

RTM 用 6421 BMI 树脂性能对时间的依赖性研究

李艳亮 唐邦铭 益小苏

(北京航空材料研究院先进复合材料国防重点实验室,北京 100095)

摘要 主要研究了树脂传递模塑成型(RTM)用 6421 双马来酰亚胺(BMI)树脂在室温和低温两种不同储存条件下长期储存后的性能对时间的依赖性。用红外光谱仪检测了 6421 BMI 树脂体系化学状态对时间的依赖性;用差示扫描量热仪检测了 6421 BMI 树脂体系反应活性对时间的依赖性;用流变仪检测了 6421 BMI 树脂体系粘度对时间的依赖性。结果表明,储存条件对 RTM 用 6421 BMI 树脂的性能影响不大;该 BMI 树脂在室温和低温储存 6 个月后,主体化学状态未发生大的改变,其反应活性降低,但该树脂在注射温度(110℃)下至少仍有 6 h 的适用期。

关键词 树脂传递模塑成型 双马来酰亚胺树脂 性能 储存时间 依赖性

树脂传递模塑成型(RTM)作为一种复合材料低成本制造技术已得到广泛研究^[1]。双马来酰亚胺(BMI)树脂是一种典型的热固性树脂,具有活性端基双官能团和热固性树脂的流动性、可模塑性等。由于其分子结构中含有苯环和酰亚胺杂环,其固化物交联密度高,使得此种材料具有比环氧树脂更强的耐高温、耐辐射、耐潮湿和耐腐蚀等特点,它的玻璃化转变温度(T_g)一般高于 250℃,长期使用温度较高,达 170~230℃^[2]。为了浸透增强纤维,用于 RTM 工艺的树脂要满足低粘度要求,通常其粘度在注射温度下不大于 1 Pa·s 的时间能维持 40 min 至数小时^[3]。

目前,6421 BMI 树脂已能满足 RTM 工艺低粘度、高使用温度的要求,笔者在此研究基础^[4]上主要研究 RTM 用 6421 BMI 树脂在室温和低温两种不同储存条件下长期储存后的性能对时间的依赖性。

1 实验部分

1.1 主要原料

BMI 树脂:6421,由于其工艺温度和使用温度都较高,通常情况下注射温度为 110℃;储存条件分别为室温和低温,自制。

1.2 主要仪器、设备

傅立叶变换红外光谱(FTIR)仪:750 型,美国 Magna 公司;

差示扫描量热(DSC)仪:Q10 型,升温速率为 5℃/min,美国 TA 公司;

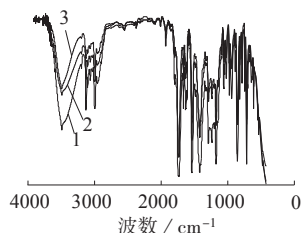
流变仪:AR2000 型,升温速率为 2℃/min,美国 TA 公司。

2 结果与讨论

2.1 BMI 树脂化学状态对时间的依赖性

6421 BMI 树脂是一种共混物,其化学状态的确

定不能依赖单体和化合物的核磁/质谱等,可以通过 FTIR 仪检测共混物中主要成分特征官能团的变化来确定树脂共混物的化学状态。图 1 为 6421 BMI 树脂初始状态及其在不同条件下储存 6 个月后的 FTIR 谱图。



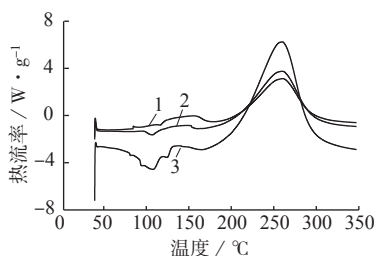
1—低温储存 6 个月; 2—室温储存 6 个月; 3—树脂初始态

图 1 BMI 树脂初始状态及不同条件下储存 6 个月后的 FTIR 谱图

图 1 中在 3100 cm⁻¹ 处的特征吸收峰来自于 BMI 树脂体系中二烯丙基双酚 A 的 C—C 的伸缩振动;在 1700 cm⁻¹ 附近明显的特征吸收峰来自于 BMI 的 C=O 的面内伸缩振动;在 1400 cm⁻¹ 和 700 cm⁻¹ 附近的特征吸收峰来自于 BMI 的 C—N 的面内伸缩振动及变形振动^[5]。由图 1 可以看出,与树脂的初始状态相比,不同条件下储存 6 个月后,树脂体系中的特征官能团并没有发生改变,这说明树脂主体的化学状态未发生大的改变。同时,储存 6 个月后各特征吸收峰的强度均有所增强。这表明即使在低温条件下储存树脂体系仍有反应的迹象。

2.2 BMI 树脂的反应活性对时间的依赖性

图 2 示出 6421 BMI 树脂初始状态及不同条件下储存 6 个月后的 DSC 曲线。由图 2 可以看出,与树脂的初始状态相比,低温储存和室温储存都使其放热峰减小,起始反应温度向高温推迟。说明在低温和室温储存 6 个月后,6421 BMI 树脂的反应活性



