

# 碳纤维/双马树脂预浸料固化过程动态力学性能

谢 旻, 顾轶卓\*, 李 敏, 苏玉芹, 张佐光

(北京航空航天大学 材料科学与工程学院, 空天材料与服役教育部重点实验室, 北京 100191)

**摘要:** 采用动态力学分析法(DMA)对碳纤维/双马树脂预浸料恒温、升温过程中动态力学性能的变化进行了研究, 结合 DSC、偏光显微镜确定了碳纤维/双马树脂预浸料的软化、熔融、凝胶、玻璃化转变及反应始终点的表征方法, 考察了预浸料各转变点随升温速率、温度、频率的变化规律以及预浸料的反应规律。结果表明, DMA 能很好地表征碳纤维/双马树脂预浸料加热固化中的多种物理化学转变。由于双马树脂基体在 180 °C 以上的反应机制与在 180 °C 以下的不同, 这 2 个温度范围内碳纤维/双马树脂预浸料恒温固化终点的反应程度、力学转变率随恒温温度的变化规律不同。

**关键词:** 动态力学性能; 固化; 转变点; 力学转变率; 双马树脂预浸料

**中图分类号:** TB332 **文献标志码:** A

## Dynamic mechanical analysis of the curing of carbon fiber/bismaleimide resin prepreg

XIE Min, GU Yizhuo\*, LI Min, SU Yuqin, ZHANG Zuoguang

(Key Laboratory of Aerospace Materials and Performance (Ministry of Education),  
School of Materials Science and Engineering, Beihang University, Beijing 100191, China)

**Abstract:** The isothermal and continuous heating cure processes of a carbon fiber (CF)/bismaleimide (BMI) prepreg were investigated by DMA. Based on the change of dynamic mechanical properties, the criteria for determining the softening, melting, gelation, vitrification transitions and cure reaction points of the prepreg were established, which were confirmed by the measurements of micropolariscope and DSC. The effects of temperature, heating rate and frequency on the transition and reaction points were studied. Maximum mechanical conversions and reaction conversions of isothermal cure processes were measured. The results show that DMA can well detect various transitions and reaction points of the CF/BMI prepreg. Due to the difference in cure reaction mechanism, the variations of the ultimate mechanical and reaction conversions with the isothermal temperature are different below and above 180 °C.

**Keywords:** dynamic mechanical analysis; cure; transition point; mechanical conversion; bismaleimide prepreg

双马来酰亚胺由于其优异的性能在先进复合材料上得到较广泛的应用。双马来酰亚胺可在类似于环氧树脂的加工条件下加工, 固化时无小分子逸出, 适合于厚结构件和大型结构件的成型; 其固化物有良好的热稳定性、阻燃性、低介电常数和介质损耗<sup>[1-2]</sup>。双马体系的固化分析主要采用 DSC、光谱分析等化学方法<sup>[1, 3-4]</sup>。这些方法侧重于分析固化反应, 不能给出体系力学性能的变化。采用 DMA 测量固化过程, 可以得到与工艺相关的各种物理化学转变以及固化中力学状态及性能的变化, 从而能更好地指导复合材料固化工艺的制定。

目前仅有少数研究者采用 DMA 对双马体系的固化行为进行了研究, 主要集中在固化动力学以及固化后的性能测试<sup>[5-6]</sup>。本文中用 DMA 研究了碳纤维/双马树脂预浸料恒温、升温过程中动态力学性能的变化, 结合 DSC、偏光显微镜, 确定了碳纤维/双马树脂预浸料的软化、熔融、凝胶、玻璃化转变及固化反应点等物理化学转变的表征方法, 考察了各转变点与升温速率、恒温温度、频率之间的关系。基于储能模量  $E'$  的增长计算了恒温固化的最大力学转变率, 并与 DSC 测得的反应程度进行了对比。研究结果可为热固性树脂固化反应特性的研究提供测试方法, 同时为复合材料工艺过程的控制提供参考。

# 1 实验

## 1.1 实验原材料与仪器设备

原材料: 碳纤维/双马树脂单向预浸料, 北京航空制造工程研究所, 含胶量 33 wt%, 单层厚度 0.20 mm。其树脂基体主要成分是 4,4-二苯基甲烷双马来酰亚胺单体和 2,2-二烯丙基双酚 A (简称 DABPA), 其分子式见图 1<sup>[1]</sup>。

