复合材料学报 第17卷 第4期 11月 2000年
ACTA MATERIAE COMPOSITAE SINICA Vol 17 No. 4 November 2000

文章编号: 1000-3851(2000)04-0032-06

用于RTM成型工艺的苯并噁嗪树脂及其复合材料

顾 宜, 钟赤锋, 谢美丽
(四川大学 高分子材料科学与工程系, 高分子材料工程国家重点实验室, 成都 610065)

摘 要: 以苯酚、苯胺和甲醛为原料, 合成了三种不同结构的低粘度苯并噁嗪中间体树脂。根据RTM成型工艺中注塑和成型过程对基体树脂的特殊要求和不同组分的反应活性, 系统研究了树脂粘度和凝胶化时间与温度的关系, 及玻璃布层压板的力学性能和耐热性, 详细讨论了树脂组成和催化剂种类及用量的影响。结果表明, 以有机酸或环氧-叔胺为催化剂, 以低粘度苯并噁嗪树脂为主体所构成的多组分树脂体系, 是一类可用于RTM成型工艺的新型树脂; 该类树脂基复合材料可用做耐高温结构材料在155℃长期使用。

关键词: 树脂传递模塑; 苯并噁嗪; 复合材料; 耐热聚合物
中图分类号: O633.2 **文献标识码**: A

NEW MATRIX BASED ON BENZOXAZINE FOR RESIN TRANSFER MOLDING (RTM) AND THEIR COMPOSITES

GU Yi, ZHONG Chi-feng, XIE Mei-li
(State Key Laboratory of Polymer Materials Engineering,
Department of Polymeric Materials Science and Engineering of Sichuan University, Chengdu 610065, China)

Abstract: Three low-viscosity benzoxzine resins were synthesized, and two kinds of RTM resins based on the benzoxazine resins containing catalyst of organic acid or epoxy-tertiary amine and their glass cloth laminates were prepared. The influence of components and catalysts on viscosity and gelation time of the resins as well as the mechanical properties of the laminates has been investigated systematically. Both benzoxazine RTM resins catalyzed by organic acid or epoxy-tertiary amine all have good technological properties; their viscosity is lower than 500cp in 2 hours at 70～90℃. The laminate made from organic acid system has T_g 185℃(DMA) and flexural strength 405MPa at 180℃. The laminate made from epoxy-tertiary amine system has T_g 175℃ (DMA) and flexural strength 500MPa at 155℃. All the laminates can be used as heat-resistant structural materials at 155℃. Therefore, a new heat-resistant resin system required for RTM technological properties has been developed.

Key words: benzoxazine; resin transfer molding; heat-resistant polymer; composites

RTM (Resin Transfer Molding)树脂传递模塑成型工艺是近些年来迅速发展的一种树脂基复合材料的加工技术, 这种成型方法是介于手糊成型、模压成型之间的一种闭模成型工艺技术。其基本过程为: 将液态热固性树脂注入模腔, 浸渍预先固定在模腔中的增强材料预成型体, 固化、脱模后, 加工成制品。RTM工艺可以生产高性能、尺寸较大、高综合度、产量中等到大量的制品, 是很有前途的工艺方法。

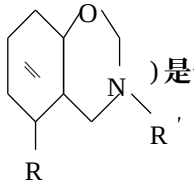
RTM成型工艺对树脂提出了新的要求: (1)注射温度下粘度低, 最佳的粘度是200～300cp, 而且树脂与增强材料具有良好的浸润性。(2)树脂固化快, 无挥发物放出。(3)树脂固化后收缩率低, 以保证制品的尺寸稳定。

目前, RTM工艺用的基体树脂有不饱和聚酯、聚氨酯、乙烯基树脂和环氧树脂、苯并环丁烯、双马来酰亚胺(BMI)等[1]。后几类属于耐高温的高性能

收稿日期: 1999-05-12; **收修改稿日期**: 1999-07-05
基金项目: 国家自然科学基金资助项目(批准号: 59573008)
作者介绍: 顾 宜, (1949), 男, 教授, 博士生导师, 研究方向: 耐热聚合物、热固性聚合物、树脂基复合材料。

