPa	
	RT	371℃	RT	371℃
T650/PMR-II-50	1434	666	77.5	32.0
T650/V-CAP-75	1278	462	68.6	27.9
C6/LARC-RP46	1724	793	131	32.4
石英纤维/AFR-700B	848	420	59.0	51.7

表3 树脂的黏度和玻璃化转变温度

Tab. 3 Viscosity and Glass transition temperature of polyimide resins

树脂	η_{\min} /Pa·s	最低熔体黏度 对应的温度/°C	T_g /°C
KH-304	280	278	360
KH-305-50	3.6×10^5	337	390
KH-307C	215	309	395
KH-320B	307	323	400
KH-310-10	100	310	400
KH-330	76	310	417

表4 国内新型耐370°C聚酰亚胺复合材料单向板的力学性能

Tab. 4 Mechanical properties of novel high temperature resistant polyimide composites

类型	温度 /°C	弯曲强度 /GPa	弯曲模量 /GPa	层间剪切强度 /MPa
UT500/KH307C	RT	1.560	125	77.9
	370	0.596	89.0	29.6
UT500/KH330	RT	1.820	126	95.8
	370	0.436	71.3	25.4
UT500/KH320B	RT	1.560	137	56.1
	370	0.820	126	32.0
UT500/KH310-10	RT	1.700	132	91.1
	370	1.050	127	36.3

研究表明, KH307C、KH320B、KH330 和 KH310-10 树脂的 T_g 均大于 390°C, 较 KH304 树脂的耐热性有较大幅度的提高, 接近或高于 KH305 树脂的 T_g 。因此新型树脂较好地解决了成型工艺与耐热性的突出矛盾。

第三代 PMR 型聚酰亚胺复合材料的研究目标是长期(1 000 h)使用温度为 426°C。目前, 关于此类材料的研究鲜见报道。由于 400°C 以上空气的氧化作用非常强, 不但基体树脂的化学结构, 而且所使用的增强纤维都会受到很大影响。航天材料及工艺研究所目前初步探索了 20 ~ 30 min 耐 500°C 以上的聚酰亚胺树脂基复合材料的研究, 结果见表 5。

UT500/PI 耐 500°C 聚酰亚胺复合材料在 500°C 高温下的弯曲强度保持率为 44.3%, 弯曲模量保持率为 90.3%, 其 T_g 超过 500°C, 说明材料具有突出的耐高温性能。因此, 该树脂可望作为第三代聚酰亚胺结构复合材料的基体树脂。

耐高温聚酰亚胺复合材料的密度为 1.60 ~ 1.90 g/cm³, 450 ~ 550°C 的比热容为 1.67 ~ 1.75 J/(g·K)、热导率为 0.86 ~ 0.95 W/(m·K)。RT ~ 500°C 时

横向平均线胀系数为 8.5×10^{-6} /K, 纵向为 0.19×10^{-6} /K。目前, 航天材料及工艺研究所研制出了可以长期在 370°C 高温下使用的石英增强聚酰亚胺复合材料。该复合材料在 RT ~ 370°C、7 ~ 18 GHz, 介电常数和介电损耗较低且较稳定, 分别为 3.44 ~ 3.60 和 $(3.8 \sim 4.5) \times 10^{-3}$, 具备优良的介电性能。力学性能方面, 该复合材料层合板的弯曲强度为 539 MPa, 370°C 的保持率为 61.6%, 模量保持率达到 76.3%; 层间剪切强度为 55.7 MPa, 370°C 的保持率 52.2%, 显示出了作为透波-承载多功能材料的潜力, 是制造轻质耐高温雷达天线罩的候选材料之一。

热固性聚酰亚胺复合材料虽然具有优异的耐热性、力学和介电性能等, 但是也存在着一些不足, 制约了其更大的发展。为此国内外开展了大量的树脂改进研究, 主要集中在以下几个方面: (1) 提高抗热氧化稳定性; (2) 改进成型工艺性能, 发展 RTM 专用聚酰亚胺树脂及其复合材料^[10~12]; (3) 增加树脂及其复合材料的韧性; (4) 降低树脂的毒性。因此出现了低毒 AVIMID 系列^[13]、联苯型 DMBZ-15^[14~15]、耐温和工艺性能具佳的含异构联苯酐的聚酰亚胺、苯乙炔基封端的聚酰亚胺及其复合材料^[16~18]。

表5 长时耐500°C聚酰亚胺复合材料单向板的力学性能

Tab. 5 Mechanical properties of 500°C high temperature resistant polyimide matrix composites

