

高透波低导热聚酰亚胺复合材料的制备与性能研究

武元娥, 张桐, 高龙飞, 李松

(北京玻璃钢复合材料有限公司, 北京 102101)

摘要:以一种含氟聚酰亚胺树脂为树脂基体,石英纤维布为增强体,采用热压罐成型方法制备了石英增强聚酰亚胺树脂基高透波低导热复合材料。首先通过DSC及黏温曲线对含氟聚酰亚胺的固化行为进行初步判定,然后通过研究不同固化工艺参数对复合材料力学性能的影响,确定了最优固化工艺参数,最后研究了复合材料的导热性能、介电性能及其在宽频范围内的透波性能。结果表明:聚酰亚胺复合材料成型过程中的最优加压温度为300℃、成型压力不小于1.00 MPa、固化温度为370~390℃。按照最优工艺参数制备的聚酰亚胺复合材料在25~450℃范围内导热系数为0.57 W/(m·K),且在7~18 GHz内具有优异的介电性能,透波率达83%以上,满足透波功能材料的使用要求。

关键词:聚酰亚胺;热压罐成型;固化工艺;透波性能;导热系数

中图分类号:TM215 DOI:10.16790/j.cnki.1009-9239.im.2023.05.004

Preparation and properties of polyimide composites with high wave-transmitting and low thermal conductivity

WU Yuan'e, ZHANG Tong, GAO Longfei, LI Song

(Beijing Composite Materials Co., Ltd., Beijing 102101, China)

Abstract: A quartz reinforced polyimide resin composite with high wave-transmitting and low thermal conductivity was prepared by the autoclave molding process using a fluorine-containing polyimide resin as resin matrix and quartz fiber cloth as reinforcement. At first, the curing behavior of fluorine-containing polyimide was preliminarily determined by DSC and viscosity-temperature curve. Then the optimal curing process parameters was determined by studying the influences of different curing process parameters on the mechanical properties of the composites. At last, the thermal conductivity, dielectric properties, and wave-transmitting properties in a wide frequency range of the composites were investigated. The results show that during the molding process of polyimide composite, the optimal molding temperature is 300℃, the molding pressure is no less than 1.0 MPa, and the curing temperature is 370–390℃. The polyimide composite prepared according to the optimal molding process parameter has 0.57 W/(m·K) of thermal conductivity in the range of 25–450℃ and excellent dielectric performance in the range of 7–18 GHz, and its transmittance is more than 83%, which meets the application requirements of wave-transmitting functional materials.

Key words: polyimide; autoclave molding; curing process; wave-transmitting performance; thermal conductivity

0 引言

随着现代雷达技术及宇航通信等新技术的发展,对兼具高频透波性能及优异力学性能的复合材料需求更加迫切。透波功能材料包含无机材料和有机树脂基纤维增强复合材料两大类^[1-5],其中无机材料通常存在强度较低、制作的单体壁厚较大等缺点^[6-7]。而有机树脂基纤维增强复合材料可以弥补这些不足,并且表现出良好的力学性能和可加工性,可根据装配需要加工成不同形状的产品,因此具有广阔的应用前景。

目前,市场上应用较多的耐高温透波树脂基复合材料主要为氰酸酯树脂基和聚酰亚胺树脂基纤

维增强复合材料等^[8-11]。随着航天技术的迅猛发展,对综合性能优异的聚酰亚胺树脂的需求越来越高。不过聚酰亚胺的分子主链刚性较大,成型工艺性差^[12],使用其成型大尺寸和形状较复杂的部件时难度较大,特别是对于复合材料构件内部的质量很难把控,限制了聚酰亚胺复合材料的广泛应用^[13]。

本研究通过自制的聚酰亚胺树脂与石英纤维布采用热压罐成型方法制备石英纤维增强聚酰亚胺树脂基复合材料,通过对制备的聚酰亚胺复合材料的弯曲强度和层间剪切强度进行表征,分析不同固化工艺参数对聚酰亚胺复合材料力学性能的影响,得出最优工艺参数。同时,对按照最优工艺参数制备的聚酰亚胺复合材料的导热系数以及在7~

