复合材料学报
Acta Materiae Compositae Sinica
第 26 卷 第 5 期 10 月 2009 年
Vol. 26 No. 5 October 2009

文章编号：1000-3851(2009)05-0020-07

BMI-QC130 双马树脂拉挤工艺

李 勇*，肖 军，谭永刚，原永虎
（南京航空航天大学 材料科学与技术学院，南京 210016）

摘 要： 为了研究分析双马树脂的拉挤工艺特性和工艺参数，采用差示扫描量热法(DSC)研究了 BMI-QC130 双马树脂的固化反应动力学，建立了该 BMI 树脂的固化度预测模型，通过该预测模型得到的固化度预测值与试验值较为吻合，采用双 Arrhenius 方程建立了该 BMI 树脂的黏度预测模型，该黏度预测模型在温度低于 120℃范围内具有很高的预测精度。根据所建立的固化度预测模型和黏度预测模型确定了 BMI-QC130 双马树脂的拉挤工艺参数为：胶槽恒温 95℃，拉挤模具温度控制在 200℃，出模后经过温度为 280℃的烘道进行后固化。在此工艺条件下，成功地连续拉挤出碳纤维增强 BMI-QC130 复合材料样品。

关键词： 双马来酰亚胺树脂；拉挤工艺；反应动力学；流变特性；固化度
中图分类号： TB332 **文献标志码：** A

Pultrusion process of the bismaleimide resin BMI-QC130

LI Yong*, XIAO Jun, TAN Yonggang, YUAN Yonghu
(College of Materials Science and Technology, Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, Nanjing 210016, China)

Abstract: To analyze and study the process parameters of bismaleimide resin with pultrusion process, the curing reaction kinetics of the bismaleimide resin BMI-QC130 was studied with DSC analysis. The curing degree prediction model was established, and the predicted values are well coincident with the test values. The viscosity prediction model was established by the dual-Arrhenius equation to predict the resin rheological behavior of the BMI resin system, which has a good prediction precision when the temperature is lower than 120℃. Based on the analysis results of the curing degree model and the viscosity model, the pultrusion process parameters of the bismaleimide resin BMI-QC130 are determined: the resin is melted at 95℃ in the resin bath, precured at 200℃ in pultrusion mould and postcured at 280℃ in hot tunnel. The carbon fiber reinforced BMI-QC130 composite samples are successfully manufactured with the pultrusion process under such process conditions.

Keywords: bismaleimide resin; pultrusion process; reaction kinetics; rheological behavior; curing degree

先进树脂基复合材料具有一般材料不可比拟的优越力学性能和某些特殊功能，在航空航天领域有着广泛的应用。复合材料层合板存在层间强度低的特性成为其进一步扩大应用的瓶颈，近几年国外发展了一种 Z-pin 技术[1-7]，采用复合材料细杆以一定的分布密度和角度扎入到复合材料层合板中，通过该细杆将层合板中铺层与铺层结合成整体，以提高层合板层间强度和层间断裂韧性。此外，国外学者也将 Z-pin 增强技术应用于增强泡沫夹层结构[8-9]，使之具有比蜂窝夹层结构更优越的抗剪、抗压性能，又称为 X-cor 夹层结构，它已成功应用于卡曼奇武装直升机上。

Z-pin 技术和 X-cor 夹层结构的关键是制造出高质量的增强用的复合材料细杆(Pin)，该细杆适合采用拉挤工艺连续生产。而航空航天领域耐高温复合材料构件要求该增强细杆具有一定的耐温性能，一般选用双马来酰亚胺(BMI)树脂。常用的 BMI 树脂常温下通常为固体，且存在固化温度高和固化时间长的特性，目前尚无 BMI 树脂应用于拉挤成形工艺的报道。吉林大学开发了一种新型耐高温 BMI-QC130 双马树脂，常温下为黄色固体，具有快速固化的优点。本文作者通过对该树脂的固化

收稿日期： 2008-09-18；**收修改稿日期：** 2008-12-09
基金项目： 军品配套项目(JPPT-1146)
通讯作者： 李 勇，硕士，副教授，研究方向：先进复合材料工艺及性能分析研究 E-mail: lyong@nuaa.edu.cn

反应动力学以及流变特性进行分析研究，确定该树脂对拉挤工艺的适用性及拉挤工艺参数。

1　反应动力学

差示扫描量热法(DSC)是研究树脂固化反应动力学最常用的方法。DSC 曲线的补偿功率 dH/dt 与固化速率 $d\alpha/dt$ 成正比，树脂的固化度 α 可采用下式计算[10]：

$$\alpha = \frac{1}{\Delta H_R}\int_0^t \frac{dH}{dt}dt \tag{1}$$

式中，ΔH_R 为树脂完全固化时的反应热，可通过 DSC 曲线所包围的面积求得。

树脂固化反应的动力学表达式如下：

$$v = \frac{d\alpha}{dt} = \beta\frac{d\alpha}{dT} = K(T)f(\alpha) \tag{2}$$

式中：$K(T)$为与温度有关的反应速率常数；$f(\alpha)$为固化度 α 的函数，它取决于树脂的固化反应机制；β为升温速率。$K(T)$可用 Arrhenius 方程的形式表达为

$$K(T) = A \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \tag{3}$$

式中：A 为指前系数；E_a 为反应活化能；R 为理想气体常数；T 为绝对温度。反应活化能可根据 Kissinger方程求得

$$\ln\left(\frac{\beta_i}{T_{pi}^2}\right) = \ln\left(\frac{AR}{E_a}\right) + \ln\left[\frac{-df(\alpha)}{d\alpha}\right]_{\alpha_p} - \frac{E_a}{R}\frac{1}{T_{pi}} \tag{4}$$

