

# 耐高温双马树脂体系

曹 魏 熊艳丽 凌 辉 孙红卫 蒋文革

(航天材料及工艺研究所,北京 100076)

**文 摘** 研究了 803 树脂的反应特性、流变特性,MT300/803 复合材料的耐热性能和力学性能,并分析了复合材料的微观形貌。结果表明:803 树脂具有很高的活性、良好的流动性及工艺性;MT300/803 复合材料具有优异的耐高温性能,DMA 储能模量转变点约为 300℃,  $T_d^{5\%}$  为 396℃,其室温、高温力学性能优异;803 树脂与 MT300 碳纤维界面强度高、匹配性好。综合分析,803 树脂及其复合材料具有优异的耐高温性能,可推广应用用于航天高性能耐高温结构复合材料领域。

**关键词** 双马树脂,碳纤维复合材料,耐高温

## Heat-Resistant Bismaleimide Resin

Cao Wei Xiong Yanli Ling Hui Sun Hongwei Jiang Wenge

(Aerospace Research Institute of Materials & Processing Technology, Beijing 100076)

**Abstract** In this paper, the performances of 803 resin and its composites were studied. Dynamic DSC indicated 803 resin has high reactivity; rheological analysis proved 803 resin has excellent processing property; research of thermal behavior expressed that MT300/803 has high heat-durability, the glass transition temperature tested by DMA was 300℃,  $T_d^{5\%}$  was 396℃; mechanical properties showed that MT300/803 is excellent and 803 resin matches MT300 well. Therefore the MT300/803 composite has good heat-durability and can meet the needs of high-properties in the aerospace field.

**Key words** Bismaleimide resin, Carbon fiber composite, Heat-durability

### 0 引言

双马来酰亚胺树脂(BMI)是一种高性能复合材料用树脂基体,具有优异的耐高温、耐辐射、耐湿热等性能<sup>[1-2]</sup>。国外 Ciba-Geigy、Cytec、Hexcel 等公司开发了多种双马树脂,广泛应用于航空、航天等领域。Cytec 公司的 5250-4 树脂,应用于 F-22 战斗机所有的外部蒙皮和某些框、梁和骨架,EF-2000 的机翼、前机身等部位均采用 5245 树脂<sup>[3]</sup>。国内科研工作者针对双马树脂开展了很多研究工作,研制了多种改性双马树脂<sup>[4-5]</sup>,如 QY8911 系列、5405、4501A、GW-300 等,鉴于耐高温双马树脂固化温度高、工艺性差的缺点,航天材料及工艺研究所研制了一种新型改性双马树脂体系——803 树脂,该树脂最高固化温度 200℃,制备的热熔预浸料工艺性好,碳纤维/803 复合材料力学性能优异,本文介绍了 803 树脂理化性能及工艺性,并表征了复合材料力学性能和微观形貌。

### 1 实验

#### 1.1 材料

803 树脂体系、T300/803 预浸料及 MT300/803 预浸料均由航天材料及工艺研究所制备。803 树脂

体系:双马来酰亚胺单体、胺类固化剂、热塑性树脂预聚制得。T300 碳纤维:日本东丽公司。MT300 碳纤维:中科院山西煤炭化学研究所。

#### 1.2 仪器和设备

差式量热扫描分析仪:梅特勒-托利多。流变分析仪:Brookfield DV-II<sup>+</sup>。万能力学性能试验机:美国 Sintech 万能试验机。扫描电镜分析仪:德国 ZEISS。动态热机械分析仪(DMA):DMS 6100, SII Nanotechnology Inc.,升温速率 5℃/min,频率 1 Hz。热失重分析仪(TGA):TG/DTA 6200, SII Nanotechnology Inc.,升温速率 10℃/min。

#### 1.3 试样制备

将 MT300/803、T300/803 预浸料按照相应的铺层顺序进行裁剪和铺层,热压罐固化,最高固化温度为 200℃。

#### 1.4 测试

拉伸性能按 GB/T 3354—1999 测试,压缩性能按 GB/T 3856—2005 测试,弯曲性能按 GB/T 3356—1999 测试。层间剪切强度按 JC/T 773—1996 测试。

