

# 6421 双马来酰亚胺树脂的反应流变性及树脂传递模塑成型工艺研究

Study on the RTM Conditions and Composite Properties of 6421 BMI Resin

许亚洪<sup>1</sup>, 秦 明<sup>2</sup>, 李小刚<sup>1</sup>, 益小苏<sup>1</sup>  
(1 北京航空材料研究院, 北京 100095; 2 浙江大学, 杭州 310027)  
XU Ya-hong<sup>1</sup>, QIN Ming<sup>2</sup>, LI Xiao-gang<sup>1</sup>, YI Xiao-su<sup>1</sup>  
(1 Institute of Aeronautical Materials, Beijing 100095, China;  
2 Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

**摘要:** 对用于 RTM 工艺的 6421 双马来酰亚胺 (BMI) 树脂体系的反应流变特性进行了研究, 并根据流变特性确定 RTM 工艺的两个主要参数: 模具温度 110~ 140℃, 注射压力小于 0.5 MPa。结果表明, 按此工艺条件可顺利成型先进 RTM 复合材料, 且复合材料的表面质量良好、孔隙率低, 达到先进复合材料的性能要求。同时对 RTM 成型的编织复合材料的力学性能进行了初步的表征。  
**关键词:** BMI 树脂; 流变特性; RTM 工艺; 编织复合材料  
**中图分类号:** TB322   **文献标识码:** A   **文章编号:** 1001-4381 (2002) 12-0039-02

**Abstract:** The curing properties and rheological behavior of 6421 BMI resin for RTM were studied with DSC and viscometer, respectively. Based on these experimental results, two most important RTM processing parameters, the mold temperature and the injection pressure were determined. When the temperature of mold is 110~ 140℃ and the injection pressure is less than 0.5 MPa, the composite can be well RTM molded. Both the surface quality and the void volume in the composite are satisfying. Braided carbon composite samples were manufactured using the resin and RTM method. The mechanical properties were evaluated.  
**Key words:** BMI resin; rheological behavior; RTM; braiding composite

树脂传递模塑 (RTM) 工艺是先进复合材料的低成本制造技术之一, 打破了长久以来高性能复合材料必然具有高制造成本的传统, 近年来已经被广泛地应用于航空、航天、汽车、造船等领域<sup>[1-3]</sup>。RTM 工艺用树脂的主要特点是: (1) 工艺过程中必须有足够低的粘度及足够长的适用期; (2) 树脂在工艺过程中无小分子挥发物产生。6421<sup>[4]</sup> BMI 树脂就是针对 RTM 工艺的特点, 新近开发的一种高性能低粘度树脂。本工作对该树脂的反应流变特性进行了研究, 并根据其流变特性规律制定了合理的 RTM 工艺, 成功地成型了二维编织复合材料, 为成型更为复杂的复合材料结构件打下了基础。

