

缠绕成型用 BMI 树脂化学流变性及流变模型研究

赵 静 李 玲

(中北大学材料科学与工程学院, 太原 030051)

摘要 研制了用于缠绕成型的双马来酰亚胺树脂体系, 研究该树脂体系的化学流变特性。经黏度实验证实, 该体系黏度平台低, 低黏度保持时间长, 110℃ 下保持黏度低于 1000 mPa · s 的时间为 864 min。在黏度实验和差示扫描量热(DSC) 实验的基础上, 建立了该树脂体系恒温情况下的双阿累尼乌斯黏度模型, 该模型与实验数据吻合良好, 可有效地预测缠绕成型过程中黏度变化情况以及低黏度平台, 为复合材料缠绕成型工艺模拟分析及工艺参数的确定提供了理论依据和基础数据。

关键词 缠绕成型 双马来酰亚胺树脂 低黏度 化学流变模型

缠绕成型是复合材料结构制品低成本制造技术之一, 广泛应用于航空航天及民用的各个领域。该技术是浸渍、缠绕一次完成的, 因此对树脂基体固化物的性能和未固化树脂的成型工艺要求较高: 固化物应具备一定的力学性能、热性能, 断裂伸长率与增强材料相匹配, 固化收缩率低等特性; 未固化树脂黏度为 $0.35 \sim 1.0 \text{ Pa} \cdot \text{s}^{[1]}$, 适用期至少 4 h 以上。黏度是复合材料树脂基体在缠绕成型工艺中需要考虑的重要性能之一。化学流变学是研究化学黏度的一个重要手段^[2]。热固性树脂的流变性与时间、温度、剪切速度、剪切力、化学配方及填料含量等因素有关, 同时流变特性较热塑性树脂复杂得多。热固性树脂流动性的研究对于复合材料成型工艺的优化和质量控制有着至关重要的作用。研究热固性树脂的化学流变行为有两种方法: 一种是建立黏度变化和时间关系的数学模型, 研究其中的参数与温度之间的函数关系; 另一种是建立黏度变化和温度关系的数学模型, 研究确定的参数及相应的动力学。目前建立的数学模型多用来研究 RTM 成型工艺中不饱和树脂和环氧树脂的化学流变行为, 对于双马来酰亚胺(BMI) 树脂的缠绕成型工艺研究甚少。

笔者在前原位改性 BMI 树脂^[3-4] 基础上, 研制出可作为缠绕树脂基体的低黏度 BMI 树脂, 简称 NUCBMI08-1 树脂体系。系统地研究了 NUCBMI08-1 树脂体系的化学流变特性, 建立双阿累尼乌斯化学流变模型, 可预测任意温度、时间或转化率下的黏度, 准确地确定特定条件下的树脂黏度平台, 为制定缠绕成型工艺参数提供理论依据和基础数据。

1 实验部分

1.1 原材料

BMI 树脂体系: NUCBMI08-1, 自制。

1.2 仪器及设备

差示扫描量热(DSC) 仪: DSCQ100 型, 美国 TA 公司;

旋转黏度计: NDJ21 型, 上海天平厂;

冲击试验机: XJU-22 型, 河北承德试验机有限公司;

微机控制电子万能试验机: ZHY-W 型, 河北承德试验机总厂。

1.3 性能测试

利用 DSC 以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率扫描试样, 分析得出实验树脂固化反应的开始温度、峰值温度及终止温度;

利用旋转黏度计按 GB 7193.1-1987 以 $2^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率测量树脂的黏度变化;