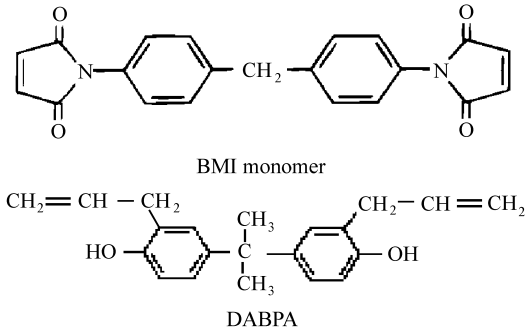
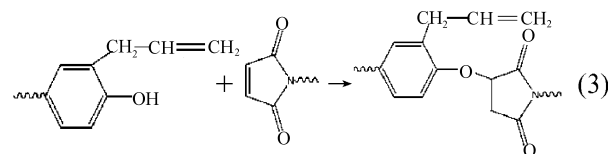
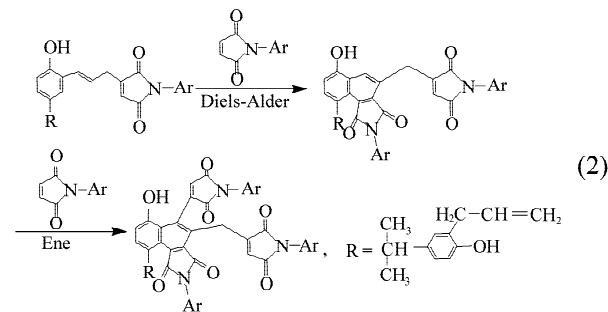
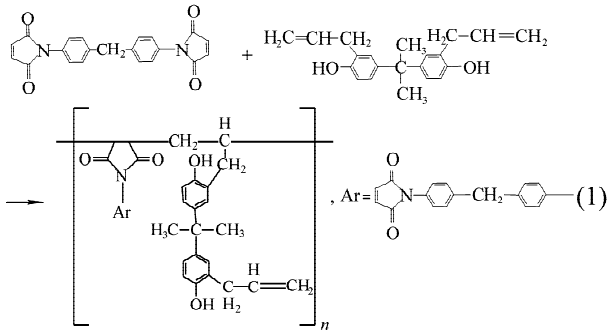


图 1 BMI 和 DABPA 的分子式

Fig. 1 Molecular structures of the BMI and DABPA

树脂基体的反应遵循自由基共聚反应机制有链增长反应、在 180 °C 以上发生的主交联反应和在所有反应温度下均可进行的次交联反应<sup>[1, 7]</sup>, 依次如下列各式所示。



设备: DMTA IV 型动态力学热分析仪, 美国科学流变仪器公司。DSC 1 STARe System 型差示扫描量热分析仪, 瑞士 Mettler Toledo 公司。XSP-9F 型偏光显微镜, 广西梧州悟光仪器公司。

## 1.2 实验方法

DMA 测试: 将预浸料切成 20.0 mm × 6.0 mm 的小块, 在 DMTA 上用单悬臂梁模式测量单层预浸料试样在升温、恒温条件下的动态力学性能的变化, 试样测试的自由长度为 5.0 mm, 采用应变控制方式, 应变大小 0.01%。试样的加载方式如图 2 所示。

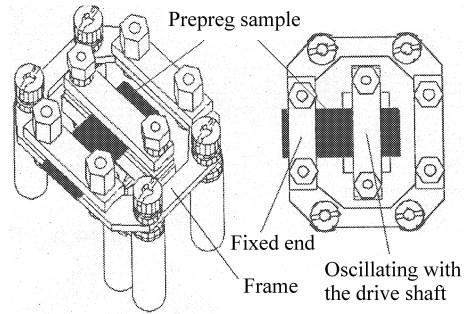


图 2 DMTA 单悬臂梁测试预浸料固化过程的装置图

Fig. 2 Scheme of the single cantilever measuring system in DMTA to test the curing of prepreg

DSC 测试: 称取预浸料试样 5 mg 左右, 树脂试样 2 mg 左右放入 40 μL 铝坩埚, 调节 N<sub>2</sub> 流量为 50 mL/min, 升温速率 1、1.5、2、2.5、3 °C/min。其温度和热焓值通过 In 和 Zn 校准。

偏光显微镜观测: 将树脂基体放在载玻片上, 盖上盖玻片。由于室温下的双马树脂基体为玻璃态, 厚度较大不易观测, 因此将树脂加热至软化后, 在盖玻片上施加一定的压力使树脂变薄并在载玻片上铺开, 使其适于显微观测(放大倍数 60)。

各仪器的温度经过自制的热电偶测温设备以 DSC 为基准调成一致, 从而使其测量的温度之间可进行比较。

## 2 结果与讨论

### 2.1 动态力学性能曲线

碳纤维/双马树脂预浸料在升温、恒温过程中动态力学性能的变化如图 3 所示。由图可见, 其升温过程动态力学性能的变化分为 3 个阶段。第 1 阶段, 主要是因升温作用而导致力学性能的下落过程, 其中储能模量  $E'$  呈类似反 S 形持续下降, 损耗模量  $E''$  先上升至峰值后下降, 下降趋势与  $E'$  相似,

