

适用于 RTM 成型的新型耐烧蚀苯并噁嗪树脂的研究

田 巧 赵锦成 朱蓉琪 盛兆碧 顾 宜

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

摘 要 在低黏度的双环苯并噁嗪中间体 (B - BOZ) 中加入一种新型的多官能基单环苯并噁嗪 (AS - BOZ) 或一种交联剂 (TPA), 复配制得了一种适用于 RTM 成型的新型耐烧蚀苯并噁嗪树脂, 对树脂体系的黏度及固化物的热稳定性、力学性能、残碳率及碳的形貌进行了研究。结果表明, 无论是 AS - BOZ 还是 TPA 的引入都使得双环苯并噁嗪体系黏度降低, 同时提高体系的交联密度, 使固化物的 T_g 和残碳率都大幅度提高。其中 BA2 - 1 固化物的 T_g 为 250, 800 下氮气中残碳率为 68%, 质量烧蚀率为 23.3 mg/s; BT2 - 1 固化物的 T_g 为 240, 800 下氮气中残碳率为 70%, 质量烧蚀率为 20.1 mg/s, 两体系高温下均能得到致密的碳层结构。

关键词 树脂传递模塑, 烧蚀树脂, 苯并噁嗪, 残碳率

Novel Ablative Resins Based on Benzoxazine for RTM Processing

Tian Qiao Zhao Jincheng Zhu Rongqi Sheng Zhaobi Gu Yi

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

Abstract New Benzoxazine blends composed of a low viscosity bis-benzoxazine (B - BOZ) and a novel mono-benzoxazine with a polymerizable functional group (AS - BOZ) or a cross-linking agent (TPA) are prepared. The viscosities of these blends and the thermal stability, mechanical properties, char yield of the cured samples as well as the morphological appearance of char are investigated. The results show that, by adding either AS - BOZ or TPA, the viscosities of B - BOZ resin blends are reduced greatly, but the glass transition temperature (T_g) and the char yield are highly improved via the crosslinking reaction of the polymerizable groups. The cured sample (B - BOZ AS - BOZ = 2:1 mole ratio) BA2 - 1 has T_g of 250, char yield of 68% at 800 in N_2 , mass ablation rate of 23.3 mg/s, while the cured sample BT2 - 1 (B - BOZ TPA = 2:1) has T_g of 240, char yield of 70% at 800 in N_2 , mass ablation rate of 20.1 mg/s. Both BA - BOZ and BT - BOZ resins can form compact carbide at high temperature.

Key words RTM, Ablative resin, Benzoxazine, Char yield

1 前言

RTM 工艺具有其他成型工艺无法比拟的优点, 可有效降低制造成本, 提高生产效率。RTM 工艺要求树脂在一定温度下具有较低的黏度和一定的适用期, 固化过程中应无小分子产物放出, 固化后材料有较好的性能^[1]。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。

苯并噁嗪是一种新兴的热固性树脂, 它由酚类、胺类和甲醛合成, 通过开环聚合反应固化, 形成类似酚醛树脂的交联网络结构^[2-3], 故又称作开环聚合酚醛树脂。通过开环聚合反应, 克服了传统酚醛树脂固化过程中强酸催化、释放小分子等缺点。近年来, 人们相继进行了苯并噁嗪用作 RTM 工艺的

收稿日期: 2006 - 02 - 15; 修回日期: 2006 - 03 - 27

基金项目: 国家自然科学基金资助 (90405001)

作者简介: 田巧, 1980 年出生, 硕士, 主要从事耐烧蚀树脂的研究工作

发研究^[4-6]。同时保留了酚醛树脂的优异阻燃性和热稳定性^[7],部分苯并噁嗪树脂具有良好的成碳特性。Ishida等人合成的带有乙炔基、氰基等活性基团的苯并噁嗪中间体,在氮气中800℃的残碳率为60%~80%^[8-10]。四川大学顾宜等^[11]也进行了研究,其苯并噁嗪树脂700℃下的残碳率为54%~68%,中间体含有的环越多,越有利于提高树脂的残碳率,含有多噁嗪环的中间体的残碳率虽高,但黏度极大,不适于RTM成型工艺。

