第6卷第3期　复合材料学报　Vol.6 No.3
1989年9月　ACTA MATERIAE COMPOSITAE SINICA　September 1989

新型双马来酰亚胺树脂基体的研究

蓝立文　梁国正　冯晓洁

（西北工业大学材料科学与工程系，西安市）

摘　　要

用二种结构不同的双马来酰亚胺热熔共混，制得了一种熔点低和溶解性能较好的新的双马来酰亚胺树脂。其复合材料在250℃有高的强度保持率，而且有良好的湿热稳定性。

一、前　　言

双马来酰亚胺（BMI）树脂是一类耐高温复合材料树脂基体。但是它的熔点很高而且只溶解在高沸点无质子溶剂中，这给复合材料的制造带来了许多困难。此外，其聚合物由于具有高交联度而呈现脆性。近年来，针对BMI存在的问题，发展了许多工艺性能和韧性较好的改性BMI树脂[1～2]。

本文报导一种新的改性BMI树脂LL-45-1，它由二种BMI热熔共混而成。一种是4,4′-双马来酰亚胺基二苯基甲烷（组分A），另一种是自行合成的带有取代基的BMI（组分B）。LL-45-1树脂的熔点很低（约55℃），且能溶解在丙酮为主的混合溶剂中。其复合材料有高的耐热性和力学性能。

二、实　　验

（一）LL-45-1树脂

将一定摩尔比的商品4,4′-双马来酰亚胺基二苯基甲烷（组分A）和自行合成的含取代基的BMI（组分B）机械混合均匀，加热至90～100℃使混合物完全熔融，冷至室温，粉碎。

用CDR-1型DSC仪在氮气中以10℃/分的升温速度测定树脂的熔融及热聚合行为。

将固化的树脂用Perkin-Elmer TGS-2型仪器在N_2气中，以10℃/分进行热重分析，

本文1987年10月29日收到，1988年9月1日收到修改稿

测定共聚物的热分解行为。

（二）复合材料

将LL-45-1树脂加热至145～155℃，保持约20分钟，然后滴加入混合溶剂，迴流使树脂完全溶解，冷却至室温。用此树脂溶液分别浸渍碳纤维（T-300）和E-玻璃纤维，制成单向预渍料。预渍料经干燥后按单向铺层，模压，压制工艺为：升温至160～165℃20分钟后加约1MPa的压力，然后升温至210℃，保持4小时，冷至室温，取出层压板置于烘箱中于230～240℃后固化10小时。

将层压板切割成试样。拉伸测试按GB3354-82，弯曲测试按GB3356-82，短梁剪切测试按GB3375-82进行。动态力学分析（DMA）用Du Pont 9900型DMA仪进行。试样尺寸为40×4.5×2毫米，升温速度为2℃/分。

三、结果与讨论

（一）树脂性能

（1）熔融及固化反应

无取代基的芳香族BMI由于分子结构比较规整，易于结晶，因此熔点较高。例如组分A的熔点为160℃。在BMI分子中引入取代基，破坏了分子的规整性，使其熔点降低，组分B的熔点只有63℃。将组分A和B熔融共混，形成了低共熔混合物，因此可制得低熔点的树脂。图1示出LL-45-1树脂及其组分B的DSC曲线。由DSC曲线所得的特征温度列于表1。可以看出，所有配比的树脂的熔点均低于其中任一组分的熔点。

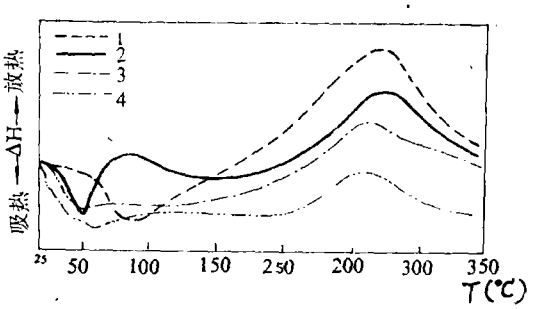

图1 树脂的DSC曲线（A比B为摩尔比）

注：1 A:B=2:1 2 A:B=1:1
3 A:B=1:2 4 A:B=0:1

表1 树脂的熔点及固化反应温度（DSC法）

树脂配比 (A:B)	熔点℃	固化温度℃		
		峰始	峰顶	峰终
1:1	55	207	265	305
1:2	50	205	258	292
2:1	80	205	265	310
0:1	63	208	250	269

