

Z-pin 高效拉挤用双马来酰亚胺树脂改性

周 洲, 还大军, 李 勇, 李丽沙, 刘洪全, 焦 洋
(南京航空航天大学 材料科学与技术学院, 南京 210016)

摘 要: 为了满足双马来酰亚胺树脂(BMI)应用于 Z-pin 高效拉挤的需求, 要求其具有低黏度(500 mPa·s)、耐热(玻璃化转变温度大于 200 °C)、固化快以及韧性好等性能。使用 TDE-85 环氧树脂(EP)降低 BMI 黏度, 并进一步加入改性剂提高树脂的耐热性和力学性能。分别采用黏度测试、差示扫描量热分析、热重分析、力学性能测试等方法研究树脂固化工艺、固化反应动力学、耐热性以及基本力学性能, 筛选最佳树脂体系制备 Z-pin 并进行性能测试与分析。研究结果表明: TDE-85 环氧树脂的加入可以有效降低树脂体系的黏度, 满足高效拉挤工艺性需求。加入改性剂二苯甲烷二异氰酸酯(MDI)提高了 EP-BMI 体系的韧性和耐热性, 玻璃化转变温度为 251 °C, 综合性能达到最优。浇铸体拉伸强度、冲击强度分别为 66 MPa、21 kJ/m², 分别提高了 38%、53%。Z-pin 短梁剪强度为 67 MPa, 与基体结合强度为 31.2 MPa。改性树脂体系充分满足 Z-pin 高效拉挤的工艺需求和性能要求, 具有良好的工程应用价值。

关 键 词: 复合材料; Z-pin 增强; 树脂改性; 高效拉挤; 双马来酰亚胺

中图分类号: V258; TB332

文献标志码: A

Bismaleimide resin modification for Z-pin high efficiency pultrusion

ZHOU Zhou, HUAN Dajun, LI Yong, LI Lisha,
LIU Hongquan, JIAO Yang

(College of Materials Science and Technology,
Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, Nanjing 210016, China)

Abstract: To meet the demand of bismaleimide resin (BMI) for Z-pin high efficient pultrusion applications, its properties such as low viscosity (500 mPa·s), heat resistance (glass transition temperature is more than 200 °C), fast curing and good toughness shall be required. TDE-85 epoxy resin (EP) was used to reduce the viscosity of BMI, and further modifiers were added to improve the heat resistance and mechanical properties of the resin. Viscosity test, differential scanning calorimetry, thermogravimetric analysis and mechanical properties test were used to study the curing process, curing reaction kinetics, heat resistance and basic mechanical properties of the resin, and the best resin system was selected for the preparation of Z-pin and performance test and analysis. The results showed that the addition of TDE-85 epoxy resin can effectively reduce the viscosity of the resin system and meet the demand of high efficiency pultrusion process. The addition of modifier diphenylmethane (MDI) improved the toughness and heat resistance of EP-BMI system. The glass transition temperature was 251 °C, and the comprehensive performance was optimized. The tensile strength and impact strength of the cast body were 66

收稿日期: 2020-11-09

基金项目: 装备预研共用技术项目(41422020110)

作者简介: 周洲(1997—), 男, 助理工程师, 硕士, 主要从事高性能复合材料成型工艺的研究。

引用格式: 周洲, 还大军, 李勇, 等. Z-pin 高效拉挤用双马来酰亚胺树脂改性[J]. 航空动力学报, 2021, 36(10): 2114-2125. ZHOU Zhou, HUAN Dajun, LI Yong, et al. Bismaleimide resin modification for Z-pin high efficiency pultrusion[J]. Journal of Aerospace Power, 2021, 36(10): 2114-2125.

MPa and 21 kJ/m², which increased by 38% and 53%, respectively. The short beam shear strength of Z-pin was 67 MPa and the bond strength with the substrate was 31.2 MPa. In summary, the modified resin system can fully meet the process requirements and performance requirements of high efficiency pultrusion of Z-pin. It has good engineering application value.

Key words: composite materials; Z-pin reinforcement; resin modification; high efficiency pultrusion; bismaleimide

Z-pin 增强复合材料是一种新型复合材料三维增强技术,通过复合材料细微杆(Z-pin)与基体共固化后产生“钉扎”效应并形成稳固的交联结构,有效抑制裂纹扩展,增强层间连接性能,提高纤维增强复合材料的抗剥离能力。因其具有效率高、操作性好、适用于预浸料成型的复合材料等优势,被成功用于 F/A18-E/F 战斗机的进气道与发动机舱门、火箭发动机裙体热防护结构^[1-4]。国内外关于制备 Z-pin 的研究集中在工艺性较好的环氧树脂体系,而复合材料结构中常用的双马来酰亚胺树脂(BMI)用于制备 Z-pin 的报道较少。

BMI 复合材料具耐高温、耐腐蚀、耐辐射、热膨胀系数小等优点,其耐热性仅次于聚酰亚胺,同时兼具优异的透波性和力学性能^[5]。高性能 BMI 复合材料的发展越来越受到重视,不仅在 F-22 和 F-35 战机的机翼、垂尾、支撑梁等主承力结构以及发动机周围的高温区域结构中发挥了重要作用,还逐渐替代环氧树脂用于超声速巡航导弹壳体、火箭发动机机匣、复合裙体等高温工作环境中^[6-9]。针对航空航天中大量应用的 BMI 复合材料,制备 BMI 体系 Z-pin 用作复合材料结构层间增强的需求也越来越大。

Z-pin 的高效拉挤制备研究已经成为一种趋势,其难点在于复合材料尺寸较小,对树脂的综合性能要求极高。近年来国内航空航天领域中广泛使用的 BMI 体系是使用二烯丙基双酚 A 与二苯甲烷型双马来酰亚胺制备的高韧性 QY8911 体系,具有良好的耐热性和力学性能^[10]。该体系在 Z-pin 拉挤过程中存在常温下黏度高,而高温下适用期短、工艺窗口期短的问题,无法满足高效拉挤的工艺条件。针对以上要求,对应用于高效拉挤 Z-pin 的 BMI 树脂提出了新的改性需求:①黏度低,适用期长;②固化反应快,耐热性好;③韧性好,力学性能优良。

目前国内外的 BMI 改性研究主要集中在增韧和提高耐热性方面,工艺性研究较少,且多用于预浸料和树脂传递模塑成型(RTM 成型)^[11-15]。

Wang 等使用液晶型二烯丙基化合物制备了玻璃化转变温度(t_g)在 280 ℃ 以上的 BMI 体系,耐热性优良,但韧性不佳^[16]。王居临等研究了四种环氧改性 BMI 体系, t_g 都在 200 ℃ 以上,其中 TDE-85 的增强效果最佳,D-17 的增韧效果最佳^[17]。Wu 等研究了 BMI 中加入 TDE-85 的冲击和弯曲强度,当质量分数为 20% 时达到冲击强度和弯曲强度的最大值,分别为 13.5 kJ/m² 和 148 MPa,但共混体系的玻璃化转变温度和热稳定性随着 TDE-85 质量分数的增加而降低^[18]。Jena 等将四羟基环氧树脂与 BMI 共混用于纤维缠绕,工艺性优良,但力学性能有待提高^[19]。由以上研究可知,目前常用的工艺改性 BMI 体系主要是通过加入环氧树脂进行复配。其中,TDE-85 含有脂环族环氧基和缩水甘油酯基,具有反应活性高、黏度低、强度高的优点,可以有效降低 BMI 黏度,提高拉挤效率。Z-pin 在服役过程中还需要具有足够的韧性和耐热性,因此仍需选用合适的改性剂来进一步提高 BMI 的综合性能。