式中：T_{pi}为 DSC 曲线的峰值温度；$i=1,2,3,\cdots$。Kissinger 方程可以在固化反应机制未知的条件下，求得固化反应动力学参数 E_a。根据 E_a 和 DSC 试验曲线，通过 Malek 法定义的 $y(\alpha)$函数：

$$y(\alpha) = \left(\frac{d\alpha}{dt}\right)\exp\left(\frac{E_a}{RT}\right) \tag{5}$$

最终确定固化反应机制。

联立式(2)、(3)和式(5)，可得

$$\alpha = \int_0^t y(\alpha)\exp\left[\frac{-E_a}{R \cdot T(t)}\right]dt \tag{6}$$

其中，$T(t)$为树脂温度与时间 t 的函数关系表达式。

1.1　试　验

采用 TA2000/DSC－10 进行非等温 DSC 试验，分别选择 5℃/min、10℃/min 和 20℃/min 的升温速率，得到的试验曲线如图 1 所示。

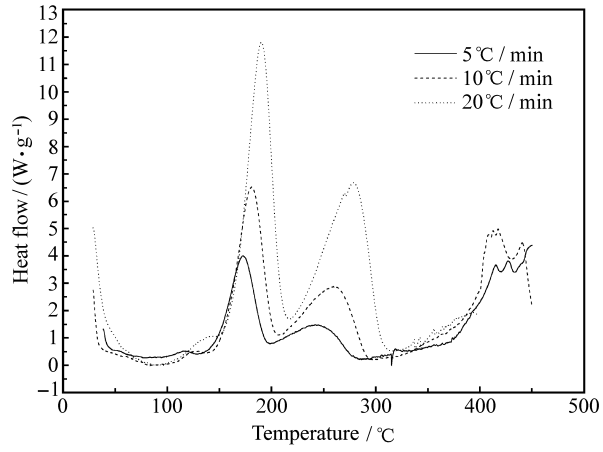


图 1　BMI－QC130 树脂动态 DSC 试验曲线

Fig. 1　Dynamic DSC curves of the BMI－QC130 resin

1.2　试验结果及分析

BMI－QC130 动态 DSC 曲线可分为 5 个阶段：(1) 室温～80℃，树脂吸热由固态转变为黏流态；(2) 100～150℃，出现一个很小的放热峰，可能为杂质放热所致；(3) 130～210℃，固化反应放热峰Ⅰ；(4) 200～320℃，固化反应放热峰Ⅱ；(5) 330℃之后，树脂发生氧化分解。

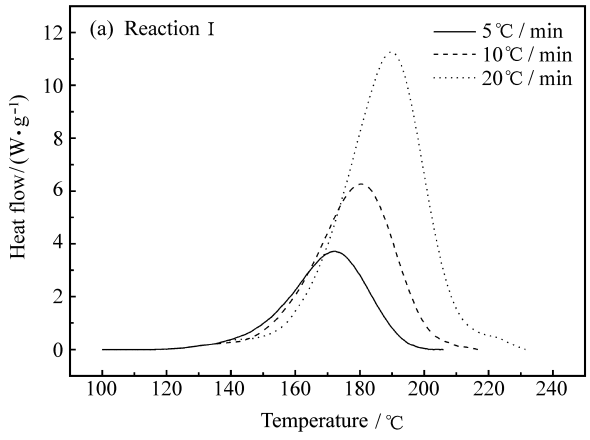
考虑到杂质引起的放热峰很小，将其忽略，BMI－QC130 树脂的固化过程包括 2 个不同阶段的反应，DSC 曲线可视为 2 个独立的反应曲线的叠加。采用 Gaussian 双峰拟合方法将 3 条 DSC 曲线分别分解为 2 条独立单峰曲线，如图 2 所示。升温速率和峰顶温度参数列于表 1 中。以 $\ln(\beta_i/T_{pi}^2)$对 $1/T_{pi}$作图 3，得到反应Ⅰ的线性回归系数为 0.9899，活化能 E_a＝132.28 kJ；反应Ⅱ的线性回归系数为 0.9999，活化能 E_a＝80.71 kJ。

