

RTM 酚醛树脂研究进展

李卫方 石松 余瑞莲 姚承照 冯志海

(航天材料及工艺研究所先进功能复合材料技术国防科技重点实验室,北京 100076)

摘 要 根据国内外酚醛树脂的研究现状,从树脂的合成、主要特征、工艺和性能等方面介绍了几种 RTM 酚醛树脂——酚三嗪树脂、苯并噁嗪树脂、双马改性酚醛树脂和 PAA 树脂,同时指出了各种树脂的优缺点。

关键词 RTM 酚醛树脂,烧蚀性能,成碳率

Recent Development of Phenolic Resins for RTM Processing

Li Weifang Shi Song Yu Ruilian Yao Chengzhao Feng Zhihai

(National Key Laboratory of Advanced Functional Composite Materials, Aerospace Research Institute
of Material and Processing Technology, Beijing 100076)

Abstract Based upon present domestic and overseas situations of phenolic resins for RTM processing research, in the aspect of resin's synthesis, main characteristics, processing and performance, this paper reviews four kinds of phenolic resins for RTM processing including Phenolic Triazine (PT) resin, benzoxazine resin, phenolic resin modified by BMI and PAA resin. Their respective advantages and disadvantages are also discussed.

Key words Phenolic resins for RTM processing, Ablative performance, Char yield

1 前言

复合材料成型工艺是复合材料发展的关键环节。RTM 工艺(树脂传递模塑工艺)一般是指在模具型腔里预先放置增强材料,合模后,用压力将树脂基体注入模腔,逐步浸润增强材料,直到树脂注满模腔,然后密封模具使树脂固化成型,脱模即得到所要求的制件。RTM 工艺具有其它复合材料成型工艺所无法比拟的优点,对降低复合材料的制造成本、提高复合材料的生产效率有很大的促进作用,是未来复合材料发展的主要方向。尤其对于三维整体编织织物而言,RTM 成型工艺是最有效的成型工艺。RTM 工艺要求树脂在一定的温度下具有较低的粘度,并且有一定的适用期,固化过程中应尽量没有小分子产物。

酚醛树脂是传统的烧蚀材料,但由于其固化反

应是缩聚反应,反应放出大量的小分子,不适合 RTM 工艺,需要对其进行改性。改性的方向是在保持原有酚醛树脂烧蚀性能、力学性能的基础上,使其具有加成反应的特征,反应过程中无小分子生成,具有这些特征的树脂简称为 RTM 酚醛树脂。本文从 RTM 工艺适用性、树脂烧蚀性能等方面介绍了几种 RTM 酚醛树脂,并指出了这些树脂的优缺点。

2 RTM 酚醛树脂

2.1 酚三嗪树脂

酚三嗪树脂(PT 树脂)有良好的耐热性能^[1]。有关这方面研究的报道始于 1989 年的美国^[2]。

热塑性酚醛树脂在适当的溶剂中与三烷基胺反应,形成酚醛树脂的季胺盐,再与卤代氰(ClCN 或 BrCN)于 -20 ~ -30 之间反应,经过滤、蒸除溶剂即得到 PT 树脂。分子量小于 400 时,所得 PT 为

