

# 改性双马来酰亚胺树脂在 RFI 工艺中的应用

曹 魏<sup>1</sup>, 陈立新<sup>1</sup>, 梁 滨<sup>1,2</sup>, 董建娜<sup>1</sup>, 宋家乐<sup>1</sup>

(1 西北工业大学 理学院应用化学系, 西安 710072; 2 北京航空材料研究院, 北京 100095)

**摘要:** 通过在改性双马来酰亚胺 5405 树脂中加入耐高温热塑性塑料聚芳醚砜 (PES), 获得了满足 RFI 工艺要求、具有良好成膜性的 5405A 树脂膜。该树脂膜在室温不粘手, 能够任意弯曲。在熔渗温度 (130℃) 下, 低黏度 ( $\leq 500\text{mPa}\cdot\text{s}$ ) 的保持时间长达 70min, 在室温存放 3 个月后, 不溶物含量由 1.25% 变化为 2.02%, DSC 曲线表明反应的峰始温度和峰顶温度与放置前无明显差异, 130℃ 凝胶时间由 137min 变化为 135min。参照 5405 树脂的固化工序, 制备了 5405A 树脂浇铸体和单向碳纤维帘子布 (G0827) 增强 5405A 复合材料, 并对性能进行了评价。对比 5405 和 5405A 树脂树脂浇铸体的性能表明, 5405A 力学性能稍有降低, 但韧性得到了明显提高。

**关键词:** 树脂膜熔渗; 改性双马来酰亚胺; 低黏度; 复合材料; 性能

中图分类号: TB332

文献标识码: A

文章编号: 1005-5053(2009)02-0066-05

随着先进复合材料在航空、航天、航海及民用工业中的广泛应用, 对其性价比的要求也越来越高。国际复合材料领域一直致力于研究高性能复合材料的低成本成型技术, 树脂膜熔渗 (Resin Film Infiltration RFI) 就是在树脂传递模塑 (Resin Transfer Molding RTM) 等工艺基础上发展起来的一种新型低成本复合材料制造工艺。采用 RFI 工艺制备复合材料时, 具有增强材料与基体的组合自由度大、赋型性高、纤维含量高 (重量比接近 70%)、孔隙率低<sup>[1,2]</sup> ( $< 2\%$ )、力学性能优异、制品重现性好<sup>[3]</sup>, 且无需制备预浸料, 挥发物少, 有利于操作者身体健康和环境保护等优点, 使其在复合材料成型加工领域越来越受到重视。

RFI 成型工艺用基体材料的性能是限制其应用的一个重要因素。目前作为 RFI 工艺中的基体树脂主要是不饱和树脂和环氧树脂。不饱和树脂耐热性差, 综合性能一般, 环氧树脂耐湿热性能一般, 寻找一种高性能的树脂基体成为 RFI 工艺广泛应用的重点。改性双马来酰亚胺树脂 (BMI) 具有与典型的热固性树脂相似的流动性和可模塑性、耐高温、耐湿热、吸湿率低和热膨胀系数小等优良特性, 已广泛用作飞机主承力结构复合材料的基体树脂。5405 树脂 (改性双马树脂) 具有良好工艺性和力学性能, 最高长期使用温度 130℃, 制备的复合材料构件已在

多种型号军机的承力结构中获得应用。但 5405 树脂不能满足 RFI 工艺对成膜性的要求, 因此, 作者通过在 5405 树脂体系中添加耐热的热塑性塑料 PES, 制备了满足 RFI 工艺要求的树脂膜, 并将该配方体系命名为 5405A。通过研究 5405A 的黏度特性、反应特性、树脂浇铸体和碳纤维增强 5405A 复合材料的性能, 为 5405A 采用 RFI 工艺制备复合材料的推广应用奠定了基础。