## 1 实验方法

### 1.1 原料及测试

6421 BMI 树脂由北京航空材料研究院自行开发研制。试验用碳纤维为 12K 的 T700。采用美国科学流变仪器公司的 DSC 分析仪对 6421 进行反应性研

究, 升温速率为 5℃/min。粘度特性采用上海天平厂的 NDJ-1 旋转粘度计以及可控温的油浴设备。力学性能测试按有关标准进行。

### 1.2 RTM 设备

6421 树脂的 RTM 过程温度较高, 因此专为其设计了如图 1 所示的高温 RTM 设备。

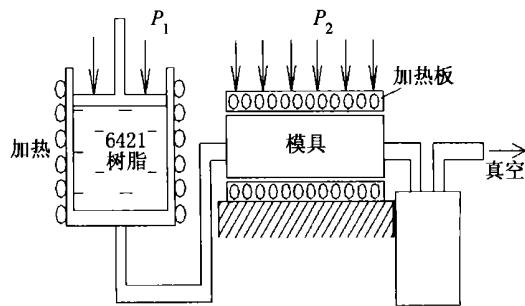


图 1 高温树脂的 RTM 设备  
Fig. 1 RTM apparatus for 6421 BMI resin

## 2 结果及讨论

## 2.1 DSC 曲线分析

6421 树脂的动态 DSC 曲线见图 2, 在  $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$  升温速率下, 其固化反应的起始温度、峰值温度及终止温度分别为  $175$ ,  $257$  和  $298^{\circ}\text{C}$ 。反应放热峰宽, 树脂体系化学反应性对温度变化不敏感, 这说明树脂具有较好的 RTM 工艺性。在  $170^{\circ}\text{C}$  以下树脂体系是比较稳定的, 因此模具温度应在此温度以下。

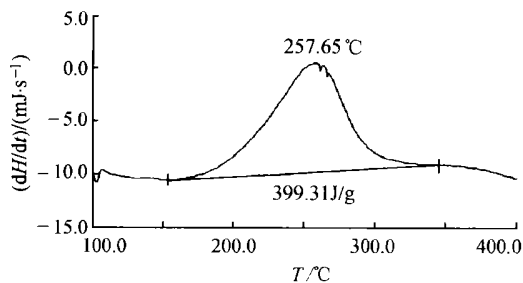


图 2 6421 树脂动态 DSC 曲线 ( $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ )

Fig. 2 DSC trace of 6421 resin

## 2.2 动态粘度分析及对 RTM 工艺参数的影响

RTM 工艺本质上是树脂流动充模的过程, 因此, 有必要对其流动特性进行研究, 6421 树脂的粘度-时间-温度曲线如图 3 所示, 在  $110\sim 130^{\circ}\text{C}$  温度区间内, 树脂具有非常低的粘度 ( $20\sim 140\text{mPa}\cdot\text{s}$ ), 这说明树脂具有 RTM 工艺所需的良好粘度特性。实

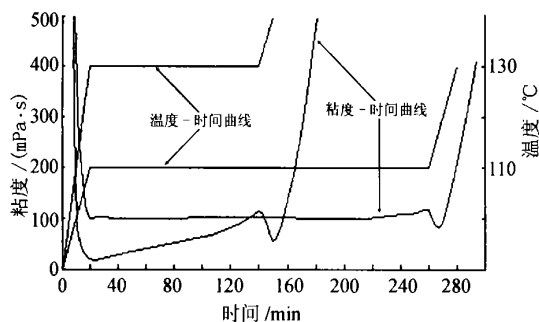


图 3 6421 树脂的粘度-时间-温度曲线

Fig. 3 Complex viscosity as a function of time and temperature for 6421 resin

验同时表明, 当注射压力大于  $0.5\text{MPa}$  时, 树脂流动极易冲乱纤维增强体的编织结构, 大大降低复合材料的性能, 因此, 注射压力应以不冲乱纤维增强结构为上限。通过对 6421 树脂的 DSC 曲线和粘度-时间-温度曲线的分析, 结合制件几何尺寸, 就可确定模具温度。例如: 当制件尺寸较小时, 希望其注射周期短, 就可把模具温度设的较高一些, 以利于树脂充模; 当制件较大时, 模具温度应设在较低的温度, 以利用树脂在模具中有足够长的流动时间。

## 2.3 RTM 复合材料的成型及孔隙率的控制

本研究采用的是 12KT700 碳纤维二维编织增强体 (如图 4)。二维编织增强体交叉点处的局部区域内纤维的体积含量变化幅度大, 直接影响树脂在纤维束内及纤维束间的渗透流动。RTM 复合材料的孔隙产生的原因主要有: (1) 在树脂注射过程中, 由于工艺过程控制不好等原因, 使得气泡没有完全排出而导致的孔隙, 这种孔隙完全可以靠优化工艺过程解决, 如采用真空辅助系统或更合理地设计流道等; (2) 织物增强体纤维束交叉点处纤维体积含量变化幅度大, 从而形成许多相邻的富树脂区与贫树脂区, 富树脂区与贫树脂区的热膨胀系数相差大时, 由于温度的变化也易产生孔隙, 同时由于树脂极易在交叉点处产生绕流, 造成局部缺胶, 形成复合材料的孔隙。本工艺条件下制备的 RTM 复合材料平板表面光洁, 复合材料断面光学显微照片如图 5, 可见复合材料内部树脂填充状态良好。

