

# 改性双马来酰亚胺树脂预浸料性能研究

李金亮 高小茹\*

(哈尔滨玻璃钢研究院有限公司, 哈尔滨 150028)

## 摘要:

采用二烯丙基双酚 A (Ortho-dially Bisphenol A, 以下简称 O-DABPA) 对 T 型双马来酰亚胺 (Bismaleimide, 以下简称 BMI) 树脂进行改性, 并用红外光谱 (Fourier Transform Infrared, 以下简称 FT-IR)、差式扫描量热仪 (Differential Scanning Calorimetry, 以下简称 DSC) 对改性前后的树脂结构及固化反应进行测定, 利用热熔预浸法对改性 BMI 树脂制备预浸料, 考查了预浸料的力学性能及高温下的弯曲性能。结果表明, 在 175 °C 下二烯丙基双酚 A 和 T 型双马来酰亚胺树脂质量比为 1:1, 反应时间为 1 h 时, 改性 BMI 树脂制备的预浸料工艺性良好, 单向板层间剪切强度为 84.86 MPa, 在 240 °C 时, 弯曲强度及模量分别为 1326.41 MPa 和 120.31 GPa, 强度保留率为 76.73%。

关键词: 双马来酰亚胺树脂; 改性; 力学性能; 高温弯曲

中图分类号: TQ323.7

文献标识码: A

OSID:



## 0 引言

双马来酰亚胺 (Bismaleimide, 以下简称 BMI) 是由聚酰亚胺派生出来的一种树脂体系, 它是以马来酰亚胺 (Maleimide, 以下简称 MI) 为活性端基的双官能团化合物, 是由马来酸酐与芳香族二胺反应生成预聚体, 再高温交联而成的一类热固性马来酰亚胺树脂<sup>[1-4]</sup>。双马来酰亚胺树脂具有与典型的热固性树脂相似的流动性和可模塑性, 可用与环氧树脂类同的一般方法进行加工成型。BMI 树脂具有耐高温、耐辐射、耐湿热、吸湿率低和热膨胀系数小等一系列优良特性。因此, 近二十年来, BMI 树脂得到了迅速的发展和广泛应用<sup>[5]</sup>。但其有较脆, 断裂韧性低的缺点, 我国自 20 世纪 80 年代起广泛地开展了对 BMI 树脂的改性研究工作。目前针对 BMI 树脂的改性研究工作主要有如下几个方向: ①提高韧性; ②改善工艺性; ③降低成本<sup>[6-8]</sup>。本文通过二烯丙基双酚 A 对 BMI 树脂进行改性, 研究改性 BMI 树脂预浸料力学性能。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

试剂: 二烯丙基双酚 A (O-DABPA), 为工业级, 来自洪湖市双马新材料科技有限公司; 双马来酰亚胺树脂, 来自洪湖市双马新材料科技有限公司; 碳纤维 T700 12K, 出自日本东丽公司。

主要实验仪器: 傅里叶红外光谱仪 (FT-IR), PE-Frontier 型, 产自美国 PE 公司; 万能材料试验机, Instron5500R, 产自美国 Instron 公司; 差示扫描量热仪 (DSC): Pyris6 型, 产自美国 Perkin-Elmer 公司; 300 mm 幅宽热熔预浸机 (UD-12L), 产自美国。

### 1.2 二烯丙基双酚 A 改性双马树脂体系的制备

将二烯丙基双酚 A 和双马来酰亚胺树脂粉末按照 1:1 (质量比) 的比例进行称量, 二烯丙基双酚 A 在 80 °C ~ 90 °C 的烘箱中加热 30 min, 将 BMI 树脂倒入 O-DABPA 中, 搅拌均匀后, 在 175 °C 下聚合 1 h, 制备 O-DABPA 改性 BMI 树脂。

\* 通信作者。E-mail: sato2003@163.com

引用格式: 李金亮, 高小茹. 改性双马来酰亚胺树脂预浸料性能研究[J]. 民用飞机设计与研究, 2020(1):121-124. LI J L, GAO X R. Study on the properties of prepreg based on modified bismaleimide resin[J]. Civil Aircraft Design and Research, 2020(1):121-124 (in Chinese).

