

树脂配制方法的改进对双马树脂及预浸料性能影响

张宝艳，李敏，陈祥宝

(北京航空材料研究院, 北京 100095)

摘要：提出浆料混合法配制热塑性树脂改性聚醚酮(PEK-C)增韧的双马树脂, 研究浆料混合法配制的双马树脂及其T700碳纤维预浸料的基本性能, 并与传统热熔法进行比较。结果发现, 与传统热熔法相比, 浆料混合法显著提高树脂和预浸料的粘性和室温储存稳定性, 预浸料由传统的无粘性变成粘性和可操作性良好, 室温粘性和力学性能储存期由原来的20天提高到至少三个月以上, 并且制备预浸料的涂布头温度和热压辊温度可降低30~40℃左右, 明显改进了预浸料的制备工艺。复合材料的力学性能和耐热性测试结果表明, 改变树脂配制方法对复合材料的力学性能和耐热性没有影响。

关键词：双马树脂；浆料混合法；预浸料；碳纤维复合材料；低成本

中图分类号：TB332

文献标识码：A

文章编号：1005-5053(2007)06-0059-05

纤维增强双马来酰亚胺(简称双马, 或 BMI)树脂基复合材料以高比强、高比模、耐热性高、耐辐射、耐磨以及性能可设计性等许多优点在航空、航天、兵器、舰船和汽车等领域得到普遍重视, 并得到较广泛的应用^[1,2]。保持双马树脂基复合材料的高韧性和高耐热性等一直是该种材料过去和现在发展的主要目标。添加高性能热塑性树脂是双马树脂增韧改性的主要手段^[3~5]。但是, 传统的高性能(尤其是高韧性)双马树脂体系的配制方法主要有如下两种: 一种是采用极性溶剂将双马单体、共聚物和热塑性树脂同时溶解制备胶液。然后采用溶剂法(或称湿法)制备成预浸料; 采用湿法制备预浸料时, 需要使用大量的极性溶剂, 对操作人员的身体健康会造成很大损害, 对环境也十分不利, 而且生产效率低, 因而湿法制备预浸料技术越来越受到限制。另一种方法是先将热塑性树脂在高温下溶解于双马单体共聚物如二烯丙基双酚A中后, 再与双马来酰亚胺单体等混合溶解。由于双马来酰亚胺单体本身熔点较高而热塑性树脂又是分子量较大的聚合物, 上述传统热熔法配制的纯树脂体系在室温下往往呈固体状态; 尽管上述方法配制的树脂可以采用热熔技术制备预浸料, 但是由于树脂粘度太高, 热熔法制备预浸料十分困难, 对工艺辅料如离型纸的耐热性等也有更高的要求, 而由其制备的预浸料在室温下硬而无粘性, 铺覆性差, 操作不便^[5], 给制备复杂复合材料

构件带来困难。同时, 由于树脂体系的各组份分子间以分子级分散, 体系反应活性较高, 预浸料的室温力学性能储存期一般不超过一个月, 所有这些阻碍了高性能双马树脂基复合材料的更广泛应用。

本研究的目的是针对上述存在的问题, 研制一种新型双马树脂体系的配制方法, 可适用于热熔法制备预浸料, 提高预浸料可操作性, 延长预浸料的粘性储存期, 改善预浸料制备工艺, 适用于制备各种复杂和大型复合材料构件, 为双马树脂基复合材料的扩大应用提供关键技术基础。

1 实验材料与方法

1.1 原料

二烯丙基双酚A(DABPA), 工业品, 华东理工大学; 二苯甲烷双马来酰亚胺(MBMI), 工业品, 湖北洪湖双马树脂厂; 改性聚醚酮(PEK-C), 工业品, 苏州工程塑料厂; 碳纤维T700SC-12000-50C(简称T700), 日本东丽公司生产。

1.2 双马树脂的配制

两种配制方法所用双马树脂体系的组成和配比完全一致, 即 MBMI: DABPA: PEK-C = 100: 87: 20(重量比)。

传统热熔法: 首先将DABPA和PEK-C混合并搅拌, 加热到180℃使PEK-C完全溶解后冷却到150℃左右恒温, 加入MBMI使其溶解后立即倒出, 冷却至室温待用。