## 1 实验部分

### 1.1 主要原材料

5405 树脂: 北京航空材料研究院; 聚芳醚砜 (PES): 徐州工程塑料厂; 单向碳纤维帘子布 (G0827): 北京航空材料研究院。

### 1.2 主要设备及仪器

旋转式黏度仪, NDJ-7 力学性能试验机, CMT-6303 冲击试验机, ZBC-4 FTIR 测试仪, WQF-31Q 差示扫描量热分析仪 (DSC), TA Instruments 2910 Modulated DSC, N<sub>2</sub> 气氛, 标准参比物为 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 300mm 热熔预浸机。

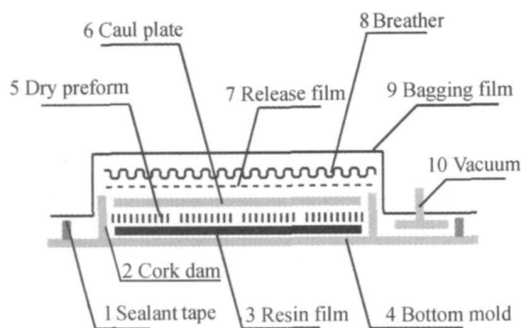
### 1.3 复合材料的制备及性能评价

RFI 工艺是将树脂制成膜或稠状树脂块, 铺覆在模具上, 在树脂膜上放置纤维编织体, 再配有透胶布、匀压板、吸胶粘、真空阀等其他辅助装置, 外围用真空袋密封。通过抽真空形成的压力差, 并在外压作用下, 熔融的树脂由下向上爬升, 浸渍纤维织物, 并填满整个预制体空间, 达到树脂均匀分布, 按照固

收稿日期: 2008-04-29; 修订日期: 2008-08-25

作者简介: 曹魏 (1984—), 男, 硕士研究生, 研究高分子材料合成和复合材料的制备。

化工艺进行固化成型, 图 1 为 RFI 成型工艺示意图, 图 2 为固化工艺。



1 密封胶条; 2 挡块; 3 树脂膜; 4 底模; 5 预成型体  
6 匀压板; 7 透气膜; 8 吸胶毡; 9 真空袋; 10 真空嘴

图 1 RFI 工艺制备复合材料构件示意图

Fig 1 Scheme of fabricating composites by RFI

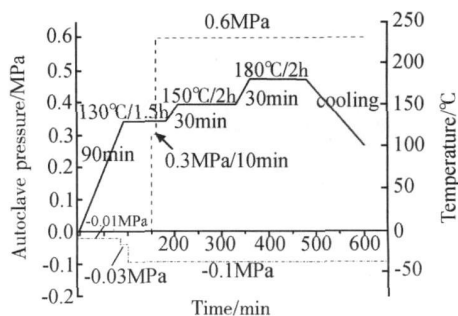


图 2 RFI 固化工艺

Fig 2 The curing procedure of RFI process

### 1.4 性能测试

树脂浇铸体和复合材料性能测试按表 1 进行。

表 1 性能测试标准与依据

Table 1 Standards of Testing

Properties	Test method		Instrument
	Cured resin	Fiber reinforced plastics	
Impact properties	GB/T 2571—1995	—	ZBC-4
Flexural properties	GB/T 2570—1995	GB/T 3356—1982	CMT-6303
Tensile properties	GB/T 2568—1995	GB/T 3354—1982	CMT-6303
Interlaminar shear strength	—	GB/T 3357—1982	CMT-6303
Insoluble matter content of resin	GB/T 2576—2005	—	Soxhlet extraction
Gel time	GB 12007.7—1989	—	Cast iron surface plate

## 2 结果与讨论

### 2.1 树脂膜的工艺性

#### 2.1.1 成膜性

RFI 工艺中使用的树脂膜要求在常温下不粘手, 且能任意弯曲。在美国 California Graphite Machines Inc. 制造的 300mm 预浸机上制备了 5405A 树脂膜, 外观为黄色或浅棕色, 规格为 400g/m<sup>2</sup>。如图 3 所示, 树脂膜能够弯曲收卷, 不粘手、不脆裂。

