

高强中模碳纤维增强高耐热双马树脂复合材料性能

樊虎¹ 王超² 左小彪² 周金岑² 尚呈元²

(1 空装驻北京地区第三军事代表室, 北京 100076)

(2 航天材料及工艺研究所, 北京 100076)

文 摘 研究了一种耐高温改性双马来酰亚胺树脂(805)的工艺特性、流变特性和耐热性能,在此基础上制备了TG800/805国产高强中模碳纤维复合材料,并对高温及室温的力学性能和断裂微观形貌进行了表征。结果表明:805树脂的最低黏度为1.6 Pa·s,具有良好的工艺性;TG800/805复合材料具有优异的力学性能,经280 °C热处理后,其弯曲强度和层间剪切强度在280 °C的保持率分别为68%和52%,其玻璃化转变温度(T_g)为356 °C,说明研制的TG800/805材料体系可以在280 °C高温下较长时间使用。

关键词 双马来酰亚胺,热熔预浸料,碳纤维复合材料,高温力学性能

中图分类号:TB33

DOI:10.12044/j.issn.1007-2330.2024.02.011

Properties of High Strength Medium Modulus Carbon Fiber Reinforced High Heat Resistant Bismaleimide Composites

FAN Hu¹ WANG Chao² ZUO Xiaobiao² ZHOU Jincen² SHANG Chengyuan²

(1 The Third Military Representative Office in Beijing of The Air Force Equipment Department, Beijing 100076)

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

Abstract The processing properties, rheological properties and heat resistance of a high-temperature resistant modified bismaleimide resin (805) were studied. On this basis, TG800/805 domestic high-strength medium modulus carbon fiber composite was prepared, and the mechanical properties and fracture microstructure at high temperature and room temperature were characterized. The results show that the lowest viscosity of 805 is 1.6 Pa·s, which has excellent processing properties. TG800/805 composite has excellent mechanical properties. After heat treatment at 280 °C, the mechanical properties retention rates of flexural strength and inter-laminar shear strength at 280 °C are 68% and 52%, and the glass transition temperature(T_g) of 805 is 356 °C, indicating that TG800/805 can be used at 280 °C.

Key words Bismaleimide, Hot-melt prepreg, Carbon fiber reinforced composites, High-temperature mechanical properties

0 引言

双马来酰亚胺树脂(BMI)由于其优异的耐高温、抗辐射、良好的力学性能和尺寸稳定性等特点,双马来酰亚胺及其热熔预浸料被广泛应用于航空、航天主承力结构兼具耐温要求的复合材料构件的制造^[1-5]。

目前双马树脂的研发主要集中在提高耐温等级和改善抗冲击强度两个方向,如引入联苯、萘环、二氮杂萘以及苄基等结构,能有效提升双马树脂的热稳定性;加入二元胺/烯丙基化合物增加分子链长度、与热塑性树脂共混、与环氧树脂、氰酸酯等树脂共聚等能有效提升固化物韧性^[6-16]。如Hexcel公司的高耐热的F650和

高抗冲击的5250-4双马树脂,其中F650/F652玻璃化转变温度为316 °C,在260 °C干态下仍然具有良好的尺寸稳定性,并在热环境更为严酷的超声速海麻雀导弹高温复合材料舱体上实现应用。

国内的高性能双马树脂的研制主要由航空航天材料研究所研制及构件制造商引导,中航工业研制并形成了韧性(QY9511)、高韧性(5429、QY9611)双马树脂的系列化材料体系,其冲击强度(CAI)为190~315 MPa,玻璃化转变温度为220~280 °C,航天材料及工艺研究所开发了耐高温热熔型双马树脂802,玻璃化转变温度为300 °C,其复合材料在230 °C高温

