

文章编号: 1000-3851(2012)06-0037-05

酚酞聚芳醚酮-双马来酰亚胺体系流变行为 时间-温度依赖性

胡晓兰^{*1,2}, 余荣禄¹, 刘刚², 鲁腾飞¹, 盖小苏²

(1. 厦门大学材料学院, 厦门大学化学化工学院, 福建省阻燃材料重点实验室, 厦门 361005;

2. 北京航空材料研究院 先进复合材料重点实验室, 北京 100095)

摘要: 采用流变仪对酚酞聚芳醚酮(PEKC)-双马来酰亚胺(BMI)树脂体系的流变特性的时间和温度依赖性进行了研究,发现: BMI树脂凝胶点对频率有依赖性,而 $\tan\delta$ 对频率无依赖性; PEKC-BMI复合树脂体系的黏度增大主要是由于BMI对PEKC的溶解与BMI的热固化。相比较110℃和130℃两种条件,在较高温度时复合树脂体系的黏度增大主要是热固化的影响;随注胶温度提高,复合体系的凝胶时间随PEKC含量的增加而快速缩短,在较高注胶温度下凝胶模量增大较慢,在较低注胶温度下凝胶时模量随PEKC含量的增加而提高较快;随着复合树脂体系中PEKC含量的增加,该体系的凝胶活化能由4.9 kJ/mol增大到65.9 kJ/mol,表明该体系的凝胶化作用对温度的敏感性增大。

关键词: 双马来酰亚胺树脂;热塑性聚芳醚酮;流变行为;时间依赖性;温度依赖性

中图分类号: TB332 **文献标志码:** A

Time and temperature dependence of rheological behavior for thermal PEKC - BMI composite system

HU Xiaolan^{*1,2}, YU Ronglu¹, LIU Gang², LU Tengfei¹, YI Xiaosu²

(1. Fujian Provincial Key Laboratory of Fire Retardant Materials (Xiamen University), College of Materials,

College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, China;

2. Science and Technology on Advanced Composites Laboratory, Beijing Institute of Aeronautical Materials, Beijing 100095, China)

Abstract: The rheological behaviors of polyether-ether ketone (PEKC)-bismaleimide (BMI) system during isothermal curing was studied by in-situ rheology. The time and temperature dependence were discussed in detail. The influence of PEKC contents on the viscosity of the PEKC-BMI blends was investigated. The results show that the gel point of BMI resin is of the frequency dependence, while $\tan\delta$ is frequency independent. The viscosity increase of PEKC-BMI resin system is caused by PEKC dissolving in BMI and BMI curing with the increasing temperature. Comparison of 110℃ with 130℃ shows that, at higher temperature, the viscosity increase of the composite resin system is mainly caused by BMI resin curing. As the temperature increase, the gel time with increasing PEKC content shortens more rapidly, while the gel modulus increment becomes less. However, at lower temperature, the gel modulus increment becomes more with increasing PEKC content. With PEKC content of the resin system increasing, the apparent activation energy of gelation reaction increases from 4.9 kJ/mol to 65.9 kJ/mol. It is indicated that the temperature sensitivity of gelation behavior increases.

Keywords: bismaleimide resin; thermoplastic polyaryletherketone; rheological behavior; time dependence; temperature dependence

双马来酰亚胺(BMI)树脂基复合材料具有优良的耐高温、耐辐射、耐湿热、良好工艺性等特点,

收到初稿日期: 2011-11-15; 收到修改稿日期: 2012-02-18; 网络出版时间: 2012-08-30 14:13:43

网络出版地址: www.cnki.net/kcms/detail/11.1801.TB.20120830.1413.011.html

基金项目: 国家自然科学基金(51103121; 51203144); 航空科学基金(20125268002); 高等学校博士学科点专项科研基金(20090121120036); 留学回国人员科研启动基金; 厦门市科技计划(2010S0720); 福建省重大科技平台建设基金(2009J1009)

