

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2020.11.023

双马来酰亚胺树脂/T700碳纤维复合材料性能研究

刘斌^{1,2,3,4}, 杨兰田^{1,2}, 李芳^{1,2}, 张江江^{1,2}, 郭玉洁^{1,2}, 曾文广^{1,2}, 赵海洋^{1,2}, 孙海鸥³

(1. 中国石油化工集团公司碳酸盐岩缝洞型油藏提高采收率重点实验室, 乌鲁木齐 830011; 2. 中国石油化工股份有限公司西北油田分公司, 乌鲁木齐 830011; 3. 哈尔滨工程大学动力与能源工程学院, 哈尔滨 150001; 4. 超轻材料与表面技术教育部重点实验室, 哈尔滨 150001)

摘要:以双马来酰亚胺树脂(BMI)为基体,以T700碳纤维为主要的功能性填料,采用预浸料热压罐成型工艺制备了不同铺层方式的BMI/T700碳纤维复合材料,并对BMI/T700碳纤维复合材料进行高温老化试验,浸泡试验及力学性能、热学性能测试。结果表明,碳纤维均质化良好,可提高纤维表面的浸润性能,其表面的沟槽有助于提高碳纤维复合材料力学性能。三种BMI/T700碳纤维复合材料中,BMI/G-T700碳纤维复合材料的拉伸性能达到815 MPa,高于钢材的拉伸性能;在210℃时老化240 h后,BMI/G-T700复合材料拉伸强度达806 MPa,弯曲强度达752 MPa,表现出较优的力学性能,符合耐高温材料的性能要求。

关键词:碳纤维;双马来酰亚胺树脂;高温;力学性能;老化性能

中图分类号: TQ323.8 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2020)11-0117-04

Research on Properties of Bismaleimide/T700 Carbon Fiber Resin Composite

Liu Bin^{1,2,3,4}, Yang Lantian^{1,2}, Li Fang^{1,2}, Zhang Jiangjiang^{1,2}, Guo Yujie^{1,2}, Zeng Wenguang^{1,2}, Zhao Haiyang^{1,2}, Sun Haiou³

(1. Key Laboratory of Enhanced Oil Recovery in Carbonate Fractured-vuggy Reservoirs, CNPC, Urumqi 830011, China; 2. SINOPEC Northwest Company of China Petroleum and Chemical Corporation, Urumqi 830011, China; 3. Harbin Engineering University, School of Power and Energy Engineering, Harbin 150001, China; 4. Key Laboratory of Ultralight Materials and Surface Technology Ministry of Education, Harbin 150001, China)

Abstract: Bismaleimide resin (BMI) was used as the matrix, T 700 carbon fiber was used as the main functional filler, and bismaleimide/T700 carbon fiber with different layup methods were prepared by the prepreg autoclave molding process. The mechanical properties, thermal properties, and old chemical properties of BMI composite materials have been studied. The results show that the carbon fiber is well homogenized and can improve the wetting performance of the fiber surface, and the increase of grooves on the surface helps to improve the mechanical properties of the composite material. Among the three BMI/T700 composite materials, the tensile performance of BMI/G-T700 composite material reaches 815 MPa, which is higher than that of steel. After 240 h aging at 210℃, the tensile strength of BMI/G-T700 composite material reaches 806 MPa, the bending strength reaches 752 MPa, it shows better mechanical properties and meets the performance requirements of high temperature resistant materials.

Keywords: carbon fiber; bismaleimide resin; high temperature; mechanical property; aging property

西北油田油气资源埋藏在7300~8600 m的地下,油藏平均深度为亚洲第一,井下油管面临特深、高温强腐蚀工况环境^[1-3]。储油层为奥陶系鹰山组、一间房组和蓬莱坝组,油藏的特点为储层埋藏深度较大,地层的压力和温度较高,局部地区的储层上部奥陶系桑塔木组的地层含有辉绿岩地层,易漏且易掉块,因此增加了中石化西北油田油气开发难度,油

