

RTM 聚酰亚胺复合材料力学性能研究

Study on the Mechanical Property of RTMable Polyimide Composite

刘志真¹, 李宏运¹, 邢 军¹, 益小苏¹, 杨慧丽², 王 震²

(1 北京航空材料研究院 先进复合材料国防科技重点实验室, 北京 100095; 2 中国科学院长春应用化学研究所 高分子工程实验室, 长春 130022)

LIU Zhi-zhen, LI Hong-yun, XING Jun, YI Xiao-su,

YANG Hui-li, WANG Zhen (1 National Key Laboratory of

Advanced Composites, Beijing Institute of Aeronautical Material,

Beijing 100095, China; 2 National Key Laboratory of Polymer Physics and Chemistry,

Changchun Institute of Applied Chemistry Academy of Science, Changchun 130022, China)

摘要: 研究 RTM 聚酰亚胺树脂的流变学和凝胶行为, 确定该树脂的复合材料成型工艺参数, 测试其复合材料的室温和高温力学性能。结果表明: RTM 聚酰亚胺树脂在高温下具有良好的流变性能, 在 260~280℃ 之间有较长的开放期, 可以实现 RTM 工艺。RTM 聚酰亚胺复合材料具有较高的玻璃化转变温度、良好的室温力学性能和优异的高温(288℃)力学性能保持率, 可以低成本(RTM)地制造耐高温的聚酰亚胺复合材料。

关键词: 聚酰亚胺; RTM; 力学性能

文献标识码: A **文章编号:** 1001-4381(2007)Suppl-0098-04

Abstract: The behavior of rheology and gelation of RTMable Polyimides were studied, and the process parameters of the composite were confirmed, the mechanical properties of the RTMable Polyimides were conducted at room temperature and high temperature. The results showed that RTMable Polyimides had good rheology property at high temperature. There is a long pot life between 260℃ and 280℃, thus the RTM process can be realized. The composite of RTMable Polyimides have a high glass transition temperature, good mechanical properties and the excellent maintenance ratio of mechanical properties at high temperature(288℃). so the low cost of high temperature-resistance polyimides composite manufacturing can be realized by RTM.

Key words: polyimides; RTM; mechanical property

随着航空航天技术的迅速发展, 为了进一步改善航空发动机的性能, 有效的减轻重量、提高推重比, 聚酰亚胺(PI)树脂及其复合材料已被广泛地研究和应用于航空航天领域。第一代 PMR 型(PMR-15)聚酰亚胺的长期使用温度为 316℃, 第二代 PMR 型(PMR-II-50 以及 AFR-700)聚酰亚胺的长期使用温度为 371℃。但是, 这类 PMR 型树脂由于其自身的物理和化学性质, 主要是依靠模压或热压罐成型, 成型非常困难, 制造成本非常高, 严重阻碍了其应用。因此, 开发能实现低成本制造技术(如 RTM 或 RFI 工艺)的、又具有良好成型工艺性的聚酰亚胺树脂及其复合材料已成为该领域的研究热点^[1-5]。

RTM(Resin Transfer Molding)是最常见、先进的低成本液态成型工艺制造技术。其可以一步浸渗成

型带有夹芯、加筋、预埋件的大型构件, 具有固有的高性能、低成本制造优势。通过 RTM 工艺来成型复杂制品, 可以大幅度降低工艺成本(30%~50%)和提高工作效率, 还有望解决聚酰亚胺树脂热稳定性和加工性之间的矛盾问题^[6-9]。