损耗因子  $\tan\delta$  在  $E'$  2 个下降台阶处分别对应 2 个小峰。第 II 阶段是固化阶段,  $E'$  呈 S 形大幅上升直至一最大值,  $E''$  上出现一个松弛峰, 而  $\tan\delta$  持续下降。第 III 阶段是在固化完成后温度继续升高而导致的降解反应过程,  $E'$  随温度持续下降,  $\tan\delta$  和  $E''$  上出现多个松弛峰。碳纤维/双马树脂预浸料的恒温 DMA 测试结果与升温测试结果类似, 但没有第 III 阶段的降解过程发生, 第 I 阶段是温度快速升到设定温度的过程, 由于升温速率过快测试精度低, 其特征不像普通升温测试中那样明显。

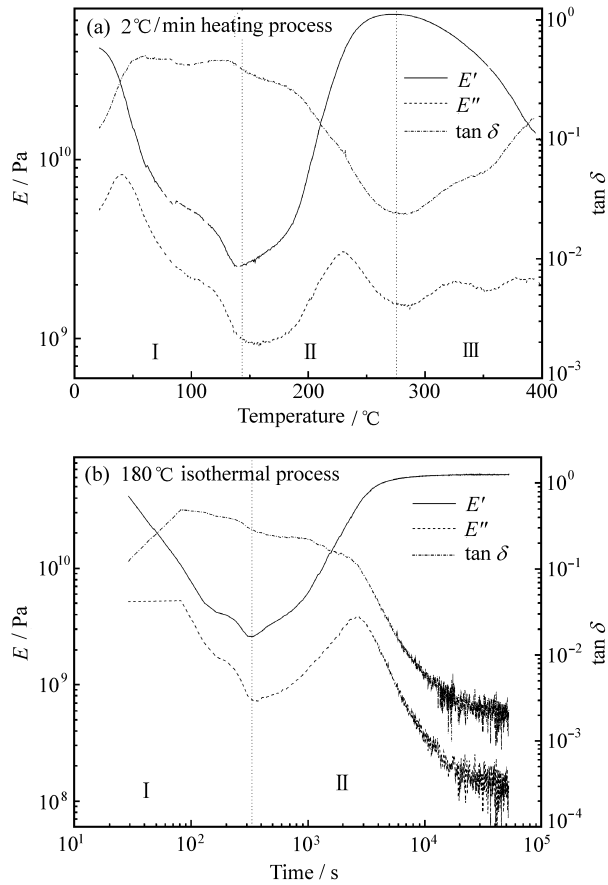


图 3 碳纤维/双马树脂预浸料的典型 DMA 测试曲线

Fig. 3 Typical DMA measurements of CF/BMI prepreg

### 2.2 软化、熔融转变点的确定

为了进一步理解碳纤维/双马树脂预浸料 DMA 测试曲线上动态力学性能变化特征的本质, 采用 DSC 对碳纤维/双马树脂预浸料及其树脂基体的升温过程进行分析, 测试结果如图 4 所示。由图 4 可见, 碳纤维/双马树脂预浸料与其树脂基体的热流曲线变化趋势一致, 放热峰之前均有较宽的吸热峰。由于所用双马树脂基体的主要成分 4, 4-二苯基甲烷双马来酰亚胺单体是结晶态聚合物, 这

个吸热峰可能是晶体的熔融过程。

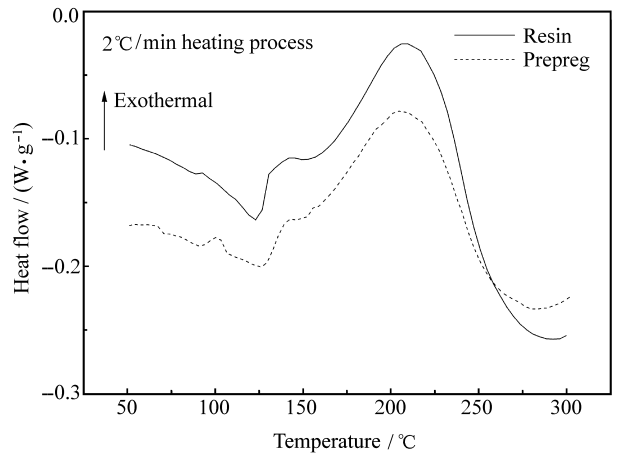


图 4 碳纤维/双马树脂预浸料及树脂基体的 DSC 测试

Fig. 4 DSC measurements of CF/BMI prepreg and the matrix resin

进一步用偏光显微镜观测双马树脂基体, 以 2°C/min 升温, 不同温度下的偏振光暗场观测结果如图 5 所示。可见, 温度较低的暗场有许多小亮点, 这是多晶体的典型特征。由于晶粒较细、较多, 受偏光显微镜放大倍数的限制, 无法看见晶粒的精细结构。随着温度的升高, 在 113~127°C 间可见晶粒的亮点逐渐减少。当温度达到 127°C 时, 所有的亮点消失, 说明体系中的晶粒不存在。在双马树脂 2°C/min 的 DSC 热流曲线上, 145°C 后才有明显的固化反应放热, 说明晶粒的消失并不是由反应所引起的。从 109°C 开始在显微镜上可看到小亮点以一定的速度移动, 这是由于周围环境的微扰引起

