

介电分析在碳纤维增强双马来酰亚胺复合材料固化工艺中的应用研究*

罗 维¹, 宋志梅¹, 程 勇¹, 陈贵勇¹, 杨龙英¹, 温宜桓²

(1. 航空工业成都飞机工业(集团)有限责任公司, 成都 610092;

2. 耐驰科学仪器商贸(上海)有限公司, 上海 200131)

[摘要] 通过动态介电分析(Dynamic Dielectric Analysis, DEA)方法对典型树脂膜熔渗工艺成型的双马树脂/碳纤维复合材料的固化工艺进行了在线监测和优化,使原有工艺方案缩短固化时间 3.5h。通过对优化前后试样进行差示扫描量热(Differential Scanning Calorimetry, DSC)分析,并对试样的力学性能及玻璃化转变温度进行对比验证,证实了 DEA 应用于复合材料固化工艺优化过程的可行性。

关键词: 双马来酰亚胺复合材料; 动态介电分析; 固化工艺优化; 在线监测

DOI:10.16080/j.issn1671-833x.2020.15.048



罗 维

博士、工程师,研究方向为航空复合材料制造。

先进复合材料以其较高的比强度、比模量以及优异的耐疲劳性和耐腐蚀性优点在航空航天、汽车领域得到了广泛应用。由于在复合材料的制造过程中同时伴随着基体树脂的化学固化反应以及制件几何外形的物理模塑过程,因此复合材料的质量控制相较于金属材料而言具有更多的复杂性和不确定性^[1-4]。

对于航空复合材料而言,复合材料固化工艺参数的设置直接影响产品的后续性能,固化时间设定过长,导致资源浪费、固化时间设定过短,则影响复合材料性能。受限于受试样品条件及仪器测试条件与生产条件的差异性,通过 DSC 及流变等静态离线测试手段往往不能获得理想的或完整的固化过程曲线,其对材料反应过程的描述也往往不能

真实反映生产过程中材料的实际固化情况^[5-8]。

介电分析技术(Dielectric Analysis, DEA)是一种测量物质在一定频率交变电场及程序控制的温度和压力条件下其介电性能随时间变化的一种在线监测技术。其与常规离线监测手段的最大区别就是可将测试信号通过特制的小型传感器及导线引出测量区,实现对复合材料固化反应过程中的物理及化学变化的原位在线监测^[9]。

本文着眼于原位在线监测技术在航空复合材料固化工艺优化中的应用,选取典型碳纤维增强双马树脂复合材料体系,分别采用 DEA 及 DSC 方法对复合材料固化过程进行了在线及离线监测,探究了试验过程中纤维加入对复合材料固化过程监

* 基金项目: 四川省科技计划(2019YFG0381)。

测信号的影响,并根据监测数据结果提出了固化工艺方案。通过对比优化前后平板复合材料试样的静态及动态力学性能,验证了优化方案的可行性,以期为后续在实际复合材料制件制造工艺优化研究中提供参考。

试验部分

1 试验原料

双马来酰亚胺树脂膜面密度 1200g/m²,中航复合材料有限公司生产;碳纤维二维三轴编织物编织角 30°,面密度 1500g/m²,自制。

2 试样制备及表征方法

2.1 DEA法试样制备

将树脂膜及碳纤维织物裁剪为 60mm × 60mm 大小的矩形织物,在试验压机上依次放置模具底板、梳状 DEA 传感器、模框、树脂膜及碳纤维织物,最后盖上模具顶板。采用德国 NETZSCH 公司 DEA 288 Epsilon 介电测试系统进行测试,使用传感器为 IDEX115/35T 梳型传感器,通过系统

内自带的热压机按照现有工艺参数设置(图 1)进行固化,并通过 DEA 记录下材料离子黏度随时间的变化曲线。

2.2 DSC法试样制备

采用美国 TA 公司的 DSC25 型 DSC 进行测试,所有样品在试验过程中通氮气(50mL/min)保护,以空坩埚作为仪器标样进行校正,按照图 1 中所示的温度参数进行固化。两种工艺固化后试样的升温 DSC 测试升温速率为 10℃/min。