18 GHz 宽频范围内的介电性能进行测试,并计算相应的透波率。

1 实验

1.1 主要原材料

含氟聚酰亚胺树脂(BBYF),自制^[14];B型石英玻璃纤维布(QW200型),武汉鑫友泰光电科技有限公司;*N,N*-二甲基甲酰胺,北京化工厂。

1.2 试样制备

预浸布的制备:将BBYF预聚体溶于*N,N*-二甲基甲酰胺中配成固含量约为30%的溶液,然后将溶液均匀涂刷在石英纤维布上,经晾置和烘干制得石英纤维增强聚酰亚胺预浸布(以下简称预浸布)。预浸布的胶含量为(45±3)%。

聚酰亚胺复合材料的制备:裁剪得到尺寸为330 mm×200 mm的预浸布,之后进行叠铺,使用真空袋膜将预浸布包裹完毕,采用热压罐成型工艺制备石英纤维增强聚酰亚胺复合材料,对所得复合材料进行机加工得到性能测试试样。

1.3 性能测试

采用日本岛津公司的DSC-60Plus型差示扫描量热仪测试聚酰亚胺预聚体的固化行为。采用凝胶渗透色谱仪测定聚酰亚胺预聚体的数均分子量。采用美国TA公司的AR2000型旋转流变仪在升温速率为4℃/min的条件下测试BBYF体系的黏温曲线。采用美国英斯特朗公司的Instron1185型电子万能材料试验机,根据GB/T 1449—2005和GB/T 1450.1—2005分别对复合材料试样进行弯曲性能和层间剪切性能测试。根据GB/T 10295—2008采用德国耐驰公司的激光导热系数仪对复合材料进行导热性能测试。采用德国徕卡公司的LEICA DM4000型光学显微镜对复合材料的微观结构进行观察。根据带状线谐振腔法和短路波导法,使用东莞天速通信技术有限公司的AV3672B-S型矢量网络分析仪对复合材料的介电性能进行测试分析。

2 结果与讨论

2.1 聚酰亚胺预聚体的表征结果

BBYF预聚体的分子结构如图1所示,BBYF预聚体的理论分子量为1 500 g/mol。GPC实测的数均分子量为1 423 g/mol,分子量分布为1.39。

为了初步判定BBYF预聚体的固化机制,对其DSC及黏温曲线进行测定,结果分别如图2、图3所示。从图2可以看出,BBYF预聚体的最大固化反应速率出现在380℃左右,因此初步断定BBYF的固化温度为380℃。

由图3可以看出,在BBYF预聚体的整个升温

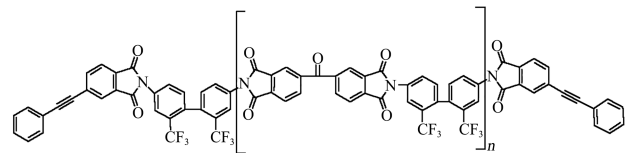


图1 BBYF预聚体的分子结构

Fig.1 Molecular structure of BBYF prepolymer

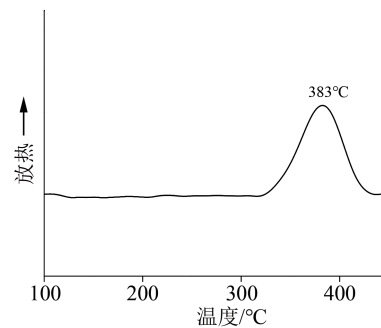


图2 BBYF预聚体的DSC曲线

Fig.2 DSC curve of BBYF prepolymer

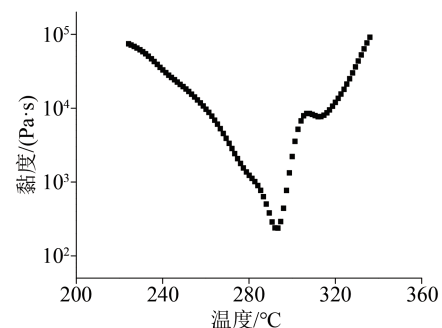


图3 BBYF预聚体的黏温曲线

Fig.3 Viscosity-temperature curve of BBYF prepolymer

固化过程中,随温度升高,其黏度先不断降低,然后因树脂固化又开始升高。因此,BBYF预聚体在升温固化过程中存在着黏度最低点^[13]。当BBYF预聚体处于最低黏度温度范围(290~300℃)时,树脂具有良好的流动性,能很好地浸润纤维,有利于最大限度地减少复合材料的孔隙率^[15]。因此,为了得到具有良好力学性能的复合材料,应选择树脂最低黏度对应的温度作为加压温度制备复合材料。