材料	温度/°C	弯曲强度 /MPa	弯曲模量 /GPa	层间剪切强度 /MPa
UT500/PI	RT	1620	134	94.7
	450	739	107	30.2
	500	718	121	30.9

3 PMR 型聚酰亚胺树脂及其复合材料在航空航天领域的应用现状

目前耐温等级最高、应用技术最成熟的树脂基复合材料是 PMR 型聚酰亚胺树脂基复合材料。主要用于制造航天、航空飞行器中的各种耐高温结构部件, 从小型模压件(如轴承、套管等)到大型的承力结构件, 如发动机外涵道、风扇叶片、导弹仪器舱等。

第一代聚酰亚胺的代表性产品有美国的 PMR-15、Larc-RP46、中国科学院化学研究所的 KH-304、北京航空材料研究院的 LP-15 树脂等。美国空军采用了纤维增强 PMR-15 复合材料制造了近程空

空导弹的弹体和弹翼,风洞试验表明该材料完全满足各项性能要求^[19]。沃特公司采用石墨纤维/PMR-15 复合材料制造了 4 Ma 超声速空面导弹(ASM)的进气道、整流罩和尾翼等,验证了其优异的高温性能^[20]。另外,在航空发动机零部件也得到大量应用,如 F404 外涵道、CF6 芯帽等^[1]。

第二代耐 371℃ PMR 型聚酰亚胺树脂有美国的

PMR-II-50、V-CAP-50、AFR-700B、中国科学院化学研究所的 KH-305、KH-307 和北京航空材料研究院的 MPI 等。复合材料制造技术也已经基本成熟,并开始得到应用。表 6 列出了国外 PMR 型聚酰亚胺复合材料在航空航天领域的应用情况^[1,7,20~22]。

表 6 耐高温聚酰亚胺复合材料在航空航天结构件上的应用

Tab. 6 Applications of high temperature resistant polyimide composites in aerospace structural components

材料	耐热温度/℃	国家或机构	型号	部段或部件
GF/PMR-15	316	美国空军	近程空空导弹	弹体和弹翼
CF/PMR-15	316	沃特公司	空面导弹	进气道、整流罩、鼻锥和尾翼
CF/PMR-15	316	美国	F-15 战斗机	襟翼
CF/PMR-15	316	美国	-	外鱼鳞片、风扇叶片、整流片
CF/PMR-15	316	Boing 公司	B747	防冰气压管道系统
CF/V-CAP75	371	美国空军	F-22 战斗机	整流环、压气机机匣、分流环
CF/AFR-700B	371	美国空军	-	涡轮压气机进气道、多功能喷管

另外,聚酰亚胺复合材料还具有优良的介电性能,是理想的热透波材料。据报道,采用诸如石英布/聚酰亚胺复合材料和非炭化烧蚀材料聚四氟乙烯来解决吸潮问题,可以制成高速飞行器宽频带雷达天线罩,应用于弹头结构/透波构件的制造。由于聚酰亚胺复合材料的热导率比金属材料低 1~2 个数量级,密度是钛合金的约 1/3,采用该材料可以减薄隔热层厚度,增加有效空间,达到大幅减重的效果,有望实现弹头防热/结构一体化。

航天材料及工艺研究所现已研制出三种耐高温聚酰亚胺树脂基复合材料,分别为耐 320℃、370℃ 和 500℃ 的聚酰亚胺复合材料,并通过了一系列地面模拟试验。

北京航空制造工程研究所采用 HT3/KH-304 复合材料制造出了发动机外涵道。北京航空材料研究院采用 LP-15/G827 复合材料制备的航空发动机分流环已装机试用。北京航空材料研究院在耐 370℃ 聚酰亚胺复合材料研究方面也作了一些有益的探索,研制出了 AS₄/MPI 聚酰亚胺树脂复合材料,已用于航空发动机尾喷管鱼鳞片外防护板地面试验件^[23]。

由于聚酰亚胺及其复合材料具有突出的介电与抗辐射性能。因此在信息技术领域也得到高速发展,在大规模和超大规模集成电路中得到大量的应用,成为当前微电子信息领域中最好的封装和涂覆材料之

一。在化工、矿山、医药、精密机械、汽车等民用领域,可用作耐高温、耐辐射、耐腐蚀、耐磨损、自润滑和绝缘耐高温零部件,如无油润滑、耐腐蚀密封轴、辊、轴套、轴承、衬套、阀门、汽车发动机排气系统部件、非金属管路、阻热板等^[23~25]。