表 1　升温速率与峰顶温度值

Table 1　Heating rate and the peak temperature values

Reaction Ⅰ			Reaction Ⅱ		
$\beta/(K\cdot min^{-1})$	T_p/K	$\ln(\beta_i/T_p^2)$	$\beta/(K\cdot min^{-1})$	T_p/K	$\ln(\beta_i/T_p^2)$
5	172	−10.59	5	241	−10.87
10	180	−9.93	10	259	−10.25
20	188	−9.28	20	278	−9.63

根据式(5)求得反应Ⅰ、反应Ⅱ的 $y(\alpha)-\alpha$ 曲线，如图 4 所示。结果表明，升温速率对 $y(\alpha)-\alpha$ 关系影响不大。



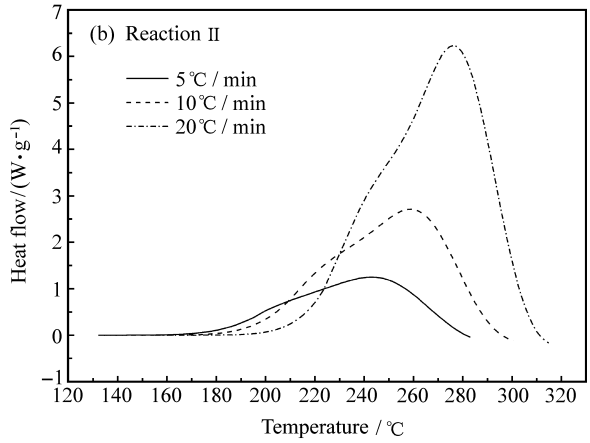


图 2　反应Ⅰ和Ⅱ的 DSC 曲线分解

Fig. 2　DSC curves of reaction Ⅰ and Ⅱ

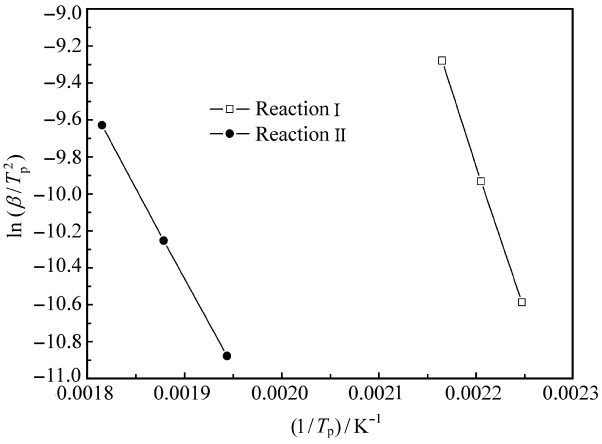
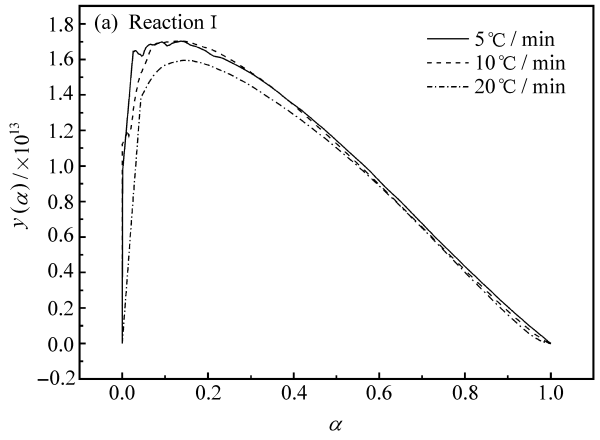


