

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

熊需海¹, 张朝鹏¹, 任荣¹, 崔旭¹, 李桂洋²

(1. 沈阳航空航天大学 先进聚合物基复合材料辽宁省重点实验室, 沈阳 110136;

2. 航天材料及工艺研究所, 北京 100076)

摘要: **目的** 研究高温-真空环境对新型 X2101 双马树脂基复合材料结构及性能的影响。**方法** 采用管式炉分别在 330, 350, 370, 400 °C 等高温/真空耦合条件下对 X2101 双马树脂基复合材料层合板进行热老化处理, 利用称重法、傅里叶红外光谱仪 (FTIR)、万能试验机和动态热机械分析仪 (DMA) 等测试手段表征分析老化条件对复合材料的质损率、化学结构、力学性能、动态力学行为的影响。**结果** 复合材料的最高质损率低于 4%。在 350 °C 以下, 热老化对基体树脂化学结构的影响较小, 随着老化温度的升高, 储能模量呈现出先增大后减小的趋势; 350 °C 热老化 10 h 后复合材料的力学性能保持率在 65% 以上。**结论** X2101 双马树脂基复合材料是一种性能优良的耐高温结构材料, 可用于制造在 300 °C 高温下服役的航空航天结构件。

关键词: 双马树脂基复合材料; 高温-真空热老化; 质损率; 力学性能

DOI: 10.7643/issn.1672-9242.2018.02.003

中图分类号: TJ04

文献标识码: A

文章编号: 1672-9242(2018)02-0014-05

Effect of Vacuum Aging on Properties and Structure of X2101 BMI Matrix Composites

XIONG Xu-hai¹, ZHANG Chao-peng¹, REN Rong¹, CUI Xu¹, LI Gui-yang²

(1. Liaoning Key Laboratory of Advanced Polymer Matrix Composites & Faculty of Aerospace Engineering, Shenyang Aerospace University, Shenyang 110136, China; 2. Aerospace Research Institute of Materials & Processing Technology, Beijing 100076, China)

ABSTRACT: **Objective** To investigate effects of vacuum aging on properties and structure of X2101 bismaleimide (BMI) matrix composites. **Methods** The X2101 BMI matrix composites were suffered from a high-temperature and vacuum aging in a tube furnace at 330 °C, 350 °C, 370 °C and 400 °C. Effects of aging conditions on mass loss ratio, chemical structure, storage modulus and mechanical properties were investigated by weighing method, Fourier infrared (FTIR) spectrometer, dynamic mechanical analyzer (DMA) and universal test machine. **Results** The maximum mass loss ratio of composites was lower than 4%; thermal aging below 350 °C had almost no influence on the chemical structure of matrix resin; the storage modulus firstly increased and then decreased with the increase of aging temperature; the retention ratio of mechanical properties of composites thermally aged at 350 °C was above 65%. **Conclusion** X2101 BMI Matrix Composites is a kind of high-temperature resistant structural material with excellent performance, and can be used to manufacture aerospace structural components servicing at 300 °C.

KEY WORDS: bismaleimide matrix composites; high-temperature and vacuum aging; mass loss ratio; mechanical properties

双马来酰亚胺树脂 (BMI) 基复合材料因其优越的成形工艺性能、热物理化学稳定性及力学性能被广泛应用于飞机的外部蒙皮、框、梁、风扇叶片、骨架

和支架等航空航天结构件。由于其耐湿热性能和高力学性能优于环氧树脂基复合材料, 因此美国最先进的超音速巡航战机 F-22 的大部分复合材料结构件均

收稿日期: 2017-09-10; 修订日期: 2017-09-19

基金项目: 国家自然科学基金(51303107, 51603058); 国防基础科研重点项目 (A3520110001); 航空科学基金项目 (2014ZF54030); 辽宁省自然科学基金项目 (201602569, 201602149); 辽宁省高等学校重点实验室基础科研项目 (LZ2015057, LZ2015058)

作者简介: 熊需海 (1982—), 男, 副研究员, 主要研究方向为先进聚合物基复合材料。

采用 BMI 基复合材料制造^[1-3]。随着国防军工科技的迅猛发展,对航空航天器的飞行速度、服役环境提出了更高更苛刻的要求,目前的 BMI 树脂的耐热性已不能满足现实需求。