综上所述,初步断定聚酰亚胺树脂(BBYF)的快速固化温度为380℃,固化加压温度为290~300℃。

2.2 加压温度对聚酰亚胺复合材料性能的影响

为了研究成型工艺参数对聚酰亚胺复合材料性能的影响,选择2.1节中确定的300℃为参考加压温度,在该温度上下浮动范围内(280~320℃)选择不同的加压温度成型复合材料,并对其力学性能进行测试分析。此时选择成型压力为1.0 MPa、固化温度为380℃,结果如图4所示。由图4可知,聚酰亚胺复合材料的孔隙率受加压温度影响较大,在实

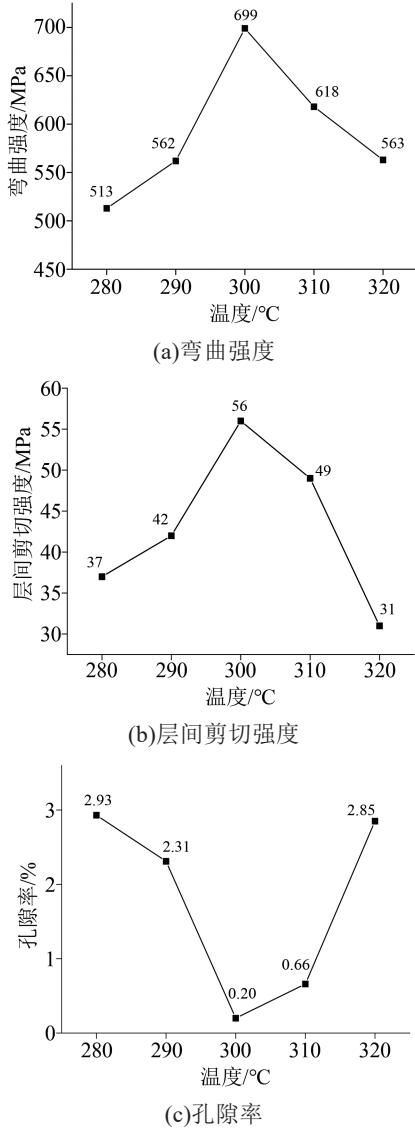


图4 加压温度对聚酰亚胺复合材料力学性能和孔隙率的影响

Fig.4 Effect of different pressing temperature on mechanical properties and porosity of polyimide composites

验加压温度范围内,复合材料的孔隙率先降低后升高,当加压温度为300℃时,复合材料的孔隙率达到最低(0.20%)。

另外,当加压温度为290~310℃时,聚酰亚胺复合材料的孔隙率相对较低,力学性能较为优异。尤其在加压温度为300℃时性能达到最优,孔隙率为0.20%,弯曲强度达699 MPa,层间剪切强度达56 MPa。结合黏温曲线分析可知,在低黏度下加压能够最有效地排出复合材料内部的空气,得到低孔隙率的复合材料。而在300℃附近时,聚酰亚胺树脂预聚体具有最低的熔融黏度,有利于小分子逸出,同时树脂对纤维有最好的浸润性,从而可得到较低孔隙率的高质量复合材料。

2.3 成型压力对聚酰亚胺复合材料性能的影响

固化工艺参数中成型压力是影响聚酰亚胺复合材料构件质量好坏的另一个重要因素。成型压力越大,越有利于材料固化成型时小分子气体的逸出。然而,判断成型压力大小需综合考虑各种因素,如复合材料的质量、成本、设备安全性等。图5为加压温度为300℃、固化温度为380℃时,施加不同压力所得聚酰亚胺复合材料的力学性能测试结果。

