

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2015.05.021

BMI 树脂化学流变特性及化学流变模型研究

文友谊¹, 刘立朋², 叶宏军², 文琼华¹

[1. 成都飞机工业(集团)公司, 成都 610092; 2. 中航复合材料有限责任公司, 北京 100031]

摘要: 利用差示扫描量热(DSC)法在室温至350℃范围内对双马来酰亚胺(BMI) 5429树脂进行了分析,并研究了该树脂在室温至180℃范围内的动态黏温特性。结果表明, BMI 5429树脂的DSC曲线在100~150℃附近存在一个吸热峰,其可能来自于树脂中热塑性树脂或其预聚体的溶解吸热;在170~300℃存在一个固化放热峰;随着温度的上升, BMI 5429树脂黏度表现出3个阶段的典型变化特征:第1个阶段黏度逐步降低,130℃后黏度趋于平衡,170℃后黏度迅速增加。在80,85,90,95℃下对树脂的恒温黏度特性进行了研究,建立了基于双阿累尼乌斯黏度方程的化学流变模型,借助该模型预测了树脂在85~95℃下的低黏度工艺窗口,为BMI 5429树脂及其复合材料成型工艺应用提供了理论依据和基础数据。

关键词: 双马来酰亚胺树脂; 化学流变特性; 化学流变模型

中图分类号: TQ323.7 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2015)05-0101-04

Chemorheological Characteristics and Chemorheological Model of Bismaleimide Resin

Wen Youyi¹, Liu Lipeng², Ye Hongjun², Wen Qionghua¹

[1. Chengdu Aircraft Industry (Group) Co. Ltd., Chengdu 610092, China; 2. Avic Composite Material Co. Ltd., Beijing 100031, China]

Abstract: Bismaleimide (BMI) 5429 resin was analyzed by DSC from room temperature to 350℃ and the dynamic viscosity-temperature characteristics of the BMI resin were studied from room temperature to 180℃. The results show that the DSC curve of the BMI resin has an endothermic peak at 100~150℃, which may come from the dissolution endothermic process of thermoplastic resin or its prepolymer in the BMI resin, and has a curing exothermic peak at 170~300℃. With the increase of temperature, the viscosity of the BMI resin has three stage typical changeable features, which are that the viscosity decreases gradually at first stage and tends to steady after 130℃, then increases rapidly after 170℃. The isothermal viscosity characteristics of the BMI resin were researched at 80, 85, 90, 95℃, and a chemorheological model based on the dual-Arrhenius viscosity equation of the BMI resin was established. Then the viscosity processing window of the BMI resin at 85~95℃ were predicted by using the model, which provides theoretical basis and basic data for molding application of bismaleimide resin 5429 and its composites.

Keywords: bismaleimide resin; chemorheological characteristic; chemorheological model

双马来酰亚胺(BMI)树脂^[1-3]具有良好的耐高温、耐辐射、耐湿热、吸湿率低和热膨胀系数小等优良的特性,已在航空航天等高科技领域获得广泛的应用。

化学流变模型是流变学行为研究的重要途径^[4-6],通过化学流变模型可以为预浸料制备、复合材料坯体的预定型工艺、树脂固化成型、缺陷形成机理以及与之相关的工艺模拟研究等众多涉及树脂化学流变行为的实践应用领域提供指导,在复合材料工程实践中具有极为特殊的作用。