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

树脂。然而, 这些树脂都有一定的缺点, 要么成本偏高, 要么高温性能较差, 要么加工性能差, 尤其是有一定的收缩, 影响制品的尺寸精度。

苯并噁嗪 () 是一类由氧原子和氮原子构成的六元杂环体系。主要原料为酚类化合物、甲醛、胺类化合物, 原料来源广泛, 价格低廉。具有开环聚合的特性, 聚合时无小分子释放, 聚合后形成类似酚醛树脂的网状结构, 制品的孔隙率低。美国H. Ishada 等人的研究表明[2], 苯并噁嗪树脂聚合时收缩很小, 近似零收缩, 具有耐热、难燃、电气绝缘和尺寸稳定的优点。近年来, 本课题组已合成了多种结构不同的多(双)苯并噁嗪中间体树脂, 压制了相应的低成本高性能树脂基玻璃布层压板, 这些材料已作为155～180℃长期使用的耐高温绝缘材料和结构材料获得应用[3, 4]。

本文作者通过分子设计合成了一系列低粘度的苯并噁嗪中间体, 选择适当的催化剂, 配制了符合RTM 工艺要求的树脂, 并详细研究了树脂及其复合材料的性能, 为苯并噁嗪树脂用于RTM 工艺制备高性能复合材料开辟了一条新路。

1　实验部分

1.1　低粘度苯并噁嗪中间体的合成

(1) 在装有冷凝管、搅拌器、温度计的三颈瓶中加入计量的酚类化合物、苯胺和甲醛, 升温至90℃～100℃, 反应5h, 真空脱水, 得到淡黄色的低粘度单环苯并噁嗪树脂Ⅰ和Ⅱ。

(2) 在装有冷凝器、搅拌器、温度计的三颈瓶中加入计量的苯酚和甲醛(2∶1, mol), 滴加氢氧化钠水溶液至pH 值为8, 升温至90℃, 反应1h, 降温至室温, 加入计量的苯胺、甲醛, 升温至90～100℃, 反应5h, 真空脱水, 得到黄色的双环苯并噁嗪树脂Ⅲ。

1.2　RTM 用苯并噁嗪树脂的配制

1～2 种低粘度苯并噁嗪中间体、催化剂、E-51 环氧树脂或桐油改性苯并噁嗪树脂, 按一定比例熔融混合, 配成不同类型的RTM 树脂。

1.3　玻璃布层压板的制备

RTM 树脂溶于甲苯和丙酮(1∶1)混合溶剂中, 配制成50%的树脂溶液, 浸渍KH-560 处理的E 玻璃布, 在120～130℃烘焙20～30min, 制成预浸料。然后, 在6MPa、180℃下热压成型2h, 得到红棕色的玻璃布层压板。

1.4　分析测试

(1) 红外光谱分析(FTIR)

测试仪器: NICOLET-20SXB 富丽叶红外光谱仪

样品: 氯化钾涂膜, 溴化钾压片

(2) 核磁共振氢谱分析 (^{1}H-NMR)

测试仪器: JEOL JNM-PMX60SI 核磁共振氢谱仪

测试条件: 溶剂为氘代丙酮, 内标为TMS

(3) 粘度

测试仪器: NDJ-1 型旋转粘度计

测试条件: 水浴控温, 温度±1℃

(4) 凝胶化时间

平板小刀法, 160±1℃

(5) 热失重测试(TGA)

测试仪器: LCT-1 型差热天平

测试条件: 气氛——空气; 升温速率——10℃/min

(6) 弯曲强度的测试

测试标准: GB3356-82

(7) 动态热机械分析(DMA)