浆料混合法: 首先将DABPA加热到70~90℃

收稿日期: 2006-03-01; 修订日期: 2007-01-09

作者简介: 张宝艳(1967—), 男, 研究员。

左右后,将经过气流粉碎机粉碎的 PEK-C 颗粒和 MBMI 颗粒加入,初步混合 5min 后,将混合体系移到三辊混胶机上混合三遍。

1.3 预浸料制备

采用美国生产的 12in 热熔预浸机,参照表 1 设定工艺参数制备预浸料。

表 1 BMI/T700 预浸料制备工艺主要参数

Table 1 Processing parameters for manufacturing BMI/T700 prepgs

Resin preparing method	Temperature / °C		Pressure of roller / MPa			Speed / m · min ⁻¹
	Scraper	Heat plate	1#	2#	3#	
Traditional hot melt mixing	115 ~ 125	130 ~ 150	0.1 ~ 0.2	0.2 ~ 0.4	0.2 ~ 0.4	1 ~ 2
Slurry mixing process	80 ~ 90	90 ~ 110	0.1 ~ 0.2	0.2 ~ 0.4	0.4 ~ 0.4	1 ~ 2

1.4 复合材料制备

采用热压罐制备 BMI/T700 复合材料层压板,固化过程:室温以 2°C/min 左右的升温速率升至 180°C,保温 1h 后升温至 200°C,保温 4h,130 ~ 140°C 加压 0.6MPa。

1.5 表征与测试

采用 PE 公司生产的差示扫描量热(DSC)仪测试树脂体系的固化行为,升温速率 10°C/min,氮气氛围;采用 TA 设备公司的 AR 2000 流变仪测定树脂体系的粘度-温度特性,升温速率为 2°C/min;采用 RHEOLOGY SCIENCE CORP. 生产的动态热机械分析(DMA)仪测定复合材料的玻璃化转变温度,频率 1Hz,升温速率 3°C/min;预浸料及复合材料的基本性能测试依据和标准示于表 2。

表 2 预浸料和复合材料主要性能测试依据和标准

Table 2 Test standards for prepgs and laminates

Content	Tests	Standards
Prepreg	Content of resin	HB7736—2005
	Content of volatile	HB7736—2005
	Fiber areal weight	HB7736—2005
	Stickiness	HB7736—2005
Laminate	Tensile test	GB/T 3354—1999
	Flexural test	GB/T 3356
	Compression test	GB/T 3856
	Short beam shear test	GB/T 3357
	In-plane shear test	GB/T 3355

2 结果与讨论

2.1 配制工艺对树脂体系的影响

浆料混合法的基本原理是将固体 PEK-C 和 MBMI 以固态颗粒形式悬浮并分散于较低粘度的液态双马单体共聚物 DABPA 中,形成以液体共聚物为连续相的树脂体系,保持连续相(液态共聚物 DABPA)的粘性和工艺性。在固化温度下,固体颗粒溶解、熔化于 DABPA 中,MBMI 将同时与 DABPA 反应,形成固化交联体系,基本过程示意图如图 1。同时,由于 MBMI 以固态颗粒形式分散于 DABPA 中,因而显著降低了其与 DABPA 的反应速率,延长了树脂的室温储存期。

传统热熔法配制的双马树脂体系在室温下硬而无粘性,浆料混合法配制的双马树脂在室温和室温存放三个月后仍具有粘性。本工作同时研究浆料混合法和传统热熔法配制的树脂体系室温储存一定时间后的粘温特性随时间的变化情况,结果如图 2。结果表明,由浆料混合法配制的树脂体系室温下存放三个月后粘度变化不大,在固化温度时的粘度几乎没有变化,而传统热熔法配制的树脂体系在经历 20 天后,粘度已增大明显。由于浆料混合法配制的树脂体系中 MBMI 以颗粒形式存在,显著降低了其与 DABPA 在室温下的反应速率。而在传统热熔法配制的树脂体系中 MBMI 和 DABPA 以分子级分散,