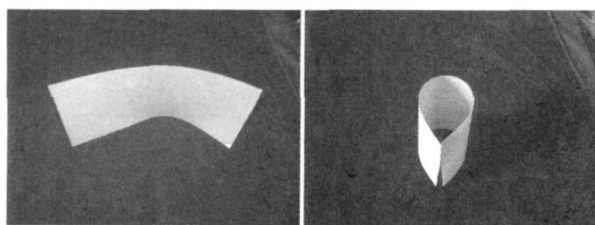


图 3 5405A 树脂膜

Fig 3 Resin film of 5405A

RFI 工艺要求树脂在工作温度下能够长时间保持低黏度, 使树脂能够浸润纤维预制品; 为此研究了 5405A 的粘-温特性和粘-时特性。

由图 4 5405A 树脂恒温条件下黏度随时间变化曲线可知, 当温度由 130°C 分别升至 140°C, 150°C 和 160°C 时, 树脂低黏度 (黏度 ≤ 500mPa·s) 的保持时间由 70min 减少为 56min, 40min 和 29min, 因此将熔渗温度确定为 130°C。在 130°C 时, 树脂黏度 ≤ 500mPa·s 的时间为 70min, 树脂黏度 ≤ 1000mPa·s

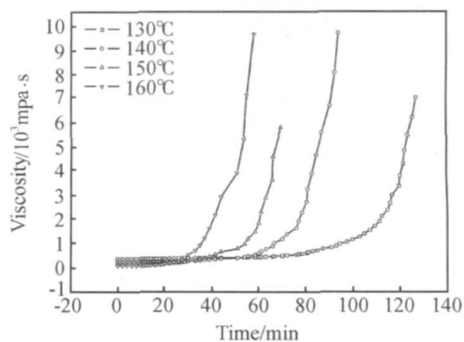


图 4 5405A 树脂粘时曲线

Fig 4 Curve of viscosity versus time for 5405A

#### 2.1.2 黏度特性

的时间更是长达 95min, 有利于在抽真空的条件下树脂充分浸润纤维, 减少气泡残留, 降低孔隙率。

### 2.1.3 存储性

为了考察树脂膜的存储性, 测试了常温下树脂

在不同存储时间内(一周、二周、三周、一月、三月)不可溶含量变化, 不可溶含量与时间的变化关系见表 2 存储 90天后 DSC 曲线见图 5。

表 2 不可溶含量与存储时间的关系

Table 2 The relationship between storage life and time

Resins	Time/day					
	0	7	14	21	30	90
5405	0.76%	0.83%	0.84%	0.87%	0.89%	1.00%
5405A	1.25%	1.30%	1.33%	1.38%	1.41%	2.02%