收稿日期:2003-10-24

李卫方,1965 年出生,高级工程师,主要从事先进功能复合材料的研制工作

液态;分子量为 400 ~ 900 时,所得 PT 的软化点为 50 ~ 60 [1]。PT 树脂的合成反应式见图 1 [3]。

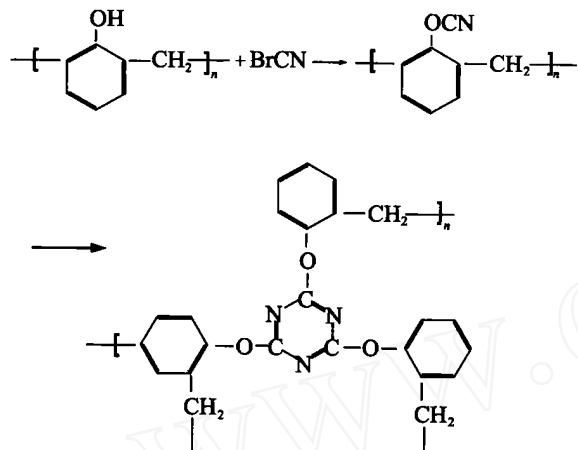


图 1 PT 树脂合成反应
Fig. 1 Synthesis of PT resin

PT 树脂的主要特征有 [2,4]: 熔化粘度低;凝胶时间长;在低沸点溶剂中树脂体系有无可溶性;树脂体系在室温下可以是液体,也可以在 56 ~ 60 左右熔化;阻燃性超过传统酚醛树脂和 BMI 树脂;热氧化稳定性可与 PMR、BMI 耐高温树脂相当;玻璃化转变温度高;固化过程中不使用催化剂,没有挥发性副产物。

与传统酚醛树脂中弱亚甲基桥相比较,氰酸酯基团环三聚反应形成三嗪网状结构使 PT 树脂具有更好的热和化学稳定性。

PT 树脂具有环氧树脂的加工性能、BMI 树脂的高温性能和酚醛树脂的阻燃性能。普通酚醛树脂在 200 开始分解,而 PT 树脂要到 440 ~ 450 才开始分解。在氮气中,普通酚醛树脂的成碳率约为 60%,而 PT 树脂 1000 下的成碳率为 68% ~ 70%,这正是烧蚀材料所希望的 [5]。

PT 树脂的 T_g 超过 300, 伸长率大于 2.5%, 作为热固性体系长期使用温度可以超过 316。通过调整体系的化学结构,PT 树脂室温下的物理形态能从液态到低分子量固态 [2]。PT 树脂与碳纤维复合后具有优异的耐高温性能,288 下弯曲强度为室温下强度的 83%, 模量为室温下的 95% [2]。但是,PT 树脂的主要缺点是合成反应时,所用原材料毒性大、副产物需吸收、环境污染大 [3]。

2.2 苯并噁嗪树脂

宇航材料工艺 2004 年 第 2 期

酚醛树脂的另一种改性是苯并噁嗪化合物的合成 [6,7]。酚类化合物、甲醛和胺类化合物在一定条件下反应,生成含有苯并噁嗪环的中间体,这种中间体固化时开环聚合,形成苯并噁嗪树脂,固化过程无小分子生成。苯并噁嗪的典型合成反应方程式见图 2 [8]。

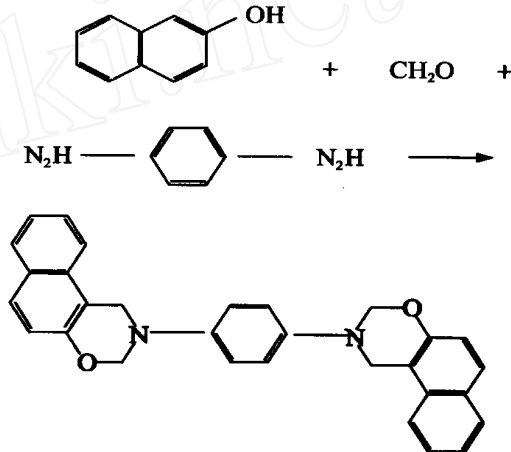


图 2 苯并噁嗪典型合成反应式

Fig. 2 Typical synthesis of benzoxazine

由于原料不同,合成的苯并噁嗪具有不同的分子结构,典型的分子结构见图 3 [9],还可采用含有活性官能团的单体原料合成带有乙炔基、氰基和烯丙基的中间体树脂 [10-12]。