2.3 复合材料验证平板试样制备

将树脂膜、碳纤维织物及辅助材料按照图 2 所示进行组装修放并真空封袋,在热压罐中分别按照以下固化工艺进行固化:

(1) 固化工艺方案 1: 检漏后施加真空压力 85000Pa; 以 1.5℃/min 的速度升温至 125℃,恒温 30min,施加 400000Pa 的压力; 以 1.5℃/min 的速度升温至 185℃,恒温 120min; 以 1.5℃/min 的速度升温至 200℃,恒温

240min; 以 1.5℃/min 的速度降温至 70℃以下,卸压,卸真空,出罐。

(2) 固化工艺方案 2: 检漏后施加真空压力 85000Pa; 以 1.5℃/min 的速度升温至 125℃,恒温 30min,施加 400000Pa 的压力; 以 1.5℃/min 的速度升温至 185℃,恒温 150min; 以 1.5℃/min 的速度升温至 200℃,恒温 30min; 以 1.5℃/min 的速度降温至 70℃以下,卸压,卸真空,出罐。

2.4 复合材料性能表征方法

固化脱模后的试样经机加工成待测试样尺寸,按照 GB/T1447—2005 在 MTS Model E45 万能材料试验机上测试试样的三点弯曲性能。通过美国 TA 公司的 DMA(型号 Q800),按照 ASTM D7028—07 测试试样的玻璃化转变温度。

结果与讨论

1 增加碳纤维对 DEA 测试结果的影响

DEA 的测试原理是将树脂体系在交变电场下的电学响应,模型化为电导与电容的并联电路。其中电容部分对应永久与诱导偶极子的翻转,电导部分对应离子迁移。实际测试过程中,将通过测试体系的离子黏度来综合评估基体树脂在复合材料在固化全过程中的流变及化学交联反应情况^[10]。

离子黏度 ρ_{ion} , 也称之为离子电阻率,定义为离子电导的倒数,在仅包含离子电导因素的理想情况下可通过下式计算得到:

$$\rho_{ion} = \frac{1}{\sigma} = \frac{1}{\epsilon_0 \epsilon'' \omega}$$

式中, ϵ_0 为真空介电常数, ϵ'' 为介电损耗, ω 为测试交变电场频率。

在复合材料制造过程中,树脂与纤维是复合在一起的,因此为探究复合材料中导电物质碳纤维是否会对测试结果产生影响,首先对纯树脂进行测试,其测试结果如图 3 所示,可以看出,离子黏度在第 1 个升温阶段

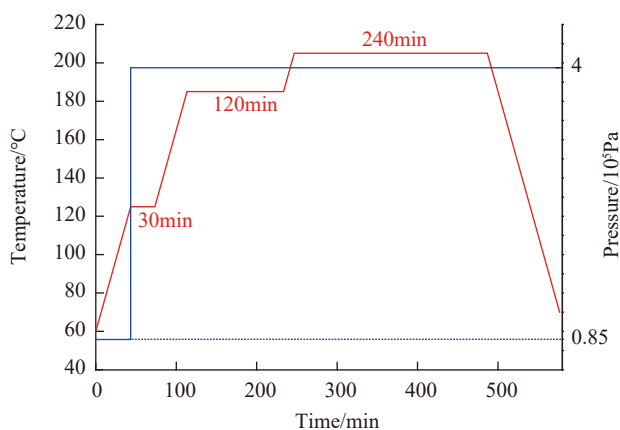


图1 典型双马来酰亚胺复合材料固化工艺参数

Fig.1 Curing parameters of typical BMI composites

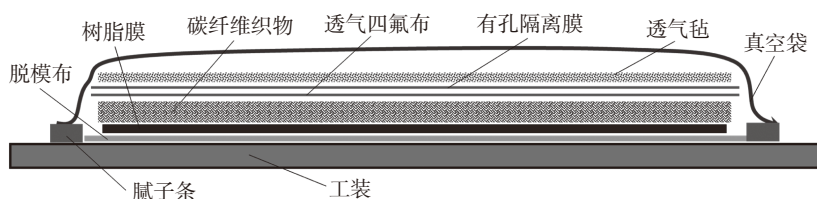


图2 典型双马来酰亚胺复合材料RFI工艺真空袋组装示意图

Fig.2 Schematic of vacuum bag assembly for BMI composites during RFI process

随温度的升高而降低,这是由于该阶段对应树脂的固化初期,由于升温引起的树脂的物理黏度下降占据主导地位,自由离子的活动性随树脂黏度的降低而增加,因此离子黏度迅速降低。

