

可溶性改性双马来酰亚胺树脂基体的研究

咎丽娜 舒武炳 贡伦刚 蔡娟

(西北工业大学理学院应用化学系,西安 710072)

文 摘 在双马来酰亚胺/二元胺/改性剂 A 预聚体系中加入环氧丙烯酸树脂,制备了一种可用作耐热复合材料基体的改性双马来酰亚胺树脂。用 DSC 研究了该树脂基体的反应特性,并制定出了合适的固化工艺参数:改性树脂基体经 140℃/1 h + 160℃/1 h + 180℃/2 h 初固化,于 220℃/8 h 后固化处理,其热变形温度(HDT)为 245℃;该树脂与玻璃纤维制备的单向复合材料层压板的室温拉伸强度、弯曲强度和层间剪切强度分别为 1 030 MPa、1 600 MPa 和 92.1 MPa;180℃ 下测得弯曲强度保持率为 67.8%,层间剪切强度保持率为 63.2%,用 DMA 法测得 T_g 为 273℃。

关键词 双马来酰亚胺树脂,溶解性,环氧丙烯酸酯树脂,复合材料

Study on Dissoluble Modified Bismaleimide Resin Matrix

Zan Lina Shu Wubing Yun Lungang Cai Juan

(Applied Chemical Department, School of Science, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072)

Abstract A modified bismaleimide for heat-resistant composite material matrix is prepared by adding epoxy acrylate resin to bismaleimide/diamine/modifier A prepolymer. The resin matrix has good dissolvability and good reserved stability at room temperature in acetone. The reaction character of the resin is studied by DSC and made the curing parameters are determined; the heat distortion temperature of modified resin matrix is 245℃, by precure at 140℃/1 h + 160℃/1 h + 180℃/2 h and postcure at 220℃/8 h; the tensile strength, flexural strength and interlaminar shear strength of the glass fibre reinforced unilateral laminates are 1 030 MPa, 1 600 MPa and 92.1 MPa respectively at room temperature; the retention ratio of flexural strength and interlaminar shear strength are 67.8% and 63.2% at 180℃ respectively, its T_g is 273℃ tested by DMA.

Key words Bismaleimide resin, Dissolvability, Epoxy acrylate resin, Composite material

1 前言

双马来酰亚胺树脂(BMI)因其在高温和湿热环境下的优良热稳定性,使它成为耐热树脂基复合材料的基体树脂之一^[1]。未改性 BMI(主要是二苯甲烷型)存在着熔点高、溶解性差及固化产物脆性大等缺点而难以满足复合材料的制备工艺及性能要求,从 20 世纪 80 年代以来对 BMI 的改性研究就一直十分活跃,并取得了很大的进展,已开发出多种综合性能优良的改性产品如 Kerimid、XU292、QY8911、5405^[2-5]树脂等。

芳香族二元胺是 BMI 常用的改性剂之一,其改性机理是二元胺上活泼氢与 BMI 上双键的 Michael

加成反应。当预聚温度低于 150℃,主要是二元胺上的伯胺氢参与反应,改性物为线性扩链反应。由于这种线性物具有较强的结晶能力,在丙酮中的溶解性是不稳定的,如在回流温度下可溶,冷却后预聚物重新析出。随着二元胺用量的增加,预聚物在丙酮中的溶解度增大,但是二元胺用量增大使 BMI 双键大量消耗导致固化物的交联度降低,耐热性下降。因此,如何用少量的二元胺改性 BMI,使其具有良好的溶解性和耐热性,是一个仍需深入研究的课题。