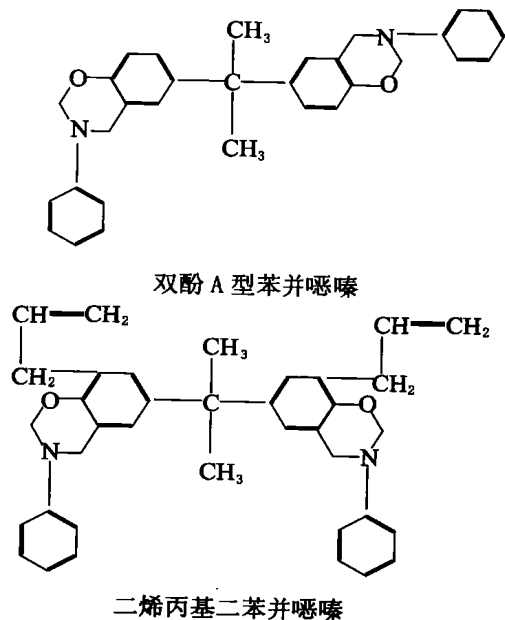


图 3 典型苯并噁嗪分子结构

Fig. 3 Typical molecular structure of benzoxazines

典型苯并噁嗪的合成反应、开环固化聚合反应方程式,见图4^[13]。

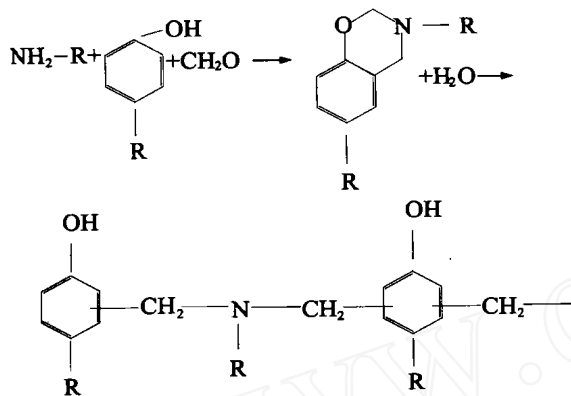


图4 苯并噁嗪开环聚合反应

Fig. 4 Ring-opening reaction of benzoxazine

苯并噁嗪树脂的固化过程是通过噁嗪环的开环反应进行的。以双酚A为基础的双苯并噁嗪中间体的固化反应温度及动力学参数见表1^[14]。

表1 苯并噁嗪固化反应温度及动力学参数

Tab. 1 Cure temperatures and kinetics parameters of benzoxazine

催化剂 种类	固化温度/ K			<i>H</i> / J g ⁻¹	反应 级数 <i>n</i>	活化能 / kJ mol ⁻¹
	<i>T_i</i>	<i>T_p</i>	<i>T_f</i>			
无催化剂	470	512	559	287	1.96	343
有机酸催化	425	494	557	346	1.01	59
路易斯酸催化	421	480	560	387	1.09	73

苯并噁嗪树脂在升温固化过程中具有体积不收缩甚至膨胀的特性^[15,16]。无论是单环还是双环苯并噁嗪化合物,其固化物在室温下的密度均较单体有所降低,即呈现宏观体积膨胀效应。但在恒温固化过程中苯并噁嗪树脂均呈现体积收缩,而且双环苯并噁嗪化合物的恒温固化收缩比单环的小,这可能是因为双环化合物分子骨架刚性较大,阻碍了分子链的运动,而双环化合物凝胶后生成网状结构,进一步的收缩难以进行。苯并噁嗪树脂的固化温度越高,固化时间越长,体积膨胀效应越大,其体积膨胀的大小与其分子结构、聚合反应程度和交联密度有关^[17]。

苯并噁嗪树脂在700 °C下的成碳率在54%~68%之间^[18]。含有多噁嗪环的中间体的成碳率高些,而只含有一个噁嗪环的单体成碳率只有54%。多个噁嗪环开环聚合后的固化物交联密度大,所以成碳率高些,而含有一个噁嗪环的中间体,开环聚合后的固化产物为线形结构,其成碳率最低。RTM成型工艺要求苯并噁嗪树脂有合适的粘度,但除了单环苯并噁嗪中间体的粘度较小(80 °C下3 h内粘度为4.5 Pa·s~5.3 Pa·s),其他树脂粘度均较大,但单环苯并噁嗪树脂的成碳率较低,不太适合作为耐烧蚀树脂。

