

热固性聚酰亚胺树脂基复合材料的增韧改性研究进展

杨涛^{1,2}, 张朋^{1,2}, 董波涛^{1,2}, 钟翔屿^{1,2}, 李晔^{1,2}, 包建文^{1,2}

(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. 中航复合材料有限责任公司, 北京 101300)

[摘要] 热固性聚酰亚胺是目前有机材料体系中耐热性能最为优异的材料之一, 以其制备的纤维增强复合材料在航空航天领域获得了大量的应用。但韧性性能不足限制了其在多个领域的进一步应用, 因此高韧性聚酰亚胺复合材料逐渐成为近年来研究的热点。综述了热固性聚酰亚胺树脂基复合材料增韧改性方法的研究现状与发展趋势, 涉及基于分子主链结构的增韧改性方法、热塑性聚合物共混增韧热固性聚酰亚胺、热塑性聚合物层间增韧改性聚酰亚胺复合材料等一系列方法。

关键词: 热固性聚酰亚胺; 复合材料; 结构增韧; 聚合物共混增韧; 层间增韧

Advance in Toughening Methods of Thermosetting Polyimide Resin Matrix Composites

YANG Tao^{1,2}, ZHANG Peng^{1,2}, DONG Botao^{1,2}, ZHONG Xiangyu^{1,2}, LI Ye^{1,2}, BAO Jianwen^{1,2}

(1. AVIC Composite Technology Center, National Key Laboratory of Advanced Composites Laboratory,

Beijing 101300, China;

2. AVIC Composite Corporation Ltd., Beijing 101300, China)

[ABSTRACT] Thermosetting polyimide is one of the most excellent heat resistant materials in organic material systems. The fiber reinforced thermosetting polyimide composites have been widely used in the field of aeronautics and astronautics. However, the further application of high toughness polyimide composites in many fields is limited due to the lack of toughness properties. Therefore, the development of high toughness polyimide composites has gradually become a hot research topic in recent years. In this article, the research status and development trend of toughening methods of thermoset polyimide composites are reviewed, including a series of methods such as the modification method based on molecular main chain structure, thermoplastic polymer blending thermosetting polyimide and thermoplastic polymer interlaminar toughening polyimide composites.

Keywords: Thermoset polyimide; Composites; Structural toughening; Polymer blending and toughening;

Interlayer toughening

DOI: 10.16080/j.issn1671-833x.2019.10.066

热固性聚酰亚胺树脂基复合材料具有优异的耐热氧化性能、力学性能、介电性能良好的耐溶剂性能, 逐渐成为高性能耐高温复合材料最主要的树脂基体, 是航空航天领域最具吸引力的耐高温材料之一^[1-4]。目前, 应用最广泛的热固性聚酰亚胺包括降冰片烯封端聚酰亚胺、氰基封端聚酰亚胺和苯乙炔基封端聚酰亚胺等。经过近 40 年的发展, 耐高温树脂基复合材料已经发展到了耐温 450℃ 的第四代聚酰亚胺复合材料, 形成了从 280~450℃ 涵盖四代的耐高温树脂基复合材料体系^[5]。

提高聚酰亚胺复合材料的耐热性能, 一直以来是研

究的主要方向, 虽然传统热固性聚酰亚胺复合材料的耐热性能优异, 但是刚性的分子链结构导致其韧性性能往往较差。然而, 随着国内外航空航天技术的快速发展, 高速飞机、空天飞机、航空发动机等先进装备对耐高温聚酰亚胺材料提出了兼顾耐热、成型工艺和良好韧性性能的需求。最早发展的热塑性聚酰亚胺复合材料作为最初的高韧性聚酰亚胺复合材料已经实现在飞机或发动机结构的应用验证, 但是成型工艺困难, 制造成本较高, 且耐热能力有限。

因此, 如何在保证良好耐热性能的同时获得韧性性

能优异的高韧性聚酰亚胺树脂及其复合材料,逐渐成为研究的焦点。高韧性聚酰亚胺及复合材料经过多年的发展逐渐形成了多种增韧改性的方法,包括基于分子主链结构的增韧改性方法、热塑性聚合物共混增韧热固性聚酰亚胺、热塑性聚合物层间增韧改性热固性聚酰亚胺复合材料等一系列方法。

1 基于分子主链结构的增韧改性方法

基于分子链主链结构的增韧改性方法是最早采用改善热固性聚酰亚胺复合材料韧性的方法,其核心思想是从根本上解决本体树脂韧性性能的问题。当然,改变分子结构也是最直接最有效的方式,因此也是开展研究工作最多的研究方法。

一般来说,基于分子主链结构的改性通常是通过改变二酐、二胺、封端剂单体的结构来实现对分子结构的合成控制,向分子结构中引入含有柔性链结构的二酐或二胺单体,从而提高基体树脂的韧性性能。比较有代表性的是由 NASA Langley 研究中心研制的 LaRC-RP46^[6-8] 以及航空工业复合材料有限公司研制的 LP 系列树脂。LaRC-RP46 和 LP-15^[9-10] 分别用 3,4-二氨基二苯醚和双酚 A 二苯醚二胺代替了 PMR-15 中的二氨基二苯甲烷,一定程度提高了抗开裂性和韧性。IM7/RP46 复合材料的冲击后压缩强度 (CAI) 由 150MPa 提高至 185MPa,开孔压缩强度可达 273MPa。LaRC-RP46 和 LP-15 复合材料的韧性性能并没有大幅度的提升,但是这种分子主链结构的改性方式逐渐得到应用。

