

短切碳纤维增强聚酰亚胺 复合材料性能

张朋¹, 杜家楠², 包建文¹, 钟翔屿¹, 刘刚¹, 陈祥宝¹

(1. 航空工业复合材料技术中心先进复合材料重点实验室, 北京 101300;

2. 江西财经大学统计学院, 南昌 330013)

[摘要] 以短切 T700 (C-T700) 碳纤维为增强材料, HT-350RTM 聚酰亚胺为树脂基体, 采用模压成型工艺制备了短切碳纤维增强热固性聚酰亚胺复合材料 (C-T700/HT-350RTM), 研究了短切纤维体积分数对短切纤维聚酰亚胺复合材料线膨胀系数和力学性能的影响规律。结果表明, 短切纤维聚酰亚胺复合材料的线膨胀系数随着短切纤维体积分数的增加而降低, 拉伸、压缩、弯曲模量均随着短切纤维体积分数的提高而增加, 而拉伸强度和弯曲强度先增加后降低, 压缩强度则呈现随纤维体积分数缓慢增加的趋势。

关键词: 聚酰亚胺; 复合材料; 短切纤维; 力学性能; 线膨胀系数

DOI: 10.16080/j.issn1671-833x.2018.14.079



张朋

工程师, 研究方向为耐高温树脂基复合材料相关技术及应用。

抗疲劳、耐磨损、良好的介电性能与综合力学性能等优异性能, 已广泛应用于航空航天、电子、汽车、化工等领域。其中热固性聚酰亚胺树脂因其优异的耐热性能和加工性能, 成为高性能耐高温复合材料最主要的树脂基体, 作为承力结构材料在航空、航天领域获得了广泛的应用^[1-6]。

热固性聚酰亚胺树脂及其复合材料发展迄今已经形成多种牌号、不同耐温等级的树脂及复合材料体系, 最高耐温等级已经发展到了第四代耐温, 可达 425℃ 以上, 尤其在发动机制造技术领域获得了较多的应用。GE 公司最早将连续纤维增强聚酰亚胺复合材料应用于 F404 发动机外涵机匣, 此后多个型号的发动机相继采用聚酰亚胺复合材料制造发动机外涵机匣, 以此来减轻发动机结构的重量^[7-10]。尽管连续纤维增强聚酰亚胺复合材料已获得了较多的应

用, 但其材料及制造成本相对较高, 多用于力学性能要求较高的承力结构。然而, 随着聚酰亚胺复合材料应用的逐渐增多, 一些非承力结构的功能构件不堪高的制造成本, 这使其在更多耐高温结构中的进一步应用受到限制。因此, 国外研究机构开始尝试采用短切纤维增强聚酰亚胺复合材料制造对于力学性能要求不高的构件, 以降低聚酰亚胺复合材料的制造成本, 并满足减重的需求, 例如 Allision 公司就采用短切碳纤维聚酰亚胺复合材料试制了 T406/AE 发动机的压气机机匣。采用短切纤维复合材料除了能够降低制造成本外, 还可满足高温环境下装配功能的需求, 某些发动机零件, 譬如轴承、垫片、衬套等结构, 在高温环境下工作时往往会因为金属与复合材料热膨胀系数的差异引起故障, 因此采用热膨胀系数可控的短切纤维复合材

聚酰亚胺是指分子主链上含有酰亚胺环结构的一类聚合物的统称, 其热稳定性优异, 同时具有抗腐蚀、

料具有较大优势^[11-12]。

短切纤维增强聚酰亚胺复合材料主要采用模压工艺成型,需经过树脂合成、短切纤维预浸料或模塑料的制备、模压成型等多道制造工序^[13-16],这对树脂的工艺性能要求较高,目前较为成熟的短切纤维聚酰亚胺复合材料主要采用以PMR-15为代表的新一代树脂作为基体,本文采用低黏度的苯乙炔基苯酞封端的HT-350RTM聚酰亚胺树脂作为研究对象,通过研究短切纤维的含量对复合材料热膨胀系数和力学性能的影响规律,实现对短切纤维复合材料性能的控制,以满足不同应用环境下的使用需求。