本工作旨在利用 RTM 工艺成型一种新型的、具有低流动性的聚酰亚胺树脂体系, 实现对苯乙炔苯酐封端的聚酰亚胺(简称 PETI 树脂)复合材料的低成本制造技术。

1 试验方法

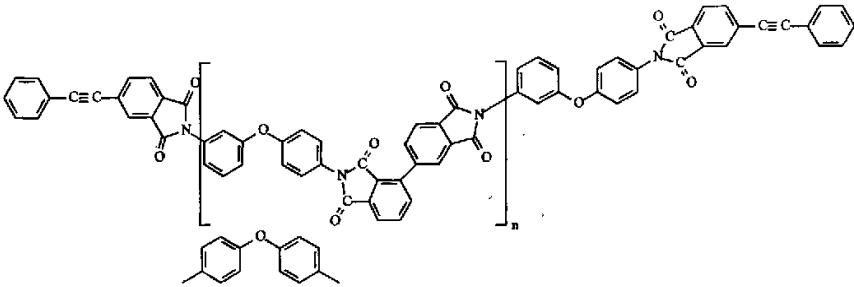
1.1 RTM 聚酰亚胺树脂的结构

本文所采用的树脂来自中国科学院长春应用化学

研究所,该树脂在室温下为黄色粉末。

本试验所选的树脂是经过综合考虑耐热性、流变性、开放期以及树脂固化后的玻璃化转变温度等因素,

选择耐热性好、黏度低、开放期较长和固化后玻璃化转变温度较高的体系为研究对象,其结构如图 1 所示,研究其成型工艺参数与复合材料的力学性能。



a-BPDA/3,4-ODA:4'4'-ODA(1:1)/4-PEPA

图 1 RTM 聚酰亚胺树脂的结构
Fig. 1 The molecular structure of RTMable polyimides resin

1.2 树脂性能测试方法

树脂的凝胶试验。采用凝胶盘法,将一定量的树脂置于凝胶盘上,加热到一定温度,开始计时,直至树脂能拉丝停止,该过程所用的时间即凝胶时间。

树脂的流变性能采用流变仪。流变仪型号:TA 公司的 Instruments AR2000。将两种树脂粉状料经模具冷压制成直径为 25mm,厚度为 1.2mm 的圆片,置于流变的平台上进行测试。测试条件如下:

恒温黏温曲线:分别设定温度为 280,290,300,310,320℃,测定不同时间的黏度。应变扫描确定应变 $\epsilon=10\%$,角速度 $\omega=100\text{ rad/s}$ 。

树脂的玻璃化转变温度测试方法为动态力学热分析法(DMTA)。仪器型号:Q800,测试方式:三点弯曲法,升温速率:5℃/min。

1.3 复合材料力学测试标准

表 1 不同测试项目及标准

Table1 The different testing items and standard

测试性能	标准
复合材料拉伸性能	GB3354-82
复合材料压缩性能	GB3856-83
复合材料弯曲性能	GB3356-82
复合材料层间剪切强度	GB3357-82
复合材料高温力学性能	GB9979-86

注:本试验所有试样均通过超声 C-扫描检测。

2 结果与分析

2.1 RTM 聚酰亚胺树脂的流变学研究

研究 PETI 树脂在不同温度下的黏度-时间曲线,如图 2。一般认为,当树脂的黏度 $\eta\leq 1\text{Pa}\cdot\text{s}$ 时,该树脂可以实现 RTM 工艺。本工作把从树脂熔融到树脂黏度升高到 1Pa·s 的时间称为开放期。

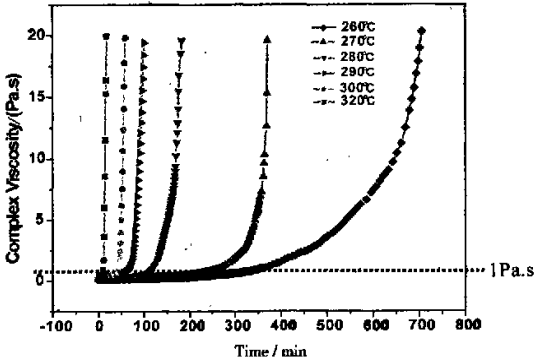


图 2 PETI 树脂在不同温度下的黏度曲线
Fig. 2 The viscosity cures of PETI resin at different temperature

PETI 树脂在不同温度下的黏度-时间曲线如图 2 所示。在 260℃下,树脂具有很长的低黏度区域,开放期大约为 350min,随着温度的升高,开放期逐渐缩短,直到 280℃,还有约 90min 的开放期。该树脂在 260~280℃之间均可以实现 RTM 工艺,完全满足 RTM 工艺需求。