图 3　Kissinger 法求反应活化能

Fig. 3　Kissinger method plot for the activation energy



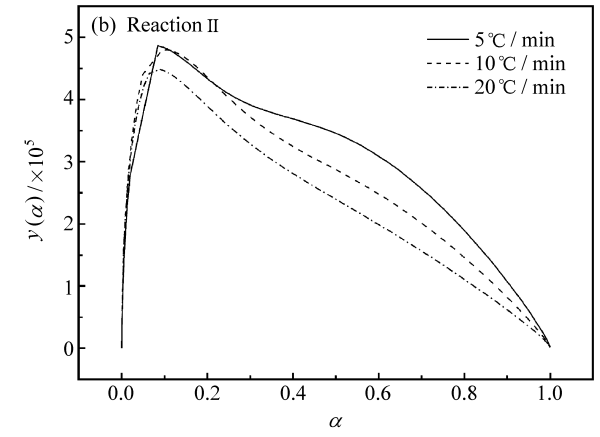


图 4　BMI－QC130 树脂 $y(\alpha)-\alpha$ 曲线

Fig. 4　Variation of function $y(\alpha)$ versus curing degree α

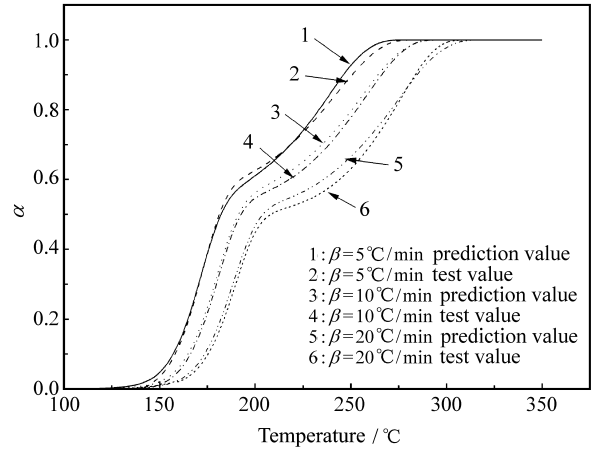


图 5　BMI－QC130 树脂固化度预测值与试验值对比

Fig. 5　Comparison between predicted curing degree and test value

采用图 4 中升温速率为 10℃/min 的 $y(\alpha)-\alpha$ 曲线并按式(6)模拟计算得到不同升温速率下的固化度-温度曲线(预测值)，并与 DSC 试验曲线采用式(1)计算得到的固化度-温度曲线(试验值)进行对比，结果如图 5 所示。由图 5 可以看到，3 种不同升温速率下，固化度在 0%～50%范围内预测值与试验值很吻合，这部分主要进行反应Ⅰ。固化度在 50%～100%范围内，固化度预测值与试验值相比有一定的误差，但误差值较小，误差最大值仅为 3.5%。

1.3　拉挤固化温度参数确定

根据表 1 中数据可知，动态 DSC 分析中，BMI－QC130 树脂反应Ⅰ的固化速率最大值在 170～200℃之间，反应Ⅱ的固化速率最大值在 240～280℃之间。据此拉挤可采用双区加热方式，即拉挤模具温度控制在 170～200℃，使反应Ⅰ以较高速度进行；复合材料细杆具备稳定的形状，出模后经过一段温度在 240～280℃的烘道进行后固化，完成反应Ⅱ。

采用式(6)计算不同温度下反应Ⅰ和反应Ⅱ的固化度与反应时间的关系(如图 6 所示)，随反应温度的提高，反应Ⅰ和反应Ⅱ固化速率明显提高。拉挤模具的温度选择 200℃，使反应Ⅰ固化度短时间达到 90%以上，复合材料细杆具备维持外形尺寸的能力，同时复合材料细杆在模具中只需经历 50 s 的时间，保证较高的拉挤速率；出模后的后固化加热烘道温度选择 280℃，烘道长度应为拉挤模具的 2～3倍。

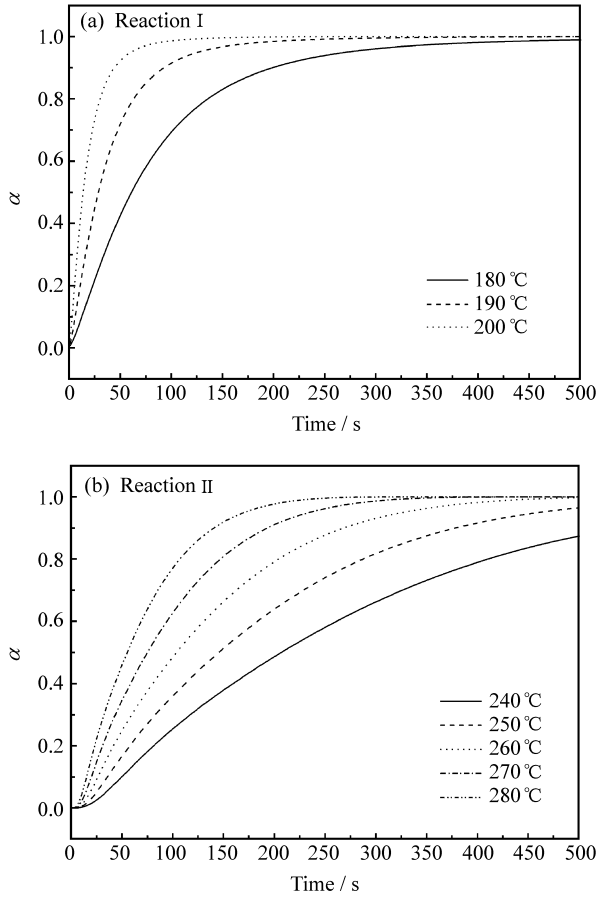


图 6　BMI－QC130 树脂固化度与反应时间的关系

Fig. 6　Variation of curing degree α versus time

2　BMI－QC130 树脂流变特性

目前研究树脂黏度应用最多的是双 Arrhenius 黏度方程：

$$\ln\eta(T,t)=\ln\eta_{\infty}+\frac{E_{\eta}}{RT}+K_0\exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right)t \tag{7}$$

其中：η_{∞}为温度无限高未反应树脂体系的理想黏度；K_0 为反应速率常数；E_{η} 为树脂流动活化能；E_a 为树脂固化反应活化能；$T=f(t)$表示温度与时间的关系函数。

双 Arrhenius 模型多应用在环氧树脂的黏度预测[10-12]中。文献[13]的研究表明，双 Arrhenius 模型应用于 BMI 树脂体系黏度预测时，在低黏度范围与试验值较为符合，在高黏度阶段($\eta>1$ Pa•s)误差很大。