作者以前用改性剂 A 和二元胺共同改性 BDM(二苯甲烷型双马来酰亚胺树脂),制备的预聚体在丙酮中溶解良好^[6],溶液稳定性好,预聚体固化后,

收稿日期:2006-04-07;修回日期:2006-06-27

作者简介:咎丽娜,1980 年出生,硕士研究生,主要从事复合材料方面的研究工作

热变形温度(HDT)在300℃以上。该方法使用较少的二元胺,改性过程中由于改性剂A的存在,促进了二元胺上仲胺氢与BDM上的双键加成反应,形成含有一定支链、端基为双键的预聚体,这种预聚体既可溶于丙酮,其固化物又具有较高的耐热性。本文以前面制得的可溶预聚体为主体树脂,加入适量的环氧丙烯酸酯,得到了一种满足溶剂法制备复合材料的工艺要求,且力学性能、耐热性良好的复合材料树脂基体。

2 实验

2.1 原材料

BDM,工业品,西北化工研究院产品;4,4-二氨基二苯砜(DDS),工业品,苏州寅生化工有限公司产品;环氧丙烯酸酯树脂,自制;改性剂A,化学纯;丙酮,工业纯,天津市瑞金特化学试剂有限公司产品;E-玻璃纤维,无捻,16支2股,陕西华特玻璃纤维有限公司提供。

2.2 改性BMI树脂的制备

将BDM和DDS按摩尔比2:1的比例混合均匀后装入烧杯,加热使原料全部熔化后,在150℃反应10~15 min,然后降温至135℃,加入定量改性剂A,继续反应10 min左右,最后加入AE搅拌均匀后出料,冷却到室温,得到紫红色的黏性半固态树脂。

2.3 单向复合材料层压板的制备

室温下,配制树脂的质量分数为(38±2)%的丙酮溶液,用溶液法缠绕制备无纬布。无纬布待溶剂挥发完全后经剪裁、铺叠,在压机上按压制工艺成型,制成复合材料单向板,经切割、后处理即得到复合材料试样。

2.4 测试方法

凝胶化时间的测定:用平板小刀法测试改性树脂基体在不同温度下的凝胶化时间。

DSC测试:采用美国TA公司MDSC-2910型热分析仪测试该性树脂基体的DSC放热曲线,测试在氮气保护下进行,升温速率为10℃/min。

HDT的测定:按GB1634-79实验方法测定,弯曲强度为1.85 MPa。

热重分析:在TGAQ50型热分析仪中进行该性树脂基体固化物热失重和微分失重分析(TG-TGA),氮气环境下逐步升温,升温速率为10℃/min。

力学试验:改性树脂基体固化物弯曲强度、冲击强度试样为15 mm×10 mm×4 mm,测试在德国VEB弯曲冲击两用实验机上进行;复合材料拉伸、弯曲和层间剪切强度分别按GB3354-82、GB3356-82和GB3357-82标准测试,所用设备为深圳市新三思计量技术有限公司的微机控制万能试验机;高温性能的预置时间为15 min。

宇航材料工艺 2007年 第2期

3 结果与讨论

3.1 改性树脂的溶解性

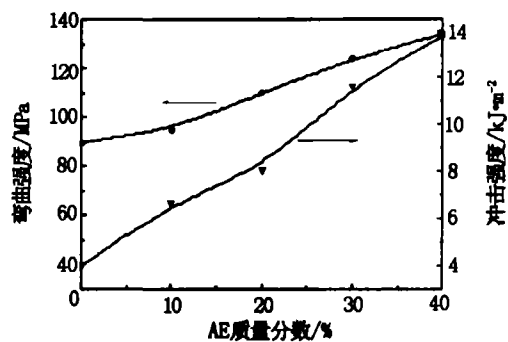
改性BMI树脂由BDM/DDS/改性剂A预聚体和AE树脂组成。

未改性的BDM由于分子结构规整而结晶,与丙酮的溶剂化作用弱而难溶于丙酮。用DDS对其改性时,当BDM/DDS摩尔比为2:1,反应温度为150℃,主要是DDS的伯胺氢与BDM的双键发生Michael加成反应,得到BDM-DDS-BDM三聚体。此三聚体仍具有很强的结晶能力,室温下难溶于丙酮,加热回流可使三聚体溶于丙酮,但冷却后仍会析出晶体树脂。在BDM/DDS加入适量改性剂A,可以促进预聚体分子的仲胺氢与双键的Michael加成反应,得到支链型预聚体^[6]。支链型预聚体不易结晶,能够室温下溶于丙酮,固含量50%的丙酮溶液贮存30 d无沉淀现象,将溶液涂膜,在丙酮挥发过程中,溶液黏度逐渐增加并形成均匀的树脂膜,无晶体析出。