收稿日期:2023-12-21

第一作者简介:樊虎,1974年出生,主要从事树脂基复合材料研究工作

通信作者:左小彪,1978年出生,主要从事高性能复合材料研究工作

下强度保持率可达60%以上,是目前航天主承力结构制造较为成熟的材料体系,其长期使用温度设计为220~230℃^[17]。但满足热熔预浸料工艺且可在260~300℃或更高温度使用的耐高温双马树脂及其复合材料开发方面少有研究或报道。

本文针对一种满足更高耐高温要求的热熔双马树脂(805)及其碳纤维复合材料开展工艺性能、耐热性能、力学性能和微观状态等研究工作。

1 实验

1.1 材料

高强中模碳纤维:牌号TG800-12 K,山西钢科碳材料有限公司。

高耐热双马树脂:牌号805,航天材料及工艺研究所。

预浸料及复合材料:牌号TG800/805,航天材料及工艺研究所,采用两步法热熔工艺制备的双马树脂/碳纤维单向带热熔预浸料,将预浸料铺贴封装后,采用零吸胶、常温加压固化工艺制备复合材料层压板,按125℃/1 h+185℃/2 h+240℃/4 h工艺进行固化,得到纤维体积分数为(60±3)%、成型质量良好的复合材料。

1.2 测试方法

采用Mettler Toledo Dsci Stare System 差示量热分析仪在氮气气氛中对树脂进行DSC测试;采用法国Anton Paar公司的Physica MCR301流变仪进行测试,升温速率为0.5℃/min;采用EXSTAR SH TG/DTA 6200热分析仪对树脂进行TGA分析,升温速率为10℃/min;将制备的复合材料板材按相关标准加工成试样,并分别按照GB/T 3354—2014、GB/T 3856—2005、GB/T 3356—2014、JC/T 773—2010标准进行拉伸、压缩、弯曲、层间剪切和面内剪切性能测试。采用NETZSCH耐驰DMA242C动态热机械分析仪测试复合材料的动态热机械性能,升温速率为5℃/min。采用荷兰FEIQUANTA650场发射扫描电镜分析复合材料断裂面的微观形貌。

2 结果和讨论

2.1 耐高温双马树脂工艺特性及预浸料成型工艺

采用非等温DSC法研究树脂的化学反应特性,如图1所示。由图1可以看出,随着升温速率的提高,树脂的反应峰由窄变宽,放热峰的峰值温度由低变高。这主要是由于升温速率过快需要通过反应速率的提升对减少的时间进行补偿。805树脂体系固化峰初始反应温度大于200℃,为获得高交联密度的固化体系,需要提高树脂的固化温度或后处理温度。

采用平板流变仪对制备的上述双马树脂样品的流动性以及成型工艺性能进行了测试分析,样品

0.5℃/min升温固化的流变曲线如图2(a)所示。样品25℃时的黏度为27.3 kPa·s,随温度升高而逐渐降低,125℃左右达到最低值1.6 Pa·s,工艺性能良好。图2(b)给出了耐高温双马树脂体系在125℃保温的流变曲线,可以看出在125℃保温60 min时,树脂黏度仅上升至10 Pa·s,仍然具有较好的流动性,为提升耐高温双马树脂成型质量,最终确定固化工艺制度为:125℃/1 h+185℃/2 h+240℃/4 h。