通讯作者: 胡晓兰, 博士, 副教授, 主要从事高分子基复合材料的研究 E-mail: xlhu@xmu.edu.cn

美军 F-22 飞机应用 24% 复合材料, 其中 BMI 基复合材料用量为 17.2%, 主要用于机翼、平尾、垂尾等承力结构, 国内第三代和新型歼击机也是主要应用 BMI 复合材料^[1]。在 BMI 的众多韧性改性体系中, 目前在航空材料方面应用最为广泛的是烯丙基化合物改性 BMI 树脂体系。然而, 面对更高的航空主承力构件的承载要求, BMI 树脂基复合材料的韧性仍待提高。

在先进复合材料的低成本制造技术方面, 树脂转移模塑 (Resin Transfer Molding, RTM) 工艺是当前国际复合材料领域研究与发展的主流。虽然采用纳米材料、热塑性树脂 (TP) 等方法对 BMI 树脂进行增韧都能取得一定的效果, 尤其是 TP 增韧 BMI 体系, 能使复合材料的韧性得到大幅度提高。但采用传统的“原位”复合方式制备 TP-BMI 复合体系, 会使树脂体系的黏度增大^[2], 无法应用 RTM 工艺进行复合材料的成型。RTM 成型技术的关键是要有一个黏度特低的专用树脂, 为了解决树脂低黏度和复合材料高韧性的矛盾, 北京航空材料研究院先进复合材料重点实验室在国内外首先提出和发展了具有我国全部自主知识产权的“离位” (Ex-situ) 复合增韧技术^[3-4]。相比传统的原位增韧技术, 其最大的不同就是针对复合材料最薄弱的层间进行选择性的增韧, 使其在保持原位增韧双连续相结构特征的同时, 在厚度方向实现了热固相尺寸和增韧剂含量的梯度分布。该技术的核心是将基体树脂与增韧组分分离, 将增韧效果定域在对复合材料韧性贡献最大的位置, 在不改变主组分功能特征的同时, 大幅度提高复合材料的韧性。经过系列研究发现, “离位”复合增韧技术不仅适用于预浸料级复合材料, 同样适用于 RTM 成型的复合材料^[5]。

“离位”复合增韧结构中, 增韧层 TP 与基体热固性树脂 (TS) 间相分离过程与相形态对复合材料的性能至关重要^[6-8]。而 TP-TS 体系的溶解过程、流变特性及其时间-温度依赖性, 对复合材料的工艺参数及材料的最终力学性能、热性能具有重要的影响。为了加深了解 TP-BMI 复合树脂体系的流变行为, 更加合理地制定工艺参数以得到性能更优越的复合材料, 本文作者对目前航空材料成功应用的酚酞聚芳醚酮 (PEKC) 和 BMI 复合树脂体系的流变性能及其时间-温度依赖性进行了较深入的研究。

1 实验部分

1.1 原材料

双马来酰亚胺树脂 (BMI 6421), 北京航空材料研究院提供; 酚酞聚芳醚酮 (PEKC), 薄膜, 厚度 15~20 μm , 徐州瑞得工程塑料公司提供。

1.2 BMI 6421 树脂预聚物制备

将 *o,o'*-二烯丙基双酚 A (BA)、2-烯丙基苯酚按比例配置, 加热至 120~130 $^{\circ}\text{C}$ 后, 加入计量的 *N,N'*-4,4'-二苯甲烷双马来酰胺 (BDM), 130 $^{\circ}\text{C}$ 下预聚 30 min, 得到 BMI 6421 树脂预聚物。

1.3 流变性能表征

所用流变仪型号为 AR2000, 测试模式为时间扫描振动模式, 采用直径 25 mm 的平行铝板, 两板间距为 1000 μm , 频率为 1 Hz, 应变为 1%。室温下将 BMI 树脂预聚物涂覆于流变仪的上下平行铝板间, PEKC 膜与膜之间涂少量预聚物, 每层 PEKC 膜面积稍小于流变仪圆片, 控制预聚树脂总量约为 500 mg。加热样品至一定温度, 除去多余的树脂, 保持预定恒温, 测试黏度随时间的变化。每个样品至少重复进行 2 次。