AE树脂易溶于丙酮,当在BDM/DDS/改性剂A预聚体(以下简称支链型预聚体)中加入AE树脂,对其丙酮溶液的稳定性有进一步改善作用,半年无沉淀析出,而且树脂室温下有一定黏性。

3.2 改性树脂基体的配方选择

要作为耐热复合材料基体,改性BMI树脂基体必须具备一定的耐热性和韧性。不同AE树脂用量对改性树脂性能影响很大,通过研究AE树脂的用量(质量分数分别为0、10%、20%、30%、40%)对浇注体固化物的弯曲强度、冲击强度、热变形温度的影响(结果见图1),优选出了较佳的改性BMI树脂基体配方。所有树脂按140℃/1 h+160℃/1 h+180℃/2 h固化,后处理工艺为220℃/8 h。从图1中可以看出,随着AE用量的增大,改性BMI树脂的弯曲强度和冲击强度都逐渐提高,但HDT几乎成直线下降。AE质量分数为30%时,固化物弯曲强度、冲击强度、HDT依次为124 MPa、11.3 kJ/m²、245℃,该配比树脂固化物的韧性良好,耐热性较高,因此选择该配比作为耐热复合材料树脂基体。



(a) 弯曲强度、冲击强度

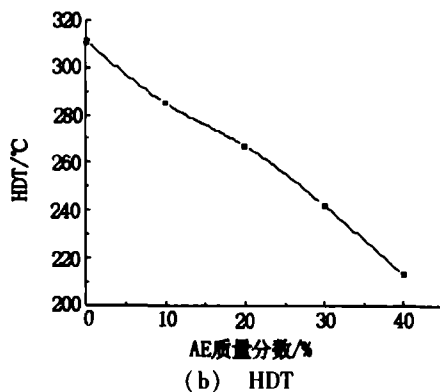


图1 AE含量对改性树脂固化物弯曲强度、冲击强度和HDT的影响

Fig.1 Effect of AE content on flexural strength, impact strength and HDT of cured resin

3.3 改性树脂基体的反应特性

改性树脂基体的反应特性可以通过凝胶化时间和DSC分析进行表征。图2是改性树脂基体的凝胶化温度—时间关系曲线,从图2可以看出改性树脂基体110℃下的凝胶时间为110 min。随着温度的提高,它的凝胶化时间迅速缩短,150℃时凝胶化时间为33 min,190℃时凝胶化时间只有2 min。

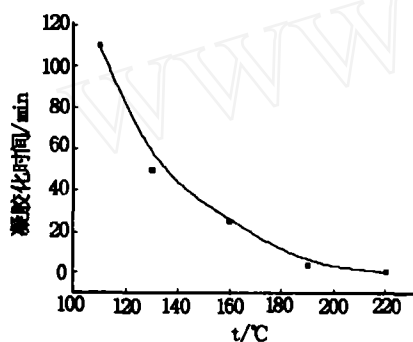


图2 改性树脂基体的凝胶化温度—时间关系曲线

Fig.2 Gelling curve of modified BMI resin

图3是改性树脂基体在10℃/min升温速率下的DSC曲线,为一平宽单放热峰,这表明体系中各反应是同步进行的,这样有利于控制树脂和复合材料的固化。图3中树脂固化放热峰的峰始温度 T_i 、峰顶温度 T_p 、峰终温度 T_f 分别为132、225、293℃。