与之类似地,长春应化所^[11] 分别用氧醚二酐 (OPDA) 和硫醚二酐 (TDPA) 代替 PMR-15 体系中的酞酐 (BTDA),制得了高韧性的聚酰亚胺树脂基体 YH-POI、YH-PBI。长春应化所还发明了一种通过 4,4-BPDA、NA 封端剂等制备的聚酰亚胺,以此为基体的复合材料与 PMR-15 复合材料相比无论是第一类层间断裂韧性还是玻璃化转变温度都有很大提高,具体的性能参数如表 1 所示。

虽然第一代以降冰片烯酸酐 (NA) 封端的聚酰亚胺复合材料获得了大量应用,但仍存在工艺性和热稳定

表1 不同型号聚酰亚胺树脂性能
Table 1 Properties of different polyimides

树脂型号	层间断裂韧性 $G_{IC}/(J \cdot m^{-2})$	玻璃化转变温度 $T_g/^\circ C$
PMR-15	90	340
LaRC-RP46	180	330
LP-15	190	325
YH-POI	372	311
YH-PBI	500~700	400

性不足的问题,在以 NA 酸酐为基础的分子结构增韧改性研究中,并未实现复合材料抗冲击性能的显著提升。

20 世纪 90 年代, NASA 在 HSCT 计划^[12] 的支持下开发了以苯乙炔基封端的聚酰亚胺树脂。苯乙炔基封端聚酰亚胺树脂相对于 PMR 聚酰亚胺树脂,具有以下优点: (1) 树脂交联反应温度高,远高于树脂的流动温度,使树脂具有较宽的工艺窗口; (2) 固化反应过程中无挥发性产物逸出,使其复合材料孔隙率低; (3) 苯乙炔基的分子结构的热稳定性高于降冰片烯,使得苯乙炔基封端聚酰亚胺的热氧化稳定性明显提高^[13-15]。PETI-5 是 NASA 第一个研发成功的苯乙炔基封端聚酰亚胺 (PETI) 树脂,以 3,3',4,4'-联苯四羧酸二酐 (s-BPDA) 作为反应的二酐单体,以 3,4'-二胺基二苯醚 (3,4'-ODA) 和 1,3-双(3-胺基苯氧基)苯 (1,3,3-APB) 为二胺,按照 85%:15% 比例,以 4-PEPA 为封端剂,通过优化计算分子量 1250~5000g/mol,得到的亚胺

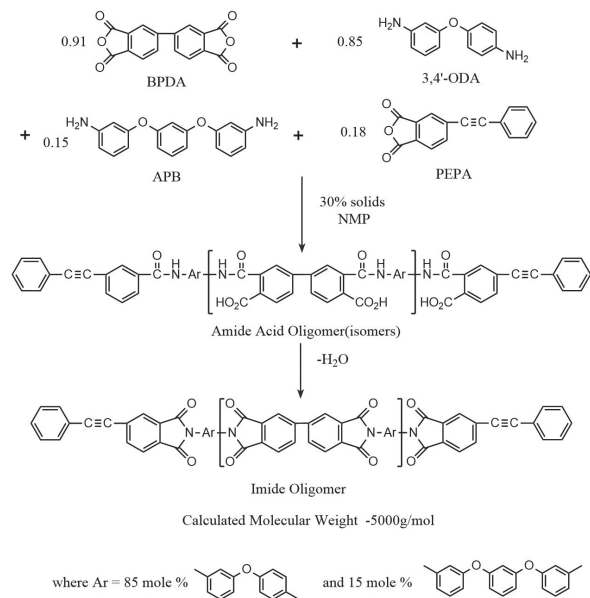


图1 PETI-5树脂单体及化学结构

Fig.1 Chemical structure of the imide oligomer and monomer of PETI-5

表2 PETI-5物理性能

Table 2 Physical properties of PETI-5

Calculated Mn/ ($g \cdot mol^{-1}$)	$\eta_{inh}^a / (dL \cdot g^{-1})$	$T_g^b (Cured^c) / ^\circ C$	$\eta_{min} / (Pa \cdot s)$
1250	0.15	288	500 (335 $^\circ C$)
2500	0.20	277	9000 (335 $^\circ C$)
5000	0.27	270	100000 (371 $^\circ C$)

注: Mn 是数均分子量; 测试条件 a 指在 25 $^\circ C$ 的酰胺酸溶液中测定, b 指用 DSC 在 20 $^\circ C/min$ 的升温速率下测定, c 指测定在密封铝盘中 371 $^\circ C$ 条件下固化 1h 的粉末样品; η_{inh} 是特性黏度, η_{min} 是动力黏度。

化预聚物简称 PETI-5,其分子结构和化学反应过程如图 1 所示,不同分子量 PETI 基体树脂的性能见表 2^[16]。以 PETI-5 制备的复合材料显示优异的韧性性能,如表 3 所示,IM7/PETI-5 复合材料的 CAI 可达 334MPa,甚至达到高韧性环氧树脂基复合材料的韧性水平。

在苯乙炔基封端聚酰亚胺的基础上,通过提高分子量的方法能够有效提高聚酰亚胺树脂基体的韧性和复合材料的韧性性能,同时因为交联点间的链段长度增加,固化物的交联密度降低,在一定程度上也牺牲了耐热性能和工艺性能(黏度增加降低工艺期)。

为了进一步提高耐热性能和工艺性能, Yokota 等^[17-18] 将非对称结构的二酐(α -BPDA)和 4,4'-ODA 同时引进到分子链上,并结合分子量控制的方法,研究了一系列的新型非对称、芳香族、无定型的聚酰亚胺(TriA-PI),如图 2 所示,这种新型的 TriA-PI 显示优异的工艺性能、韧性性能、耐热性能和耐热氧化稳定性,如

表3 IM7/ PETI-5复合材料冲击后压缩强度
Table 3 Compress strength after impact (CAI) of IM7/ PETI-5

