

文章编号: 1000-3851(2011)01-0015-06

一种 RTM 用苯并噁嗪树脂的工艺性及其复合材料性能

冉起超, 高 念, 李培源, 朱蓉琪, 盛兆碧, 顾 宜*

(高分子材料工程国家重点实验室, 四川大学 高分子科学与工程学院, 成都 610065)

摘 要: 制备了一种可用于树脂传递模塑(RTM)工艺的高性能苯并噁嗪共混树脂体系(BA21)。研究了 BA21 的注射工艺性, 确定了其固化程序, 并考察了采用 RTM 工艺制备的 BA21 基复合材料的基本力学性能。升温及恒温黏度测试结果表明, BA21 树脂体系能够用于 RTM 工艺。依据修正的双阿累尼乌斯方程建立了与实验数据较为吻合的化学流变模型, 利用该模型可以选择合适的注射温度。通过不同温度下的恒温 DSC 测试及修正的 Kamal 动力学模型计算得到 BA21 树脂体系的固化反应级数, 并确定后固化温度为 200 °C。采用 RTM 工艺制得的玻璃纤维/BA21 复合材料表现出优异的力学性能, 弯曲强度达 600 MPa, 弯曲模量达 30 GPa, 冲击强度达 210 kJ/m²。

关键词: RTM 工艺; 苯并噁嗪; 复合材料; 固化行为; 力学性能

中图分类号: TB332 **文献标志码:** A

Processing property of a RTM benzoxazine resin and properties of composites

RAN Qichao, GAO Nian, LI Peiyuan, ZHU Rongqi, SHENG Zhaobi, GU Yi*

(State Key Laboratory of Polymer Materials Engineering, College of Polymer Science & Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065, China)

Abstract: A new high performance benzoxazine resin (BA21) for RTM technique was prepared. The processing property and cure schedule of BA21 resin, and mechanical properties of BA21 matrix composites using RTM were studied. The viscosity tests show that BA21 can meet to the requirements of RTM process. A chemorheology model based on the modified dual-Arrhenius equation was proposed. The model that agrees well with the experimental data can provide a theoretic support for the mold-filling stage in the RTM process. The overall reaction orders of BA21 were estimated from the isothermal DSC tests based on a modified Kamal kinetics model, and 200 °C was chosen as the postcure temperature of the composites. The composites with high fiber contents were prepared by the RTM technique. The flexure strength and modulus of these composites are up to 600 MPa and 30 GPa, respectively, and the impact strength is up to 200 kJ/m².

Keywords: RTM processing; benzoxazine; composites; cure behaviour; mechanical properties

树脂传递模塑(RTM)作为一种制备先进复合材料的低成本液体树脂成型技术日益得到广泛的关注^[1-2], 其主要优点在于保持较高结构设计效率的同时, 能够制造出具有高纤维体积分数的大型复杂构件^[3]。此外, 使用 RTM 工艺制造出的复合材料构件具有高质量、高精度、低空隙率等特点。RTM 工艺主要包括 2 个过程, 即液体树脂在一定的温度下对模具中纤维的浸润过程和纤维-树脂混合体的加热固化过程^[4]。在整个过程中, 树脂的黏度和固化程度

都会随温度的升高和时间的延长而发生变化, 从而导致工艺过程的设计与控制变得极其复杂。为了优化注射工艺和缩短固化时间, 有必要首先对 RTM 用基体树脂的化学流变学和固化动力学进行研究。

目前, 限制 RTM 工艺发展的一个主要因素是适用于此工艺的基体树脂较少, 且综合性能有待进一步提高。苯并噁嗪是一类具有优异耐热性能和力学性能的热固性树脂。与其它通用热固性树脂相比, 该树脂具有黏度低、储存期长、固化时无需较强催化

收到初稿日期: 2009-12-18; 收到修改稿日期: 2010-03-19

基金项目: 国家自然科学基金(50873062)