本文针对 Z-pin 高效拉挤成型技术进行 BMI 树脂改性研究,通过引入航空级三官能度环氧树脂树脂 TDE-85 改善 BMI 的高效拉挤工艺性,并选用三种常用增韧剂进一步提高体系的韧性和耐热性。结合黏度测试、差示扫描量热分析、固化反应动力学来研究三种增韧体系的固化特性;对比了改性前后树脂的力学性能及耐热性,筛选出最优树脂体系;进行 Z-pin 的高效拉挤与性能测试,优化工艺方案。最终获得一种适用于高效拉挤 Z-pin 的低黏度、适用期 5 h 以上、韧性与耐热性优良的 BMI 改性体系。

1 试验材料及方法

1.1 原材料

4,4'-二苯甲烷型双马来酰亚胺(BDM,广州宏程生物科技有限公司);2,2'-二烯丙基双酚 A(DABPA,湖北玖丰隆化工有限公司);4,5-环氧己烷-1,2-二甲酸二缩水甘油酯(TDE-85,天津晶

东化学有限公司);二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI,济宁泰诺化工有限公司);三羟甲基丙烷缩水甘油醚(6360,苏州市森菲达化工有限公司);聚醚酯体系(HK-10,张家港源邦化工材料有限公

司)。T700/BMI预浸料,山东鼎晟科技股份有限公司;T300/3K碳纤维,日本东丽公司。图1为拉挤装置示意图。表1为用到的试验仪器及设备,图2为部分试剂分子结构式。

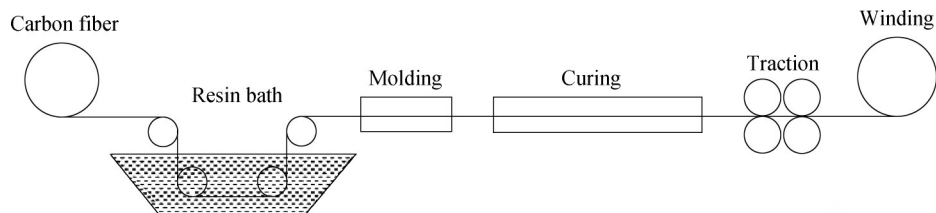


图1 Z-pin拉挤制备示意图

Fig.1 Diagram of Z-pin pultrusion process

表1 试验设备

Table 1 Test instruments

设备名称	型号	生产商
数显恒温水浴锅	HH-2	国华电器有限公司
数显旋转黏度计	SNB-2	上海衡平仪器仪表厂
差示扫描量热仪	200F3	德国 NETZSCH 公司
热重分析仪	209F1	德国 NETZSCH 公司
电子万能试验机	CMT5150	深圳新三思公司
冲击试验机	XJ-300A	吴忠材料试验机公司
红外光谱仪	Nexus670	美国 Thermo 公司
扫描电子显微镜	S-4800	日本 Hitachi 公司

1.2 试样制备

1.2.1 树脂的制备

将 DABPA 与 BDM 按照 1 : 0.87 的质量比例在 130 ℃ 油浴锅中预聚得到 BMI 树脂。

当 BMI 冷却至 90 ℃ 时再加入提前预热过的质量分数为 15% 的 TDE-85 并充分搅拌均匀,获得 EP-BMI 树脂。

向 EP-BMI 中分别加入质量分数为 10% 的增韧剂,得到三种改性 BMI 体系,称为 6360 体系、HK-10 体系、MDI 体系。

1.2.2 浇铸体的制备

将配置好的树脂趁热迅速倒入提前预热至 90 ℃ 的金属模具中,在真空干燥烘箱中进行真空脱泡处理后,按照工艺制度固化,在炉内冷却至室温后取出模具并脱模,加工至测试标准尺寸。

1.2.3 复合材料制备

将树脂倒入具有油浴加热功能的胶槽中,将碳纤维浸入胶槽后经过成型模具以及固化烘箱,固化后制成 Z-pin 并收卷至自动植入机器,植入泡

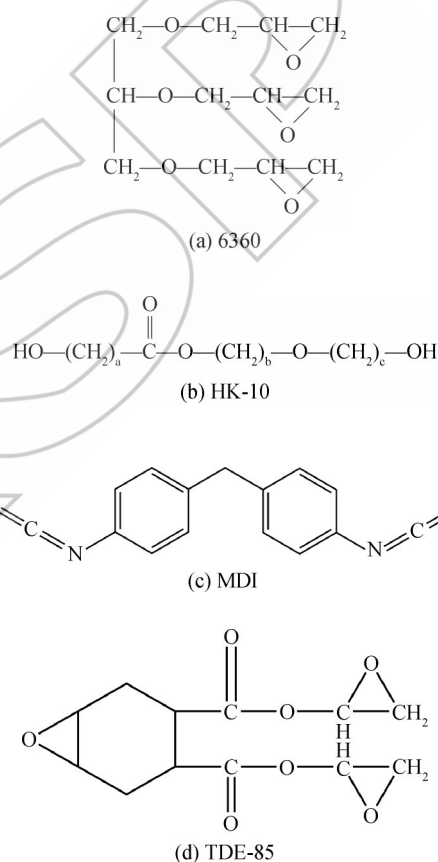


图2 部分试剂分子结构式

Fig.2 Structural formulas for several reagents

沫板制成一定规格的 Z-pin 预制体。将预浸料按照 [0/90] 铺层,加热至 70 ℃ 左右后使用超声设备将预制体中 Z-pin 沿 90° 方向植入预浸料中,按照工艺制度进行共固化。

1.3 测试方法

黏度测试: 将烧杯中的树脂放入电磁搅拌恒温油浴锅中,分别测试不同温度下对应树脂配方的黏度。

固化反应温度测试:采用差示扫描量热仪(DSC),分别测试升温速率为 5、10、20 °C/min, N₂ 氛围下的固化反应。

浇铸体力学性能测试:采用电子万能试验机按照 GB/T 2567-2008 进行测试。

聚合物固化产物测试:采用傅里叶红外光谱仪进行测试,使用 KBr 研磨压片制样。

耐热性测试:采用热失重分析仪,在 N₂ 氛围下将样品以 10 °C/min 的速率升温至 800 °C 进行测试。

复合材料性能测试:采用电子万能试验机,参考 ASTM D-2344 标准进行测试。

2 结果与讨论

2.1 树脂体系黏度特性

通过添加环氧树脂,改善 BMI 体系的黏温特性,满足拉挤工艺性要求,提高拉挤效率。图 3 为不同树脂配方的黏度-温度曲线。从图中可以看出,BMI 树脂初始黏度大,需加热到较高温度才能有效降低黏度,而继续升温则导致树脂过早固化,影响拉挤效率^[20]。拉挤工艺中树脂的最佳黏度为 500 mP·s 左右,环氧树脂的加入使得树脂由于分子链的松弛,升温至 90 °C 即可获得目标黏度,充分发挥了 TDE-85 低黏度的优势。而 6360 由于其多用于稀释剂,自身黏度更低,因此进一步降低了树脂体系的黏度,在加热温度为 80 °C 左右即可接近于 500 mP·s 黏度范围。MDI 体系与 HK-10 体系则分别在 95 °C 与 105 °C 达到 500 mP·s 黏度。

