



“十三五”国家重点图书出版规划项目  
先进复合材料技术丛书

NAIGAOWEN SHUZHIMI  
FUHE CAILIAO JIQI YINGYONG

# 耐高温树脂基 复合材料及其应用

包建文 编著

航空工业出版社

国家重点图书出版规划项目  
复合材料技术丛书

# 耐高温树脂基复合材料及其应用

包建文 编著

航空工业出版社

北京

## 内 容 提 要

本书论述了国内外耐高温树脂基复合材料领域的研究及应用现状,重点阐述了降冰片烯封端和苯乙炔苯酐封端热固性聚酰亚胺树脂复合材料及热塑性聚酰亚胺复合材料的树脂单体合成、树脂合成制备、复合材料成形工艺、复合材料性能及其应用情况,详细描述了聚异酰亚胺树脂及其复合材料、聚芳基乙炔树脂及其复合材料和耐高温氰基树脂及其复合材料等新型耐高温树脂基体的合成、复合材料制备工艺技术及应用,并分析了高温树脂基复合材料的发展趋势。

本书展示了近年来国内外高温树脂基复合材料的最新进展,可供高温树脂基复合材料的研究、生产及应用单位参考,也可作为高等院校相关专业师生的教学参考书。

### 图书在版编目(CIP)数据

耐高温树脂基复合材料及其应用/包建文编著. --

北京:航空工业出版社,2018.12

(先进复合材料技术丛书)

ISBN 978-7-5165-1827-4

I. ①耐… II. ①包… III. ①树脂基复合材料—研究

IV. ①TB332

中国版本图书馆CIP数据核字(2018)第287147号

耐高温树脂基复合材料及其应用

Naigaowen Shuzhiji Fuhe Cailiao Jiqi Yingyong

航空工业出版社出版发行

(北京市朝阳区北苑2号院 100012)

发行部电话:010-84936597 010-84936343

三河市华骏印务包装有限公司印刷

全国各地新华书店经售

2018年12月第1版

2018年12月第1次印刷

开本:787×1092 1/16

印张:27.25

字数:686千字

印数:1—2000

定价:105.00元

## 丛书前言

先进材料是科学技术发展和国民经济建设的重要支柱。先进复合材料作为一类轻质高效、节能环保的新型材料，在先进材料领域具有极其重要的地位。自 20 世纪 60 年代问世以来，先进复合材料始终是世界各国重点研究开发的关键材料之一，近年来更是备受青睐与重视，在世界各国的军民用领域，尤其是航空领域起到了至关重要的作用。先进复合材料的用量已经成为航空结构先进性的重要标志，大型飞机波音 787、空客 A350 的先进复合材料用量达到 50% 以上，展示了其令人鼓舞的发展前景。此外，先进复合材料在基础设施、沿海油气田、风力发电、汽车和体育用品等民用工业领域的广泛应用，向人们昭示了其蓬勃发展的未来。

国内先进复合材料的发展应用已有 30 多年的历史，在此过程中获取了大量的性能数据，也积累了大量的设计使用经验。目前先进复合材料继续向高性能化、多功能化和尖端化发展，并向民用领域快速渗透和规模扩张，产业进入应用扩张带动成本持续降低的新阶段。为了适应这一发展需求，我们组织国内先进复合材料领域有实际经验的专家，吸取了国外的先进经验，汇总了国内外最新的研发成果，旨在为国内提供一套全面、系统并具有工程应用

价值的“先进复合材料技术丛书”。考虑到目前先进复合材料的规模和成熟程度，“先进复合材料技术丛书”的内容主要针对先进树脂基复合材料，涵盖先进树脂基复合材料技术基础、制造技术、性能表征、使用维护以及适航审定等最新成果。

对于 21 世纪的企业，其成功不仅仅是利用企业所拥有的知识为企业创造竞争优势，而利用拥有的知识带动和促进产业的跨越更是一种挑战和责任。把拥有的知识用书面文字的形式呈现出来，构建一个公共资料库和交流平台，让更多的人从中受益，为产业的跨越提供支撑——这就是中航复合材料有限责任公司、中国复合材料学会和航空工业出版社出版这套“先进复合材料技术丛书”的初衷。

相信这套丛书的出版，会使更多的复合材料科技工作者从中获益，也希望在一定程度上能助力我国复合材料产业的自主创新，对复合材料产业的科技进步产生积极影响。

中国工程院院士  
中国复合材料学会理事长 陈祥宝  
“先进复合材料技术丛书”主编

# 前 言

高性能树脂基复合材料是以有机高分子材料为基体和高性能连续纤维为增强材料的一类新型高性能材料。高性能树脂基复合材料具有高比强度和比模量、抗疲劳、耐腐蚀、可设计性强、便于大面积整体成形以及具有特殊电磁性能等特点，已经成为继铝合金、钛合金和钢之后的最重要航空航天结构材料之一，环氧树脂、双马树脂、氰酸酯树脂、酚醛树脂等高性能树脂基复合材料在航空航天、休闲娱乐、交通运输和基础设施等领域得到了广泛应用。以聚酰亚胺树脂基复合材料为代表的耐高温树脂基复合材料具有独特的耐热和热氧化稳定性能，在航空航天等领域的高温服役环境具有广阔的应用前景。

