

碳纤维增强双马来酰亚胺树脂基复合材料 体系冲击后压缩强度研究

张宝艳, 陈祥宝, 李敏, 邢丽英, 汪亮, 蒋诗才

(北京航空材料研究院, 北京 100095)

摘要: 探讨了树脂基体、碳纤维增强体以及树脂基体-纤维的界面等对双马来酰亚胺(简称双马)树脂基复合材料冲击后压缩强度(CAI)值的影响,指出降低树脂基体的交联密度和产生微观两相结构是提高碳纤维/双马复合材料 CAI 值的两个典型方法。合适的树脂含量有利于保持复合材料体系较高的 CAI 值,采用高强高韧性的碳纤维可明显提高复合材料体系的 CAI 值。为获得较高的 CAI 值,保持合适的树脂基体-纤维界面性能也是必要的。

关键词: 双马来酰亚胺; 纤维增强复合材料; 韧性; 界面

中图分类号: TB332 文献标识码: A 文章编号: 1005-5053(2001)03-0036-05

双马树脂因具有良好的耐高温、耐辐射、耐湿热、吸湿率低和热膨胀系数小等优良特性得到了快速广泛的发展和應用。但是,未改性的双马树脂脆性大,不能直接用作先进复合材料树脂基体。优良的韧性是保证双马树脂基复合材料广泛发展和应用的关键,提高韧性已经成为双马树脂基复合材料发展的一个重要方向^[1-2]。

为表征韧性,NASA 提出了多个评定韧性的指标^[3],但目前国际上愈来愈倾向于采用冲击后压缩强度(CAI)作为表征先进树脂基复合材料韧性的决定性指标。复合材料对冲击作用比较敏感,受到外物冲击后很容易出现损伤,并且往往表面损伤很小,甚至观测不到,而内部和冲击内表面往往损伤严重,结果使复合材料的剩余压缩强度大幅度地下降,下降幅度甚至高达 60%~70%。目前已经发展了多种提高热固性树脂基复合材料 CAI 的方法,但针对碳纤维增强双马树脂基复合材料研究的报道却很少。本文将对双马树脂基体、碳纤维增强体以及基体-纤维的界面等对双马树脂基复合材料 CAI 值的影响进行探讨。

1 实验部分

1.1 原料

酚酞改性聚醚酮(PEK-C),苏州工程塑料厂生产;热塑性 PDE,基于双酚 A 环氧、双酚 A 和催化剂等自备;二苯甲烷型双马来酰亚胺(MBMI),

湖北烽火化工厂生产;O,O'-二烯丙基双酚 A (DABPA),湖北化学研究所生产;5428 和 5429 为北京航空材料研究院研制的高性能改性双马树脂;碳纤维 T300-3000-40B (T300)、T700SG-12000-50C(T700)和 T800HB-12000-40C(T800),日本东丽公司生产。

1.2 预浸料制备

将固化前的树脂体系各组分溶解在 1,2-二氯乙烷溶剂中,采用天津第二汽车制造厂生产的 BT-1 缠绕机湿法制备预浸料,缠绕线速度为 21M/min。各种碳纤维/BMI 预浸料的主要性能见表 1。

表 1 碳纤维/BMI 预浸料主要性能

Table 1 Main properties of carbon fiber/BMI prepreps

Properties	T300/BMI	T700/BMI	T800/BMI
Resin content/wt %	3240	3240	3240
Volatile content/%	< 2	< 2	< 2
Fiber areal weight/gm ⁻²	130~135	135~140	130~135
Thickness of Single layer/mm	0.12±0.01	0.12±0.01	0.12±0.01