2.3 双马来酰亚胺改性酚醛树脂

BMI树脂是兼有聚酰亚胺的耐热特性和环氧树脂的易加工性而倍受关注的加成型耐热高分子材料,但具有难溶性和固化物脆性的弱点^[19]。将马来酰亚胺基团引入到酚醛树脂结构中,可以更好地发挥两者的优点,同时马来酰亚胺的双键可和活性基团(如烯丙基)进行交联共聚,从而增强了树脂体系的分子可设计性,改善成型工艺性。

BMI树脂可以与酚醛树脂直接反应,得到耐热性较好的双马来酰亚胺改性酚醛树脂。但由于酚醛树脂一般难与BMI树脂发生反应,因此常在酚醛树脂的分子结构中引入烯丙基基团,烯丙基是BMI树脂的优良共聚基团,可与马来酰亚胺进行共聚反应形成高交联密度的韧性树脂。烯丙基酚醛树脂可分为烯丙基醚类和烯丙基酚类^[20]。由于烯丙基的存在,使酚醛树脂与BMI的共聚反应变得容易进行,而且通过调节烯丙基的含量可使产物性能在较大范围内变化,以适应不同的用途。

烯丙基线形酚醛树脂的结构式见图5^[13]。采用烯丙基线形酚醛树脂与BMI树脂(4,4'-二苯基甲烷型双马来酰亚胺)的共聚物为基础树脂,平纹无碱玻璃布-140为增强材料,该复合材料在室温下的弯曲强度为413 MPa,弯曲模量为27.7 GPa。其基体树脂在注射温度下具有低粘度(0.25 Pa·s),经10 h后仍低于1.0 Pa·s^[21]。对于这种改性树脂还有其他方面的研究,例如热稳定性、力学性能、电性能等^[22,23]。双马来酰亚胺改性烯丙基酚醛树脂的缺点是烧蚀成碳率低,仅为38.3%(N₂,800 °C)^[23]。

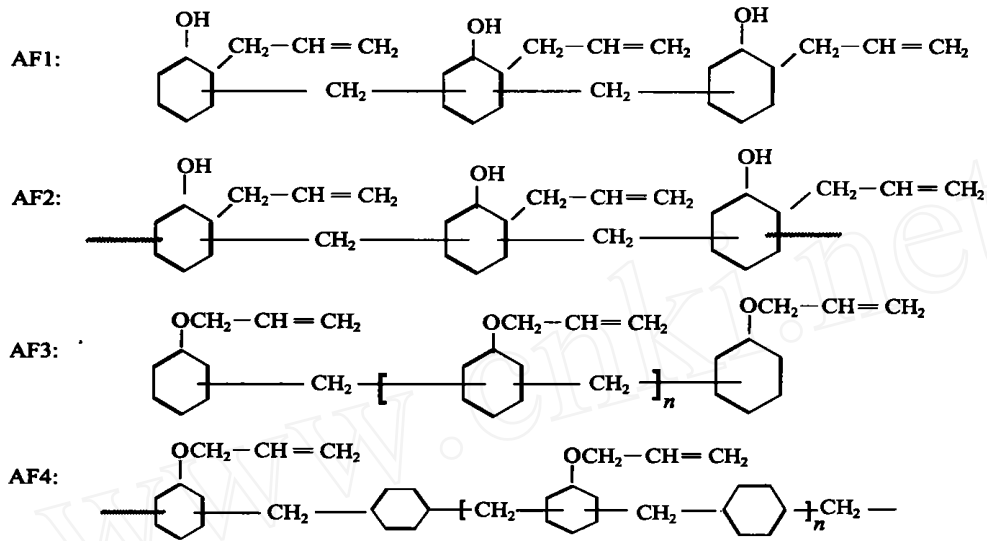


图 5 典型烯丙基线形酚醛树脂结构

Fig. 5 Typical chemical structures of allyl novolak

2.4 聚芳基乙炔树脂

聚芳基乙炔树脂(PAA 树脂)是适用于 RTM 工艺的高性能树脂。

2.4.1 PAA 单体合成

PAA 单体合成是技术开发的关键步骤,其焦点是在满足性能要求的前提下实现低成本化。PAA 开发进度不快的一个主要原因是缺乏廉价而安全的单体合成途径。目前常用的方法有三种,即芳烃酰化法、三甲基硅乙炔法和二乙烯基苯法,后一种方法目前应用比较普遍,主要是相对成本低一些,但反应中间步骤过多、成本高,难以推广使用。聚芳基乙炔分子式见图 6^[24]。

