

聚酰亚胺泡沫材料在航空航天飞行器中应用进展

楚晖娟 朱宝库 徐又一

(浙江大学高分子科学研究所, 杭州 310027)

文 摘 总结了新型聚酰亚胺泡沫材料在航空航天飞行器中如低温贮箱隔热体系、蜂窝结构材料、透波材料、机身隔热体系、飞行器座椅等方面的应用进展,指出今后聚酰亚胺泡沫材料研究和应用的方向和趋势。

关键词 聚酰亚胺, 泡沫, 飞行器, 应用, 隔热体系

Application of Polyimide Foam Materials in Aerospace Vehicles

Chu Huijuan Zhu Baoku Xu Youyi

(Institute of Polymer Science, Zhejiang University, Hangzhou 310027)

Abstract Applications of new polyimide foams in aerospace vehicles are introduced, e.g. in thermal-insulating systems for cryogenic tank, honeycomb sandwich structures, radomes and chairs. The direction of the future research and application of polyimide foams is pointed out.

Key words Polyimide, Foam, Vehicle, Application, Thermal-Insulating system

1 引言

为了保证航空航天飞行器的安全、高效飞行,需要使用大量轻质泡沫材料。目前应用最多的是聚氨酯泡沫,但它最大的缺陷是易燃。1967年,阿波罗4A飞船在登月地面试验中失火爆炸,促使美国NASA开始研制火中无烟、火焰不扩散、无毒性、无释放毒气的轻质材料。由于聚酰亚胺是一类综合性能最佳的聚合物^[1],因此成为主要研制对象。

2 聚酰亚胺泡沫材料在航空航天飞行器中的应用

聚酰亚胺泡沫材料在航空航天飞行器中可做隔热材料、透波材料、结构材料以及座椅材料。选择不同的二酐和二胺单体组合可制备性能不同的聚酰亚胺泡沫材料^[2];也可对聚酰亚胺改性,如引入脂肪二胺或二氨基聚硅氧烷可增加其弹性和

柔韧性^[3~5]。聚酰亚胺泡沫材料可制成不同密度的片、板、膜、筒、微球、泡沫涂料、泡沫胶黏剂等制品,层压在其他结构上^[6]。

2.1 低温贮箱隔热体系

低温贮箱是重复使用运载器的核心部件之一,包括液氢和液氧贮箱。先进的液氢燃料飞行器要求使用更有效、更强韧的低温隔热材料,能在超声速飞行中保持良好的隔热性能,防止燃料沸腾,阻止空气在贮箱外壁上的液化作用,并能重复使用。例如X-33运载器燃料贮箱要求必须用轻质泡沫隔热,以保证其结构在-250~250保持完整。许多低密度聚合物泡沫在液氢温度下(-253)会脆裂,有的泡沫在一定程度上能耐低温,但不能保持结构的稳定。目前使用的轻质贮箱隔热材料是硬质聚氨酯闭

收稿日期:2004-10-10;修回日期:2005-05-27

基金项目:国家自然科学基金(50103010)

作者简介:楚晖娟,1970年出生,博士,主要从事功能高分子及多孔材料的研究

孔泡沫。这种泡沫在低温时隔热性能较好,但易脆,需要用增强或者涂覆的方法来提高其耐用性,但会增加泡沫的密度和导电性。聚氨酯泡沫的分解温度是 124 ,其最高使用温度为 80 ,因此它不能承受高速飞行时气动发热所产生的高温,需要有一个独立的热防护体系,维持低温贮箱隔热系统的温度在其最高使用温度以下的可靠性。在重复使用运载器所经历的恶劣环境下,聚氨酯泡沫会降解。因此,将这种泡沫用于重复使用运载器的隔热部件,每次飞行之后,这些泡沫由于破损,就要被换掉,更换过程需要耗费大量的人力物力。用聚酰亚胺泡沫制作的低温贮箱隔热层,不易损坏,能够完成多次飞行任务,减少因泡沫性能不良引起的维修费用。由于聚酰亚胺泡沫耐高温、热导率较低,因此可以减少飞船上热防护系统必需的质量,以承受更多的载荷。目前应用的聚酰亚胺泡沫都是先制成大块,再剪裁成小块,现场安装到特定的部位。这个过程工作强度大,并且会留下许多废料^[7]。NASA 研制的 TEEK 系列低密度聚酰亚胺泡沫^[8~9],密度在 8~320 mg/cm³,其热导率如图 1 所示^[10]。采用 TEEK 技术,经由中空微球制得的聚酰亚胺泡沫,几乎全部是闭孔结构,它的优势之一是可以对飞机、宇宙飞船上破损的聚酰亚胺泡沫进行原位安装和修复,并且利用中空微球易于制备注塑泡沫结构^[11~13]。

