

# RTM用炔基改性苯并噁嗪树脂工艺及力学性能

孙宝岗 杨昆晓 雷琴 史汉桥

(航天材料及工艺研究所, 北京 100076)

**文 摘** 为改善苯并噁嗪树脂对树脂传递模塑(RTM)成型工艺的适应性,并进一步提升苯丙噁嗪基复合材料的耐高温性能。提出利用炔基改性苯并噁嗪树脂,以提高树脂的交联密度,并改善树脂流变特性。结果表明:改性后的炔基苯并噁嗪树脂在81.5℃时黏度低至805 mPa·s可满足RTM工艺灌注要求,在110℃其工艺窗口高达310 min。同时,炔基苯并噁嗪树脂的起始固化温度低至130℃,固化温度为167℃,后处理温度为208℃,满足低温固化要求。通过DMA与TGA分析,RTM成型低温固化苯并噁嗪/碳纤维复合材料的 $T_g$ 为411℃,在 $N_2$ 环境下800℃残留率高达88.6%,表明其复合材料具有良好的耐高温性能。SEM观察发现该树脂与纤维界面粘结强度较高,碳纤维复合材料350℃拉伸性能保留率达99%以上,弯曲、层剪性能保留率达70%以上,压缩性能保留率也达60.9%。

**关键词** 苯并噁嗪,RTM低温成型,耐高温树脂,工艺性

中图分类号:TB332

DOI:10.12044/j.issn.1007-2330.2019.01.007

## Processing and Mechanical Properties of Acetylene-Functional Benzoxazine for Resin Transfer Molding

SUN Baogang YANG Kunxiao LEI Qin SHI Hanqiao

(Aerospace Research Institute of Materials & Processing Technology, Beijing 100076)

**Abstract** To improve the processing properties of benzoxazine for resin transfer moulding (RTM) and high temperature resistance of benzoxazine based composites, acetylene group was used to modify benzoxazine resin. With the participate of acetylene group, the cured benzoxazine resin could have a higher crosslink density, and the resin would exhibits a lower viscosity. The results shows that the acetylene-functional benzoxazine (AFBA) exhibits a viscosity of 805 mPa·s at 81.5℃, and it is suitable for RTM at 110℃ with 310 min. According to the DSC results, the curing of AFBA started from 130℃ and ended at 208℃. The DMA and TGA curves of AFBA/CF composites exhibit a glass transition temperature peak at 411℃ and a char yield of 88.6% at 800℃. Moreover, the composites retained more than 99% of tensile properties, more than 70% of flexural and interlaminar shear properties and 60.9% of compressive strength at 350℃.

**Key words** Benzoxazine, RTM in low temperature, High temperature resistance resin, Processing properties

### 0 引言

树脂传递模塑(RTM)由于成型尺寸精度高、制品表面质量光滑、成型成本低、效率高、污染较小等优点,在航天航空产品制造中应用广泛<sup>[1-3]</sup>。由于RTM技术成型过程中树脂需经注射过程以进入模腔对纤维完成浸润,因此要求树脂黏度低,而苯并噁嗪(BA)作为一种典型的自固化树脂,其在80~100℃即可达到较低黏度,满足RTM工艺的灌注要求<sup>[4-6]</sup>。而

且BA固化过程中无小分子放出,且具有良好的耐热性、优良的阻燃性和绝缘性、较低的热胀系数等优点,已在航天航空制造、轨道交通、电器设备等领域显示出明显的先进性<sup>[7-8]</sup>。

目前,提高BA树脂的耐高温性能成为其研究热点,常用的改性手段为通过含炔基的胺源、酚源合成炔基改性苯并噁嗪树脂(AFBA),利用炔基团形成更多交联点,实现交联结构刚性和热稳定性的增