在恒温段 I,离子黏度出现升高,是由于在试验过程中恒温段 I 的起点正好为加压点(图 1),而在此时树脂呈低黏度流体状态,因此加压导致模腔高度降低,树脂体积被压缩,其内部的自由离子的活动性受到抑制,因此表现为离子黏度增加。

在第 2 升温阶段,体系的离子黏度进一步下降,并在对应温度为 98℃ 的 A 点达到最低值,表明体系中树脂黏度达到最低值。

随后树脂开始聚合反应,随着树脂内部交联度的上升,自由离子在树脂体系内部的扩散系数下降,相应地在外加电场下的迁移率下降,导致离子黏度迅速上升。通过对离子黏度-时间曲线进行一阶求导后,离子黏度增加速率最大值对应的 B 点温度 122.2℃ 即为树脂的凝胶点。

当进入恒温段 II 后,体系固化反应进一步加深,已经凝胶的树脂体系内部持续发生残余分子的交联反应,对自由离子的阻碍逐渐减弱,离子黏度趋于平稳,表明基体树脂的固化已经基本完成。恒温段 II 结束后进入第 3 个升温时段,固化速率不足以抵消温度效应带来的离子活动性增加,因此离子黏度出现小幅降低,并在进入恒温段 III 后逐渐趋于稳定。

由于介电测试本身是在绝缘的两电极间制造交变电场,诱导离子在介质内部迁移,测试其离子电导率变化,因此必须保证传感器与被测试材料之间的绝缘。因此在测试过程中使用透气四氟布,隔绝碳纤维导体,并让树脂透过滤纸孔隙渗透到电极表面以完成测量(图 4)。

从图 4 所示的加入碳纤维增强材料的试样测试结果可以看出,在整

个工艺过程中离子黏度的变化趋势与图 3 所示的纯树脂测试结果相同,测量得到的复合材料最低黏度点 A 对应温度为 91.42℃,凝胶点 B 对应温度为 117.6℃,基本与纯树脂保持一致。因此,采用将增强碳纤维与传感器隔离而不阻碍树脂流动的方式能够有效实现复合材料固化过程中树脂的离子黏度测量。

2 DEA 固化工艺优化方案设计及验证

如果以第 III 恒温段终点,即时间为 486.6min 时对应离子黏度数值为基础,认为在此前的某个时刻 t 对应的离子黏度与恒温段终点离子黏度的相对变化在 1% 以内视为固化完全,对图 4 中测试得到的数

据进行分析可以得到这个时间 t 为 292.9min。此时刻与现有第 3 阶段终点时间提前 194min,占据整个第 3 阶段固化总时间的 80.8%,意味着在整个第 3 阶段固化过程中,在后 80% 的固化时间内体系的离子黏度仅变化了 1%。因此,认为可以适当减少第 3 阶段的恒温固化时间。与此同时,在第 2 恒温段终点($t=233\text{min}$ 时),按照离子黏度变化为 1% 计算得到的时间 $t=202\text{min}$,仅较终点提前 31min,从图 4 中看出体系离子黏度在该时刻还未达到稳定,因此可以适当增加第 2 阶段恒温时间以使该阶段固化反应更加完全。