本文从分子设计入手,围绕低黏度、高交联密度和高残碳率的要求,分别合成了残碳率较高的一种双环苯并噁嗪(B-BOZ)和一种新型的多官能基的单环苯并噁嗪中间体(AS-BOZ)。按照RTM成型工艺和烧蚀树脂的性能要求,将B-BOZ和AS-BOZ或交联剂复配,通过交联反应,在降低树脂黏度的同时,提高其固化产物的交联密度,从而得到适用于RTM成型的低黏度、耐烧蚀的苯并噁嗪树脂。

2 实验

2.1 苯并噁嗪树脂的合成

B-BOZ和AS-BOZ按照中国专利ZL03117779.4合成。

2.2 苯并噁嗪树脂及其浇注体的制备

(1) BA-BOZ的制备

将B-BOZ/AS-BOZ分别按摩尔比2:1和4:1混合,在90℃左右搅拌混合均匀,真空烘箱中抽气除泡,即得BA2-1和BA4-1树脂体系。

(2) BT-BOZ的制备

将B-BOZ和交联剂(TPA)分别按摩尔比2:1和4:1混合,在90℃左右搅拌混合均匀,真空烘箱中抽气除泡,即得BT2-1和BT4-1树脂体系。

(3) 浇注体的制备

苯并噁嗪树脂在120℃抽真空除泡后,浇注于预热的模具中,按以下程序固化:130℃抽真空/1h,140℃/1h,150℃/2h,160℃/1h,170℃/1h,180℃/1h,190℃/1h,200℃/1h,220℃/2h。

2.3 测试

黏度采用Brookfield RDV+旋转黏度计测定。DMA用TA Instruments DMA 983测定,升温速率为5℃/min,空气气氛,试样尺寸:50mm×13mm×3mm。TGA用WRT-2R型热重分析仪,测试条件:氮气气氛,流速100mL/min,升温速率10℃/min,打磨浇注体制得粉末试样。浇注体的拉伸性

能根据ASTM D683—1998,弯曲性能根据ASTM D790—1998,均用Instron 4505材料试验机测定。用JEOL JSM-5900LV扫描电镜,测试前试样表面镀金处理。材料的耐烧蚀性能,用氧—乙炔烧蚀试验,喷嘴直径2mm,烧蚀距离10mm,试样尺寸:30mm×10mm。

3 结果和讨论

采用了以B-BOZ为基体,加入AS-BOZ或TPA复配,得到新的树脂体系。B-BOZ在90℃下黏度为270mPa·s,恒温4h后黏度为350mPa·s,AS-BOZ在90℃的黏度为108mPa·s,恒温4h后黏度为151mPa·s。

3.1 新型苯并噁嗪树脂的工艺性

图1为BA-BOZ和BT-BOZ在90℃下恒温4h,黏度随时间的变化情况。

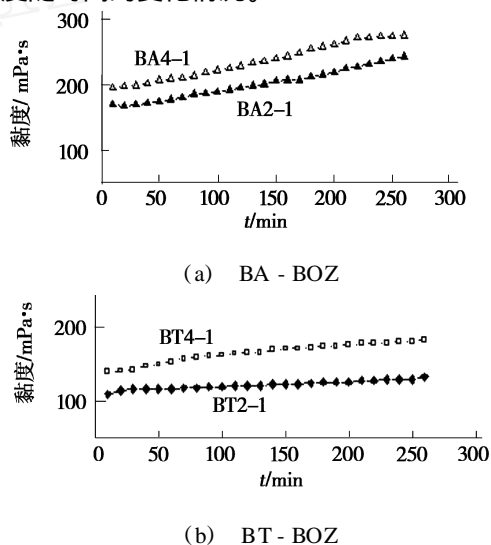


图1 90℃下BA-BOZ和BT-BOZ黏度随时间的变化
Fig 1 Viscosity of BA-BOZ and BT-BOZ versus time at 90

从图1可以看出,随着AS-BOZ加入量的增多,树脂的黏度降低,BA4-1和BA2-1在90℃的黏度分别为196mPa·s和170mPa·s,随着时间的延长,二者的黏度变化都较小,恒温4h后,分别为277mPa·s和245mPa·s。

