

新型热塑性基体及其复合材料 在航空、航天上的应用

莫美芳

摘 要

近几年,国外开发了几种新型耐热复合材料,而且在航空、航天上的用量不断增加。本文较详细地介绍聚醚醚酮(PEEK)、聚醚砜(PES)和聚苯硫醚(PPS)三种新型热塑性基体复合材料及其在航空、航天上的应用情况。

一、PEEK、PES和PPS 三种新型树脂特性 [1,2,3]

PEEK是英国ICI开发的芳香族聚醚系半结晶型热塑性塑料。是以4,4'-二氯二苯酮与对-苯二酚二钾盐在350℃下制得。近几年,日本三菱采用新合成法,以二苯醚和光气为原料,在混有氯化铝的溶液中进行反应制得。原料费仅为ICI法的 $\frac{1}{8}$,反应温度只有28~45℃。收率与ICI法相当。约为85~90%。新合成法大大降低了PEEK树脂的成本。

由于PEEK分子链中含有苯环,这就大大增加了PEEK树脂的刚性和耐高温性,使之具有比PES树脂更高的热稳定性和化学稳定性。PEEK耐化学溶剂性优于氟塑料。PEEK醚键增加了分子链的柔顺性,使其加工成型性能好。

PES也是ICI开发的,它是一种非结晶型热塑性树脂。商品名“victrex”。能够耐150~160℃蒸汽,耐酸、碱和汽油。此外,这种树脂耐燃性和电气性能均好,不易受介电常数、介电损耗的温度的影响,易于成型加工。

PPS树脂是美国菲利普采用对-二氯苯为原料,在硫化钠存在的情况下,引入活泼的第三单体1,2,4-三氯苯并添加多种助剂,加压反应制得。PPS为结晶型热塑性树脂,于1973年投放市场,商品名为“Ryton”。

PEEK、PES和PPS三种新型树脂的物理机械性能见表1。这三种树脂都具有优异的力

学性能。热稳定性和化学稳定性都很好。PES耐150~160℃的过热水和过热蒸汽;PEEK能在200℃的过热水或过热蒸汽中长期工作。短期耐290℃。PPS热变形温度在260~280℃。在200℃下几乎没有可溶解PPS树脂的溶剂。从表1看出,PEEK、PES和PPS三种新型树脂都具有优异的耐冲击性能、刚性和伸长率。

此外,PEEK和PES还具有优良的耐辐射性。PEEK在 1×10^7 Gy γ 射线辐射下,无明显变化。PEEK、PES和PPS都具有优异的阻燃性能。不添加任何阻燃剂,PES的阻燃性能符合美国塑料阻燃性能试验标准UL-94V-0(0.46mm)的要求。而PEEK的低发烟性大大优于PES。

二、纤维增强PEEK、PES 和PPS基体复合材料

1. PEEK和PES基体复合材料特性

碳纤维增强PEEK基体复合材料是一种新型耐热复合材料,商品名APC(芳香族聚合物基复合材料)。APC这种新型预浸料具有极优异的抗蠕变、抗湿热老化特性。表2是不同纤维增强PEEK和PES基体复合材料的力学性能比较。^{4,5,6,7}从表2可以看出,碳纤维增强PEEK基体复合材料的刚性和抗蠕变性能大大优于玻璃纤维增强PEEK基体复合材料。另外,碳纤维的强度越大,其复合材料刚性和抗蠕变性能越好。纤维的长度也显著影响其复合材料的力学性能。

表 1 PEEK、PES和PPS三种
新型树脂的物理机械性能

树脂类型 性能	PEEK	PES	PPS
密度, g/cm ³	1.30	1.34	1.37
成型收缩率, %	1.1	0.6	0.13
玻璃化温度, °C	143	225	88
热变形温度, °C	152	203	260~280
外观	琥珀色透明固体	琥珀色透明固体	
熔点, °C	334	—	280
吸水率, %	0.14	0.43	0.02
拉伸强度, MPa	97	84	89.6
拉伸模量, GPa	2.8	2.4	2.6
断裂伸长率, %	80~150	40~80	1.6~10
弯曲强度, MPa	142	129	421
弯曲模量, GPa	3.7	2.6	
线膨胀系数, ($\times 10^{-5}/^{\circ}\text{C}$)	5.0	5.5	2.5
悬臂梁冲击强度, (J/m)			
缺口	6~9	8.7	2.5
无缺口		不断(160)	18.7
电性能:			
体积电阻率, $\Omega\cdot\text{m}$	10^{14}	$10^{15}\sim 10^{16}$	10^{14}
介电常数, F/m	3.4	3.5	3.1
介电损耗, 10^{-5}HZ	0.004	0.0035	
介电强度, kV/mm	19	16	15
可燃性, UL-94	5V~V-1	V-0~V-1	V-0