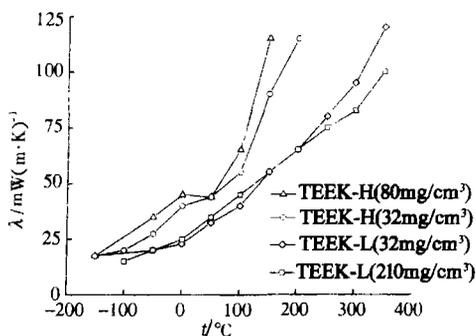


图 1 TEEK 系列聚酰亚胺泡沫的热导率与温度的关系

Fig 1 Relation of thermal conductivity and temperature for various TEEK polyimide foams

2.2 蜂窝结构材料

将一定量的聚酰亚胺前体粉末放入多孔材料中,原位发泡,得到硬质的泡沫填充蜂窝材料,泡沫材料的拉伸、压缩及剪切强度都得到很大提高,同时,聚酰亚胺的耐高温性能提高了蜂窝材料的使用温度^[14]。

— 2 —

2.3 透波材料

天线罩是一种透波装置,具有导流、隔热、透波、承载等多种功能。天线罩材料不仅要具有低的介电常数 (<10) 和损耗角正切值 ($\tan < 0.01$),并且这种材料的介电常数不随温度、频率出现明显的变化(如温升 100 , 的变化小于 10%),以保证在气动加热条件下尽可能不失真地透过电磁波^[15]。

目前使用的天线罩是玻璃纤维增强的蜂窝夹心结构,蜂窝的核心是开孔泡沫,水汽容易进入,侵蚀天线罩,降低了天线罩的抗冲击性。聚酰亚胺的介电常数较低,可作为天线罩材料。用密度为 75~85 mg/cm³、孔径为 0.5~1 mm 的聚酰亚胺硬质或半硬质闭孔泡沫代替开孔泡沫,能有效地防止水的侵入。所用的聚酰亚胺泡沫 $T_g > 177$,冲击韧性为 1~2 kJ/m²,平均为 1.4, \tan 为 2×10^{-2} ,最好的能达到 7×10^{-3} ^[16],可满足天线罩材料的要求。

聚酰亚胺泡沫也可用来制备雷达地面监控装置。以聚酰亚胺泡沫和聚酯树脂 PE-玻片 GM400 1A 制成的透波窗户,不易被发现,提高了雷达监控设施的安全性,电磁信号能在室内雷达天线和远处雷达目标之间传递。透波窗户的内、外层材料为聚酯树脂,厚为 0.31 cm, ϵ 为 3.97, \tan 为 1.3×10^{-2} ;中间层是硬质聚酰亚胺泡沫,厚为 0.31 cm, ϵ 为 1.11, \tan 为 3×10^{-3} ^[17]。

2.4 机身隔热体系

目前应用的机身侧壁结构材料是一层或多层 Microlite AA 玻璃纤维组成的密封片,外面包覆增强的 Mylar 膜,紧贴飞行器机身的铝质材。在模拟着火条件下,这种机身结构很快熔化。测试发现,火焰通过隔热保护系统只需 2~3 min。只有延长火焰通过时间,才能使机组人员和乘客有足够的时间撤离。延长火焰通过时间有多种方法,但大都会增加热防护系统的质量。在隔热层中加入聚酰亚胺泡沫,在不增加质量的前提下,火焰通过时间延长至 5 min,甚至超过 7 min^[18]。例如以玻璃纤维绝热层、泡沫绝热层、耐高温材料涂层组成的隔热材料,外包 Mylar 或聚酰亚胺膜,泡沫绝热层使用的是密度为 4.8~9.6 mg/cm³,厚 2.54 cm 的聚酰亚胺泡沫。其中以聚酰亚胺膜包覆的体系火焰通过时间为 8.5 min,而 Mylar 膜包覆的体系火焰通过时间只有 4.25 min^[19]。用聚酰亚胺泡沫-铝-聚酰亚胺泡沫制备

宇航材料工艺 2006年 第3期

的隔热体系能在 - 217 和超声速飞行环境 204 中保持良好的隔热性能^[20]。将聚酰亚胺泡沫粘在铝板上用作航天飞机表面隔热板,板厚 2.3 cm。当表面温度为 330 时,板的内壁温度下降至 225 ;聚酰亚胺泡沫的最佳密度为 6.4 mg/cm³。这个密度的泡沫能在航天飞机起飞、轨道飞行、载入期间保持良好的绝缘性能,热导率虽然随温度有一定变化,但不超过 8.3 W/(m·K)^[21]。

2.5 航空航天飞行器座椅

目前航空航天飞行器座椅使用的都是聚氨酯弹性泡沫,其缺点是易燃。聚酰亚胺泡沫有阻燃性、自熄性,可有效地弥补聚氨酯泡沫的缺陷。但是聚酰亚胺泡沫存在一些问题,如压缩疲劳寿命短,在使用中重复压缩,泡沫过早地失去弹性;缺乏足够的柔软度和舒适感,因此限制了他们在飞行器座椅中的应用。

