

RTM 用 R801 树脂工艺及性能

孙宝岗 邓火英 林治峰 谭朝元 谭 珏

(航天材料及工艺研究所,北京 100076)

文 摘 对一种新型 RTM 用双马来酰亚胺树脂 R801 的固化反应特性、成型工艺及其制备的复合材料性能进行了研究,DSC 曲线表明该树脂体系的固化温度为 170 ~ 220℃;黏度随温度变化曲线表明在 70 ~ 120℃,树脂黏度增长缓慢,具有不少于 7 h 的适用期;在 90℃ 左右时,其初始黏度 < 100 mPa·s,工艺操作窗口时间 ≥ 10 h;该树脂制备的 MT300 碳纤维复合材料在 300℃ 时的压缩、弯曲、层剪性能保持率均 ≥ 63%。

关键词 双马来酰亚胺树脂,RTM 工艺,复合材料

Processing and Properties of R801 Resin for RTM

Sun Baogang Deng Huoying Lin Zhifeng Tan Zhaoyuan Tan Jue

(Aerospace Research Institute of Materials & Processing Technology, Beijing 100076)

Abstract Curing behavior and processing of a novel BMI resin (R801) for RTM were investigated. The mechanical properties. Carbon fiber reinforced BMI composites were also studied. DSC results indicated that the curing temperature of this resin ranged from 170℃ to 220℃. There is a low viscosity platform longer than 7 hours due to the soft rise of the resin's viscosity from 70 to 120℃ the viscosity-to-temperature curves. Sufficient processing time longer than 10 hours is possible with the initial viscosity below 100 mPa·s at the temperature about 90℃. According to the testing mechanical properties, excellent heat-resistant property could also be obtained for the composites using it as the matrix, and mechanical properties retention is above 63% when tested at 300℃.

Key words BMI resin, RTM, Composites

0 引言

RTM 工艺是目前在复合材料构件生产中可以取代预浸料/热压罐工艺的低成本成型技术^[1],所用树脂要有较低的黏度及足够长的凝胶时间以满足树脂流动充模和对纤维的浸润^[2]。

双马来酰亚胺(BMI)树脂既有聚酰亚胺的耐高温、耐辐射、耐湿热等多种优良特性,又有类似于环氧树脂的易加工性,因此成为人们发展新基体树脂的首选目标之一^[3]。近年来对这类聚合物的研究重点是进一步改善工艺性和提高韧性,进一步扩大其应用范围。西北工业大学、北京航空制造工程研究所、北京航空材料研究院先后研制出了适用于 RTM 工艺的双马来酰亚胺树脂^[4-6]。本文对自制的 R801 树脂的固化、RTM 工艺特性及其复合材料性能进行了评价分析。

1 实验

1.1 材料与仪器设备

R801 双马来酰亚胺树脂,自制;MT300-3K 碳布,中国科学院山西煤炭化学研究所;Physica MCR301 流变仪, Anton Paar 公司;DSC 1 STARE SYSTEM 差示扫描量热仪, METTLER TOLEDO 公司;MTS65/G 电子万能材料试验机, MTS 公司;EVO-60 扫描电镜,蔡司公司。

1.2.1 R801 树脂的试样测试

进行树脂的 DSC 曲线测试;按 GB/T 10247—2008 测试升温速率为 1℃/min 时的黏度随温度的变化及不同温度下黏度随时间的变化。

1.2.2 复合材料试样的制备与测试

裁剪 8 层碳布铺放在厚为 2 mm 模腔内,然后将模具加热到 100℃ 左右,使用注射机灌注 R801 树脂,灌注完毕后放入烘箱固化。将制备的复合材料板材按照 QJ1403A—2004、GB/T 3356—1999、Q/Dq 281—

96 进行试样的压缩、弯曲和剪切性能测试。高温下测试材料力学性能数据(试样在测试温度点保温 10 min 进行)。

2 结果与讨论

2.1 R801 树脂固化反应的特性

R801 树脂的 DSC 曲线如图 1 所示,可以看出,该树脂在较宽温度范围内仅有较为缓慢的单一放热峰,这说明树脂体系各组分之间的反应基本上是同步的;在 5°C/min 升温速率下,树脂固化反应的起始、峰值及终止温度分别为 175、215 和 235°C。这表明树脂固化反应开始于 170°C 左右,在该温度之前,DSC 曲线存在一段较长的平滑曲线,在该段曲线对应温度下树脂的化学反应较为迟缓,树脂的黏度较为稳定,存在较宽的 RTM 工艺操作选择窗口。根据树脂不同升温速率所对应的起始、峰值及终止温度作图,如图 2 所示。