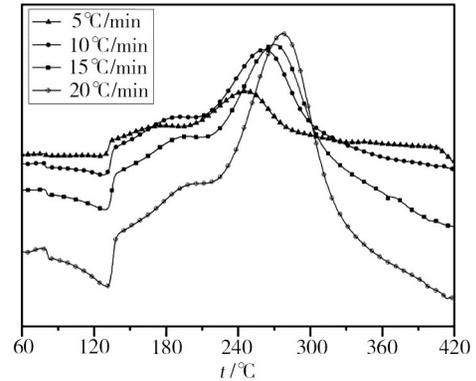
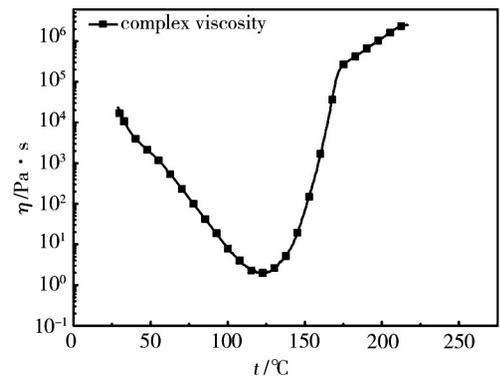
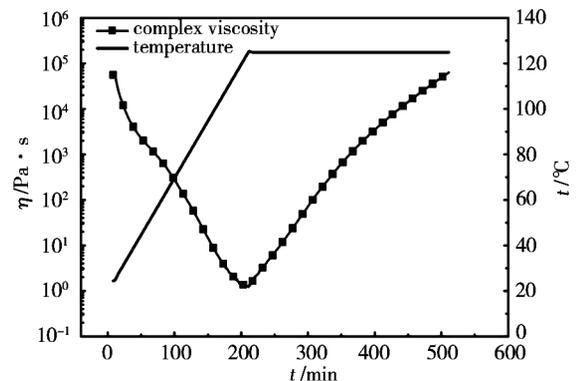


图1 不同升温速率的高耐热双马树脂的DSC曲线
Fig. 1 DSC curves of high heat resistant bismaleimide at different heating rate



(a) 黏度-温度曲线



(b) 黏度-时间曲线

图2 高耐热双马树脂的流变曲线

Fig. 2 Rheological curves of high heat resistant bismaleimide

2.2 高耐热双马树脂固化物的性能研究

图3、表1给出了805双马树脂浇筑体的力学性能,可以发现双马树脂基体本身具有较好的力学性能,树

脂基体的拉伸模量和弯曲模量较高,说明高耐热双马树脂为高度交联的刚性网络结构。同时树脂基体具有较高的模量,有利于传递载荷。同时,805双马树脂浇铸体高温力学性能良好,其280℃下的拉伸强度和模量保持率在60%以上,弯曲强度和弯曲模量保持率在50%以上,有利于复合材料高温下力学性能的发挥。

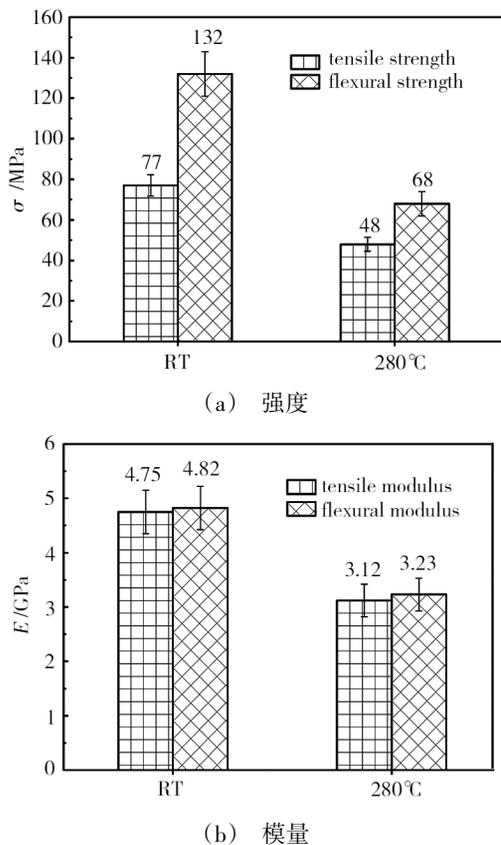


图3 高耐热双马树脂浇铸体力学性能
Fig. 3 Mechanical properties of high heat resistant bismaleimide

表1 高耐热双马树脂浇铸体力学性能
Tab. 1 Mechanical properties of high heat resistant bismaleimide