1.3 复合材料板材制备

热压罐成型碳纤维增强 5428 和 5429 复合材料板材的标准工艺分别见图 1 和图 2。

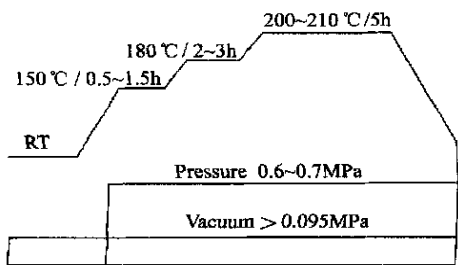


图 1 T 700/5428 复合材料板材热压罐固化工艺

Fig. 1 Autoclave processing cycle for
T 700/5428 laminates

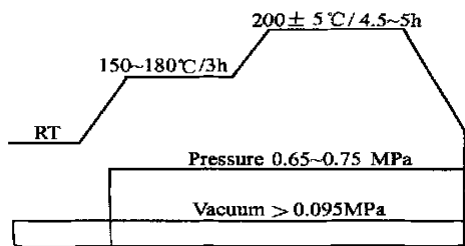


图 2 T 700/5429 复合材料板材热压罐固化工艺

Fig. 2 Autoclave processing cycle for
T 700/5429 laminates

1.4 测试表征

采用美国 PE 公司生产的动态热机械分析仪 (DMTA) 测定复合材料的玻璃化转变温度, 升温速率 $2\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$, 频率 1 Hz ; 复合材料 CAI 值按照波音标准 BSS-7260 测定, 冲击能量为 $4.45\text{ J}/\text{mm}$, 铺层顺序为 $[45/0/-45/90]_{4s}$, 试样尺寸为 150×100 ; 复合材料短梁剪切强度按照 GB3357-82 进行。

2 结果与讨论

2.1 树脂基体

树脂基复合材料的韧性在很大程度上取决于树脂的韧性, 提高复合材料的韧性主要是围绕树脂基体展开的。在冲击事件发生时, 树脂具有大塑性变形能力对于获得高抗损伤能力是非常必要的。对于双马树脂基体来说, 其增韧改性的主要方法有: (1) 合成新型长链柔性结构双马单体; (2) 采用芳香二胺等扩链; (3) 环氧改性; (4) 热塑性树脂或橡胶增韧; (5) 与烯丙基化合物共聚; (6) 芳香靛酸酯树脂改性等。归纳起来, 双马树脂基体的增韧改性主要有两条途径, 一是降低交联密度; 另外一个制备是制备微观两相或多相结构树脂。

众所周知, 降低交联密度可提高树脂体系的

韧性, 但往往以损伤耐热性以及树脂和复合材料的刚性等为代价。制备微观两相或多相结构是提高树脂体系韧性的重要手段。不同的两相(或多相)体系, 其增韧的机制也不同。添加橡胶相和热塑性树脂是在双马树脂体系中产生微观两相结构的重要手段^[4]。橡胶相在双马基体中作为应力集中点(体)诱发基体剪切屈服和银纹化, 使基体发生脆-韧性转变, 从而提高体系韧性。但橡胶相的加入往往引起体系耐热性的降低。如果添加的热塑性树脂玻璃化温度较高, 将有利于体系保持较高的耐热性。热塑性树脂的增韧机理一般认为有三种: 一是裂纹钉锚机制, 该机制以热塑性树脂为第二相, 在材料受力时, 第二相诱发基体银纹的产生, 同时第二相本身也发生一定的塑性变形, 有效地抑制裂纹扩展, 吸收较多的能量, 从而起到增韧作用; 另一个增韧机制为半互穿网络机制, 由于热塑性树脂和双马树脂基体相互贯穿, 两相之间分散性好, 相界面大, 能够很好地发挥协同效应, 从而达到韧性和耐热性较好统一; 最后一个热塑性树脂增韧改性的机制是共聚机制, 即热塑性树脂的活性端基参与体系反应, 使热塑性树脂和双马树脂基体间以化学键相连并形成交联网络, 从而获得韧性和耐热性的统一。实际上在微观两相(或多相)双马树脂体系中, 往往是多种机制在同时起作用。本文选择 PEK-C 和 PDE 增韧改性典型的 MBMI/DABPA (摩尔比 1:1) 二组份体系。表 2 列出了 T300 纤维增强 20% PEK-C 和 20% PDE 改性 MBMI/DABPA 树脂体系 CAI 值的测试结果。20% PEK-C 的加入使体系的 CAI 值增加了 32%。采用 SEM 观测 PEK-C 改性体系冲击试样断口时, 可明显观测到两相结构的存在。在 T300 增强 PEK-C/MBMI/DABPA 改性体系的复合材料 DMTA 曲线上, 可明显观测到存在两个峰, 进一步证明了两相结构的存在。