PETI-5 Mw/(g·mol ⁻¹)	CAI Strength / MPa	CAI Modulus / GPa
1250	245	56
2500	334	58
5000	331	56

注: Mw 是重均分子量。

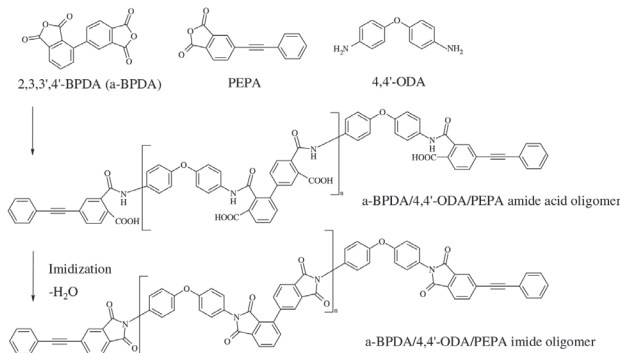


图2 TriA-PI 分子结构

Fig.2 Chemical structure of TriA-PI

表4 Tri-A PI物理性能

Table 4 Physical properties of Tri-A PI

Properties	TriA-PI n=2	TriA-PI n=4	TriA-PI n=10	LaRC™ PETI-5
Mn/ (g·mol ⁻¹)	~1600	~2500	~5250	~5000
η_{min} /(Pa·s)	3.4	124	1750	10000
Cured $T_g^{1,2}$ /°C	351	341	308	270

注: 1—Estimated on powdered samples by DSC at a heating rate of 10°C Cured /min; 2—Cured at 370°C for 1h。

表 4 所示,当分子量为 2500g/mol 时, TriA-PI 的玻璃化转变温度可达 340°C,同时断裂伸长率可达 14% 以上,表现出良好的韧性性能。 α -BPDA 的两个苯环之间的二面角分别为 42° 和 64°,具有非对称结构,因此形成的聚合物具有非线性,非共平面、不对称并且扭曲的链结构减弱了分子链的堆积,降低了分子间的作用力,从而达到提高树脂韧性性能和改善工艺性能的效果。TriA-PI 与不同种类碳纤维复合后显示了良好的力学性能^[19-20],如表 5 所示,层间剪切强度明显优于 PETI-5,开孔压缩强度稍显不足,但是关于复合材料的冲击后压缩强度并未开展深入的研究工作。

TriA-PI 树脂的研制开辟了基于非对称分子链段结构(或无定型结构)提高热固性聚酰亚胺韧性性能的路线,在这样的原理基础上,相继开展了一些研究工作。Ishida 等^[21-22] 研制了基于含醚键茈二胺(BAOFL)具有无定型结构的聚酰亚胺树脂,分子结构如图 3 所示,树脂性能如表 6 所示,树脂的玻璃化转变温度为 327°C (DSC 法),最低黏度为 326Pa·s,树脂薄膜的拉伸断裂伸长率高达 10.2%,显示了良好的韧性性能。采用 IM600 碳纤维平纹织物增强,制备了内部质量良好的复合材料,复合材料内部孔隙率低,基体无微裂纹,复合材料的层间剪切强度为 77MPa。

2004 年,王响^[23] 以 PEPA 为封端剂,采用非对称结构二酐 i-BPDA,二胺采用 3,4'-ODA、4,4'-ODA、3,3'-ODA、1,3,4-APB 中的至少一种,可获得无定形态的热固性聚酰亚胺树脂, T_g 可达 340°C,树脂的韧性性能优异,但无相关复合材料的报道。孟祥胜等^[24] 由 3,4' 联

表5 TriA-PI 和PETI-5复合材料性能对比
Table 5 Properties of TriA-PI and PETI-5 composites

Properties	T_g /°C	T800H/ Tri-A PI	IM600/ Tri-A PI	IM7/ PETI 5
Fabric form	—	Unidirectional	Unidirectional	Unidirectional
Mn/ (g·mol ⁻¹)	—	~2500	~2500	~5000
V_f /%	—	69.6	55	62
Porosity/%	—	4.0	1.7	1-2
SBS/MPa	25	123.6	106.4	106.5
	177	83.1	60.0	62.8
	250	plastic	48.3a	—
	300	plastic	35.2a	—
OHC/MPa	25	—	282.0	-335
	177	—	212.4	255
	250	—	208.4	—
	300	—	176.2	—

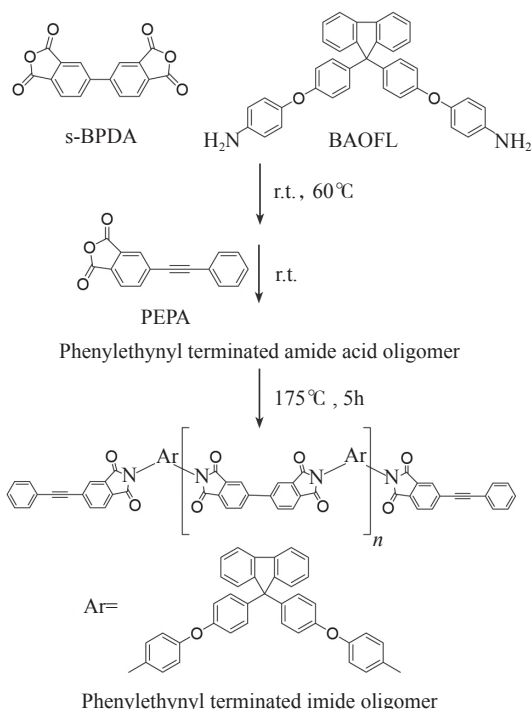
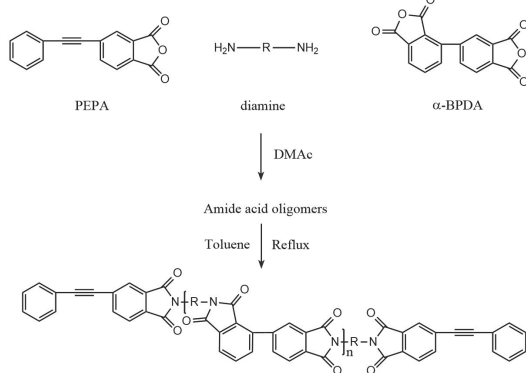
图3 含苄基的聚酰亚胺低聚物分子结构 ($n=4$)Fig.3 Chemical structure of the imide oligomer containing fluorenylidene groups ($n=4$)