管腐蚀风险极高,修井作业难度大,常规防腐措施强腐蚀环境适用性差等等,影响油管服役安全^[4-5]。

纤维增强复合材料(FRP)管的特点是综合费用低、抗腐蚀、长寿命、较轻重量及易于满足设计要求等特点^[6-7]。双马来酰亚胺树脂(BMI)是一种热固树脂,克服了环氧树脂耐热性相对较低的缺点,具有优异的耐温性能,良好的耐热性、耐辐射和热膨胀系

基金项目: 国家自然科学基金项目(51701050),中石化科研项目(P19026-4),中石化西北油田分公司局控科研项目(2019200910530202)

通信作者: 刘斌,博士后,主要从事材料腐蚀与防护研究 E-mail: liubin@hrbeu.edu.cn

收稿日期: 2020-09-02

引用格式: 刘斌,杨兰田,李芳,等. 双马来酰亚胺树脂/T700碳纤维复合材料性能研究[J]. 工程塑料应用,2020,48(11):117-120.

Liu Bin, Yang Lantian, Li Fang, et al. Research on properties of bismaleimide resin/T700 carbon fiber composite[J]. Engineering Plastics Application, 2020, 48(11):117-120.

数较小等优点。因此,近二十年来得到迅速发展和广泛应用^[8-10]。

碳纤维(CF)是指含碳量在90%以上的纤维状碳材料,属于非均相结构,比较复杂,基本结构单元是六角网平面^[11-14],其结构缺陷、尺寸大小和取向状态等决定了它的综合性能。CF材料的优点是质轻、高强度、高模量^[15-17],CF的密度基本是钢的1/4,铝合金的1/2,强度是钢的5~7倍^[18-19]。

CF增强BMI复合材料除了兼具了CF和BMI树脂的优点外,还具有:优良的耐湿热性能、较高的韧性以及优异的成型性能^[20-21];受到环境因素的影响较小,性能较为稳定;耐热性较高,通常在250℃左右,能够满足加工和结构稳定性,以及耐高温等高性能的要求^[22-25]。

笔者以BMI为基体,以T700 CF为主要的功能性填料,采用预浸料热压罐成型工艺制备了不同铺层方式的BMI/T700 CF复合材料,并对BMI/T700 CF复合材料的力学性能、热学性能、老化性能等进行了研究。

1 实验部分

1.1 主要原材料

CF: 国产T700级,密度为1.80 g/cm³,直径7 μm,威海光威复合材料有限公司;

BMI: QY8911,中航复合材料有限责任公司。

1.2 主要设备及仪器

预浸料热压罐: 600 mm×800 mm,山东中航泰达复合材料有限公司;

超高分辨场发射扫描电镜(FESEM): TESCAN MAIA3型,泰思肯(中国)有限公司;

电子万能试验机: DNS100型,长春机械院;

动态热机械分析(DMA)仪: DMA242C型,苏州赛恩斯仪器有限公司;

鼓风干燥箱: GZX-GF101-2-BS-III型,无锡建仪实验器材有限公司。

1.3 复合材料制备

复合材料制备采用预浸料热压罐成型工艺,在室温下抽真空处理,然后升温至125℃左右,保温1 h,在180℃下保温1.5 h,升温至210℃再保温6 h,制得BMI/T700 CF复合材料层合板,最后再压板、剪切成相应试样。

1.4 性能测试

(1) 形貌观察。

采用超高分辨FESEM观察CF表面和截面的

形貌,测试前对试验样品进行喷金处理,喷金时间为30 s。

(2) 力学性能测试。

采用电子万能试验机对复合材料进行测试,参考国标GB/T2567-2008。

①拉伸性能的测试: 拉伸强度测试前先用环氧树脂胶将铝片(加强片)粘贴在测试试样两端,然后在120℃左右放入烘箱内保温1.5 h,准备好试样,测试时加载速度为2 mm/min。拉伸性能测试样品尺寸选择180 mm×20 mm×2 mm。参考国标GB/T1447-2005。