传统 BMI 固化物玻璃化转变温度超过 400 °C^[4],但这些芳香族 BMI 具有高度结晶结构,熔点高、溶解性差,制备的预浸料僵硬无黏性,且有颗粒析出,因而难以制备出高质量的复合材料制品。为此,近 30 多年来,大量研究集中于 BMI 树脂的增溶增韧改性,并研制出一批具有良好工艺性的树脂体系^[2]。柔性改性剂的加入显著降低了 BMI 树脂本征的耐热性,商品化改性 BMI 树脂的玻璃化转变温度介于 250~310 °C,长期服役温度约为 150~230 °C^[3]。笔者课题组近年来致力于改善 BMI 树脂的成形工艺性能,并最大限度地保留其耐热性能,同时提升性价比,设计合成了一系列含 1,3,4-噁二唑环、酞(芴)Cardo 结构链延长型双马树脂及耐高温改性双马树脂^[1,4-7]。其中研制的 X2101 树脂体系易溶于丙酮、氯仿等低沸点溶剂,树脂溶液长期低温存储无析出,树脂在纤维表面铺覆性良好,预浸料表面无单体颗粒析出。X2101 树脂基复合材料的玻璃化转变温度超过 350 °C,可作为耐 280~300 °C 温度级结构材料使用。

树脂基复合材料在高温服役过程中,固化物内部残存的少量官能团以及热降解新生成反应性端基将继续发生交联反应,提升了交联密度。同时高温热氧环境下,柔性基团被氧化或热分解将导致自由体积分含量的变化。固化网络的化学结构、分子链堆砌状态的改变将使得固化树脂的刚度和体积发生改变,而复合材料则由于树脂和纤维热膨胀系数的不匹配,出现热应力引起的微裂纹、分层等缺陷,最终导致复合材料的整体性能下降^[8-12]。为了研究 X2101 复合材料的高温服役性能,文中设计了高温-真空耦合条件下的加速老化试验,老化温度高于 X2101 树脂玻璃化转变温度,采用红外光谱、DMA、SEM、力学性能测试等手段研究加速热老化对其结构和性能的影响。

1 实验

1.1 原材料

实验所用材料为:单组分 X2101 双马树脂(实验室自制);碳纤维 T700,日本东丽公司。

1.2 仪器

实验所用仪器有:真空管式烧结炉(合肥科晶材料技术有限公司 GSL-1100X-S);电子天平(北京赛多利斯仪器系统有限公司 BT25S,精度为 0.000 01);动态热机械分析仪(DMA)(美国 TA 公司 Q800);傅里叶红外光谱分析采用 PerkinElmer 公司 Spectrum100

型红外光谱仪;万能试验机 INSTRON 8872;扫描电子显微镜(SEM)(日本日立公司 SU3500 型)。

1.3 样品制备

将 X2101 树脂溶于丙酮配制成质量分数为 30% 的胶液,将碳纤维通过树脂溶液、刮胶,然后在 40 °C 下烘除溶剂,制得表面光洁的碳纤维预浸料。

将碳纤维预浸料剪裁成一定的尺寸,放入热压机模具中,按如下工艺固化成形:160 °C/0.5 h+200 °C/1 h+250 °C/2 h+300 °C/4 h,200 °C 加压 0.5 MPa。

根据 GB/T 1449—2005《纤维增强塑料弯曲性能实验方法》及 GB 3357—82《单向纤维增强塑料层间剪切强度实验方法》将复合材料层合板裁剪成规定尺寸,投入管式炉中,设定升温速率为 10 °C/min,压力为-0.07 MPa,降温速率为 3 °C/min,分别在 330, 350, 370, 400 °C 下老化 10 h。

1.4 性能测试

质量损失率(质损率)测试:不同老化温度分别称量 5 个样品,每个样品重复称量 3 次,并取平均值。损失率(M_{loss}),按式(1)计算:

$$M_{\text{loss}} = \frac{M_0 - M_t}{M_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中: M_{loss} 为试样的质损率; M_0 为试样的原始质量; M_t 为试样老化后质量。

DMA:单悬臂梁模式,驱动频率为 1 Hz,升温速率为 5 °C/min,温度范围为 30~400 °C;样品尺寸为 30 mm(长)×6 mm(宽)×2 mm(厚)。