在 PDE 改性 MBMI/DABPA 树脂浇铸体冲击试样断口的 SEM 图上, 没有观测到两相结构的存在, 在其复合材料体系的 DMTA 曲线上也只有一个峰, 表明了该树脂体系为单相结构。但表 2 的数据表明, PDE 的加入使复合材料体系的 CAI 值从改性前的 165 MPa 增加到 209 MPa , CAI 值增加了 26%。这是由于 PDE 和双马体系可以互溶, 并且其端基与双马树脂体系中的其它组份反应, PDE 的加入相当于增加了体系两个交联点间的链长, 即降低了体系的交联密度, 从而提高了

韧性。从表 2 的结果同时可以看出,在树脂基体中产生微观两相结构增韧比降低交联密度增韧树脂基体更为有效。作者研制的 5428 树脂是采用添加热塑性树脂产生微观两相结构的改性双马体

系,而 5429 是一个联合采用降低交联密度和产生微观两相结构等多种改性手段的树脂体系,碳纤维增强 5428 和 5429 复合材料体系的 DMTA 曲线分别见图 3 和图 4,曲线上的两个峰证明了体系

表 2 T300 增强改性 MBMI/DABPA 树脂体系的 CAI 值

Table 2 CAI value of T300 reinforced modified MBMI/DABPA resin system

Properties	MBMI/DABPA system	20% PEK-Cmodified	20% PDE modified
CAI, MPa	165	218	209
Damaged area/mm ²	1200~ 1500	750~ 870	850~ 880

Note: Curing process: 150°C/2h+ 180°C/2h+ 200°C/4 5h; Applied pressure 0.6-0.7MPa

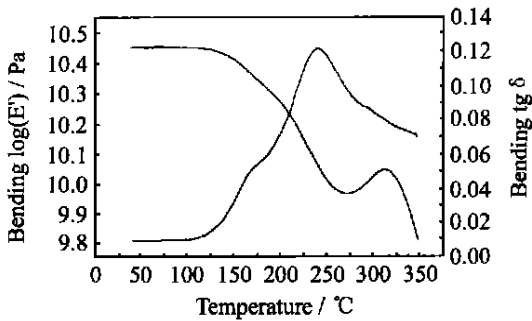


图 3 T700/5428 复合材料的 DMTA 曲线

Fig. 3 DMTA curve of T700/5428 composite

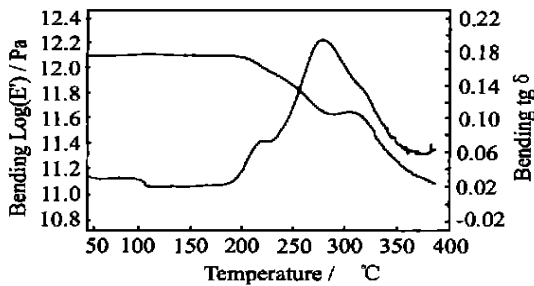


图 4 T700/5429 复合材料的 DMTA 曲线

Fig. 4 DMTA curve of T700/5429 composite

中两相结构的存在。5428 和 5429 树脂浇铸体的主要性能见表 3,其延伸率分别为 3.0% 和 3.5%,表明 5428 和 5429 树脂体系具有优良的韧性。T700/5428 和 T700/5429 复合材料体系的 CAI 值分别为 260MPa 和 296MPa。

除了树脂的结构和性能对碳纤维增强双马树脂基复合材料的 CAI 值产生影响以外,树脂含量的多少对复合材料的 CAI 值也产生重要影响,以 T300/5428 复合材料体系为例,树脂含量对该体系 CAI 值的影响见表 4。本实验室还以另外一个