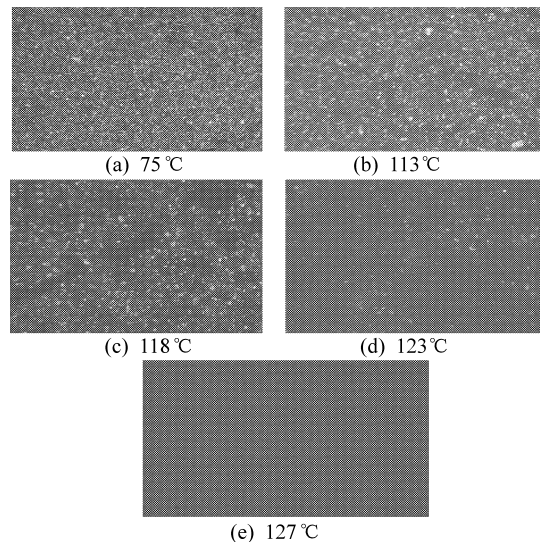


图 5 双马树脂熔融过程的偏光显微镜照片

Fig. 5 Melting of BMI resin observed by micropolariscope

的树脂流动。综上可知, 在树脂基体 2 °C/min 升温过程中, 在 125 °C 附近发生的吸热现象是其结晶晶粒的熔融过程。而由预浸料与其树脂基体热流曲线变化趋势的一致性可推知, 预浸料在 125 °C 附近的吸热峰同样是由树脂的熔融引起的, 其熔融温度范围为 100~140 °C, 这个温度范围对应着  $E'$  曲线中第 I 阶段的第 2 个下降台阶。因此可以确定这个区域为树脂基体的熔融转变, 可将此区域对应的  $\tan \delta$  峰顶作为基体的熔融温度。

用肉眼观察显微镜热台上的树脂, 温度升到 80 °C, 固体树脂开始出现明显的软化, 树脂很容易变形, 此时对盖玻片施力即可使树脂铺开。从图 3(a) 可见, 80 °C 对应着  $E'$  在第 I 阶段的第 1 个下降台阶末端, 因此可知这个下降台阶(对应  $E''$  和  $\tan \delta$  上第 1 个峰)是碳纤维/双马树脂预浸料中树脂基体的软化(未固化树脂的玻璃化转变)过程。

### 2.3 预浸料反应点的确定及反应规律

当固化体系开始反应时, 体系内部线性单体分子开始反应, 其分子量增加, 链长增加或出现支化。由于微观结构变化使得体系抵抗外界变形的能力在一定程度上增强, 因而模量增大。当体系停止反应时, 分子内部结构不再变化, 其模量也不再变化。因此可将  $E'$  曲线上开始增长的点作为固化反应始点  $T_{start}$ , 而将  $E'$  达到最大值的点作为固化终点  $T_{end}$ , 研究体系的反应规律。

对 DMA 与 DSC 表征的熔点、反应点的比较如图 6 所示。其中 DSC 对  $T_m$  的测试基于吸热峰的峰底温度, 反应起点和终点的确定基于反应放热峰起始温度  $T_i$  和结束温度  $T_f$ ,  $T_p$  是反应放热峰的峰顶

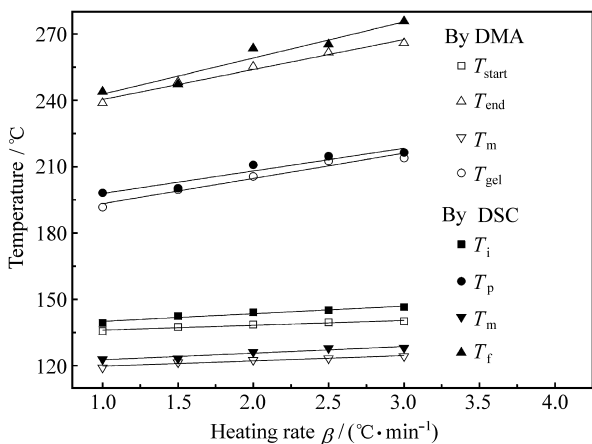


图 6 DMA 和 DSC 对预浸料熔点及反应点的测试  
Fig. 6 DMA and DSC measurements of melting and reaction points of prepreg

温度。由图 6 可见, 2 种方法反应点的测量结果相近, DMA 的测试结果略低于 DSC。这与 2 种方法的测温原理、测试环境有关。由此可认为以上基于动态力学性能变化特征对碳纤维/双马树脂预浸料熔点、反应点的判断方法是可行的。各转变点温度随升温速率线性增高, 这是因为体系内部分子间的反应或物理化学转变等都需要一定的时间, 升温速率较大, 分子来不及响应, 因此使反应及各转变点向高温方向移动。