分子结构:

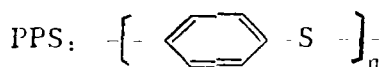
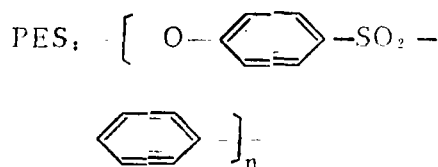
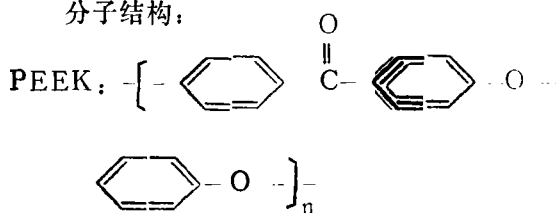


图1、图2和图3是碳纤维增强PEEK和PES基体复合材料的45°方向拉伸强度、层间剪切强度和弯曲疲劳强度的曲线^{1,2}。从图1可以看出, PEEK和PES基体复合材料的45°方向拉伸强度比EP(环氧)稍低。但PES基体复合材料断裂伸长率比EP高得多。这表明树脂伸长率愈高, 其复合材料断裂韧性愈高。从图2可以看出, PEEK和PES基体复合材料耐疲劳性能都很好。PEEK和PES基体复合材料弯曲疲劳曲线变化平缓, 两曲线几乎重叠。

从图3可以看出PEEK基体复合材料抗冲击性能大大优于碳/环氧复合材料的抗冲击性能。

据报导, 碳纤维增强PEEK基体复合材料在大于79MPa的拉伸应力下, 能耐100万次以上反复冲击。PES基体复合材料在室温20MPa负荷下, 三年后的蠕变只有1%。在150℃10MPa负荷下, 三年后的蠕变也是1%。

此外, 碳纤维增强PEEK和PES基体复合材料对航空燃油和溶剂都具有极好的抗耐性。耐火焰穿透性比铝合金强。

2 纤维增强PPS基体复合材料的特性

近几年, 美国菲利普开发的碳纤维增强的PPS基体复合材料是一种热塑性复合材料, 具有优异的刚性和耐冲击性能。耐热性和阻燃性都很好。表3是不同纤维增强PPS基体复合材料的力学性能^{1,2,3}。从表中可以看出, 高强度碳纤维T-800增强的PPS基体复合材料的力学性能, 大大优于所有其它纤维增强的PPS基体复合材料的力学性能。表明纤维强度越大, 其复合材料的韧性越高。目前, 在航空上应用的纤维增强的PPS基体复合材料主要是PAS-B和PAS-2两种。PAS-2基体复合材料, 具有优异的耐化学溶剂性, 耐洗涤剂、液压油和喷气发动机燃油。PAS-B突出的优点是耐热, 熔点高达463℃。

碳纤维增强PPS基体复合材料可在140℃64%硫酸中长期工作。在120℃30%铬酸条件下长期工作仅失重1.5%, 而且弯曲强度仍保持

表2 不同纤维增强PEEK和PES基体复合材料力学性能比较

性能	树脂类型 增强纤维类型	PEEK树脂				PES树脂
		碳纤维织物**	HS碳纤维*	1M碳纤维	'E'玻璃纤维	碳纤维织物**
增强纤维体积含量, %		56	61	61	51	69
拉伸模量, GPa			134	176	55	87.5
拉伸强度, MPa		1797	2130	2700	1126	1020
断裂伸长率, %		1.45	1.45	1.51	2.1	
短臂梁剪切强度, MPa			105	116	95	
弯曲强度, MPa		1496	1880	2710	1213	1220
弯曲模量, GPa		127.4	121	151	53	91.3
压缩强度, MPa		965	1100	1050	1044	—