本书系统论述聚酰亚胺树脂基复合材料、聚异酰亚胺树脂基合材料、芳基乙炔树脂基复合材料、腈基树脂基复合材料等耐高温树脂基复合材料的研究、应用现状和发展趋势，可作为耐高温树脂基复合材料的研究、生产和应用单位参考用书。全书分为8章，第1章、第3章由包建文编写，第2章由吴建华、周恒、黄发荣编写，第4章由张朋编写，第5章由王震、阎敬灵编写，第6章由李斌太编写，第7章由周恒、赵彤编写，第8章由黄发荣、齐会民、袁莽龙编写。全书由包建文统稿，杨涛参与了部分章节的编辑和校对工作。

由于编写时间仓促，作者水平有限，本书疏漏之处在所难免，敬请广大读者批评指正。

# 目 录

|                                     |        |
|-------------------------------------|--------|
| 第1章 绪论 .....                        | ( 1 )  |
| 1.1 概述 .....                        | ( 1 )  |
| 1.2 聚酰亚胺树脂基复合材料 .....               | ( 1 )  |
| 1.2.1 第一代耐高温聚酰亚胺树脂基复合材料 .....       | ( 2 )  |
| 1.2.2 第二代耐高温聚酰亚胺树脂基复合材料 .....       | ( 2 )  |
| 1.2.3 第三代耐高温聚酰亚胺树脂基复合材料 .....       | ( 3 )  |
| 1.2.4 第四代耐高温聚酰亚胺树脂基复合材料 .....       | ( 4 )  |
| 1.2.5 液态成形聚酰亚胺树脂基复合材料 .....         | ( 5 )  |
| 1.3 耐高温氰基树脂基复合材料 .....              | ( 6 )  |
| 1.4 聚异酰亚胺树脂基复合材料 .....              | ( 7 )  |
| 1.5 聚芳炔树脂基复合材料 .....                | ( 7 )  |
| 1.6 有机无机杂化改性耐高温树脂基体 .....           | ( 9 )  |
| 参考文献 .....                          | ( 12 ) |
| 第2章 耐高温树脂基复合材料树脂基体单体 .....          | ( 14 ) |
| 2.1 耐高温聚酰亚胺树脂单体合成 .....             | ( 14 ) |
| 2.1.1 商业化高性能聚合物单体对比分析 .....         | ( 15 ) |
| 2.1.2 商业化聚酰亚胺单体及其特点 .....           | ( 16 ) |
| 2.1.3 新型聚酰亚胺单体 .....                | ( 30 ) |
| 2.2 氰基树脂单体合成及典型结构 .....             | ( 36 ) |
| 2.3 聚芳基乙炔树脂单体的合成 .....              | ( 39 ) |
| 2.3.1 芳基乙炔单体的种类 .....               | ( 39 ) |
| 2.3.2 芳基乙炔单体的合成 .....               | ( 41 ) |
| 参考文献 .....                          | ( 42 ) |
| 第3章 降冰片烯封端聚酰亚胺树脂及其复合材料 .....        | ( 44 ) |
| 3.1 降冰片烯封端聚酰亚胺树脂的合成 .....           | ( 44 ) |
| 3.1.1 第一代降冰片烯聚酰亚胺树脂合成 .....         | ( 44 ) |
| 3.1.2 第二代降冰片烯聚酰亚胺树脂合成 .....         | ( 54 ) |
| 3.1.3 其他改性降冰片烯封端 PMR 聚酰亚胺树脂合成 ..... | ( 58 ) |
| 3.2 降冰片烯封端聚酰亚胺复合材料成形工艺 .....        | ( 61 ) |
| 3.2.1 预浸料制备工艺 .....                 | ( 61 ) |
| 3.2.2 聚酰亚胺树脂溶液及其预浸料的贮存稳定性 .....     | ( 71 ) |
| 3.2.3 热压固化成形工艺 .....                | ( 78 ) |