BMI 5429树脂是我国自主研发的新型BMI树脂体系,目前已在某型号飞机中获得广泛应用,而通过相关分析建立该BMI 5429树脂的双阿累尼乌斯

黏度模型^[7-9],对于借助该模型优化BMI 5429树脂成型加工工艺,以及推广其在更大范围内的工程应用具有重要的现实意义。

1 实验部分

1.1 主要原料

BMI 5429树脂固化体系:中航复合材料有限责任公司。

1.2 主要仪器及设备

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。

联系人: 叶宏军,研究员,主要从事复合材料工艺研究

收稿日期: 2015-04-20

1.3 性能测试

DSC 分析:在室温至 350℃ 范围内以 2℃/min 的升温速率扫描试样。其中,坩埚材料为氧化铝,采用氩气进行保护,气体流量为 20 mL/min。

动态黏温特性研究:在室温至 180℃ 的范围内以 2℃/min 速率升温,利用旋转黏度计测试 BMI 5429 树脂黏度的变化。

恒温黏度特性研究:按 GB/T 7193.1-1987,选用 80,85,90,95℃ 恒温条件,测试 BMI 5429 树脂在恒温下的黏度随时间的变化。

2 结果与讨论

2.1 BMI 5429 树脂黏度特性研究

(1) DSC 分析。

图 1 为室温至 350℃ 范围内以 2℃/min 的升温速率条件下,测定的 BMI 5429 树脂的 DSC 曲线。由图 1 可知,BMI 5429 树脂在上述温度范围内存在着两个峰值。其中,在 100~150℃ 存在着一个吸热峰,而在 170~300℃ 存在着一个放热峰。BMI 5429 树脂为热塑性树脂增韧改性体系,100~150℃ 附近吸热峰可能来自于热塑性树脂或其预聚体在双马来酰亚胺 5429 本体树脂内溶解吸热,而 170~300℃ 温度范围内的放热峰来自于 BMI 5429 树脂固化交联反应。

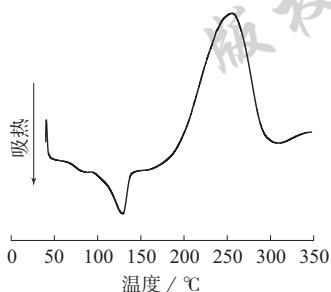


图 1 BMI 5429 树脂的 DSC 固化曲线

(2) 动态黏温特性研究。

图 2 为室温至 180℃ 范围内以 2℃/min 升温速率条件下测定的 BMI 5429 树脂的动态黏-温曲线。

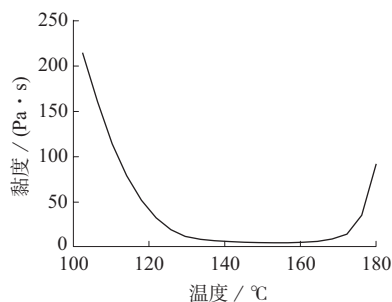


图 2 BMI 5429 树脂的动态黏-温曲线

由图 2 可知,随着温度的逐步上升,BMI 5429 树脂黏度呈现出 3 个阶段的典型变化特征。其中,第 1 个阶段为室温至 120℃ 温度范围,黏度随温度上升而逐步降低,并于 130℃ 达到此阶段黏度最低值;第 2 个阶段位于 130~170℃,在此阶段黏度基本上处于恒定值;第 3 个阶段为 170℃ 以后,此时黏度开始迅速上升。

高分子理论相关知识表明,影响树脂黏度的主要因素是分子活动能力,分子的活动能力愈强,树脂黏度愈低。由图 1 中 DSC 曲线可知,在室温至 130℃ 范围内,温度升高必然会带来自由体积膨胀,分子活动能力增强,因而树脂黏度下降,虽然图 1 中 DSC 曲线显示 BMI 5429 树脂中的热塑性树脂或其预聚体溶解现象存在,然而这种溶解所导致的树脂黏度上升显然有限,因在树脂黏度表现为随温度上升而逐步降低的特征。在第 2 个阶段,温度为 130~170℃ 时,图 1 中 DSC 曲线表明此时热塑性树脂或其预聚体溶解尚未完全结束,而固化反应仍未开始,温度升高对分子活动能力的积极影响与热塑性树脂或其预聚体溶解对分子活动能力的消极影响相平衡,因此 BMI 5429 树脂黏度在此阶段处于恒定值。在 170℃ 之后的第 3 个阶段,图 1 中 DSC 曲线表明此时固化反应已经开始,分子量迅速增加,分子活动能力明显降低,虽然温度升高会提升分子活动能力,但提升效果显然无法抵消固化反应后分子活动能力降低的效果,BMI 5429 树脂的黏度便开始迅速增长。