利用外推法可确定 R801 树脂固化反应的峰始、峰顶和峰终温度分别为 170.7、207.8 和 215.9°C,因此将 R801 树脂的固化制度定为:170°C/2 h+210°C/3 h+220°C/3 h。

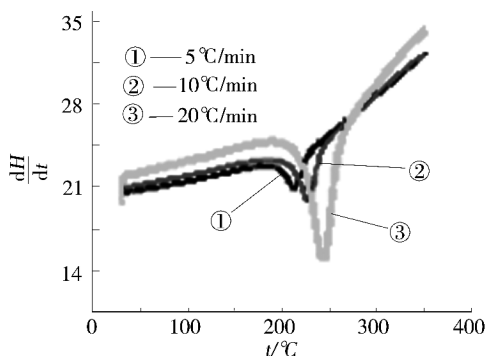


图 1 R801 树脂的 DSC 曲线

Fig. 1 DSC curves of R801 resin

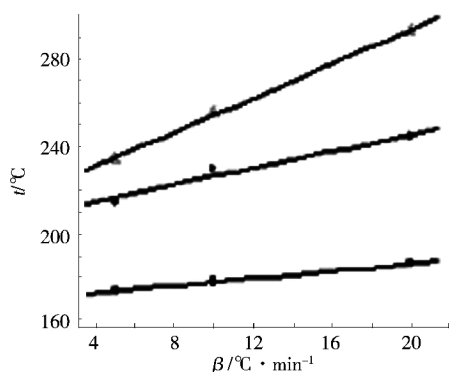


图 2 DSC 峰值温度外推图

Fig. 2 Calculating temperature from DSC results

2.2 R801 树脂的工艺特性

R801 树脂随温度变化的动态黏度曲线如图 3 所示。

宇航材料工艺 <http://www.yhclgy.com> 2012 年 第 4 期

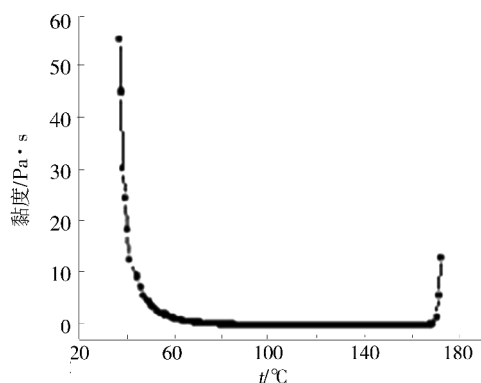


图 3 R801 树脂体系的黏—温曲线

Fig. 3 Viscosity-to-temperatures curve of R801

从图中可以看出,树脂在等速加热的过程中,其黏度首先快速下降,当温度升至 50°C 时树脂黏度降低速度趋于缓慢并且逐渐达到黏度平台;当温度升到 152°C 时黏度降至最低,仅为 16 mPa·s;当温度升至 170°C 左右时,树脂化学交联反应速度加剧,其黏度迅速上升;从树脂的黏—温曲线还可以看出温度在 65~170°C 时,树脂黏度低于 1 Pa·s,这说明 R801 树脂在很宽的温度范围内均可满足 RTM 工艺的低黏度注射要求。

从图 3 得知,其在 65~170°C 树脂黏度较低,因此分别测试了 70、80、90、100、110、120 及 130°C 时的黏—时曲线,如图 4 所示。可以看出,当温度 >90°C 时,树脂初始黏度 <100 mPa·s,温度越高,初始黏度越低;当温度维持在 90°C 左右时,树脂体系在 10 h 内的黏度 <300 mPa·s;当温度 <120°C 时,树脂黏度随时间增长速度平缓,具有 ≥7 h 的适用期。以上结果表明 R801 树脂在适当的温度下,具有较长的工艺操作窗口。

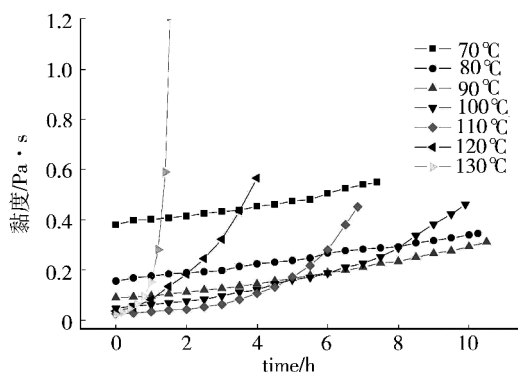


图 4 R801 树脂体系的黏—时曲线

Fig. 4 Viscosity-to-times curves of R801 resin

2.3 R801/MT300 碳纤维复合材料性能

R801/MT300 碳纤维复合材料部分力学性能如表 1 所示。从表 1 中可以看出随温度升高,材料性能逐渐下降;当温度在 250°C 时,压缩强度保持率在 68.5% 左右,其他力学性能保留率均在 85% 以上。当温度在 300°C 时,除弯曲模量保留率在 93% 外,其

