

# 石墨纤维/NR-150复合材料及其应用

杨 大 灼

聚酰亚胺是目前有机高分子材料中使用温度最宽 ( $-200\sim+260^{\circ}\text{C}$ )，高温下的尺寸稳定性、机械性能、耐腐蚀性等均佳的一种塑料。但是，一般的聚酰亚胺由于不溶不熔，加工困难，使用受到限制，因此需要进一步提高和改进。

含氟聚酰亚胺，是聚酰亚胺的一个改性品种，保持了聚酰亚胺的优异耐热性和高温机械强度，同时又改进了聚酰亚胺树脂的流动性和抗氧化性，是一种性能优异的可溶性聚酰亚胺，美国杜邦公司在1975年正式商品生产，命名为NR-150。本文仅就其制造方法、一般特性及作为粘结剂与石墨纤维制成复合材料在发动机上的应用情况简述如下。

## NR-150的制备和性能特点

NR-150是以2,2-双(3,4-二羧基苯基)六氟丙烷二酐与各种芳香二胺缩聚而成的含氟聚酰亚胺；也可以由2,2-双(3,4-二羧基苯基)六氟丙烷(6FTA)与芳香二胺缩聚而成。

制得的可溶性聚酰亚胺粉末在 $420^{\circ}\text{C}$ 、40分钟热处理后的熔融指数在0.2克/分以上。为使在熔融状态下具有良好的熔融粘度稳定性，须加入苯酐作封端基。用此法制得的聚酰亚胺，可用挤出、注射、模塑等方法加工成形，得到孔隙度极小的成品。有NR-150A、NR-150B、NR-150C(NR-150AB)三种型号，见表1。随所用胺类不同，产品的玻璃化温度也不同。该三种型号被称为第一代产品，NR-150A<sub>2</sub>、NR-150B<sub>2</sub>和NR-150A<sub>2</sub>B<sub>2</sub>被称为第二代产品，这些产品是作为基体树脂使用的树脂溶液，其性能见表2。第二代NR-150产品

与第一代产品比较，在韧性和热氧化稳定性方面有较大的改进，其它性能大体相似。

另外，还可把2,2-双(3,4-二羧基苯基)六氟丙烷二酐迅速加入到二甲基甲酰胺(DMF)和无水乙醇中进行酯化，再加入4,4'-二胺基二苯醚和间苯撑二胺的干粉混合物(和二酐等克分子量)进行反应，得到固体含量为30%的粘液。可供浸渍各种纤维及其织物，如碳纤维、玻璃纤维、硼纤维或石墨、碳化硅等纤维，用量为40~70%(体积)，再制成各种层压材料。

目前制造层压材料的加工方法有两种，一种是真空袋-热压器法，另一种是真空袋-烘炉法。前者较复杂，后者不需热压器之类的压力加热设备。真空袋-烘炉法所制得的层压材料，孔隙含量较高(7~10%)，但它仍具有相当好的弯曲强度和剪切强度，可以达到真空袋-热压器法所制材料强度的89%。更简单的加工方法也正在探索研究。

以石墨纤维增强的NR-150A和NR-150B<sub>2</sub>复合材料层压制件的性能见表3和表4。从表3数据中值得注意的是孔隙含量低(不到2%)和室温短臂剪切强度很高(16600磅/英寸<sup>2</sup>)，在 $250^{\circ}\text{C}$ 时弯曲模量还保留90%，虽然弯曲强度与短臂剪切强度降低最大，分别为100000磅/英寸<sup>2</sup>与6500磅/英寸<sup>2</sup>，但仍在较好的范围内。表4系采用NR-150B<sub>2</sub>与不同石墨纤维(经处理的Magnamite高模量纤维HMS、经处理的Magnamite高强度纤维HTS、经处理的MagnamiteA型纤维AS与Modmor11型纤维)制成的单向层压制件的性能，可以看出，纤维的类型对层压制件的性能有影响，一般机械性能大小的顺序是AS>HTS>HMS，而NR-150