试验及方法

1 原材料

HT-350RTM聚酰亚胺树脂(标准号:Q/6SZ 2880-2012),树脂最低黏度达到390mPa·s,280℃/2h黏度为0.64~0.81Pa·s,开放期3~4h(<1Pa·s),T_g(tanδ)为392℃,玻璃化转变温度大于400℃,热分解温度可达537℃^[17];T700短切碳纤维(C-T700),12K,纤维长度5~10mm。

2 短切纤维/聚酰亚胺模塑料制备

按照设计的短切碳纤维体积分数,分别称取一定量的HT-350RTM聚酰亚胺低聚物溶液(溶液浓度30%)和一定量的短切碳纤维,采用机械搅拌方式将其混合均匀,获得短切纤维/树脂溶液混合物,然后将混合物放入真空烘箱,再将获得的均一体系进行亚胺化阶段预处理(即除去残留溶剂和完成亚胺化过程)。

3 短切纤维增强聚酰亚胺复合材料板的制备

采用模压方法制备短切纤维复合材料板,模具涂上均匀脱模剂,称取一定量的模塑料加入模压模具中(模具尺寸:80mm×80mm),按照如图1所示的工艺进行固化,制备的短切纤维复合材料板和超声检测结果

如图2所示,制品表面质量较好,较光滑且无孔隙,内部质量良好。同样方法分别制备了为45%、50%、55%、60%的短切纤维增强聚酰亚胺复合材料板(C-T700/HT-350RTM),用于各项力学性能和热物理性能测试。

4 性能测试

(1)线膨胀系数测试:参考GB/T 2572-2005,试样尺寸为50mm×4mm×4mm,升温速率为

5℃/min,测试温度范围:RT~350℃,分别在50℃、150℃、200℃、250℃、300℃、350℃采集数据。

(2)力学性能测试:采用Instron3365型万能试验机,拉伸性能参考GBT 16421-1996,试样尺寸如图3所示,其中 $l_1=30\text{mm}$, $l_2=58\text{mm}$, $l_3=75\text{mm}$, $l_0=25\text{mm}$, $b_1=10\text{mm}$, $b=5\text{mm}$, $t=4\text{mm}$, $R=30\text{mm}$;压缩性能和弯曲性能参

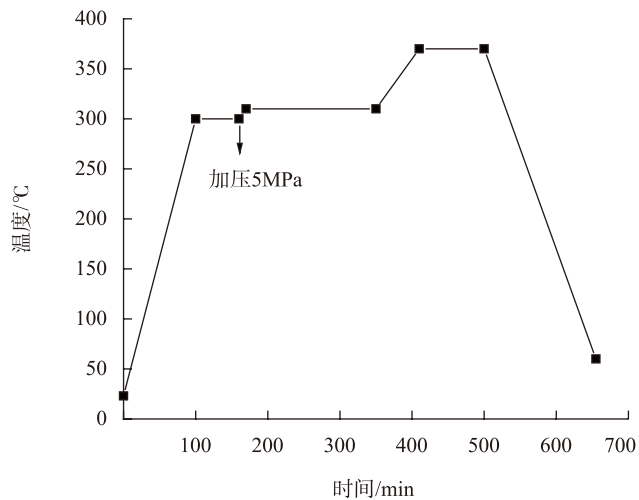
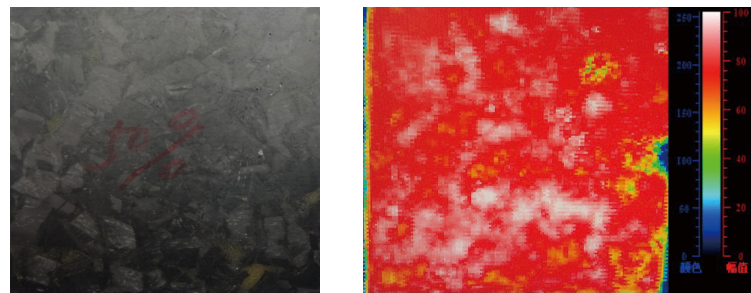