本文作者对双 Arrhenius 黏度方程进行了一定的修正，建立黏度与树脂固化度之间的关系，修正后的方程表达式如下：

$$\ln\eta(T,t)=\ln\eta_{\infty}+\frac{E_{\eta}}{RT}+\sum_{i}^{n}f_i(T)\alpha_i \tag{8}$$

其中，$f_i(T)$为多官能团固化过程中反应 i 的固化度 α_i 对 $\ln\eta(T,t)$的影响因子。

2.1　试　验

BMI－QC130 树脂采用 TA 公司的 AR2000 旋转流变仪分别进行 100℃、110℃和 120℃条件下等温固化的黏度试验，得到的黏度-温度曲线如图 7 所示。

2.2　试验结果分析

由图 1 和图 2 可知，BMI－QC130 树脂反应Ⅱ起始反应温度在 160℃左右，在 100～130℃范围内主要进行反应Ⅰ，则式(8)可简化为

$$\ln\eta(T,t)=\ln\eta_{\infty}+\frac{E_{\eta}}{RT}+f(T)\alpha \tag{9}$$

根据式(9)计算在 3 种温度下等温固化反应Ⅰ的固化度，结果如图 8 所示。3 条曲线中固化度 α 与时间 t 基本成线性。作 $\ln\eta(T,t)$对 t 曲线图，结果见图 9。$\ln\eta(T,t)$可以用 t 的线性方程来表达，图 9(a)曲线开始部分不符合线性规律，根据动态 DSC 曲线(见图 1)分析可能是由杂质与树脂的反应导致，因此只对后面的线性段进行拟合。由于 $\ln\eta(T,t)$和 α 均与 t 成线性关系，因此 $\ln\eta(T,t)$与 α 也成线性关系。根据式(9)，其斜率为 $f(T)$，设 $\ln\eta(T,t)=mt+m_0$，$\alpha=nt+n_0$，3 种温度下 m、n、$f(T)$数值列于表 2 中。