表 1 含氟聚酰亚胺的品种

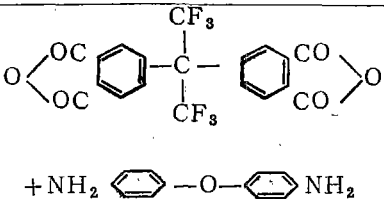
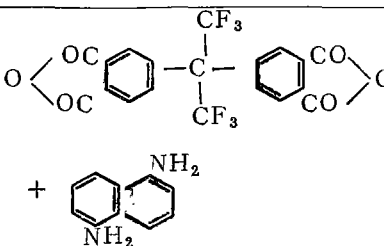
品 种 型 号	聚 合 物 种 类	特 性
NR-150A		玻璃化温度290°C  长期使用温度260°C
NR-150B		玻璃化温度365°C  长期使用温度316°C
NR-150C	NR-150A 与NR-150B混合	玻璃化温度约320°C

表 2 未增强的NR-150树脂性能的比较

性 能	NR-150A	NR-150A <sub>2</sub>	NR-150B	NR-150B <sub>2</sub>
树脂密度, 克/毫升	1.42	1.42	1.40	1.46
洛氏硬度	60	68	101	70
玻璃化温度, °C	290	282	365	362
弯曲强度, 室温, 磅/英寸 <sup>2</sup>	14100	14100	12000	17000
弯曲模量, 室温, 磅/英寸 <sup>2</sup>	530000	578000	598000	605000
拉伸强度, 磅/英寸 <sup>2</sup>				
室 温	11300~12100	12600~16100	14000	16000
260 °C	3100~3400	4000~4300		
316 °C			4300	4500
伸长率, %				
室 温	2.8~3.6	3.5~8.0	3	6
260 °C	26~51	54~69		
316 °C			35	65
拉伸模量, 磅/英寸 <sup>2</sup>				
室 温	488000~526000	471000~571000	600000	580000
260 °C	183000~190000	186000~203000		
316 °C			135000	150000
缺口悬臂冲击强度, 室温, 英尺·磅/英寸	0.7	0.7	0.54	0.77
热稳定性				
500°C热失重(空气或氮气中), %	1.0	1.0	1.0	1.0
335°C等温热失重 (空气中), %/小时	0.082	0.086	0.032	0.013

B<sub>2</sub>与Modmor11石墨纤维的层压制件也获得良好的结果,在316℃下的短臂剪切强度达9000磅/英寸<sup>2</sup>。

关于NR-150A石墨纤维层压制件的空气老化数据列于表5,从重量变化与所保留的机械性能来看,用MAGNAMITE AS石墨纤维增强NR 150A层压制件,在260℃下暴露于空气中经5000小时,结果良好。在250℃下测定其弯曲强度,还保留70%,甚至再经过4400小时(总暴露9400小时),也只再降低5%而已,唯重量损失较高(10.9%),这可能是由于石墨纤维被氧化的原因。

NR-150B<sub>2</sub>以MAGNAMITE HMS石墨纤维增强的单向层压制件的空气老化试验数据列于表6。可以看出,在260℃下最长的试验时间为5000小时。在此条件下,其机械性能基本上未发生变化,重量损失仅为0.7%。在288℃下

经1850小时,在316℃下经3000小时以及在343℃下经500小时后也获得良好的结果。试片上未出现任何表面腐蚀或者由于树脂脆化而产生细微裂纹。根据这些结果,估计HMS石墨纤维/NR-150B<sub>2</sub>层压制件的半寿期(至弯曲强度保留50%的时间)在260℃下约为50000小时,在316℃下约为5000小时和在371℃为500小时。

表 3 石墨纤维/NR-150A单向层压制件的性能(NMP溶剂)

性 能	试验温度, °C	
	23	250
弯曲强度,磅/英寸 <sup>2</sup>	222000	100000
弯曲模量,磅/英寸 <sup>2</sup>	15.9×10 <sup>6</sup>	14.3×10 <sup>6</sup>
短臂剪切强度,磅/英寸 <sup>2</sup>	16600	6500
压缩强度,磅/英寸 <sup>2</sup>	124000	
横向拉伸强度,磅/英寸 <sup>2</sup>	12900	