红外:溴化钾压片法,测量范围 4000~400 cm^{-1} ,32 次扫描,分辨率 4 cm^{-1} 。

力学性能测试:根据 GB/T 1449—2005《纤维增强塑料弯曲性能实验方法》及 GB 3357—82《单向纤维增强塑料层间剪切强度实验方法》。弯曲强度测试速度为 10 mm/min,层间剪切强度测试速度为 2 mm/min。弯曲强度按式(2)计算,层间剪切强度按式(3)计算。

$$\sigma_f = \frac{3Pl}{2bh^2} \quad (2)$$

式中: σ_f 为弯曲强度,MPa; P 为最大破坏载荷,N; l 为跨距,mm; b 为样条宽度,mm; h 为样条厚度,mm。

$$\tau_s = \frac{3P_b}{4bh} \quad (3)$$

式中: τ_s 为层间剪切强度,MPa, P_b 为最大破坏载荷; b 为样条宽度,mm; h 为样条厚度,mm。

2 结果与讨论

2.1 质损率分析

质损率是度量有机材料高温热化学稳定性的重

要指标。为了排除样品在储存过程中吸附水汽等小分子对质损率的影响,样品初始质量称量前均在 120 ℃ 真空烘箱中烘干至恒重。X2101 双马树脂及其复合材料在不同温度下老化后的质损率如图 1 所示。可以看出, X2101 双马树脂及其复合材料展现出非常优异的热稳定性, 在 400 ℃ 高温下经过 10 h 老化后质损率仅达到 28.7% 和 3.58%。随着老化温度的增加, 树脂及其复合材料的质损率逐步上升, 且质损率与温度呈现明显的线性关系。通常在 300~400 ℃ 温域内, 普通聚合物最大热分解速率出现在 300~350 ℃ 范围内, 更高温度已没有可进行热分解的基团了, 因此其质损率的增幅随着热解温度的升高逐渐降低。刚性芳杂聚合物, 其最大热分解速率出现在 380~500 ℃ 范围内, 其质损率随热解温度的变化曲线将呈现自加速的现象。X2101 双马树脂及其复合材料质损率随温度线性增加可能起因于多种因素的联合作用。首先, X2101 双马树脂是一种耐高温芳杂环树脂, 其最大热分解温度约为 450 ℃, 在 300~400 ℃ 温域内仅仅会发生脂肪链和一些弱键的分解, 因此, 不会出现热分解的自动加速的现象。其次, X2101 双马树脂的老化温度处于玻璃化转变区域, 老化试验初期由于分子链段的活动以及负压环境, 热分解产物均能较顺利地溢出。随着老化进程的发展, 固化物的交联密度增加, 玻璃化转变温度逐渐超过了老化温度, 分子链运动受阻, 热分解产物难以排出, 最终导致在高的老化温度下质损率也难以出现快速增加。由图 1 中不同老化温度与对应质损率的拟合直线可以看出, 质损率为 0 的老化温度约为 303 ℃, 这说明 X2101 双马树脂及其复合材料可以在 300 ℃ 温度下长期使用。

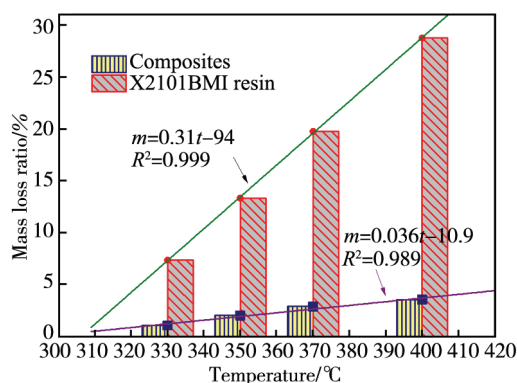


图 1 X2101 双马树脂及其复合材料经不同温度老化后的质损率

由于碳纤维是一种极耐高温的无机材料, 因此在老化过程中复合材料的质损率主要来自于树脂的热分解产生的质量损失。如果增强体的存在不影响基体树脂的热分解反应, 则在相同老化温度下复合材料样品与纯树脂样品的质损率之比应该等于复合材料的树脂含量。X2101 双马树脂与其复合材料在不同老化温度下质损率的关系如图 2 所示, 两者线性拟合得到