2.2 RTM 聚酰亚胺树脂的凝胶化行为研究

树脂的固化过程是一个物理变化和化学变化同时存在的过程。当温度升高时,交联(化学变化引起诸如分子量、黏度等一些列物理性质的变化,在这些变化中

存在两个临界转变:凝胶和玻璃化。其中凝胶点对于热固性树脂的加工过程中至关重要,必须在凝胶之前完成 RTM 的注射工艺,才能得到高质量的复合材料。

研究凝胶过程,以式(1)为基础。

$$A = B + \Delta H \quad (1)$$

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T)f(\alpha) \quad (2)$$

其中: α 为固化度; t 为反应时间; $f(\alpha)$ 是该 PETI 树脂反应的函数; $k(T)$ 是凝胶速率常数,通常可以用 Arrhenius 公式表示:

$$k(T) = A_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (3)$$

假设在凝胶过程中,只有一个反应活化能, E_a ,根据式(2)和(3),可得:

$$\frac{d\alpha}{dt} = A_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)f(\alpha) \quad (4)$$

当 $\alpha=0$ 增加到 $\alpha=\alpha_{gel}$ 时,对式(4)两边积分并整理。

$$\ln(t_{gel}) = \ln\left(\frac{\int_0^{\alpha_{gel}} \frac{d\alpha}{f(\alpha)}}{A_0}\right) + \frac{E_a}{RT} \quad (5)$$

其实,对于式(5)右边第一项是常数,因此,式(5)可以简化为:

$$\ln(t_{gel}) = A + \frac{E_a}{RT} \quad (6)$$

测定不同温度下的凝胶时间,研究凝胶时间与温度的关系。

适当的试样,放在在凝胶盘上,以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 加热试样,选取 280,290,300,310,320,330 $^\circ\text{C}$ 和 340 $^\circ\text{C}$ 共 7 个温度点,通过拉丝来确定凝胶点。以温度到测试温度处开始计时,直到拉出丝计时结束,测试结果表 2。

表 2 不同温度条件下的 PETI 树脂凝胶时间

Table 2 The gelation time of PETI resin at different temperature

温度/ $^\circ\text{C}$	凝胶时间/min
280	471
290	305
300	205
310	160
320	93
330	79
340	53

以 $\ln(t_{gel})$ 对 $\frac{1}{T}$ 进行线性回归。

$$\text{可以得到: } \ln(t_{gel}) = 17.45 + \frac{1.543 \times 10^4}{T} \quad (7)$$

根据在不同温度下的凝胶时间,确定成型过程中的加压点。

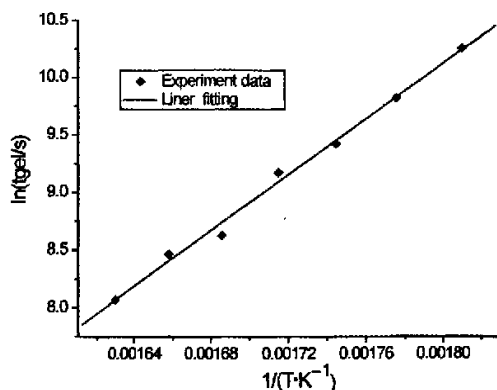


图 3 凝胶时间和温度的线性回归

Fig. 3 Linear fitting of gelation time and temperature

2.3 RTM 聚酰亚胺树脂的复合材料成型工艺研究

由图 2 可以看出,当温度为 260°C 时,该树脂具有约 450min 的开放期,完全满足 RTM 的工艺要求,将 $T=533\text{K}$ (即 $T=260^\circ\text{C}$) 带入式(7),计算凝胶时间是 $t_{gel} = 1642\text{min}$ 。