### 2 结果与讨论

收稿日期:2010-12-15

作者简介:曹魏,1984 年出生,硕士,主要从事树脂基复合材料及预浸料制备方面研究。E-mail:caoweixy@ yahoo. com. cn

## 2.1 803 树脂体系的反应特性

### 2.1.1 DSC 分析

采用 5、10、20℃/min 升温速率测试 803 树脂动态 DSC,如图 1 所示。动态 DSC 曲线表明,随着升温速率的提高,DSC 反应峰向高温移动,峰形变尖。从图 1 得出特征温度  $T_o$ 、 $T_p$ ,如表 1 所示。

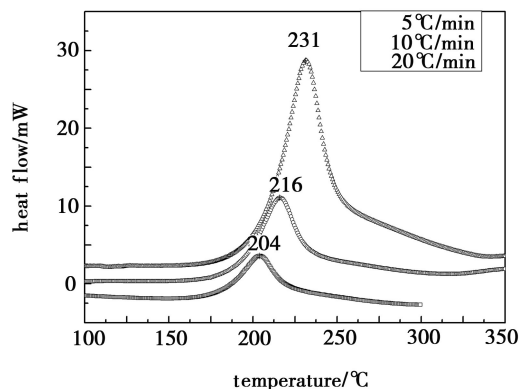


图 1 803 树脂动态 DSC 曲线

Fig. 1 Dynamic DSC curve of 803 resin

表 1 803 树脂动态 DSC 数据

Tab. 1 Dynamic DSC data of 803 resin

升温速率/℃·min <sup>-1</sup>	$T_o$ /℃	$T_p$ /℃
5	177	204
10	184	216
15	198	231

从表 1 中 DSC 各升温速率对应的  $T_o$ 、 $T_p$  特征温度,外推至零升温速率,分别为 170、197℃,表明 803 树脂体系固化反应活性高,能够在 200℃ 下完全固化,相对于普通双马树脂,200℃ 的固化温度并不高,但如果直接升温至该温度固化,会使固化物内部产生残余应力,使复合材料制品变形,因此应采用分段台阶固化工艺。

### 2.1.2 803 树脂体系凝胶时间

表 2 是 803 树脂在不同温度下的凝胶时间。可以看出,803 树脂在 140℃ 时,凝胶时间为 97 min,随着温度的升高,反应速度加快,凝胶化时间缩短。

表 2 803 树脂凝胶化时间

Tab. 2 803 resin's gel time

温度/℃	凝胶时间/min
140	97
150	49
160	30
170	20
180	14

## 2.2 803 树脂体系流变特性

803 树脂体系可采用热熔法制备预浸料,制备的热熔预浸料具有良好的工艺性和流变性,室温下铺覆性好,图 2 是 803 树脂的动态黏度曲线,升温速率为 1℃/min,表 3 是不同温度点对应的动态黏度数据。

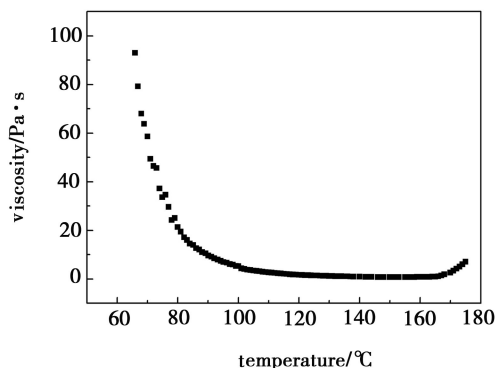


图 2 803 树脂动态黏度曲线

Fig. 2 Dynamic viscosity curve of 803 resin

表 3 动态黏度数据

Tab. 3 Data of dynamic viscosity

温度/℃	黏度/Pa·s	温度/℃	黏度/Pa·s
70	58.6	130	1.24
80	21.3	140	0.874
90	9.60	150	0.721
100	5.20	160	0.781
110	2.65	170	2.53
120	1.68		