测试仪器: Rh Scientific MK Ⅲ

测试条件: 升温速率——2℃/min; 气氛——空气; 频率——10Hz

2　结果与讨论

2.1　低粘度的苯并噁嗪中间体树脂的性质

2.1.1　低粘度的苯并噁嗪中间体树脂的结构表征

各种低粘度苯并噁嗪中间体树脂的FITR 分析结果表明, 在943cm^{-1}处有强的苯并噁嗪环特征吸收峰, 如图1所示。

图2是苯并噁嗪树脂(Ⅰ)的核磁共振氢谱。化学位移5.30和4.60的一对峰证实了苯并噁嗪结构。

2.1.2　苯并噁嗪树脂粘度随温度的变化

树脂粘度随温度变化如图3所示, 树脂(Ⅰ)和(Ⅱ)在80℃以上的粘度低于400cp, 树脂(Ⅲ)粘度虽然高于树脂Ⅰ、Ⅱ, 但随着温度的升高, 粘度显著下降, 从750cp(70℃)降为135cp(100℃)。

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

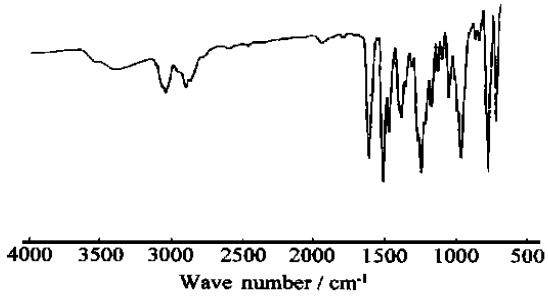


图 1　低粘度苯并噁嗪树脂(Ⅰ)的红外光谱

Fig. 1　FT-IR spectra of low-viscosity benzoxazine resins

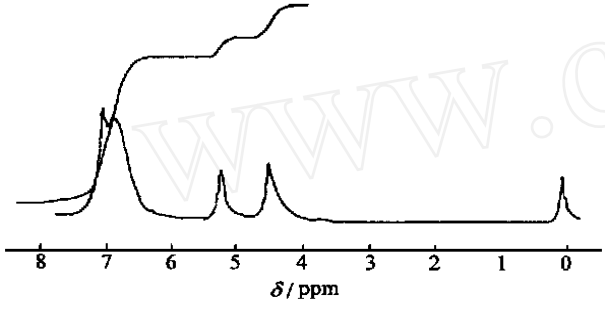


图 2　低粘度苯并噁嗪树脂(Ⅰ)的核磁共振氢谱

Fig. 2　^{1}H-NMR spectra of low-viscosity benzoxazine resins

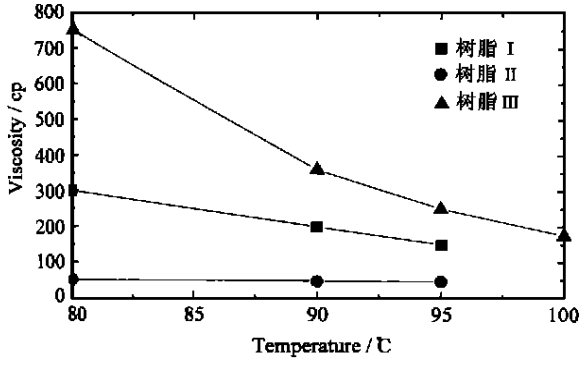


图 3　苯并噁嗪树脂粘度与温度关系曲线

Fig. 3　Variety of viscosity with temperature

2.1.3　中间体树脂在 90℃时粘度随时间的变化

图 4 是三种树脂在 90℃下恒温 2h 的粘度变化曲线, 从图中可以看出中间体树脂在 90℃恒温 2h, 粘度变化很小, 满足 RTM 工艺对树脂注射过程有较长适用期的要求。