注: *HS是一种高强度碳纤维T-500, HS碳纤维增强PEEK基体复合材料为APC-2品级。

**是碳纤维8枚级 织物(杜邦: 3121)的铺层, 层数为4层。

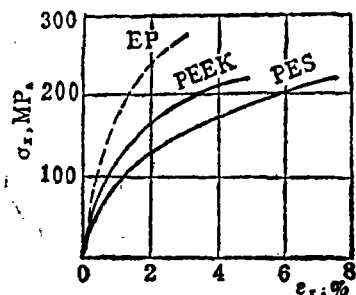


图1 45°拉伸应力-应变曲线

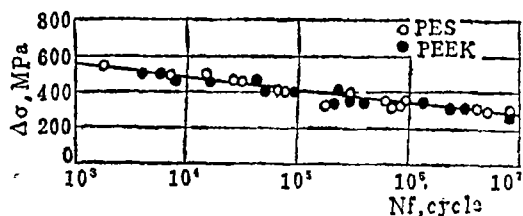


图2 弯曲疲劳试验结果

98.5%。碳纤维增强PPS基体复合材料可在200℃长期工作。各种增强纤维的特性见表4。

三、PEEK、PES和PPS基体复合材料在航空、航天上的应用

1. PEEK和PES基体复合材料的应用

碳纤维增强PEEK和PES基体复合材料优异的抗冲击性能,耐化学溶剂性以及易于成

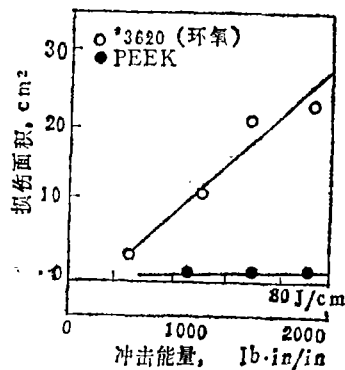


图3 不同基体复合材料的冲击能量与损伤面积的关系

型加工性能,使它们特别适宜作航空结构材料。

美国AH-64直升机旋翼是全复合材料制造的。原采用碳/环氧热固性复合材料,但加工成型困难,花费大量的劳动力。现改用碳纤维增强PEEK基体复合材料APC和PAS-B复合材料,成型速度快,大量节约劳动力,且机翼重量减轻330磅。

美国海军计划采用PEEK基体复合材料制造一种潜水艇壳体,其潜水能力可相当于苏联最新钛壳潜水艇。

美国还用碳纤维增强PEEK基体复合材料

表3 不同纤维增强PEEK和PPS基体复合材料的力学性能比较

性能	PPS基体复合材料		PEEK基体复合材料		
	短'E'玻璃纤维	T-800*碳纤维	短PAN碳纤维	短PAN碳纤维	长PAN碳纤维
增强纤维体积含量, %	50	56	45	40	40
密度, g/cm ³	1.75	1.58	1.52	1.44	1.46
拉伸强度, MPa	144	1517	165	264	294
拉伸模量, GPa	20	116.6	40.6	35	38.6
弯曲强度, 1/8" MPa	277	—	262	348	453
弯曲模量, 1/8" GPa	16.5	—	31.7	22	27.9
弯曲强度, MPa		1551			
弯曲模量, GPa		122			
压缩强度, MPa	201	689	205	255.8	292
短臂梁剪切强度, MPa	71.7		63.4	104	118
IZod冲击强度, ft-lb/in					
缺口, 1/4"	1.7		1.0	1.1	2.2
无缺口, 1/4"	8.0		6.0	8.0	13.0

注: *T-800为高强度碳纤维。

表4 各种增强纤维的特性

纤维类型	模量 GPa	强度 GPa	断裂应变 %	密度 g/cm ³
'E'玻璃纤维	73	3.4	4.4	2.56
HS碳纤维	235	4.0	1.65	1.79
IM碳纤维	276	4.6	1.8	1.73
PAN碳纤维*	234	3.24	1.5	1.77
T-800碳纤维**	295	5.59	1.9	1.80