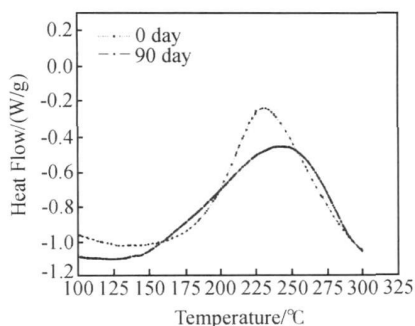


图 5 5405A 树脂存储 90 天后 DSC 曲线变化

Fig 5 5405A DSC curve after 90 day

在常温下, 5405 和 5405A 树脂在存放 3 个月后可溶含量分别由 0.76% 和 1.25% 上升到 1.00% 和 2.02%, 变化很小, 说明在室温储存过程中, 预聚体进一步发生交联反应非常缓慢, 对树脂反应特性几乎没有影响(见图 5 DSC 曲线)。然而, 随着在室温存放时间的延长, 5405A 的成膜性却发生了明显的变化。刚制备的 5405A 树脂膜能够任意弯曲, 二个月后树脂膜在快速弯曲下会碎裂, 三个月后树脂膜仅在缓慢弯曲下不碎裂。由图 5 的 DSC 曲线计算得到刚制备的 5405A 树脂 130~300°C 的放热量为 315.4J/g 存储 90 天后为 309.1J/g 证明分子发生了化学反应。树脂在存放 3 个月后的凝胶时间由 137min 变化为 135min, 进一步证明了树脂体系发生交联化学反应非常缓慢, 这一结果与不可溶含量的测试结果是一致的。由此推测, DSC 曲线反映出热焓的降低可能主要是由分子链线性增长导致的。由上述分析可知, 满足 RFI 工艺要求的 5405A 树脂可在室温存储大约 2 个月的时间。

## 2.2 5405A 树脂反应特性

### 2.2.1 5405A 树脂凝胶特性

凝胶化时间能够反映树脂体系的固化速率, 测试了 5405 和 5405A 树脂的凝胶化时间, 得到了如图

6 所示曲线。从曲线可以看出, 温度越高凝胶化时间越短; 在相同温度下, 5405A 树脂的凝胶化时间比 5405 的凝胶化时间缩短。其原因在于 PES 的加入, 使整个树脂体系产生了物理缠结, 增大了表观黏度, 影响了以扩散为主的固化反应, 使体系产生了自动加速, 致使树脂局部黏度增大从而影响到了表观黏度, 因而凝胶化时间缩短。

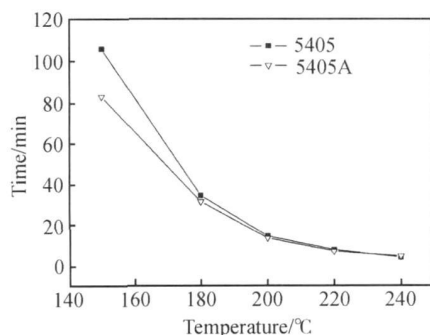


图 6 5405 与 5405A 树脂不同温度下凝胶化时间

Fig 6 Gel time of 5405 and 5405A under varied temperature

### 2.2.2 5405A 树脂的固化特性

利用动态 DSC 方法分别测试了 5405 和 5405A 树脂在 5°C/min, 10°C/min 和 20°C/min 三种升温速率下的 DSC 曲线, 见图 7 和图 8。

由图 7, 图 8 中各升温速率下的峰始温度和峰顶温度外推至 0°C/min 得到 5405 树脂的峰始温度、峰顶温度分别为 130.6°C, 202.3°C。5405A 树脂的峰始温度峰顶温度为 131.7°C, 204.5°C, 数据见表 3。

从各升温速率和外推至 0°C/min 的峰始温度和峰顶温度可以得到, PES 的加入对树脂体系的固化峰始温度和峰顶温度没有影响, 因此, 参照原 5405 树脂的固化工艺和后处理工艺 (130°C/1.5h+

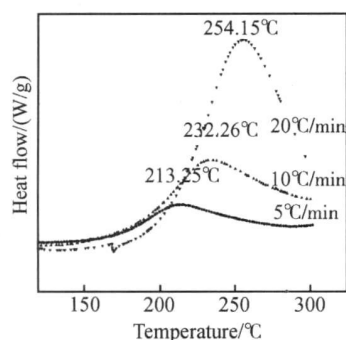


图 7 5405 树脂 DSC 曲线

Fig 7 DSC curves of 5405

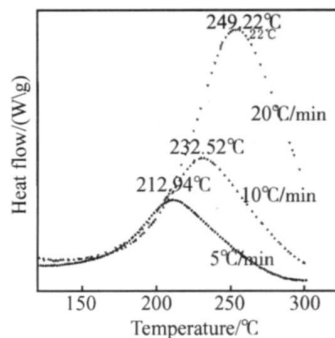


图 8 5405A 树脂 DSC 曲线

Fig 8 DSC curves of 5405A

表 3 DSC 表征不同升温速率下树脂固化峰始峰顶温度

Table 3 Initial and peak temperature on DSC curves under varied heating rate

Resins	Reacting temperature					
	5°C /min		10°C /min		20°C /min	
	$T_i / ^\circ\text{C}$	$T_p / ^\circ\text{C}$	$T_i / ^\circ\text{C}$	$T_p / ^\circ\text{C}$	$T_i / ^\circ\text{C}$	$T_p / ^\circ\text{C}$
5405	140.8	213.3	159.1	232.3	179.5	254.2
5405A	140.2	212.9	160.2	232.5	177.2	249.2