他力学性能保留率为 78% ~ 63% ; 与 250℃ 时材料性能相比, 压缩强度、弯曲模量及层剪强度变化不大, 下降较明显的是弯曲强度, 相对后者, 其下降了约 21% 。当温度在 350℃ 时, 弯曲模量保留率在 16% , 其他力学性能保留率均在 10% 以内, 这是由于该材料的 T_g 在 330℃ 左右, 环境温度超过其 T_g 时, 材料由玻璃态转变为高弹态所致。

表 1 不同温度下 R801/MT300 板材的部分力学性能

Tab.1 Mechanical properties of R801/MT300 at different temperatures

温度/℃	压缩强度 /MPa	压缩模量 /MPa	弯曲强度 /MPa	弯曲模量 /GPa	层剪强度 /MPa
室温	533	62.3	662	55.9	51.5
250	365	-	602	52.5	43.8
300	335	-	459	52.0	40.6
350	55.4	-	58.3	9.20	4.66

2.4 R801 树脂与碳纤维粘接的界面性能

为了考察 R801 树脂对 MT300 碳布的浸润及其复合材料界面黏结情况, 对复合材料的断面进行了 SEM 观察, 结果如图 5 所示。

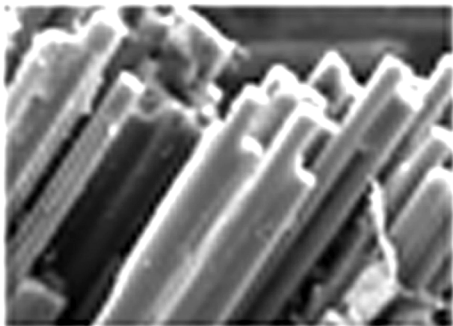


图 5 R801/MT300 复合板材的断口 SEM 照片

Fig.5 SEM photos of R801/MT300 composites

可以看出, R801/MT300 断面的纤维和树脂黏附紧密, 纤维上黏附有树脂颗粒。这表明 R801 树脂基体对 MT300 碳纤维具有较好的浸润性, R801/MT300 失效后, 大部分纤维表面黏附着树脂, 局部纤维表面无胶, 从其层剪强度数据分析, 该树脂与 MT300 纤维的界面粘接一般^[7]。

3 结论

(1) R801 树脂固化反应温度为 170 ~ 220℃ , 峰值温度为 210℃ 左右;

(2) R801 树脂在 70 ~ 130℃ 内满足 RTM 工艺的低黏度要求, 工艺性较好, 特别适合于 RTM 成型工艺。尤其温度在 90℃ 左右时, 体系初始黏度在 < 100 mPa·s, 工艺操作窗口 ≥ 10 h;

(3) R801 树脂与 MT300 碳布复合的板材在 300℃ 以下其力学性能保持率不低于 63% , 具有较好的耐热性, 且该树脂基体与 MT300 碳纤维具有较好的浸润性。

参考文献

- [1] 盛永清. 航空树脂基复合材料技术发展[J]. 西安航空技术高等专科学校学报, 2008, 26(1): 12-15
- [2] 段华军, 等. 低黏度高耐热环氧树脂组成物研究[J]. 热固性树脂, 2005, 20(1): 31-33
- [3] 邓杰. 高性能复合材料树脂传递膜技术(RTM)研究[J]. 纤维复合材料, 2005(1): 50-52
- [4] 梁国正, 等. RTM 用 BMI 树脂的研究[J]. 玻璃钢/复合材料, 1993(5): 7-10
- [5] 刁岩, 等. 真空辅助 RTM 成型技术应用及适用树脂体系[J]. 高分子通报, 2006(12): 84-88
- [6] 许亚洪, 等. RTM 复合材料结构件用 BMI 树脂基体 6421 体系的研究[J]. 航空制造工程, 1998(6): 5-6
- [7] 惠雪梅, 等. 新型无溶剂耐高温双马树脂及其碳纤维复合材料[J]. 宇航材料工艺, 2011, 41(1): 54-57

(编辑 吴坚)