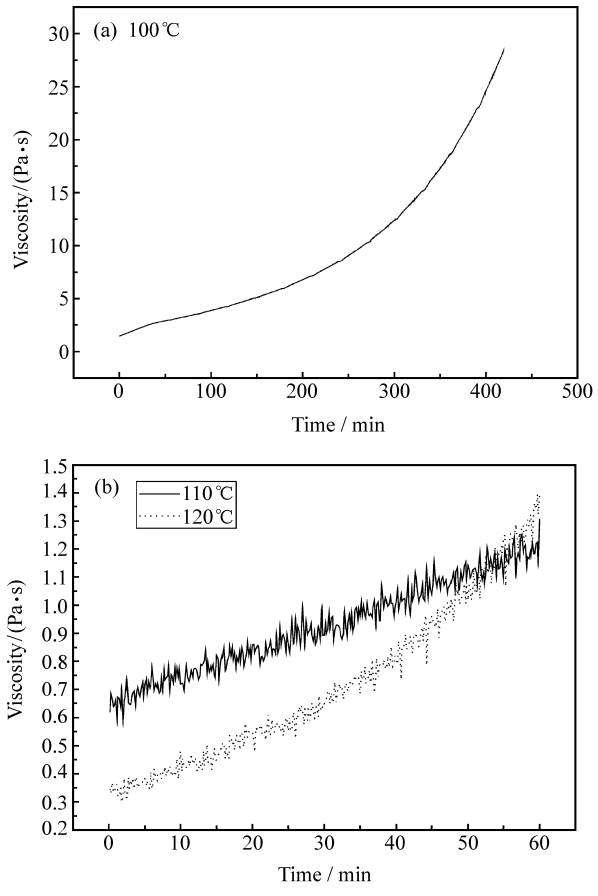


图 7　3 种温度条件下 BMI－QC130 树脂等温黏度曲线

Fig. 7　Isothermal viscosity curves of BMI－QC130 resin at different temperatures

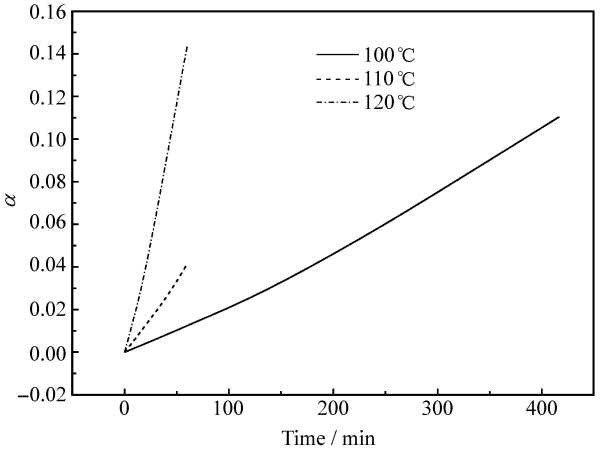


图 8　3 种温度条件下反应 I 的固化度与时间关系

Fig. 8　Variation of curing degree versus time at different temperatures

从表 2 可以看出，$f(T)$并非常数，作 $f(T)$对 $1/T$ 曲线(图 10)，发现 $f(T)$与 $1/T$ 成线性关系，求解得到关系方程：

$$f(T) = -255.68 + 103853/T \tag{10}$$

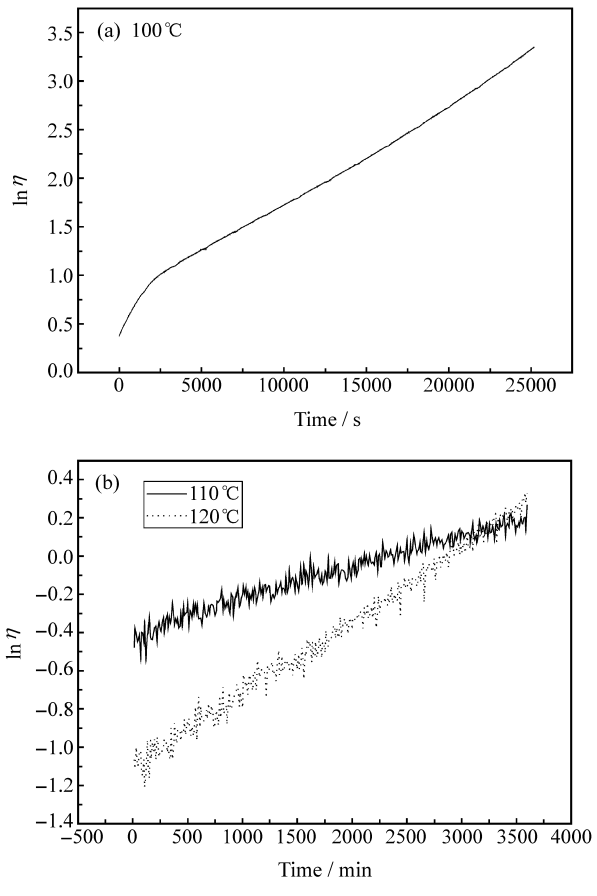


图 9　3 种温度条件下 $\ln\eta(T, t)$与 t 关系图

Fig. 9　Variation of $\ln\eta(T, t)$ versus time at different temperatures

表 2　3 种温度下参数 m、n、$f(T)$数值

Table 2　Values of parameters m, n, $f(T)$ at different temperatures

Temperature/℃	$m/\times10^4$	$n/\times10^6$	$f(T)$
100	1.02532	4.454	23.02
110	1.69378	11.661	14.90
120	3.83775	43.891	8.87

将式(10)以及 $\ln\eta_\infty = -25.92$、$E_\eta/R = 9760.5$ 代入到式(9)中，得到 BMI－QC130 树脂等温固化黏度与温度、时间关系式：

$$\ln\eta(T, t) = -25.92 + \frac{9760.5}{T} + (-255.68 + 103853/T)\alpha \tag{11}$$

采用式(11)和图 8 中 $\alpha-t$ 数据模拟计算 3 种温度下树脂等温流变黏度，并与试验黏度-时间曲线对比(见图 11)。在 100℃、110℃条件下，采用式(11)求得的预测曲线与试验曲线很吻合，而 120℃条件下预测值略低于试验值，其原因是随温度升