TPA常温下为白色针状晶体,当和B-BOZ在90℃混合后,得到黄色均匀的液体,随着TPA的加入,树脂的黏度降低很快,BT4-1和BT2-1在90℃的黏度分别为140mPa·s和110mPa·s,恒温4h后BT4-1的黏度为183mPa·s,而BT2-1的黏度仅为133mPa·s,都低于200mPa·s,两种树脂体系的黏度均适于RTM成型工艺。

3.2 浇注体的 DMA 结果

浇注体的 DMA 测试结果见表 1。从表 1 可以看出, BA2 - 1 的起始弯曲模量 (E) 为 4.2 GPa, BA4 - 1 为 4.6 GPa, BA2 - 1 T_g 比 BA4 - 1 高 35。BT2 - 1 的 E 为 3.7 GPa, BT4 - 1 的 E 为 3.6 GPa, BT2 - 1 的 T_g 比 BT4 - 1 高 10。

将以上数据与 B - BOZ 对比, 可看出无论是 AS - BOZ 还是 TPA 加入量的增多, 都使树脂浇注体的热性能明显提高。

表 1 浇注体的 DMA 测试结果

Tab 1 Results of DMA for resin casts

编号	$E_{initial}$ / GPa	T_g /	Tan_{max} /
BA2 - 1	4.2	250.9	263.6
BA4 - 1	4.6	215.3	230.7
BT2 - 1	3.7	240.8	252.1
BT4 - 1	3.6	229.9	239.9
B - BOZ	2.6	194.4	202.5

3.3 浇注体的力学性能

对浇注体进行了拉伸和弯曲性能测试, 其结果见表 2。

表 2 浇注体的力学性能

Tab 2 Mechanical properties of resin casts

树脂体系	拉伸模量 / GPa	拉伸强度 / MPa	断裂伸长率 / %	弯曲模量 / GPa	弯曲强度 / MPa
BA2 - 1	5.3	72	1.55	5.3	137
BA4 - 1	4.6	71	1.65	5.2	125
BT2 - 1	4.7	75	1.75	4.7	115
BT4 - 1	5.5	88	1.98	4.6	110

从表 2 可见, 拉伸性能以 BT4 - 1 较好, 拉伸强度为 88 MPa, 拉伸模量为 5.5 GPa, 断裂延伸率为 1.98%。弯曲性能以 BA2 - 1 较好, 其弯曲强度为 137 MPa, 弯曲模量为 5.3 GPa。无论是 BT - BOZ 还是 BA - BOZ 体系, 其力学性能均超过一般使用的环氧树脂和酚醛树脂。

3.4 浇注体的热稳定性及成碳性能

分别测 BA - BOZ, BT - BOZ 及 B - BOZ 浇注体在氮气下的热失重及 800 时残碳率, 测试数据见表 3。

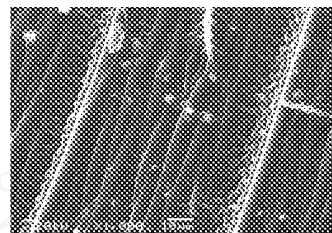
从表 3 看出, 这两个体系在 800 下氮气氛围里的残碳率都大于 66%, 高于 B - BOZ 的 54.5%。

图 2 为 BA4 - 1 和 BT2 - 1 在氮气气氛下, 经过 800 后形成的热解炭的 SEM 照片, 其微观形态为具有片层结构的块状颗粒。树脂表面层比较致密, 表面有一些碳化微粒, 说明改性后的树脂成碳结构致密。

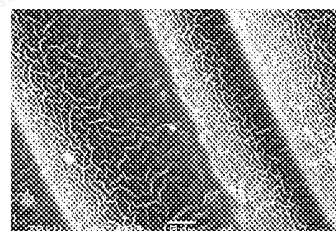
表 3 浇注体的 TGA 测试结果

Tab 3 TGA test results of resin casts

编号	5% 的失重	10% 的失重	800 下的残碳率 / %
	温度 /	温度 /	
BA2 - 1	471.7	560.7	68.4
BA4 - 1	340.7	495.1	66.1
BT2 - 1	485.9	580.9	70.5
BT4 - 1	303.9	485.9	66.6
B - BOZ	345.1	418.9	54.5