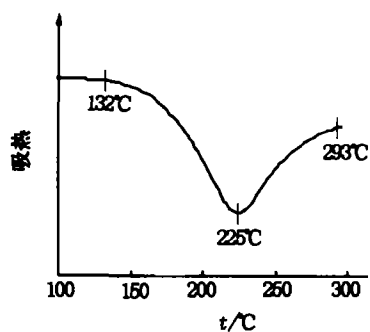


图3 改性树脂基体的DSC曲线

Fig.3 DSC curve of modified BMI resin

结合对改性树脂基体凝胶化时间和DSC曲线的分析,确定它的固化工艺为:140℃/1 h + 160℃/1 h + 180℃/2 h。后处理工艺参数根据HDT而定,不同后处理温度对应HDT见表1,从表1中可以看出,后处理温度的提高能显著提高HDT,这是因为随着固化温度的提高,树脂固化程度也得到提高。后固化温度在220℃以上,树脂容易氧化,并增加能耗和设备难度,因此选择220℃为最高固化温度,并适当延长固化时间,确定的后固化工艺为:220℃/8 h。

表1 后处理温度对HDT的影响

Tab.1 Effect of post curing temperature on HDT

| 后处理温度/℃ ¹⁾ | HDT/℃ |
|-----------------------|-------|
| 180 | 185 |
| 200 | 220 |
| 220 | 245 |
| 240 | 266 |

注:1)后处理时间为4 h。

3.4 改性树脂基体热失重分析

树脂的热分解温度、最大分解速率对应的温度、残留率等都是衡量树脂热稳定性的重要指标。图4是改性树脂基体固化物在N₂气氛中的热失重曲线,由图4可以得出改性树脂基体的HDT为358℃,最大分解速率对应的温度为398℃,600℃残留率为34%,这表明改性树脂基体有较好的热稳定性。我们期望改性树脂基体能在180℃以下使用,而该体系的起始分解温度远远高于180℃,这可以保证改性树脂基体使用过程中的安全性和可靠性。

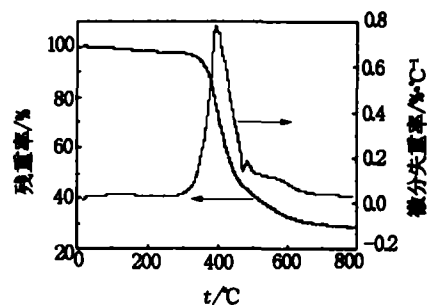


图4 改性树脂基体固化物TG-DTG曲线

Fig.4 TG-DTG curves of modified BMI resin

3.5 改性树脂固化机理探讨

改性树脂固化过程中参与的反应可能有:一是预聚体上的仲胺氢和BMI环上双键的Michael加成反应;二是AE和预聚体进行的自由基共聚加成反应;三是预聚体、AE各自的自由基自聚反应。用DSC研究支链型预聚体和AE树脂各自的固化(图5)表明:

两者放热峰都为单峰,而且它们的放热峰峰始温度 T_i 分别为 165、230℃,峰顶温度 T_p 分别为 237、270℃,都高于改性树脂基体的 T_i 、 T_p ,这说明改性树脂基体的反应活性高于支链型预聚体和 AE 树脂,改性树脂基体固化过程中 AE 树脂发生自聚的可能性很小,由此可以推断改性树脂固化过程中 AE 树脂主要和预聚体发生了自由基共聚反应,此反应和预聚体与仲胺之间 Michael 加成反应是改性树脂主要固化方式。