2.1.4　中间体树脂的凝胶化时间

平板小刀法测定上述树脂Ⅰ、Ⅱ、Ⅲ在 160℃时凝胶化时间, 其结果是均大于 30 min, 固化时间太长。

2.2　RTM 成型工艺用苯并噁嗪树脂体系

由于低粘度苯并噁嗪树脂难以同时满足 RTM

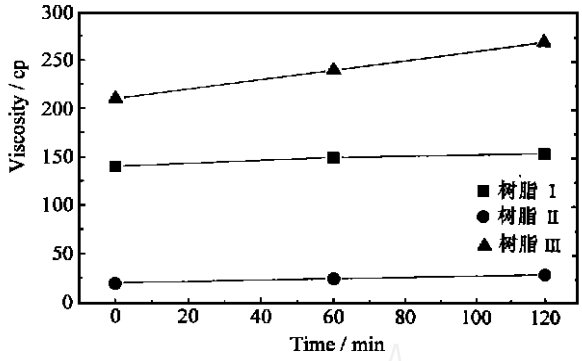


图 4　90℃下苯并噁嗪树脂粘度与时间关系曲线

Fig. 4　Relationship of viscosity at 90℃ vs time

注射和固化工艺的要求, 在分子设计基础上, 从成型工艺和材料性能多方面综合考虑, 通过加入催化剂和其他组分混合, 实现了各方面的协调和统一, 得到了较为满意的用于 RTM 工艺的苯并噁嗪树脂体系, 并压制了相应的玻璃布层压板, 下面首先讨论催化剂和树脂组成的影响。

2.2.1　催化体系的影响

(1) 苯并噁嗪-有机酸体系的研究

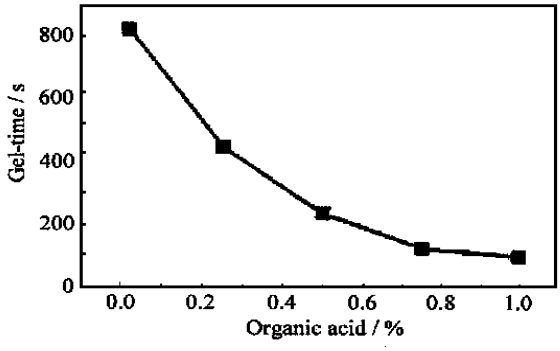


图 5　有机酸含量对树脂凝胶化时间的影响

Fig. 5　Influence of organic acid content on gel-time

图 5 是有机酸用量与树脂凝胶化时间关系图。从图中可以看出, 有机酸用量越大, 树脂的凝胶化时间就越短。

图 6 是不同有机酸用量下树脂的粘度随时间的变化曲线。从图中可以看到, 有机酸的用量≥0.1% 时, 树脂的粘度在 90℃恒温不久就明显增加(B 和 E), 而有机酸的用量为 0.02% 时, 树脂的粘度在 90℃恒温 2h 几乎不变化。因此必须严格控制催化剂的用量(低于 0.1%), 才能保证 RTM 注射工艺的要求。

表 1 是图 6 对应的各树脂体系在 160℃时的凝胶化时间。表中的数据说明在注射温度(90℃) 下 2 h 粘度变化小的树脂体系(C 和 D) 的凝胶化时间分别

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

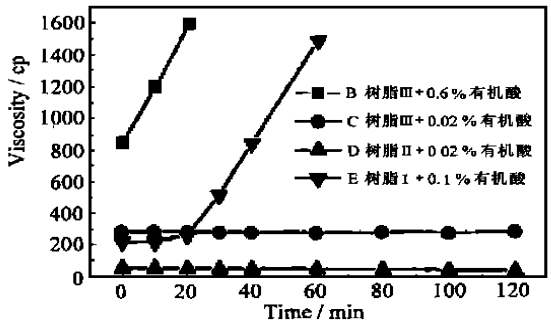


图 6　有机酸对 90℃下树脂粘度随时间变化的影响

Fig. 6　Viscosity-time curves at 90℃ in different resin systems

为 6 min 和 11 min; 同时满足了固化工艺的要求。

表 1　苯并噁嗪-有机酸体系树脂的凝胶化时间

Table 1　Gel-time of benzoxazine-organic acid system

	B	C	D	E
凝胶化时间/s	240	360	660	381

(2) 苯并噁嗪-环氧-叔胺体系

根据本课题组前期的研究, 在苯并噁嗪基体树脂中加入环氧树脂, 在叔胺的催化下也能显著地降低树脂的凝胶化时间。因此, 我们进一步研究了在苯并噁嗪中间体中加入 10% 的低粘度的环氧树脂 E-51 和叔胺作为催化体系。