的斜率为 0.12, 远低于 X2101 复合材料胶含量的 29.4%。这可能是由于碳纤维的存在阻碍基体树脂分子链的松弛, 进而延迟了热分解小分子的溢出, 以及分解产物与碳纤维表面反应等因素造成。

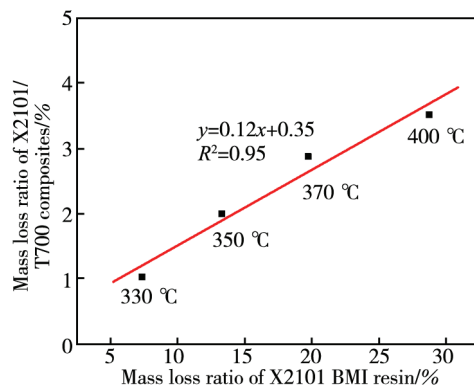


图 2 X2101 双马树脂与其复合材料在不同老化温度下质损率的关系

2.2 红外光谱分析

未老化以及在不同高温-真空下老化 10 h 后的 X2101 双马树脂基复合材料样品的红外曲线如图 3 所示。可以看出, 1710 cm^{-1} 和 1512 cm^{-1} 两处的吸收峰没发生明显的变化, 而两个峰分别归属于酰亚胺环中 $\text{C}=\text{O}$ 以及苯环的振动吸收峰。这说明在老化过程中羰基和苯环没有发生热分解反应。由于酰亚胺环中两个 $\text{C}=\text{O}$ 振动耦合效应, $\text{C}=\text{O}$ 除了 1710 cm^{-1} 吸收峰外, 在 1770 cm^{-1} 附近还存在一个弱的吸收峰^[13]。若以 1710 cm^{-1} 为基准, 可以发现, 1770 cm^{-1} 吸收峰在高温老化过程中有逐渐增加的趋势, 这可能归因于烷基被热氧化生成酯基。当老化温度高于 350 ℃ 时, 1610~1670 cm^{-1} 区域的吸收峰强度发生急剧变化。由于 X2101 树脂是一种含有炔基的双马树脂, 由此可推测 1610 cm^{-1} 峰的持续增加可能是由芳构化反应引起。1640 cm^{-1} 处峰高在由 330~370 ℃ 老化过程中逐渐变强, 当老化温度达 400 ℃ 时又出现了降低。据此推测在老化过程中形成了 $\text{C}=\text{N}$ —结构, 该结构在 400 ℃ 又发生了转化或分解。在 350 ℃ 以上老化时, 1670 cm^{-1} 处峰高增加则归因于双马单体结构中甲撑

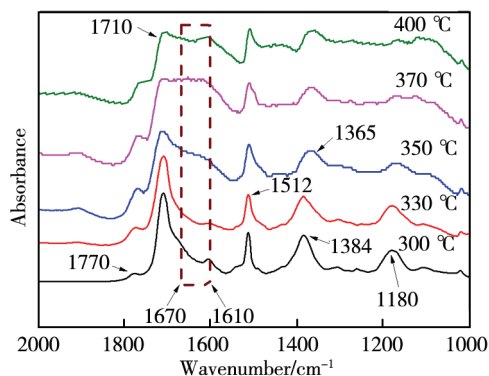


图 3 不同温度老化后 X2101 树脂的红外谱图

基被热氧化形成了二苯甲酮结构。1384 cm^{-1} 归属于 C—N—C 的伸缩振动吸收峰,当老化温度超过 350 $^{\circ}\text{C}$ 时向低波数方向移动,这暗示了部分马来酰亚胺环的分解以及新的 C—N—C 结构的形成^[13]。