- 3.2.4 短纤维增强聚酰亚胺复合材料模压成形工艺 ..... ( 85 )
- 3.2.5 溶剂辅助 RTM 工艺 ..... ( 86 )
- 3.3 降冰片烯封端聚酰亚胺复合材料性能 ..... ( 89 )
  - 3.3.1 降冰片烯封端聚酰亚胺复合材料力学性能 ..... ( 89 )
  - 3.3.2 降冰片烯封端聚酰亚胺复合材料耐热氧化稳定性 ..... ( 104 )
  - 3.3.3 短纤维增强聚酰亚胺复合材料性能 ..... ( 116 )
- 3.4 降冰片烯封端聚酰亚胺复合材料应用 ..... ( 118 )
- 参考文献 ..... ( 127 )
- 第 4 章 苯乙炔基封端聚酰亚胺树脂及其复合材料** ..... ( 133 )
  - 4.1 苯乙炔基封端聚酰亚胺低聚物的合成方法 ..... ( 134 )
    - 4.1.1 由聚酰胺酸合成苯乙炔基封端聚酰亚胺低聚物 ..... ( 134 )
    - 4.1.2 由单体反应物聚合法 (PMR) 合成聚酰亚胺低聚物 ..... ( 139 )
  - 4.2 苯乙炔基封端聚酰亚胺树脂的固化反应 ..... ( 142 )
    - 4.2.1 苯乙炔基的固化交联反应原理 ..... ( 142 )
    - 4.2.2 苯乙炔基封端聚酰亚胺树脂的固化反应特性及 TTT 相图 ..... ( 143 )
  - 4.3 苯乙炔基封端聚酰亚胺树脂化学结构与性能关系 ..... ( 153 )
    - 4.3.1 主链结构与聚酰亚胺性能的关系 ..... ( 154 )
    - 4.3.2 侧基结构与树脂性能的关系 ..... ( 163 )
  - 4.4 典型苯乙炔基封端聚酰亚胺树脂体系 ..... ( 163 )
    - 4.4.1 热压成形聚酰亚胺树脂 ..... ( 163 )
    - 4.4.2 液态成形聚酰亚胺树脂 ..... ( 174 )
  - 4.5 苯乙炔基封端聚酰亚胺树脂基复合材料成形工艺 ..... ( 182 )
    - 4.5.1 热压罐成形工艺 ..... ( 183 )
    - 4.5.2 模压成形工艺 ..... ( 188 )
    - 4.5.3 聚酰亚胺复合材料的液态成形工艺 ..... ( 190 )
  - 4.6 苯乙炔基封端聚酰亚胺树脂基复合材料性能 ..... ( 203 )
    - 4.6.1 热压成形聚酰亚胺复合材料力学性能 ..... ( 203 )
    - 4.6.2 液态成形聚酰亚胺复合材料性能 ..... ( 215 )
  - 4.7 苯乙炔基封端聚酰亚胺树脂基复合材料的验证与应用 ..... ( 222 )
    - 4.7.1 热压成形工艺聚酰亚胺复合材料应用 ..... ( 222 )
    - 4.7.2 液态成形聚酰亚胺复合材料应用 ..... ( 225 )
  - 参考文献 ..... ( 228 )
- 第 5 章 热塑性聚酰亚胺树脂及其复合材料** ..... ( 234 )
  - 5.1 热塑性聚酰亚胺树脂的合成 ..... ( 234 )
    - 5.1.1 热塑性聚酰亚胺树脂的合成 ..... ( 234 )
    - 5.1.2 代表性热塑性聚酰亚胺树脂 ..... ( 237 )
  - 5.2 纤维增强热塑性聚酰亚胺复合材料 ..... ( 248 )



|              |                                 |              |
|--------------|---------------------------------|--------------|
| 5.2.1        | 纤维增强热塑性聚酰亚胺复合材料的分类              | (249)        |
| 5.2.2        | 其他常见纤维增强热塑聚酰亚胺树脂复合材料            | (252)        |
| 5.3          | 聚酰亚胺注塑料                         | (261)        |
| 5.3.1        | Ultem 和 Extrem 系列注塑料            | (261)        |
| 5.3.2        | Torlon 聚酰胺酰亚胺 (PAI) 注塑料         | (265)        |
| 5.3.3        | 结晶性聚酰亚胺注塑料                      | (267)        |
| 5.3.4        | New - TPI 二苯酮型聚酰亚胺注塑料           | (272)        |
| 5.3.5        | YZPI 聚酰亚胺注塑料                    | (273)        |
| 5.3.6        | YHPI 系列聚酰亚胺注塑料                  | (274)        |
| 5.4          | 石墨填充热塑性聚酰亚胺复合材料                 | (275)        |
| 5.4.1        | 石墨填充 Vespel 聚酰亚胺复合材料            | (275)        |
| 5.4.2        | 石墨填充 Torlon 聚酰胺酰亚胺 (PAI) 复合材料   | (276)        |
| 5.4.3        | 石墨填充 Ratem 聚酰亚胺复合材料             | (278)        |
| 5.4.4        | 石墨填充 YHPI 和 GCPI 聚酰亚胺复合材料       | (279)        |
| 5.5          | 无机填料填充热塑性聚酰亚胺复合材料               | (280)        |
| 5.6          | 热塑性聚酰亚胺复合材料应用                   | (281)        |
|              | 参考文献                            | (282)        |
| <b>第 6 章</b> | <b>聚异酰亚胺耐高温树脂基复合材料</b>          | <b>(284)</b> |
| 6.1          | 引言                              | (284)        |
| 6.2          | 聚异酰亚胺树脂的合成制备                    | (286)        |
| 6.3          | 乙炔封端聚异酰亚胺 (AP II) 树脂体系分子结构与性能关系 | (287)        |
| 6.3.1        | 引言                              | (287)        |
| 6.3.2        | AP II 树脂体系固化特性                  | (288)        |
| 6.3.3        | AP II 树脂体系耐热性能                  | (290)        |
| 6.3.4        | AP II 树脂体系工艺特性                  | (295)        |
| 6.3.5        | AP II - M 树脂热 (氧) 稳定性           | (296)        |
| 6.4          | AP II - M 树脂固化动力学               | (300)        |
| 6.4.1        | AP II - M 简介                    | (300)        |
| 6.4.2        | AP II - M 树脂固化的 FTIR 分析技术       | (300)        |
| 6.4.3        | AP II - M 树脂动态固化特性              | (302)        |
| 6.4.4        | AP II - M 树脂等温固化特性              | (305)        |
| 6.5          | AP II - M 树脂复合材料制备与性能           | (312)        |
| 6.5.1        | AP II - M 制备简介                  | (312)        |
| 6.5.2        | AP II - M 复合材料制备工艺              | (313)        |
| 6.5.3        | AP II - M 树脂复合材料贮存期             | (315)        |
| 6.5.4        | AP II - M 复合材料力学性能              | (316)        |
| 6.6          | AP II - M 树脂和复合材料高温老化特性         | (318)        |