收稿日期:2018-05-15

第一作者简介:孙宝岗,1978年出生,高级工程师,主要从事结构复合材料的成型工艺研究工作。E-mail:calt703@163.com

强<sup>[9-12]</sup>。TAKEICHI 等将苯胺基炔丙基醚作为胺源,合成了含有炔丙基的 BA 单体,证明了炔丙基提升了单体树脂的交联密度,同时促进了刚性较强的苯并吡喃双环结构的形成,显著提升了 BA 树脂在高温环境下的力学性能和耐高温能力<sup>[13-14]</sup>。刘志华等人将含 AFBA 的三元共混物与玻璃纤维复合,所制备的复合材料初始分解温度可达到约 400 °C<sup>[15]</sup>。

本文通过 RTM 工艺制备 AFBA 树脂与碳纤维(CF)复合材料,针对 AFBA 树脂的 RTM 成型工艺适应性及 AFBA/CF 复合材料的热机械性能、力学性能和界面进行研究,掌握 AFBA 树脂及其复合材料的耐高温性能。

## 1 实验

### 1.1 原材料

AFBA 树脂,四川大学提供;碳纤维,MT300-3K 五枚缎碳纤维布,河南永煤碳纤维有限公司。

### 1.2 AFBA/CF 复合材料制备

裁剪与模腔尺寸大小的 8 层碳布(碳布长度与模具长度方向一致),铺放在厚度为 2 mm 模具内(模腔尺寸 500 mm×300 mm×2 mm,自制),合模并密封模腔,然后将盛放预制体的模具放入烘箱内,加热至 105~110 °C。同时,将 AFBA 树脂粉体放入注射机(PISON 单组分注射机,ISOJET)釜内,将树脂加热至 110~115 °C 以备注射使用。

待模具与灌注设备温度均达设定值后,利用 RTM 注射机对模具进行树脂灌注,最大注射压力为 3 MPa。此后,按照 130 °C/8 h+180 °C/2 h+200 °C/2 h+220 °C/4 h 程序对复合材料进行固化。复合材料固化后经纤维体积分数测试(GB/T 3366—1996),纤维体积分数约为 53%。

### 1.3 AFBA/CF 复合材料性能测试

利用 Physica MCR301 流变仪(Anton Paar)测定 AFBA 树脂黏度-时间、黏度-温度特性曲线,测试标准为 GB/T 10247—2008。

采用 DSC 热分析仪(DSC1 STAR SYSTEM, Mettler-Toledo)在 N<sub>2</sub> 气氛测 AFBA 树脂的 DSC 曲线,升温速率分别为 5、10 和 15 °C/min。

采用 NSK DMS6100 动态热机械性能分析仪在 N<sub>2</sub> 气氛下对 AFBA 复合材料试样进行 DMA 分析,三点弯曲模式测试,升温速率为 5 °C/min,频率 1 Hz,试样尺寸为 55 mm×10 mm×2 mm。

采用 NETZSCH STA449F3 热重分析仪在氮气气氛下对 AFBA 复合材料试样进行 TGA 分析,测试温度范围为 30~800 °C,升温速率为 10 °C/min。

AFBA/CF 复合材料板材分别按照 GB/T 3354—1999、QJ1403A—2004、GB/T 3356—1999、Q/Dq 281

—96 加工为标准试样,并依标准通过 MTS65/G 万能材料实验机进行拉伸、压缩、弯曲和剪切性能测试。

扫描电子显微镜(SEM)分析,将拉伸断裂试样的断裂分层部位进行裁剪取样,将试样表面喷金后采用 ZEISS EVO60 电子显微镜观察,扫描电压为 20 kV。

## 2 结果与讨论

### 2.1 AFBA 红外分析(FTIR)

图 1 为炔基苯并噁嗪树脂的 FTIR 谱图。在 1 240 cm<sup>-1</sup> 和 1 033 cm<sup>-1</sup> 处的特征峰为 BA 结构中 C—O—C 键对应及反对应的伸缩振动峰。谱图中 940 cm<sup>-1</sup> 则对应与噁嗪环相连的苯环。在 2 110 cm<sup>-1</sup> 和 3 293 cm<sup>-1</sup> 处的吸收峰,分别对应苯并噁嗪单体所包含炔基的 C≡C 与 ≡C—H 键,表明炔基团已经存在苯并噁嗪单体的分子结构中,且炔基为主要功能基团。