通讯作者: 顾 宜, 教授, 主要从事耐热高分子、聚合物基复合材料研究 E-mail: guyi@scu.edu.cn

剂、无小分子副产物产生和固化接近于零收缩等特性^[5], 能够满足 RTM 工艺的要求。同时, 其固化物拥有高强高模、高热力学强度、高 T_g 和高残炭等性能^[6], 使得苯并噁嗪树脂能够用于制备高性能复合材料^[7]。本课题组通过材料设计, 已经制备了一种可用于 RTM 工艺的共混树脂体系(BA21), 为含醛基单环苯并噁嗪(Ald-B)改性 MDA 型双环苯并噁嗪(B-BOZ), 2 种树脂的合成如图 1 所示。该体系具有较低的熔融黏度(95 °C 时黏度为 360 mPa·s), 较低的固化反应温度(DSC 固化峰值温度为 213 °C), 高 T_g (250 °C) 以及较高的残炭率(氮气中 800 °C 为 68%)^[8]。

本文中表征和模拟了 BA21 体系在 RTM 注射阶段的化学流变特性和在固化阶段的固化动力学, 从而优化注射工艺, 合理地设置固化程序。此外, 选择优化的工艺条件通过 RTM 技术制备出复合材料, 并对其性能进行了测试。

1 实验

1.1 实验原料及设备

树脂 B-BOZ 与 Ald-B 均为本实验室自制^[9-10]。将 B-BOZ 和 Ald-B 按一定比例在溶剂甲苯中混合, 再在 100 °C 减压除去溶剂, 即得到混合体系 BA21。实验中所用 RTM 注射设备购自法国 ISOJET Equipment 公司, 型号为 DPE1ND1。

1.2 复合材料制备

首先将玻布 EW140 裁成适当的尺寸填充到 250 mm×25 mm×4 mm 的模具中, 密封。将树脂罐中的树脂在 85 °C 抽真空去除气泡, 在适当的温度和压力下注射, 然后将模具按如下程序固化: 140 °C/2 h, 160 °C/2 h, 180 °C/2 h, 200 °C/2 h。

1.3 实验方法

树脂黏度测试使用 Brookfield RVDVII+ 型黏度计。DSC 测试仪器为 NETZSCH DSC 2004 F1。恒温 DSC 测试温度为 180、190 和 200 °C, 测试时间为 120 min。

复合材料密度 ρ_c 、纤维质量含量 M_g 和纤维体积分数 V_g 的计算分别按照国标 GB 1463-2005 和 GB/T 2577-2005 实施。其中, V_g 的计算如下式:

$$V_g = (M_g \times \rho_c) / \rho_f \quad (1)$$

式中, ρ_f 为玻纤密度, 实验中取 2.54 g/cm³。

复合材料弯曲性能按照 GB/T 1449-2005、使用 WDT-10 型材料力学测试设备测试, 样条尺寸为 80 mm×15 mm×4 mm。复合材料冲击性能使用 JB6 型冲击试验机测试, 按照 GB/T 1451-2005 实施。样条为无缺口试样, 尺寸为 120 mm×12 mm×4 mm, 跨距为 70 mm。

2 结果与讨论

2.1 黏度特性

对于 RTM 工艺, 在其注射温度下树脂的起始黏度应在 200~500 mPa·s 之间。同时, 为了保证树脂对复杂形状制件的充分浸润, 树脂在 RTM 注射阶段的黏度应低于 1000 mPa·s^[11-12]。图 2(a) 和 2(b) 分别是 BA21 体系的黏度-温度曲线与黏度-时间曲线。从图 2(a) 中可以看出, 在 95 °C 以后体系黏度降到 500 mPa·s 以下, 即可满足 RTM 工艺的注射要求。随着温度增加, 树脂发生开环聚合反应, 交联程度增加, 体系分子量逐渐增加, 分子链趋于缠结, 导致黏度上升。此外, 恒温黏度测试表明(图 2(b)), 在测试时间内, BA21 的黏度出现不同程度的增长, 温度越高黏度增长越快。为了使