|            |                                |              |
|------------|--------------------------------|--------------|
| 6.6.1      | AP II - M 高温老化简介               | (318)        |
| 6.6.2      | AP II - M 树脂的高温热氧老化性能          | (319)        |
| 6.6.3      | 高温老化对 AP II - M 复合材料玻璃化转变温度的影响 | (322)        |
| 6.6.4      | 高温老化对 AP II - M 复合材料性能影响       | (323)        |
| 6.7        | AP II - L 树脂及其复合材料             | (326)        |
| 6.7.1      | AP II - L 树脂简介                 | (326)        |
| 6.7.2      | AP II - L 树脂工艺性能               | (326)        |
| 6.7.3      | AP II - L 树脂固化特性               | (327)        |
| 6.7.4      | AP II - L 树脂复合材料性能             | (330)        |
| 6.7.5      | AP II - L 树脂热 (氧) 稳定性          | (332)        |
|            | 参考文献                           | (336)        |
| <b>第7章</b> | <b>耐高温氰基树脂及其复合材料</b>           | <b>(339)</b> |
| 7.1        | 氰基树脂的定义及分类                     | (339)        |
| 7.2        | 氰基作为交联基团的优势                    | (339)        |
| 7.3        | 热塑性氰基树脂 - 聚芳醚腈的研究情况            | (341)        |
| 7.3.1      | 聚芳醚腈的性能                        | (342)        |
| 7.3.2      | 侧链氰基的交联研究                      | (344)        |
| 7.3.3      | 聚芳醚腈的功能化研究                     | (345)        |
| 7.3.4      | 聚芳醚腈的应用领域及不足                   | (345)        |
| 7.4        | 热固性单氰基树脂的研究情况                  | (345)        |
| 7.5        | 热固性邻苯二甲腈树脂的研究情况                | (346)        |
| 7.5.1      | 催化剂的种类及发展                      | (346)        |
| 7.5.2      | 加工性能及适用的复合材料成形工艺               | (349)        |
| 7.5.3      | 固化机理及合理固化程序                    | (351)        |
| 7.5.4      | 耐高温性能及长期热氧化稳定性                 | (357)        |
| 7.5.5      | 树脂固化物及复合材料力学性能                 | (362)        |
| 7.5.6      | 阻燃性能                           | (364)        |
| 7.5.7      | 吸水性                            | (366)        |
| 7.5.8      | 其他性能                           | (367)        |
| 7.5.9      | 潜在应用领域及不足                      | (369)        |
|            | 参考文献                           | (369)        |
| <b>第8章</b> | <b>芳炔树脂及其复合材料</b>              | <b>(374)</b> |
| 8.1        | 聚芳基乙炔树脂及其复合材料                  | (374)        |
| 8.1.1      | 聚芳基乙炔树脂简介                      | (374)        |
| 8.1.2      | 聚芳基乙炔树脂的合成                     | (375)        |
| 8.1.3      | 聚芳基乙炔树脂的性能                     | (382)        |
| 8.1.4      | 聚芳基乙炔树脂基复合材料的性能                | (388)        |

|                              |       |
|------------------------------|-------|
| 8.1.5 聚芳基乙炔树脂及其复合材料的应用 ..... | (393) |
| 8.2 含硅芳炔树脂及其复合材料 .....       | (396) |
| 8.2.1 含硅芳炔树脂发展概况 .....       | (396) |
| 8.2.2 含硅芳炔树脂的合成反应 .....      | (399) |
| 8.2.3 含硅芳炔树脂的固化反应及其机理 .....  | (403) |
| 8.2.4 含硅芳炔树脂的结构与性能 .....     | (406) |
| 8.2.5 含硅芳炔树脂的应用及前景 .....     | (414) |
| 参考文献 .....                   | (416) |

# 第1章 绪 论

## 1.1 概述

高性能树脂基复合材料是以有机高分子材料为基体和高性能连续纤维为增强材料，并通过复合工艺制备而成的具有两相或两相以上结构、其性能具有明显优于原组分性能的一类新型高性能材料。目前广泛应用的高性能树脂基复合材料主要包括环氧树脂基、氰酸酯树脂基、酚醛树脂基、双马树脂基和聚酰亚胺树脂基复合材料等。先进树脂基复合材料具有高比强度和比模量、抗疲劳、耐腐蚀、可设计性强、便于大面积整体成形，以及具有特殊电磁性能等特点，已经成为继铝合金、钛合金和钢之后最重要的航空航天结构材料之一，并逐步在民生工程、休闲娱乐、交通运输和基础设施等领域得到广泛应用。

各类树脂基复合材料由于其基体材料的化学结构不同，其耐热能力各不相同。通常，作为航空结构复合材料，环氧树脂基复合材料在湿热环境下的最高长期使用温度为 130 ~ 150℃，双马来酰亚胺树脂基复合材料在湿热环境下的最高长期使用温度为 150 ~ 180℃（干态最高使用温度可达 250℃），氰酸酯树脂基复合材料在湿热环境下的最高长期使用温度为 130 ~ 170℃。可见，环氧、双马和氰酸酯树脂基复合材料的最高长期使用温度均低于 250℃。因此，通常将长期使用温度大于 250℃ 的树脂基复合材料称为高温树脂基复合材料。