根据以上分析,分别在原有工艺基础上,延长第 2 恒温段 30min,并

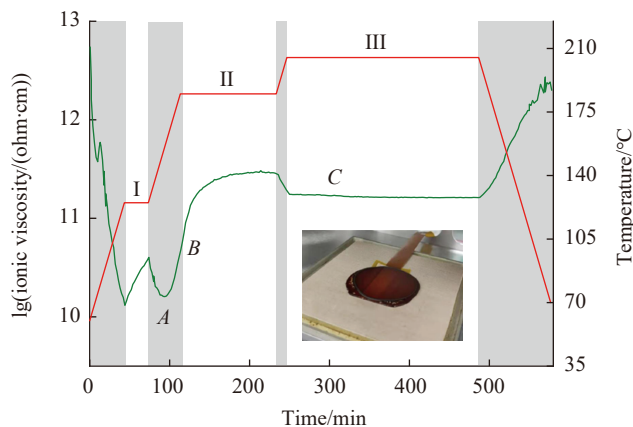


图3 纯树脂固化过程中的离子黏度变化曲线
Fig.3 Ionic viscosity curve of pure resin during curing

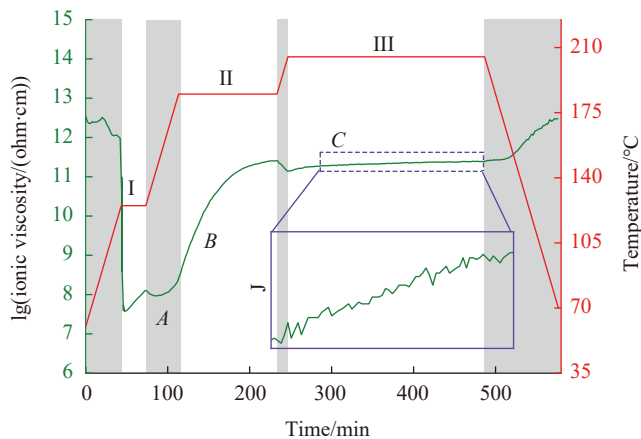


图4 碳纤维复合材料固化过程中的离子黏度变化曲线
Fig.4 Ionic viscosity curve of composites during curing

缩短第3恒温段210min,总体上缩短3h的固化工艺时间。分别根据原有工艺及优化后的工艺制造复合材料试片并进行性能测试以评估优化工艺对复合材料性能是否产生显著影响。

如图5(a)所示,在原始固化工艺以及优化的固化工艺条件下,试样的固化行为和趋势相同,即固化反应主要发生在第二升温段及第二恒温段,这与图3中DEA测试得到的结果相符,表明优化后的工艺条件下不会影响树脂的固化反应总体趋势。

而从图5(b)所示的两种工艺条件下固化后试样的升温DSC曲线中可以看出,两种工艺条件下固化后的树脂再次升温过程中均未出现固化反应特征峰,表明两种工艺条件下树脂的反应程度基本一致。

为进一步评估两种工艺条件下成型复合材料的性能,对两种固化工艺条件下的动态及静态代表性力学性能进行了测试,从图6(a)所示的复合材料测试结果可看出,通过优化工艺制备得到的复合材料的弯曲强度为824.4MPa,较原始工艺对

应值837.5MPa下降1.56%;优化工艺对应复合材料弯曲模量45.5GPa,较原始工艺对应值46.5GPa下降2.15%;短梁剪切强度76.7MPa,较原始工艺对应78.9GPa下降2.79%。总体而言,降幅均在5%以内。

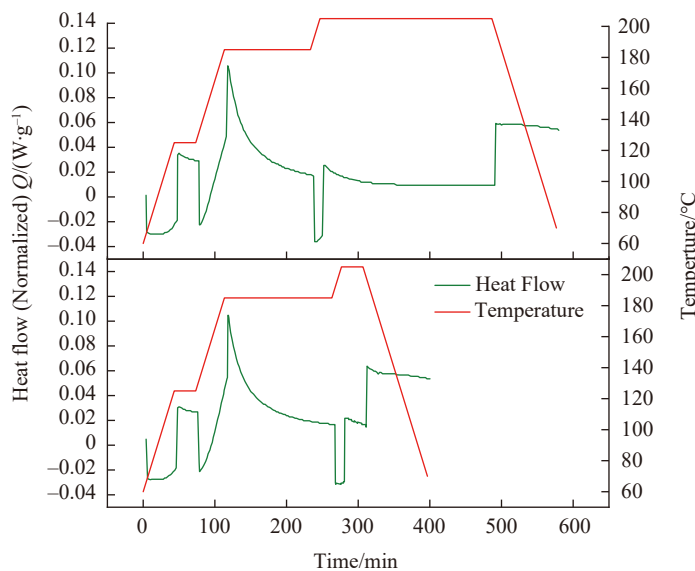
与此同时,DMA测试结果(图6(b))表明两种工艺固化得到复合材料的玻璃化转变温度均在230℃以上,满足相关材料使用耐温性能要求。

