

一种基于酚醛骨架的耐高温 RTM 树脂

姚 远 刘金阁 赵 彤

(中国科学院化学研究所工程塑料国家重点实验室高技术材料研究室,北京 100080)

文 摘 利用双马来酰亚胺树脂改性烯丙基化线型酚醛树脂(BMAN)制备了可用于 RTM 成型的耐高温树脂。该树脂在 100 °C 下 8 h 内的粘度小于 150 mPa·s,适用于 RTM 成型工艺和模压工艺。且该树脂具有良好的耐高温性能,DMA 分析表明树脂浇铸体模量曲线拐点温度 T_{onset} 在 390 °C 以上,玻璃化温度大于 400 °C。石英纤维/BMAN 树脂复合材料也拥有较好的耐高温性能,可以在 350 °C 下使用。

关键词 RTM 工艺,耐高温性能,酚醛树脂

A High Heat-resistant Resin for RTM Based on Novolak

Yao Yuan Liu Jinge Zhao Tong

(Advanced Materials Lab. of State Key Laboratory of Engineering Plastics,
Institute of Chemistry, The Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080)

Abstract A series of high heat-resistance resin based on bismaleimide and allylated novolak (BMAN) for RTM are prepared. They have not only excellent moulding and shaping capability but also good high heat-resistance ability for RTM. The viscosity of the resin is less than 150 mPa·s at 100 °C within 8 h, and T_{onset} of DMA curve is higher than 390 °C. Glass transfer temperature is higher than 400 °C. Quartz/BMAN composites show a good heat-resistance capacity and can be used at 350 °C.

Key words RTM, High heat-resistance, Novolak

1 前言

随着航空航天事业的发展,各国不但对树脂基复合材料的耐高温性能提出了越来越高的要求,而且还要求基体树脂拥有良好的加工性能。在诸多加工工艺中,RTM 工艺以其制造精度高、过程简单等优点受到越来越多的关注。目前已经有多种可 RTM 成型的新型基体树脂被开发出来^[1],但这些基体树脂很难将高性能与低成本统一起来,在一定程度上限制了它们的应用。

利用双马来酰亚胺树脂改性酚醛树脂在国内外已经开展了广泛研究^[2,3],该系列树脂具有成本低廉、加工性能优良以及能够在较高温度下使用(<

300 °C)等优点。我们在以前研究的基础上,开发了一类新型的基于线型酚醛树脂骨架的双马来酰亚胺树脂改性烯丙基化线型酚醛树脂(BMAN)^[4,5],在提高了树脂的加工性能的同时,大幅度提高了树脂的耐温等级,而且仍然保持了该树脂低成本的优势。

2 BMAN 树脂的合成与性能表征

2.1 BMAN 树脂的合成

BMAN 树脂的合成仍然采用文献[2]报道的方法,通过控制反应条件,得到分子量适当的线型酚醛树脂。将 30 kg 线型酚醛树脂粉碎后加入反应釜,加热溶于 40 kg 正丁醇中;然后在该溶液中投入 15 kg 氢氧化钾,降温到 40 °C 加入 20 kg 氯丙烯,反应 5