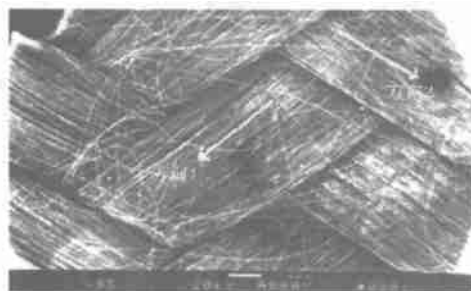


图 4 二维增强体的编织结构

Fig. 4 The two-dimensional braid structure of T700 carbon fibers

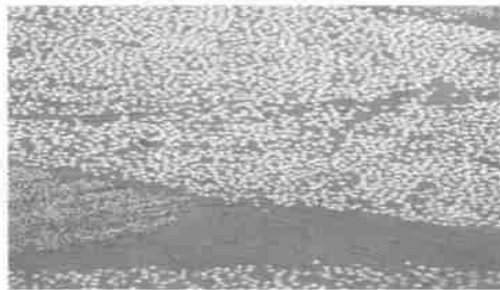


图 5 复合材料纤维束交叉点处光学显微照片

Fig. 5 Microphotograph at the crossing point of fiber bundles

## 2.4 RTM 复合材料的力学性能及其应用

图 4 所示二维编织 T700 碳纤维复合材料 ( $V_f = 55\%$ ) 的力学性能如表 1。二维编织复合材料的任一纤维方向的力学性能与单向复合材料相比都大为下降, 文献 [5] 也有类似的结果, 这是因为这类二维编织复合材料试样的拉伸试验和弯曲试验本质上受纤维纵横剪切的控制, 并不是这种复合材料理想的

(下转第 35 页)

小均匀不一，尤其是枝晶间区域存在明显粗大的 $\gamma'$ ；方案 1 的 $\gamma'$ 组织存在非常细小与相对粗大的两种，两者交织在一起，粗大的呈现四方形，边角比较圆滑；方案 2 的 $\gamma'$ 组织也呈四方形，但是尺寸很大，已经超过了铸态的大小，枝晶间更加明显，有的四方形棱角已圆滑了，但枝晶干上的 $\gamma'$ 组织仍然保持较好，这样的 $\gamma'$ 组织对力学性能没有好处；方案 3 的 $\gamma'$ 组织比较细小均匀，呈三角形与四方形交错状，枝晶干 $\gamma'$ 棱角分明，枝晶间的也是很细小均匀，这是一种对合金力学性能很有利的 $\gamma'$ 组织。

3 讨论

从 2.2 节可以知道，K465 合金经不同制度的热处理后，显微组织变化明显，主要是 $\gamma'$ 组织的形貌差别较大，这说明冷却方式对 K465 合金的显微组织影响很大。对镍基铸造高温合金来说，细小均匀的 $\gamma'$ 组织对其力学性能有利。大气空冷(方案 1)与真空控温冷却(方案 3)得到的 $\gamma'$ 组织都是比较细小的，这对合金力学性能有利，而炉冷(方案 2)得到的 $\gamma'$ 组织非常粗大，立方化效果也不如方案 1 和方案 3，这对合金力学性能是不利的，热处理效果不能令人满意。这一点也从力学性能测试结果反映出来了。