结论

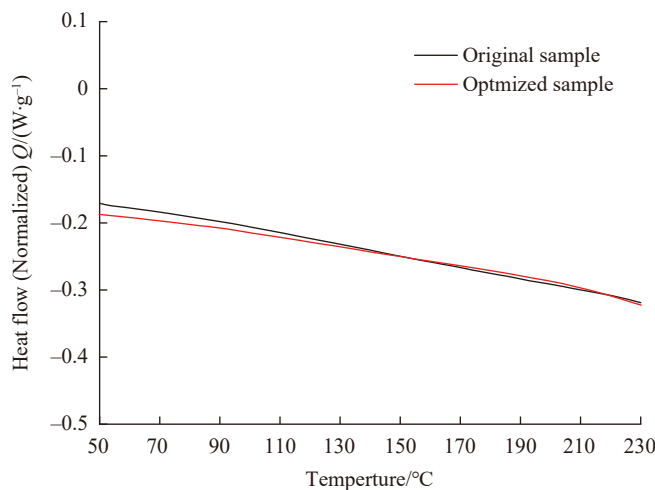
本文通过动态介电分析方法对典型液体成型双马树脂/碳纤维复合材料的固化过程进行了在线监测,并根据监测到的离子黏度信号变化情况调整了固化工艺方案,在优化的工艺方案下固化时间较原有工艺缩短36%。对固化后试样的DSC测试及静态和动态力学性能评价结果表明,优化工艺对应复合材料的性能与原固化工艺相比没有显著差异。因此,通过DEA对复合材料固化工艺进行动态监测的结果能够为工艺优化提供有益的参考,进而提高复合材料制造效率。

参考文献

- [1] 卢少微,陈铎,王晓强. 聚合物基复合材料制造过程在线监测技术研究进展[J]. 航空制造技术, 2017, 60(19): 72-77.
LU Shaowei, CHEN Duo, WANG Xiaoqiang. Review of in situ cure monitoring techniques for polymer matrix composite manufacturing process[J]. Aeronautical Manufacturing Technology, 2017, 60(19): 72-77.
- [2] KISTER G, DOSSI E. Cure monitoring of CFRP composites by dynamic mechanical analyser[J]. Polymer Testing, 2015, 47: 71-78.
- [3] STEINHAUS J, FRENTZEN M, ROSENTRITT M, et al. Dielectric analysis of short-term and long-term curing of novel photocuring dental filling materials[J]. Macromolecular Symposia, 2010, 296(1): 622-625.
- [4] 沈功田,张敏. 碳纤维增强聚酰亚胺复合材料加热固化过程的声发射监测[J]. 无损检测, 1998, 20(5): 126-128.
SHEN Gongtian, ZHANG Min. Acoustic emission monitoring of carbon fibre reinforced