图4 HST聚酰亚胺低聚物的化学结构

Fig.4 Chemical structure of the imide oligomer and monomer of HST

苯二酐, 4-苯乙炔苯酐配以二胺制备的苯乙炔基封端异构聚酰亚胺树脂断裂延伸率在6%以上, 且具有较好耐热性。

航空工业复合材料技术中心的姚逸伦等^[25-26]同样利用非对称结构原理, 采用2,3,3',4'-联苯四甲酸二酐(α -BPDA)和反应性封端剂4-苯乙炔苯酐, 通过优选二胺结构, 合成了不同分子量的HST聚酰亚胺树脂, 分子结构如图4所示, 树脂的玻璃化转变温度($\tan\delta$)可达344~369 $^{\circ}\text{C}$, 熔体最低黏度为15.5~37000 $\text{Pa}\cdot\text{s}$, 树脂的冲击强度为25.93~45.04 kJ/m^2 , 如表7所示, 显示了良好的韧性性能、工艺性能和耐热性能。以分子量为2500 g/mol

表6 基于BAOFL的聚酰亚胺性能

Table 6 Properties of BAOFL based polyimides

Sequence	Item	Properties
1	$\eta_{\text{min}}/(\text{Pa}\cdot\text{s})$	326
2	$T_g/^{\circ}\text{C}$	321
3	Tensile strength/MPa	110
4	Tensile modulus/GPa	2.78
5	elongations-at-break/%	10.2

表7 HST聚酰亚胺树脂性能

Table 7 Properties of HST polyimides

Resin	$M_n/(\text{g}\cdot\text{mol}^{-1})$	T_g by DMA/ $^{\circ}\text{C}$		$\eta_{\text{min}}/(\text{Pa}\cdot\text{s})$	Impact strength/ $(\text{kJ}\cdot\text{m}^{-2})$
HST-1	1500	346	369	15.5	25.93
HST-2	2500	325	353	147	33.74
HST-3	3500	322	345	595	40.87
HST-4	5000	320	344	37090	45.04

树脂制备的HST-2/U-3160复合材料冲击后压缩强度可达280MPa, 损伤面积仅为279 mm^2 , 抗冲击性能良好。

通过向分子结构中引入含有柔性链结构的二酐或二胺单体, 控制低聚物分子量, 以及利用分子链非对称结构原理, 均能够达到对分子主链结构增韧改性的目的, 然而, 对分子主链结构的改性仅仅解决的是树脂基体本身的韧性问题, 但是对于复合材料来说, 提高其韧性性能(即抗冲击性能), 还应考虑基体与纤维的匹配性问题, 以及基体与纤维形成的界面问题等。

2 热塑性聚合物共混增韧改性方法

利用共混技术获得半互穿网络(IPN)的增韧方法是热固性复合材料有效的增韧方法之一, 热塑性聚酰亚胺树脂连续贯穿于热固性树脂交联网络, 形成半互穿网络聚合物(Semi-IPN), 能够有效提高热固性复合材料的耐微裂纹性能和韧性。将其应用于聚酰亚胺复合材料的增韧改性, 将有可能获得相应的增韧效果, 其难点在于工艺过程的控制。

1988年, NASA的Pater等将韧性差、易加工的热固性聚酰亚胺树脂与韧性好但难加工的热塑性树脂或预聚物共混, 通过原位聚合的方法获得了高韧性、易加工的半互穿聚合物网络增韧树脂体系LaRC-RP4和LaRC-RP41^[27-30], 半互穿网络的增韧剂机理如图5所示, 由PMR-15/NR150B2、PMR-15/LaRC-TPI共混固化而成。NR150B2和LaRC-TPI的分子结构式如图6所示。通过TMA、TBA、DSC等方法测得的LaRC-

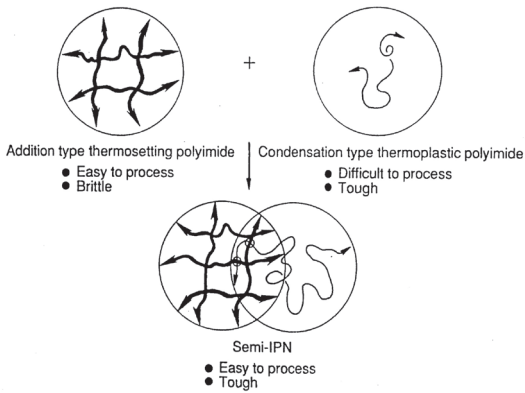


图5 热固-热塑聚酰亚胺半互穿网络增韧机理示意图
Fig.5 Schematic diagram of toughening mechanism of ther-mosetting thermoplastic polyimide semi-interpenetrating network