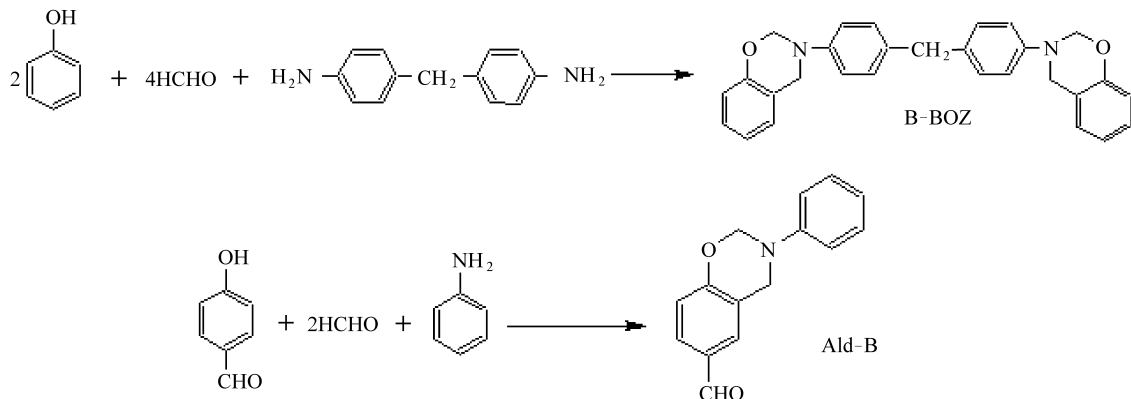


图 1 B-BOZ 与 Ald-B 的合成

Fig. 1 Synthesis of B-BOZ and Ald-B

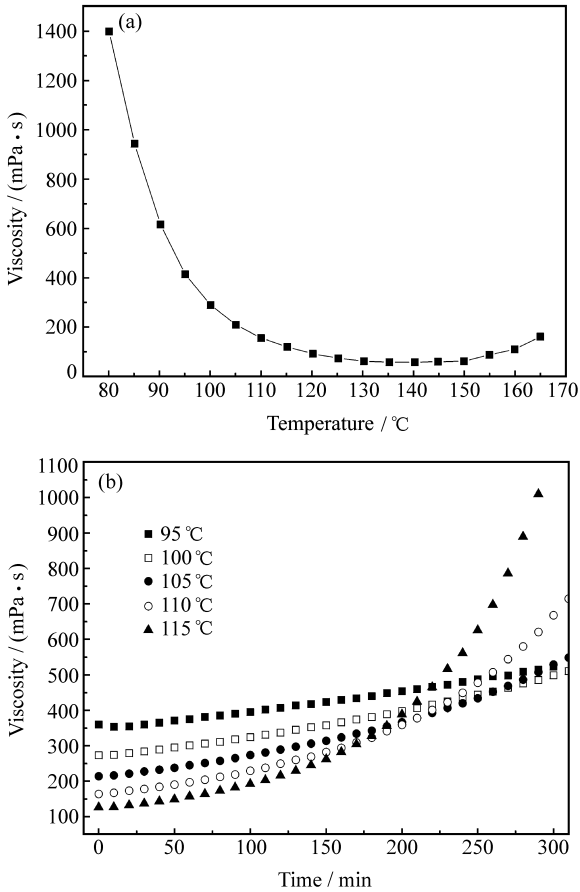


图 2 BA21 的黏度-温度(a)和黏度-时间(b)曲线
Fig. 2 Viscosity - temperature (a) and viscosity - time (b) plots for BA21