树脂的适用期越长,在 Z-pin 拉挤过程中窗口期就越长,效率越高。图 4 为 105 °C 条件下不同树

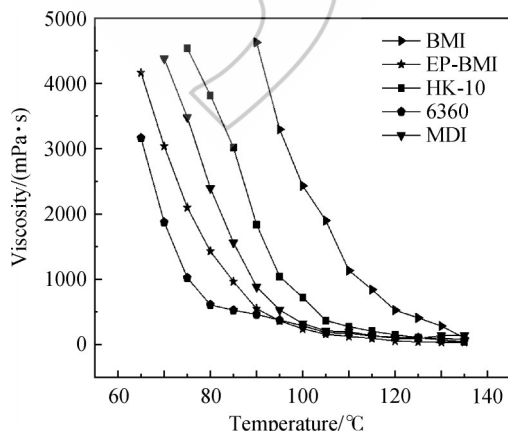


图 3 不同树脂体系的黏度-温度曲线

Fig.3 Viscosity-temperature curves of different resin systems

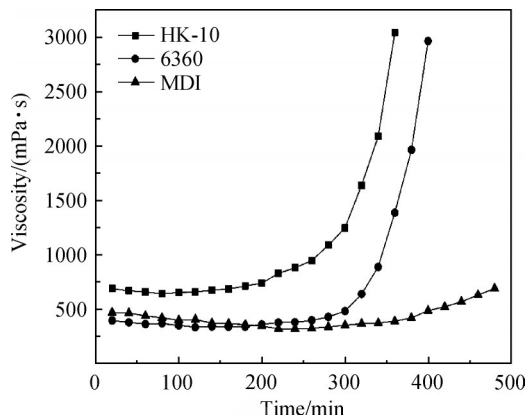


图 4 改性树脂体系黏度-时间曲线

Fig.4 Viscosity-time curves of modified resin systems

脂的黏度-时间曲线,由图可知 HK-10 体系的低黏度区间可以达到 200 min,6360 体系在 300 min 左右,而 MDI 的适用期可以保持在 500 min 以上。HK-10 改性体系由于反应活性较高,因此在低温下就开始缓慢固化,低黏度维持时间较短。而 6360 体系相当于加入了低黏度的环氧树脂,因此适用期有所延长。而 MDI 虽然室温下为晶体,但加热至 70 °C 即可获得极低的黏度,而且其反应活性低,使得树脂体系可以在低黏度下保持较长时间。

2.2 树脂体系固化反应

Z-pin 高效拉挤过程中还需要树脂固化反应较快进行,便于在模具和烘箱中快速成型,提高拉挤效率。图 5 为不同树脂体系在不同升温速率(β)的 DSC 曲线图,热流降低(曲线向下)表示样品放热。

根据 DSC 曲线中的放热起始、峰值、终止位置可以分别确定固化反应的放热起始温度 t_s 、放热峰值温度 t_p 、放热终止温度 t_f ,表 2 列出了三种改性树脂体系的 DSC 数据分析结果。

从图 5 中可以看出升温速率为 20 °C/min 时高温段的放热峰较为明显,反应剧烈,表现为双峰反应。其原因是 BMI 的固化升温速率低时,分子链运动的时间长,交联点缓慢增加,反应较为完全彻底,导致在高温时的交联反应空间位阻增大,链段运动能力小,因此高温下的反应不明显,表现为单峰。而快速升温时在低温段的固化时间短,交联点相对较少,在随后高温段反应过程中的阻碍减小,因此出现了明显的固化双峰。

从表 2 可以看出,改性体系的峰值反应温度在 170 °C 左右,且反应较为集中,放热峰尖锐,可满足 Z-pin 进入烘箱后快速固化成型的需求,保证

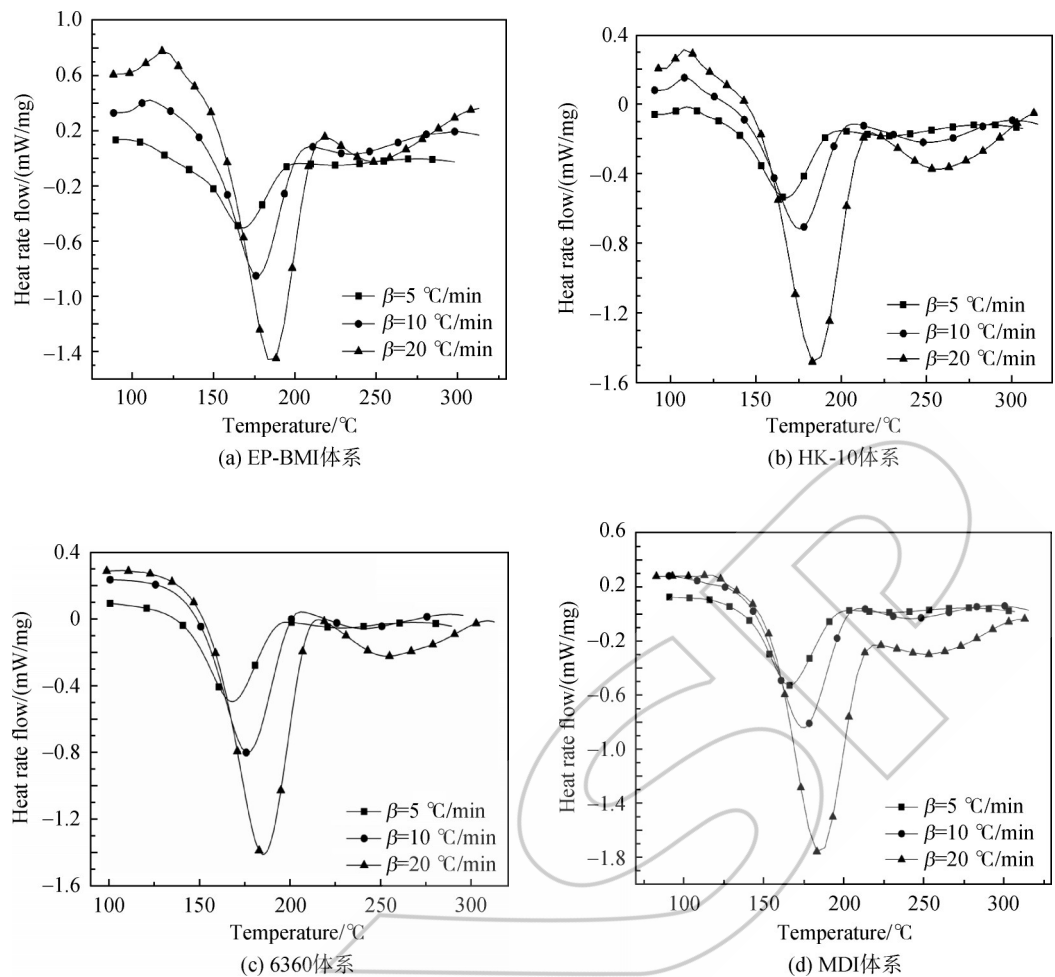


图5 树脂体系不同升温速率的DSC曲线

Fig.5 DSC curves of resin systems with different heating rates

表 2 不同树脂体系 DSC 数据
Table 2 DSC data of different resin systems

体系	$\beta/(^{\circ}\text{C}/\text{min})$	$t_{\text{g}}/^{\circ}\text{C}$	$t_{\text{p}}/^{\circ}\text{C}$	$t_{\text{f}}/^{\circ}\text{C}$	$t_{\text{g}}/^{\circ}\text{C}$
EP-BMI	5	147	169	260	
	10	152	177	279	229
	20	158	186	303	
HK-10	5	143	167	264	
	10	149	175	287	237
	20	154	185	311	
6360	5	141	168	257	
	10	148	176	277	254
	20	155	185	302	
MDI	5	141	165	264	
	10	149	175	285	251
	20	157	183	303	