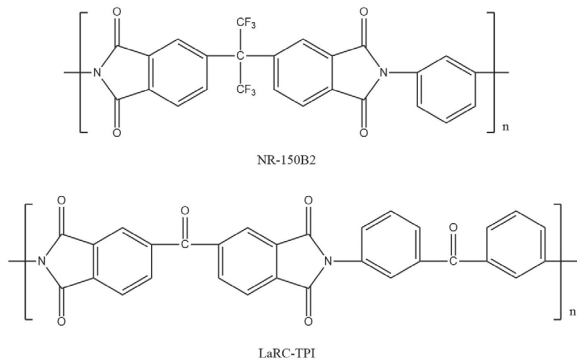


图6 NR150B2和LaRC-TPI的化学结构
Fig.6 Structure of NR150B and LaRC-TPI

RP40、LaRC-RP41 与 PMR-15 的性能数据如表 8 所示。增韧后的 LaRC-RP40 和 LaRC-RP41 的 G_{IC} 值较 PMR-15 有大幅度提高,与此同时 T_g 与增韧前相比较略有升高。经微观形貌分析,验证了 LaRC-RP40 和 LaRC-RP41 的破坏属于典型的韧性断裂,而 PMR-15 则是典型的脆性断裂。

NASA Langley 研究中心研究人员利用热塑性聚酰亚胺粉末 Matrimid5218 来增韧 PMR-15,也得到了均相半互穿网络结构的 PMR-15/Matrimid5218 型聚酰亚胺树脂体系^[31]。增韧后的聚酰亚胺复合材料断裂面的形貌经 SEM 观察未发现两相结构,断裂面的裂纹扩展区有空洞、沟槽和基体破碎存在。增韧聚酰亚胺复合材料的层间剪切强度、弯曲模量和弯曲强度等性能均下降,如表 9 所示,冲击后压缩强度有所提高,但幅度不大,具有一定的增韧效果,增韧剂的韧性及其与 PMR-15 的匹配程度不足是未获得明显增韧效果的主要原因。

熊磊等^[32-33]将聚芳醚酮(PAEK)溶解于四氢呋喃,然后加入 LP-15 聚酰亚胺树脂溶液形成共混溶液,并用共混溶液制备了 PAEK 改性湿法预浸料及其复合材

料,制备的 PAEK 增韧 LP-15 聚酰亚胺树脂性能如表 10 所示,随着增韧剂 PAEK 含量的增加,改性 LP-15 树脂的冲击强度逐渐提高,韧性性能得到提升,玻璃化转变温度有一定程度的下降,且下降幅度十分显著。以其制备的改性 LP-15/T300 复合材料的 CAI 值由未增韧的 212MPa 升至 276MPa,提升了近 30%(表 11)。

选择与热固性聚酰亚胺主链结构匹配的热塑性聚合物是获得半互穿网络并实现共混增韧的关键,同时选择的热塑性聚合物的耐热性能应与热固性聚酰亚胺本

表8 增韧前后材料性能比较

Table 8 Material performance comparison before and after toughening

性能	LaRC-RP40	LaRC-RP41	PMR-15
固化温度/°C	316	316	316
T_g /°C	351	262	340
$G_{IC}/(J \cdot m^{-2})$	370	480	90
316°C 1000h 失重	7	12	8

表9 Matrimid5218增韧PMR-15复合材料性能

Table 9 Properties of PMR-15 composites toughened by using of Matrimid5218

Properties	PMR-15/IM7	PMR-15/ Matrimid 5218/IM17
Flexural strength /MPa	1510	1190
Flexural Modulus /GPa	121	120
Interlaminar shear strength/MPa	105	100
CAI/MPa	149	163

表10 不同PAEK含量的LP-15性能

Table 10 Properties of LP-15 with different PAEK contents

Content of PAEK/%	Impact strength/ $(kJ \cdot m^{-2})$	Flexural strength/MPa	T_g /°C
0	7.17	87	289.0
10	9.03	99	286.8
20	10.50	106	284.5
30	13.55	114	272.8
40	16.59	116	272.7

表11 PAEK增韧LP-15/T300复合材料性能

Table 11 Properties of LP-15 / T300 Composites toughened by PAEK

Sample	V_f /%	CAI/MPa	Discrete coefficient/%
Untoughened	55	212	2.5
Toughened	55	276	0.14

体树脂相近,不能明显低于本体树脂,否则将影响增韧改性复合材料的使用温度。共混增韧改性方法制备的复合材料往往孔隙率较高,由于增韧组分的引入,降低了原树脂的工艺性能,这也是共混方法存在主要问题。

3 热塑性聚合物层间增韧改性方法

层间基体的开裂和分层是复合材料发生冲击损伤的主要原因,提高层间树脂基体的韧性可显著提高复合材料的抗冲击性能。层间增韧就是将韧性材料以某种形式插入复合材料层间,通过提高层间塑性区域来阻碍层间裂纹扩展,进而提高复合材料层间断裂韧性和抗冲击性能。层间颗粒增韧或层间薄膜增韧方法在环氧树脂、双马来酞亚胺树脂等使用温度相对较低的复合材料增韧技术方面^[34-37],已经取得了一定的成功,并获得了广泛应用。然而,层间增韧方法在聚酞亚胺复合材料方面的应用报道相对较少。

先进复合材料重点实验室采用层间增韧的方法,以 T300/LP-15 聚酞亚胺复合材料为研究对象,利用薄膜形式的 PEK-C 为增韧材料,获得的聚酞亚胺复合材料的性能如表 12 所示,经层间增韧后 CAI 由 213MPa 提高到 328MPa,韧性性能显著提高,并且 T_g 没有明显降低。然而,该方法所研究的 LP-15 复合材料体系的 T_g 仅有 284℃,另外所采用的增韧剂为 PEK-C,其 T_g 仅为 230℃,因此虽然在抗冲击性能方面获得了极大提升,但在耐热性能方面仍然不能够满足技术发展的需求。