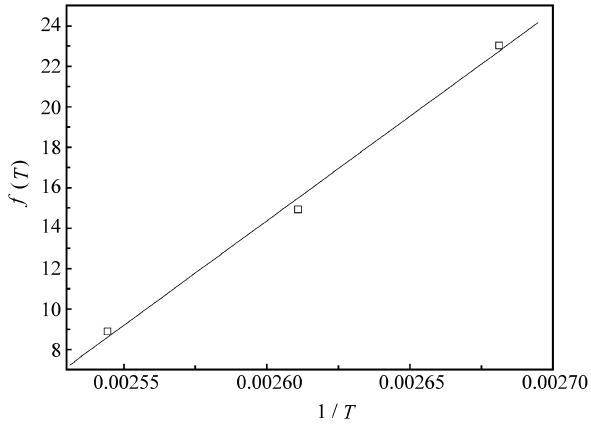


图 10　$f(T)$与 $1/T$ 关系曲线

Fig. 10　Variation of $f(T)$ versus $1/T$

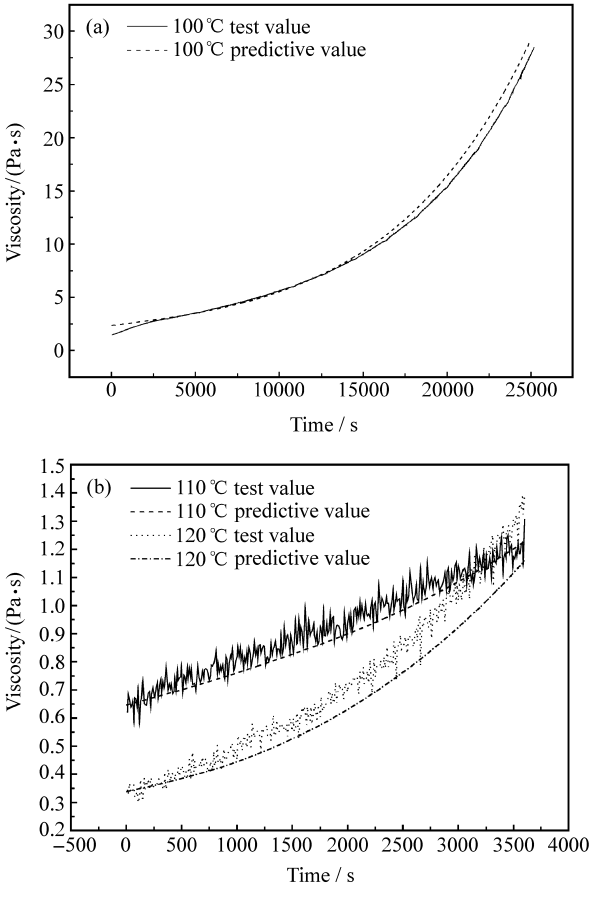


图 11　模型预测黏度与试验值对比

Fig. 11　Comparison between prediction viscosity and test viscosity value

高，反应Ⅱ中的固化度提高引起树脂黏度提高(如图 12 所示)。

2.3　浸胶槽温度参数确定

采用公式(11)预测 BMI－QC130 树脂在 80～95℃范围内保温 3 h 的黏度-时间曲线(图 13)。拉

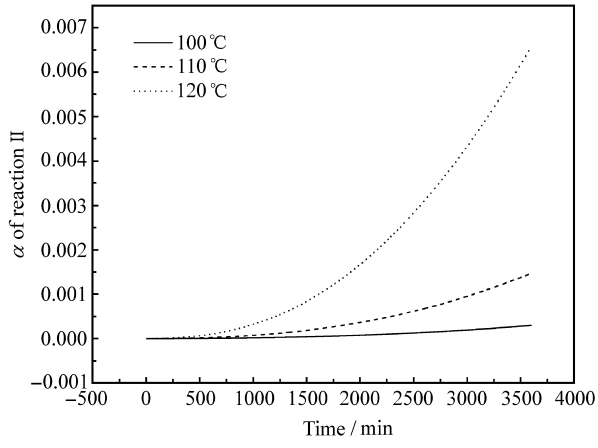


图 12　BMI－QC130 树脂反应Ⅱ固化度与时间关系

Fig. 12　Variation of reaction Ⅱ's curing degree versus time

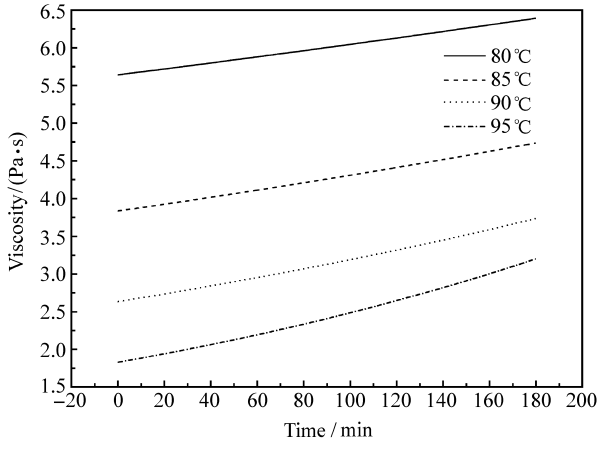


图 13　不同温度下 BMI－QC130 树脂黏温曲线预测

Fig. 13　Prediction viscosity of BMI－QC130 resin in different temperatures

挤工艺要求树脂在较长时间内保持相对比较稳定的低黏度，一般要求黏度在 0.6～3 Pa·s 之间维持 2 h 以上，因此胶槽温度选择 95℃。胶槽温度选择 95℃上下 2 个温度点：85℃和 100℃进行试验。试验表明，胶槽温度 85℃会导致树脂黏度过高，纤维在胶槽中容易损伤，无法完成连续拉挤；胶槽温度 100℃时，树脂连续使用时间偏短，需频繁换料；胶槽温度采用 95℃可以满足较长时间的正常拉挤。

3　拉挤试验

根据上述试验与分析，确定复合材料细杆的拉挤工艺参数：胶槽恒温 95℃，拉挤模具温度控制在 200℃，出模后经过温度为 280℃的烘道进行后固化。在此工艺条件下进行直径为 0.5 mm 复合材料细杆的拉挤工艺试验，成功地连续拉挤出碳纤维增