目前，高温树脂基复合材料主要包括聚酰亚胺树脂基复合材料、聚异酰亚胺树脂基复合材料、芳基乙炔树脂基复合材料、聚脒基树脂基复合材料等，尤其是聚酰亚胺树脂基复合材料的研究和应用最为广泛。

## 1.2 聚酰亚胺树脂基复合材料

聚酰亚胺就是含有酰亚胺重复单元的聚合物，若聚合物分子端基为反应性的基团，经过化学交联则形成热固性聚酰亚胺。热固性聚酰亚胺活性端基包括降冰片烯、乙炔基、苯乙炔基、氰基、马来酰胺、苯并环丁烯、双苯撑、异氰酸酯、苯基三氮烯等。其中双马来酰亚胺由于其独特的性能，已经自成体系，在此不再论述。目前，最重要和使用最广泛的热固性聚酰亚胺是降冰片烯封端聚酰亚胺和苯乙炔封端聚酰亚胺、氰基封端聚酰亚胺。热固性聚酰亚胺树脂基复合材料以其优异的耐热氧化性能、力学性能、介电性能，良好的耐溶剂性能等，在航空航天等领域得到了广泛的应用。

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（见表 1-1），形成了耐温从 280℃ 到 450℃ 的涵盖四代的耐高温树脂基复合材料体系。

表 1-1 聚酰亚胺树脂基体的代次

| 聚酰亚胺代次 | 第一代      | 第二代                                    | 第三代                     | 第四代                    |
|--------|----------|--|-------------------------|------------------------|
| 聚酰亚胺牌号 | PMR-15   | PMR-II-50, AFR-700A, AFR-700B, PETI330 | AFRPE-4, RP-46, DMBZ-15 | P <sup>2</sup> SI900HT |
| 耐温等级   | 280~315℃ | 315~370℃                               | 370~426℃                | 426~500℃               |

### 1.2.1 第一代耐高温聚酰亚胺树脂基复合材料

PMR (Polymerization of Monomer Reactants) 型聚酰亚胺起源于 1970 年, 结构上是以降冰片烯为端基的聚酰亚胺预聚物。最早形成牌号的是 P13N 聚酰亚胺, 采用酰胺酸的合成路线, 但其树脂 [动力] 黏度大, 加工困难, 并未得以广泛应用。

美国国家航空航天局刘易斯 (NASA Lewis) 研究中心 (1999 年更名为格伦 (Glenn) 研究中心) 的塞拉菲尼 (Serafini) 等在 1972 年发明了改进聚酰亚胺复合材料的制备方法。这种方法是先将二酯化的芳香四酸和芳香二胺以及封端剂 (一般为 5-降冰片烯-2, 3-二羧酸单甲酯, NE) 溶解在低沸点的醇类溶剂中, 制成单体混合物的浸渍液, 由于这是一种单体的溶液, 所以可以做到高浓度、低黏度。然后用它对增强纤维进行浸渍, 制成预浸料。在除去了预浸料中的绝大部分溶剂之后, 经过裁切、铺层的预浸料坯件 (一般是放在真空袋和热压罐中) 被置于 120~232℃ 的温度环境中, 使二酸二酯和二胺单体酰胺化、亚胺化环化生成带有活性封端剂的酰亚胺预聚体。然后进一步升高温度, 使预聚体发生加成交联反应, 从而得到具有优异耐热性能和力学性能的聚酰亚胺复合材料。在 PMR 聚酰亚胺树脂的固化阶段很少或基本没有挥发物放出, 因而使得聚酰亚胺复合材料的加工 (特别是预浸和成形) 变得更加容易, 而且材料的性能也得到了保证。

PMR 方法逐渐成为制备热固性聚酰亚胺复合材料的重要方法之一。经过多年的发展, 形成了以 PMR-15 为代表的第一代聚酰亚胺树脂基体体系。

PMR-15 聚酰亚胺树脂是第一个高温宇航复合材料树脂, 也是目前最为广泛使用的 PMR 聚酰亚胺, 其复合材料在 288℃ 具有良好的热氧化稳定性, 288~315℃ 范围内根据不同的使用温度 PMR-15 复合材料可使用 1000~10000h。PMR-15 碳纤维复合材料在 335℃ 老化 1000h 后, 仍保持较好的力学性能。

作为第一代聚酰亚胺复合材料, PMR-15 复合材料虽然在发动机上得到广泛使用, 但也存在许多不足, 限制了它在更大范围内的应用。如工艺性较差、耐温不足, 而且采用有致癌风险的 MDA 作为原材料等问题, 限制了 PMR-15 复合材料在更高温度和形状复杂结构上的应用。

### 1.2.2 第二代耐高温聚酰亚胺树脂基复合材料

为了进一步提高聚酰亚胺复合材料的耐热性, 满足 350~371℃ 的耐温环境要求, 在 PMR-15 的基础上研制了具有耐高温、易于加工等特点的新型第二代聚酰亚胺树脂基体。