先进复合材料重点实验室刘志真等^[38]采用热塑性聚酞亚胺薄膜作为层间增韧层,优化设计与 RTM 聚酞亚胺树脂本体匹配的热塑性聚酞亚胺分子结构(图 7),将其制备成薄膜并铺放于复合材料层间,采用 RTM 工艺制备了层间增韧改性的 PI-9731/G0827 复合材料。当增韧剂的含量为 15%时,增韧复合材料的室温层间剪切强度由 97.9MPa 提高到 110MPa,而玻璃化转变温度和高温(288℃)复合材料层间剪切强度略有降低。增韧复合材料 PI-9731ES(F)/G0827 的 I 型层间断裂韧

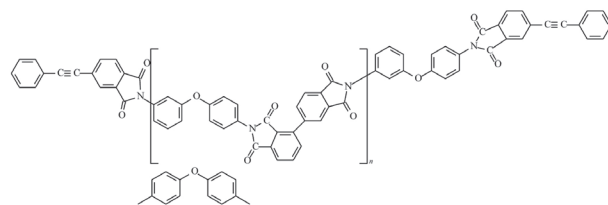


图7 RTM聚酞亚胺树脂的分子结构

Fig.7 Molecular structure of RTM polyimides resin

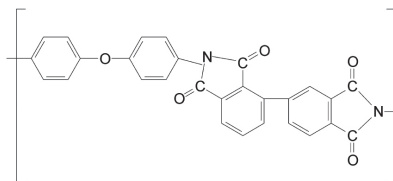


图8 热塑性聚酞亚胺树脂的分子结构

Fig.8 Molecular structure of thermoplastic polyimides resin

性(G_{IC})从 310J/m² 提高到 459J/m²,显示了良好的增韧效果。电镜分析结果表明热塑性聚酞亚胺与热固性聚酞亚胺可以在复合材料富树脂区形成相反转结构,在裂纹扩展的过程中,包覆热塑性聚酞亚胺的 PI-9731 粒子发生明显取向和变形(图 8)。

虽然采用层间增韧方法改性聚酞亚胺复合材料的研究报道较少,但是就目前报道的研究工作而言,热塑性聚合物层间增韧改性热固性聚酞亚胺取得了不错的增韧效果,显现了良好的应用前景,结合增韧层分子结构设计和宏观结构设计,将其用于使用温度更高的聚酞亚胺,或许能够取得更理想的增韧效果。

4 结论

随着航空航天武器装备的高速发展,及其对聚酞亚胺复合材料低成本、长使用寿命的要求,热固性聚酞亚胺复合材料的高韧化逐渐成为聚酞亚胺复合材料的一个重要发展方向,国内外已经开展了大量的研究工作,并形成了多种热固性聚酞亚胺复合材料的增韧改性方法,包括基于分子主链结构的增韧改性方法、热塑性聚合物共混增韧热固性聚酞亚胺改性方法、热塑性聚合物层间增韧改性聚酞亚胺复合材料等。然而每种增韧方法仍然存在诸多问题和不足,单一地采用某一种增韧方法很难同时兼顾复合材料的耐热性能、韧性性能和工艺性能,尤其是对于要求使用温度大于 300℃、CAI 大于 300MPa 的性能要求,实现难度很大。然而,层间增韧方法在热固性聚酞亚胺增韧改性方面已经显示出了不错的增韧效果,如果能够对增韧层分子结构和宏观结构形式进行深入的优化设计,并进一步结合对本体热固性聚酞亚胺树脂的主链结构的优化设计,控制增韧层与热固性本体树脂的匹配程度,有希望在保证聚酞亚胺复合材

表12 增韧LP-15/T300/PEK-C复合材料性能

Table 12 Properties of toughened LP-15/T300/PEK-C composites

Properties	Control	Toughened
$T_g/^\circ\text{C}$	284	282
Tensile strength/MPa	987	1042
Flexural strength/MPa	1147	1187
Interlaminar shear strength/MPa	86	85
CAI/MPa	213	328

料耐高温性能和工艺性能的同时,实现热固性聚酰亚胺复合材料的高韧化。

参考文献

[1] 陈祥宝. 高性能树脂基体 [M]. 北京: 化学工业出版社, 1999.

CHEN Xiangbao. High performance resin matrix[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 1999.

[2] 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.

[3] MITTAL K L. Polyimides and other hightemperature polymers[M]. The Netherlands: VSP/Brill, 2009: 19-31.

[4] MEADOR M A. Recent advances in the development of processable high temperature polymes[J]. Annual Review of Materials Science, 1998, 28: 599-630.

[5] 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.

[6] RUTH PATER H. LARC-RP46 polyimide low cost high temperature technology[R]. NASA Technical Report Server, 2000.

[7] HOU T H, WILKINSON S P, JOHNSTON N J, et al. Processing and properties of IM7/LARC-RP46 polyimide composites[J]. High Performance Polymer, 1996, 8(4): 491-506.

[8] VANNUCCI R D, CHRISZT J K. Low cost non-MDA polyimides for high temperature applications[J]. Materials Challenge: Diversification and the Future, 1995, 40: 277-287.

[9] 陈祥宝, 傅英, 沈超, 等. LP-15 聚酰亚胺复合材料研究 [J]. 复合材料学报, 1998, 15(1): 7-12.

CHEN Xiangbao, FU Ying, SHEN Chao, et al. Study on LP-15 Non-Mda polyimide composite[J]. Journal of Composite Materials, 1998, 15(1): 7-12.

[10] 陈祥宝, 傅英, 沈超, 等. LP-15 聚酰亚胺复合材料力学性能研究 [J]. 纤维复合材料, 1997(4): 25-27.