T300/改性双马体系为例,研究了树脂含量对该体系 CAI 值的影响^[5],得到了相近的结果。结果表明,树脂含量太高或太低对提高 CAI 值不利,树脂含量为 34%~38% 时有利于复合材料体系保持较高的 CAI 值。

表 3 5428 和 5429 纯树脂主要性能

Table 3 Main properties of 5428 and 5429 pure resins

Properties	5428	5429
Tensile strength/MPa	78	76
Tensile modulus/GPa	3.5	3.3
Elongation/%	3.0	3.5

表 4 树脂含量对 T300/5428 复合材料 CAI 值的影响

Table 4 Influence of resin contents on the CAI of T300/5428 composites

Resin volume content/%	CAI/MPa
40~45	200
38~40	220
34~38	230
32~34	180

2.2 增强体

我国航空用碳纤维品种十分有限,国内常用的碳纤维主要 T300、AS4、T700 和 T800 等,并且都来源于进口。纤维增强体的结构和性能对复合材料的抗冲击性能有较大的影响。在给定的冲击能量下,韧性纤维所具有的较高吸收能量能力导致了较少的纤维断裂,纤维初始断裂引起的第二个基体分裂的可能性降低,使复合材料的剩余压缩强度提高。

韧性双马树脂 5428 与 T300、T700 和 T800 形

成的复合材料的 CAI 值见表 5。很明显, T700/5428 复合材料的 CAI 值最高, T800/5428 次之。这主要是由于 T700 碳纤维的韧性最好, 其延伸率最高, 而 T800 碳纤维的韧性又高于 T300。另外, 碳纤维的力学性能和纤维单丝直径等对复合材料的性能也有所影响, 各种碳纤维的主要力学性能

见表 6。从理论上分析, 纤维单丝的直径太小, 复合材料在遭受压缩时易发生失稳现象。需注意的是, 纤维种类的改变, 一方面意味着纤维的结构和性质发生变化, 另一方面也意味着树脂基体与纤维增强体之间的界面性质有所改变。

表 5 碳纤维种类对复合材料主要性能的影响

Table 5 Influence of different carbon fibers on the main properties of composites

Properties	T300/5428	T700/5428	T800/5428
CAI/MPa	230	260	238
Damaged area/mm ²	700~850	680~750	1100~1500
Short beam shear strength/MPa	116	97	103

表 6 碳纤维的主要性质

Table 6 Main properties of carbon fibers

Properties	T300	T700	T800
Tensile strength/MPa	3500	4960	5490
Tensile modulus/GPa	230	228	294
Elongation/%	1.5	2.1	1.9
Density/g·cm ⁻³	1.81	1.79	1.78
Diameter of single filament/ μm	5	7	5

2.3 纤维-基体界面

理论上讲, 碳纤维增强树脂基复合材料的韧性和树脂-基体的界面之间存在重要关系。关于纤维-树脂基体界面对脆性碳纤维增强先进树脂基复合材料 CAI 值影响的报道很少。但可以肯定, 脆性碳纤维增强脆性树脂基复合材料的韧性缘于裂纹沿着纤维/基体界面分开的事实。界面键合太弱, 材料将不能支撑剪切和压缩中的载荷。相反, 如果界面键合太强, 将不允许有效的裂纹分离而使材料呈现脆性。假定开裂和分层是主要的破坏形式, 较弱的界面键合将稳定地诱导层内分裂和层间分层, 并允许复合材料吸收较大的冲击能量。但是, 当纤维的拉伸和压缩破坏模式成为主导性时, 较弱的界面键合将导致复合材料层板的低弯曲强度。研究认为, 与界面差的复合材料体系相比, 具有优良纤维-基体界面作用的复合材料体系需要更高的能量引发其破坏。对于复合材料防护板, 高能量吸收能力是一种理想性质。但是, 当损伤容限或结构整体性