了拉挤效率。此区间的放热反应主要是BDM中的双键与DABPA中的双键之间发生的烯“ene”加成反应引起的。高温段的放热峰值在250℃左右,主要是由BDM单体与中间体的不饱和双键发生的Diels-Alde加成反应以及少量单体的自聚反应引起的^[21]。固化过程中还出现了明显的热滞后现象,放热峰随着升温速率增加而向高温方向移动,并且峰变得逐渐尖锐。

对比BMI以及EP-BMI体系的玻璃化转变温度分别为273℃与229℃,结果表明:添加环氧树脂大幅度降低了树脂的玻璃化转变温度。由于环氧树脂中的线性酯键结构降低了BMI中刚性基团的交联密度导致玻璃化转变温度 t_{g} 降低。而在三种改性体系中, HK-10体系的 t_{g} 最低,为237℃,是因为延长了酰亚胺中间体的分子链结构,使得两个交联点之间的距离增加,降低了交联密度,导致 t_{g} 下降。而6360和MDI改性体系的 t_{g} 均在250℃以上,两者中存在的大量不饱和活性

基团,与基体中的羟基进行了交联和扩链反应,空间位阻增加,分子链热稳定性好,有效提高了树脂的耐热性。

2.3 固化反应动力学

为了进一步研究三种改性体系在固化过程中的反应过程,需了解固化树脂体系的固化反应动力学参数。其中,活化能反映了树脂固化反应的难易程度,只有体系能量大于活化能时,固化反应才能进行;反应级数体现了树脂体系固化反应的复杂程度。目前采非等温方法研究固化反应动力学的主要方法有式(1)所示的 Kissinger 法和式(2)所示的 Ozawa 法两种。反应级数可用 Crane 方程进行计算,当 $E/(nR) \gg 2t$ 时,可简化为式(3)所示的方程^[22-23]。

$$\ln(\beta/t^2) = -E/(Rt) + \ln(AR/E) \tag{1}$$

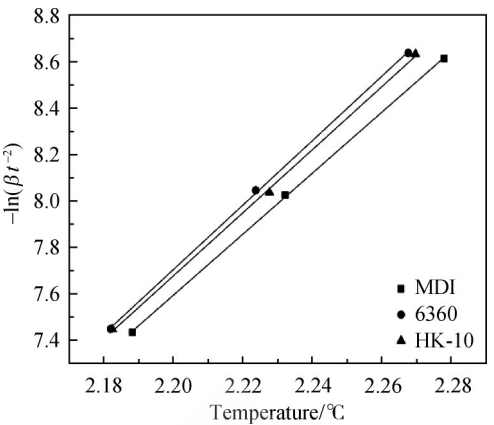
$$d(\ln \beta)/d(1/t) = -1.052E/R \tag{2}$$

$$d(\ln \beta)/d(1/t) = -E/(nR) \tag{3}$$

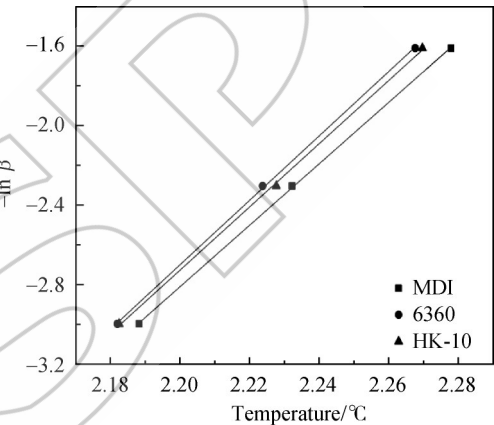
其中 β 为升温速率($^{\circ}\text{C}/\text{min}$); t 为固化反应温度($^{\circ}\text{C}$);理想气体常数, $R=8.314\ 5\ \text{J}/(\text{mol}\cdot^{\circ}\text{C})$; E 为活化能(J/mol); A 为频率因子(min^{-1}); n 为反应级数。

利用 DSC 数据进行多元回归,根据不同方程所得拟合直线如图 6 所示,根据图 6 中拟合直线的斜率以及截距代入方程中可求得动力学参数,如表 3 所示。

由表 3 可知三种树脂体系中 6360 体系活化能最高,该反应相对较难进行,而 MDI 体系活化能最低,说明反应能垒最低而且活性较高,有利于拉挤工艺的固化过程。同时还可以看出,6360 体系的指前因子最大,说明该树脂体系内分子间碰撞的频率要远大于另外两个体系,其突破反应能垒开始反应后,分子间的反应较为活跃,符合方程描述的趋势。另外,由 Crane 方程可知三种体系的反应级数 n 均接近于 1,说明三种反应体系均遵循



(a) Kissinger 方程



(b) Ozawa 和 Crane 方程

图 6 固化反应动力学曲线
Fig.6 Curing reaction kinetics curves

一级反应,即反应进程随温度呈一阶线性关系。综上所述,计算得出三种体系的固化动力学方程分别如下式所示:

$$\frac{d\alpha}{dt} = 2.4 \times 10^{13} (1 - \alpha)^{0.926} \cdot \exp(-1.3 \times 10^4/t) \tag{4}$$

$$\frac{d\alpha}{dt} = 1.2 \times 10^{14} (1 - \alpha)^{0.906} \cdot \exp(-1.5 \times 10^4/t) \tag{5}$$

$$\frac{d\alpha}{dt} = 6.2 \times 10^{13} (1 - \alpha)^{0.941} \cdot \exp(-1.4 \times 10^4/t) \tag{6}$$

表 3 不同树脂体系固化反应动力学参数
Table 3 Curing reaction kinetic parameters of different resin systems

体系	E/(kJ/mol)		E _{ave} /(kJ/mol)	A/10 ¹³ min ⁻¹	n
	Kissinger 方程	Ozawa 方程			
MDI	108.9	109.4	109.9	2.4	0.926
6360	120.6	121.1	121.7	12.0	0.906
HK-10	113.1	114.2	115.4	6.2	0.941