NASA 最早研制的可在 371℃ 下长期使用的第二代 PMR 聚酰亚胺树脂是 PMR - II，使用的二酐单体是高温下热稳定性好的 4,4 - (六氟异丙基) 双邻苯二甲酸二酐 (6FDA) 和对苯二胺 (P - PDA)，以及封端剂降冰片烯酸酐 (NA)。在 PMR - II 基础上，使用不同类型的反应性封端剂 (包括 NA、对氨基苯乙烯 (PAS)、2,2' - 对环芳烃和苯乙炔基等) 和其他二酐二胺单体，制备了系列第二代聚酰亚胺树脂基体。

降冰片烯酸酐封端的第二代聚酰亚胺树脂的典型代表包括 NA 双封端的 PMR - II 和美国空军研究实验室 (AFRL) 开发的 AFR - 700。在 PMR - II 树脂体系中，通过增加预聚物分子量、减少封端剂含量可以提高材料的热氧化稳定性，但是预聚物分子量增加将导致复合材料成形工艺性能恶化，目前使用最多的预聚物分子量为 5000 的树脂简称为 PMR - II - 50。PMR - II - 50 树脂基复合材料在 371℃ 下具有非常优异的热氧化稳定性，但其复合材料在室温和高温下的力学性能不够理想，需要进一步提高。

NASA 使用对氨基苯乙烯代替 PMR - II 中的 NA 作为封端剂合成了 V - CAP - 75 聚酰亚胺，如图 1 - 1 所示。由于采用对氨基苯乙烯为封端剂，V - CAP - 75 具有比 PMR - II 更好的加工工艺性，但是固化后的聚酰亚胺材料的玻璃化转变温度  $T_g$  较之 PMR - II 低一些。将 V - CAP - 75 在 371℃ 空气中后固化 20h，然后在氮气中 399℃ 再后固化 20h 可以得到较高的  $T_g$  和良好的力学性能，而在氮气中 399℃ 下后固化 40h 聚酰亚胺开始分解，使材料的力学性能反而有所下降。对氨基苯乙烯交联温度比较低，交联反应在 130℃ 左右开始，与酰亚胺化的温度发生重叠，因此工艺窗口很窄，复合材料内部较差。目前美国使用碳纤维增强的 V - CAP - 75 树脂基复合材料成功制备了 PLT - 210 压气机机匣和 F - 100 的分流环。

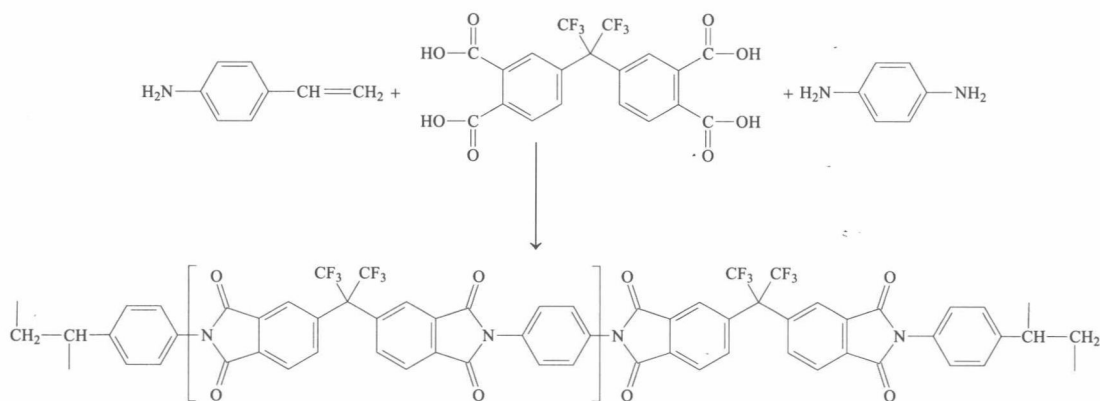


图 1 - 1 V - CAP - 75 树脂的化学结构

### 1.2.3 第三代耐高温聚酰亚胺树脂基复合材料

在第二代聚酰亚胺树脂体系发展的基础上，为了进一步提高树脂基体的耐热性和工艺性，尤其是树脂基体的耐热性，NASA 和美国空军研究实验室等研制了第三代聚酰亚胺树脂基体。

苯乙炔基封端剂因其良好的热氧化稳定性被用于耐 371℃ 以上聚酰亚胺树脂的制备，迈耶 (Meyer) 等使用 3 - 苯乙炔基苯胺代替 PMR - II 中的 NA，制备了 PMR 型聚酰亚胺

的低聚物，该树脂体系固化后  $T_g$  约为  $382^\circ\text{C}$ 。此外，他们使用 4-苯乙炔基苯酐制备了其他聚酰亚胺。庄 (Chuang) 等使用 4-苯乙炔基苯酐封端剂代替 PMR-II 中的 NA 制备了 HFPE 基体树脂，HFPE 比 PMR-II 具有更好的加工性和热氧化稳定性，并可采用溶剂辅助的 RTM 方法成形性能良好的复合材料。碳纤维增强的 HFPE 复合材料经过  $-54 \sim 315^\circ\text{C}$  的热循环后保持了良好的力学性能，并且没有微裂纹产生，复合材料具有良好的抗分层和抗热冲击能力。

AFRPE-4 是在 PMR-II 的基础上，采用 4-苯乙炔基苯酐替代降冰片烯酸酐，并采用耐热性高的 2,2-双(3,4-二甲酸)六氟丙烷二酐单体和其他耐热改性单体。AFRPE-4 的玻璃化转变温度可达  $445^\circ\text{C}$ 。