树脂的黏度符合注射要求并且拥有足够的适用期, BA21 的注射温度应控制在 95~110 °C 之间。

2.2 化学流变性

为了进一步理解树脂在 RTM 工艺注射阶段的黏度变化, 研究了 BA21 的化学流变学。对于热固性树脂, 其黏度受温度和固化反应的综合影响。由于热影响, 初始黏度会随温度升高而降低。随着固化反应的进行, 交联网络逐渐形成, 黏度就又开始增加^[13]。苯并噁嗪树脂的化学流变行为可以使用修正的双阿累尼乌斯黏度方程进行模拟:

$$\eta(t) / \eta_0 = \exp(nt) + \exp(-nt) - 1 \quad (2)$$

式中: $\eta(t)$ 是 t 时刻的黏度; η_0 是树脂体系固化度为零时刻的黏度; n 为模型参数。

根据文献报道的方法^[14-18], 通过方程模拟计算得到 BA21 体系的黏度模型:

$$\eta(T, t) = 5.767 \times 10^{-7} \times \exp\left(\frac{7456.330}{T}\right) \times$$

$$\left\{ \exp\left[\exp\left(15.400 - \frac{7905.598}{T}\right)t\right] + \exp\left[-\exp\left(15.400 - \frac{7905.598}{T}\right)t\right] - 1 \right\} \quad (3)$$

为了验证黏度模型的有效性, 通过计算得到了不同温度下的黏度-时间曲线, 并将其与实验值比较(见图 3)。可以看出, 模型曲线与实验值吻合较好, 这表明基于双阿累尼乌斯方程建立起来的黏度模型可以用来模拟和预测 BA21 在 RTM 工艺窗口内的化学流变行为。通过模型方程(3)可以得到树脂在 95~115 °C 范围内的黏度-温度-时间谱图(图 4)。通过此图可以预测树脂在不同温度下达到某一黏度所需的时间, 由此就能够根据 RTM 制件的大小及复杂程度选择合适的注射温度。考虑到本实验中的具体情况, 选择 95 °C 作为注射温度。

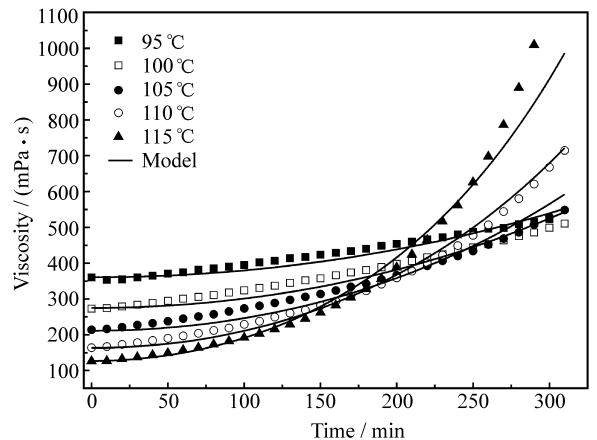


图 3 BA21 等温黏度模型曲线与实验值的比较
Fig. 3 Comparison of the viscosity model and experiment values of BA21 at different temperatures

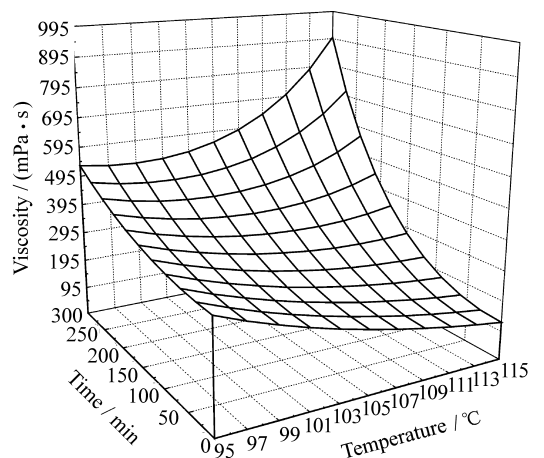


图 4 基于模型计算得到的 BA21 的黏度-温度-时间预测曲线
Fig. 4 Prediction of viscosity - temperature - time plots of BA21 based on dual-Arrhenius equation

2.3 固化动力学

完成树脂注射以后, 需要将模具加热使基体树脂固化, 而树脂固化历程以及固化程度即转化率的大小对最终产品的性能将产生很大的影响。因此, 有必要对此树脂体系的固化动力学进行研究。