2 结果与讨论

2.1 BMI 树脂的流变性能

图 1 为 BMI 树脂的黏度-温度关系曲线。可以看出, 当温度升至 105 $^{\circ}\text{C}$ 时, 纯树脂的黏度已在 1 Pa·s 以下, 在 145~150 $^{\circ}\text{C}$ 时黏度增加较快, 这一体系的注胶温度可定在 110~120 $^{\circ}\text{C}$ 间, 能使胶液在注胶过程中保持较低黏度的时间足够长。

图 2 为 BMI 树脂保持在 110 $^{\circ}\text{C}$ 的流变性能。

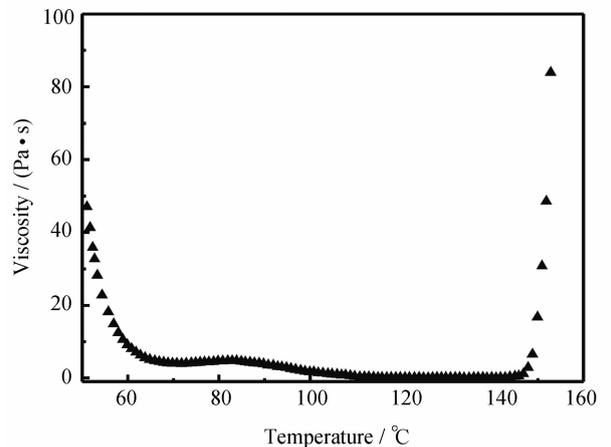


图 1 BMI 6421 树脂的黏度-温度曲线

Fig. 1 Temperature-viscosity curve of BMI 6421 resin

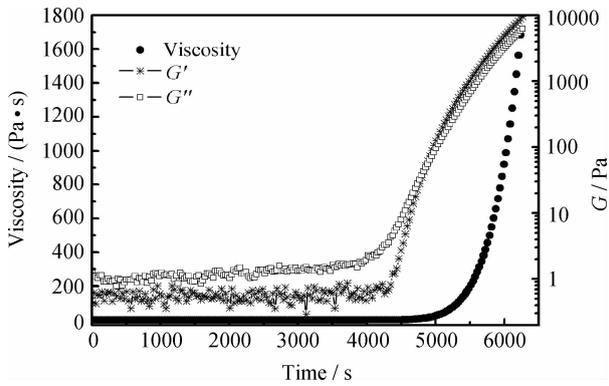


图2 恒温 110 °C 下 BMI 树脂的流变行为

Fig. 2 Rheological behavior of BMI resin at 110 °C

可见,随着时间的延长,树脂发生固化反应,分子量逐渐增大,树脂的储能模量(G')与损耗模量(G'')逐渐增大。 G' 与 G'' 相交于一点,为树脂的化学凝胶点,凝胶化后,树脂体系的模量急剧增大。由于 TP/TS 复合体系的分相过程、相结构形态对 TP/TS/fiber 复合材料的力学性能具有决定性作用,因此树脂的凝胶点对于 TP/TS 增韧体系的分相具有重要的影响。

根据 Winter-Chambon 准则,高聚物凝胶点的应力松弛行为满足幂率方程^[9-10]: $G(t) = St^{-n}$, 而动态模量对频率有一定的依赖性:

$$G'(\omega) = \Gamma(1-n)\cos(n\pi/2)S\omega^n$$

$$G''(\omega) = \Gamma(1-n)\sin(n\pi/2)S\omega^n$$

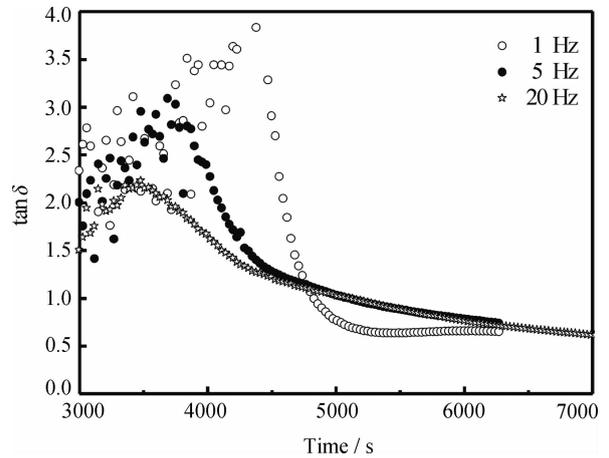
式中: ω 为频率; Γ 为函数; S 表示凝胶体的强度,依赖于分子链的灵活性和凝胶点的交联密度; 松弛指数 $n(0 < n < 1)$ 与凝胶点时分子链结构相关。

根据 Winter-Chambon 准则,树脂在凝胶点时的模量是频率的函数。表 1 为 BMI 树脂在注胶温度为 110 °C 时的凝胶情况。可见,随着频率的增大,树脂的凝胶时间缩短,模量增大。这主要是由于树脂中大分子链段运动需要一定时间,当测试频率较低时,大分子链段运动跟不上频率的变化时,表现为树脂凝胶;而测试频率增大,则使原先在低频率能有足够时间运动的分子链段逐渐跟不上频率的变化, G' 与 G'' 的交点起,表现为凝胶时间变短。这说明凝胶点对频率具有依赖性,这个体系符合 Winter-Chambon 准则。

而从 $\tan\delta = G'/G''$ 曲线(见图 3)来看,不同频率的 $\tan\delta$ 曲线相交于一点,消除了频率对 $\tan\delta$ -凝胶关系的影响,使其表达凝胶点时间更为正确。图 3

表 1 不同频率下 BMI 树脂的凝胶时间和模量(110 °C)
Table 1 Gel time and modulus of BMI resin at different frequencies (110 °C)

Frequency/Hz	Gel time/s	Gel modulus/Pa
0.5	5146 ± 43	16.4 ± 5.0
1	4827 ± 45	42.8 ± 6.3
2	4440 ± 33	128.5 ± 6.2
5	4262 ± 29	437.2 ± 11.6

图3 110 °C 时不同频率下 BMI 树脂体系的 $\tan\delta$ -时间曲线Fig. 3 Loss tangent ($\tan\delta$) at various frequencies as a function of time for the BMI system at 110 °C

结果也表明 $\tan\delta$ 对频率没有依赖性,这符合 Winter-Chambon 准则。

2.2 PEKC-BMI 复合体系流变性能

PEKC-BMI 增韧改性体系是目前航空复合材料中应用较为成功的一个改性体系,应用 RTM 工艺结合“离位”增韧技术进行复合材料制件的制备时,PEKC-BMI 的流变特性会直接影响树脂体系的凝胶过程、分相行为以及工艺性能,并最终对力学性能产生重要影响。在 110 °C 注胶温度下,从不同 PEKC 含量对复合树脂体系流变特性的影响(见图 4(a))来看,随着 PEKC 含量的增加,PEKC-BMI 复合树脂体系出现黏度急剧增大的拐点时间逐渐前移,而当 PEKC 的量增加至 9%(质量分数)以上时,拐点时间基本保持不变。受热过程中,PEKC-BMI 复合树脂体系首先发生 BMI 低聚分子对高分子量 PEKC 的溶解过程,同时发生较为缓慢的固化、分子链增长过程。因固体的 PEKC 逐渐溶解会使复合体系黏度增加,而固化过程的进行亦使复合体系黏度增加,随着复合体系中 PEKC 含量的增加,体系的黏度增加更快,当 PEKC 含量增加