从图 2 可知,70–150℃ 时,803 树脂随着温度升高黏度降低,化学反应平缓,150℃ 后黏度开始上升,170℃ 时化学反应加剧,黏度迅速上升。由表 3 可知,803 树脂最低黏度为 0.721 Pa·s,说明树脂具有良好的流动性;而且树脂最低黏度较高,成型时加压时机易于控制,有利于保证复合材料制件的质量。

综上,可将 140℃ 作为热压罐加压温度,最高固化温度为 200℃,170℃ 作为固化分段台阶。

## 2.3 碳纤维复合材料力学性能

采用 MT300/803 及 T300/803 预浸料制备复合材料平板试验件,热压罐固化,单向板基本力学性能见表 4。可以看出,两种复合材料力学性能相当;MT300/803 单向板 90° 方向拉伸强度 64.0 MPa,0° 层间剪切强度为 113 MPa,表明 803 树脂与 MT300 碳纤维界面匹配性好。MT300/803 复合材料 230℃ 下弯曲强度、弯曲模量及层间剪切强度保持率分别为 70%、100%、52%。说明 MT300/803 复合材料具有优异的高温力学性能。

表 4 复合材料力学性能  
Tab. 4 Mechanical properties of composites

材料	温度 / $^{\circ}\text{C}$	方向	拉伸性能/GPa		压缩性能/GPa		弯曲性能/GPa		层间剪切强度 /MPa
			强度	模量	强度	模量	强度	模量	
MT300/803	25	$0^{\circ}$	1.50	131	1.56	121	1.74	108	113
	25	$90^{\circ}$	0.064	9.02	0.267	9.77	0.091	8.54	-
	230	$0^{\circ}$	-	-	-	-	1.22	108	59.2
T300/803	25	$0^{\circ}$	1.60	126	1.59	133	1.74	109	107
	230	$0^{\circ}$	-	-	-	-	1.10	109	50.6

## 2.4 碳纤维复合材料耐高温性能

图 3 为 MT300/803 复合材料 DMA 储能模量变化曲线,其  $T_g$  约为  $300^{\circ}\text{C}$ , $300^{\circ}\text{C}$  以下时,复合材料模量保持率及力学性能高,与  $230^{\circ}\text{C}$  测试结果一致。

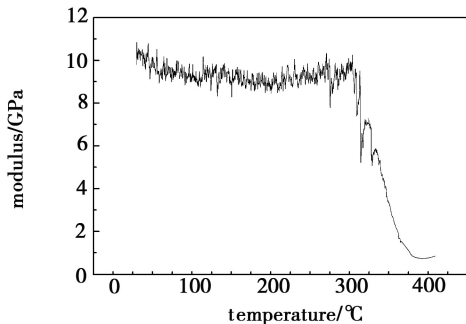


图 3 MT300/803 复合材料 DMA 曲线

Fig. 3 DMA curve of MT300/803 composite

图 4 为 MT300/803 复合材料的 TGA 谱图,结果表明 MT300/803 复合材料在  $326^{\circ}\text{C}$  时开始出现失重, $396^{\circ}\text{C}$  时失重为 5%, $480^{\circ}\text{C}$  热失重速率达到最大值, $636^{\circ}\text{C}$  后热失重速率基本不变,失重率约为 47%。