碳纤维/双马树脂预浸料恒温固化终点的力学转变率(力学固化程度)评价如下:

$$\alpha_{\text{DMA}} = \frac{E'_{\text{postcure, min}} - E'_{\text{reference, min}}}{E'_{\text{reference, max}} - E'_{\text{reference, min}}} \quad (4)$$

式中: 下标 min、max 分别代表相应  $E'$  曲线上的最小、最大值; 下标 postcure 代表后固化  $E'$  曲线, reference 代表作为参考的  $E'$  曲线。对恒温固化后的试样在最大玻璃化转变温度  $T_{g\infty}$  以上进行高温后固化的 DMA 测试(后固化温度为 280 °C)得到后固化  $E'$  曲线, 并通过与未固化试样在同一高温下固化的  $E'$  曲线(参考曲线)比较得到恒温固化终点的力学转变率<sup>[8]</sup>。图 7 给出了采用式(4)得到的不同恒温温度下的最大力学固化程度。同时作为参考, 图 7 还给出了采用 DSC 测试的恒温终点的固化反应程度, 计算式如下:

$$\alpha_{\text{DSC}} = 1 - \frac{\Delta H_{\text{res}}}{\Delta H_{\text{total}}} \quad (5)$$

式中:  $\Delta H$  是热焓值; 下标 res 表示剩余热焓; total 表示总的固化反应热焓。

由图 7 可见, 以 180 °C 为分界, 最大力学转变

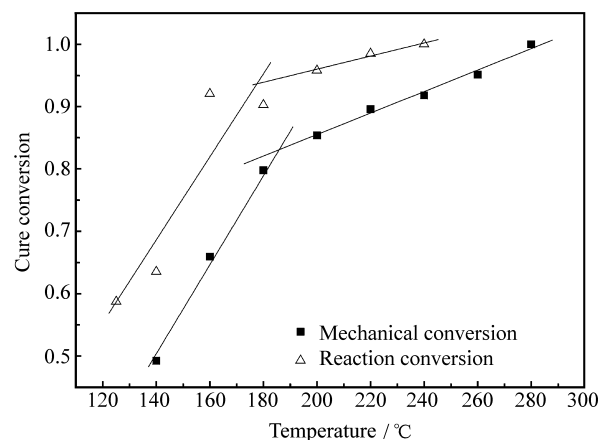


图 7 最大固化程度随恒温温度的变化  
Fig. 7 Maximum cure conversion of isothermal process vs isothermal temperature

率随固化温度的变化分为 2 个线性段，最大反应程度也有同样的规律。由双马树脂的反应机制可知，180 °C 是能否发生式(2)的主交联反应的分界温度，而 180 °C 以上发生的主交联反应形成的结构更致密和刚硬，凝胶点后交联结构中的分子活性大大降低，使其固化程度难以进一步提高。因此在 180 °C 上下的温度范围内最大反应程度、力学转变率均表现出与恒温温度不同的线性关系。

### 2.4 凝胶、玻璃化转变点的确定

采用多频 DMA 测试结果中  $\tan\delta$  与频率无关的点<sup>[9]</sup>来确定碳纤维/双马树脂预浸料凝胶转变点，如图 8 所示。为了验证此判断方法的准确性，将此方法得到的不同升温速率下凝胶温度  $T_{gel}$  与由图 4 得到的 DSC 反应程度曲线对照，可得到不同升温速率下凝胶转变处的反应程度，如表 1 所示。由表 1 可见，不同升温速率下得到的凝胶反应程度基本恒定在 48.0% 左右，其标准偏差为 2.6%。另外从图 6 可见，碳纤维/双马树脂预浸料升温过程的  $T_{gel}$  均在 180 °C 以上。根据双马树脂的反应机制可知，碳纤维/双马树脂预浸料在升温凝胶转变中的交联反应机制为反应式(2)所示的主交联反应。根据  $T_{gel}$  随升温速率  $\beta$  的变化规律关系式

$$T_{gel} = 181.8 + 11.4\beta \quad (6)$$

可外推至 0 升温速率，凝胶转变温度略高于 180 °C，符合双马树脂的主交联反应机制。另外，由于凝胶温度与  $T_p$  接近，因此对应的反应程度接近 50%。综上所述可知，以上对碳纤维/双马树脂预浸料凝胶点的判断方法是合理的。