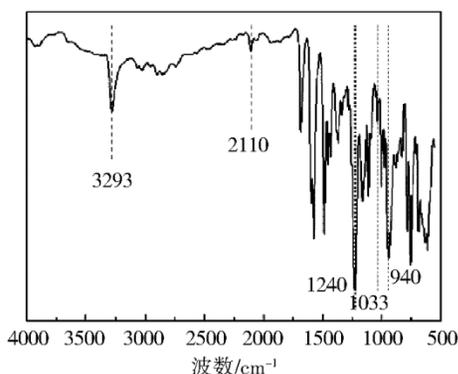


图 1 AFBA 的 FTIR 谱图

Fig. 1 FTIR spectra of AFBA

### 2.2 AFBA 树脂的 RTM 工艺分析

通常在 RTM 工艺的树脂灌注中,树脂黏度需要 < 800 mPa·s,以实现树脂的充分流动和浸渍。图 2 为 AFBA 树脂的温度-黏度曲线,在 81.5 °C 时树脂黏度为 805 mPa·s,可以满足 RTM 注射要求。在 88.7~153.1 °C,AFBA 树脂的黏度均低于 200 mPa·s,与其他类型 RTM 用 BA 树脂的工艺区间相近,并未出现因引入炔基团而使噁嗪环在较低温度开环交联,保证了其稳定的工艺特性<sup>[16]</sup>。

根据图 3 中 AFBA 的黏度-时间曲线,该树脂在 110 °C 黏度能够保持 100 mPa·s 以下长达 220 min,即使在 300 min 后树脂黏度仅为 154 mPa·s,仍满足 RTM 注射要求。树脂的凝胶时间虽然随温度的上升而缩短,但是在 130 °C 树脂的可操作时间仍约 170 min,说明 AFBA 树脂在 110~130 °C 内即具备良好的流动性又保证了较低的反应活性,可作为 RTM 工艺的注射温度,在本实验中选择在 110 °C 进行树脂的注射成型。

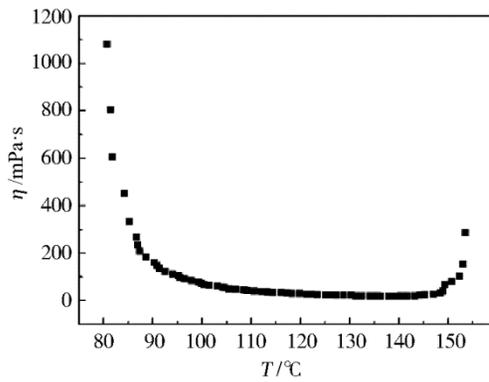


图2 AFBA树脂的温度-黏度曲线

Fig. 2 Viscosity-temperature curve of AFBA

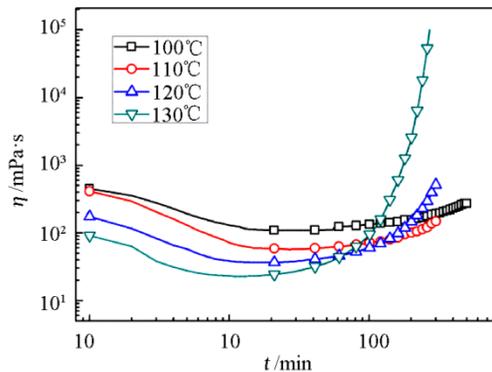


图3 AFBA树脂的黏度-时间曲线

Fig. 3 Viscosity-time curves of AFBA at room and elevated temperatures

### 2.3 AFBA树脂的固化特性

树脂不同升温速率下的DSC测试结果如图4所示。在三个升温速率下,树脂固化均呈现较宽且单一的放热峰,说明经炔基改性的AFBA树脂其交联反应过程中,噁嗪环的开环反应与炔基的扩链或支化反应叠加。但是,较宽的反应峰则说明在反应初期以噁嗪环的开环为主,随着反应防热促进了炔基的弯曲反应<sup>[17]</sup>。在5 °C/min的升温速率下,AFBA树脂的凝胶温度为138 °C,峰值温度为175 °C,后处理温度为218 °C,相比于其他炔基改性的苯并噁嗪树脂具有较宽的固化温度区间,有助于避免反应过程由于炔基的聚合较为剧烈而发生树脂的暴聚。