150°C / 3 h + 180°C / 2 h 后处理 200°C / 2 h + 220°C / 4 h) 固化 5405A (如图 2), 并采用 FTIR 方法跟踪 5405A 树脂在  $690\text{cm}^{-1}$  和  $910\text{cm}^{-1}$  处的酰亚胺环中的双键和环氧峰变化, 计算树脂的固化反应程度, 如图 9 所示, 其中环氧基团的转化率达 100%, 酰亚胺环中的双键转化率达 93.5%。

## 2.3 性能评价

### 2.3.1 树脂浇铸体性能

表 4 给出了 5405 和 5405A 树脂浇铸体的性能。PES 加入后, 使弯曲强度和抗拉强度由 176.0 MPa,

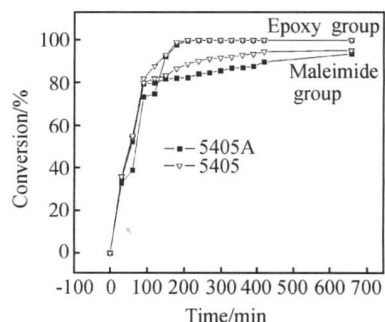


图 9 主要基团转化率

Fig 9 Conversion of epoxy and maleimide group

表 4 5405 和 5405A 树脂浇铸体的性能

Table 4 The properties of neat resins for 5405 and 5405A

Resins	Flexural strength / MPa	Tensile strength / MPa	Tensile modulus / GPa	Elongation at break / %	Impact strength / ( $\text{kJ}/\text{m}^2$ )
5405 <sup>a</sup>	176.0	76.9	3.45	2.70	25.4
5405A	145.9	71.6	3.10	3.05	32.3

\* Note The data cited in references [7].

76.9 MPa 下降到 145.9 MPa, 71.6 MPa, 而延伸率和冲击韧度由 2.70%, 25.4  $\text{kJ}/\text{m}^2$  升高至 3.05%, 32.3  $\text{kJ}/\text{m}^2$ , 说明 PES 加入使体系韧性得到改善。

### 2.3.2 RFI 工艺成型复合材料性能

采用 RFI 工艺制备了单向碳纤维帘子布 G0827/5405A 复合材料, 并与 T300/5405 复合材料

性能数据进行了比较, 结果见表 5。

由表 5 中的数据可见, 由预浸料制备的 T300/5405 复合材料层压板的弯曲强度和模量、拉伸强度和模量以及层间剪切强度均比采用 RFI 工艺制备的单向碳纤维帘子布 G0827/5405A 复合材料的相应性能略高, 其原因一方面是由于单向碳纤维帘子布在纵

表 5 T300/5405 和 G0827/5405A 复合材料性能  
Table 5 The properties of laminates for T300/5405 and G0827/5405A

Laminates	Interlaminar shear strength/MPa	Flexural strength/MPa	Flexural modulus/GPa	Tensile strength/MPa	Tensile modulus/GPa	Volume content of fiber/%
T300/5405 <sup>a</sup>	98.1	1560	108	1787	147	60~63
G0827/5405A	89.0	1520	104	1633	125	57.9

\* Note The data cited in references [7].