项目	R_m /MPa	E /GPa	σ /MPa	E /GPa
室温	77	4.75	132	4.82
280℃	48	3.12	68	3.23
高温性能保持率/%	62.34	65.68	51.52	67.01

图4为805双马树脂固化物的热失重曲线,以树脂质量损失达到总质量的5%的温度,作为树脂开始发生热分解反应的温度点,可以看出其分解温度为428.3℃,800℃的残碳率为38.8%,且在热分解反应开始前,双马树脂固化物质量基本保持不变,说明其具有良好的热稳定性,满足高耐热使用需求。

2.3 TG800/高耐热双马树脂复合材料耐热性能

将热压罐固化制得的复合材料按照一定温度梯度,从240~280℃进行保温5h的热处理,得到三种不同热处理后的TG800/805双马树脂复合材料。从图5中可以看出,240℃热处理试样在260℃后进入玻

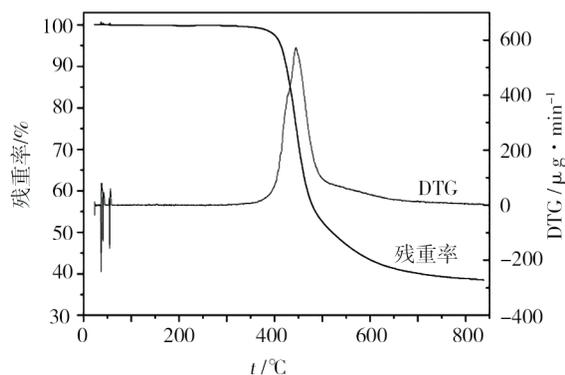


图4 高耐热双马树脂浇筑体的热失重曲线(N_2 气氛)
Fig. 4 Thermogravimetric curves of high heat resistant bismaleimide (nitrogen condition)

璃化转变区域,设置的热处理温度均在该区间内,树脂分子链在此时具有一定的活动能力,可发生树脂交联网络后固化及其他再交联反应。同时,240℃热处理试样的储能模量出现一个明显的台阶,表明随测试温度升高,树脂发生后固化等反应,提升体系交联密度,使得储能模量随温度下降的趋势变缓。随热处理温度升高,体系充分发生后固化反应,该储能模量平台消失,且双马树脂复合材料的玻璃化转变温度随之增加,280℃热处理试样玻璃化转变温度达到356℃,表明一定温度下的热处理能够有效提升双马树脂复合材料的固化程度和高温力学性能。

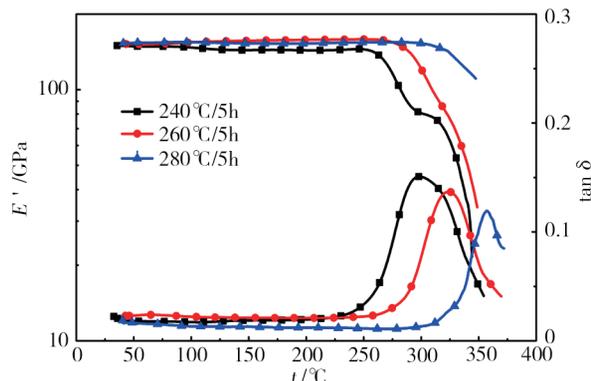


图5 不同热处理温度TG800/805双马树脂复合材料DMA曲线
Fig. 5 DMA curves of TG800/805 composites at different heat treatment temperatures

2.4 TG800/高耐热双马树脂复合材料力学性能

如表2、图6-图7所示,随热处理温度的提高,TG800/805双马树脂复合材料的室温弯曲强度和层间剪切强度呈现降低趋势。因为在热处理过程中树脂基体发生了后固化以及柔性链段分解等反应,反应提升了双马树脂交联密度,但高温后固化的残余应力破坏了纤维-树脂匹配性,降低了树脂传递载荷和支撑纤维的作用;同时,热分解反应在复合材料内部引入了缺陷。随热处理温度的升高,复合材料内部残余应力与孔隙率增加,使得室温力学性能逐渐降低。但在280℃高温下,