②弯曲性能测试: 测试样品尺寸选择80 mm×13 mm×4 mm,弯曲强度的测试参考国标GB/T1449-2005。

③层间剪切强度的测试: 测试样品尺寸15 mm×20 mm(15 mm×35 mm),层间剪切强度的测试参考国标GB/T1450.1-2005。

④压缩强度的测试: 压缩强度测试样品选择长方体,尺寸为10 mm×10 mm×30 mm。参考国标GB/T1448-2005。

(3) 热学性能测试。

采用DMA仪测定BMI/CF复合材料试样的玻璃化转变温度,升温速率为2.5℃/min。

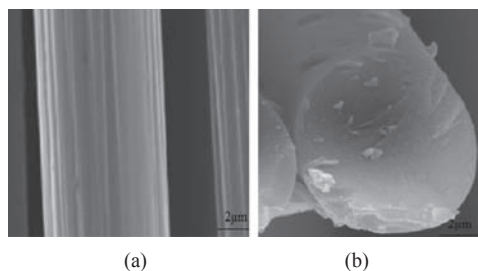
(4) 老化性能测试。

在鼓风干燥箱中,210℃温度时,在不同时间下(0,120,168,240,336 h)考察BMI/CF复合材料的老化性能。

2 结果与讨论

2.1 CF微观形貌分析

采用SEM观察BMI/T700 CF复合材料微观形貌照片,如图1所示。



a—T700 CF 表面形貌; b—T700 CF 断面形貌

图1 T700 CF 微观扫描电镜图

从图1可知,CF表面存在深浅不一的沟槽,T700 CF截面形状接近圆形,这种结构使得T700 CF在与各种树脂复合时,纤维与树脂间的结合更为

紧密,根据传统的粘合理论,T700 CF 表面有沟槽,能增加 CF 的表面积,同时能够增大 CF 和树脂之间的机械啮合力,可提高复合材料的力学性能。从图 1 截面图可知,基本上没有皮芯结构,径向结构分布也较均匀,纤维均质化良好,能够增加纤维表面的浸润性能,CF 表面能随着表面积的增大而增加。

2.2 BMI/T700 CF 复合材料老化前力学性能

笔者选用不同铺层方式的 BMI/T700 CF 复合材料,BMI/L-T700 复合材料(0°)、BMI/J-T700 复合材料(90°)、BMI/G-T700 复合材料(各向)三种材料。未进行老化试验前,三种不同材料的力学性能见表 1。

表 1 BMI/T700 CF 复合材料力学性能

项目	BMI/L-T700	BMI/J-T700	BMI/G-T700
拉伸强度 /MPa	755	52	815
压缩强度 /MPa	523	23	643
层间剪切强度 /MPa	75	56	124
弯曲强度 /MPa	605	46	761

由表 1 可知,三种 BMI/T700 CF 复合材料中,在未进行老化试验前,BMI/G-T700 复合材料的拉伸性能达到 815 MPa,高于钢材的拉伸性能。

2.3 BMI/T700 CF 复合材料老化后力学性能

笔者结合未进行老化试验前三种材料的力学性能,经综合考虑,选择了 BMI/L-T700 复合材料,BMI/G-T700 复合材料两种材料在 210℃ 时不同时间下(0,120,168,240,336 h)的力学性能。两种材料的力学性能分别见表 2、表 3。

表 2 BMI/L-T700 复合材料力学性能

项目	0 h	120 h	168 h	240 h	336 h
拉伸强度 /MPa	755	723	730	749	717
压缩强度 /MPa	523	495	508	510	487
层间剪切强度 /MPa	75	71	65	52	33
弯曲强度 /MPa	605	593	597	612	572

表 3 BMI/G-T700 复合材料力学性能

项目	0 h	120 h	168 h	240 h	336 h
拉伸强度 /MPa	815	803	799	806	742
压缩强度 /MPa	643	607	624	632	605
层间剪切强度 /MPa	124	122	113	105	98
弯曲强度 /MPa	761	748	743	752	739

由表 2 和表 3 可知,不同高温老化时间后,两种 BMI/T700 CF 复合材料在高温老化初期,即 240 h 前,其拉伸强度有小幅下降但不明显,在 240 h 后拉伸强度开始出现明显下降趋势,这可能因为复合材料失重的弱化作用与后固化等强化作用的综合作用结果。在 210℃ 的高温条件下,CF 与 BMI 树脂