表 4 石墨纤维/NR-150B<sub>2</sub>单向层压制件

性 能	纤 维 类 型			
	MAGNAMITE HMS	MAGNAMITE HTS	MAGNAMITE AS	Modmor11
树脂含量, %	38	40	40	34
纤维体积, %	52	55	55	60
孔隙体积, %	<2	<2	<2	<2
玻璃化温度, °C	350	355	358	
弯曲强度, 磅/英寸 <sup>2</sup>				
23 °C	126000	175000	202000	188000
316 °C	99000	74000	97000	122000
弯曲模量, 磅/英寸 <sup>2</sup>				
23 °C	21×10 <sup>6</sup>	15×10 <sup>6</sup>	15×10 <sup>6</sup>	16×10 <sup>6</sup>
316 °C	20×10 <sup>6</sup>	13×10 <sup>6</sup>	13×10 <sup>6</sup>	14×10 <sup>6</sup>
短臂剪切强度, 磅/英寸 <sup>2</sup>				
23 °C	7400	7500	12800	10000
316 °C	4600	5900	6400	9000

表 5 石墨纤维MAGNAMITE AS/NR-150A单向层压制件\*在260℃的空气老化

	对照指标	1000小时	5000小时	9400小时
孔隙体积, %	<1			
纤维体积, %	56			
玻璃化温度, °C	280~300			302
弯曲强度, 磅/英寸 <sup>2</sup> , 250 °C	92500	93000	64800	60200
短臂剪切强度, 磅/英寸 <sup>2</sup> , 250 °C	9200	7500	5300	5300
重量损失, %		1.1	2.6	10.9

\*15层制件, 110密耳厚。

表 6 MagmamiteHMS/NR-150B<sub>2</sub> 单向层压制品 (100~125密耳厚) 的空气老化

性 能	对照 (老化前) 指 标	5000小时 260°C	1850小时 288°C	3000小时 316°C	500小时 343°C
树脂重量, %	38				
纤维体积, %	52				
孔隙体积, %	<2				
玻璃化温度, °C	350	330	345	360	381
弯曲强度, 磅/英寸 <sup>2</sup>					
23 °C	126000	96000	91000	82000	74700
260 °C					
288 °C	90000				
316 °C	99000				
343 °C	72000				
弯曲模量, 磅/英寸 <sup>2</sup>					
23 °C	21×10 <sup>6</sup>	18×10 <sup>6</sup>	22×10 <sup>6</sup>	19×10 <sup>6</sup>	17×10 <sup>6</sup>
260 °C					
288 °C	22×10 <sup>6</sup>				
316 °C	20×10 <sup>6</sup>				
343 °C	17×10 <sup>6</sup>				
短臂剪切强度, 磅/英寸 <sup>2</sup>					
23 °C	7400	6200	6000	5900	5800
260 °C					
288 °C	4000				
316 °C	4600				
343 °C	4600				
重量损失, %		0.7	1.0	2.5	1.5

## 石墨纤维/NR-150复合 材料的应用

这类复合材料成功地用作F 15 飞机的F-100发动机喷管鱼鳞片, 飞行了100多小时, 表明能承受飞行条件超过316°C的高温。此种

复合材料制的喷管鱼鳞片在 F-15 飞机的右侧发动机上进行了成功的飞行 (图 1)。图 2 为 F 15 飞机右侧发动机的原位置喷管鱼鳞片。黑色鱼鳞片即为复合材料。在飞行试验前通过了弯曲、扭转、振动、极端温度及苛刻的化学介质等试验。

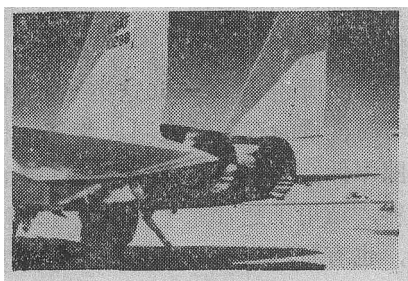


图 1

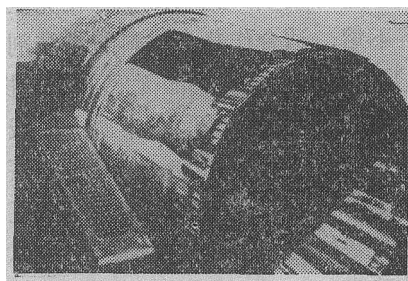


图 2

# 苏联航空燃气涡轮发动机用材梗概

胡福田 傅 媛

六十年代以来,苏联航空发动机获得了较快的进展,近年来又出现了高推重比燃气涡轮发动机,所选用的材料也有很大变化,下面仅就苏联航空燃气涡轮发动机用材情况,作一简要介绍。