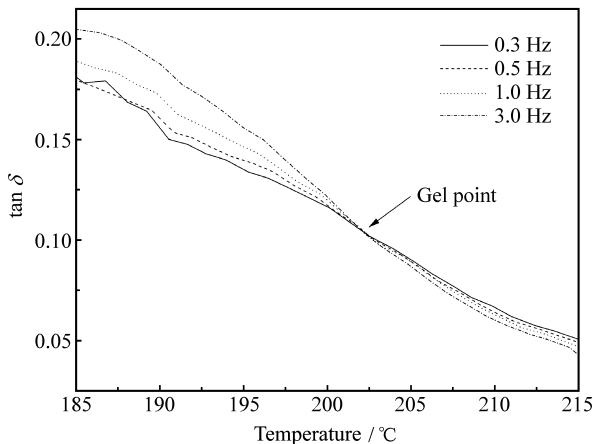


图 8 碳纤维/双马树脂预浸料凝胶转变点  
Fig. 8 Gel point of CF/BMI prepreg

表 1 凝胶转变处的反应程度

Table 1 Reaction conversion at gel point						
$\beta / (^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1})$	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0	Average
$T_{gel} / ^\circ\text{C}$	191.79	199.62	205.62	212.53	213.88	
$\alpha_{gel} / \%$	43.9	49.0	47.2	51.9	48.1	48.0 ±2.6

图 9 是碳纤维/双马树脂预浸料的恒温凝胶时间随恒温温度的关系，可见虽然不同恒温范围内凝胶转变机制不同，但凝胶时间与固化温度之间的关系仍能很好地符合经典 Flory 凝胶理论：

$$t_{gel} = \exp(-9.17 + 7.60 \times 10^3 / T) \quad (7)$$

由式(7)计算凝胶转变点处的表观活化能为 63.2 kJ/mol。180 °C 上下的温度范围内凝胶时间的变化规律都符合式(7)，这可能是因为决定凝胶时间的主要是之前的链增长反应，因此虽然交联反应机制不同，但凝胶时间仍然可满足 Flory 定律。

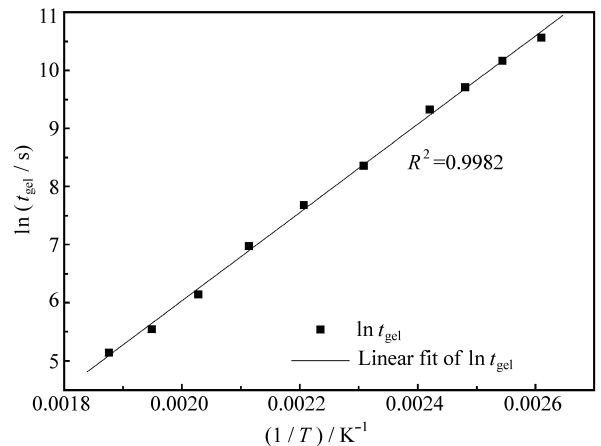


图 9 碳纤维/双马树脂预浸料凝胶时间与恒温温度的关系  
Fig. 9 Relationship between gel time and isothermal temperature of CF/BMI prepreg

固化过程中另一个关键的转变点是玻璃化转变点，其本质是一种松弛转变。当固化体系的玻璃化转变温度随固化程度升高并接近固化温度，整个体系发生玻璃化转变，逐渐进入刚硬的玻璃态，使反应变成扩散控制机制。对固化过程中玻璃化转变点的确定是基于  $E''$  上的松弛峰<sup>[9]</sup>来得到的，即将图 3 中第 II 阶段中  $E''$  的峰顶处作为玻璃化转变点。在升温过程中固化体系因发生部分玻璃化转变使  $E''$  上出现松弛峰；但随着温度进一步升高，体系进入高弹态。图 10 是碳纤维/双马树脂预浸料升温、恒温固化中不同频率下玻璃化转变点的变化规律，240 °C 以上由于温度较高没有明显的玻璃化转变。

由图 10 可见, 升温玻璃化转变温度  $T_{\text{vitr}}$  与升温速率  $\beta$  的线性关系在不同频率下相似, 斜率基本恒定。恒温玻璃化转变点  $t_{\text{vitr}}$  随温度的升高呈指数趋势下降, 温度越高, 频率的影响越小。图 11 是  $T_{\text{vitr}}$ 、 $t_{\text{vitr}}$  与频率对数之间的关系, 由图可见各固化

条件下的玻璃化转变点都表现出明显的松弛特性, 即  $T_{\text{vitr}} - \lg f$  及  $t_{\text{vitr}} - \lg f$  之间符合良好的线性关系, 由此可认为玻璃化转变的确定方法是合理的。将图 11 中参数间线性拟合关系中的截距  $a$ 、斜率  $b$  对升温速率或温度作图, 如图 12 所示, 从而可以得到