图1 短切纤维/HT-350RTM复合材料模压成型工艺曲线

Fig.1 Curve of curing process of chopped fiber/HT-350RTM composites



(a) 复合材料板

(b) 超声波检测结果

图2 短切纤维/HT-350RTM复合材料及C扫描结果

Fig.2 Composite and its S-can photo of chopped fiber/HT-350RTM

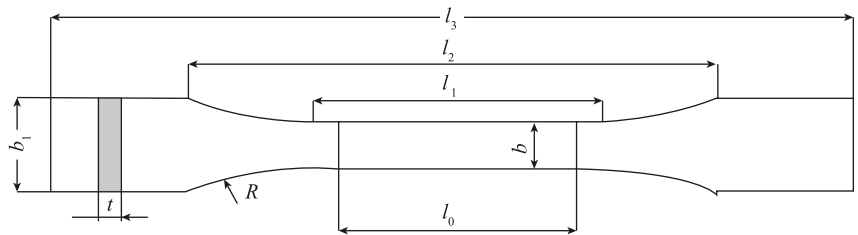


图3 短切纤维/HT-350RTM复合材料拉伸试样

Fig.3 Specimen of tensile properties of chopped fiber/HT-350RTM composites

考 GBT 2567—2008, 试样尺寸分别为 25mm × 10mm × 10mm, 80mm × 10mm × 4mm, 测试温度为室温。

结果与讨论

1 C-T700/HT-350RTM短切纤维复合材料线膨胀系数

利用模压工艺制备了不同纤维体积分数的短切纤维复合材料(C-T700/HT-350RTM), 并首先研究了纤维体积分数和温度对其线膨胀系数的影响规律, 图4、图5给出了短切纤维复合材料线膨胀系数随着不同纤维体积分数、温度的变化规律。在一定纤维体积分数下(图4), 随着温度的升高线膨胀系数缓慢增加, 温度越高线膨胀系数变化越缓慢。在

一定温度下(图5), 随着纤维体积分数的增加, 线膨胀系数逐渐降低, 呈现近线性下降的变化趋势, 主要是因为聚酰亚胺树脂本体具有较高的线膨胀系数(约 $50 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$), 而碳纤维的线膨胀系数较低, 室温 ~400 °C 范围内的平均线膨胀系数为负值, 所以随着低膨胀系数短切碳纤维含量的提高, 其复合材料的线膨胀系数下降。因此, 研究结果表明通过调节短切纤维体积分数, 可实现对复合材料热膨胀系数的灵活调控, 从而满足不同工况环境下的使用要求。

2 C-T700/HT-350RTM短切纤维复合材料力学性能

进一步研究了纤维体积分对短切纤维复合材料基本力学性能的影响

规律, 复合材料的拉伸性能、弯曲性能、压缩性能测试结果如图6所示, 结果显示当纤维体积分数从45%增至55%时, 采用纤维长度分布在5~10mm范围内的短切碳纤维, 复合材料的拉伸强度和弯曲强度随着纤维体积分数的提高呈现先增加后降低的趋势, 复合材料在受到外界载荷作用时可以通过树脂有效地传递给纤维, 充分起到增强效果。但是当纤维含量增加到一定程度后, 材料的力学性能出现下降, 纤维的增强效果不再提高, 主要是因为当纤维体积分数提高到一定程度后复合材料内部的短切纤维分布不再是较为理想的状态, 可能出现成束或者聚集, 形成复合材料中的“薄弱环节”^[18], 如图

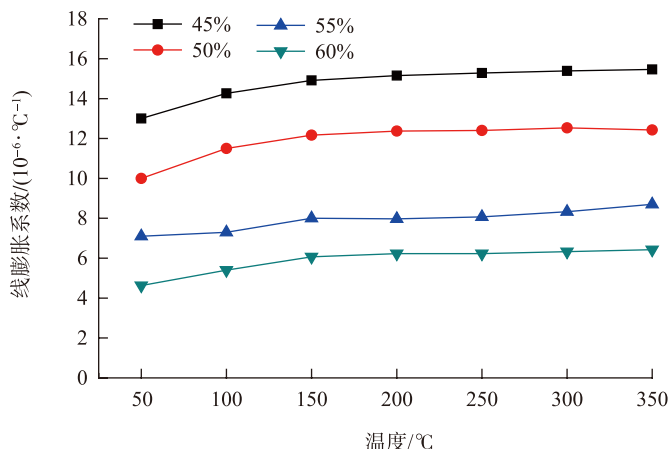


图4 线膨胀系数随温度的变化曲线(不同体积分数)