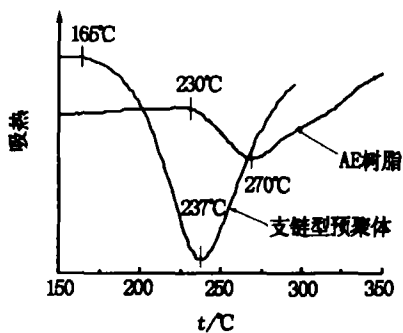


图5 支链型预聚体和 AE 树脂的 DSC 曲线
Fig. 5 DSC curves of prepolymer and AE resin

3.6 改性树脂基复合材料的性能

将改性树脂基体溶于丙酮,用溶液法制备无纬布,无纬布待丙酮挥发后表面无颗粒物存在,在室温保存 5 d 后仍有黏性。无纬布铺层后,按 140℃/1 h + 160℃/1 h + 180℃/2 h 在压机上模压成型,压力为 0.75 MPa,可见此成型工艺能在热压罐中实现。

表 2 列出了改性 BMI 树脂的 E-玻璃纤维增强复合材料性能。可以看出,150℃ 和 180℃ 下弯曲强度和层间剪切强度均具有较高的保持率。复合材料室温下的拉伸强度、弯曲强度和层间剪切强度分别为 1 030 MPa、1 600 MPa 和 92.1 MPa,180℃ 弯曲强度和层间剪切强度保持率为 67.8%、63.2%。通常树脂基复合材料某温度下弯曲强度保留率为 65% 和层间剪切强度为 50%^[7] 以上,则可用此温度作为复合材料的最高使用温度,因此从表 2 可以看出,E-玻璃纤维增强改性树脂基复合材料的最高使用温度在 180℃ 左右。

表 2 E-玻璃纤维增强改性 BMI 基复合材料性能

Tab. 2 Performance of E-fiber reinforced modified BMI matrix composite material

| 拉伸强度 /MPa | 弯曲强度 | | 弯曲模量 | | 层间剪切 | | T_g /°C | 纤维体积 分数/% | | | |
|--------------|-------|--------|-------|-------|--------|-------|--------------|--------------|-------|--------|-------|
| | 温度/°C | 强度/MPa | 保持率/% | 温度/°C | 模量/GPa | 保持率/% | | | 温度/°C | 强度/MPa | 保持率/% |
| 1030 | 25 | 1600 | 100 | 25 | 39.0 | 100 | 25 | 92.1 | 100 | 273 | 63 |
| | 150 | 1167 | 72.9 | 150 | 33.4 | 85.6 | 50 | 65.7 | 71.3 | | |
| | 180 | 1095 | 67.8 | 180 | 32.8 | 84.1 | 180 | 58.2 | 63.2 | | |

4 结论

可溶性预聚体中加入适量 AE 树脂,制得的改性 BMI 基体在丙酮中具有良好的溶解性能,溶液稳定性好。该树脂按 140℃/1 h + 160℃/1 h + 180℃/2 h 固化,按 220℃/8 h 后处理,树脂基体固化物的 HDT 为 245℃。E-玻璃纤维增强的单向复合材料层压板经上述固化工艺固化后,其室温拉伸强度、弯曲强度和层间剪切强度分别为 1 030 MPa、1 600 MPa 和 92.1 MPa;180℃ 下弯曲强度保持率为 67.8%,层间剪切强度保持率为 63.2%, T_g 为 273℃。

参考文献

1 梁国正,顾媛娟. 双马来酰亚胺树脂. 北京: 化学工

业出版社, 1997

2 Darmory F P. Processable polyimides. RCA Technical Notes, 1974;(1-2):124-144

3 Chaudhair M, Galvin T, King J. Characterization of bis-maleimide system XU292. SAMPE Journal, 1985;21(5):17-21

4 赵渠森. 纤维复合材料, 1991; 8(4): 8-13

5 舒武炳, 王汝敏. 5405 树脂基体的研究. 高分子材料科学与工程, 1994;10(2): 134-139

6 负伦刚, 舒武炳等. 双马来酰亚胺树脂/二胺体系溶解性改性研究. 热固性树脂, 2005;20(6):1-4

7 仲伟虹, 张佐先等. 先进复合材料耐热性评价(Ⅲ)——复合材料高温力学性能实验研究. 宇航材料工艺, 1997; 27(3): 51-54 (编辑 任涛)