注:表中 E_{ave} 为活化能平均值, A、n 分别为 Kissinger 方程和 Ozawa 方程的参数,具体见式(1)、式(3)。

式中 α 为固化度。

2.4 红外测试

将EP-BMI以及三种改性树脂体系按照各自特征温度充分固化后,制备粉末样品进行红外测试。图7为三种树脂体系的傅里叶变换红外光谱图,从图中可以看出,在波数为 1177 cm^{-1} 附近有马来酰亚胺环中的C=C被打开生成的琥珀酰亚胺环振动峰,由于环氧树脂以及6360的加入使得引入的活性—C—O—键参与了加成反应。波数为 1384 cm^{-1} 与 1511 cm^{-1} 附近为—C—O—C—的振动吸收峰,由于HK-10与MDI分子结构中不含环氧基团,仅有少量链端的C=O键打开后参与了反应,因此在此位置没有明显的峰值。 1707 cm^{-1} 附近为环氧基团对称伸缩振动峰,环氧树脂的加入以及6360改性体系都有活性环氧基团参与烯丙基与酰亚胺基团之间的“ene”加成反应。 2927 cm^{-1} 附近为酰亚胺环中C=N的面外弯曲振动和马来酰亚胺骨架的振动。三种体系在 3448 cm^{-1} 位置有明显的羟基伸缩振动特征峰,这是由于加入的TDE-85树脂与BMI中的氨基反应生成羟基特征峰^[24]。综合红外分析可以判定环氧树脂以及三种改性剂均参与BMD与DABPA的反应,与基体相融性好,可以充分发挥BMI基体和改性剂的综合优势。

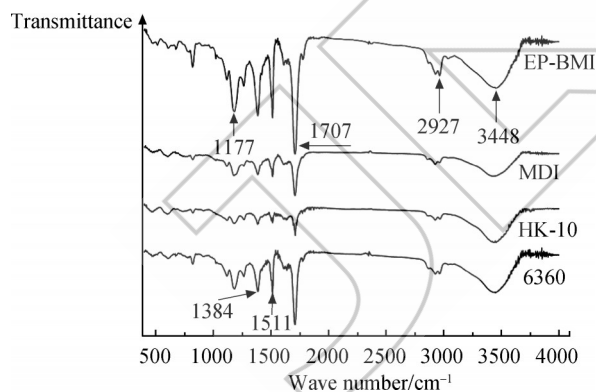


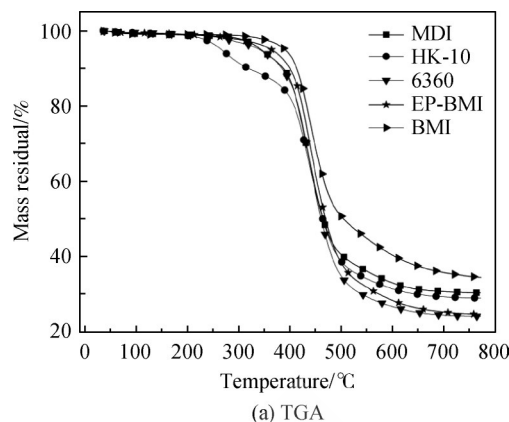
图7 红外光谱图

Fig.7 Infrared radiation spectra

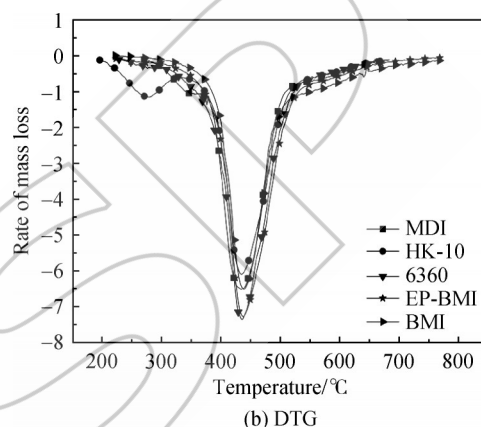
2.5 耐热性测试

BMI的独特优势就是其优良的耐热性,树脂改性也往往以损失耐热性为代价。因此对不同配方树脂进行了热重分析。图8为不同体系树脂的TGA(样品残余质量比)曲线图与DTG(失重率)曲线图。

从图8中可以看出,TDE-85的加入将BMI在 $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的残碳率由 34.5% 降低到了 24.6% ,起



(a) TGA



(b) DTG

图8 不同树脂体系TGA和DTG曲线

Fig.8 TGA and DTG curves of different resin systems

始分解温度也有所降低。从TGA曲线中可以看出6360体系起始分解温度较高,说明6360体系的活化能最高,验证了固化动力学方程中的计算结果。但是其升温至 $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以上残碳率已经远远低于其他体系,而且DTG曲线也表明其高温下失重速率最高,结合动力学方程中6360体系的指前因子最高,可以得知其高温下分子碰撞频率最高,且含有环氧基团的6360自身不耐热,高温下分解最快。而HK-10体系虽然最终残碳率高且失重速率较慢,但是在 $240\text{ }^{\circ}\text{C}$ 就已经开始分解失重,是因为引入柔性分子链端的化学键不稳定,受热后难以保持原有性质。而MDI改性体系综合表现较好,由于其含有大量的苯环,主链稳定性增加,升温至 $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的残碳率为 30.4% ,明显提高了EP-BMI的耐热性。从TGA数据中可以看出,BMI以及其改性体系的最快热失重温度基本一致,是因为BMI骨架结构开始分解,结合三种改性体系的DTG曲线可以进一步验证失重速率最高点均在 $430\text{ }^{\circ}\text{C}$ 附近。

2.6 力学性能测试

为了筛选出综合性能最优的树脂改性体系，还需对树脂浇铸体进行力学性能测试，按照 GB/T2567-2008 进行测试。其中，拉伸试样如图 9(a) 所示，标距 $L=50\text{ mm}$ ，宽度 $b=10\text{ mm}$ ，厚度 $h=4\text{ mm}$ 。拉伸测试过程如图 9(b) 所示。图 9(c) 是三种树脂体系以及 BMI 与 EP-BMI 树脂的拉伸测试结果。从图中可以看出，BMI 树脂的拉伸强度为 47 MPa，环氧树脂的加入降低了树脂基体的拉伸强度至 42 MPa，而拉伸模量则从原有的 3.9 GPa 提高到 4.2 GPa。加入改性剂后，MDI 改性效果最明显，其拉伸强度达到了 66 MPa，因为 MDI 两端的不饱和活性端基 —N=C=O 与环氧树脂以及 BMI 中的大量羟基发生了扩链反应，降低了交联程度，使得拉伸过程中链运动增加，强度明显提高。而 6360 体系与 HK-10 体系的拉伸强度分别为 57 MPa 和 53 MPa，在 EP-BMI 的基础

上均有所提高。

图 10(a) 为弯曲试样，其中宽度 $b=15\text{ mm}$ ，厚度 $h=4\text{ mm}$ ，跨距 $L=65\text{ mm}$ 。测试过程如图 10(b) 所示。图 10(c) 为弯曲测试结果。由结果可知，加入弯曲强度较高的 TDE-85 树脂将 BMI 的弯曲强度从 101 MPa 提高到了 104 MPa。而 HK-10 的加入则大幅度降低了树脂的弯曲强度和弯曲模量，可能由于其中含有许多的极性羟基参与了 DABPA 的加成反应，降低了树脂厚度方向的承载能力，使得弯曲强度明显下降。其中，6360 体系的弯曲强度高达 143 MPa，弯曲模量为 4.5