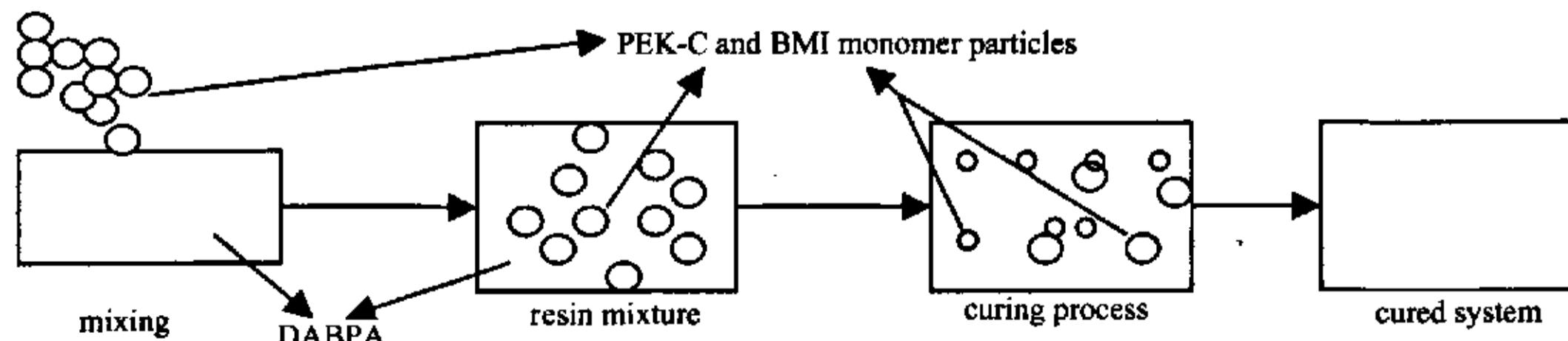


图 1 浆料混合过程示意图

Fig. 1 Scheme diagram of slurry mixing process and cure process

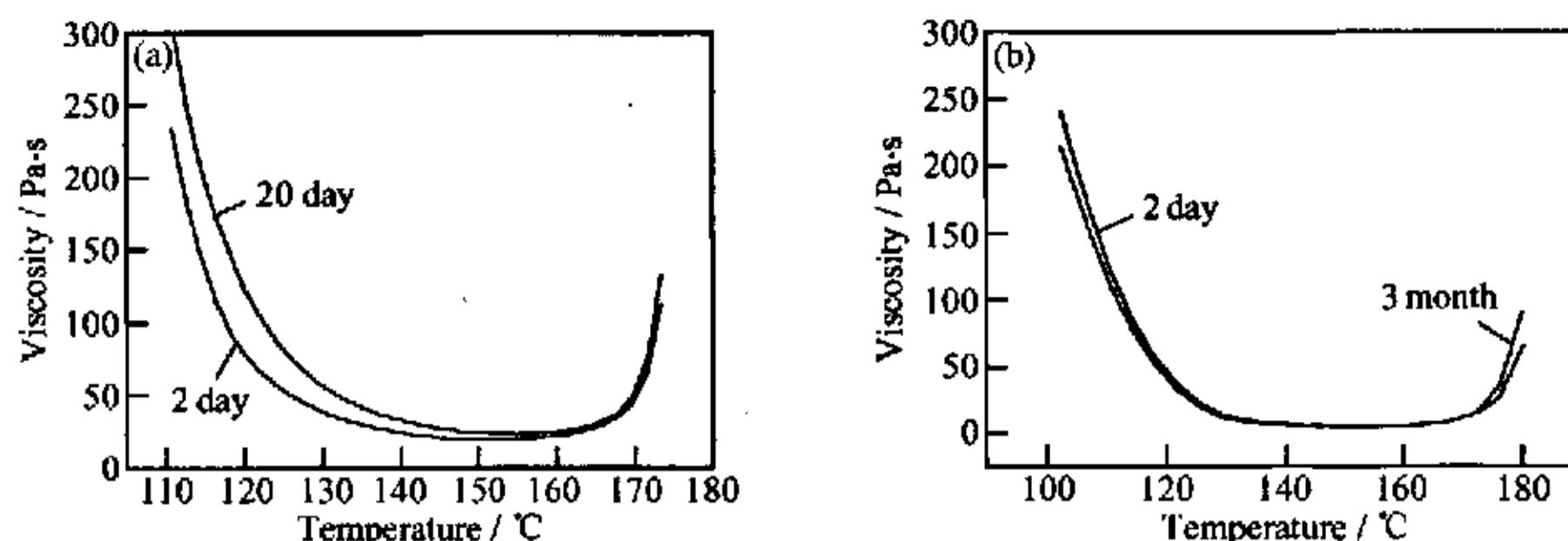


图2 双马树脂的粘温特性随时间的变化

(a)传统热熔法;(b)浆料混合法

Fig. 2 Viscosity-temperature behavior of BMI resin

(a) hot melt mixing resin ;(b) slurry mixing resin

室温下的反应速度较快,从而使粘度增加速度明显高于浆料混合法配制的树脂体系。

图3示出两种方法配制的双马树脂体系的DSC曲线。结果表明,两种配制方法配制的树脂体系的起始反应温度、反应峰值温度及反应终止温度等基本相同,说明配制方法的改变对树脂体系的化学固化行为没有影响,这主要因为树脂体系的配方组成完全相同的缘故。

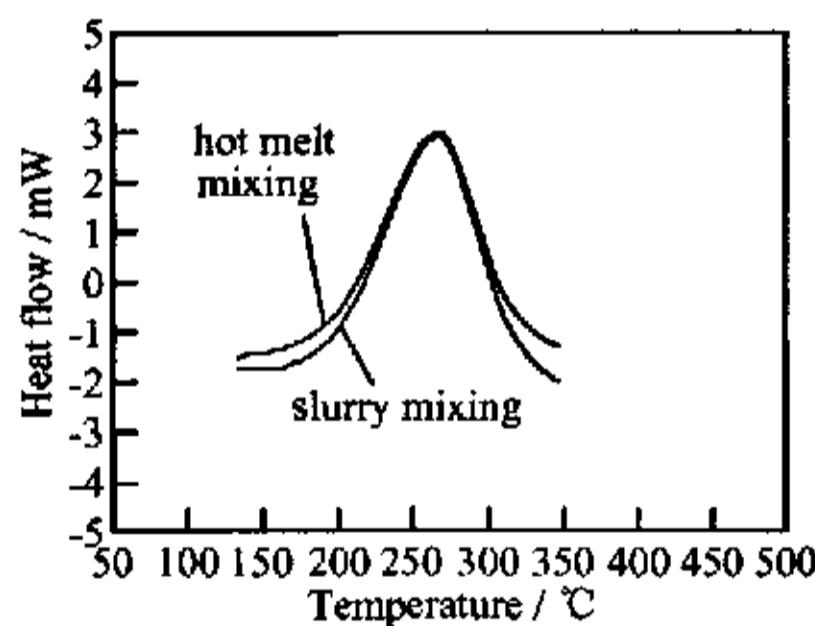


图3 双马树脂的DSC曲线

Fig. 3 DSC curves of BMI resin