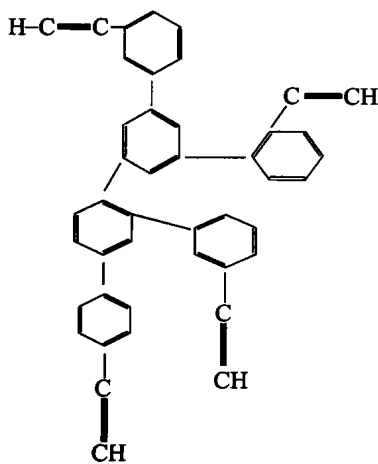


图 6 聚芳基乙炔分子式

Fig. 6 Molecular formula of PAA

2.4.2 PAA 树脂的特点

PAA 树脂是一类高性能聚合物,其主要特点是^[25]:聚合过程是一种加聚反应,固化时无挥发物和低分子副产物逸出;树脂固化后通常呈高度交联结构,耐高温性能十分优异;分子结构仅含 C、H 两种元素,含碳量达 90% 以上,热解成碳率高;预聚物呈液态或易溶易熔的固态,便于复合材料成型加工。

PAA 树脂与普通酚醛树脂相比有如下优势^[26]: PAA 树脂的分子结构中仅含有 C 和 H,理论成碳率高达 90%,而普通酚醛树脂的成碳率一般在 60% 左右;PAA 树脂的吸水率极低,约为 0.1%~0.2%,仅为酚醛树脂的 1/50;PAA 树脂的聚合反应为加成反应,无低分子物逸出,适用于 RTM 工艺;酚醛树脂聚合反应为缩合反应,聚合时有大量的 H₂O、HCOH 等小分子逸出,不适用于 RTM 工艺;PAA 树脂的玻璃化转变温度高,热解峰温度达到 800,热解产物主要是 H₂;而酚醛树脂的热解峰温度仅为 500,热解产物为高分子量烃。

2.4.3 PAA 树脂性能

PAA 树脂在 1 000 高温下成碳率可达 85%~90%^[27],其成碳率高于钡酚醛和硼酚醛树脂,碳布增强 PAA 复合材料性能优异,氧-乙炔线烧蚀率仅为 0.012 mm/s,质量烧蚀率为 0.0166 g/s^[28]。

PAA 预聚物为牛顿流体,预聚物的粘度随温度的增加而降低,流动活化能随预聚物粘度增加而增

加;在室温储存过程中,PAA 预聚物粘度逐渐增加,在 60 ~ 80 时,90 min 内 PAA 预聚物的粘度变化不大,其后粘度缓慢增加^[29]。

PAA 树脂固化过程中主要形成顺式共轭多烯结构^[30]。通过¹³C-NMR 研究了端乙炔基聚酰亚胺的固化反应,结果表明:仅有不到 30 % 的乙炔基发生了环三聚^[31]。通过 IR 分析研究二乙炔基苯醚的热聚合反应,表明环三聚反应并不是主要反应,固化反应主要形成共轭多烯结构^[32]。

PAA 树脂的缺点主要是与碳纤维结合力差、固化时体积收缩大和高聚合放热。在 PAA 树脂中加入 20 份硼酚醛树脂可提高 PAA 树脂与碳纤维的结合能力,复合材料的剪切强度由 5.9 MPa 增至 10.9 MPa。氧乙炔质量的烧蚀率为 0.024 g/s,成碳率为 75.6 %。通过对 PAA 树脂进行预聚,可以减少固化时体积收缩大和高的聚合放热^[24,33]。