设定该树脂的 RTM 成型工艺参数如图 4。

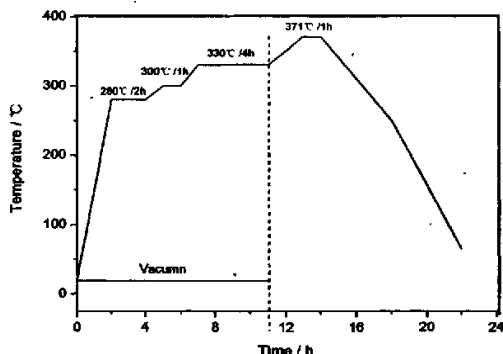


图 4 RTM 聚酰亚胺复合材料成型工艺参数

Fig. 4 The parameter of RTMable polyimide composites

2.4 RTM 聚酰亚胺树脂的复合材料的玻璃化转变温度研究

通过动态力学热分析法(DMTA)研究复合材料的玻璃化转变温度, $\tan\delta$ 作为玻璃化转变标志,峰值处为 373°C 。

与 PMR-15 聚酰亚胺玻璃化转变温度 348°C 相比,适用于 RTM 工艺的 PETI 聚酰亚胺树脂的玻璃化转变温度要高出 25°C 。经研究,在经过高温长时间(如 $371^\circ\text{C}/6\text{h}$)处理后,该树脂的封端基会进一步的交联,玻璃化转变温度会进一步的提高。

2.5 RTM 聚酰亚胺树脂的复合材料的力学性能

按照图 4 的复合材料成型工艺参数,将树脂在一

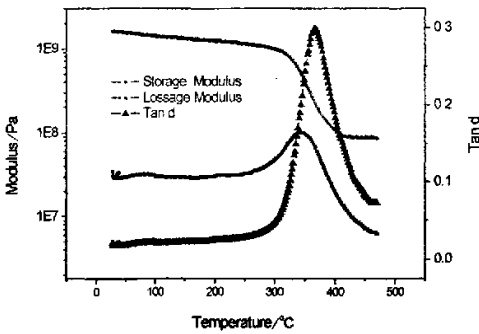


图5 RTM 聚酰亚胺复合材料 DMTA 曲线

Fig. 5 The DMTA cure of RTMable polyimide composites

定温度下注入特定铺层的模具中,当充模完成后,按照一定的程序升温固化,最后脱模。

取出复合材料板,经超声 C-扫描后,按照标准切割成不同的尺寸,按照标准进行室温、高温的力学性能测试。

表 3 不同温度下 RTM 聚酰亚胺复合材料力学性能

Table 3 The mechanical properties of RTMable polyimide composites at different temperature

性能	测试值(25℃)	测试值(288℃)
0°拉伸强度/MPa	1541	1443
0°拉伸模量/GPa	113	109
0°弯曲强度/MPa	1726	1128
0°弯曲模量/GPa	119	113
0°压缩强度/MPa	958	827
0°压缩模量/MPa	113	107
层间剪切强度/MPa	97.9	56.7

RTM 聚酰亚胺复合材料的力学性能如表 3。室温下,该复合材料表现出良好的力学性能,特别是层间剪切达到 97.9 MPa,表明该树脂与纤维浸润性好,纤维与树脂之间的界面粘结良好。高温下该复合材料的拉伸和压缩强度变化不大,保持率均在 85%以上,特别是层间剪切强度也能达到 56.7 MPa,保持率在 58%。表明在高温下(288℃),RTM 聚酰亚胺复合材料也有较好的力学性能保持率。

3 结论

RTM 聚酰亚胺树脂在高温下具有良好的流变性能,该树脂在 260~280℃之间均可以实现 RTM 工艺,完全满足 RTM 工艺需求。

RTM 聚酰亚胺树脂具有很长的开放期,具有良好的工艺性能。

RTM 聚酰亚胺复合材料具有较高的玻璃化转变温度、良好的室温力学性能和有益的高温(288℃)力学性能保持率,可以将该复合材来应用于发动机的某些冷端部件。

参考文献

[1] Rikio Yokoto, Syougo Yamamoto, Shoichiro Yano, et al. Molecular Design of Heat Resistant Polyimides Having Excellent Processability and Glass Transition Temperatue[J]. High Perform Polym, 2001,13, 61-72.