### 1.3 改性 BMI 树脂预浸料的制备

将改性 BMI 树脂在 120 °C ~ 130 °C 下通过幅宽 300 mm 涂膜机(UD-12 L)制备胶膜,并采用预浸机制备东丽 T700/改性双马来树脂预浸料。

### 1.4 性能测试

#### 1.4.1 树脂体系的结构分析

通过 PE-Frontier 傅里叶红外光谱仪对树脂体系的结构进行表征。

#### 1.4.2 DSC 固化曲线的测定

以 10 °C/min 的升温速率对 BMI 树脂和 O-DABPA 改性 BMI 树脂进行 DSC 测试, N<sub>2</sub> 气氛, 范围为 0 °C ~ 300 °C。

#### 1.4.3 复合材料力学性能

采用东丽 T700 碳纤维、改性双马来酰亚胺树脂预浸料制备单向板, 固化温度为 130/2h + 180/1h + 230/3h + 270/2h, 并对单向板力学性能及高温弯曲性能进行测试。

## 2 结果与讨论

### 2.1 O-DABPA 改性 BMI 树脂的红外表征

由图 1 中(1)曲线的红外谱图可以看出:

1 639 cm<sup>-1</sup>处出现了明显的 C = C 收缩振动吸收峰, 加入 O-DABPA 反应后, C = C 收缩振动吸收峰消失, 这是因为双马来酰亚胺单体中的 C = C 键由于临位与之相连的两个羰基的吸电子作用而使双键成为贫电子键, 因而使双马来酰亚胺单体可以通过双键与二烯丙基双酚 A 中活泼氢进行加成聚合反应。

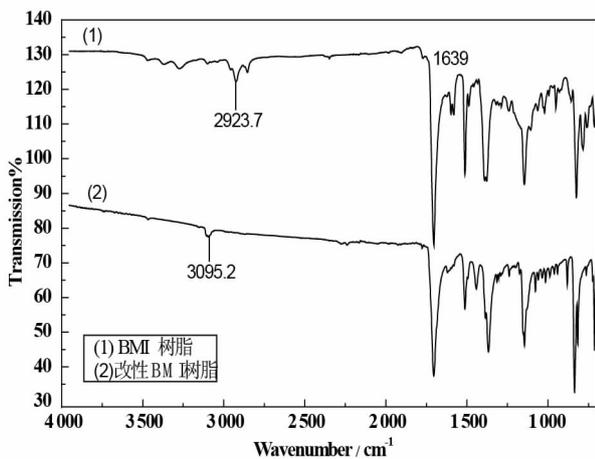


图 1 O-DABPA 改性 BMI 树脂的 FT-IR 图

### 2.2 O-DABPA 改性对 BMI 固化性能的影响

由图 2 中曲线(1)可以看出, 在 175 °C 和 225 °C 出现了两个明显的吸收峰, 由于 BMI 为固体粉末, 所以在 175 °C 的吸收峰为相转变过程, BMI 树脂由固态吸热变成熔融态, 在 225 °C 的放热峰为 BMI 的自聚反应。加入 O-DABPA 改性后, 曲线(2)吸收峰发生了明显变化, 这是因为在高温下双马来酰亚胺中的双键与烯丙基中双键的双烯加成和酰亚胺环中的双键与双烯加成物的 Diels-Alder 反应, 随后生成具有梯形结构高交联密度的阴离子酰亚胺低聚物, 该体系制得的预浸料具有良好的黏附性。

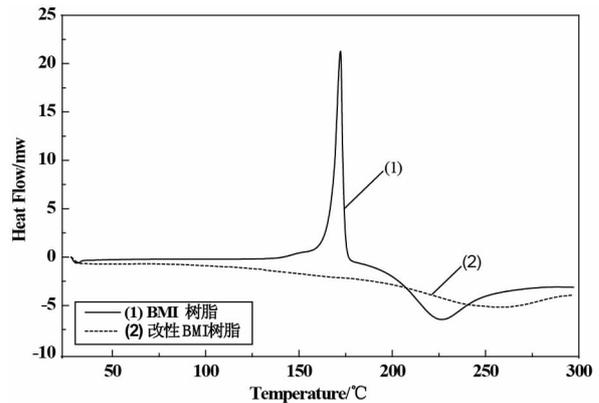


图 2 BMI 树脂和 O-DABPA 改性 BMI 树脂的 DSC 曲线

### 2.3 复合材料单向板的力学性能

用改性 BMI 树脂通过热熔法制备 T700 碳纤维预浸料, 并采用预浸料制备单向板, 对单向板力学性能进行测试, 数据见表 1。

表 1 T700/改性 BMI 树脂预浸料单向板力学性能

项目	强度均值 /MPa	弹性模量均值 /GPa
0° 拉伸强度、弹性模量	2 391.22	134.24
90° 拉伸强度、弹性模量	24.38	10.58
面内剪切强度、弹性模量	19.66	5.62
0° 压缩强度、弹性模量	1 083.30	122.14
90° 压缩强度、弹性模量	166.40	10.15
弯曲强度、弹性模量	1 728.66	124.01
层间剪切强度	84.86	—