固化动力学的研究可以通过恒温 DSC 进行。图 5 为 BA21 体系在 180、190 和 200 °C 下的恒温 DSC 曲线。可见, 随着固化温度的升高, 放热峰出现得更早且峰值更高, 表明树脂在高温下更易发生固化反应, 且反应放热更加剧烈。由于树脂在固化过程中快速放热会在材料内部产生结构不均甚至烧焦的现象, 导致材料性能下降, 因此, 树脂初始固化温度不宜过高。

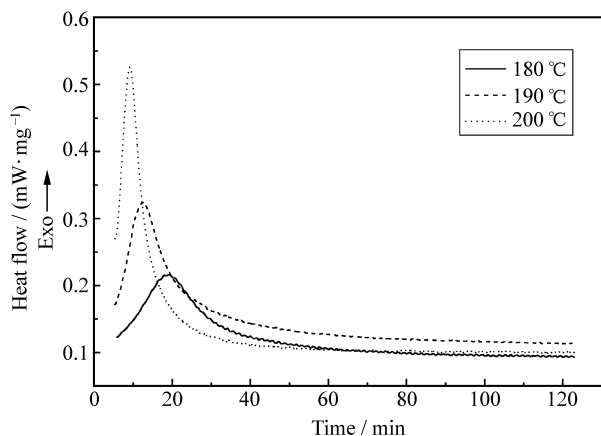


图 5 BA21 的恒温 DSC 曲线

Fig. 5 DSC thermograms of BA21 at different heating temperatures

树脂在恒定固化温度下任意时刻的转化率 α 可以通过下式求得:

$$\alpha = \Delta H_t / (\Delta H_{iso} + \Delta H_{resid}) \quad (4)$$

式中: ΔH_t 是 t 时刻体系的热焓; ΔH_{iso} 是整个恒温过程(120 min)内的热焓; ΔH_{resid} 是在恒温测试后做动态 DSC 得到的剩余热焓。图 6 是在不同固化温度下的转化率随时间的变化关系曲线。BA21 在 180、190 和 200 °C 恒温 120 min 后的转化率分别为 68%、79% 和 89%。在所有测试温度下, 转化率在反应开始阶段有一个急速的增加, 表明树脂的交联反应主要发生在加热的前期阶段。

BA21 在不同温度下反应速率 $d\alpha/dt$ 与转化率 α 的关系如图 7 所示。可以看出, 树脂的最大反应速率并不是出现在反应的初始点, 反应速率随转化率的增加呈现先增加后减缓的趋势, 并且反应速率的最大值出现在转化率为 20%~40% 之间, 这些

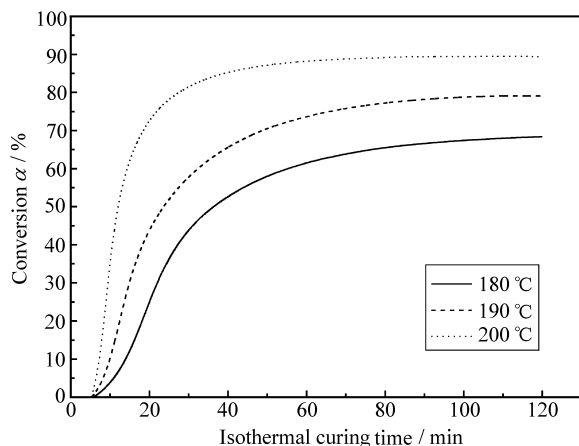


图 6 BA21 在不同固化温度下转化率与时间的关系

Fig. 6 Conversion vs isothermal curing time of BA21 at different curing temperatures