4 结语

尽管聚酰亚胺及其复合材料技术发展迅猛,但是在国内航空航天结构件上的应用进程却不顺利。制约其进一步扩大应用领域的主要因素有:原材料的成本、复合材料的成型工艺、性能稳定性以及材料应用经验等。未来我国耐高温聚酰亚胺树脂及其复合材料的研究重点应该主要集中在以下几个方面:

- (1) 进一步提高复合材料的高温性能;
- (2) 大力改进聚酰亚胺树脂的工艺性能,解决工程应用中复杂构件的成型工艺难题;
- (3) 降低制造成本,包括低成本成型工艺、树脂国产化、批量化和低成本化;
- (4) 建立和丰富聚酰亚胺材料数据库,形成和完善技术规范;
- (5) 设计部门选材时充分体现先进性,重视聚酰亚胺复合材料的推广应用研究。

参考文献

- 1 陈祥宝. 高性能树脂基体. 北京: 化学工业出版社, 1999
- 2 Serafini T T, Delvigs P, Lightsey G. Thermally stable polyimides from solutions of monomeric reactions. J. Appl. Polym.

Sci.,1972;16:905

3 杨士勇,高生强等. 耐高温聚酰亚胺树脂基复合材料的研究进展. 宇航材料工艺,2000;30(1):3

4 Vannucci R D. PMR polyimide composites for improved performance at 371°C. SAMPE Q.,1987;19(1):31

5 Allred R E, Wesson S P, Shin E E. The influence of sizings on the durability of high-temperature polymer composites. High Performance Polymers,2003;15(4):395~419

6 丁孟贤,何天白. 聚酰亚胺新型材料. 北京:科学出版社,1998

7 Morgan R J, Shin E E, Lincoln J. Overview of polymer matrix composites performance and materials development for aerospace applications. SAMPE Journal,2001;37(2):102~107

8 Ahn M K, Stringfellow T C, Bowles K J. Investigation of stable free radicals in polyimides using EPR spectroscopy. Materials Research Society Symposium Proceedings,1993;305:217~227

9 赵伟栋,耿东兵等. 耐371°C PMR-II型聚酰亚胺树脂化学反应特性的研究. 宇航材料工艺,2001;31(5):44

10 Connell J W, Smith Jr J G, Hergenrother P M. High temperature transfer molding resins: composite properties of PETI-330. SAMPE Symposium,2003;48(1):1076~1086

11 Connell J W, Smith Jr J G, Hergenrother P M. High temperature transfer molding resins: preliminary composite properties of PETI-375, SAMPE Symposium,2004;49(1):16~20

12 Gray R A, McGrath L R. The development of high-temperature polyimides for resin transfer molding. SAMPE journal,2004;40(6):23~31

13 Steven P, James P. Tough, processable, non-MDA polyimide. International SAMPE Symposium and Exhibition (Proceedings),1999;44(1):96~102

14 Chuang K C. High T_g PMR polyimides. NASA report,

20000056866

15 Chuang K C, Bowles K J. A high T_g PMR polyimide composites (DMBZ-15). Journal of Advanced Materials,2001;33(4):33~38

16 Johnstone J A, Li F M, Harris F W. Synthesis and characterization of imide oligomers end-capped with 4-(phenylethynyl)phthalic anhydrides. Polymer,1994;35:4865~4872

17 Takekoshi T, Terry J M. High-temperature thermoset polyimides containing disubstituted acetylene end groups. Polymer,1994;35(22):4874~4880

18 Chuang K C, Tsotsis T K. 6F-Polyimide with phenylethynyl endcap for 315~370°C applications. High Performance Polymers,2003;15(4):459~472

19 Andrew Facciano. High temperature organic composite applications for supersonic missile air frames. SAMPE Journal,2000;36(1):9~23

20 刘萝威,曹运红. 高温树脂基复合材料在超声速导弹弹体上的应用. 宇航材料工艺,2002;32(5):15~19

21 Gupta H, Baggett R, Caustill J. HI TEMP Review, Advanced high temperature engine materials development program. NASA CP-10082,1991:1~149

22 陈祥宝. 聚合物基复合材料手册. 北京:化学工业出版社,2004

23 Mochizuki A, lauser M. High Performance Polymers,1998;10(1):51

24 杨士勇. 聚酰亚胺材料在微电子工业中的应用. 半导体情报,1998;35(2):51

25 李生柱. 聚酰亚胺的现状和将来. 化工新型材料,1999;27(11):12

(编辑 任涛)

变更启事

兹因本刊编委会原主任郭玉明同志工作变动,调离本刊主办单位,故将编委会主任变更为厉克勤同志,特此声明。

·本刊编辑部·