美国空军研究实验室的 AFR-700 聚酰亚胺预聚物的分子量为 4400，预聚物的一端是降冰片烯酸酐封端，另一端为氨基 (AFR-700B) 或酐基 (AFR-700A)，高温下单封端树脂中一端的氨基和降冰片烯端基的双键发生热交联，生成具有共轭结构的连接键，这种共轭键比饱和的脂肪键有更强的刚性，使材料的  $T_g$  大幅度提高，AFR-700B 复合材料力学性能的高温保持率也明显高于 PMR-II-50 复合材料。但是，单封端的 PMR 聚酰亚胺必须在更高温度下后固化，这是由于氨基与降冰片烯双键的交联需要更高的温度和更长的时间。

Chuang 等采用与 PMR-15 树脂基复合材料相类似的加工工艺，采用侧甲基取代联苯二胺替代 MDA 合成 DMBZ-15 聚酰亚胺树脂，制备得到了 T650-35 增强的 DMBZ-15 树脂基复合材料，复合材料的  $T_g$  达到了  $418^\circ\text{C}$  (见表 1-2)。

表 1-2 PMR-15 和 DMBZ 碳纤维复合材料玻璃化转变温度比较

| 树脂     | DMA ( $^\circ\text{C}$ , $E'$ ) |     | DMA ( $^\circ\text{C}$ , $\tan\delta$ ) |     | TMA/ $^\circ\text{C}$ |     |
|--------|---------------------------------|-----|---|-----|-----------------------|-----|
|        | NPC                             | APC | NPC                                     | APC | NPC                   | APC |
| DMBZ   | 409                             | 414 | 425                                     | 430 | 403                   | 420 |
| PMR-15 | 345                             | 348 | 375                                     | 376 | 320                   | 346 |

注：NPC—无后固化，APC—后固化。

### 1.2.4 第四代耐高温聚酰亚胺树脂基复合材料

在美国小企业技术转移计划 (Small Business Technology Transfer, STTR) 的支持下，发展了第四代耐温  $450^\circ\text{C}$  的有机无机杂化聚酰亚胺复合材料树脂基体。通常情况下，将硅烷、硅氧烷或碳硼烷等具有无机特性的结构引入聚酰亚胺分子链，以提高聚酰亚胺树脂的热分解温度、玻璃化转变温度和电性能等。目前，有两种方法将硅烷引入聚酰亚胺分子，一是将氨基丙烯封端的硅氧烷与酸酐单体反应，使硅氧烷链段引入聚酰亚胺分子骨架中；二是将甲氧基或乙氧基硅烷封端的聚酰亚胺齐聚体水解并缩合交联，从而合成含硅的有机无机杂化聚酰亚胺树脂。

目前，第四代有机无机杂化聚酰亚胺树脂中只有 P<sup>2</sup>SI 900HT 初步形成了材料牌号，其玻璃化转变温度高达  $489^\circ\text{C}$  ( $\tan\delta$ )，可在  $425^\circ\text{C}$  以上长期使用，表 1-3 是 P<sup>2</sup>SI 900HT 树脂的物理性能。

表 1-3 P<sup>2</sup>SI 900HT 树脂的物理性能

| 项目                             |              | 性能值  | 试验方法       |
|--------------------------------|--------------|------|------------|
| 玻璃化转变温度<br>/°C                 | $E'$         | 454  | ASTM D7028 |
|                                | $E''$        | 471  |            |
|                                | $\tan\delta$ | 489  |            |
| 密度/ ( $\text{g}/\text{cm}^3$ ) |              | 1.35 | ASTM D792  |

### 1.2.5 液态成形聚酰亚胺树脂基复合材料

针对 PMR 型聚酰亚胺树脂的成形工艺性较差和耐热性不能满足更高使用温度要求的问题, 20 世纪 90 年代, NASA 开发了以苯乙炔苯酞 (4-PEPA) 封端的树脂基体。由于 4-PEPA 的交联温度比双马和 NA 封端的 PMR 树脂高 100°C 左右, 即将固化反应的温度向高温一侧扩展, 使得加工窗口变宽。PETI-5 是第一个研发成功的 PETI 型聚酰亚胺树脂, RTM 聚酰亚胺树脂基本都是在 PETI-5 的基础上进行改性。将 PETI-5 中的二胺 1, 3, 3-APB (85%): 3, 4-ODA (15%) 调整为 1, 3, 3-APB (75%): 3, 4-ODA (25%), 二酐 4, 4-BPDA 和封端剂 4-PEPA 不变, 同时将分子量由 5000g/mol 降低到 750g/mol, 其在 280°C 下 2h 后的黏度为 0.6Pa·s。该树脂被命名为 PETI-RTM。但其玻璃化转变温度仅 250°C 左右。将刚性更好的二胺 1, 3, 4-APB 取代 PETI-RTM 中的二胺 1, 3, 3-APB, 其他单体不变, 在维持分子量为 750g/mol 不变的情况下, 树脂的黏度不变, 然而该树脂固化后的玻璃化转变温度提高了 52°C, 达到 298°C (PETI-298)。