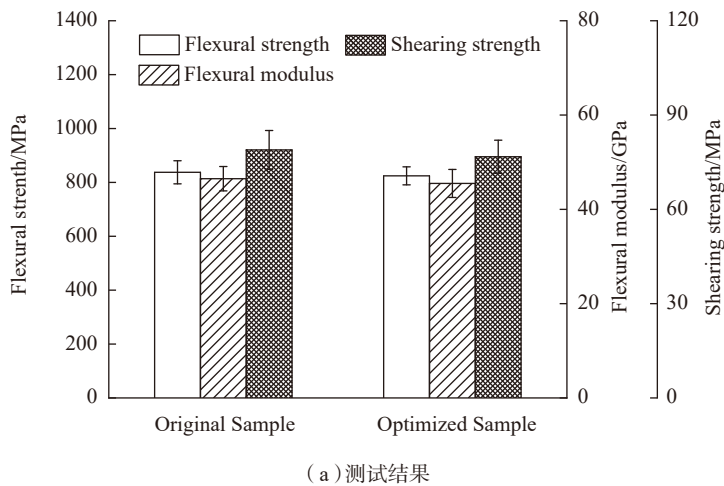
(a) 固化趋势



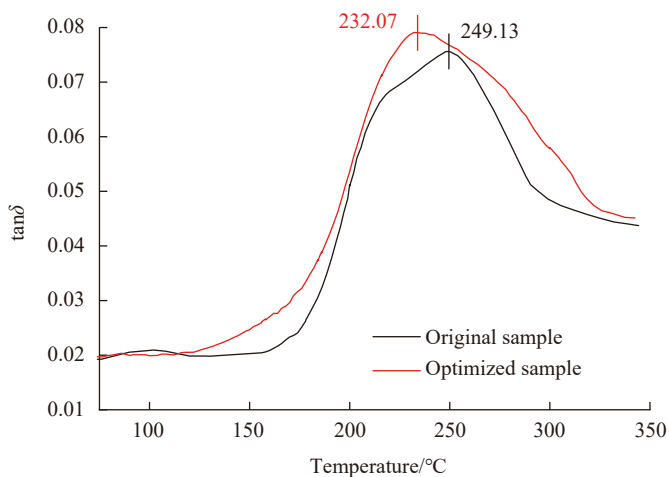
(b) 固化后曲线

图5 原始固化工艺及优化工艺对应试样的固化过程DSC曲线

Fig.5 DSC curves of samples under original and optimized curing process



(a) 测试结果



(b) DMA 结果

图6 原始及优化工艺对应复合材料试样的弯曲及剪切性能和动态力学性能

Fig.6 Bending, shearing and dynamic mechanical properties of composites under original and optimized curing process

polyimide composite during heating and solidifying[J]. Nondestructive Testing, 1998, 20(5): 126-128.

[5] 涂适存, 李兴周, 沈蓉影, 等. 用动态介电分析技术监控复合材料的固化过程[J]. 航空材料学报, 1983(2): 105-110.

TU Shicun, LI Xingzhou, SHEN Rongying, et al. Monitoring cure process of compositions with dynamic dielectric analysis technique[J]. Journal of Aeronautical Materials, 1983(2): 105-110.

[6] KIM D, CENTEA T, NUTT S R. In situ cure monitoring of an out-of-autoclave prepreg: Effects of out-time on viscosity, gelation and vitrification[J]. Composites Science and Technology, 2014, 102: 132-138.

[7] KIM H, YOO S, CHANG S. In situ monitoring of the strain evolution and curing reaction of composite laminates to reduce the thermal residual stress using FBG sensor and dielectrometry[J]. Composites Part B: Engineering, 2013, 44(1): 446-452.

[8] YANG Y, CHIESURA G, LUYCKX G, et al. Development of a dielectric sensor system for the on-line cure monitoring of composites[J]. Procedia Technology, 2014, 15: 631-637.

[9] ROSENTRITT M, BEHR M, KNAPPE S, et al. Dielectric analysis of light-curing dental restorative materials: a pilot study[J]. Journal of Materials Science, 2006, 41(10): 2805-2810.

[10] ZHOU B J, HE D, QUAN Y W, et al. The investigation on the curing process of polysulfide sealant by in situ dielectric analysis[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2012, 126(5): 1725-1732.

通讯作者: 罗维, E-mail: luo331144@126.com。

Application of Dielectric Analysis in Curing Process of Carbon Fiber Reinforced Bismaleimide Composites

LUO Wei¹, SONG Zhimei¹, CHENG Yong¹, CHEN Guiyong¹, YANG Longying¹, WEN Yihuan²

(1. AVIC Chengdu Aircraft Industrial (Group) Co., Ltd., Chengdu 610092, China;

2. Netzsch Scientific Instrument Trading (Shanghai) Co., LTD., Shanghai 200131, China)

[ABSTRACT] The online monitoring and optimization of the curing process of bismaleimide (BMI) /carbon fiber composites formed by typical resin membrane fusion and infiltration process were studied by dynamic dielectric analysis (DEA). The optimized process showed 3.5h shortage of curing time compared to the original procedure. And the feasibility of DEA method for composite solidification process optimization was verified by differential scanning calorimetry (DSC) analysis, static and dynamic mechanical properties of composite materials cured under two different curing process.

Keywords: BMI composites; Dynamic electrical analysis; Curing process optimization; Online monitoring

(责编 大漠)