在 110、120、130、140 和 150°C 条件下, 测试树脂的恒温黏度特性。

2 结果与讨论

2.1 黏度特性分析

(1) DSC 分析

图 1 为 NUCBMI08-1 树脂动态 DSC 曲线。由图 1 可看出, 树脂固化反应的起始温度、峰值温度及终止温度分别为 176、253 和 319°C 。结果表明, 体系为典型的高温反应的固化体系, 反应放热峰宽, 放热量为 216.1 J/g , 符合湿法缠绕成型高反应、低放热的要求。在 $60 \sim 100^\circ\text{C}$ 内, 曲线有一个向下的吸热峰, 这是树脂熔融的过程。 $110 \sim 170^\circ\text{C}$ 树脂反应活性较低, 理论上可以作为缠绕成型的加热温度。

(2) 黏度分析

图 2 是 NUCBMI08-1 树脂升温黏度曲线。由

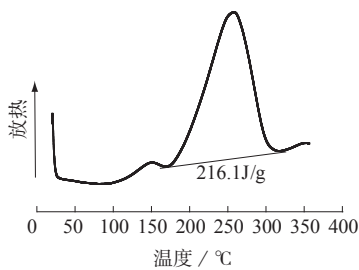


图1 NUCBMI08-1树脂动态DSC曲线

图2可以看出,120~132℃树脂体系的黏度随温度升高而降低;当温度升至134~193℃时,树脂体系出现一个低黏度平台;继续升温,体系加速反应,快速聚合。温度上升使BMI树脂体系的黏度有两方面的变化:一方面,温度升高使得分子运动活性增大,树脂体系黏度下降;另一方面,温度升高促进化学反应进行,使得体系的分子量增大,增加体系的黏度。在低温阶段,温度的上升主要影响分子运动的活性,温度越高分子活性越大,从而体系黏度逐渐降低;当分子运动活性和固化交联对黏度的影响相等时,黏度变化稳定,出现了低黏度平台;温度继续上升,固化反应起主导作用,体系黏度迅速上升,最终使树脂交联。

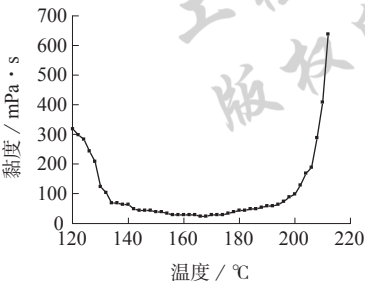


图2 NUCBMI08-1树脂升温黏度曲线

图3是NUCBMI08-1树脂在110、120、130、140、150℃恒温情况下的黏度-时间曲线。由图3可以看出,在每一个温度下,树脂黏度都是先缓慢上升再快速上升的。不同的是,低温条件下树脂维持低黏度的时间较长,而高温条件下维持低黏度时间

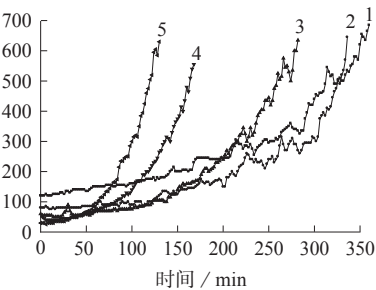


图3 NUCBMI08-1树脂恒温黏度-时间曲线

较短:即110℃下,318 min后体系黏度上升到500 mPa·s;150℃下,104 min后体系黏度达到500 mPa·s。

2.2 树脂化学流变模型的建立

通常研究热固性树脂的黏度模型有双阿累尼乌斯模型^[2,5-8],WLF模型^[9],凝胶点模型^[10]。根据等温黏度分析,NUCBMI08-1树脂体系的黏度变化与时间的关系服从双阿累尼乌斯模型公式:

$$\eta/\eta_0 = a \exp(nt) \tag{1}$$

式中: η ——任意时刻的黏度;