在 PETI-298 的基础上, 将刚性更大的 m-PDA 取代柔性的 3, 4-ODA, a-BPDA 替代 s-BPDA, 保持分子量为 750g/mol 不变, 该树脂固化后的玻璃化转变温度为 330°C, 故将其命名为 PETI-330。PETI-330 在 280°C 时黏度为 0.06~0.09Pa·s, 并且能维持 2h 以上, 完全满足 RTM 工艺的要求。PETI-330 与 PETI-298 相比较而言, 其黏度降低一个数量级, 但是玻璃化转变温度却提高 40°C, 这表明, 在维持分子量不变的情况下, 改变二胺的种类以及比例, 可以在实现降低树脂黏度的同时提高复合材料的耐热性能。

利用异构联苯二酐 3, 4-BPDA 的特性, 在 PETI-330 的基础上, 引入刚性更好的二胺 TFMBZ 取代 m-PDA, 该树脂固化后的玻璃化转变温度为 375°C。因此, 将其命名为 PETI-375。PETI-298、PETI-330 和 PETI-375 的黏度比较见表 1-4。

表 1-4 PETI-RTM 树脂黏度比较

| 预聚物      | 二胺组成/%                           | BPDA   | 280°C 下的初始黏度/ ( $\text{Pa}\cdot\text{s}$ ) | 280°C 下 2h 后的黏度/ ( $\text{Pa}\cdot\text{s}$ ) |
|----------|----------------------------------|--------|--|---|
| PETI-298 | 1, 3, 4-APB (75), 3, 4'-ODA (25) | 4, 4'- | 0.6  | 1.4   |
| PETI-330 | 1, 3, 4-APB (50), m-PDA (50)     | 3, 4'- | 0.06                                       | 0.9   |
| PETI-375 | 1, 3, 4-APB (50), TFMBZ (50)     | 3, 4'- | 0.1  | 0.4   |



目前液态成形聚酰亚胺树脂及工艺技术基本成熟，主要产品为 PETI-330 和 PETI-375 或与它们结构相似的聚酰亚胺树脂。

### 1.3 耐高温氰基树脂基复合材料

含有单氰基或者邻苯二甲腈基团的树脂称为氰基树脂，也把含有邻苯二甲腈基团的树脂称为邻苯二甲腈树脂。氰基树脂也分为热塑性和热固性氰基树脂。热塑性氰基树脂最典型的是聚芳醚腈树脂，侧链氰基的存在使得聚芳醚腈相比于其他聚芳醚类聚合物在耐热性和力学性能方面更好。聚芳醚腈经过催化交联后，由于三嗪环交联网络的形成，其耐热性和机械强度得到增加，玻璃化转变温度、初始分解温度、残重率、拉伸强度都得到一定提高。同时，聚芳醚腈树脂具有优异的阻燃性能，不加阻燃剂即可达到 UL94V-0 级，极限氧指数可达 42%。

20 世纪 80 年代，中国科学院化学研究所合成了一系列单氰基芳杂环化合物。研究表明，含有单氰基的单体化合物在路易斯酸类化合物（如  $ZnCl_2$  等）的催化下，三聚成三嗪环，从而形成体型交联结构，固化物具有优异的热氧化稳定性。其中，比较典型的单体为含有噻唑结构的氰基化合物。单氰基之间交联形成了三嗪环结构，又由于分子链中的噻唑结构很稳定，所以整个固化物具有优异的热氧化稳定性。对比研究表明，噻唑结构的单氰基树脂恒温 200h 后该类聚合物的失重仅比石墨稍多，明显少于聚酰亚胺等材料，具有比聚酰亚胺树脂更好的热氧化稳定性。但是，含有单氰基的芳杂环聚合物合成困难，其中要用到毒性较大的氰化亚铜（ $CuCN$ ）或者氰化钾（ $KCN$ ），大量制备存在很大安全风险。此外，芳杂环单氰基化合物都具有较高的熔点（通常大于  $250^{\circ}C$ ），并需要在  $300^{\circ}C$  以上的高温反应十多个小时，成形工艺困难。

邻苯二甲腈单体在加热条件下通过腈基的加成聚合交联反应制备得到邻苯二甲腈树脂。热固性氰基树脂的主要特点是氰基交联后具有良好的热氧化稳定性及力学性能，固化完全的氰基树脂在  $375^{\circ}C$  的高温下力学性能长期保持稳定，在温度高达  $450^{\circ}C$  时仍未出现玻璃化转变或软化现象，可以与某些类型的热固性聚酰亚胺树脂相媲美。邻苯二甲腈氰基树脂固化反应过程中没有小分子副产物放出，并且单体的聚合反应过程可以通过温度、固化剂种类、含量等多种试验条件加以有效控制，聚合物初始熔融黏度低，具有良好的工艺性能。表 1-5 是典型的氰基树脂的基本性能。

但是，目前邻苯二甲腈树脂体系也存在一些不足，邻苯二甲腈单体的熔点较高（大于  $200^{\circ}C$ ），树脂体系的熔融温度较高，进而成形温度较高，且加工窗口变窄，邻苯二甲腈树脂的抗冲击韧性也需要进一步改善以满足航空航天主结构的力学要求。

表 1-5 典型的氰基树脂及其基本性能

| 类型          | 典型结构 | $T_g/^{\circ}C$ | 交联温度/ $^{\circ}C$ |
|-------------|------|-----------------|-------------------|
| 热塑性<br>氰基树脂 |      | 148             | 300 ~ 350         |