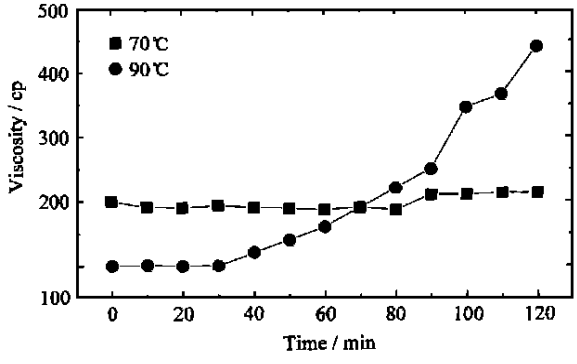


图 7　苯并噁嗪-环氧-叔胺体系粘度随时间的变化

Fig. 7　Variety of viscosity with time in benzoxazine-epoxy resin-tertiary amine system

图 7 是树脂的粘度随时间的变化曲线。从图中可以看出, 70℃和 90℃时, 恒温 2 h 后的粘度都低于 500 cp。70℃的起始粘度虽然比 90℃时高, 但在恒温 2 h 过程中粘度变化很小。该体系在 160℃时的凝胶化时间为 12 min。

2.2.2　树脂组分对加工工艺的影响

(1) 苯并噁嗪-有机酸体系

研究了有机酸为 0.02% 时两种不同树脂配比的情况。A 是单环苯并噁嗪中间体(Ⅰ)中加入 30% 的双环苯并噁嗪中间体(Ⅲ), B 是单环苯并噁嗪中间体(Ⅰ)中加入 20% 双环苯并噁嗪中间体(Ⅲ)和 10% 桐油改性苯并噁嗪中间体。

图 8 是不同组分树脂的的粘度随时间的变化曲线。从图中可以看出, 两种不同组分的树脂粘度在 75℃下变化很小, 均低于 300 cp。B 体系由于加入带脂肪族长链的桐油改性苯并噁嗪中间体, 粘度高于 A 体系。但是, 在 160℃时 A 体系和 B 体系的凝胶化时间略偏长, 分别为 15 min 20 s 和 20 min。

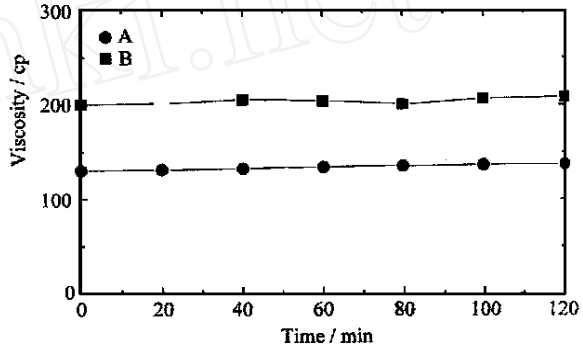


图 8　75℃下树脂组成对粘度随时间变化的影响

Fig. 8　Viscosity-time curve at 75℃ in different resin systems

(2) 苯并噁嗪-环氧-叔胺体系

在该体系中研究了叔胺为 2% 时三种配比的情况。C 是单环苯并噁嗪中间体(Ⅰ)加入 10% 的环氧树脂和 20% 的双环苯并噁嗪中间体(Ⅲ), D 是单环苯并噁嗪中间体加入 10% 的环氧树脂和 40% 的双环苯并噁嗪中间体(Ⅲ), E 是单环苯并噁嗪中间体(Ⅰ)中加入 10% 的环氧树脂和 20% 的双环苯并噁嗪中间体(Ⅲ)和 10% 的桐油改性苯并噁嗪中间体。

图 9 是不同配比的树脂体系的粘度随时间变化

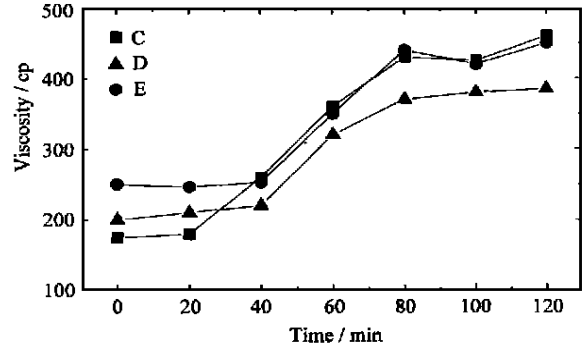


图 9　85℃下树脂组成对粘度随时间变化的影响

Fig. 9　Viscosity-time curve at 80℃ in different resin systems

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

曲线。从图中可以看出,虽然恒温 40 min 后树脂体系的粘度有所增长,但 2h 的粘度均低于 500 cp。另外,凝胶化时间测试表明,在 160℃体系 C、D、E 的凝胶化时间分别为 5min30s, 8min30s, 10min20s。双环苯并噁嗪中间体(Ⅲ)和桐油改性苯并噁嗪中间体的加入均使体系的凝胶化时间增长。