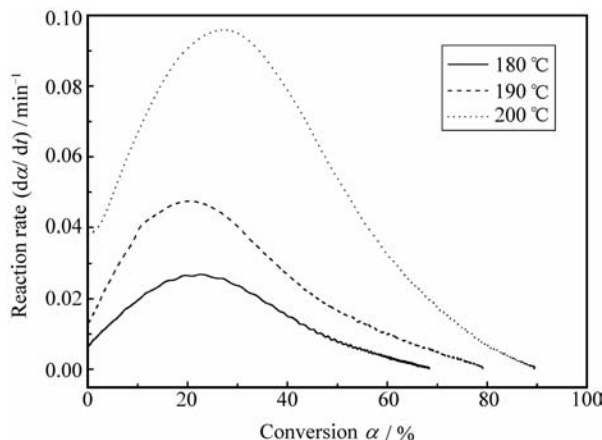


图 7 BA21 在不同固化温度下反应速率与转化率的关系

Fig. 7 Reaction rate versus conversion of BA21 at different curing temperatures

现象表明 BA21 树脂的初期反应为自催化反应机制。研究已表明, 苯并噁嗪树脂的固化反应是由初期的自催化机制转变为凝胶后的扩散控制机制^[19]。随着固化的进行, 体系交联密度增加, 分子链移动受限, 使得反应速率下降, 转化率增加缓慢甚至停止, 导致体系转化率最终有一个最大值 α_{max} 。

本研究中, 采用同时适用于自催化和扩散控制机制的 Kamal 动力学模型^[20-21]对 BA21 的固化动力学进行研究:

$$d\alpha/dt = (k_1 + k_2 \alpha^m)(\alpha_{max} - \alpha)^n \quad (5)$$

式中: k_1 、 k_2 为模型参数; m 和 n 为反应级数。通过对图 7 进行非线性回归分析可以得到 m 和 n 的值, 结果如表 1 所示。此体系总的反应级数 $m+n$ 在 2.5~3.2 之间。为了验证模型和所得参数的有效性, 通过参数计算得到转化率与固化时间的关系图, 并与

实验数据进行比较(图 8), 结果表明二者吻合较好。

表 1 不同固化温度下的模型拟合参数

Table 1 Fitting parameters of cure kinetics model at different curing temperatures

Curing temperature/°C	m	n	$m+n$
180	0.90771	1.85732	2.76503
190	0.63438	1.88215	2.51653
200	1.01997	2.16334	3.18331

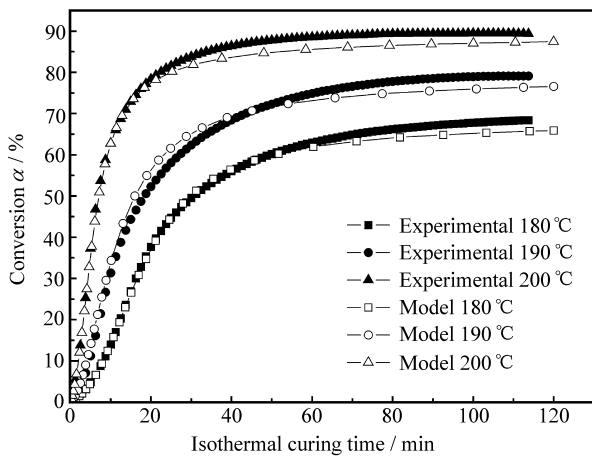


图 8 模型计算结果与实验值的比较

Fig. 8 Comparison of cure kinetics model isothermal degree of cure predictions with experimental measurement

表 2 RTM 制备的 GF/BA21 复合材料的性能

Table 2 Properties of glass/BA21 composites by RTM

Number of layers	Fiber volume fraction/%	Density/($g \cdot cm^{-3}$)	Tensile strength/MPa	Tensile modulus/GPa	Impact strength/($kJ \cdot m^{-2}$)
34	46.2	1.65	510.6	22.5	170.1
37	51.4	1.76	519.1	27.0	207.5
39	52.6	1.78	609.1	25.8	216.1
42	57.1	1.90	596.2	30.2	210.6
44	58.9	1.91	562.7	28.1	216.8