收稿日期:2003-07-15;修回日期:2003-09-16

姚远,1976 年出生,助理研究员,主要从事耐高温热固性树脂的研究工作

h 得到烯丙基化线型酚醛树脂。烯丙基化线型酚醛树脂再与对应摩尔比的双马来酰亚胺树脂共混即得

到 BMAN 树脂,反应方程式如图 1 所示。

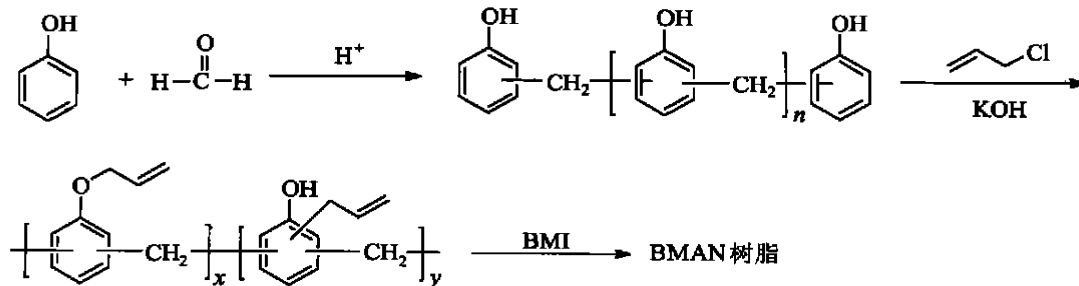


图 1 BMAN 树脂的合成

Fig. 1 Synthesis of BMAN resin

2.2 BMAN树脂浇铸体的制备和耐高温性能

将 BMAN 树脂在钢模具中熔融,按照 150 / 2 h、170 / 2 h、200 / 4h、250 / 6 h 热处理,得到 BMAN 树脂的浇铸体。在 Perkir-Elmer DMA 7e DMA 仪上进行动态力学分析,在 Netzsh STA409PC 综合热分析仪上进行热重分析。

2.3 BMAN树脂的工艺性能

BMAN 树脂的凝胶化时间采用热板法进行测试;熔体粘度采用 NDJ - 79 转筒式粘度计进行测试,每小时记录数据。

丙酮溶液中固体物质析出时间在密封的具塞锥形瓶中进行测定,该测定用于表征 BMAN 树脂用于溶剂浸胶法的适用时间。

2.4 石英纤维/ BMAN树脂 RTM 工艺复合材料的力学性能表征

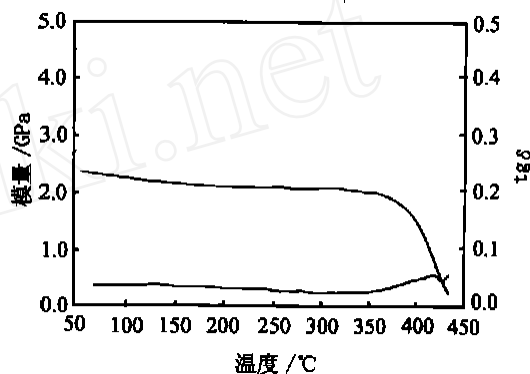
将树脂与石英平纹布利用 RTM 工艺和模压工艺制备复合材料,并将其加工成规定大小的试样,用 Thermcraft MTS Alliance RF/ 100 万能试验机进行弯曲强度和弯曲模量的测试。测试标准采用 DqES80 - 98。

3 结果与讨论

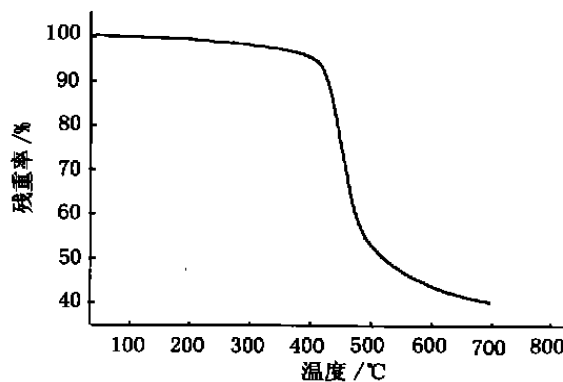
3.1 树脂浇铸体的耐高温性能

BMAN 树脂浇铸体的 DMA 曲线和 TGA 曲线如图 2 所示。从图 2 中 DMA 曲线可见该树脂浇铸体的模量曲线拐点温度 T_{onset} 在 390.63 ,树脂浇铸体的玻璃化温度为 418.63 。在 350 之前,树脂的模量变化很小。从 TGA 曲线可以看到该树脂浇铸体 5 %失重温度为 404 ,10 %失重温度为 426 ,温度 - 质量曲线拐点温度 T_{onset} 为 423 ,表示树脂有

很高的耐热等级。



(a) DMA 曲线(5 / min)



(b) TGA 曲线(10 / min)

图 2 BMAN 树脂浇铸体的 DMA 曲线和 TGA 曲线

Fig. 2 DMA and TGA curves of BMAN resin cast

3.2 树脂的工艺性能

批量生产的产品树脂含量在 98.6 % (质量分数,下同)以上,凝胶化时间在 170 下为 31 28 ,在各个温度下的粘度 - 时间曲线见图 3。可见该树脂

具有极好的加工性能,在 80 ℃ 下仍然拥有足够的流动性,这对树脂的加工非常有利。该树脂可以用 RTM 法成型,或用高温熔融干法浸胶。树脂的 66 % 丙酮溶液在室温下能够保持 10 d 以上不析出双马来酰亚胺,可适用于溶剂法浸胶。