由表1可以看出改性后的BMI树脂预浸料力学性能优异,层间剪切强度达到84.86 Mpa,说明改性后的树脂与纤维之间有很好的浸润性<sup>[9-12]</sup>。

#### 2.4 复合材料高温弯曲性能

用改性BMI树脂预浸料制备单向板,并对不同温度下单向板弯曲性能进行测试,力学性能数据见表2。

表2 T700碳纤维/改性BMI树脂预浸料单向板  
不同温度下弯曲性能

温度	弯曲强度 /Mpa	弹性模量 /GPa	强度保留率 /%
20 ℃	1 728.66	124.01	100.00
180 ℃	1 618.09	128.50	93.60
200 ℃	1 537.23	126.69	88.93
220 ℃	1 326.41	120.31	76.73
260 ℃	794.62	122.89	45.97
280 ℃	788.16	108.93	45.59
300 ℃	403.08	70.23	23.31

由表2可以看出,常温下弯曲强度为1 728.66 MPa,随着温度的升高,弯曲强度有所降低,当温度低于220 ℃,强度保留率较高,达到70%以上,复合材料具有良好的耐温性能。

### 3 结论

1)制备了O-DABPA改性BMI树脂体系,并对其结构进行了表征,BMI树脂中C=C特征吸收峰明显消失,说明体系发生了交联聚合反应。

2)对改性的BMI树脂体系制备T700碳纤维预浸料,预浸料工艺性良好,并且制备单向板考察复合材料力学性能。

3)单向板层间剪切强度为84.86 Mpa,在240 ℃时,弯曲强度及模量分别为1 326.41 MPa和120.31 GPa,强度保留率为76.73%。

#### 参考文献:

- [1] 黄志雄,彭永利,秦岩,等.热固性树脂复合材料及其应用:第1版[M].北京:化学工业出版社,2007:181.
- [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] 丁孟贤.聚酰亚胺:化学、结构与性能的关系及材料[M].北京:科学出版社,2006.
- [4] 陈祥宝.高性能树脂基体[M].北京:化学工业出版社,1999.
- [5] 陈平,廖明义.高分子合成材料学:第2版[M].北京:化学工业出版社,2010.
- [6] 陈平,于祺.双马树脂基复合材料空间损伤与界面改性[M].北京:化学工业出版社,2017.
- [7] KITAGAWA T, MURASEH, YABUKI K. Morphological study on poly-p-phenylenebenzobisoxazole (PBO) fiber [J]. Journal of Polymer Science Part B, 1998, 36: 39-48.
- [8] 胡蜀娟.改性双马树脂在碳纤维增强复合材料中的应用状况[J].电讯技术,1998,38(3):43-47.
- [9] CAROLIN A. Carbon Fibre Reinforced Polymers for strengthening of Structural Elements [J]. Lulea University of Technology, 2003, 18: 13-15.
- [10] HOECKER F, KOCSIS J K. Surface Energetics of Carbon Fibers and Its Effects on the Mechanical Performance of CF/EP Composite [J]. Journal of Applied Polymer Science, 1996, 59: 139-153.
- [11] MARSHALL P, PRICE J. Topography of carbon fibre surfaces [J]. Composites, 1991, 22: 388-393.
- [12] MATSUI J. Structure model of PAN-based CF and interphase [J]. Crit Rev Surf Chem, 1990, 1: 71-80.

#### 作者简介

李金亮 男,工程师。主要研究方向:树脂及预浸料工艺性能研究。E-mail: lijnliang219917@163.com

高小茹 女,工程师。主要研究方向:高分子复合材料研究。E-mail: sato2003@163.com

## Study on the properties of prepreg based on modified bismaleimide resin

LI Jinliang GAO Xiaoru \*

(Harbin FRP Institute Co. , Ltd. , Harbin 150028, China)

**Abstract:** Diallylbisphenol A (O-DABPA) was applied to modify the bismaleimide (BMI) resin, which the structure and curing reaction is analyzed by fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) and differential scanning calorimetry (DSC) respectively after modification. Prepreg is also prepared based on the modified BMI, and its machanical proerty and bending property under high temperature are investigated. For monolithic laminate made from the prepreg, the results show that the technological properties can be improved and the laminar shearing strength reaches 84.86 Mpa when the mass ratio is 1:1 of Diallylbisphenol A to bismaleimide (BMI), and the reaction time is 1h under 175 °C; the bending strength and the modulus is 1326.41 MPa, 120.31 GPa, and the strength retention rate is 76.73% respectively under 240°C.

**Keywords:** bismaleimide(BMI); modification; mechanical property; high-temperature bending

---

\* Corresponding author. E-mail: sato2003@163.com