## 一、轴向式压气机用材料

**进气装置** 根据进气装置所承受温度的高低,选择不同材料。例如,承受温度 $t \leq 250^{\circ}\text{C}$ ,选用硬铝板材; $t \leq 500^{\circ}\text{C}$ 时,改用钛合金板材; $t > 500^{\circ}\text{C}$ 时,则选用1X18H9T不锈钢板材。

**压气机盘** 也是根据承受温度的高低和其它工作条件,选择不同的材料,经模锻和机械加工而成。承受温度在 $250^{\circ}\text{C}$ 以下的压气机盘,采用的材料是AK2、AK4-1、БД17铝合金,其中AK4-1变形铝合金系由AK4合金经变质处理而得,化学成分是:1.9~2.5%Cu、1.4~1.8%Mo、 $\leq 0.2\%$ Mn、1.0~1.5%Fe、

1.0~1.5%H,具有高的强度,热状态下具有较好的塑性、焊接性和切削加工性。热处理规范是:525~535 $^{\circ}\text{C}$ 淬火,170 $^{\circ}\text{C}$ 人工时效16小时。БД17铝合金的化学成分是:2.6~3.2%Cu、2.0~2.4%Mg、0.45~0.7%Mn,抗腐蚀性高于AK4-1,热变形时的塑性高,锻造和模锻温度为350~450 $^{\circ}\text{C}$ ,焊接性能较好,且有良好的切削加工性能。

承受温度为450~550 $^{\circ}\text{C}$ 的压气机盘,采用BT3-1和BT10钛合金,后者在500~550 $^{\circ}\text{C}$ 下使用。BT3钛合金的化学成分为4.0~6.2%Al、2~3%Cr,具有高的抗腐蚀性和高的强度,在850~1050 $^{\circ}\text{C}$ 下可进行热变形加工。锻造或模锻之后,为了消除冷作硬化并使性能均匀,可在700~800 $^{\circ}\text{C}$ 进行退火处理。BT3-1钛合金的化学成分是4.0~6.2%Al、1.5~2.5%Cr、1.0~1.8%Mo,添加钼可使其组织稳定,具有高的热强性。也可以选用0XH3M、30XГCA、

## 几点看法

1. 由于基体树脂NR-150结构中引入了 $(\text{CF}_3)_2\text{C}=\text{六氟异丙叉基团}$ ,因而改进了原来聚酰亚胺树脂的流动性,使之成为可溶性聚酰亚胺,便于加工成型,且NR-150在完全亚胺化后不溶不熔,适合作复合材料的粘结剂。

2. 这类聚酰亚胺是非结晶无定形聚合物,充分固化后基本上无链间交联,本质上属线型结构,固化后仍然是热塑性的。在聚合物熔点或玻璃化温度以上施加压力时仍具有熔融流动性,故以它为基体树脂制造的复合材料可以达到很低的孔隙率。

3. 由于NR-150分子结构中具有高键能的C-F键和F原子的屏蔽效应即C链外是F原子形成的保护层,因此这类树脂表现出突出的高低温使用性能和化学稳定性。与过去的聚酰亚胺相比,以NR-150为基体树脂的复合材料具有优良的韧性和机械强度,性能再现性好,并具有优异的热氧化稳定性。

综上所述, NR-150这类含氟聚酰亚胺树脂与高模量的石墨纤维制成的复合材料是一种孔隙率低,具有优良的热机械性能的高温结构材料,适用于超音速飞机喷气发动机喷管鱼鳞片,也有资料报导可作风扇叶片及其它靠近发动机的耐高温部件。