2.2 BMI 5429 树脂的化学流变学模型建立

(1) 热固性树脂化学流变学模型方程。

在整个成型加工工艺温度范围内,树脂在时间 t 时刻的黏度 (η_t) 与树脂初始黏度 (η_0) 符合双阿罗尼乌斯黏度方程,其相对黏度方程如式 (1) 所示。

$$\eta_t / \eta_0 = \exp(nt) \quad (1)$$

式中: n ——模型参数。

η_0 与 n 符合双阿罗尼乌斯黏度方程,即:

$$\eta_0 = k_1 \exp(k_2 / T) \quad (2)$$

$$n = k_3 \exp(k_4 / T) \quad (3)$$

式中: k_1, k_2, k_3, k_4 ——热固性树脂化学流变模型参数。

(2) BMI 5429 树脂的化学流变学模型建立。

图 3~图 6 分别为 80,85,90,95℃ 下 BMI 5429 树脂的恒温黏-时曲线。由图 3~图 6 可知,在等温条件下,树脂的黏度随时间的延长逐步提高。

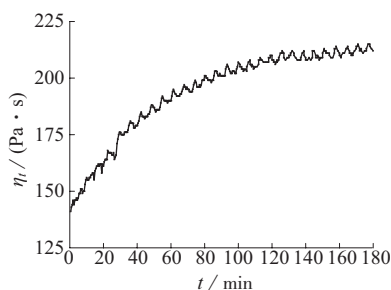


图3 80℃下 BMI 5429 树脂的恒温黏-时曲线

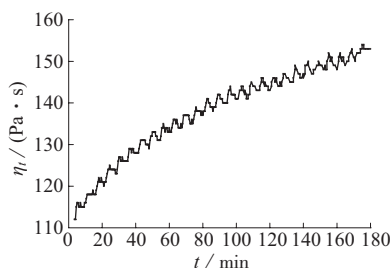


图4 85℃下 BMI 5429 树脂的恒温黏-时曲线

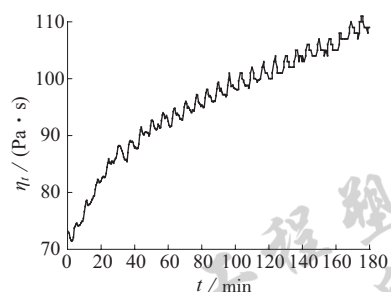


图5 90℃下 BMI 5429 树脂的恒温黏-时曲线

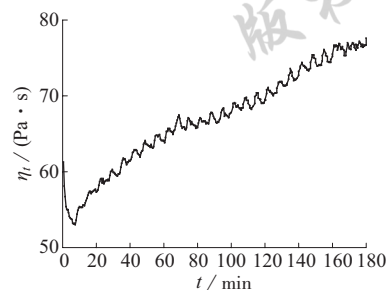


图6 95℃下 BMI 5429 树脂的恒温黏-时曲线

为了确定树脂 η_0 与 T 的关系式并预测所有温度下的 η_0 , 可将式 (2) 作如下变换:

$$\ln \eta_0 = \ln k_1 + k_2 / T \quad (4)$$

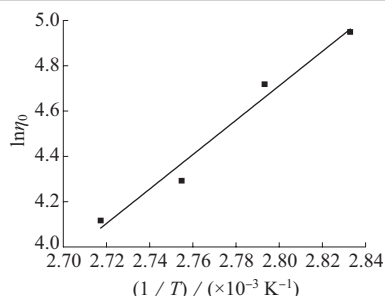
通过试验数据作 $\ln \eta_0 - 1/T$ 关系直线, 求出 k_1 与 k_2 。

针对 BMI 5429 树脂体系, 分别对其在 80, 85, 90, 95℃ 温度范围内的黏-时曲线 (见图 3~图 6) 进行解析, 得到 80, 85, 90, 95℃ 条件下 η_0 值, 在对 η_0 通过自然对数处理后得到 $\ln \eta_0$, 如表 1 所示。