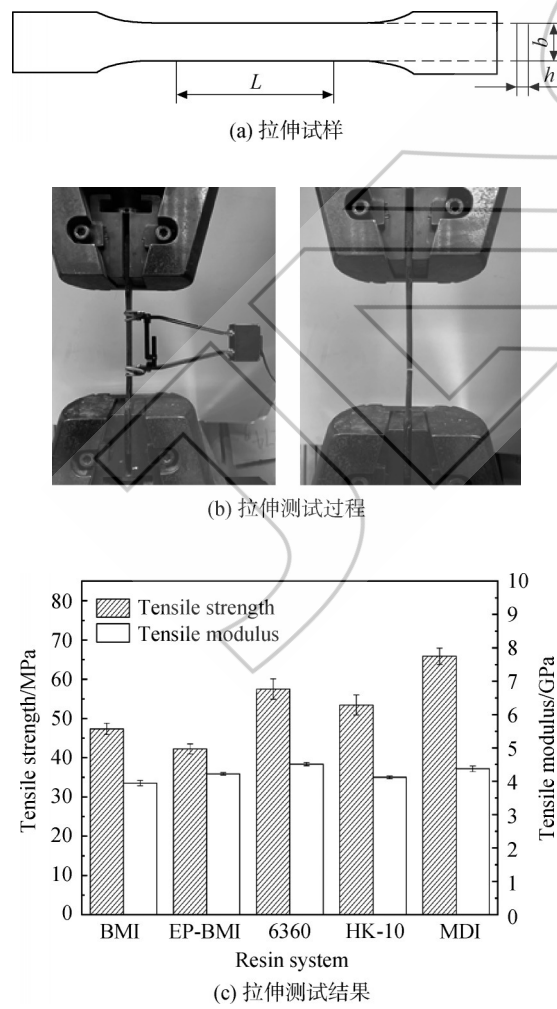


图 9 不同树脂体系拉伸测试
Fig.9 Tensile test of different resin systems

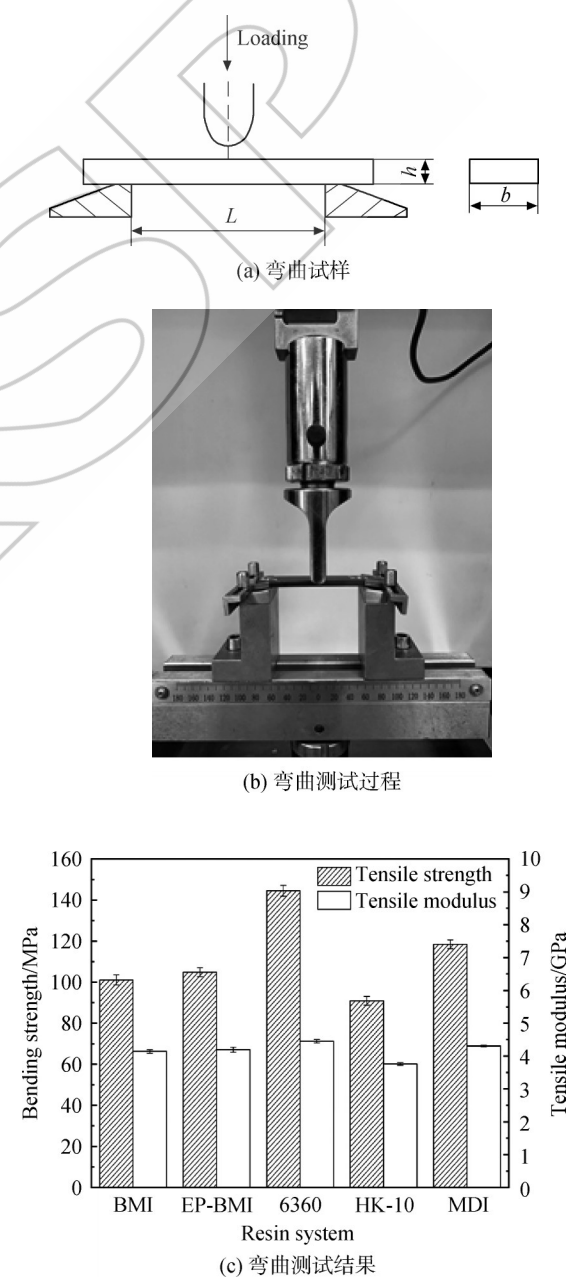


图 10 不同树脂体系弯曲测试
Fig.10 Bending test of different resin systems

GPa,性能达到了最佳,这是由于其中的三官能度环氧基团发挥了力学性能优势。MDI改性体系的弯曲强度可以达到119 MPa,但是其弯曲模量未见明显提高。

由于BMI中芳香链的存在和较高的交联密度导致树脂脆性较大,因此改性体系常常希望得到较好的韧性。图11(a)为冲击测试试样尺寸,图11(b)为冲击试样,图11(c)、图11(d)为韧性测试结果。其中树脂冲击韧性以及拉伸断后延伸率数据可以看出,BMI以及加入环氧树脂后的冲击强度以及断裂延伸率都表现欠佳,说明树脂脆性较大。而6360改性体系的冲击强度提高到了18 kJ/m²,MDI体系则达到了21 kJ/m²,而HK-10体系冲击强度高达22 kJ/m²。三种改性剂都引入了柔性分子链,可以分散载荷来减小内部应力,其中HK-10的链段相对较长,使得BMI树脂的刚性链端具有更好的柔韧性,降低了交联密度,因此增韧效果明显但玻璃化转变温度降低。MDI中的异

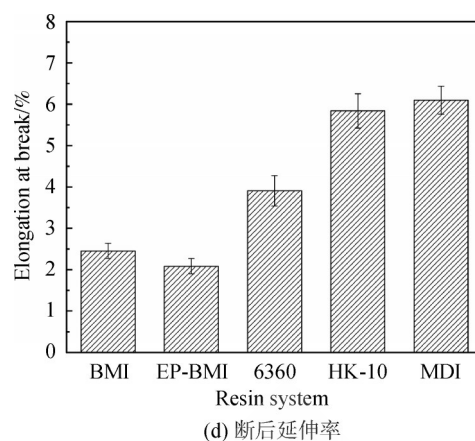
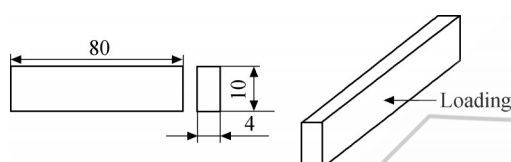


图11 冲击测试及树脂韧性测试结果

Fig.11 Impact strength test and resin toughness data

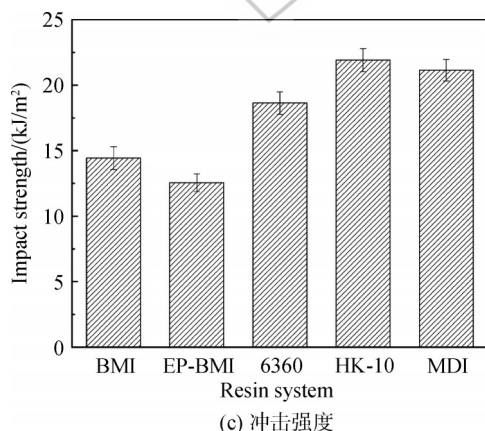
氰酸酯与环氧树脂中的羟基通过加成反应形成了柔性交联网络,改变了刚性分子结构,降低了树脂脆性,但保持较好的耐热性。从断后延伸率数据中可以看出在三种改性体系中,含有环氧基团的6360固化后分子链刚性较大,不能有效减缓冲击,改性效果相对欠佳。而HK-10与MDI改性体系的断后延伸率则分别达到5.8%与6.1%,其结果与冲击强度数据趋势一致,同时也验证了改性剂的加入有效改善了BMI的脆性,增韧效果明显。