从 2.1 节可以知道，大气空冷(方案 1)、炉冷(方案 2)与真空控温冷却(方案 3)这三种冷却方式的力学性能均能达到 K465 合金技术条件要求。拉

伸性能方面，方案 1 的强度最高，但 $\delta_5$ 低，方案 2 强度最低，但塑性好，方案 3 的强度比方案 1 的稍低，但塑性明显好于方案 1；高温持久性能方面，方案 1 的最高，其次是方案 3，方案 2 的稍稍比技术条件的指标高一些，富余量非常小。另外，从数据分散的情况看，方案 3 的最小，其次是方案 2，方案 1 的分散度较高。因此，综合考虑，可以认为，大气空冷(方案 1)与真空控温冷却(方案 3)都是可取的固溶处理冷却方案，而炉冷(方案 2)不可取。

4 结论

- (1) 采用大气空冷或真空控温冷却方式固溶处理后 K465 合金的力学性能满足技术标准的要求。
- (2) K465 合金的固溶处理应采用大气空冷或真空控温冷却，二者可任选其一，不宜采用炉冷方式。

参考文献

[1] C T 西姆斯等. 高温合金 [M]. 赵杰等译, 大连: 大连理工大学出版社, 1992: 61- 81.  
[2] 黄乾尧, 师燕渝. 镍基铸造高温合金均匀化处理后的组织研究 [A]. 铸造高温合金论文集 [C]. 北京: 中国科学技术出版社, 1993: 200- 206.

收稿日期: 2002-12-01  
作者简介: 张宏伟 (1971-), 男, 工程师, 联系地址: 北京市 81 号信箱 1 分箱 (100095).

\*\*\*\*\*

(上接第 40 页)

受载方式。这点在制品设计和使用时要特别注意。因此采用这样结构的制件通常是要提高制件的整体性，如：提高回转体形状制件的整体抗冲击性能及整体的抗扭转剪切性能。

表 1 T700 碳纤维二维编织物增强及单向复合材料力学性能  
Table 1 The mechanical properties of weave-reinforced and unidirectional composites of T700

性能	拉伸强度 /MPa	拉伸模量 /GPa	弯曲强度 /MPa	弯曲模量 /GPa
纤维方向 1	234.8 (170.3 <sup>[5]</sup> )	24.4 (20.1 <sup>[5]</sup> )	266	23.3
纤维方向 2	59.2	9.62	116	9.58
单向复合材料	2200	140	1500	123

3 结论

6421 树脂是一种高性能 RTM 专用 BMI 树脂，其反应放热峰宽，在工艺过程中，对温度的变化不敏感，具有优良的 RTM 工艺性，可以制备出高质量的 RTM 复合材料。

12K 碳纤维二维编织复合材料试样条的性能大大低于单向层板，其原因是编织试样的载荷实质上是纵横剪切。编织复合材料的优点是它的整体结构性，因此关于这类复合材料的性能评价、设计与应用还有大量工作有待探索。

参考文献

[1] 徐敬一, 马玉录. 树脂传递模塑 (RTM) 成型工艺及应用 [J]. 中国塑料, 1992, 6 (2): 9- 16.  
[2] Marsh George. Putting SCRIMP in context [J]. Reinforced Plastics, 1997, 1: 22- 26.  
[3] Beckwith S W, et al. Resin tranfer molding, a decade of technology advances [J]. SAMPE Journal, 1998, 34 (6): 3- 23.  
[4] 许亚洪. RTM 复合材料结构件用 BMI 树脂基体 6421 体系的研究 [J]. 航空制造工程, 1998, 6.  
[5] Masters, et al. Effect of Preform Architecture on Modulus and Strength of Two-dimensional, Triaxially Braided, Textile Composite Materials [J]. Composite Materials, 1996: 201- 217.

收稿日期: 2001-06-27; 修订日期: 2002-03-25  
作者简介: 许亚洪 (1968-), 男, 工程师, 联系地址: 北京 81 信箱 3 分箱 (100095).

—————●