2.3 动态热力学分析

不同温度老化后 X2101 树脂复合材料的储能模量随温度的变化曲线如图 4 所示。未老化的复合材料在 325 $^{\circ}\text{C}$ 时开始软化,并进入玻璃化转变区域,直至 400 $^{\circ}\text{C}$ 时仍未进入橡胶态。因此,文中设置的老化温度均处于 X2101 树脂玻璃化转变区域,老化过程分子链具有一定的活动能力,有利于后固化以及部分热分解产物再交联反应的进行。比较不同老化温度的储能模量曲线可知,在 330 $^{\circ}\text{C}$ 和 350 $^{\circ}\text{C}$ 老化过程中,主要发生了固化物中残存官能团的交联反应以及分子链松弛重排等活动。这些因素导致固化物的分子链排列更为紧密、局部链段活动位阻增加以及自由体积下降等,因此经 330 $^{\circ}\text{C}$ 和 350 $^{\circ}\text{C}$ 老化后复合材料在室温~400 $^{\circ}\text{C}$ 温域内的储能模量明显高于初始样品。当温度升至 300 $^{\circ}\text{C}$ 以上时,两种样品的储能模量呈现出些许下降的趋势,预示着固化网络内部仍含有少量的柔性链段。经过 370 $^{\circ}\text{C}$ 和 400 $^{\circ}\text{C}$ 老化后的样品,内部的柔性链段发生分解,小分子在负压作用下逐渐溢出,残余的活性端基相互发生反应形成新的耐热性网链。热分解小分子的溢出造成固化网络内部缺陷增加以及热应力膨胀等因素,使得固化网络自由体积含量增多、储能模量下降。在室温~400 $^{\circ}\text{C}$ 温域内 370 $^{\circ}\text{C}$ 和 400 $^{\circ}\text{C}$ 老化后的样品的储能模量随温度变化的曲线是线性的、没有突变发生,说明在升温的过程中储能模量降低的原因是由固化网络的线性膨胀引起的,而非传统意义上的分子链段松弛。

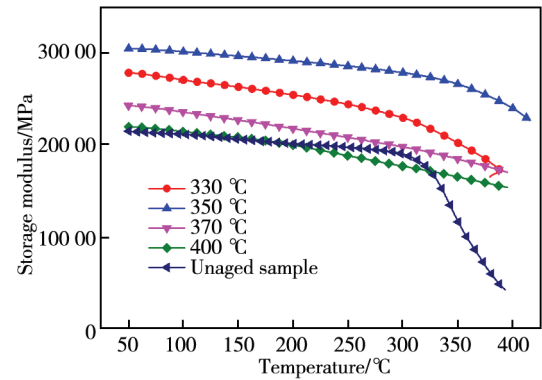


图 4 不同温度老化后 X2101 树脂复合材料的储能模量-温度曲线

2.4 力学性能及微观结构分析

X2101 双马树脂基复合材料在不同高温老化后力学性能的变化见表 1,层间剪切强度和弯曲强度均随着老化温度的升高而降低。这是因为在老化过程中树脂基体发生了后固化以及芳构化等反应,交联密度增加,树脂基体变脆;柔性基团的热分解反应增加了复合材料内部的缺陷;超高温的老化增加了复合材料内部的热应力。这些原因共同导致复合材料力学性能的下降。X2101 树脂复合材料经不同温度老化后微观形貌的 SEM 图如图 5 所示。随着老化温度的升高,复合材料内部的孔洞缺陷数量逐渐增加,这也佐证了力学性能的测试结果。

表 1 不同温度老化后弯曲强度及层间剪切强度

	未老化	330 $^{\circ}\text{C}$	350 $^{\circ}\text{C}$	370 $^{\circ}\text{C}$	400 $^{\circ}\text{C}$
层剪强度/ MPa	73.2	56.7	48.4	37.2	31.9
弯曲强度/ MPa	1350.2	1087.6	912.3	621.1	539.1