3 结论

(1) BA21 树脂是一种适用于 RTM 成型工艺的低黏度、高性能苯并噁嗪树脂, 其黏度特性表明其能够满足 RTM 工艺的要求。

(2) 使用修正的双阿累尼乌斯方程建立模型, 描述了 BA21 的化学流变行为, 根据此模型可按照工艺要求设定工艺参数。

(3) 使用恒温 DSC 方法研究了 BA21 的固化动力学, 依据 Kamal 动力学模型得到了在不同固化温

2.4 复合材料性能

根据上述 BA21 体系的化学流变学及固化动力学分析, 考虑样品尺寸及设备情况, 选择注射工艺温度为 95 °C, 模具的固化程序为 130 °C/2.5 h、140 °C/2 h、150 °C/1 h、160 °C/1 h、170 °C/1 h、180 °C/2 h 和 200 °C/2 h。以不同层数的玻布(GF)作为填充物, 研究纤维体积分对复合材料性能的影响。GF/BA21 复合材料的基本性能测试结果见表 2。

从表 2 可以看出, 随着玻布层数的增加, 复合材料的纤维体积分数和密度逐渐增加。弯曲性能测试结果表明, 弯曲强度和模量随纤维体积分数的增加呈现先增加后减小的趋势, 表明复合材料的纤维体积分数有个最佳值, 在该含量下可以获得最好的力学性能。这是因为, 在复合材料中, 纤维是主要的承力组分, 纤维含量较少, 增强作用不明显; 而当纤维含量过高时, 在 RTM 注射过程中, 树脂对玻纤的浸渍困难, 使得浸渍不完全, 导致复合材料中存在微小的缺陷, 引起性能下降。由表 2 可知, 当纤维体积分数为 57.1%, 即玻布为 42 层时, 复合材料的弯曲综合性能最好。此外, 从冲击性能的测试结果来看, 当纤维体积分数在 50% 以上时, 冲击强度的变化不大, 维持在 210 kJ/m^2 左右。

度下的总反应级数, 由此确定了树脂的固化程序。以 95 °C 为注射温度, 200 °C 为后固化温度, 得到了具有高纤维体积分数的复合材料, 弯曲强度可达 600 MPa, 冲击强度可达 210 kJ/m^2 。

参考文献:

- [1] Robertson F C. Resin transfer moulding of aerospace resins: A review [J]. British Polymer Journal, 1988, 20(5): 417-429.
- [2] 罗振华, 杨明, 刘峰, 赵彤. 一种耐高温加成固化型酚醛树脂作为复合材料基体的评价 [J]. 复合材料学报, 2009, 26(1): 13-18.