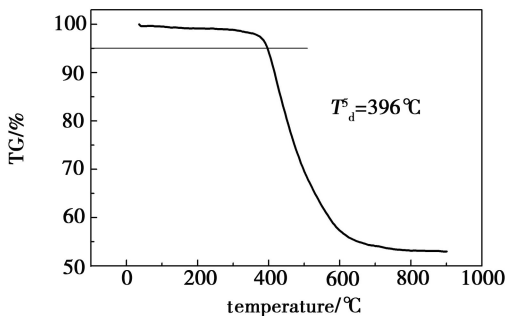


图 4 MT300/803 复合材料 TGA 曲线

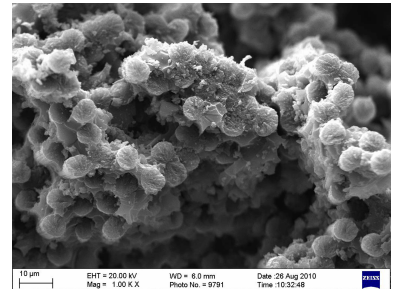
Fig. 4 TGA curve of MT300/803 composite

DMA、TGA 及力学性能结果表明,最高固化温度仅为  $200^{\circ}\text{C}$  热压罐成型的 MT300/803 复合材料具有优异的耐高温性能。

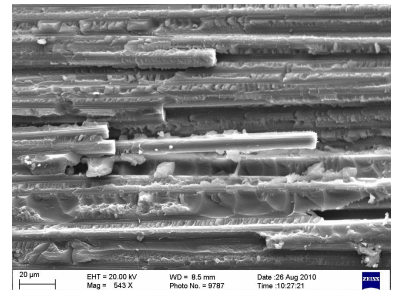
## 2.5 碳纤维复合材料微观形貌分析

采用扫描电镜观测 MT300/803 复合材料弯曲试样断面形貌,进一步分析微观界面状态,图 5 为弯曲试样  $0^{\circ}$ 、 $90^{\circ}$  方向破坏断面电镜扫描形貌图片,图 5 (a) 可见纤维和树脂黏附紧密,未发现纤维从树脂中拔出形成的纤维孔;图 5 (b) 可见每根纤维都黏附树脂,纤维与树脂界面无缝隙,纤维与树脂相容性好。说明 803 树脂与 MT300 碳纤维界面粘接强度高、匹配性好,复合材料材料受力后树脂可以将应力传递给纤维,使碳纤维均匀破坏,有效地发挥了碳纤维的强度,提高了复合材料性能,MT300/803 复合材料力学

性能优异,可应用于高性能结构复合材料。



(a) 弯曲试样  $0^{\circ}$  断面



(b) 弯曲试样  $90^{\circ}$  断面

图 5 MT300/803 复合材料 SEM 形貌

Fig. 5 SEM pattern of MT300/803 composite

## 3 结论

- (1) 803 树脂反应活性高,最高固化温度仅为  $200^{\circ}\text{C}$ ,具有良好的工艺性;
- (2) 803 树脂具有良好的耐热性能,MT300/803 复合材料  $T_g$  达  $300^{\circ}\text{C}$ , $T_d^5$  为  $396^{\circ}\text{C}$ ;
- (3) MT300/803 复合材料界面强度高, $90^{\circ}$  方向拉伸强度为  $64.0\text{ MPa}$ ,层间剪切强度为  $113\text{ MPa}$ ,SEM 微观形貌分析表明 MT300/803 树脂与纤维界面结合强度高、匹配性好;
- (4) MT300/803 复合材料综合力学性能优异, $230^{\circ}\text{C}$  高温弯曲强度、层间剪切强度分别为  $1.22\text{ GPa}$ 、 $59.2\text{ MPa}$ ,高温性能保持率为 70%、52%。

## 参考文献

- [1] 梁国正,顾媛娟. 双马来酰亚胺树脂[M]. 北京:化学工业出版社,1997:1-6
- [2] 益小苏. 先进复合材料技术研究与发展[M]. 北京:国防工业出版社,2006:95
- [3] 陈祥宝. 聚合物基复合材料手[M]. 北京:化学工业出版社,2004:115
- [4] 张骏华. 复合材料结构设计指南[M]. 北京:宇航出版社,1999:2-3
- [5] 赵渠森. QY8911 双马来酰亚胺树脂和复合材料低成本[J]. 材料导报,2001(10):3-6

(编辑 任涛)