η_0 ——0时刻黏度;

n ——模型参数;

t ——时间;

a 和 n 符合阿累尼乌斯关系。

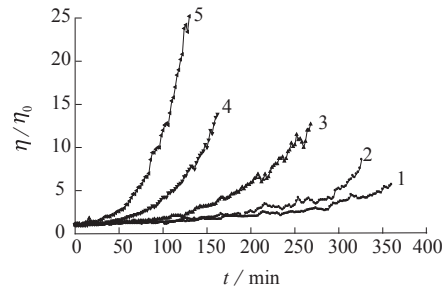
$$\eta_0 = k_1 \exp(k_2/T) \tag{2}$$

$$a = k_3 \exp(k_4/T) \tag{3}$$

$$n = k_5 \exp(k_6/T) \tag{4}$$

(2)式~(4)式中的 k_i ($i=1\sim6$)为模型参数, T 为温度。

为求解 k_i ,将 η/η_0 定义为修正黏度。用修正黏度对时间作图,结果见图4。



1—110℃; 2—120℃; 3—130℃; 4—140℃; 5—150℃

图4 NUCBMI08-1树脂等温修正黏度曲线

对修正黏度曲线进行线性最小方差拟合分析,求出每个等温温度下的模型参数 n , a 的值,拟合参数结果见表1。

表1 模型拟合参数

$T/^\circ\text{C}$	a	n
110	0.8760	0.0046
120	0.8194	0.0059
130	0.7838	0.0099
140	0.6877	0.0180
150	0.7629	0.0270

通过对实验数据进行非线性最小方差拟合分析,可以得出NUCBMI08-1树脂的修正黏度计算数学模型符合双阿累尼乌斯黏度方程:

$$\eta/\eta_0 = 0.124 \exp[7.4277 \times 10^2/T + 7.519 \times 10^{-11}]$$

$$t\exp(0.0456T)] \tag{5}$$

将预测结果与实验结果对比,如图 5 所示。由图 5 可以看出,实验数据与预测数据符合较好,可以用来预测该树脂体系在恒温情况下低黏度阶段的化学流变行为。

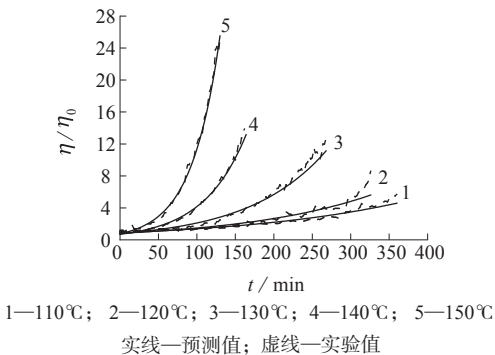


图 5 模型修正黏度曲线与实验结果的对比

2.3 工艺过程的黏度预测

图 6 预测了 125、135、145、155、160、170℃ 恒温下黏度随时间的变化。

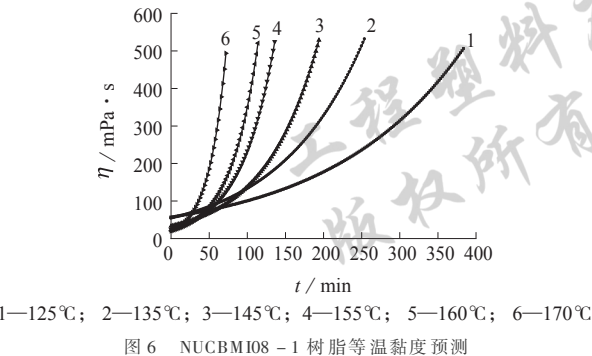


图 6 NUCBMI08-1 树脂等温黏度预测

结合预测工艺黏度和实际测得黏度可以得到 110 ~170℃ 范围内的黏度保持时间,其结果见表 2。

从表 2 的数据可以看出,NUCBMI08-1 在 110 ~170℃ 温度范围内保持黏度在 800 ~1 000 mPa·s 的时间为 108 ~864 min;温度升高,树脂体系保持低黏度的时间缩短。该树脂体系有较长成型工艺期,可用于一次缠绕成型工艺。