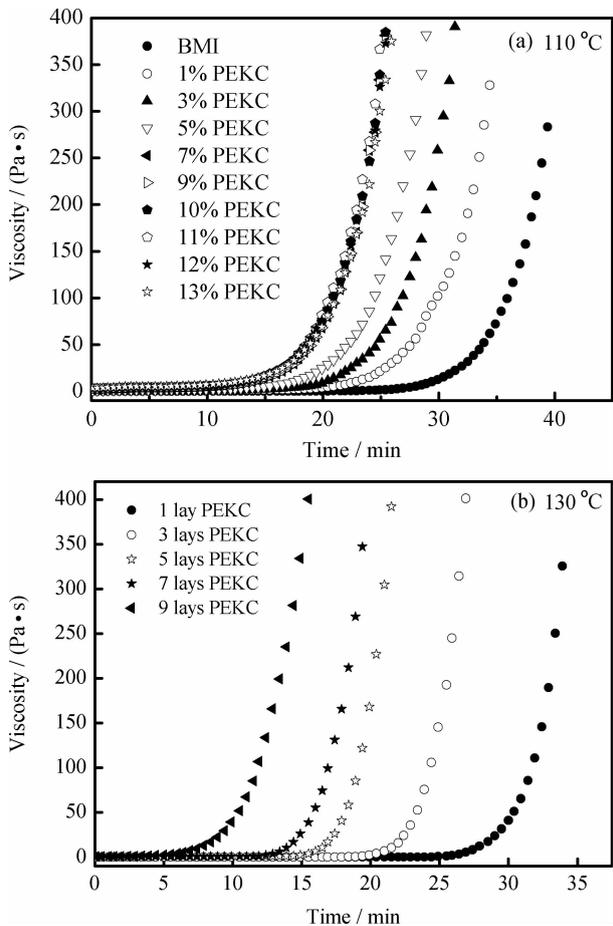


图4 PEKC-BMI树脂体系的黏度-时间曲线
Fig. 4 Viscosity-time curve for PEKC-BMI system

至一定值以上时(如 $\geq 9\%$, 质量分数), 复合树脂体系中因TP的溶解而导致的黏度增加达到一定的平衡, 导致了如图4中结果。从 $130\text{ }^\circ\text{C}$ 下复合体系的流变性能-温度关系曲线(见图4(b))来看, 虽然温度增大会使BMI树脂的黏度较 $110\text{ }^\circ\text{C}$ 时小, 但热对树脂固化程度的影响较大, 使复合树脂体系的黏度拐点较 $110\text{ }^\circ\text{C}$ 时均前移了。

由于凝胶点动态模量对频率的依赖性, 基于Winter-Chambon准则定义储能模量与损耗模量的交点为凝胶点^[9-10]。从图5(a)中不同温度和不同PEKC含量下的凝胶时间变化情况可知, 注胶温度从 $110\text{ }^\circ\text{C}$ 每提高 $10\text{ }^\circ\text{C}$, 复合树脂体系的凝胶时间随PEKC含量的增加而快速变短, 表现为图5(a)中拟合曲线的斜率值逐渐增大。但图5(b)中凝胶时模量的变化则表明, 注胶温度在 $110\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 随PEKC含量的增加, 模量增大较快。而在较高注胶