[2] Hinkley J A. DSC Study of The Cure of a Phenylethynyl-terminated Imide Oligomer[J]. J Adv Mat, 1996, 55-59.

[3] Hergenrother P M. Composites for High Speed Civil Transports [J]. SAMPE J, 1999, Jan/Feb, 35(1), 30-32.

[4] Hergenrother P M, Connell J W, Smith J G. Phenylethynyl Containing Imide Oligomers[J]. Polymer, 2000, 41, 5073-5081.

[5] Hergenrother P M, Bryant B G, et al. Phenylethynyl-terminated Imides Oligomers and Polymers Therfrom[J]. J Polym Sci, Part A; Polym Chem, 1994, 32, 3061-3067.

[6] Smith Jr J G, Connell J W, P M, et al. High Temperature Transfer Molding Resins International SAMPE Symposium and Exhibition,2000(45),1584-1597.

[7] Paul M, Hergenrother. The Use, Design, Synthesis and Properties of High Performance/High Temperature Polymers; an Overview High Perform[J]. Polym 15, 2003, 3-45.

[8] Stewart Bain ,Hideki Ozawa, Jim M Criss. Development of a Cure/Postcure Cycle for PETI-330 Laminates Fabricated by RTM [J]. High Perform Polym, 2006,(18), 991-1001.

[9] Rikio Yokoto. Recent Trends and Space Applications of Polyimides[J]. Journal of Photopolymer and Technology,1999(12); 209-216.

基金项目:国家 973 项目(2003CB615604)

作者简介:刘志真(1977—),男,博士研究生,主要从事树脂基复合材料研究,E-mail:liuzz007@163.com

作者: 刘志真, 李宏运, 邢军, 益小苏, 杨慧丽, 王震, LIU Zhi-zhen, LI Hong-yun,
XING Jun, YI Xiao-su, YANG Hui-li, WANG Zhen
作者单位: 刘志真, 李宏运, 邢军, 益小苏, LIU Zhi-zhen, LI Hong-yun, XING Jun, YI Xiao-su(北京航空
材料研究院, 先进复合材料国防科技重点实验室, 北京, 100095), 杨慧丽, 王震, YANG Hui-
li, WANG Zhen(中国科学院长春应用化学研究所, 高分子工程实验室, 长春, 130022)
刊名: 材料工程 ISTIC EI PKU
英文刊名: JOURNAL OF MATERIALS ENGINEERING
年, 卷(期): 2007(z1)
被引用次数: 1次

参考文献(9条)

1. Rikio Yokoto Recent Trends and Space Applications of Polyimides 1999(12)
2. Stewart Bain; Hideki Ozawa; Jim M Criss Development of a Cure/Postcure Cycle for PETI-330 Laminates Fabricated by RTM 2006(18)
3. Paul M; Hergenrother The Use, Design, Synthesis and Properties of High Performance/High Temperature Polymers: an Overview High Perform 2003
4. Smith Jr J G; Connell J W; P M High Temperature Transfer Molding Resins[外文会议] 2000
5. Hergenrother P M; Bryant B G Phenylethynyl-terminated Imides Oligomers and Polymers Therefrom 1994
6. Hergenrother P M; Connell J W; Smith J G Phenylethynyl Containing Imide Oligomers[外文期刊] 2000
7. Hergenrother P M Composites for High Speed Civil Transports[外文期刊] 1999(01)
8. Hinkley J A DSC Study of The Cure of a Phenylethynyl-terminated Imide Oligomer 1996
9. Rikio Yokoto; Syougo Yamamoto; Shoichiro Yano Molecular Design of Heat Resistant Polyimides Having Excellent Processability and Glass Transition Temperature 2001

引证文献(1条)

1. 李晔, 钟翔屿, 崔郁, 陈敬哲, 包建文 CF3052/5284RTM复合材料湿热性能[期刊论文]-宇航材料工艺 2010(4)

本文链接: http://d.g.wanfangdata.com.cn/Periodical_clgc2007z1024.aspx