从图1和表1还可看出，所有树脂的聚合放热峰均发生在一个相似而宽广的温度范围内，说明组分B中的取代基对其聚合反应活性的影响不明显。与组分A不同，组分B以及A和B的共混物的熔点与固化温度的间隔很大，这对树脂，尤其是对其复合材料的成型是很有利的。因此，LL-45-1树脂有较好的成型工艺性能。

（2）溶解性

BMI溶解性差的原因之一是它具有高的结晶性。而带取代基的BMI，由于存在取代基的

立体位阻效应，其分子堆砌密度以及结晶性都较少，因此应有较好的溶解性。实验表明，它能溶于甲苯、丙酮等有机溶剂中。若将它与组分A热熔共混，所得树脂应比由纯组分A构成的树脂有更好的溶解性。这已被实验所证实。LL-45-1可溶于由丙酮和二甲基甲酰胺组成的混合溶剂中。

(3) 固化树脂的耐热性

图2为固化树脂的TGA和DTG曲线。由曲线得到的聚合物分解温度（PDT）和最大分解速度的温度（T^{D}_{max}）列于表2。LL-45-1树脂的分解温度高于400℃，这是BMI树脂的典型分解温度。树脂中组分B增加，PDT略有下降，这与聚合物的交联密度减少有关。在组分B中，由于取代基对聚合反应有立体位阻效应，降低了聚合物的交联密度。

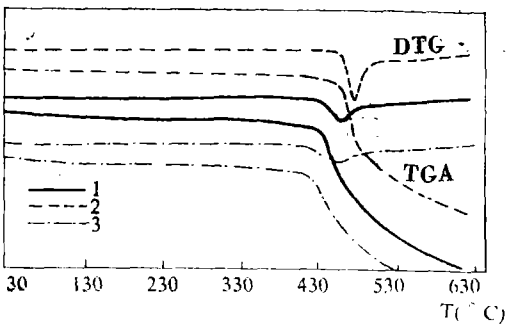

图2 固化树脂的TGA和DTG曲线

注：1 A:B=1:1 2 A:B=2:1 3 A:B=1:2

表2 固化树脂的热分解温度

树脂局比(A:B)	PDT, ℃	T^{D}_{max}, ℃
2:1	463	483
1:1	440	463
1:2	426	460

（二）复合材料性能

LL-45-1树脂基复合材料的性能如表3所示。表中还列出了法国Rhone-Poulenc公司的Kerimid353复合材料的性能[3]，以供参考。Kerimid353树脂是由三种BMI共混而成的，其熔融温度为70～125℃，可在120℃熔融浸渍纤维制成预浸料。由于LL-45-1和Kerimid 353复合材料所用纤维性能不同，两种复合材料的性能值不能比较。但大致可看出，LL-45-1复合材料的性能已达到先进的BMI树脂基复合材料的水平。

表3 LL-45-1和Kerimid353单向复合材料的性能

性能 \ 纤维 \ 基体	LL-45-1		Kerimid 353	
	E-玻璃纤维	T-300B碳纤维	E-玻璃纤维	Modor I S (HS)碳纤维
V_f%	70	66	60	60
拉伸强度(MPa)	—	1360	1060	1110
拉伸模量(GPa)	—	155	41.4	172
弯曲强度(MPa)室温	1710	2060	1213	1460
250℃	1120	1320	834	1158
弯曲模量(GPa)	—	137	42.1	165
短梁剪切强度(MPa) 室温	96.0	91.6	75.8	75.8
250℃	56.3	69.0	49.6	49.6
玻璃化温度(℃) (DMA法)	344	—	—	—

LL-45-1复合材料具有良好的耐热性。玻璃纤维/LL-45-1复合材料的DMA测试（见图3）表明，这种材料的玻璃化温度Tg为344℃。由于复合材料的Tg取决于树脂基体，因此LL-45-1树脂具有高的耐热性。从图3还可看出，复合材料的动态模量在室温至250℃范围内变化很少，而且材料的力学性能在250℃的保持率在60%以上。这一切都说明LL-45-1树脂基体复合材料有优良的耐热性。