复合材料弯曲强度和层间强度保持率随热处理温度增加而提高,双马树脂后固化反应程度增加,柔性链段等发生热分解反应,形成的耐高温结构在高温工况下有利于复合材料力学性能的发挥。TG800/805 双马树脂复合材料与典型航天第二代双马树脂复合材料TG800/802相比,在经历相同 280 °C/5 h 的热处理后,280 °C 弯曲强度从 0.95 GPa 提升到 1.19 GPa,高温力学性能提升约 25%,层间剪切性能变化规律与弯曲性能一致,实现了高温力学性能的显著提升。

表 2 不同热处理温度 TG800/805 双马树脂复合材料力学性能
Tab. 2 Mechanical properties of TG800/805 composites at different heat treatment temperatures

处理工艺	0°弯曲强度/MPa		保持率 /%	层间剪切强度/MPa		保持率 /%
	RT	280 °C		RT	280 °C	
240°C/5h	1 890	850	44.97	122	36.8	30.16
260°C/5h	1 820	1 050	57.69	118	45.2	38.31
280°C/5h	1 740	1 190	68.39	112	58.9	52.59
280°C/5h	1 760	950	53.98	111	38.1	34.32

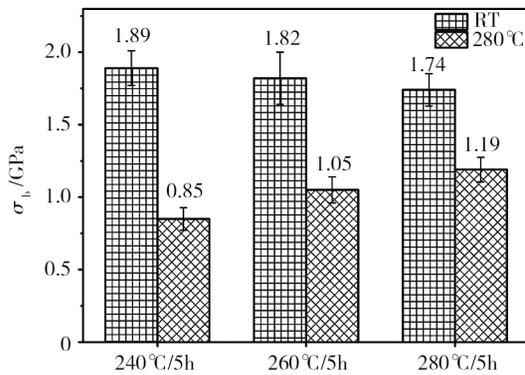


图 6 不同热处理温度 TG800/805 双马树脂复合材料弯曲性能
Fig. 6 Flexural properties of TG800/805 composites at different heat treatment temperatures

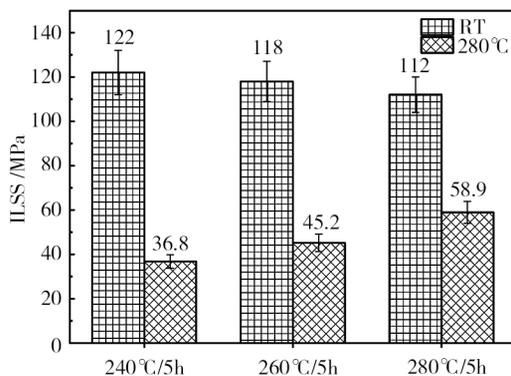
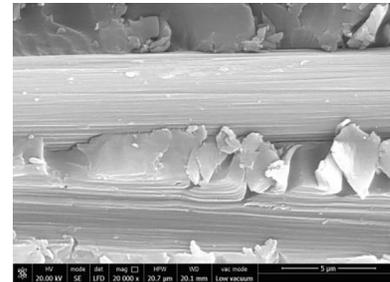


图 7 不同热处理温度 TG800/805 双马树脂复合材料层间剪切性能
Fig. 7 Interlaminar shear properties of TG800/805 composites at different heat treatment temperatures