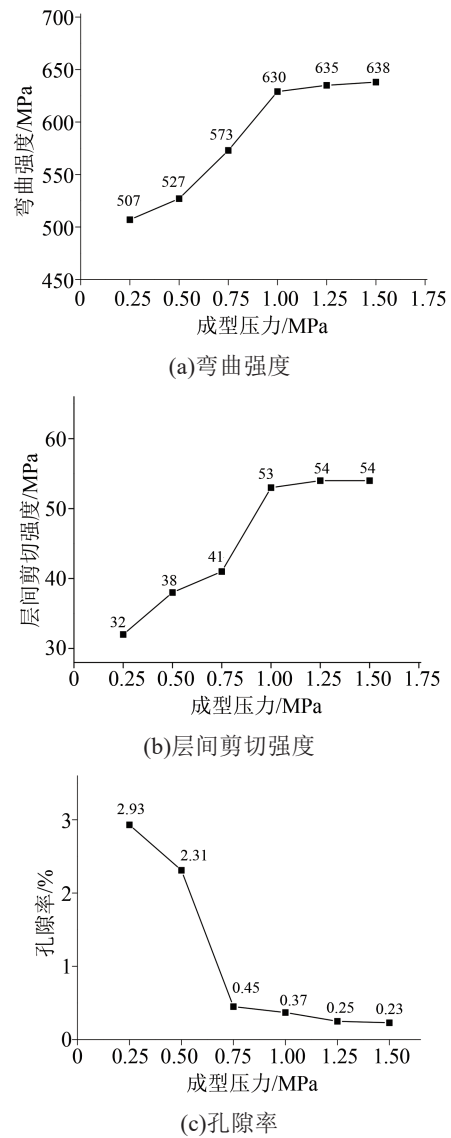


图5 成型压力对聚酰亚胺复合材料力学性能和孔隙率的影响

Fig.5 Effect of molding pressure on mechanical properties and porosity of polyimide composites

从图5可以看出,聚酰亚胺复合材料的孔隙率受成型压力影响较大。当压力小于1.00 MPa时,复合材料具有较高的孔隙率,导致其力学性能较差。当压力大于1.00 MPa时,所得复合材料的孔隙率低

于0.37%,此时复合材料表现出优异的力学性能,如成型压力为1.50 MPa时,复合材料的弯曲强度高达638 MPa,层间剪切强度达到54 MPa。由此可见,施加压力越大,复合材料固化时小分子越容易逸出,从而有利于材料布层压实,降低孔隙率,达到提高复合材料质量和力学性能的目的。然而,综合考虑复合材料质量与实际生产中设备的安全性等因素,成型压力应不小于1.00 MPa。

2.4 固化温度对聚酰亚胺复合材料性能的影响

图6为加压温度为300℃、成型压力为1.0 MPa时,不同固化温度下所得聚酰亚胺复合材料的力学性能测试结果。从图6可以看出,当固化温度为380℃时,复合材料的孔隙率仅为0.22%,此时复合材料的弯曲强度为609 MPa,层间剪切强度为54 MPa,表现出最优的力学性能。这一现象与该树脂

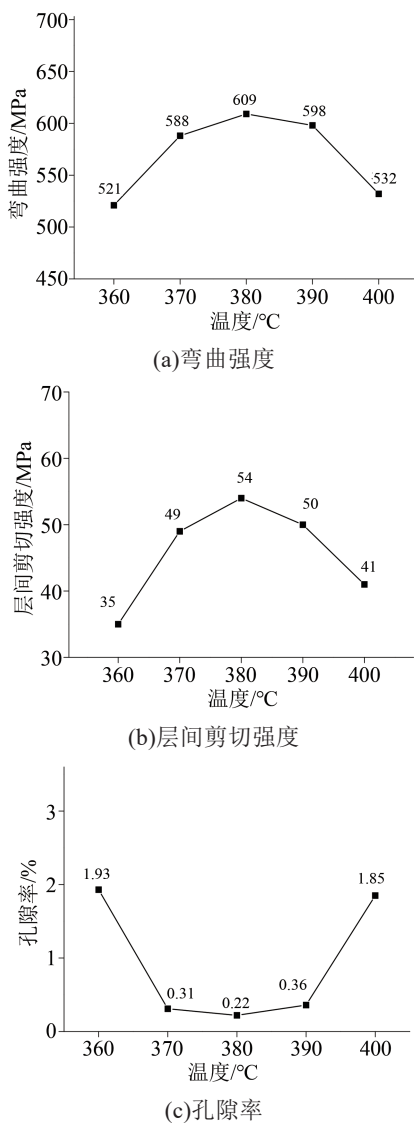


图6 不同固化温度对聚酰亚胺复合材料力学性能和孔隙率的影响

Fig.6 Effect of different cure temperatures on mechanical properties and porosity of polyimide composites