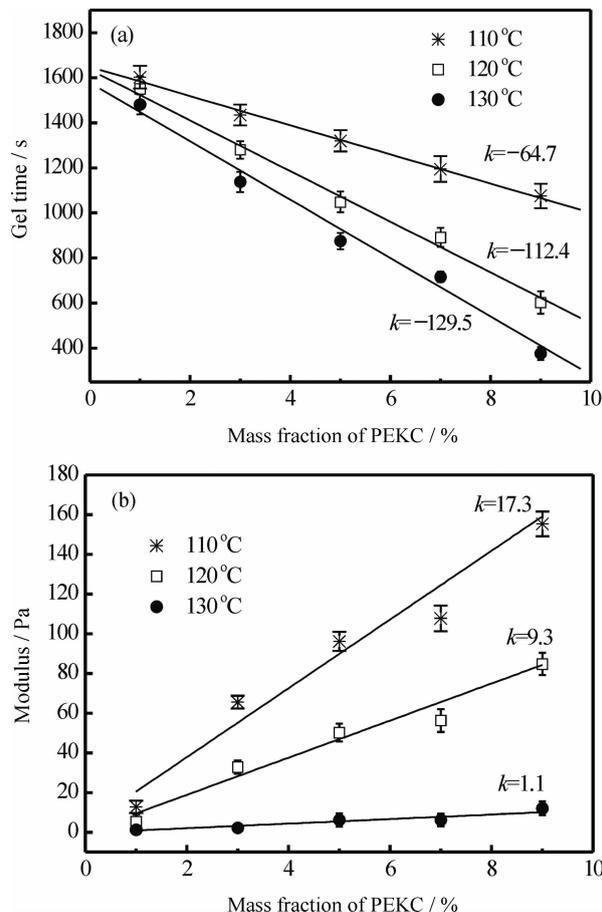


图5 不同温度下BMI树脂体系的凝胶时间和模量
Fig. 5 Gelation time and modulus of BMI resin at different temperatures

温度下如 $130\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 则由于温度较高, BMI树脂的黏度较小, 对PEKC的溶解较快, 表现为较低的凝胶模量, PEKC的含量对其凝胶模量的影响相对较小。

复合树脂体系的凝胶活化能可以进一步通过不同温度下的凝胶时间计算得到。根据公式 $t = Ae^{E/(RT)}$, 则 $\ln t = \ln A + E/(RT)$, 做 $\ln t_{\text{gel}} \sim 1/T$ 曲线, 如图6(a)所示, 可得到不同PEKC含量时体系的凝胶活化能, 如图6(b)所示。由图6(a)可知体系的凝胶活化能随着PEKC含量的增加而逐渐增大, 比较PEKC含量分别为 1% 和 9% (质量分数)的两条曲线, 可知PEKC含量较高时曲线斜率较大, 表明BMI树脂中PEKC含量的增加使得该体系凝胶化作用对温度的敏感性变大。结合图6(b)中结果可知, 体系的凝胶活化能从PEKC含量为 1% 时的 4.9 kJ/mol 增加至 9% 时的 65.9 kJ/mol 。

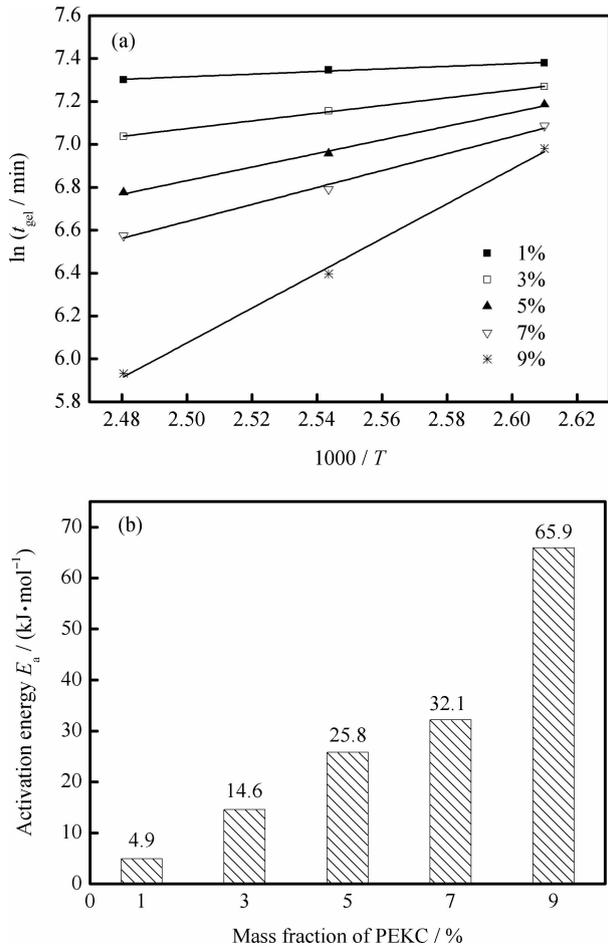


图6 树脂体系的凝胶时间-温度曲线和凝胶活化能-PEKC含量曲线

Fig. 6 Plots of gel time as a function of $1/T$ based on rheology data, and activation energy of gelation as a function of PEKC mass fraction