从以上的结果可知,有机酸体系的凝胶化时间要长于环氧-叔胺体系的凝胶化时间。

2.2.3　凝胶化时间与温度的关系

树脂体系 B 和 D 在不同温度下的凝胶化时间如表 2 所列。由表可见,体系 B 与 D 在 190℃以上的聚合速度几乎完全相同,但 B 在较低温度(160℃)下的凝胶化时间却长达 1200 s(20 min)。显然,体系 B 更适合于 RTM 工艺要求。

表 2　不同温度下的凝胶化时间

Table 2　Gel-time at different temperatures

Temperature/K	Gel time/s	
	B	D
433.15	1200	510
463.15	240	291
473.15	84	241
483.15	75	107
493.15	49	72
503.15	36	55
513.15	24	41

以温度倒数($1/T$)为横坐标,以凝胶化时间自然对数为纵坐标,作图得到直线方程:

$$\ln t = A + B/T \tag{1}$$

根据阿仑尼乌斯方程,

$$t = t_0 \exp(E_a/RT) \quad \ln t = \ln t_0 + E_a/(RT) \tag{2}$$

由(1)式与(2)式比较,可由直线的斜率求得树脂凝胶化表观活化能 E_a,其中体系 B 为 90.4kJ/mol,体系 D 为 65.4kJ/mol。

2.2.4　固化树脂的热稳定性

对有机酸体系和环氧-叔胺体系的浇注体固化物进行热失重测试。得到表 3 中的数据及用统计法计算的耐热温度指数值。从中可以看出两种体系耐热性均较好,差别很小。A 为有机酸体系,B 为环氧-叔胺体系。

表 3　固化树脂的热失重数据

Table 3　TGA data of cured benzoxazine resins

Weight loss ratio %		5	10	15	30	50
Temperature /℃	A	348	373	392	435	478
	B	340	364	384	432	473
Heat-resistant index/℃	A			196		
	B			194		

2.3　玻璃布层压板的力学性能

2.3.1　弯曲性能

表 4 列出了三种不同配比树脂体系制备的玻璃布层压板的弯曲强度。其中,A 是由双环苯并噁嗪树脂(Ⅲ)-有机酸体系制备的层压板;B 是由 70% 单环苯并噁嗪中间体(Ⅰ)、20% 的双环苯并噁嗪中间体(Ⅲ)和 10% 的桐油改性苯并噁嗪-有机酸体系压制的层压板;C 是由 50% 单环苯并噁嗪(Ⅰ)和 40% 的双环苯并噁嗪(Ⅲ)、10% E-51 环氧树脂和 2% 叔胺体系压制的层压板。从表 6 中可以看出,虽然体系 A 层压板 155℃和 180℃弯曲强度的保留率分别为 93% 和 89%,但绝对值很低,试样的断裂面较为平整,没有层间分层的现象,该层压板呈脆性断裂。而 B 体系由于有单环苯并噁嗪中间体和桐油改性的苯并噁嗪中间体,不仅降低了固化树脂的交联密度,而且桐油的脂肪族长链可能有一定的增韧作用。从破坏的试样看出,试样破坏时有层间剪切。B 层压板的常态弯曲强度高达 767MPa, 155℃和 180℃的保留率分别为 74% 和 53%。另外,从以上组分接近的 B 树脂体系和 C 树脂体系来看,有机酸催化体系的层压板在常态,155℃和 180℃的弯曲强度的绝对值均高于环氧-叔胺体系,其中 155℃的弯曲强度保留率分别为 74% 和 76.2%,相差很小;但 180℃的弯曲强度保留率却分别为 52.8% 和 35.5%,有机酸体系要高得多。这说明有机酸催化体系的交联密度要高于环氧-叔胺体系。