DSC曲线中最大固化反应速率在383℃的结果比较吻合。这主要是由于选择合适的固化成型温度,有利于提高聚酰亚胺树脂的固化交联程度,从而提升复合材料的力学性能。

综上所述,聚酰亚胺复合材料固化时的最优加压温度为300℃,成型压力不小于1.00 MPa,成型温度为370~390℃

3 工艺验证

为了验证上述所得工艺的可靠性,设置最优加压温度为300℃,成型压力为1.00 MPa,成型温度为380℃,成型得到聚酰亚胺复合材料。

3.1 形貌结构

聚酰亚胺复合材料的微观结构如图7所示。对该复合材料进行探伤,发现材料内无缺陷,这与图7(a)中金相测试结果一致,说明根据最优工艺制备得到了高质量复合材料。



(a)金相图 (b)SEM

图7 聚酰亚胺复合材料的微观结构图

Fig.7 Microstructure images of polyimide composite

3.2 耐热性能

测试了聚酰亚胺复合材料在氮气气氛下的TGA曲线,结果如图8所示。

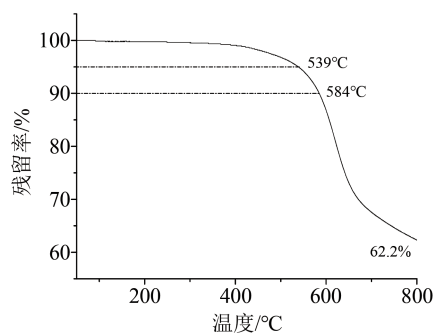


图8 聚酰亚胺复合材料的TGA曲线图

Fig.8 TGA curves of polyimide composites

从图8可以看出,聚酰亚胺复合材料5%和10%的失重温度分别是539℃和584℃,且在800℃时的残碳率为62.2%,说明该聚酰亚胺复合材料具有良好的热性能。

3.3 导热性能

聚酰亚胺复合材料在不同温度条件下的导热系数测试结果如表1所示。从表1可以看出,随着

测试温度的升高,聚酰亚胺复合材料的导热系数逐渐增大,这表明复合材料具有典型的导热规律^[16]。同时,当测试温度为25~450℃时,复合材料的导热系数仅为0.57 W/(m·K),说明所得聚酰亚胺复合材料具有较低的导热系数。

表1 聚酰亚胺复合材料在不同测试温度条件下的导热系数

Tab.1 Thermal conductivity of polyimide composites under different test temperatures

序号	测试温度/℃	导热系数/(W/(m·K))
1	25~50	0.32
2	25~200	0.35
3	25~300	0.39
4	25~400	0.46
5	25~450	0.57

3.4 介电性能

采用短路波导法研究了聚酰亚胺复合材料在7~18 GHz 频率范围内的介电性能,即通过测试复合材料波导传输线的反射参数来计算复合材料的电学参数^[17-18]。图9为聚酰亚胺复合材料在不同温度(25、200、300、400℃)下的介电性能测试结果。从图9可以看出,随着温度的不断升高,聚酰亚胺复合材料的介电常数逐渐增大,介质损耗因数逐渐减小,且聚酰亚胺复合材料在各个温度下7~18 GHz 内均具有稳定且相对较低的介电常数和介质损耗因数。说明所得复合材料具有优异的介电性能,表明石英纤维增强聚酰亚胺复合材料在航空航天高波传输材料中具有潜在的应用价值。