Fig.4 Coefficient of linear expansion change with temperature at different fiber volume fractions

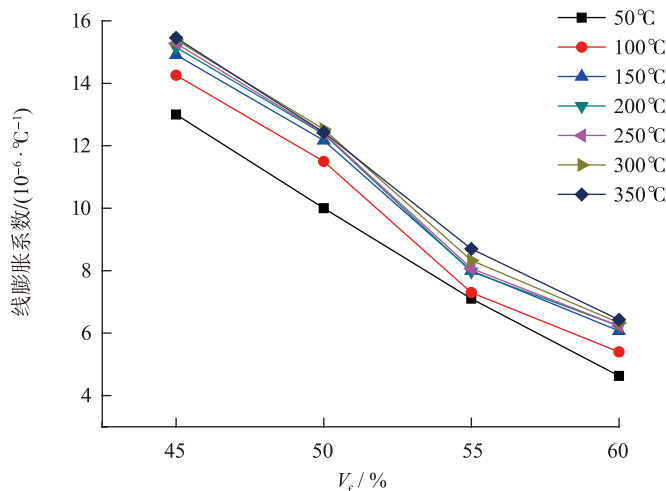
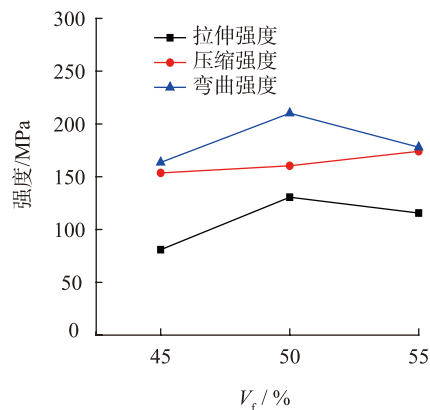
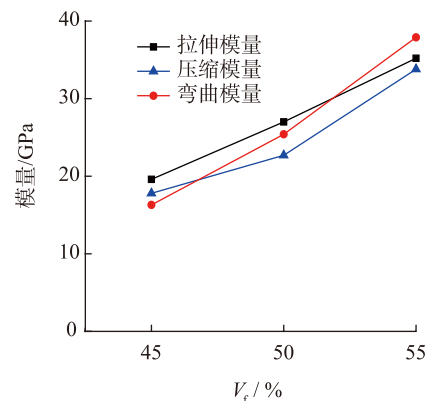


图5 线膨胀系数随体积分数的变化曲线(不同温度)

Fig.5 Coefficient of linear expansion change with fiber volume fraction at different temperatures



(a) 强度



(b) 模量

图6 不同体分C-T700/HT-350RTM 复合材料强度及模量

Fig.6 Mechanical strength and module properties of C-T700/HT-350RTM composites

7所示,当纤维体积分数提高至55%时,从拉伸破坏试样的断口形貌可以明显看出纤维成束和聚集的现象。而其拉伸模量和弯曲模量则随着纤维体积分数的增加而逐渐提高,这主要是因为基体树脂的模量要远低于纤维的模量,因此随着纤维体积分数的提高,复合材料的模量呈现逐渐增加的趋势。然而短切纤维复合材料的压缩强度并没有呈现相同变化趋势,而是随着纤维体积分数的提高而缓慢增加,压缩模量同拉伸模量和弯曲模量变化趋势相同,可能是受载荷模式发生变化,并且纤维长径比较大,短切纤维在成型过程中,纤维具有一定的取向性(图8为压缩试样的断口形貌),因此随着体积分数的提高,其压缩强度缓慢增加。

结论

(1)在一定纤维体积分数下,短切纤维聚酰亚胺复合材料(C-T700/HT-350RTM)随着温度的升高线膨胀系数缓慢增加,温度越高线膨胀系数变化越缓慢,在一定温度下,随着

纤维体积分数的增加线膨胀系数呈现近线性下降的变化趋势,通过调节短切纤维体积分数可实现对复合材料线膨胀系数的准确调控。

(2)在一定的纤维体积分数范围内,随着纤维体积分数的增加,短切纤维聚酰亚胺复合材料的拉伸强度和弯曲强度呈现先增加后降低的变化趋势,拉伸强度和弯曲强度最高可达130.6MPa和210.2MPa,压缩强度则缓慢增加,最高可达174.1MPa,而拉伸模量、弯曲模量、压缩模量则随着纤维体积分数的提高逐渐增加。