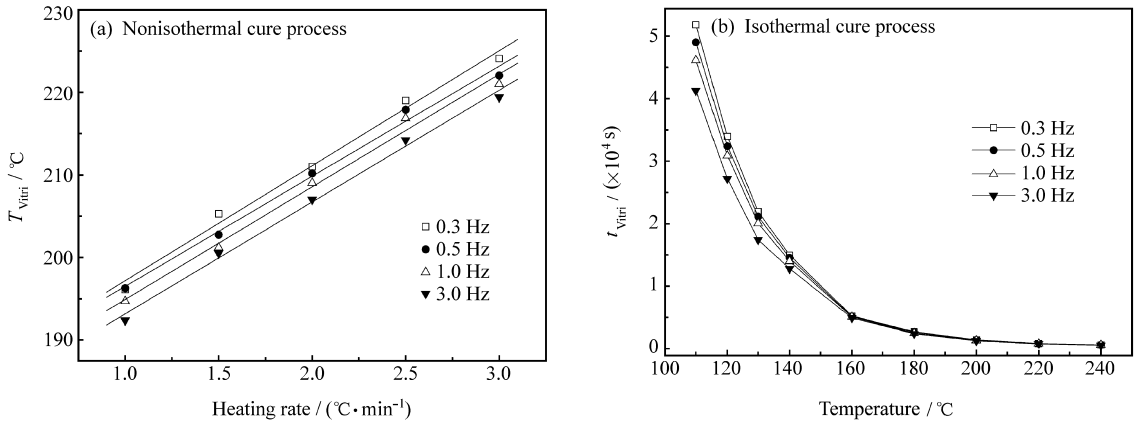


图 10 碳纤维/双马树脂预浸料固化中玻璃化转变点的变化

Fig. 10 Variation of vitrification points of CF/BMI prepreg during the cure processes under different cure conditions

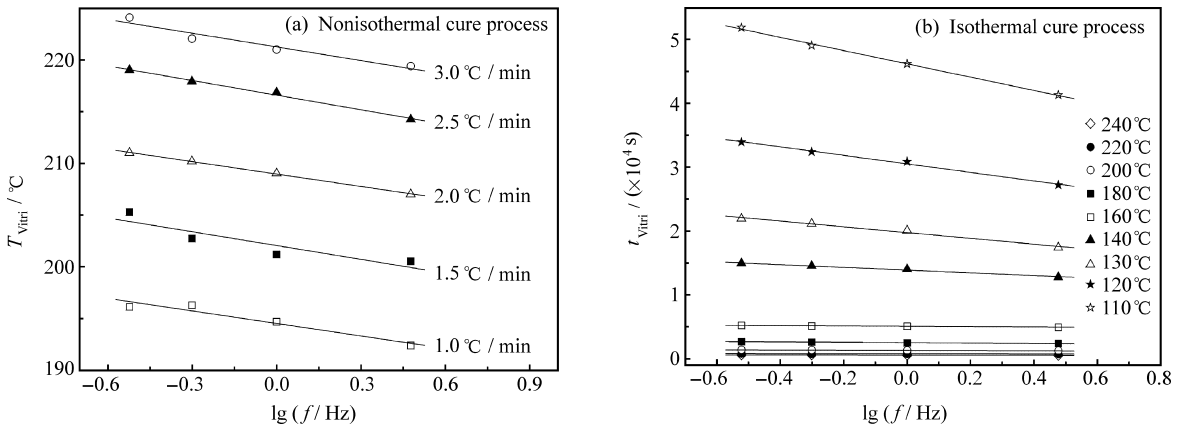


图 11 碳纤维/双马树脂预浸料玻璃化转变点与频率的关系

Fig. 11 Relationship between vitrification and frequency of CF/BMI prepreg

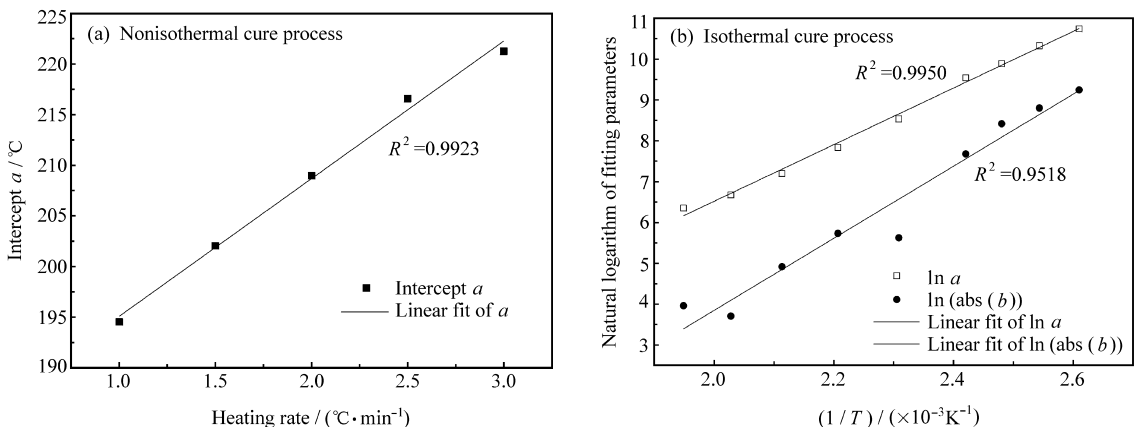


图 12 碳纤维/双马树脂预浸料  $T_{\text{vitr}} - \lg f$ 、 $t_{\text{vitr}} - \lg f$  线性拟合关系中截距  $a$  和斜率  $b$  的变化规律