从理论上讲,介电常数和介质损耗因数可以决定材料的传输效率。传输效率可以用式(1)来计算^[19],其中 r 、 A 、 x 、 Q 分别如式(2)~(5)所示。

$$T^2 = \frac{A^2 |(1 - r^2)^2 + 4r^2 \sin^2 x|}{(1 - A^2 r^2)^2 + 4A^2 r^2 \sin^2(Q + x)} \quad (1)$$

$$r = \frac{\sqrt{\epsilon} - 1}{\sqrt{\epsilon} + 1} \quad (2)$$

$$A = 1 - \frac{1}{2} \tan \delta \cdot Q \quad (3)$$

$$x = \frac{\pi}{4} \sqrt{\epsilon} \cdot \tan^2 \delta \cdot \frac{Q}{\lambda} \quad (4)$$

$$Q = 2\pi \sqrt{\epsilon} \cdot \frac{d}{\lambda} \quad (5)$$

式(1)~(5)中: T^2 为功率传输系数,也称透波率; A 为电磁波在介质中的衰减系数; r 为反射系数; x 为入射角; Q 为热损耗; d 为试样厚度; ϵ 为介电常数; $\tan \delta$ 为介质损耗因数; λ 为波长, $\lambda = c/f$, c 为波速, f 为

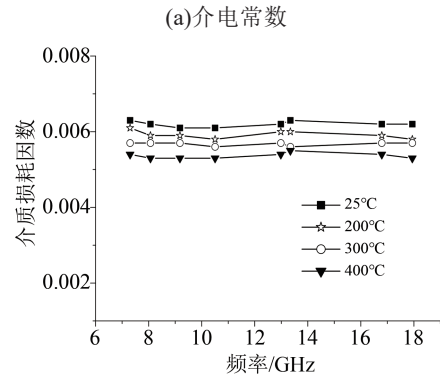
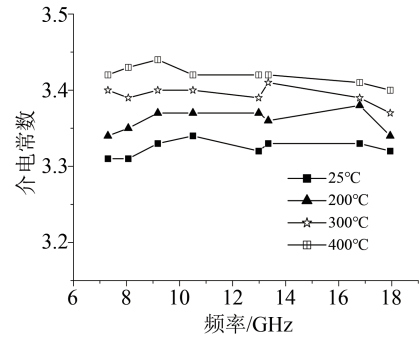


图9 石英纤维增强聚酰亚胺复合材料在不同温度下的介电性能

Fig.9 Dielectric properties of quartz fiber reinforced polyimide composite under different temperatures

频率。

根据图9,将 ϵ 取值为3.4, $\tan \delta$ 取值为0.006,根据式(1)~(5)可计算得到厚度为10 mm的复合材料的透波率与频率的关系如图10所示。从图10可以看出,复合材料在7~18 GHz 频率范围内的透波率均在83%以上。同时,随着频率的增大,聚酰亚胺复合材料的传输效率呈先减小后增大的趋势,处于波动状态,与先前报道的其他波状复合材料传输板^[20]的结果类似,这意味着在厚度一定的情况下,在较宽的频率范围内总存在一个或多个具有更高传输效率的频段。

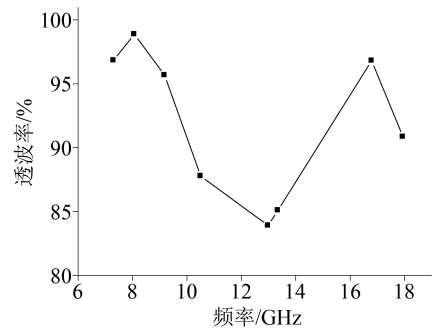


图10 聚酰亚胺复合材料透波率与频率的关系
Fig.10 The relationship between transmittance and frequency of polyimide composite

由式(1)~(5)可知,厚度对传输效率有一定影响。在本文中,样品的厚度为10 mm,材料的传输效率处于上述波动状态。这说明固定频率下,厚度不同时,材料的透波率不同。因此,在实际应用中可以充分利用高传输效率对应的频段,优化透波材料的厚度。综上可知,所得聚酰亚胺复合材料可用于各种高耐热和透波环境中。