表 4　玻璃布层压板的弯曲强度

Table 4　Flexural strength of glass-cloth laminates

		A	B	C
Flexural strength /MPa	Normal	235.9	767.1	655.5
	155℃	219.0	567.9	499.8
	Ratio of remanence	92.8	74.0	76.2
	180℃	210.9	405.1	232.7
	Ratio of remanence	89.4	52.8	35.5

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

2.3.2　动态机械热分析(DMA)

动态力学试验是研究高聚物分子运动最有效的、应用最广的手段之一。它不仅能描述材料的模量, 并且能同时描述高聚物的力学内耗。而力学内耗正是与高聚物的力学松弛密切相关的量。其次, 高聚物的动态力学行为对玻璃化转变、结晶、交联以及其它次级松弛都十分敏感。

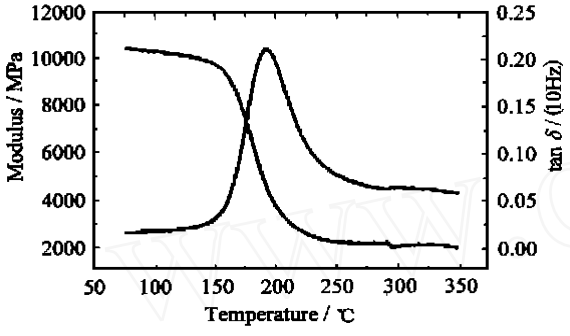


图 10　B 体系层压板的DMA 图

Fig. 10　DMA spectra of laminate B

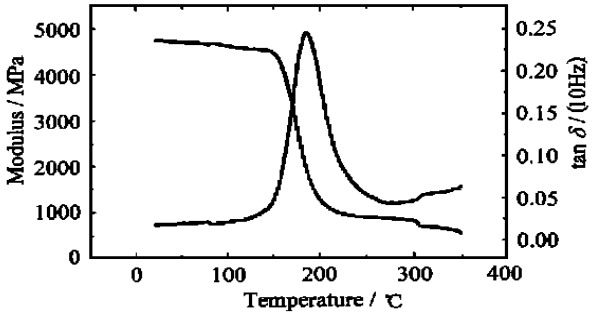


图 11　C 体系层压板的DMA 图

Fig. 11　DMA spectra of laminate C

图 10 是有机酸体系的动态力学谱, 图 11 是环氧-叔胺体系的动态力学谱。有机酸体系层压板的弹性模量为 10.3 GPa, 要比环氧-叔胺体系层压板的弹性模量 4.6 GPa 高得多。同时有机酸体系层压板的玻璃化转变温度 T_g 为 185℃, 也比环氧-叔胺体系的层压板的 T_g 175℃高。

3　结　论

以苯酚、苯胺和甲醛为原料, 合成了三种不同结构、可用于RTM 成型工艺的低粘度苯并噁嗪中间体树脂。有机酸催化剂体系和环氧-叔胺催化体系树脂均具有较好的RTM 成型工艺性能, 其玻璃布层压板具有较高的热态力学强度, 是一类有广阔应用开发前景的新型RTM 用树脂体系, 该类树脂基复合材料可用作耐高温结构材料在 155℃长期使用。

参考文献:

[1]　雷　勇, 江璐霞. 树脂传递模塑成型用双马来酰亚胺树脂[J]. 化工新型材料, 1994, 22(12): 21—24.

[2]　Ishida H, Allen D J. Physical and mechanical characterization of near-zero shrinkage polybenzoxazines. *J Polym Sci, Polym Phys Ed*, 1996, 34: 1019—1030.

[3]　顾　宜, 鲁在君, 谢美丽, 等. 开环聚合酚醛树脂及纤维增强复合材料[P]. 中国专利, ZL 94111852.5.

[4]　顾　宜, 谢美丽, 刘新华, 等. 开环聚合酚醛树脂研究进展[J]. 化工进展, 1998, 17(2): 43—47.

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net