3 结语

(1) PT 树脂具有环氧树脂的加工性能、BMI 的高温性能和酚醛树脂的阻燃性能。但其合成反应所用原材料毒性大,可供 RTM 工艺应用的品种较少。

(2) 苯并噁嗪树脂固化时体积不收缩甚至膨胀,可以避免固化过程中产生的应力集中,但适合 RTM 工艺的苯并噁嗪树脂成碳率仅为 54 %,不适合作为高性能的耐烧蚀树脂。

(3) BMI 改性酚醛树脂具有低粘度、适用期较长、耐高温性好的优点,缺点是烧蚀成碳率低,只有 38.3 %。

(4) PAA 是适用于 RTM 工艺的高性能树脂,高温成碳率可达 85 % ~ 90 %,耐高温性能优异。其缺点主要是与碳纤维结合力差、固化时体积收缩大和高的聚合放热。

参考文献

- 1 焦扬声,王幼甫. 酚三嗪树脂. 玻璃钢/复合材料,1994;(1):10~13
- 2 Sajal Das et al. PT resins—a versatile high performance thermoset for composite applications. In: 21st international SAMPE technical conference, 1989:972~982
- 3 陈祥宝. 高性能树脂基体. 化学工业出版社,1999:109
- 4 焦扬声. 酚三嗪 (PT) 树脂. 玻璃钢/复合材料,1994;(1):10~13

- 5 牛国良. 烧蚀材料用改性酚醛树脂. 固体火箭技术,1998;21(4):64~67
- 6 曾鸣等. 苯并噁嗪树脂的研究进展. 石化技术与应用,2000;18(2):103~107
- 7 纪凤龙等. 一种新型苯并噁嗪中间体的合成及其固化性能的研究. 塑料工业,2001;29(2):28,29
- 8 陈红等. 苯并噁嗪的合成及其固化性能的研究. 热固性树脂,2002;17(3):1~3
- 9 顾宜. 苯并噁嗪树脂. 热固性树脂,2002;17(2):31~34
- 10 Hyun J K, Zdenka B, Hatsuo I. Synthesis and thermal characterization of polybenzoxazine based in acetylene-functional monomers. Polymer, 1999;40(23):6565~6573
- 11 Hyun J K, Zdenka B, Hatsuo I. Molecular characterization of the polymerization of acetylene-functional benzoxazine resins. Polymer, 1999;40(7):1815~1822
- 12 Russell N M, Ishida H. Study of the characterization and curing of benzoxazines using ¹³C solid-state nuclear magnetic resonance. J Applied Polymer Science, 1998;70:1413~1425
- 13 阎业海等. 复合材料树脂传递模塑工艺及适用树脂. 高分子通讯,2001;(3):26
- 14 裴顶峰,顾宜,李在兰等. 以双酚 A 为基础的双苯并噁嗪中间体的开环固化反应动力学研究. 高分子材料科学与工程,1997;13(3):41
- 15 Ishida Hatsuo, Hong Yee Low. A study on the volumetric expansion of the benzoxazines-based phenolic resin. Macromolecular, 1997;30:1099~1106
- 16 Ishida Hatsuo, Douglas Allen. Physical and mechanical characterization of near-zero shrinkage polybenzoxazines. Journal of Polymer Science: Part B, 1996;34:1019~1030
- 17 刘欣,顾宜. 苯并噁嗪热固化过程中体积变化的研究. 高分子学报,2000;(5):612~619
- 18 纪凤龙等. 苯并噁嗪树脂烧蚀性能的初步研究. 宇航材料工艺,2002;32(1):25~29
- 19 刘润山. 高分子材料科学与工程,1991;7(5):8
- 20 梁国正,顾媛娟,蓝立文. BMI 改性剂——烯丙基系列化合物. 化工新型材料,1996;(3):27~30
- 21 阎业海等. 一种适用于树脂传递模塑工艺的双马来酰亚胺改性酚醛树脂. 高技术通讯,2002;(5):56~59
- 22 郭世峰. RTM 工艺用耐高温树脂研制. 宇航材料工艺,2001;31(2):36,37
- 23 席红安,刘润山. 烯丙基醚化酚醛树脂/双马来酰亚胺共聚物性能的研究. 高分子材料科学与工程,1998;14(4):