参考文献

[1] HERGENROTHER P M. The use, design, synthesis, and properties of high performance/high temperature polymers: an overview[J]. High Performance Polymers, 2003, 15(1): 3-45.
 [2] KRISHNAMACHARI P, LOU J Z, SANKAR J, et al. Characterization of fourth-generation high-temperature discontinuous fiber molding compounds[J]. International Journal of Polymer Analysis and Characterization, 2009, 14(7): 588-599.

[3] LINCOLN J E, MORGAN R J, CURLISS D B. Effect of matrix chemical structure on the thermo-oxidative stability of addition cure poly(imide siloxane) composites[J]. Polymer Composites, 2008, 29(6): 585-596.

[4] YANG J T, JI B, HUANG W, et al. Synthesis and characterization of organosoluble polyimide and copolyimides from alicyclic dianhydride[J]. Chinese Journal of Polymer Science, 2007, 25(4): 409-417.

[5] DING M X. Isomeric polyimides[J]. Progress in Polymer Science, 2007, 32(6): 623-668.

[6] MITTAL K L. Polyimides and other high-temperature polymers[M]. Zeist: VSP/Brill, 2009.

[7] MEADOR M A. Recent advances in the development of processable high-temperature polymers[J]. Annual Review of Materials Science, 1998, 28(1): 599-630.

[8] HOUT S L, LINCOLN J E, CURLISS D B, et al. Aging durability and high temperature mechanical performance of P2SI 900HT composite materials[C]// International SAMPE Technical Conference, From Art to Science, Advancing Materials & Process Engineering. Cincinnati, 2007.

[9] LINCOLN J E, HOU S, FLAHERTY, et al. High temperature organic/inorganic addition cure polyimide composites, Part 1: matrix thermal properties[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2008, 107(6): 3557-3567.

[10] 包建文, 陈祥宝. 发动机耐高温聚酰亚胺树脂基复合材料研究进展[J]. 航空材料学报, 2012, 32(6): 1-13.

BAO Jianwen, CHEN Xiangbao. Advance in high temperature polyimide resin matrix composites for aeroengine[J]. Journal of Aeronautical Materials, 2012, 32(6): 1-13.

[11] GRAY R A. Low-cost production of composite bushings for jet engine applications: NASA/CR-1998-208515[R/OL]. (1998-08-01) [2018-01-14]. <https://ntrs.nasa.gov/search.jsp?R=19980235568>.

[12] CHEN J S, WANG G C, TAO Z Q, et al. Short carbon fiber-reinforced PMR polyimide composites with improved thermo-oxidative and hygrothermal stabilities[J]. High Performance Polymers, 2006, 18(3): 265-282.

(下转第96页)

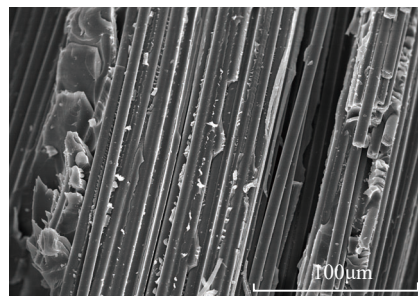
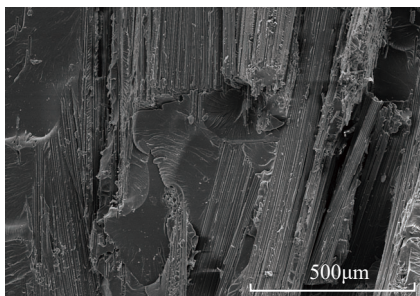


图7 拉伸试样典型断口形貌 (V_f=55%)

Fig.7 Morphology of fracture surface of tensile specimens (V_f=55%)