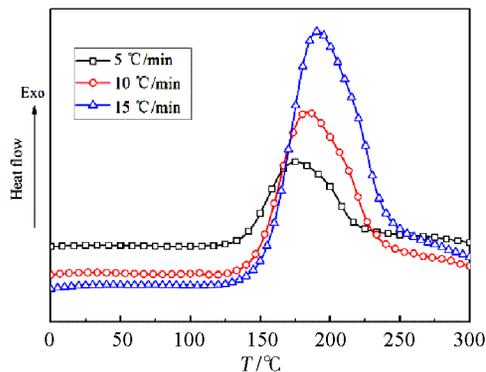


图4 AFBA的非等温DSC曲线

Fig. 4 DSC thermograms of AFBA at different heating rates

根据不同温度的AFBA树脂DSC曲线,外推拟合获得该树脂的凝胶、固化及后处理温度,如图5所示。根据拟合结果,AFBA树脂凝胶温度为130.7 °C,固化温度为167 °C,后处理温度为220 °C。因此,根据阶梯固化制度对AFBA/CF复合材料的RTM成型工艺选择130 °C下8 h进行预固化,而后在理论固化温度附近设置180 °C和200 °C各2 h的固化平台,最后220 °C下4 h完成后处理。

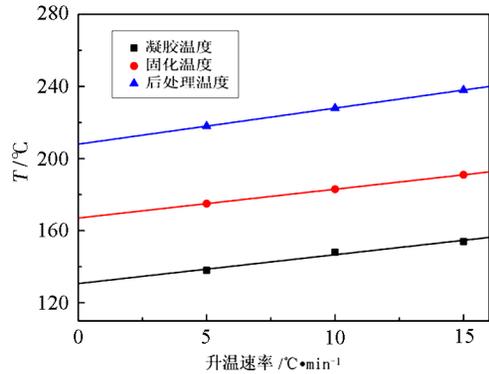


图5 AFBA的凝胶、固化及后处理外推温度

Fig. 5 Gelation, curing and postprocessing temperatures of AFBA

### 2.4 AFBA/CF复合材料的热性能

AFBA/CF复合材料的DMA曲线如图6所示。随着温度的上升,复合材料的 $E'$ 先呈现上升趋势,150 °C时 $E'$ 为32.5 GPa而在250 °C时 $E'$ 达到42.0 GPa。这可能是由于测试环境温度上升促进了少量未固化完全的BA单体继续自固化,使树脂交联网络结构刚性和模量增大<sup>[15]</sup>。另一方面,由于炔基团的存在使树脂具有更多交联点,随温度升高也促进了其进一步自聚,而使交联密度进一步提高。因此,根据DMA测试结果可在固化过程中增加250 °C的后处理温度平台,将有助于树脂交联程度增大,从而提升复合材料在高温环境下的力学性能。

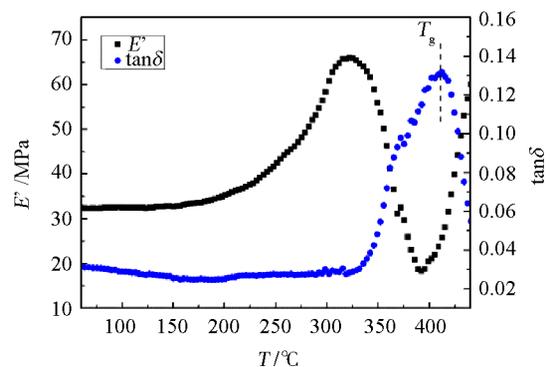


图6 AFBA/CF碳布的 $E'$ 和 $\tan\delta$ 曲线

Fig. 6 Storage modulus ( $E'$ ) and loss factor ( $\tan\delta$ ) of AFBA/CF composite