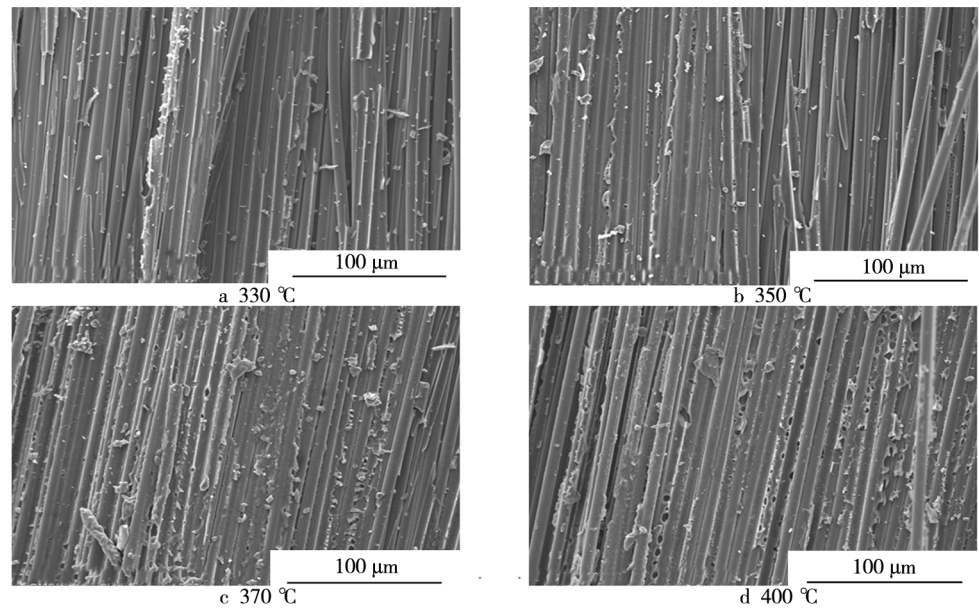


图 5 不同温度老化后 X2101 树脂复合材料的微观形貌

3 结论

通过对 X2101 双马树脂基复合材料经过高温真空热老化后结构和性能变化的研究, 得到如下结论。

X2101 双马树脂及复合材料的质损率与老化温度呈线性关系, 通过线性拟合外推法可知复合材料在 300 °C 温度下无质量损失。

FTIR 谱表明, 当老化温度高于 350 °C 时, X2101 双马树脂的化学结构发生显著改变。

经 350 °C 老化后, X2101 层合板的储能模量达最大值。370 °C 和 400 °C 老化后由于复合材料结构破坏加剧, 储能模量出现了降低。

随着老化温度的升高, 复合材料内部孔洞缺陷数量显著增加, 因此, 复合材料层间剪切强度和弯曲强度逐渐降低, 但 350 °C 老化后强度的保留率仍在 65% 以上。

这些结果证实 X2101 双马树脂基复合材料是一种优良的耐高温结构材料, 可用于制造在 300 °C 高温下服役的航空航天结构件。

参考文献:

- [1] 陈平, 熊需海, 夏连连, 等. 链延长型芳杂环双马来酰亚胺树脂的合成及性能[J]. 高分子学报, 2017(3): 399-409.
- [2] ROBERT J I, CARWYN W, IAN H. Modern Advances in Bismaleimide Resin Technology: A 21st Century Perspective on the Chemistry of Addition Polyimides[J]. Progress in Polymer Science, 2017, 69: 1-21.
- [3] 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.
- [4] XIA Lian-lian, ZHAI XIONG Xue-jiao, Xu-hai, et al. Synthesis and Properties of 1,3,4-oxadiazole-containing Bismaleimides with Asymmetric Structure and the Co-polymerized Systems Thereof with 4,4'-bismaleimido-diphenylmethane[J]. RSC Advances, 2014(4): 4646-4655.
- [5] XIONG Xu-hai, CHEN Ping, YU Qi, et al. Synthesis and Properties of Chain-extended Bismaleimide Resins Containing Phthalide Cardo Structure[J]. Polymer International, 2010, 59: 1665-1672.
- [6] ZHANG Li-ying, CHEN Ping, GAO Ming-bo, 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.
- [7] XIONG Xu-hai, REN Rong, CHEN Ping, et al. Preparation and Properties of Modified Bismaleimide Resins Based on Phthalide-containing Monomer[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2013, 130: 1084-1091.
- [8] 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.
- [9] LAFARIE-FRENOT M C, ROUQUIE S, HO N Q, et al. Comparison of Damage Development in C/Epoxy Laminates during Isothermal Ageing or Thermal Cycling[J]. Composites: Part A, 2006, 37: 662-671.
- [10] GIGLIOTTI M, OLIVIER L, VU D Q, et al. Local Shrinkage and Stress Induced by Thermo-oxidation in Composite Materials at High Temperatures[J]. Journal of the Mechanics & Physics of Solids, 2011, 59(3): 696-712.
- [11] 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.
- [12] LAFARIE-FRENOT M C, ROUQUIE S. Influence of Oxidative Environments on Damage in C/Epoxy Laminates Subjected to Thermal Cycling[J]. Composites Science & Technology, 2004, 64(10): 1725-1735.
- [13] 赵根祥, 钱树安. 聚酰亚胺薄膜在热解过程中化学结构的变化[J]. 光谱学与光谱分析, 1996, 16(6): 26-19.