的热膨胀系数有较大差别,因此在复合材料内部容易产生热应力,会使纤维/树脂的界面处出现脱粘损伤等现象,对复合材料的抗拉性能会产生负面影响。两种 BMI/T700 复合材料高温老化 240 h 后,力学性能对比见表 4。

表 4 BMI/T700 复合材料老化 240 h 后力学性能

复合材料种类	拉伸强度 /MPa	压缩强度 /MPa	层间剪切强度 /MPa	弯曲强度 /MPa
BMI/L-T700	749	510	52	612
BMI/G-T700	806	632	105	752

由表 4 可知,BMI/G-T700 复合材料在老化 240 h 后拉伸强度达 806 MPa,弯曲强度达 752 MPa,表现出较优的力学性能,符合耐高温材料的性能要求。两种材料中,BMI/G-T700 复合材料力学性能较好。高温老化的过程中,复合材料会有质量损失、界面脱粘、热老化效应以及 BMI 树脂后固化效应等现象。低分子量物质挥发会导致质量损失,因此使材料内部产生许多孔隙,会使复合材料的弯曲性能降低。同时,后固化现象和热老化效应会增加复合材料的弯曲性能,而由于 CF 和 BMI 树脂基体的热膨胀系数相差较大,高温作用时间较长也会使界面产生损伤,因此还会降低复合材料的弯曲性能。当老化时间大于 240 h 后,BMI/T700 复合材料后固化与热老化效应对弯曲性能的正面影响小于界面的脱粘等损伤的负面影响。后固化效应能够提高 BMI 树脂基体的交联度,而高温热老化效应会使树脂基体的自由体积收缩,因此综合两方面均会提高复合材料的力学性能。

3 结论

(1)通过实验可知,T700 CF 纤维的均质化良好,有助于提高复合材料力学性能,能够增加纤维表面的浸润性能,CF 表面能随着表面积的增大而增加。

(2)三种 BMI/T700 复合材料中,在未进行老化试验前,BMI/G-T700 复合材料的拉伸性能达到 815 MPa,高于钢材的拉伸性能。

(3)复合材料在 210℃ 老化 240 h 后,BMI/G-T700 复合材料拉伸强度达 806 MPa,弯曲强度达 752 MPa,表现出较优的力学性能,符合耐高温材料的性能要求。当老化时间大于 240 h 后,复合材料后固化与热老化效应对弯曲性能的正面影响小于界面的脱粘等损伤的负面影响。后固化效应能够提高 BMI 树脂基体的交联度,而高温热老化效应会