随测试温度达到325 °C后复合材料的 $E'$ 开始出现明显下降, $E'$ 由325 °C时的65.7 GPa在350 °C时下降

降至 56.0 GPa。这是由于接近 AFBA 的  $T_g$ , 树脂的交联网状结构因高温开始发生破坏, 基体分子链运动程度增大而导致复合材料的模量下降。根据  $\tan\delta$  曲线峰位置判断 AFBA/CF 复合材料的  $T_g$  为 411 °C, 表明较低温度下固化的 AFBA/CF 复合材料在高于其固化温度的条件下能够保持稳定的热力学性能。

AFBA/CF 复合材料的热失重曲线如图 7 所示。复合材料的初始热分解温度为 444.0 °C, 最大热分解速率温度达 599.1 °C, 均明显高于 AFBA 树脂的  $T_g$ , 说明复合材料的树脂基体在室温至 325 °C, 微观分子结构和宏观材料结构均较为稳定。因此, 较高的初始分解温度也降低了复合材料因树脂的热分解而出现缺陷的可能, 有助于在高温下保持较好的力学性能。而在 800 °C 下样品质量残留率仍有 88.6%, 说明 AFBA 树脂具有实现结构防热一体化复合材料应用潜力。

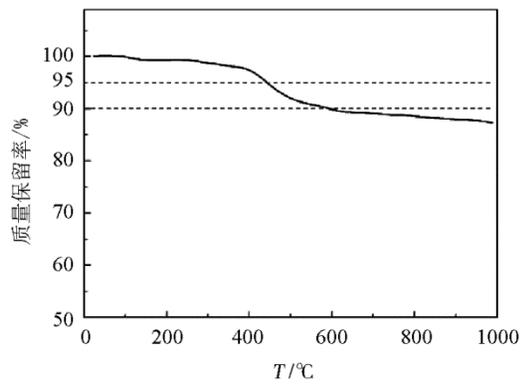


图7 AFBA/CF 的热失重曲线

Fig. 7 TGA thermogram of AFBA/CF composite

## 2.5 AFBA/CF 复合材料力学性能与界面

基于 AFBA/CF 复合材料热性能分析, 其材料  $E'$  的下降发生在 325 °C 以上, 因此选择 350 °C 对复合材料力学性能进行测试, 以验证低温固化成型材料对更高温度的耐受能力。AFBA/CF 复合材料室温及 350 °C 下的力学性能如表 1 所示。

表1 AFBA/CF 复合材料的力学性能

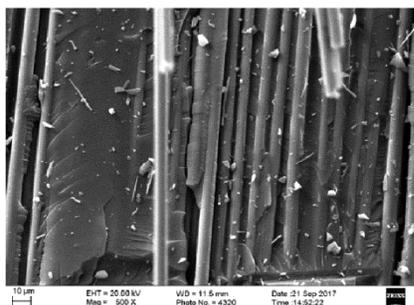
Tab. 1 Mechanical properties of AFBA/CF composite

温度/°C	$\sigma_t$ /GPa	$E_t$ /MPa	$\sigma_c$ /MPa	$\sigma_f$ /GPa	$E_f$ /MPa	$\sigma_s$ /MPa
RT	56.7±2.6	478.2±19.5	397.6±61.7	54.6±3.2	545.8±88.7	29.7±1.3
350	56.6±5.9	477.6±89.4	242.2±43.8	66.8±2.8	396.2±33.4	22.6±1.7
保持率/%	99.8	99.8	60.9	122.3	72.6	76.1