注: *PAN为中模量碳纤维(长PAN和短PAN的纤维特性不同)。

**T-800为高强度碳纤维

制造汽垫船垂直稳定器, 大大减轻汽垫船重量和制造成本。

热塑性PEEK基体复合材料是很有发展前途的。美国1986年APC需要量高达9260吨。其中40%用于航空航天工业, 预计到1996年, APC

C需要量达到31780吨。其中65%用于航空航天工业。此外, APC还广泛用于制造汽车的框架、悬架装置和发动机等部件。

美国空军先进战斗机(ATF), 计划采用占总重量65%的复合材料, 其中60%将采用APC和PAS-B复合材料^{9,10}。洛克希德公司的先进战斗机的原型机YF-22F计划50%机体结构采用碳纤维增强PEEK基体复合材料¹⁰。图5是波音为ATF制造的热塑性PEEK基体复合材料机翼¹⁰。目前, Sikorsky公司制造全APC复合材料直升机和几种全APC复合材料涡轮螺旋桨机身⁹(见图6)。波音757飞机的铝制整流器, 采用尼龙、聚酰亚胺或聚碳酸酯都不能满足耐化学溶剂性和耐热性要求, 最后改用20%玻璃纤维增强的PEEK基体复合材料代替铝制整流器, 才达到上述要求, 并减重30%。整流器成本从500美元降到55美元。

纤维增强PES基体复合材料具有优异的刚

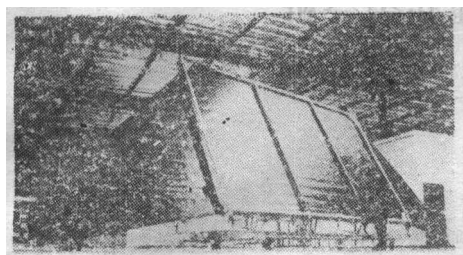


图 5 石墨纤维增强PEEK基体复合材料机翼

性和抗冲击性能以及优良的阻燃性能，目前主要用作飞机结构材料、窗框材料、舱内热风管道、卫生间内装饰材料等。

2 PPS基体复合材料的应用

碳纤维增强PPS基体复合材料具有优良的刚性、耐冲击性能，极好的耐化学溶剂性和阻燃性能，易于成型加工，制造成本低廉。目前，PPS基体复合材料主要用作直升机旋翼、机身和发动机短舱及导弹部件。

波音用60%碳纤维增强的PPS基体复合材料（商品名Rylon）制造机舱门（见图7）。其重量仅为金属门的75%。预计比采用热固性碳/环氧复合材料节约成本1/3。PAS-B复合材料用作AH-64直升机旋翼铺迭条带和发动机机身整流包皮等。

美国海军鱼叉（Harpoon）制导导弹上的稳定翼采用40%碳纤维增强的PPS基体复合材料，完全满足该部件的要求。

参考资料

- [1] Dreuml, W.H.M., van, SAMPE Journal, 1985, Vol-21 No.6.
- [2] 野口义男, 中仓敏行, 木场友人, 复合材料学报, 1985, Vol.2, No.3, P94~97.
- [3] 工程塑料应用, 1986, 第3期, P23.



图 6 全APC复合材料涡轮螺旋桨机身

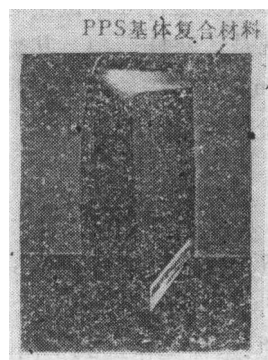


图 7 PPS基体复合材料舱门

- [4] Cyosby Kathleen Talley JAan, M. and Drye, Jom R., Advanced Material and Processes, 1987/2 P57~61.
- [5] Turner R.M. and Cogswell, F.N., SAMPE Journal, 1987/1, P40~44.
- [6] Lawrence K., Material Engineering, 1986 Mar., P44~45.
- [7] LEE, R.J., Composites, 1987/1, Vol.18, No.1, P35~39.
- [8] Brady, Don G., Materials Engineering, 1986, Vol.103, No.9, P41~44.
- [9] Wood, A. Stuart, Modern Plastics, 1986, Mar.
- [10] 国际航空, 1937.7.
- [11] Aircraft Engineering, 1987, Jan., P23.