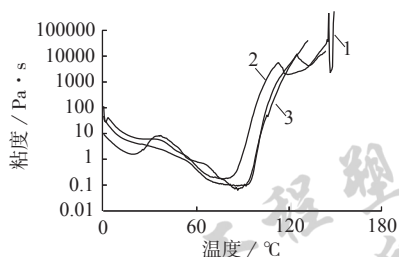
1—低温储存6个月;2—室温储存6个月;3—树脂初始状态

图2 BMI树脂初始状态及不同条件下储存6个月后的DSC曲线

有所降低。在相同的响应时间内,室温储存比低温储存更易使6421 BMI树脂的反应活性降低,而该BMI树脂在不同条件下储存6个月后的反应峰顶温度几乎未改变。

2.3 BMI树脂的粘度对时间的依赖性

图3为6421 BMI树脂在初始状态及不同条件下储存6个月后的粘度-温度关系曲线。



1—低温储存6个月;2—室温储存6个月;3—树脂初始状态

图3 BMI树脂初始状态及不同条件下储存6个月后的粘度-温度关系曲线

由图3可以看出,在相同的响应时间内,6421 BMI树脂在不同条件储存后的粘度较之初始状态的粘度变化不大。FTIR和DSC的分析结果也说明树脂体系总体状态变化不大。

对于RTM工艺用树脂来说,在工艺窗口长时间保持低粘度至关重要。否则,即使树脂的性能再好,没有可操作性也会使树脂的应用受到限制。

图4示出6421 BMI树脂分别在室温和低温储存1、4、5、6个月在注射温度下的粘度。由图4a可以看出,室温储存6个月在注射温度下BMI树脂的粘度从 $0.10 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ 增加到 $0.25 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ 左右,室温储存时间对注射温度下的粘度几乎没有什么影响;由图4b可以看出,低温储存6个月在注射温度下BMI树脂的粘度从 $0.10 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ 增加到 $0.35 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ 左右,低温储存时间对注射温度下的粘度影响也不大。

图5示出6421 BMI树脂初始状态及室温和低温储存6个月在注射温度下未经恒温及恒温不同时间的粘度。由图5可以看出,相同测试条件下,

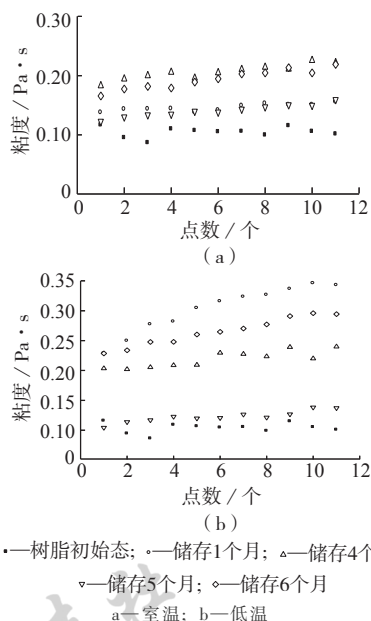


图4 室温和低温储存不同时间后BMI树脂在 110°C 的恒温粘度
(在 110°C 流变仪恒温10 min测11个点)

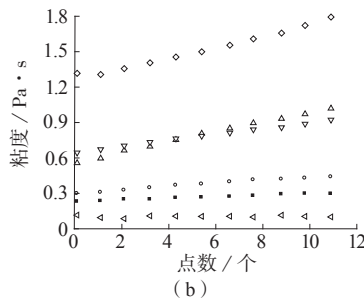
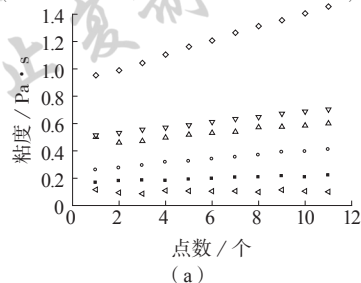


图5 BMI树脂初始状态及室温和低温储存6个月在 110°C 下未经恒温及恒温不同时间后的粘度(在流变仪恒温10 min测11个点)

BMI树脂经长时间室温和低温储存后,在注射温度下恒温时间越长,粘度越大;室温储存6个月,在注射温度下的粘度小于 $1 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ 至少能维持6 h,8 h后体系粘度已经大于 $1 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ (图5a),不能用于RTM工艺。图5b与图5a的结果相近。总之,储存6个月的6421 BMI树脂的工艺操作时间为6 h左右。

3 结论

(1) 室温和低温两种储存条件对 RTM 用 6421 BMI 树脂的性能影响不大。

(2) RTM 用 6421 BMI 树脂在室温和低温储存 6 个月后其主体化学状态未发生大的改变。

(3) 室温和低温储存 6 个月使 RTM 用 6421 BMI 树脂的反应活性降低。

(4) 室温和低温储存 6 个月后 RTM 用 6421 BMI 树脂在注射温度 (110℃) 下至少仍有 6 h 的适用期。

参考文献

- [1] 益小苏. 先进复合材料技术研究与进展[M]. 北京: 国防工业出版社, 2006.
- [2] 梁国正, 顾媛娟. 双马来酰亚胺[M]. 北京: 化学工业出版社, 1997.
- [3] 董雨达. 树脂传递模塑技术[M]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学出版社, 2002.
- [4] 许亚洪. RTM 工艺用树脂及“离位”RTM 技术研究[D]. 北京: 北京航空材料研究院, 2004.
- [5] 曾敏, 王宇光, 田火巨, 等. 新型双马来酰亚胺的合成研究[J]. 绝缘材料, 2001(4): 20-22.