Fig. 12 Evolution of the fitting parameters in  $T_{\text{vitr}} - \lg f$  and  $t_{\text{vitr}} - \lg f$  relationship of CF/BMI prepreg

$T_{\text{vitri}}(t_{\text{vitri}})$ 与升温速率 $\beta$ (温度 $T$ )、频率 $f$ 之间的关系式:

$$T_{\text{vitri}} = 181.48 + 13.60\beta - 4.32\lg f \quad (8)$$

$$t_{\text{vitri}} = \exp(-7.34 + 6.93 \times 10^3 / T) - \exp(-13.8 + 8.81 \times 10^3 / T) \lg f \quad (9)$$

$$-p(t_{\text{vitri}} - t_{\text{vitri},r}) = \lg(f/f_r) \quad (10)$$

式中: $p$ 是常数;下标 $r$ 代表作为参比的参量。

即式(8)和式(9)。式(9)与通常介电法测量的玻璃化时间(以介电损耗峰定义)与频率之间的关系式<sup>[10]</sup>(式(10))相符。

### 3 结论

(1) 基于动态力学性能的变化特征,DMA适于表征碳纤维/双马树脂预浸料加热过程中的软化、熔融、凝胶、玻璃化转变以及反应特征。

(2) 由于不同温度范围树脂反应机制不同,碳纤维/双马树脂预浸料恒温固化终点的反应程度及力学转变率随恒温温度的变化规律在180℃以上和以下不同,但均呈线性关系。

(3) 实验范围内,预浸料各转变温度和反应特征温度随升温速率的增大而线性升高,凝胶时间与恒温温度的关系符合Flory凝胶理论,玻璃化转变点与频率对数满足线性关系。

### 参考文献:

[1] Boey F Y C, Song X L, Rath S K, et al. Cure reaction for modified diallylbisphenol A/diaminodiphenylsulfone/bismaleimide [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2002, 85(2): 227-235.

[2] 徐传继,顾震隆,杜善义. 碳/双马来酰亚胺层板加压冲击后的损伤研究 [J]. 复合材料学报, 1994, 11(4): 104-109. Xu Chuanji, Gu Zhenlong, Du Shanyi. Study on impact

damage of compressed T300/QY8911 laminates [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 1994, 11(4): 104-109.

[3] Guo Zhansheng, Du Shanyi, Zhang Boming, et al. Modeling the curing kinetics for a modified bismaleimide resin using isothermal DSC [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2004, 92(5): 3338-3342.

[4] Phelan J C, Sung C S P. Cure characterization in bis(maleimide)/diallylbisphenol A resin by fluorescence, FT-IR, and UV-reflection spectroscopy [J]. Macromolecules, 1997, 30(22): 6845-6851.

[5] 周南,于运花,李鹏,等. DMTA法研究上胶剂对碳纤维/双马来酰亚胺树脂基复合材料固化动力学的影响 [J]. 高分子材料科学与工程, 2008, 24(7): 125-128. Zhou Nan, Yu Yunhua, Li Peng, et al. Effect of sizing agents on curing kinetics of carbon fiber/BMI resin composites by DMTA [J]. Polymeric Materials Science and Engineering, 2008, 24(7): 125-128.

[6] Devi K A, Nair C P R, Ninan K N. Diallyl bisphenol A-novolac epoxy system cocured with bisphenol-A-bismaleimide-cure and thermal properties [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2007, 106(2): 1192-1200.

[7] Frigione M, Kenny J M. Effects of storage aging on the cure kinetics of bismaleimide prepregs [J]. Advances in Polymer Technology, 2005, 24(4): 253-265.

[8] Xie Min, Zhang Zuoguang, Gu Yizhuo, et al. A new method to characterize the cure state of epoxy prepreg by dynamic mechanical analysis [J]. Thermochimica Acta, 2009, 487(1/2): 8-17.

[9] Teil H, Page S A, Michaud V, et al. TTT-cure diagram of an anhydride-cured epoxy system including gelation, vitrification, curing kinetics model, and monitoring of the glass transition temperature [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2004, 93(4): 1774-1787.

[10] Fraga I, Montserrat S, Hutchinson J M. Vitrification during the isothermal cure of thermosets: Comparison of theoretical simulations with temperature-modulated DSC and dielectric analysis [J]. Macromolecular Chemistry and Physics, 2008, 209(19): 2003-2011.