4 结论

(1)以一种含氟聚酰亚胺树脂为树脂基体,石英纤维布为增强体,采用热压罐成型方法成功制备了石英增强聚酰亚胺树脂基高透波低导热复合材料,复合材料固化时的最优加压温度为300℃,成型压力不小于1 MPa,成型温度为370~390℃。

(2)通过最优固化工艺参数制备了高质量的聚酰亚胺复合材料,在不同温度下,聚酰亚胺复合材料在7~18 GHz内具有相对稳定且较低的介电常数和介质损耗因数。同时,在该频率范围内,复合材料具有83%以上的透波率。因此,所得聚酰亚胺复合材料具有优异的透波性能。

参考文献:

- [1] 赵红振,齐署华,周文英,等.透波复合材料树脂基体的研究进展[J].工程塑料应用,2005,33(12):65-67.
- [2] WANG Z H, FANG G Q, HE J J, et al. Semi-aromatic thermosetting polyimide resins containing alicyclic units for achieving low melt viscosity and low dielectric constant[J]. Reactive and Functional Polymers,2020,146:104411.
- [3] 张佳明,章桥新,张建红,等.透波多功能复合材料的研究[J].材料导报,2006,20(2):37-39.
- [4] 姜勇刚,张长瑞,曹峰,等.高超音速导弹天线罩透波材料研究进展[J].硅酸盐通报,2007,26(3):500-505.
- [5] 袁海根,周玉玺.透波复合材料研究进展[J].化学推进剂与高分子材料,2006,4(5):30-36.
- [6] 宋来福,杨彩云.树脂基复合材料在雷达天线罩上的应用[J].上海纺织科技,2018,46(1):1-3,7.
- [7] 王飞,石佩洛.树脂基复合材料在雷达天线罩领域的应用及发展[J].宇航材料工艺,2017,47(2):10-13.
- [8] 钟翔屿,包建文,李晔,等.5528 氰酸酯树脂基玻璃纤维增强复合材料性能研究[J].纤维复合材料,2007,24(3):4-6.
- [9] 王德生,胡爱军,杨士勇,等.高储能聚酰亚胺复合材料的介电性能研究[J].绝缘材料,2005,35(3):5-10.
- [10] 刘含洋,赵伟栋,潘玲英,等.结构、耐热、透波功能一体化石英/聚酰亚胺研究[J].航空材料学报,2015,35(4):34-38.
- [11] 杨士勇,范琳,冀棉,等.耐高温聚酰亚胺材料研究进展[J].高分子通报,2011(10):70-78.
- [12] 王晓春,高生强,张力,等.耐高温聚酰亚胺复合材料[J].绝缘材料,2001,31(4):16-19.
- [13] HONG W, YUAN L, ZHANG H, et al. Phenylethynyl-terminated imide oligomers modified by reactive diluent for rein transfer molding application[J]. Chinese Journal of Polymer Science, 2022,40:107-120.
- [14] MENG X, YAN J, FAN W, et al. Thermosetting polyimides and composites based on highly soluble phenylethynyl-terminated isoimide oligomers[J]. RSC Advances,2014,71:37458-37469.
- [15] 陈平,陈辉.孔隙率对纤维复合材料电学性能和力学性能的影响[J].纤维复合材料,1991(2):15-19.
- [16] 斯翔.基于高导热的锡铋/石墨烯复合材料的热界面应用研究[D].上海:东华大学,2019.
- [17] 徐银芳,邹样辉,李恩,等.短路波导法测试低损耗透波材料高温复介电常数[J].导弹与航天运载技术,2017(5):104-106.
- [18] 黎义,李建保,何小瓦.采用谐振腔法研究透波材料的高温介电性能[J].红外与毫米波学报,2004,23(2):157-160.
- [19] 张秀丽,金长虹,张军,等.一种电磁透波功能复合材料的结构研究[J].功能材料,2009,40(7):1077-1080.
- [20] 王维,刘永琪,张小兵.纤维增强树脂基复合材料透波板的研制和试验[J].玻璃钢/复合材料,2008(2):26-29.

收稿日期:2022-05-09 修回日期:2022-06-20

作者简介:武元娥(1986-),女(汉族),河北邢台人,高级工程师,博士,研究方向为耐高温树脂基复合材料。