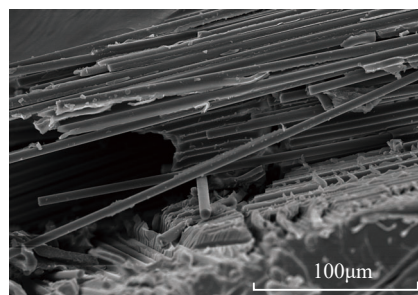
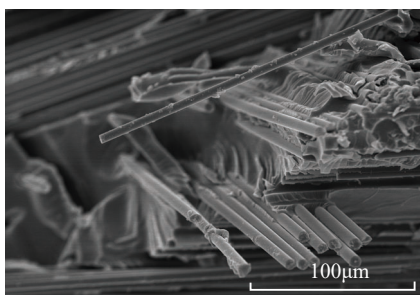


图8 典型压缩试样断口形貌 (V_f=55%)

Fig.8 Morphology of fracture surface of compressive specimens (V_f=55%)

Automated Manufacturing Technology of Large Stiffened Panel

MA Gang, ZHANG Xiaozhe, TANG Wenfeng

(AVIC Shenyang Aircraft Corporation, Shenyang 110034, China)

[ABSTRACT] Advanced composite material has been widely used in aviation industry because of good performances. As manual forming prevails in China's composite manufacturing, study of automatic manufacturing on large-sized stiffened panel has significant importance in promoting China's composite manufacturing industry. This paper focuses on the study of manufacturing of center-wing-box lower panel of an aircraft, verifies automatic manufacturing flow with combination of automated tape layup, hot drape forming, automatic turn-over, which provides a foundation for establishment of future composite automatic manufacturing line.

Keywords: Automation; Automated tape layup (ATL); Composite; Stiffened panel; Center-wing-box

(责编 逸飞)

(上接第82页)

[13] POOL K V, DHARAN C K H, FINNIE I. Erosive wear of composite materials[J]. *Wear*, 1986, 107(1): 1-12.

[14] BILOW N, KIMMEL B G. Ethnyl terminated polyimide composites: US4100138[P/OL]. 1978-07-11[2018-01-14]. <http://www.google.com/patents/US4100138>.

[15] SLINEY H E. Solid lubricant materials for high temperatures—a review[J]. *Tribology International*, 1982, 15(5): 303-315.

[16] MCGEE A C, DHARAN C K H,

FINNIE I. Abrasive wear of graphite fiber-reinforced polymer composite materials[J]. *Wear*, 1987, 114(1): 97-107.

[17] 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.

ZHANG Peng, ZHOU Lizheng, BAO Jianwen, et al. Properties of 350℃ temperature-resistant RTM polyimide matrix resin and its composites[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2014, 31(2): 345-352.

[18] 陈建升, 范琳, 陶志强, 等. 短切石英纤维 / 聚酰亚胺复合材料的制备与性能 [J]. *复合材料学报*, 2006, 23(5): 79-83.

CHEN Jiansheng, FAN Lin, TAO Zhiqiang, et al. Preparation and properties of chopped quartz fiber/PMR polyimide composites[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2006, 23(5): 79-83.

通讯作者: 包建文, 研究员, 研究方向先进复合材料, E-mail: 13693594304@qq.com。

Properties of Chopped Fiber Reinforced Polyimide Composites

ZHANG Peng¹, DU Jianan², BAO Jianwen¹, ZHONG Xiangyu¹, LIU Gang¹, CHEN Xiangbao¹

(1. National Key Laboratory of Advanced Composites, AVIC Composite Technology Center, Beijing 101300, China;

2. School of Statistics, Jiangxi University of Finance and Economics, Nanchang 330013, China)

[ABSTRACT] The chopped fiber reinforced thermosetting polyimide composites (C-T700/HT-350RTM) were produced through molding process, and the chopped T700 carbon fiber (C-T700) were chosen as reinforcing material, the HT-350RTM polyimide were chosen as resin matrix. The influences of changing carbon fiber volume fraction on the coefficient of linear expansion and mechanical properties of C-T700/HT-350RTM composites were investigated. The experimental results showed that the coefficient of linear expansion of C-T700/HT-350RTM composites decreased with the chopped fiber volume fraction increased, and the tensile modulus, compression modulus, flexural modulus increased with increasing chopped fiber volume fraction, while the tensile strength and flexural strength first increased and then decreased, the compressive strength has slowly increased with the increasing of chopped fiber volume fraction.

Keywords: Polyimide; Composites; Chopped fiber; Mechanical property; Coefficient of linear expansion

(责编 逸飞)