- 24 AD - A221 507
- 25 张德雄等. 高温复合材料基体树脂聚芳基乙炔综述. 固体火箭技术, 2001; 24(1): 53 ~ 59
- 26 闫联生. 酚醛改性聚芳基乙炔基复合材料探索. 玻璃钢/复合材料, 2001; (2): 22 ~ 24
- 27 焦扬声等. 热防护材料的新进展——芳基乙炔共聚物的碳纤维增强材料. 玻璃钢/复合材料, 1997; (1): 41 ~ 43
- 28 闫联生等. 新型耐烧蚀材料研究. 宇航材料工艺, 2002; 32(2): 29 ~ 31
- 29 丁学文等. 芳基乙炔预聚物流变性能研究. 功能高分子学报, 2001; 14(1): 105 ~ 108
- 30 芳基乙炔聚合物固化反应动力学和结构特征. 华东理工大学学报, 2001; 27(4): 161 ~ 164
- 31 Sefcik M D et al. Investigation of the structure of acetylene-terminated polyimide resins using magic-angle ^{13}C -NMR. Macromolecules, 1979; 12(3): 423 ~ 425
- 32 Ratto J J, Dynes P J, Hamermesh C L. The synthesis and polymerization of 4,4'-diethynylphenyl ether. J Polym Sci Polym Chem Ed, 1980; 18(3): 1 035 ~ 1 046
- 33 陈继荣等. 高碳树脂——聚芳基乙炔(PAA). 玻璃钢/复合材料, 1998; (1): 15, 16

(编辑 任涛)

化学还原法处理含铬废水自动控制系统

本成果适用于含铬废水化学还原法处理过程。利用计算机与自动控制技术,对废水处理工艺流程进行自动监测与控制,按工艺流程需要,完成自动充水、自动投药(酸、还原剂、碱)、自动监测和自动排水。

本系统包括两大部分:发信器与控制器。前者由各种化学传感器和放大器组成。它可将废水中 H^+ 离子浓度和 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 离子浓度的变化转换成电位信号,以此作为控制信号。控制器部分,根据本处理工艺流程设计有五个闭环,每个闭环中的控制均由专用微机完成。处理过程依次推进,实现水处理工艺过程自动化。

技术指标:(1)处理后出水水质 $\text{Cr}^{6+} < 0.5 \text{ mg/L}$, $\text{pH} = 8 \sim 9$; (2)控制精度 $\text{pH} - = (2.3 \pm 0.3) \text{pH}$, $\text{pH} - = (8.0 \sim 8.5) \text{pH}$; (3)电源 $220 \text{ V} \pm 10\%$, 50 Hz , 三相交流 $380 \text{ V} \pm 10\%$, 50 Hz ; (4)使用环境温度为 $0 \sim 40$, 相对湿度 90% ; (5)处理前废水的 Cr^{6+} 含量为 $20 \text{ mg/L} \sim 100 \text{ mg/L}$ 。

本成果自动化程度高,操作维护简便;出水可循环使用,投资少,效果好。

本成果曾获得部级科技进步奖。将自动控制与计算机技术引入到化学方法处理含铬废水系统,达到国内先进水平。发信器部分采用参比电极,属国内首创,它提高了控制系统抗干扰能力,保证信号稳定可靠。工艺流程合理,减少了处理用构筑物,保证处理质量的可靠性。有广泛的推广应用价值。

经本控制设备处理过的含铬废水,出水水质合乎国家规定的排放标准。若配以固液分离装置,则水可回用、泥渣可回收综合利用,避免二次污染。若转化为环保产品则经济效益、社会效益可观。

(西北工业大学,西安市,710072)

·李连清·