3 结论

(1) 建立了 NUCBMI08-1 树脂体系在恒温情况下的双阿累尼乌斯黏度模型。所建立的模型与实验结果吻合良好,具有较好的实用性。

(2) NUCBMI08-1 树脂体系黏度平台低,110℃

表 2 NUCBMI08-1 树脂不同温度条件下黏度保持时间

T/℃	t/min			
	≤350 mPa·s	≤500 mPa·s	≤800 mPa·s	≤1000 mPa·s
110	464	600	778	864
120	418	504	618	674
125	352	420	510	554
130	334	390	462	496
135	282	326	382	410
140	238	272	318	340
145	202	230	266	284
150	172	194	222	236
155	146	164	186	198
160	126	140	158	168
170	82	90	102	108

时的适用期为 14 h, 170℃ 的适用期为 1.5 h 左右,可满足不同零部件的一次缠绕成型工艺要求。

(3) 所建立的模型可在实际生产中预测该树脂体系在成型温度下的黏度变化情况,为高性能复合材料一次缠绕成型工艺参数的优化及实施提供科学依据。

参考文献

[1] 任洪燕,田奋娥,陈小强,等.无溶剂中温固化双马来酰亚胺树脂的合成及性能研究[J].塑料工业,2010,38(6):1-7.

[2] 陈淳,苏玉堂.热固性树脂的化学流变性[J].玻璃钢/复合材料,2005(4):31-32.

[3] 廖勇波,李玲.刚性聚醚酰亚胺改性双马来酰亚胺的研究[J].绝缘材料,2006,39(6):16-18.

[4] 赵兴,李玲.前原位聚合法刚性体聚醚酰亚胺/BMI 分子复合材料的制备及性能[J].化工新型材料,2007,35(6):81-92.

[5] 石凤,段跃新,梁志勇,等.RTM 专用双马来酰亚胺树脂体系化学流变特性[J].复合材料学报,2006,23(1):56-61.

[6] 梁志勇,段跃新,林云,等.EPON862 环氧树脂体系化学流变特性研究[J].复合材料学报,2001,18(1):16-19.

[7] 尹昌平,肖加余,曾竟成,等.苯并噁树脂流变特性及工艺窗口预报研究[J].材料工程,2008(6):5-12.

[8] Dominguez J C, Alonso M V, Oliet M, et al. Chemorheological study of the curing kinetics of a phenolic resol resin gelled[J]. Eurpoean Polymer Journal, 2010, 46(1): 50 - 57.

[9] Terenzi A, Vedova C, Lelli G, et al. Chemorheological behavior of double-walled carbon nanotube-epoxy nanocomposites[J]. Composites Science and Technology, 2008, 68(7): 1 862 - 1 868.

[10] Maazouz A, Texier C, Taha M, et al. Chemo-rheological study of a dicyanate ester for the simulation of the resin transfer molding process[J]. Composites Science and Technology, 1998, 58(5): 627 - 632.

STUDIES ON RHEOLOGICAL MODEL AND CHEMORHEOLOGICAL BEHAVIOR OF BISMALEIMIDE RESIN FOR FILAMENT WINDING

Zhao Jing, Li Ling

(Institute of Material Science and Technology of North University of China, Taiyuan 030051, China)

ABSTRACT A new bismaleimide resin for filament winding, named NUCBMI08-1 was developed. The chemorheological behavior of NUCBMI08-1 was studied. The viscosity test confirmed that the viscosity platform of NUCBMI08-1 was low and the time of maintaining low viscosity was long. This resin maintained viscosity well under 1000 mPa·s for 864 minutes when the temperature was 110℃. The chemorheological behavior of NUCBMI08-1 was studied with DSC analysis and viscosity experiments. A chemorheological model based on the dual-arrhenius equation at constant temperature which was in good agreement with the results of experiments was established. The viscosity changing and low viscosity platform of NUCBMI08-1 in filament winding could be well determined based on the developed model. The chemorheological model provided theoretical basis and basic data for simulation analysis and processing parameter confirmation of filament winding process of composite.