使树脂基体的自由体积收缩,因此综合两方面均会提高复合材料的力学性能。

参考文献

- [1] Peng Gongqiu, Yang Jinjun, Cao Zhenghua, et al. Study on interface compatibility of T700S / QY8911 composite[J]. Journal of Aero-nautical Materials, 2011, 31(2):43-47.
- [2] Sui Gang, Yang Xiaoping, Liang Ji, et al. Preparation and properties of carbon nanotubes / natural rubber composites[J]. Acta Materialiae Compositae Sinica, 2005, 22(5):72-77.
- [3] Luo Huiyang, Roy Samit, Lu Hongbing. Dynamic compressive behavior of unidirectional IM7-5250-4 laminate after thermal oxidation[J]. Composite Science and Technology, 2012, 72:159-166.
- [4] Rezaei F, Yunus R, Ibrahim N A. Effect of fiber length on thermomechanical properties of short carbon fiber reinforced polypropylene composites[J]. Materials & Design, 2009, 30:260-263.
- [5] Liu Liangsen, Wu Fan, Yao Hongwei, et al. Investigation of surface properties of pristine and γ irradiated PAN-based carbon fibers: effects of fiber intrinsic structure and radiation medium[J]. Applied Surface Science, 2015, 337:241-248.
- [6] Chen John C, Harrisonian R. Modification of polyacrylonitrile (PAN) carbon fiber precursor via post spinning plasticization and stretching in dimethyl formamide (DMF)[J]. Carbon, 2002, 40:25-45.
- [7] Karnik S R, Gaitonde V N, Campos R J, et al. Delamination analysis in high speed drilling of carbon fiber reinforced plastics (CFRP) using artificial neural network model[J]. Materials & Design, 2008, 29:1768-1776.
- [8] Du Shanyi. Advanced composite materials and aerospace engineering[J]. Acta Materialiae Compositae Sinica, 2007, 24(1):1-12.
- [9] Biresaw G, Carriere C J. Correlation between mechanical adhesion and interfacial properties of starch / biodegradable polymer blends[J]. Polymer Science Part B: Polymer Physics, 2001, 39:920-930.
- [10] Cheng Junmei, Yu Guangshui, Zhao Shugao, et al. Evaluation of adhesive effect on short fiber / rubber interface by DTMA[J]. China Rubber Industry, 2006, 53(3):139-142.
- [11] Huang Yudong, Zhang Zhiqian, Tong Zhenbo, et al. Interfacial monitoring during the processing of carbon fiber / PMR15 polyimide composites[J]. Journal of Materials Processing Technology, 1993, 37:559-570.
- [12] Yu Yunhua, Li Peng, Sui Gang. Effects of hygrothermal aging on the thermal-mechanical properties of vinyl ester resin and its pultruded carbon fiber composites[J]. Polymer Composites, 2009, 30(10):1458-1464.
- [13] Yu Qi, Chen Ping, Gao Yu. Effects of vacuum thermal cycling on mechanical and physical properties of high performance carbon / bismaleimide composite[J]. Materials Chemistry and Physics, 2011, 130:1046-1053.
- [14] Zhang Daijun, Liu Gang, Bao Jianwen, et al. Environmental aging performance and mechanism of T700 carbon fiber reinforced epoxy resin matrix composites[J]. Acta Materialiae Compositae Sinica, 2016, 33(7):1390-1399.
- [15] Zhou Chunhua, Liu Wei, Zhang Zhiqian, et al. Study of moisture stability of CF / PMR-15 matrix interface[J]. Acta Materialiae Compositae Sinica, 1997, 14(4):133-138.
- [16] Bankim Chandra Ray, Dinesh Rathore. Durability and integrity studies of environmentally conditioned interfaces in fibrous polymeric composites: Critical concepts and comments[J]. Advances in Colloid and Interface Science, 2014, 209:68-83.
- [17] Xu Chao, Maruti Mudunuru, Kalyana Babu Nakshatrala. Material degradation due to moisture and temperature. Part 1: mathematical model, analysis, and analytical solutions[J]. Continuum Mechanics and Thermodynamics, 2016, 28(6):1847-1885.
- [18] Karen S W, Thomas S G. Thermal mechanical response of a polymer matrix composite at cryogenic temperatures[R]. Virginia: Langley Research Center, 2003:1-29.
- [19] Peter Ifju, Donald Myers, William Schulz. Residual stress and thermal expansion of graphite epoxy laminates subjected to cryogenic temperatures[J]. Composites Science and Technology, 2006, 66(14):2449-2455.
- [20] Myung-Gon Kim, Sang-Guk Kang, Chun-Gon Kim, et al. Tensile response of graphite / epoxy composites at low temperatures[J]. Composite Structures, 2007, 79(1):84-89.
- [21] Ran Y. Kim, Steve L. Donaldson. Experimental and analytical studies on the damage initiation in composite laminates at cryogenic temperatures[J]. Composite Structures, 2006, 76(1-2):62-66.
- [22] Luo Yunfeng, Li Yang, Zhao Yan, et al. Surface characteristics of domestic T800 grade carbon fiber and microscopic interphase properties of composites[J]. Journal of Materials Engineering, 2014(9):83-88.
- [23] Yao Lirui, Li Min, Wu Qing, et al. Composite of sizing effect of T700 grade carbon fiber on interfacial properties of fiber / BMI and fiber / epoxy[J]. Applied Surface Science, 2012, 263:326-333.
- [24] Zhang Ruliang, Huang Yudong, Su Dan, et al. Influence of sizing molecular weight on the properties of carbon fibers and its composites[J]. Materials & Design, 2012, 34:649-654.
- [25] Wang Yingfen, Peng Gongqiu, Xie Fuyuan, et al. Effect of surface properties of domestic T700 grade carbon fiber on hygrothermal performance of BMI composites[J]. Aeronautical Manufacturing Technology, 2014(3):90-94.