由 $\ln \eta_0$ 对 $1/T$ 作图得到 $\ln \eta_0$ 与 $1/T$ 的线性关系, 如图 7 所示。由 $\ln \eta_0$ 对 $1/T$ 进行线性分析可知 $\ln k_1$ 与 k_2 的值分别为 -16.58 和 7603.87。

表1 BMI 5429 树脂体系在 80, 85, 90, 95℃ 下 η_0 与 $\ln \eta_0$

温度 / °C	η_0 / (Pa · s)	$\ln(\eta_0)$
80	141.0	4.949
85	112.0	4.718
90	73.1	4.292
95	61.3	4.116

图7 $\ln \eta_0 - 1/T$ 关系图

依据 $\ln k_1$ 与 k_2 的值, 可以得到 k_1 与 k_2 的值分别为 6.3×10^{-8} 与 7.604×10^3 , 由式 (2) 可得 BMI 5429 树脂的 η_0 与 T 的关系式:

$$\eta_0 = 6.3 \times 10^{-8} \exp(7.604 \times 10^3 / T) \quad (5)$$

为了得到 n 与 T 的关系式, 将式 (3) 作如下变换:

$$\ln n = \ln k_3 + k_4 / T \quad (6)$$

通过试验数据作 $\ln n - 1/T$ 关系直线, 求出 k_3 与 k_4 。

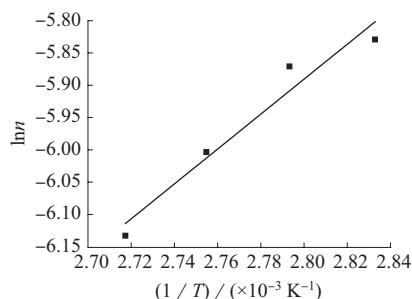
将图 3~图 6 中 BMI 5429 树脂恒温黏-时曲线的试验结果进行整理, 得到不同温度下的一系列相对黏度值, 再将其对 t 作图, 按照式 (1) 进行非线性最小方差分析, 得到的式 (1) 中指数 n 的结果见表 2。

表2 BMI 5429 树脂体系在 80, 85, 90, 95℃ 下的 n 值

温度 / °C	n
80	0.002 94
85	0.002 82
90	0.002 47
95	0.002 17

依据表 2 中的 n 值, 分别对其进行自然对数的处理, 并以 $1/T$ 进行线性拟合, 如图 8 所示。由此得到斜率 (k_4) 为 2704.6, 截距 ($\ln k_3$) 为 -13.46。由式 (6) 得到 $\ln n$ 与 T 的关系式:

$$\ln n = -13.46 + 2704.6 / T \quad (7)$$

图8 $\ln n - 1/T$ 关系图

将式 (7) 代入式 (1), 得到式 (8)。

$$\eta_t / \eta_0 = \exp[\exp(-13.46 + 2704.6 / T)t] \quad (8)$$

然后, 将式 (5) 引入式 (8), 最终得到了 η_t 与 T 以及 t 关系式, 即 BMI 5429 树脂的化学流变模型方程, 即:

$$\eta_t = 6.3 \times 10^{-8} \exp[7604 / T + \exp(-13.46 + 2704.6 / T)t]$$

2.3 BMI 5429 树脂的化学流变学模型应用

热固性树脂基复合材料的加工应用涉及预浸料制备、复合材料坯体的预定型工艺、树脂固化成型、缺陷形成机制机理以及与之相关的工艺模拟研究等领域, 上述领域研究均需建立在热固性树脂体系的化学流变学特性基础上。采用获取的 BMI 5429 树脂化学流变学模型可以为上述研究有效地预测该树脂黏度变化情况以及低黏度平台, 从而为 BMI 5429 树脂基复合材料成型工艺模拟分析以及工艺参数的确定提供理论依据和基础数据。复合材料成型加工工艺中预定型工艺以及预浸料制备均需要树脂的低黏度工艺窗口, 图 9 是采用 BMI 5429 树脂化学流变模型方程式预测的树脂在 85 ~ 95 °C 下的低黏度工艺窗口。利用该工艺窗口即可以进行相关成型加工工艺操作, 保证树脂后续工艺应用性能不受影响。