KEYWORDS filament winding, bismaleimide, low viscosity, chemorheological model

欢迎订阅 2011 年《工程塑料应用》、《化学分析计量》及合订本光盘
邮发代号 24-42, 24-138 全国各地邮局均可订阅

也可直接通过邮局或银行汇款向《工程塑料应用》杂志社订阅《工程塑料应用》、《化学分析计量》及合订本光盘,请注明订阅期刊/光盘的名称、收件人、邮编及地址。

《工程塑料应用》国内外公开发行的全国性塑料专业技术类刊物,月刊,大 16 开本,每月 10 日出版。本刊为中文核心期刊,是中国工程塑料工业协会会刊,荣获首届、第二届、第三届国家期刊奖等 26 项国家、省部级优秀期刊奖,入选美国化学文摘(CA)千种表。2011 年定价 15 元/期,全年 180 元。1986 年以来的期刊价目见表 1。欢迎读者来函(附名片)免费索取样刊。

《化学分析计量》国内外公开发行的全国性分析、计量专业技术类刊物,双月刊,大 16 开本,单月 20 日出版。本刊为中国科技核心期刊,荣获 6 项省部级优秀期刊奖,入选美国化学文摘(CA)千种表。2011 年定价 15 元/期,全年 90 元。创刊号以来的期刊价目见表 2。欢迎读者来函(附名片)免费索取样刊。

《工程塑料应用》、《化学分析计量》合订本光盘 我社已将《工程塑料应用》自创刊号(1973 年)至 2010 年底共 38 卷 254 期的期刊电子化,并制成合订本光盘,现公开发售;同时也将《化学分析计量》自创刊号(1992 年)至 2010 年底共 19 卷 77 期的期刊电子化,并制成合订本光盘,现公开发售。分别利用这两种合订本光盘既可按作者、文题、关键词、年、期等分类查阅各期刊已发表的所有科技文章和科技信息的全文,又可根据读者自定义的关键词进行全文检索,非常方便、实用。

《工程塑料应用》合订本光盘优惠售价 500 元;《化学分析计量》合订本光盘优惠售价 200 元。

邮局汇款:
收款单位:山东省济南市 108 信箱杂志社
邮编:250031 传真:(0531) 85947355 85878057
电话:(0531) 85878057 85878223 85878278

银行汇款:
户名:中国兵器工业集团第五三研究所
开户银行:济南市工商银行经十一路支行
帐号:1602001229014425546

网上订阅: <http://www.epa1973.com>

表 1 《工程塑料应用》单册期刊、合订本价格表

年份	期数	每册单价/元	全年定价/元	合订本/元
1986 ~1989	16	0.825	13.2	19
1990 ~1992	12	1.4	16.8	23
1993、1994	10	2.4	24	30
1995	6	2.8	16.8	23
1996	6	3	18	24
1997	6	3.5	21	27
1998	12	3.5	42	48
1999	12	4	48	54
2000	12	5	60	66
2001	12	5.5	66	78(两本)
2002	12	6	72	84(两本)
2003	12	6.5	78	90(两本)
2004	12	7	84	96(两本)
2005	12	7.5	90	102(两本)
2006	13	8	104	116(两本)
2007	12	9	108	120(两本)
2008	12	10	120	132(两本)
2009	12	12	144	156(两本)
2010	12	13	156	168(两本)
2011	12	15	180	180(单册)
合计	225		1100(优惠)	1200(优惠)

表 2 《化学分析计量》单册期刊、合订本价格表

年份	期数	每册单价/元	全年定价/元	合订本/元
创刊号 ~1998	9	3	27	33
1999 ~2001	14	4	56	62
2002	6	5	30	72
2003	6	6	36	
2004	6	7	42	93
2005	6	7.5	45	
2006	6	8	48	108
2007	6	9	54	
2008	6	10	60	66
2009	6	12	72	78
2010	6	13	78	84
2011	6	15	90	90(单册)
合计	83		550(优惠)	600(优惠)