成为设计关心的主要问题时, 分层破坏保持到一个最低点并且良好的界面结合是必要的。

CAI 实验过程分析如下(见图 5): 首先是试样受到冲击并在内部产生损伤(见图 5(A I)); 然后对冲击后的试样进行压缩, 在压缩过程中, 分层破坏先是进行扩展(图 5(II)), 当损伤分层面积扩展到一定程度时发生压缩破坏, 试样被压断(图 5(III))。压缩的有效面积越小, 强度将越低。因

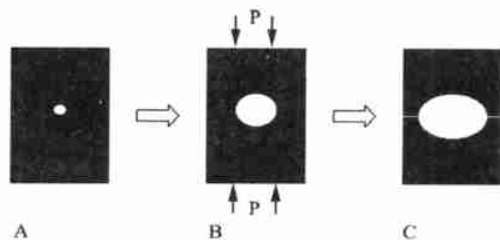


图 5 CAI 测试过程示意图

Fig. 5 Illustration of CAI test process

此如果能有效地阻止损伤分层在压缩过程的快速扩散, 无疑会提高压缩强度。改善树脂基体与纤维之间的界面效果, 无疑将减缓 CAI 试样在压缩过程中冲击损伤的扩散, 使压缩的有效面积增大, 有利于提高 CAI 值。短梁剪切强度是表征连续纤维增强树脂基复合材料纤维-基体界面的有效参数, 表 5 同时给出了不同碳纤维增强 5428 复合材料体系的短梁剪切强度。为了改变界面而不改变树脂基体和纤维本身的结构和性质, 往往需要对纤维的表面进行处理。碳纤维表面处理的方法很多, 概括起来, 这些方法的主要目的是移除纤维表面一薄层或

改变纤维的表面活性基团的种类或数量。需要注意的是,界面性能太高时可能会引起冲击后初始损伤的面积增大。对于碳纤维增强双马树脂基复合材料体系,纤维-基体的界面作用对复合材料韧性的影响需要进一步深入研究。

3 结束语

降低交联密度和产生微观两相(或多相)结构是提高双马树脂体系韧性的有效方法。为了获得连续碳纤维增强双马树脂基复合材料的高 CAI 值,往往需要联合采用多种改性手段。合适的树脂含量和选用高强高韧性碳纤维有利于提高复合材料体系的 CAI 值;合适的界面强度有助于复合材料体系获得较高的 CAI 值。此领域的详尽研究工作仍需进一步展开。

参考文献:

- [1] 陈祥宝. 高性能树脂基体[M]. 北京: 化学工业出版社, 1999.
- [2] 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.
- [3] DONEL R. DENNY. NASA Technical Memorandum[P], 86353, N85-17048, 1985.
- [4] ZHANG Bao-yan, LI Ping, CHEN Xiang-bao. Studies of Modified BMI Resin(I) The Influence of Resin Composition on the Thermal and Mechanical Properties [J] . Journal of Material Science, 1998, 33: 5683-5687.
- [5] 张宝艳, 李萍, 陈祥宝. 双马树脂基复合材料冲击后压缩强度的探讨[A]. 全国第十届复合材料学术会议论文集[C], 1998: 714-719.

Investigation on compression strength after impact of carbon fiber reinforced bismaleimide resin matrix composites

ZHANG Bao-yan, CHEN Xiang-bao, LI Min, XING Li-ying, WANG Liang, JIANG Shi-cai

(Beijing Institute of Aeronautical Materials, Beijing 100095, china)

Abstract: Compression Strength After Impact (CAI) is the most important parameter of characterizing the toughness of carbon fiber reinforced resin matrix composites. Influence of bismaleimide (BMI) resin matrix, carbon fiber and fiber-matrix interface on the CAI of BMI resin matrix composites was discussed in this paper. Decreasing cross-linking density and producing two-phase micro-structure in BMI resin are two typical ways to enhance the CAI of carbon fiber/BMI composites. A suitable resin content is necessary to obtain high CAI of a composite system. Carbon fibers with excellent toughness and mechanical properties contribute significantly to increase the CAI of composites. Proper fiber-resin matrix bond is also necessary to achieve high CAI value.

Key words: bismaleimide; fiber reinforced composites; toughness; interface