强 BMI－QC130 树脂体系的复合材料细杆，最后的复合材料细杆如图 14 所示。

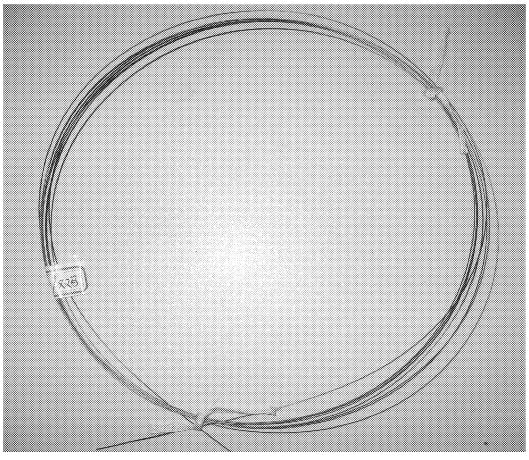


图 14　碳纤维/BMI 树脂复合材料拉挤样品

Fig. 14　Carbon fiber/BMI resin composite sample with pultrusion process

4　结　论

（1）BMI－QC130 树脂固化过程为双官能团反应，可视为 2 个独立反应的叠加，本文中建立的固化度预测模型具有较高的预测精度。

（2）温度低于 120℃条件下，BMI－QC130 树脂黏度主要取决于反应 I 的固化度，本文中建立的黏度预测模型在此温度范围内具有较高的预测精度。

（3）BMI－QC130 树脂在合适的工艺参数条件下，即胶槽温度 95℃，拉挤模具温度 200℃，烘道后固化温度 280℃的条件下，可以采用拉挤工艺制造复合材料细杆。

致　谢　特别感谢吉林大学陈春海教授和赵晓刚博士提供的 BMI－QC130 树脂以及该树脂的流变特性试验数据。

参考文献：

[1] 孙先念，刘书田. Z-Pins 几何分布对其增强复合材料双悬臂梁 I 型层间韧性的影响 [J]. 复合材料学报，2007，24(3)：160-166.
Sun Xiannian，Liu Shutian. Effect of Z-pins distribution on mode I delamination toughness of Z-pinned laminated double cantilever beam specimens [J]. Acta Materiae Compositae Sinica，2007，24(3)：160-166.

[2] 孙先念，郑长良. 层合复合材料 Z-pinning 增强技术的力学进展 [J]. 航空学报，2006，27(6)：1194-1202.
Sun Xiannian，Zheng Changliang. Advances on modeling through the thickness reinforcement of laminated composite by Z-pinning [J]. Acta Aeronautica Et Astronautica Sinica，2006，27(6)：1194-1202.

[3] Freitas G，Magee C，Dardzinski P，Fusco T. Fiber insertion process for improved damage tolerance in aircraft laminates [J]. Journal of Advanced Materials，1994，25(4)：36-43.

[4] Partridge I K，Cartie D D R. Delamination resistant laminates by Z-fiber pinning Ⅰ：Manufacture and fracture performance [J]. Composites Part A，2005，36(1)：55-64.

[5] Liu H Y，Yan W，Mai Y W. Z-pins bridging force in composite delamination [M]// Blackman B R K，Pavan A，Williams J G. Fracture of Polymers，Composites and Adhesives Ⅱ. Amsterdam：Elsevier，2003：491-502.

[6] Yan W，Liu H Y，Mai Y W. Numerical study on the mode I delamination toughness of Z-pinned laminates [J]. Composites Science and Technology，2003，63(10)：1481-1493.

[7] Grassi M，Zhang X. Finite element analyses of mode I interlaminar delamination in Z-fibre reinforced composite laminates [J]. Composites Science and Technology，2003，63(12)：1815-1832.

[8] Cartie D D，Fleck N A. The effect of pin reinforcement upon the through-thickness compressive strength of foam-cored sandwich panels [J]. Composites Science and Technology，2003，63(16)：2401-2409.

[9] Marascoa A I，Cartie D D R，Partridage I K，Rezai Amir. Mechanical properties balance in novel Z-pinned sandwich panels：Out-of-plane properties [J]. Composites Part A：Applied Science and Manufacturing，2006，37(2)：295-302.

[10] 郭战胜，杜善义. 先进复合材料用环氧树脂的固化反应和化学流变 [J]. 复合材料学报，2004，21(4)：146-151.
Guo Zhansheng，Du Shanyi. Cure kinetics and chemorheological behavior of epoxy resin used in advanced composites [J]. Acta Materiae Compositae Sinica，2004，21(4)：146-151.

[11] 张国利，张　鹏. RFI 工艺用环氧树脂膜的植被机器化学流变特性 [J]. 复合材料学报，2008，25(3)：84-92.
Zhang Guoli，Zhang Peng. Preparation and chemorheology of epoxy resin used in RFI process [J]. Acta Materiae Compositae Sinica，2008，25(3)：84-92.

[12] 梁志勇，段跃新. EPON862 环氧树脂体系化学流变特性研究 [J]. 复合材料学报，2001，18(1)：16-19.
Liang Zhiyong，Duan Yuexin. Studies on rheological behaviors of EPON862 epoxy resin system for resin transfer molding [J]. Acta Materiae Compositae Sinica，2001，18(1)：16-19.

[13] 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)：56-62.
Shi Feng，Duan Yuexin，Liang Zhiyong，et al. Rheological behavior of a bismaleimide resin system for RTM process [J]. Acta Materiae Compositae Sinica，2006，23(1)：56-62.