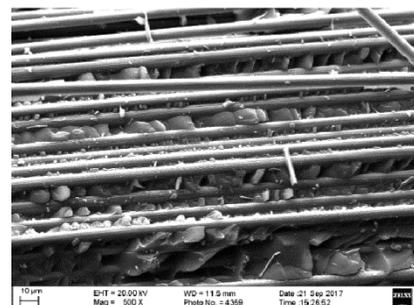
AFBA/CF 复合材料的拉伸强度与模量在 350 °C 的高温环境下并没有明显下降, 这主要是由于碳纤维增强体起到了支撑作用, 因此在高温拉伸测试过程中树脂性能与结构、两相界面的变化未对材料拉伸性能产生显著影响。而复合材料的压缩、弯曲、剪切测试过程中, 树脂基体与界面会在整体或局部承受主要的外部应力, 因此复合材料的压缩、弯曲、剪切性能在 350 °C 下均出现了一定程度的下降。其中, 材料的压缩强度下降较为明显, 相对于常温性能的保留率为 60.9%, 这是由于复合材料的抗压性能主要取决于树脂基体的强度。由于 350 °C 的测试温度

接近树脂的  $T_g$ , 分子链活动程度加剧, 分子交联网络的运动性及弹性形变增大, 而使树脂基体强度和  $E'$  下降, 从而导致试样在压缩测试过程中过早失效。

复合材料的弯曲强度在 350 °C 时出现下降, 但其模量却有一定程度上升。这可能是由于在树脂的  $T_g$  附近材料局部已软化, 在弯曲测试中局部压缩造成纤维堆积, 而使材料的弯曲模量增大<sup>[18]</sup>。复合材料的剪切强度主要受树脂与纤维界面以及纤维层间结合强度的影响, 而在 350 °C 下树脂基体性能下降而造成层间结合减弱, 但 AFBA/CF 依然具有 76.1% 的保持率。通过 SEM 观察 AFBA/CF 试样拉伸断裂界面见图 8。



(a) 室温



(b) 350 °C

图8 不同温度下 AFBA/CF 复合材料的拉伸断裂表面 SEM 照片

Fig. 8 SEM micrographs of fracture surfaces of AFBA/CF composite after tensile test

在室温条件下,树脂基体的拉伸断裂面较为平整[图8(a)],说明由于炔基团的加入树脂交联密度增加而具有较强的刚性,使得复合材料的破坏主要由两相界面的分离引起,最终造成断裂面两相分明。而对于350℃下拉伸断裂的界面,其破坏形式出现了较为明显的变化,树脂基体的断裂面出现了大量的波纹,同时纤维表面残留的碎屑和粘附的树脂也增多。这主要是由于高温下树脂的塑性增强,造成部分位置树脂的强度低于两相界面的结合强度,从而在树脂基体内部产生裂纹引发材料断裂失效<sup>[19-21]</sup>。因此,对于AFBA树脂基复合材料,当工况温度接近于树脂的 $T_g$ 时,由于交联结构的破坏和分子链活性增加而使树脂基体的刚性下降,从而致使复合材料力学性能下降,但是各项力学性能保持率均维持60%以上,具备较好的耐温性能。

### 3 结论

(1)炔基苯并噁嗪树脂作为一种用于RTM工艺成型的新型耐高温树脂,其可注射温度区间宽、凝胶时间长,有利于RTM工艺的灌注和浸渍过程;同时,树脂固化温度区间较低,有助于成型效率的提高和成本的降低。

(2)RTM工艺成型的炔基苯并噁嗪/碳纤维复合材料的 $T_g$ 可达约411℃,在800℃下质量残留率达88.6%,具备良好的耐高温性能和较高的残碳率。

(3)炔基苯并噁嗪/碳纤维复合材料在350℃下各项力学性能保留率较高,拉伸、弯曲、层剪强度达72%以上,压缩强度保留率也达60%。通过对比复合材料拉伸断裂面形貌,发现在室温下材料的失效主要由纤维与树脂界面的分离造成,350℃下树脂基体的破坏则成为材料失效的主要原因。

### 参考文献

[1] 景新荣. RTM成型工艺技术应用及加工工艺性研究浅析[J]. 橡塑技术与装备, 2015, 24: 132-135.