向发生了一定程度的弯曲,会导致性能下降,另一方面 G0827/5405A 复合材料纤维体积分数比 T300/5405 复合材料低。

### 3 结论

(1) 5405A 树脂成膜性满足 RFI 工艺要求,常温下可任意弯曲且不粘手,熔渗温度下黏度低,且低黏度 ( $\leq 500 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ ) 保持时间达 70 min,在室温存储 2 个月后,仍能满足成膜性的要求。

(2) 对树脂体系反应特性的研究表明:在相同的温度下,5405A 树脂的凝胶化时间比 5405 树脂的凝胶化时间短,而反应的初始温度和峰顶温度却无明显差异,因而参照 5405 树脂固化工艺和后处理工艺制定的 5405A 树脂的固化工艺为:  $130^\circ\text{C}/1.5\text{h} + 150^\circ\text{C}/2\text{h} + 180^\circ\text{C}/2\text{h}$ , 后处理工艺为  $200^\circ\text{C}/2\text{h} + 220^\circ\text{C}/4\text{h}$ 。

(3) 以 5405A 树脂为基体制备的 G0827 复合材料层压板的基本力学性能优良,其中层间剪切强度、弯曲强度、拉伸强度分别为  $89.0 \text{ MPa}$ 、 $1520 \text{ MPa}$ 、 $1633 \text{ MPa}$ ; 弯曲模量和拉伸模量分别为  $104 \text{ MPa}$  和

$125 \text{ MPa}$  断裂延伸率为 1.25%。

### 参考文献:

- [1] 王东,梁国正. RFI 工艺用双马来酰亚胺树脂膜 [J]. 高分子材料科学与工程, 2002, 18(1): 1.
- [2] 杨梅. RFI 工艺中树脂流动行为和固化过程分析 [D]. 武汉: 武汉理工大学, 2004.
- [3] ALFRED C L, JOHN D M, DAVID HOOD, *et al*. Resin film infusion process simulation of complex shaped composite structures [A]. Collection of Technical Papers-AIAA/ASME/ASCE/AHS Structures Structural Dynamics & Materials Conf [C]. New York: AIAA, 1996. 1828-1837.
- [4] 孔杰,梁国正. 适用于 RFI 工艺用的改型双马来酰亚胺树脂的研究 [J]. 纤维复合材料, 2000, (4), 1-2.
- [5] 王东,梁国正. 用于 RFI 工艺的高性能树脂膜的研究 [J]. 复合材料学报, 2001, 18(1): 1.
- [6] 董萌. RFI 成型工艺用树脂膜的研究 [D]. 西安: 西北工业大学, 2007.
- [7] 梁国正,顾媛娟. 双马来酰亚胺树脂 [M]. 北京: 化学工业出版社, 1997.

## Modified Bismaleimide (BMI) Resin and Its Application in RFI

CAO Wei<sup>1</sup>, CHEN Li-xin<sup>1</sup>, LIANG Bin<sup>1,2</sup>, DONG Jian-na<sup>1</sup>, SONG Jia-le<sup>1</sup>

(1. Department of Applied Chemistry, School of Science, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China; 2. Beijing Institute of Aeronautical Materials, Beijing 100095, China)

**Abstract** 5405A resin film, which the requirements of resin film infusion (RFI) process was developed by adding PES into 5405 modified bismaleimide resin. It can be flexible arbitrarily and shows no stickiness at room temperature. The time of keeping lower viscosity ( $\leq 500 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ ) was 44 min at the infusing temperature ( $130^\circ\text{C}$ ). The insoluble matter content of resin changed from 1.25% to 2.02%, there was no obvious difference for initial temperature and peak temperature on DSC curves and the gel times were 137 min and 135 min respectively at  $130^\circ\text{C}$  before and after storing for 3 months at ambient temperature. The net resin and un-twisted plain weave G0827 carbon fabric reinforced 5405A composite laminates were fabricated. Comparing with 5405 resin, flexible and tensile property of solidified 5405A decreased but toughness increased.

**Key words** resin film infusion; modified bismaleimide resin; low viscosity; composite property