2.2 配制方法对预浸料制备工艺和性能影响

采用浆料混合法配制的树脂和传统热熔法配制的树脂制备了T700碳纤维预浸料,制备工艺参数示于表1。由于浆料混合法配制的树脂体系粘度明显

偏低,因而制备预浸料时涂布头温度和热板温度比由传统热熔法配制树脂制备预浸料时的温度低30~40°C,这有利于降低能耗,对离型纸的要求降低,提高预浸料的制备效率,同时可以显著降低预浸料制备过程中树脂的反应程度,有利于预浸料的质量控制。

预浸料基本性能的测试结果(表3,表4)表明,由传统热熔法配制树脂制备的预浸料硬而无粘性,铺覆性差,力学性能的变化研究表明,其力学性能的储存期为20天左右。而由浆料混合法配制的树脂制备的预浸料粘性良好,室温粘性和力学性能储存期至少3个月(由于时间原因,室温存放3个月以后预浸料的性能还有待于进一步测试)。正如前节所提到的,由于采用传统热熔法配制的树脂体系中的各组分以分子级分散,因而反应速度快,室温储存期短。而浆料混合法配制的树脂体系中,MBMI以固态颗粒形式悬浮并分散于较低粘度的DABPA中,由于两种互相反应的物质分别以固液两相形式存在,二者之间的反应速率很低,从而使室温储存期很长。预浸料粘性和铺覆性等可操作性改善以及室温储存期的延长非常有利于大型和复杂复合材料构件的制备,对于促进双马树脂基复合材料的扩大应用具有重要作用。