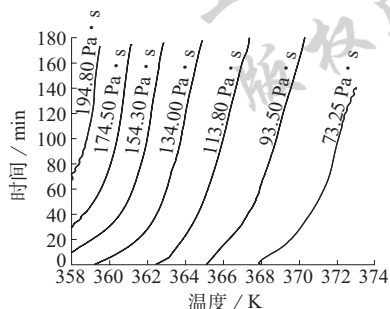


图 9 BMI 5429 树脂在 85~95 °C 下的黏度工艺窗口

3 结论

(1) DSC 分析表明, BMI 5429 树脂在 100 ~ 150 °C 附近存在一个吸热峰, 其可能来自于树脂中热塑性树脂或其预聚体的溶解吸热; 在 170 ~ 300 °C 内存在一个固化放热峰。

(2) 动态黏温特性研究表明, 随着温度的上升, BMI 5429 树脂黏度表现出 3 个阶段的典型变化特征: 第 1 个阶段黏度逐步降低, 130 °C 后黏度趋于平

衡, 170 °C 后黏度迅速增加。

(3) 通过 80, 85, 90, 95 °C 下恒温黏度特性数据, 推导出适用于 BMI 5429 树脂的化学流变学模型方程, 利用该方程预测了树脂在 85 ~ 95 °C 下的低黏度工艺窗口, 可以为低温度下预浸料制备、复合材料坯体的预定型工艺、树脂固化成型、缺陷形成机制机理以及与之相关的加工工艺模拟研究提供理论依据和基础数据。

参考文献

- [1] Ray B C. Temperature effect during humid ageing on in-interfaces of glass and carbon fibers reinforced epoxy composites[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2006, 298(1):111-117.
- [2] 曹魏, 熊艳丽, 凌辉, 等. 耐高温双马树脂体系 [J]. 宇航材料工艺, 2011, 41(2):61-63.
Cao Wei, Xiong Yanli, Ling Hui, et al. Heat-resistant bismaleimide resin[J]. Aerospace Materials & Technology, 2011, 41(2):61-63.
- [3] Karbhari V M, Xian Guijun. Hygrothermal effects on high V_f pultruded unidirectional carbon / epoxy composites: Moisture uptake[J]. Composites Part B: Engineering, 2009, 40(1):41-49.
- [4] Teyssandier F, Love B J. Cure advancement of urethane networks using a sigmoidal chemorheological model[J]. Polymer Engineering and Science, 2010, 50(3):499-503.
- [5] Teyssandier F, Love B J. MMA bulk polymerization and its influence on in situ resin viscosity comparing several chemorheological models[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2011, 120(3):1367-1371.
- [6] 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.
Shi Feng, Duan Yuexin, Liang Zhiyong, et al. A rheological behavior of a bismaleimide resin system for RTM process[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2006, 23(1):56-61.
- [7] Monti M, Puglia D, Natali M, et al. Effect of carbon nanofibers on the cure kinetics of unsaturated polyester resin: Thermal and chemorheological modelling[J]. Composites Science and Technology, 2011, 71(12):1507-1516.
- [8] Naffakh M, Dumon M, Gérard J-F. Modeling the chemorheological behavior of epoxy/liquid aromatic diamine for resin transfer molding applications[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2006, 102(5):4228-4237.
- [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(7-8):1862-1868.

此前科聚亚还上调了亚太地区溴的价格。

此外, 由于整个行业快速增长的供应链压力, 科聚亚目前正制定计划以确保满足合约客户的需求以及其他科聚亚长期客户的需求。受产品及特定顾客影响, 该计划可能包括延长交货时间和 / 或公平的产品分配过程。 (环塑网)

科聚亚上调溴系阻燃剂价格

科聚亚公司日前宣布对全球范围内溴系阻燃剂以及溴化性能产品新单上调 0.90 美元 / kg, 调价即刻或者自合同规定日起生效。涉及调价的产品有: 四溴双酚 A(BA-59P)、三溴苯酚(PH-73FF)、烷基溴、溴化氢 48% 以及其它特定产品。