3 结论

(1) 双马来酰亚胺(BMI)树脂的凝胶点有频率依赖性, 而 $\tan\delta$ 对频率没有依赖性。

(2) 随聚芳醚酮(PEKC)含量的增加, 复合树脂体系的黏度逐渐增大, 注胶温度对复合体系的黏度影响较大, 注胶温度较高时(如 130 °C), 复合体系黏度的增大由 BMI 的热固化带来的影响更大。

(3) 注胶温度较低时复合体系的凝胶时间随 PEKC 含量的增加比高温下变化更为迅速, 而凝胶时体系的模量随 PEKC 含量的变化则在较低注胶温度时增幅更大。

(4) 复合树脂体系的凝胶活化能随着 PEKC 含

量的增大而逐渐增大, BMI 树脂中 PEKC 含量的增加使得该体系凝胶化作用对温度的敏感性变大; 体系的凝胶活化能从 PEKC 含量为 1%(质量分数)时的 4.9 kJ/mol 增加至 9%时的 65.9 kJ/mol。

参考文献:

- [1] 陈祥宝, 张宝艳, 邢丽英. 先进树脂基复合材料技术发展及应用现状 [J]. 中国材料进展, 2009, 28(6): 2-12.
Chen Xiangbao, Zhang Baoyan, Xing Liying. Application and development of advanced polymer matrix composites [J]. Materials China, 2009, 28(6): 2-12.
- [2] 肖杰, 顾轶卓, 李敏, 等. 多壁碳纳米管改性环氧树脂胶黏剂实验研究 [J]. 复合材料学报, 2011, 28(3): 20-26.
Xiao Jie, Gu Yizhuo, Li Min, et al. Experiment study on epoxy resin adhesive modified by multi-walled carbon nanotubes [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2011, 28(3): 20-26.
- [3] 益小苏, 安学锋, 唐邦铭, 等. 一种提高层状复合材料韧性的方法: 中国, ZL01100981.0 [P]. 2011-03-26.
- [4] 益小苏, 安学锋, 唐邦铭, 等. 一种增韧的复合材料层合板及其制备方法: 中国, 200610099381.9 [P]. 2006-07-19.
- [5] 益小苏. 先进复合材料技术的挑战与创新 [J]. 航空材料制造技术, 2004(7): 27-33.
Yi Xiaosu. Challenge and innovation of advanced composite materials technology [J]. Aeronautical Manufacturing Technology, 2004(7): 27-33.
- [6] Ratna D, Simon G P. Thermomechanical properties and morphology of blends of a hydroxy-functionalized hyperbranched polymer and epoxy resin [J]. Polymer, 2001, 42: 8833-8839.
- [7] Qin H H, Mather P T, Jong-Beom B, et al. Modification of bisphenol-A based bismaleimide resin (BPABMI) with an allyl-terminated hyperbranched polyimide (AT-PAEKI) [J]. Polymer, 2006, 47(8): 2813-2821.
- [8] Cheng Q F, Fang Z P, Xu Y H, et al. Morphological and spatial effects on toughness and impact damage resistance of PAEK-toughened BMI and graphite fiber composite laminates [J]. Chinese Journal of Aeronautics, 2009, 22: 87-96.
- [9] Hu X, Fan J. Rheological study of crosslinking and gelation in bismaleimide/cyanate ester interpenetrating polymer network [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2001, 80(13): 2437-2445.
- [10] Meng J R, Hu X, Boey F Y C, et al. Effect of layered nano-organosilicate on the gel point rheology of bismaleimide/diallylbisphenol A resin [J]. Polymer, 2005, 46: 2766-2776.