表3 BMI/T700 预浸料性质
Table 3 Basic properties of BMI/T700 prepgs

Content	Slurry mixing system	Traditional hot melt system
Content of volatiles / %	< 1.0	< 1.0
Content of resin / %	36 ± 3	36 ± 3
Stickiness	Eligibility	No stickiness, stiff
Storage life at room temperature / day	90	20
Fiber areal weight / g · m ⁻²	130 ± 5	130 ± 5
Thickness of single prepg ply / mm	0.125 ± 0.01	0.125 ± 0.01

表 4 室温储存期对 BMI/T700 复合材料性能的影响
Table 4 Influence of storage time on the properties of BMI/T700 composite

Content	Slurry mixing system		Traditional hot melt system	
Storage time / day	2	90	2	20
Flexural strength / MPa	1670	1750	1650	1680
Flexural modulus / GPa	120	121	121	120
Short beam shear strength / MPa	99	98	97	95

2.3 配制方法对复合材料性能影响

研究了由浆料混合法和传统热熔法配制的树脂/T700 纤维预浸料制备的复合材料的基本性能, 主要结果示于表 5。结果表明, 由两种方法配制的树

脂制备的 T700 碳纤维复合材料基本力学性能和耐热性无明显差异, 这主要是由于两种配制方法的树脂体系各组分含量、化学反应历程相同, 所制备复合材料的性能也应当相同, 实验结果证明了这一点。

表 5 BMI/T700 复合材料的基本性能
Table 5 Main properties of BMI/T700 composite

Contents	Test condition	BMI/T700(slurry mixing process)	BMI/T700(hot melt mixing process)
0° tensile strength / MPa	RT	2300	2310
0° tensile modulus / GPa	RT	130	130
Flexural strength / MPa	RT	1670	1650
	150°C	1337	1335
Flexural modulus / GPa	RT	120	121
	150°C	120	120
Short beam shear strength / MPa	RT	99	97
	150°C	66	65
0° compressive strength / MPa	RT	1201	1256
Interlaminar shear strength / MPa	RT	97	98
Interlaminar shear modulus / GPa	RT	5.0	5.2

3 结 论

与传统热熔法相比, 浆料混合法配制双马树脂显著提高了树脂和预浸料的粘性和室温储存稳定性, 预浸料由传统的硬而无粘性变成粘性和可操作性良好, 室温力学性能储存期由原来的 20 天提高到三个月以上, 并且使制备预浸料的工艺温度显著降低。复合材料的力学性能和耐热性测试结果表明, 树脂配制方法的改变对复合材料力学性能和耐热性没有产生影响。浆料混合法配制树脂技术有利于高性能双马树脂基复合材料用于制备大型和复杂复合材料构件, 促进双马树脂基复合材料的更广泛应用。

参 考 文 献:

- [1] 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.
- [2] 陈祥宝, 包建文, 张宝艳, 等. 高性能树脂基体 [M]. 北京: 化学工业出版社, 1999.
- [3] ZHANG Bao-yan, LI Ping, CHEN Xiangbao. Studies of modified BMI resin(I): the Influence of resin composition on the thermal and mechanical properties [J]. J Mater Sci, 1998, 33: 5683 – 5687.
- [4] 张宝艳, 陈祥宝, 李敏, 等. 碳纤维增强双马树脂基复合材料冲击后压缩强度探讨 [J]. 航空材料学报, 2002, 22 (1): 36 – 40.
- [5] 益小苏. 先进复合材料技术研究与发展 [M]. 北京: 国防工业出版社, 2006.

Influence of Resin Mixing Process on the Properties of BMI Resin and Prepreg

ZHANG Bao-yan, LI Min, CHEN Xiang-bao

(Beijing Institute of Aeronautical Materials, Beijing 100095, China)

Abstract: Slurry mixing process was used to prepare modified polyetherketone (PEK-C) toughened BMI resin, and the properties of prepared BMI resin and prepreg were investigated and compared to those from traditional hot melt mixing process. Results indicated that the BMI resin and prepreg prepared from slurry mixing process had good stickiness and storage stability, and the room storage life of prepared prepreg was at least 3 months by determining both stickiness and mechanical properties, while the stiff prepreg without stickiness prepared with the resin from traditional hot melt mixing process had only 20 day room storage life by determining mechanical properties. The prepreg processing temperature was lowered 30~40°C by using slurry mixing resin. The change of resin mixing process had no influence on mechanical properties and heat resistance of composite.

Key words: bismaleimide (BMI) resin; slurry mixing process; prepreg; carbon fiber composite; low cost