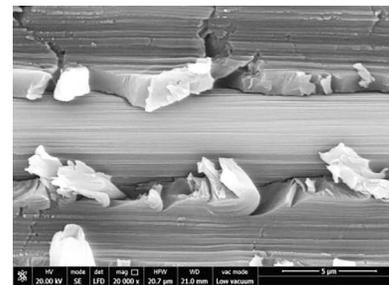
2.5 T800 级碳纤维/双马树脂复合材料微观形貌

TG800/805 双马树脂复合材料在室温和 280 °C 试样断裂面的微观形貌如图 8 所示。由图 8 看出,碳

纤维表面沟槽处浸满树脂基体,基体整体为连续相,裂纹尖锐,在扩展过程中受到阻碍作用很小,仅存在少量凹凸不平的河流花纹,没有明显“韧窝”,几乎没有塑性变形,未出现明显的应力分散现象,呈现典型脆性断裂特征。



(a) RT



(b) 280 °C

图 8 TG800/805 双马树脂复合材料弯曲试样断裂面微观形貌
Fig. 8 Micro-morphology of fracture surface of TG800/805 composites bending specimen

上述特征主要是由于受拉伸过载引起的变形,表明高耐热双马树脂与国产碳纤维有较好的结合力,有利于复合材料力学性能的发挥。还可以发现,280 °C 高温下试样的断裂面与室温下试样的断裂面微观形貌未发现明显的差异,这主要是热处理后试样 280 °C 高温加载破坏时树脂基体仍然处于玻璃态,并未开始玻璃化转变,其断裂面并未处于粘连状,仍然处于脆性断裂,因此高温断裂面的微观形貌与室温的微观形态相一致。

3 结论

(1) 研制的 805 高耐热双马树脂具有良好的工艺特性,流变测试结果表明,热塑性树脂的加入使得树脂体系的黏度可控,确定了分台阶加压的成型工艺制度。

(2) 805 树脂浇铸体具有良好的热性能,经过 280 °C 高温后处理其玻璃化转变温度 T_g 为 356 °C,具有较好的耐热性,热分解温度为 428.3 °C,800 °C 的残碳率为 38.8%,说明其具有良好的热稳定性。

(3) 经 280 °C 热处理后 TG800/805 复合材料弯曲强度和层间剪切强度在 280 °C 的高温力学性能保持率分别为 68% 和 52%,复合材料具有较好的耐高温性能。