Indyke等^[22]用含 1%~40%的 2-(邻-二羧基环己烯基)丁二酸或其酸酐与芳香羧酸或酸酐组成混合二酸或酸酐,与芳香二胺及杂环二胺反应得到的弹性聚酰亚胺泡沫,具有较好的压缩性能和柔软度。维持压缩 50%,70 老化 22 h后压缩变形为 21%;维持压缩 90%,70 老化 22 h后压缩变形为 61%。此泡沫的弹性模量为 145 kPa,断裂伸长率为 24%,极限氧指数为 35。经疲劳测试,样品可重复使用 1.4 × 10⁴次以上,适合作为航空座椅的材料。以 2,3,3',4'-联苯四酸二酐、对苯二胺及 1%的二氨基二硅氧烷为原料制得的弹性聚酰亚胺泡沫密度可达 9.5 mg/cm³,T_g为 390^[41]。

3 结束语

采用不同的原料和工艺,得到的聚酰亚胺泡沫材料能满足航空航天飞行中不同部件的要求,但是还有许多问题有待深入研究,如泡沫材料的结构与性能的关系,包括:化学结构与强度、耐热性关系;发泡工艺与泡孔结构、泡沫性能的关系等;新型聚酰亚胺泡沫材料合成及性能研究;单体二酐的合成新方法研究,降低二酐的合成成本;新的聚合、成型工艺研究。大面积大体积成型泡沫复合材料的研究将会为聚酰亚胺泡沫材料的运用开辟新的领域,在航空航天领域,聚酰亚胺泡沫材料将获得更广泛的应用。

参考文献

1 丁孟贤,何天白.聚酰亚胺新型材料.北京:科学出版社,2006年 第3期

社,1998

- 2 Weiser E S, Johnson T F, St Clair T L et al Polyimide foams for aerospace vehicles High Perform. Polym., 2000; 12 (1): 1~12
- 3 Gagliani, John, Sprathia et al Development of polyimide foams with blowing agents US4506038, 1985 - 03 - 19
- 4 Yamaguchi, Hiroaki, Yamamoto et al Aromatic polyimide foam. US6576683, 2003 - 06 - 10
- 5 Choi, Kil Y, Lee et al Method of preparing polyimide foam with excellent flexibility properties US6057379, 2000 - 05 - 02
- 6 邱银,汪树军.聚酰亚胺泡沫材料.化工新型材料, 2003; 31(8): 15~17
- 7 Weiser E S, St Clair T L, Echigo Y et al Aromatic polyimide foam. USP 6133330, 2000 - 10 - 17: 5
- 8 Williams M K, Holland D B, Melendez O et al Aromatic polyimide foams: factors that lead to high fire performance. Polym. Degrad. Stab., 2005; 88: 20~27
- 9 Williams M K, Weiser E S, Fesmire J E et al Effects of cell structure and density on the properties of high performance polyimide foams Polym. Adv. Technol., 2005; 16: 167~174
- 10 High-performance TEEK polyimide insulation foam technology. NASA FORM 1329, 2001 - 01 - 05
- 11 Weiser E S, Grimley B W, Pipes R B et al Polyimide foams from friable balloons The 47th International SAMPE Symposium and Exhibition, Long Beach, 2002: 1 151~1 162
- 12 Weiser E S, St Clair T L, Echigo et al Hollow polyimide microspheres US6084000, 2000 - 07 - 04
- 13 Weiser E S, St Clair T L, Echigo et al Hollow polyimide microspheres US6235803, 2001 - 05 - 22
- 14 Ferro G A. Method of making foam-filled cellular structures US4964936, 1990 - 10 - 23
- 15 韩桂芳,陈照峰,张立同等.高温透波材料研究进展.航空材料学报, 2003; 23(1): 57~62
- 16 Hower R, Thomas, Hoang et al Polyimide foam-containing radomes US5662293, 1997 - 09 - 02
- 17 Burke, Charles, Falcao et al Radar transparent window for commercial buildings US4896164, 1990 - 01 - 23
- 18 Fay, Ralph M, Wulliman et al Burn through resistant systems for transportation, especially aircraft US6322022, 2001 - 11 - 27
- 19 Fay, Ralph M W, Rebecca S L et al Burn through resistant systems for transportation especially aircraft US6565040, 2003 - 05 - 20
- 20 Davis, Randall C, Taybr et al Cryogenic insulation system. US4774118, 1988 - 09 - 27
- 21 赵飞明,徐永祥.聚酰亚胺泡沫材料研究进展.宇航材料工艺, 2002; 32(3): 6~10
- 22 Indyke, David M. Polyimide foams and their production US4952611, 1990 - 08 - 28

(编辑 吴坚)