(a) 冲击试样尺寸(单位:mm)



(b) 冲击试样



(c) 冲击强度

2.7 复合材料制备与性能测试

综合树脂的黏度、耐热性、固化特性以及力学性能数据,选择综合性能最佳的MDI-EP-BMI作为最优树脂体系,使用3K/T300碳纤维进行Z-pin的拉挤工艺研究。结合该体系的固化反应动力学以及DSC数据,制定其固化工艺制度,并对实际拉挤过程的工艺温度进行匹配。经过工艺参数的优化,最终确定该树脂的最佳拉挤工艺为:胶槽温度为90℃;模具温度为125℃;烘箱温度为180℃+220℃+250℃;拉挤速率可以达到0.5 m/min,满足高效生产要求。并在此工艺制度下测试Z-pin的含胶量可以稳定的达到42%,固化度达到92%左右。图12为通过连续拉挤成型后制备的直径为0.5 mm的Z-pin。

参考复合材料短梁剪的测试方法,使用试验室自制夹头进行Z-pin短梁剪力性能测试,计算结果表明其强度为67 MPa,离散系数为2.4%,可见纤维与树脂结合牢固,符合预期强度要求。在植入过程中,没有出现劈裂或脆断等损伤现象,可以顺利植入至预浸料底层,说明改性树脂体系Z-pin的刚度和韧性满足要求。

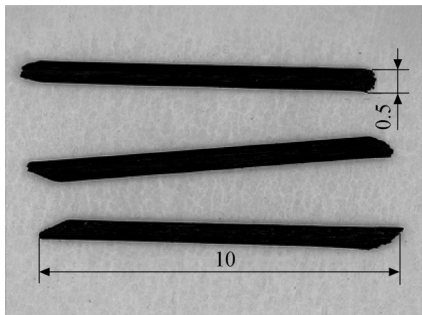


图 12 Z-pin 形貌(单位:mm)
Fig.12 Z-pin morphology (unit:mm)

图 13 为该树脂体系制备的 Z-pin 在电镜下沿纤维方向的形貌,从图中可以看出,树脂均匀地包裹在纤维周围,纤维取向保持高度一致,且内部无缺胶或树脂富集区,说明改性体系 BMI 树脂满足 Z-pin 拉挤的工艺性要求。纤维在低黏度树脂中充分浸润,经过烘箱中快速固化后保持了纤维取向的一致性,可以有效传递载荷,在使用过程中充分发挥 Z-pin 增强优势。

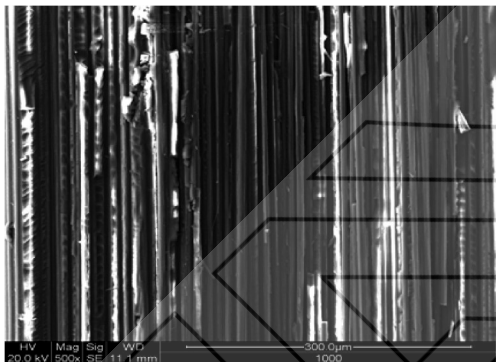


图 13 Z-pin 沿纤维方向电镜照片
Fig.13 Electron microscopic image of Z-pin in fiber direction

图 14 为形貌仪下 Z-pin 垂直于纤维方向的照片,可以看出改性树脂与纤维浸润性良好,没有界面产生,分布均匀,未见干斑或裂缝。截面基本呈圆形,便于顺利植入预浸料以及和基体树脂进行共固化。进一步验证了在拉挤过程中,胶槽中的低黏度树脂与纤维充分浸润,且在成型模具中保持较好的匹配性,与纤维结合紧密,可以充分满足高效拉挤的工艺性需求,达到预期效果。

为了测试该树脂体系 Z-pin 与 BMI 基体的结合强度,参考文献[25]进行桥率试验。使用 BMI 预浸料进行铺层,单个样品尺寸为 40 mm×20 mm×4 mm,在中间层铺设 0.04 mm 厚的聚四氟乙烯薄膜,防止固化过程中树脂胶接对 Z-pin 拔

出强度的计算产生影响。在中间区域使用超声植入设备植入密度为 5 mm×5 mm 的 Z-pin,完全固化后打磨表面并胶接至 T 型接头,进行拔脱试验。图 15 为桥率试验以及拔脱后试样形貌。

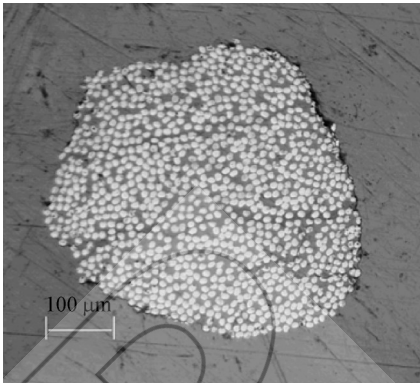


图 14 Z-pin 垂直纤维方向形貌仪照片
Fig.14 Image of Z-pin in vertical fiber direction



(a) 桥率实验



(b) Z-pin 拔出后形貌

图 15 Z-pin 桥率试验与拔脱后形貌
Fig.15 Z-pin bridge rate test and morphology after pull-out

试验中,载荷通过复合材料基体传递到 Z-pin 轴向,在 Z-pin 与复合材料界面之间产生切应力,计算得出拔脱强度为 31.2 MPa,离散系数为 3.7%,拔出后 Z-pin 依然保持原有形貌,说明该体系改性树脂固化之后与 BMI 基体相容性好,经过共固化之后产生了稳固的交联结构,Z-pin 与基体结合力强,满足层间增强使用要求。

3 结 论

分别通过黏度测试、DSC 测试、TG 测试和力学性能测试研究了 TDE-85 环氧树脂改性 BMI 的工艺性和固化特性,以及进一步加入三种改性剂后树脂体系的韧性、耐热性等综合性能。

1) 加入质量分数为 15% 的 TDE-85 环氧树

脂使得BMI的黏度在90℃即可达到500 mPa·s, 固化反应快, 满足Z-pin高效拉挤的工艺性需求, 但韧性降低了13%, 耐热性降低了16%。

2) 对比三种改性EP-BMI体系综合性能, 结果表明二苯甲烷二异氰酸酯改性效果最佳, 冲击韧性为21 kJ/m², 提高了33%, 断后延伸率为6.1%, 提高了两倍以上, 韧性得到了明显提升; 树脂800℃的残碳率为30.4%, 玻璃化转变温度为251℃, 满足Z-pin的耐热性需求。

3) 研究结果表明, 改性树脂体系最佳拉挤工艺为胶槽90℃, 固化温度180℃+220℃+250℃, 拉挤速率可以达到0.5 m/min, Z-pin性能最佳; 短梁剪强度为67 MPa, 拔脱强度为31.2 MPa, 树脂与基体结合力强, 综合性能优良, 满足Z-pin层间增强使用要求。

参考文献:

- [1] 张向阳, 李勇, 褚奇奕, 等. 碳纤维/酚醛树脂体系Z-pin加捻拉挤工艺及其性能[J]. 航空动力学报, 2015, 30(7):1638-1644.
ZHANG Xiangyang, LI Yong, CHU Qiyi, et al. Z-pin twisting pultruded technology and its properties of carbon fiber/phenolic resin system[J]. Journal of Aerospace Power, 2015, 30(7):1638-1644. (in Chinese)
- [2] 包建文, 蒋诗才, 张代军. 航空碳纤维树脂基复合材料的发展现状和趋势[J]. 科技导报, 2018, 36(19):52-63.
BAO Jianwen, JIANG Shicai, ZHANG Daijun. Development status and trend of aviation carbon fiber resin matrix composites[J]. Science and Technology Review, 2018, 36(19):52-63. (in Chinese)
- [3] GAYE K, ERDEM S. Impact resistance of Z-pin-reinforced sandwich composites[J]. Journal of Composite Materials, 2019, 53(26/27):3681-3699.
- [4] 冯波, 王晓洁, 惠雪梅. 复合材料Z-pin增强技术研究现状[J]. 玻璃钢/复合材料, 2012(2):82-85.
FENG Bo, WANG Xiaojie, HUI Xuemei. Research status of Z-PIN enhancement technology for composite materials[J]. Fiber Reinforced Plastics/Composites, 2012(2):82-85. (in Chinese)
- [5] LIU S Y, CHEN Y Z, CHEN P, et al. Properties of novel bismaleimide resins and thermal ageing effects on the ILSS performance of their carbon fibre bismaleimide composites[J]. Polymer Composites, 2019, 40(Suppl.2):1283-1293.
- [6] 宣海军, 陆晓, 洪伟荣, 等. 航空发动机机匣包容性研究综述[J]. 航空动力学报, 2010, 25(8):1860-1870.
XUAN Haijun, LU Xiao, HONG Weirong, et al. Review of aero-engine case containment research[J]. Journal of Aerospace Power, 2010, 25(8):1860-1870. (in Chinese)
- [7] 宋健, 温卫东. 不同温度下树脂基复合材料层合板力学性能试验[J]. 航空动力学报, 2016, 31(4):1006-1018.
SONG Jian, WEN Weidong. Mechanical properties test of resin matrix composite laminates at different temperatures[J]. Journal of Aerospace Power, 2016, 31(4):1006-1018. (in Chinese)
- [8] 张勇波, 傅惠民, 王治华. CCF300/QY8911单向纤维增强复合材料纵向压缩性能预测[J]. 航空动力学报, 2013, 28(6):1231-1235.
ZHANG Yongbo, FU Huimin, WANG Zhihua. Prediction of longitudinal compression performance of CCF-300/QY-8911 unidirectional fiber reinforced composite [J]. Journal of Aerospace Power, 2013, 28(6):1231-1235. (in Chinese)
- [9] 李健芳, 郭鸿俊, 高杨, 等. MT300/802双马树脂基复合材料固化工艺及高温力学性能[J]. 宇航材料工艺, 2019, 49(4):34-40.
LI Jianfang, GUO Hongjun, GAO Yang, et al. Curing process and high temperature mechanical properties of MT300/802 double horse resin matrix composites[J]. Aerospace Material and Technology, 2019, 49(4):34-40. (in Chinese)
- [10] 赵渠森. QY8911树脂系列及其工程应用[J]. 工程塑料应用, 1995(1):1-8.
ZHAO Qusen. QY8911 resin series and its engineering application[J]. Engineering Plastics Application, 1995(1):1-8. (in Chinese)
- [11] GU A J. High performance bismaleimide/cyanate ester hybrid polymer networks with excellent dielectric properties[J]. Composites Science and Technology, 2006, 66(11):1749-1755.
- [12] JIANG H, WANG R M, SHAMEEL F, et al. Optimization and preparation of an allyl phenoxy-modified bismaleimide resin[J]. High Performance Polymers, 2016, 28(6):677-684.
- [13] LIU C, DONG Y F, LIN Y, et al. Enhanced mechanical and tribological properties of graphene/bismaleimide composites by using reduced graphene oxide with non-covalent functionalization[J]. Composites Part B, 2019, 165(2):491-499.
- [14] ZOU Q, XIAO F, GU S Q, et al. Toughening of bismaleimide resin based on the self-assembly of flexible aliphatic side chains[J]. Industrial and Engineering Chemistry Research, 2019, 58(36):16526-16531.
- [15] QU C Y, CHANG J Y, LIU C W, et al. Novel allyl and propenyl monomers for modification of the bismaleimide resins, with excellent dielectric properties and high glass transition temperatures[J]. High Performance Polymers, 2020, 32(1):116-126.
- [16] WANG K X, WANG Y Y, CHEN P, et al. Novel bismaleimide resins modified by allyl compound containing liquid crystalline structure[J]. Advances in Polymer Technology, 2018, 37(1):281-289.
- [17] 王居临, 王钧. 环氧树脂改性双马来酰亚胺复合材料力学性能及耐热性能研究[J]. 玻璃钢/复合材料, 2014(5):25-31.
WANG Julin, WANG Jun. Study on mechanical properties and heat resistance of epoxy resin modified bismaleimide composites[J]. Fiber Reinforced Plastics/Composites, 2014(5):25-31. (in Chinese)

- [18] WU G L, KOU K C, CHAO M, et al. Preparation and characterization of bismaleimide-triazine/epoxy interpenetrating polymer networks[J]. *Thermochimica Acta*, 2012, 537:44-50.
- [19] JENA R K, YUE C Y, SK M M, et al. A novel high performance bismaleimide/diallyl bisphenol A (BMI/DBA) - epoxy interpenetrating network resin for rigid riser application [J]. *RSC Advances*, 2015, 97(5):79888-79897.
- [20] 祝君军, 文友谊, 何屹, 等. 改性双马来酰亚胺树脂的化学流变性研究[J]. *塑料工业*, 2018, 46(8):85-88.
ZHU Wenjun, WEN Youyi, HE Qi, et al. Study on chemical rheology of modified bismaleimide resin[J]. *China Plastics Industry*, 2018, 46(8):85-88. (in Chinese)
- [21] ROZENBERG B A, DZHAVADYAN E A, MORGAN R, et al. High-performance bismaleimide matrices: cure kinetics and mechanism[J]. *Polymers for Advanced Technologies*, 2002, 13(10):837-844.
- [22] LIU X Y, LI L, CHEN Z B, et al. Curing behavior, thermal, and mechanical properties of N,N'-(4,4'-diphenylmethane) bismaleimide/2,2'-diallylbisphenol A/3-allyl-5,5-dimethylhydantoin resin system[J]. *High Performance Polymers*, 2020, 32(6):631-644.
- [23] 周浩然, 荆佳奇, 王德志, 等. 双马来酰亚胺工艺改性及性能[J]. *复合材料学报*, 2020, 37(6):1278-1284.
ZHOU Haoran, JING Jiaqi, WANG Dezhi, et al. Study on chemical rheology of modified bismaleimide resin[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2020, 37(6): 1278 - 1284. (in Chinese)
- [24] HUANG F W, HUANG F R, ZHOU Y, et al. Preparation and properties of bismaleimide resins modified with hydrogen silsesquioxane and dipropargyl ether and their composites[J]. *Polymer Journal*, 2010, 42(3):261-267.
- [25] DAI S C, YAN W, LIU H Y, et al. Experimental study on Z-pin bridging law by pullout test[J]. *Composites Science and Technology*, 2004, 64(16):2451-2457.

(编辑:陈 越)