参考文献

- [1] 赵渠森,王京城. 高性能QY9511双马树脂及其复合材料应用[J]. 纤维复合材料,2001(4):3-9.
- ZHAO Q S, WANG J C. High-performance QY9511 bismaleimide resins and its composite applications [J]. Fiber Composites, 2001(4):3-9.
- [2] 赵云峰,孙宏杰,李仲平. 航天先进树脂基复合材料制造技术及其应用[J]. 宇航材料工艺,2016,46(4):1-7.
- ZHAO Y F, SUN H J, LI Z P. Manufacturing technology and its application of aerospace advanced polymer matrix composite [J]. Aerospace Materials & Technology, 2016,46(4):1-7.
- [3] 邢丽英,包建文,礼嵩明,等. 先进树脂基复合材料发展现状和面临的挑战[J]. 复合材料学报,2016,33(7):1327-1338.
- XING L Y, BAO J W, LI S M, et al. Development status and facing challenge of advanced polymer matrix composites [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2016,33(7):1327-1338.
- [4] 陈祥宝,张宝艳,邢丽英. 先进树脂基复合材料技术发展及应用现状[J]. 中国材料进展,2009,28(6):2-12.
- CHEN X B, ZHANG B Y, XING L Y. Application and development of advanced polymer matrix composites [J]. Materials China, 2009,28(6):2-12.
- [5] 李威,郭权锋. 碳纤维增强树脂基复合材料在航天领域的应用[J]. 中国光学,2011,4(3):201-212.
- LI W, GUO Q F. Application of carbon fiber reinforced resin matrix composites in aerospace field [J]. Chinese Optics, 2011,4(3):201-212.
- [6] 罗楚养,张朋,李伟东,等. 高温复合材料在空空导弹上的应用研究[J]. 航空科学技术,2017,28(1):19-24.
- LUO C Y, ZHANG P, LI W D, et al. Application research of high temperature composite on airborne missile [J]. Aeronautical Science & Technology, 2017, 28(1):19-24.
- [7] 石佩洛,尚呈元,陈亮等. 碳纤维截面特性对碳纤维/环氧树脂复合材料压缩强度的影响[J]. 复合材料学报,2021,38(12):4052-4059.
- SHI P L, SHANG C Y, CHEN L, et al. Compressive strength of carbon fiber reinforced epoxy composites with various carbon fiber cross section characteristics [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2021,38(12):4052-4059.
- [8] 李伟东,张金栋,刘刚,等. 国产T800碳纤维/双马来酰亚胺复合材料的界面及力学性能[J]. 复合材料学报,2016,33(7):1484-1491.
- LI W D, ZHANG J D, LIU G, et al. Interfacial and mechanical properties of domestic T800 carbon fiber/bismaleimide composites [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2016,33(7):1484-1491.
- [9] 牛越,矫维成,郝立峰,等. T800碳纤维/5428双马树脂复合材料界面性能研究[J]. 玻璃钢/复合材料,2012(S1):84-88.
- NIU Y, JIAO W C, AO L F, et al. study of the interfacial performance of carbon fiber reinforced T800 CF/5228 BMI composites [J]. Composites Science & Engineering, 2012(S1):84-88.
- [10] 彭金涛,任天斌. 碳纤维增强树脂基复合材料的最新应用现状[J]. 中国胶黏剂,2014,23(8):48-52.
- PENG J T, REN T B. The latest application status of carbon fiber reinforced resin matrix composites [J]. China Adhesives, 2014,23(8):48-52.
- [11] 樊威,李嘉禄. 热氧老化对碳纤维织物增强聚合物基复合材料弯曲性能的影响[J]. 复合材料学报,2015,32(5):1261-1269.
- FAN W, LI J L. Effect of thermos-oxidative aging on flexural properties of carbon fiber fabric reinforced polymer matrix composites [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2015,32(5):1261-1269.
- [12] XIONG X H, REN R, CHEN P, et al. Preparation and properties of modified bismaleimide resins based on phthalide-containing monomer [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2013,130:1084-1091.
- [13] ZHANG L Y, CHEN P, GAO M B, et al. Synthesis, characterization, and curing kinetics of novel bismaleimide monomers containing fluorene cardo group and aryl ether linkage [J]. Design Monomers and Polymers, 2014(7):637-646.
- [14] POCHIRAJU K V, TANDON G P, SCHOEPPNER G A. Evolution of stress and deformations in high-temperature polymer matrix composites during thermo-oxidative aging [J]. Mechanics of Time-Dependent Materials, 2008,12(1):45-68.
- [15] 石佩洛,梁洪涛,白雪莲,等. 树脂 η^* 和 T_g 对C/E预浸料黏性的表征[J]. 宇航材料工艺,2016,46(6):79-81.
- SHI P L, LIANG H T, BAI X L, et al. Characterization of C/E prepregs' tack properties by η^* and T_g of resins [J]. Aerospace Materials & Technology, 2016,46(6):79-81.
- [16] 熊需海,张朝鹏,任荣,等. 高温真空老化对X2101双马树脂基复合材料结构及力学性能的影响[J]. 装备环境工程,2018,15(2):14-18.
- XIONG X H, ZHANG C P, REN R, et al. Effect of vacuum aging on properties and structure of X2101 BMI matrix composites [J]. Equipment Environmental Engineering, 2018,15(2):14-18.
- [17] 李健芳,郭鸿俊,高杨,等. MT300/802双马树脂基复合材料固化工艺及高温力学性能[J]. 宇航材料工艺,2019,49(4):34-40.
- LI J F, GUO H J, GAO Y, et al. Curing process and high temperature mechanical properties of MT300/802 bismaleimide matrix composites [J]. Aerospace Materials & Technology, 2019,49(4):34-40.