STUDY ON DEPENDENCE OF PERFORMANCE OF RTM 6421 BISMALEIMIDE RESIN ON STORAGE LIFE

Li Yanliang, Tang Bangming, Yi Xiaosu

(National Key Laboratory of Advanced Composites, Beijing Institute of Aeronautical Materials, Beijing 100095, China)

ABSTRACT The dependence of performance of RTM 6421 bismaleimide resin (BMI) on storage life at room temperature and low temperature was studied. FTIR was used to detect the chemical stability in different storage condition. DSC was used to characterize the dependence of reactivity on storage life. The dependence of viscosity on storage life was tested by rheometer. The results showed that there was little effect of storage condition on the chemical property of 6421 BMI either at room temperature or low temperature. But the reactivity of BMI resin declined after 6 months. There were 6 hours serviceable life after 6 months storage at least.

KEYWORDS RTM, bismaleimide resin, performance, storage life, dependence

合成树脂进口关税有望降为零

日前在大连商品交易所召开的首届国际合成树脂大会主题设计问题专题论证会上, 中国石油和化学工业协会副理事长杨伟才透露, 国家有关部门正在酝酿将合成树脂的进口关税降为零, 以提高国内合成树脂行业竞争能力。

杨伟才在论证会上表示, 国内合成树脂未来价格走势, 不仅要考虑价格成本以及石油运输问题(马六甲海峡运费变化), 还要考虑国际因素。从近期来看, 价格受日韩影响较大, 从远期来看将受中东影响。

杨伟才指出, 韩国在生产加工方面占优势, 主要使用中国合成树脂产品; 日本是中国合成树脂行业的技术和设备来源, 虽然目前已走下坡路, 但影响还在; 中东的大型乙烯公司多数用的是国际大跨国公司资本和技术, 中东公司只是出原料, 因此中石油和中石化的真正对手是这些大的跨国公司。现在国家有关部门正在讨论是否要把合成树脂的进口关税降为零, 如果通过, 进口的合成树脂成本将会便宜很多, 企业更具有竞争力。

目前, 中国作为世界产业转移的承接地, 面临很多机会和挑战。中国轻工联合会信息统计部的数据显示, 国内合成树脂产品产量为 7 万亿, 其中塑料加工产量为 7 000 万 t; 出口方面, 第一位产品是皮毛产品, 第二位是塑料产品(约 300 ~400 亿元)。

(工程塑料网)

利安德巴塞尔茂金属聚烯烃聚合物可替代 PC

利安德巴塞尔工业公司(Lyondell Basell Industries)近日

推出高性能茂金属基聚烯烃聚合物 RM2073。该树脂采用该公司专有的单中心催化剂技术, 透明度非常高, 可作为一个具有成本效益的选择代替聚碳酸酯(PC)在注射成型中的应用, 也可以替代玻璃或其它无定形透明聚合物。

除了透明度的改善, RM2073 较高的熔体流动速率(40 g/10 min)提供了优异的剪切变稀行为, 这意味着可以提高模塑产量。与 PC 相比, RM2073 具有更好的耐环境应力裂纹性, 加工温度也比 PC 低, 可降低注塑的能源成本, 具有更好的整体经济效益。

(中聚网)

以色列化工在中国推广 PUR 用新型阻燃剂

近日, 以色列化工集团工业品公司(ICL-IP)向中国市场重点推出了用于聚氨酯(PUR)的新型阻燃剂 FyrolFR-7。

据介绍, FyrolFR-7 因自身特殊的化学结构而具有优异的抗焦芯性, 同时具有高阻燃效率, 尤其适用于低密度 PUR 软泡。该产品在美国推出以来, 深受用户的好评。相信该产品在中国市场一定也会受到客户的欢迎。

(工程塑料网)

普立万开发生物基塑料增塑剂

美国普立万公司(Polyone)日前宣布, 将与美国博泰尔(Battelle)公司签署协议, 接受后者由美国俄亥俄州研究中心开发的系列生物基增塑剂专利的技术转让。普立万公司将基于这些专利开发各种不同的特种增塑剂和聚氯乙烯混配料。据普立万公司分析, 全球增塑剂市场价值约 110 亿美元, 所有生产量的 90% 应用于聚氯乙烯工业, 其中特种增塑剂约占市场份额的 1/5。

(工程塑料网)