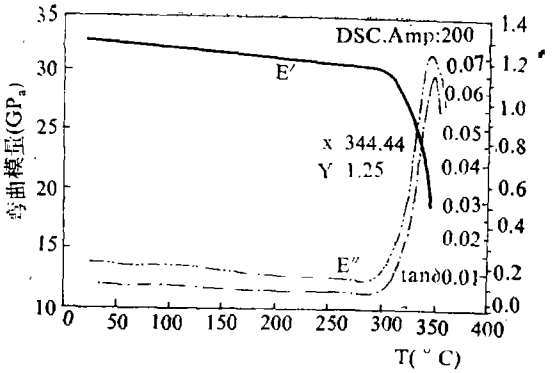

图3 E-玻璃纤维/LL-45-1复合材料的动态力学曲线

碳纤维/LL-42-1复合材料同其它BMI型树脂基复合材料一样，有良好的湿热稳定性。将其试样浸于沸水中经100小时后，吸水率（已达平衡）为1.4%，短梁剪切强度从91.6MPa变为89.8MPa，基本上无变化；弯曲强度从2060MPa下降至1850MPa，下降幅度很小。

四、结　　论

带取代基的BMI比一般BMI有低得多的熔点，较好的溶解性能。由这二种BMI热熔共混得到的LL-45-1树脂具有低的溶点，其熔点远低于聚合温度，同时又保持了PBMI的耐热性，因此是一种工艺性能较好的耐热树脂。由它制成的复合材料具有高的力学性能，热稳定性和湿热稳定性，可作为耐高温复合材料的候选树脂基体之一。

参 考 文 献

〔1〕S.B. Driscoll, T. C. Walton, SAMPE Journal, July/August, 9, 1987.
〔2〕H. D. Stenzenberger, J. Polym. Symp., No.22, 77, 1973.
〔3〕J. Delmonte(李仍元等译)"碳纤维和石墨纤维复合材料技术" 149, 1987, 科学出版社.

STUDY OF CARBON FIBER AND ITS COMPOSITE MATERIAIS BY FTIR-PAS TECHNIQUE

Wu Guifen, Li Qian

Beijing Institute of Chemical Technology

Lu Weigin

Qinghua University

ABSTRACT

In this paper, we will describe PA spectrum of carbon fiber and its composite materials for example, PAN, CF-PPS, CF-PEEK, CF-epoxy resin, etc. by FTIR-PAS technique. We make some experiments for PAN fiber with different oxidation degree and find that the intensity of C-H stretching band at 2920 cm^{-1} and C≡N stretching band at 2250 cm^{-1} decreases as the degree of oxidation of preoxidized PAN fiber increases. Experimental results showa good agreement with elementary analysis. We also study PA spectrum of CF-epoxy resins before and after oxidation and find satisfaction in the results of study.

NEW BISMALEIMIDE MATRIX RESIN (I): BISMALEIMIDE/SUBSTITUTED BISMALEIMIDE COPOLYMER

Lan Liween Liang Guozheng and Feng Xiaojie

Department of Materials Science and Engineering, North-western Polytechnical University, Xian

ABSTRCT

A new modified bismaleimide resin, designated LL-45-1, was obtained by hot melting two different kinds of bismaleimide, one is a commerial product, 4,4'bismaleimidediphenylmethane, the other is a substituted bismaleimide. LL-45-1 resin has a low melting point (about 55°c), which is far below the polymerization temperature, though it maintains the heat resistance

of polybismaleimide (decomposition temperature > 400°c) . Hence it is a heat resistant resin of better property. The composite made from LL-45-1 resin exhibits high strength at 250℃ as well as good thermalmoisture stability. It shows that LL-45-1 resin is a hopeful matrix resin candidate for high temperature composites.

STUDY ON Al_2O_3 PARTICLE/AL COMPOSITE

Hancheng Jiang

Jilin University, Changchun, China

Norio Kono and Hisafuji Watanabe

Chiba Institute of Technology, Japan

ABSTRACT

Particle reinforced Al-Al_2O_3 composite was made through pressure infiltrating and extruding techniques, the diameters of particles are in the range of 0.15μm to 3.0μm and the particle content is about 30-40%. The structure, fracture feature, strength, hardness and interstice fraction of the composite were examined. We find that the dependence of the logarthmic hardness on temperature T meets the case of a relation of broken curve suggested by Goto et al.. The turning point of the broken curve would shift to high temperature if the amount of the reinforcing particles are increased. The fracture is dimple-like. The size of the dimple depends on the size and the amount of the particles, and it also depends on the tension temperature. The strength of this composite is very sensitive to the topology of the particle surface. Based on the phenomeona observed in experiments a fracture mechanism and a possible strengthening way for Al-Al_2O_3 composite are suggested.