[2] 陈幸开. 树脂黏度变化对RTM成型工艺的影响[J]. 工程科学学报, 2016, 38(9): 1312-1316.

[3] 杜善义. 先进复合材料与航空航天[J]. 复合材料学报, 2007, 24(1): 1-12.

[4] 梁瑜. RTM工艺用苯并噁嗪树脂研究进展[J]. 热固性树脂, 2017(5): 57-62.

[5] 再起超. 一种RTM用苯并噁嗪树脂的工艺性及其复合材料性能[J]. 复合材料学报, 2011, 28(1): 15-20.

[6] 赵锦成. 一种新型烯丙基苯并噁嗪树脂的合成与表征[J]. 合成树脂及塑料, 2009, 26(4): 21-24.

[7] SARAWUT R, HATSUO I. Development of new class of electronic packaging materials based on ternary systems of benzoxazine, epoxy, and phenolic resins [J]. Polymer, 2000, 4

(1): 7941-7949.

[8] ESPINOSA M A, CADIZ V, GALIA M. Novel phosphorilated flame retardant thermosets: epoxy-benzoxazine-novolac systems[J]. Polymer, 2004(45): 6103-6109.

[9] TAREK A, TSUTOMU T. Preparation characterization and polymerization of maleimidobenzoxazine monomers as a novel class of thermosetting resins [J]. Journal of Polymer Science Part A, 2006, 44(10): 2455-2460.

[10] ANDREY C, TAREK A, HATSUO I. Effect of polymerizing diacetylene groups on the lowering of polymerization temperature of benzoxazine groups [J]. Macromolecules, 2009(42): 5121-5127.

[11] HUANG Jianxiang, DU Wei, ZHANG Jian. Study on the copolymers of silicon-containing arylacetylene resin and acetylene-functional benzoxazine [J]. Polymer Bulletin, 2009(62): 127-138.

[12] TAREK A, TSUTOMU T. Synthesis and characterization of novel benzoxazine monomers containing allyl groups and their high performance thermosets [J]. Macromolecules, 2003(36): 6010-6017.

[13] HYUN J K, ZDENKA B, HATSUO I. Molecular characterization of the polymerization of acetylene-functional benzoxazine resins[J]. Polymer, 1999(40): 1815-1822.

[14] TAREK A, TSUTOMU T. Novel benzoxazine monomers containing p-phenyl propargyl ether: polymerization of monomers and properties of polybenzoxazines [J]. Macromolecules, 2001, 34(21): 7257-7263.

[15] 刘志华, 袁莽龙, 黄发荣. 苯并噁嗪共混树脂及其玻璃纤维布增强复合材料的制备与性能[J]. 复合材料学报, 2013, 30(4): 13-21.

[16] 再起超, 高念, 李培源, 等. 一种RTM用苯并噁嗪树脂的工艺性及其复合材料性能[J]. 复合材料学报, 2011(1): 15-20.

[17] 田巧. 适用于RTM成型的耐烧蚀苯并噁嗪树脂的研究[D]. 成都: 四川大学, 2006.

[18] 仲伟虹, 张佐光, 李芙蓉, 等. 先进复合材料耐热性评价(Ⅲ)——复合材料高温力学性能实验研究[J]. 宇航材料工艺, 1997(3): 51-55.

[19] JAMES T, LIU Y. Temperature dependence of the interfacial shear strength in glass-fibre epoxy composites [J]. Composites Science and Technology, 2014(96): 7-12.

[20] KOYANAGI J J, YONEYAMA S, NEMOTO A, et. al. Time and temperature dependence of carbon / epoxy interface strength [J]. Composites Science and Technology, 2010(70): 1395-1400.

[21] SETHI S, RATHORE D K, RAY B C. Effects of temperature and loading speed on interface-dominated strength in fibre/polymer composites: an evaluation for in-situ environment[J]. Materials and Design, 2015(65): 617-626.