- Luo Zhenhua, Yang Ming, Liu Feng, Zhao Tong. Evaluation of a high temperature - resistant, addition - curable phenolic resin as the matrix of composites [J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2009, 26(1): 13-18.
- [3] 益小苏. 先进复合材料技术研究与发展 [M]. 北京: 国防工业出版社, 2006: 84.
- [4] Shojaei A, Ghaffarian S R, Karimian S M H. Modeling and simulation approaches in the resin transfer molding process: A review [J]. *Polymer Composites*, 2003, 24(4): 525-544.
- [5] Ning X, Ishida H. Phenolic materials via ring - opening polymerization; Synthesis and characterization of bisphenol - A based benzoxazines and their polymers [J]. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 1994, 32(6): 1121-1129.
- [6] 顾宜. 苯并噁嗪树脂: 一类新型热固性工程塑料 [J]. *热固性树脂*, 2002, 17(2): 31-34.
- Gu Yi. Benzoxazine resin: A new kind of thermosetting engineering plastics [J]. *Thermosetting Resin*, 2002, 17(2): 31-34.
- [7] 顾宜, 钟赤峰, 谢美丽. 用于 RTM 成型工艺的苯并噁嗪树脂及其复合材料 [J]. *复合材料学报*, 2000, 17(4): 32-37.
- Gu Yi, Zhong Chifeng, Xie Meili. New matrix based on benzoxazine for resin transfer molding (RTM) and their composites [J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2000, 17(4): 32-37.
- [8] Ran Qichao, Gu Yi. Investigation of processing, thermal, and mechanical properties of a new composite matrix: Benzoxazine containing aldehyde group [J]. *Polymers for Advanced Technologies*, 2010, 21(3): 170-176.
- [9] Xiang H, Ling H, Wang J, Song L, Gu Y. A novel high performance RTM resin based on benzoxazine [J]. *Polymer Composites*, 2005, 26(5): 563-571.
- [10] Ran Q C, Tian Q, Gu Y. Synthesis of 3 - Phenyl - 6 - formyl - 3, 4 - dihydro - 2H - 1, 3 - benzoxazine [J]. *Chinese Chemical Letters*, 2006, 17(10): 1305-1308.
- [11] 艾伦·哈伯, 董雨达. 树脂传递模塑技术 [M]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学出版社, 2002: 47.
- [12] Gu A. Novel high performance RTM bismaleimide resin with low cure temperature for advance composites [J]. *Polymer for Advance Technologies*, 2005, 16(7): 563-566.
- [13] Halley P J, Mackay M E. Chemorheology of thermal: An overview [J]. *Polymer Engineering and Science*, 1996, 36(5): 593-609.
- [14] 尹昌平, 肖加余, 曾竟成, 刘钧, 代晓青. 苯并噁嗪树脂流变特性及工艺窗口预报研究 [J]. *材料工程*, 2008(6): 5-8.
- Yin Changping, Xiao Jiayu, Zeng Jingcheng, Liu Jun, Dai Xiaoqing. Study on rheological behavior and processing window of benzoxazine resin for resin transfer molding [J]. *Journal of Materials Engineering*, 2008(6): 5-8.
- [15] 刘相, 洪晓斌, 谢凯. 低温固化双酚 F 型环氧树脂体系的化学流变模型 [J]. *复合材料学报*, 2009, 26(2): 85-89.
- Liu Xiang, Hong Xiaobin, Xie Kai. Chemo-rheological model of low temperature curing bisphenol - F epoxy resin system [J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2009, 26(2): 85-89.
- [16] 段跃新, 张宗科, 梁志勇, 等. BMI 树脂化学流变模型及 RTM 工艺窗口预报研究 [J]. *复合材料学报*, 2001, 18(3): 30-33.
- Duan Yuexin, Zhang Zongke, Liang Zhiyong, et al. Rheological model and prediction of processing windows of BMI resin for RTM processes [J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2001, 18(3): 30-33.
- [17] 石风, 段跃新, 梁志勇, 张佐光. RTM 专用双马来酰亚胺树脂体系化学流变特性 [J]. *复合材料学报*, 2006, 23(1): 56-61.
- Shi Feng, Duan Yuexin, Liang Zhiyong, Zhang Zuoguang. Rheological behavior of a bismaleimide resin system for RTM process [J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2006, 23(1): 56-61.
- [18] 梁志勇, 段跃新, 林云, 等. EPON862 环氧树脂体系化学流变特性研究 [J]. *复合材料学报*, 2001, 18(1): 16-19.
- Liang Zhiyong, Duan Yuexin, Lin Yun, et al. Studies on rheological behaviors of EPON862 epoxy resin system for resin transfer molding [J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2001, 18(1): 16-19.
- [19] Ishida H, Sanders D P. Regioselectivity and network structure of difunctional alkyl - substituted aromatic amine - based polybenzoxazines [J]. *Macromolecules*, 2000, 33(22): 8149-8157.
- [20] Lee C L, Wei K H. Curing kinetics and viscosity change of a two - part epoxy resin during mold filling in resin - transfer molding process [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2000, 77(10): 2139-2148.
- [21] Tontisakis A, Blyakhman Y, Chaudhari A. New high performance RTM system [C] // 49th SAMPE International Symposium. Long Beach, CA: SAMPE, 2004.