CHEN Xiangbao, FU Ying, SHEN Chao, et al. Study on the mechanical properties of LP-15 polyimide composite[J]. Fiber Composites, 1997(4): 25-27.

[11] 吕通建, 何天白, 刘维莲, 等. 高韧性 PMR 聚酰亚胺复合材料树脂基体的研究 [J]. 高分子材料科学与工程, 1996(12): 139-140.

LÜ Tongjian, HE Tianbai, LIU Weilian, et al. Study of high toughness pmr polyimide based composite[J]. Science and Engineering of Polymer Materials, 1996(12): 139-140.

[12] High Speed Civil Transport Study: Summary NASA CR-4234[R]. Boeing Commercial Airplanes, 1989.

[13] TAKEKOSHI T, TERRY J M. Hightemperature thermoset polyimides containing disubstituted acetylene end groups[J]. Polymer, 1994, 35(22): 4874-4880.

[14] 刘燕峰. 基于异构联苯二酐的聚酰亚胺基体树脂及纤维增强复合材料 [D]. 长春: 中国科学院长春应用化学研究所, 2008.

LIU Yanfeng. Study of polyimide matrix resin and fiber reinforced composites based on isomeric biphenylene dianhydride[D]. Changchun: Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, 2008.

[15] YOKOTA R. Recent trends and space applications of polyimides[J]. Journal of Photopolymer Science and Technology, 1999, 12(2): 209-216.

[16] HERGENROTHER P M, SMITH JR J G. Chemistry and properties of imide oligomers endcapped with phenylethylphthalic anhydrides[J]. Polymer, 1994, 35(22): 4857-4864.

[17] KOCHI M, CHEN C, YOKOTA R, et al. Isomeric biphenyl polyimides, (II) glass transitions and secondary relaxation processes[J]. High Performance Polymer, 2005, 17: 335-347.

[18] HASEGAWA M, SHI Z, YOKOTA R, et al. Thermo-processable polyimides with high t_g and high thermo-oxidative stability as derived from 2,3,3',4'-biphenyltetracarboxylic dianhydride[J]. High Performance Polymer, 2001, 13(4): 355-364.

[19] ISHIDA Y, OGASAWARA T, YOKOTA R, et al. Processing and properties of carbon fiber reinforced triple-A polyimide (TriA-PI) matrix composites [J]. Advanced Composite Mater, 2003, 11: 277-286.

[20] ISHIDA Y, OGASAWARA T, YOKOTA R, et al. Processing and properties of carbon fiber/triple-A polyimide composites fabricated from imide oligomer dry prepreg[J]. Composites: Part A, 2007, 38: 1296-1303.

[21] ISHIDA Y, OGASAWARA T, YOKOTA R, et al. Development of highly soluble additiontype imide oligomers for matrix of carbon fiber composite (I): imide oligomers based on asymmetric biphenyltetracarboxylic dianhydride and 9,9-Bis(4-aminophenyl) fluorene[J]. High Performance Polymers, 2006, 18(5): 727-737.

[22] ISHIDA Y, OGASAWARA T, YOKOTA R, et al. Development of highly soluble additiontype imide oligomer and polyimide / carbon fiber composite prepared by imide solution prepreg[C]//16th International Conference on Composite materials. 2007: 1-4.

[23] 王响. 异构型联苯四酸二酐 (i-BPDA/s-BPDA) 合成热塑性以及热固性共聚聚酰亚胺及其性能研究 [D]. 长春: 吉林大学, 2011.

WANG Xiang. Synthesis and characterization of thermoplastic and thermosetting copolyimide from isomeric biphenyltetracarboxylic[D]. Changchun: Jilin University, 2011.

[24] 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(3): 53-57.

MENG Xiangsheng, YANG Huili, FAN Weifeng, et al. High toughness isomeric polyimide resins and their composites[J]. Aerospace Materials & Technology, 2009, 39(3): 53-57.

[25] 姚逸伦, 张朋, 包建文, 等. 耐高温高韧性聚酰亚胺树脂分子量与性能关系 [J]. 复合材料学报, 2016, 33(9): 1973-1980.

YAO Yilun, ZHANG Peng, BAO Jianwen, et al. Relation between molecular weight and properties of high temperature and high toughness polyimide resin[J]. Journal of Composite Materials, 2016, 33(9): 1973-

(下转第 77 页)

Astronautics, 2011.

[3] 航空制造工程手册总编委会. 航空制造工程手册—飞机装配[M]. 北京: 航空工业出版社, 2010.

Aeronautical Manufacturing Engineering Handbook Editorial Board. Aeronautical manufacturing engineering handbook—aircraft assembly[M]. Beijing: Aviation Industry Press, 2010.

[4] 王辉, 周明星, 郑维珍, 等. 高速飞行器薄壁异形零件加工余量的数字化分析与优化[J]. 计算机集成制造系统, 2016, 22(6): 1456–1464.

WANG Hui, ZHOU Mingxing, ZHENG Weizhen, et al. Digital analysis and optimization of machining allowance for thin-walled high-speed aircraft parts[J]. Computer Integrated Manufacturing Systems, 2016, 22(6): 1456–1464.

[5] 余飞祥, 黄翔, 李泷泉, 等. 基于扫描线点云的飞机蒙皮边界特征提取[J]. 计算机集成制造系统, 2017, 23(4): 701–707.

YU Feixiang, HUANG Xiang, LI Shuanggao, et al. Aircraft skin boundary feature extraction based on scanline point cloud[J]. Computer Integrated Manufacturing Systems, 2017, 23(4): 701–707.

[6] 严成, 黄翔, 李泷泉, 等. 基于三维激光扫描的蒙皮对缝检测研究[J]. 航空制造技术, 2017, 60(10): 70–74.