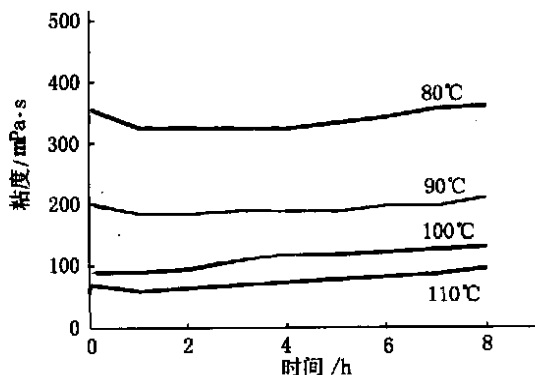


图 3 树脂在不同加工温度下的粘度—时间曲线

Fig. 3 Viscosity-time curves of BMAN resin at different temperatures

3.3 复合材料力学性能

通过 RTM 工艺成型的石英纤维/BMAN 复合材料的部分力学性能列于表 1。

表 1 模压法和 RTM 法制备的石英纤维/BMAN 复合材料性能

Tab.1 Mechanical properties of quartz cloth/ BMAN composite by moulding and RTM processes

成型工艺	温度 /	弯曲强度 /MPa	弯曲强度保持率/ %	弹性模量 / GPa	弹性模量保持率/ %
模压工艺	室温	366	-	18.7	-
	300	224	61.2	17.8	95.2
	350	175	47.8	16.7	89.3
RTM 工艺	室温	378	-	21.1	-
	300	194	51.3	17.8	84.4

从表 1 中可见在 300 ℃ 高温下该复合材料仍然拥有较高的强度,而且模量保持率非常好。模压法制备的复合材料在 350 ℃ 时仍然具有高达 89.3 % 的弹性模量保持率。

4 结论

BMAN 树脂的加工性能相当好。它在 100 ℃ 下的 8 h 内粘度仍然保持在 150 mPa·s 以下,170 ℃ 的凝胶化时间达到了 30 min 以上,后处理温度不超过 250 ℃。该树脂的含量很高,在 98.6 % 以上,可以大大降低残余溶剂在 RTM 成型过程中对复合材料性能的影响。该树脂的性能完全满足 RTM 工艺的加工要求,经过适当改性也可适用于高温熔融干法浸胶或溶剂法浸胶模压工艺。

BMAN 树脂的耐热性能优异,其复合材料高温力学性能也达到了相当高的水平,完全可以作为一种耐高温的结构材料应用。该树脂合成路线简单,便于大量生产,成本低廉。作为一种优秀的 RTM 成型耐高温基体树脂,BMAN 树脂非常有希望在国防以及民用领域内大展身手。

参考文献

- 1 蓝立文,梁国正,顾爱娟.用于树脂传递模塑的高性能树脂基体.材料工程,1995;(9):6~10
- 2 Chandhari Z S, King M A, Makromol J J. Chem. Macromol. Symp., 1989:141
- 3 Barret K A, Chandhari M A, Lee B H. SAMPE J. 1989:17
- 4 Yan Yehai, Shi Xianming, Liu Jing, Zhao Tong, Yu Yunzhao. Thermosetting resin system based on novolac and bismaleimide for resin-transfer molding. Journal of Applied Polymer Science, 2002;83:1 651~1 657
- 5 Yan Yehai, Wang Hongsheng, Zhao Tong, Yu Yunzhao. Acetyl-capped paraformaldehyde as crosslinking agent for BMF modified novolac resin transfer molding. Journal of Applied Polymer Science, 2002;86:1 265

(编辑 李洪泉)

《宇航材料工艺》稿件预约登记启事

本刊编辑部在 2003 年年底已向部分单位或作者发放了稿件预约登记表,目前有部分表格还未返回编辑部,请贵单位速将表格填好寄回编辑部,以便我们开展工作,更好地为广大科技工作者服务。谢谢合作!

未收到稿件预约登记表的朋友,请速与编辑部联系。

联系人:李洪泉;电话:(010)68383269;传真:(010)68383237;E-mail:703@china.com