YAN Cheng, HUANG Xiang, LI Shuanggao, et al. Study on the detection of skin seams based on 3D laser scanning[J]. Aeronautical Manufacturing Technology, 2017, 60(10): 70–74.

[7] 张旭, 王青, 柯映林. 基于模板的点云边特征提取技术[J]. 计算机集成制造系统, 2008, 14(6): 1175–1181.

ZHANG Xu, WANG Qing, KE Yinglin. Point cloud edge feature extraction based on template[J]. Computer Integrated Manufacturing Systems, 2008, 14(6): 1175–1181.

[8] 吕震, 柯映林, 孙庆, 等. 反求工程中过渡曲面特征提取算法研究[J]. 计算机集成制造系统, 2003, 9(2): 154–157.

LÜ Zhen, KE Yinglin, SUN Qing, et al. Research on feature extraction algorithm of transition surface in reverse engineering[J]. Computer Integrated Manufacturing Systems, 2003, 9(2): 154–157.

[9] YANG M, LEE E. Segmentation of measured point data using a parametric quadric surface approximation[J]. Computer-Aided Design, 1999, 31(7): 449–457.

[10] HE B W, LIN Z M, LI Y. An automatic registration algorithm for the scattered point clouds based on the curvature feature[J]. Optics & Laser Technology, 2103, 46(1): 53–60.

[11] 张杰, 黄翔, 李泷泉, 等. 基于 T-scan 测量的薄壁钣金件孔特征重构[J]. 工程科学学报, 2017, 39(6): 917–923.

ZHANG Jie, HUANG Xiang, LI Shuanggao, et al. Hole feature reconstruction of thin-walled sheet metal parts based on T-scan measurement[J]. Journal of Engineering Sciences, 2017, 39(6): 917–923.

[12] AO X, FU Q, WU Z, et al. An intersection algorithm for disk B-spline curves[J]. Computers & Graphics, 2017, 70: 99–107.

[13] UYAR K, ÜLKER E. B-spline curve fitting with invasive weed optimization[J]. Applied Mathematical Modelling, 2017, 52: 320–340.

通讯作者: 黄翔, 教授, 博士生导师, 研究方向为飞机数字化装配技术和装备, E-mail: xhuang@nuaa.edu.cn. (责编 大漠)

(上接第 72 页)

1980.

[26] 姚逸伦. 高温高韧聚酰亚胺复合材料高韧化方法及机理研究[D]. 北京: 北京航空材料研究院, 2015.

YAO Yilun. Study on high toughening method and mechanism of high temperature and high toughness polyimide composites[D]. Beijing: Beijing Institute of Aeronautical Materials, 2015.

[27] PATER R H. Interpenetrating polymer network approach to tougher and more microcracking resistant high temperature polymers part I, LaRC-RP40[J]. SAMPE Journal, 1988, 24(5): 25–27.

[28] PEARSON R A, YEE A F. Toughening mechanisms in thermoplastic-modified epoxies: I. Modification using poly (phenylene oxide) [J]. Polymer, 1993, 34(17): 3658–3670.

[29] PATER R H. Interpenetrating polymer network approach to tougher and more microcracking resistant high temperature polymers part II, LaRC-RP41[J]. SAMPE Journal, 1991, 31(1): 20–27.

[30] PATER R H, JOHNSTON N J. Tough high performance composite matrix[P]. US5159029A, 1992–10–27.

[31] JOHNSTON N J, SRINIVASAN K, PATER R H. Toughening of PMR composites by gradient semi-interpenetrating networks[C]// 37th International SAMPE Symposium and Exhibition. 1992: 690–704.

[32] 熊磊, 张佐光, 李小刚, 等. PAEK 增韧 LP-15 聚酰亚胺树脂体系性能研究[J]. 航空材料学报, 2006, 26(2): 44–51.

XIONG Lei, ZHANG Zuoguang, LI Xiaogang, et al. Study on the performance of PAEK toughened LP-15 polyimide resin system[J]. Journal of Aeronautical Materials, 2006, 26(2): 44–51.

[33] 王文俊, 李小刚, 陆银秋, 等. LP-15 聚酰亚胺树脂的增韧研究[J]. 复合材料学报, 2007, 24(5): 23–27.

WANG Wenjun, LI Xiaogang, LU Yinqiu, et al. Toughening of LP-15 polyimide resin[J]. Journal of Composite Materials, 2007, 24(5): 23–27.

[34] AKSOY A, CARLSSON L A. Interlaminar shear fracture of interleaved graphite/epoxy composites[J]. Composites Science and Technology, 1992, 43: 55–69.

[35] MATSUDA S, HOJO M, OCHIAI S, et al. Mode I interlaminar fracture toughness of ionomer interleaved CFRP laminates[J]. Journal of the Society of Materials Science (Japan), 1998, 47(11): 125–1130.

[36] YASAE M, BOND I P, TRASK R S, et al. Damage control using discrete thermoplastic film inserts[J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2012, 43(6): 978–989.

[37] WOO E M, MAO K L. Evaluation of interlaminar toughened poly(etherimide) modified epoxy/carbon fiber composites[J]. Polymer Composites, 1996, 17(6): 799–805.

[38] 刘志真, 李宏运, 邢军, 等. RTM 聚酰亚胺复合材料“离位”增韧技术研究[J]. 航空材料学报, 2008, 28(6): 72–77.

LIU Zhizhen, LI Hongyun, XING Jun, et al. Research on RTM able polyimide composites toughened by Ex-situ method[J]. Journal of Aeronautical Materials, 2008, 28(6): 72–77.

通讯作者: 包建文, 博士, 研究员, 主要研究方向为树脂基复合材料, E-mail: 362667716@qq.com. (责编 大漠)