(a) BA4 - 1 树脂



(b) BT2 - 1 树脂

图 2 苯并噁嗪树脂热解碳的 SEM 照片 1000 ×

Fig 2 SEM photos of polybenzoxazines pyrolytic carbons

苯并噁嗪环单体在加热过程中发生开环自聚, 进一步热处理过程中, 随着 NH_3 、 H_2O 、 CO_2 及 CO 的释放, 碳原子的构型发生转变, 发生一系列组合从而逐步过渡生成六角平面网格, 这种网格通常由网平面杂乱堆积或扭转某一角度而叠合, 逐渐形成石墨微晶结构, 但是体系在热解过程中首先发生交联, 分子链的平移运动受到抑制, 经历固相碳化过程转变为热解碳, 保持了前驱体结构中的微观结构。

3.5 浇注体的烧蚀性能

分别对 BA - BOZ 和 BT - BOZ 树脂体系进行了氧 - 乙炔烧蚀试验, 其结果见表 4, 可以看出各体系的质量烧蚀率均较低。

表 4 浇注体的烧蚀性能

Tab 4 Ablative properties of resin casts

编号	质量烧蚀率 / $mg \cdot s^{-1}$	烧蚀时间 / s
BA2 - 1	23.3	15
BA4 - 1	25.1	15
BT2 - 1	20.1	15
BT4 - 1	24.1	15

(下转第 33 页)

结合对树脂体系固化反应动力学的研究,有机硅改性环氧 聚酰胺体系固化反应的 E 较高,频率因子较小,说明在环氧树脂中引入有机硅成分对环氧基和胺基的反应有一定阻碍作用,因而在室温条件下主要发生聚酰胺上伯胺与环氧基的反应,环氧基与仲胺的反应需要较长的时间或较高的温度。

4 结论

(1)实验所采用的有机硅改性环氧树脂是由苯基硅树脂与 E 型环氧树脂相互反应而合成的,树脂中含有一定量的环氧基,其环氧值为 0.1。

(2)固化反应动力学分析表明,有机硅改性环氧 聚酰胺体系固化反应的 E 为 67.555 kJ/mol,相对较高,频率因子较小,为 $1.48 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$,说明有机硅成分的引入对环氧基和胺基的反应有一定阻碍作用。

(3)采用聚酰胺可使该树脂在室温下于 3 d 以内固化。固化机理分析表明,固化反应主要发生在有机硅改性环氧树脂的环氧基与聚酰胺的伯胺之间。

参考文献

- 1 陈祥宝等.高性能树脂基体.北京:化学工业出版社,1999
- 2 汪晓东,张强.覆铜箔层压板专用低溴环氧树脂 双氰胺体系的固化反应动力学.高分子材料科学与工程,2003;19(3):79~82
- 3 王德中.环氧树脂生产与应用.北京:化学工业出版社,2001
- 4 郭亚林,梁国正,丘哲明等.某固体发动机壳体外防热涂层研究.宇航材料工艺,2003;33(3):21~24
- 5 钟海庆.红外光谱法入门.北京:化学工业出版社,1984
- 6 刘振海.热分析导论.北京:化学工业出版社,1991
- 7 傅若农,常永福.气相色谱和热分析技术.北京:国防工业出版社,1989
- 8 胡高平,肖卫东.酚醛胺与低分子聚酰胺协同对环氧树脂固化的研究.化学与粘合,2000;(4):163~165
- 9 李桂林.环氧树脂与环氧涂料.北京:化学工业出版社,2003

(编辑 李洪泉)

(上接第 29 页)

4 结论

随着 AS - BOZ 或 TPA 的含量增加,90 下树脂体系黏度降低,适用期长, T_g 升高,具有较好的力学性能,有较高的残碳率、低的质量烧蚀率,高温下能得到的致密的碳层。其中,BA2 - 1 在 90 下黏度为 170 mPa·s,其 T_g 为 250、在 800 下氮气中残碳率为 68%、质量烧蚀率为 23.3 mg/s。BT2 - 1 体系 90 黏度为 110 mPa·s,恒温 4 h 后为 133 mPa·s,其 T_g 为 240,800 下氮气中残碳率为 70%、质量烧蚀率为 20.1 mg/s,高温下同样能得到致密的碳层。

参考文献

- 1 Smith Jr J G, Connell J W, Hergenrother P M. Resin transfer moldable phenylethynyl containing imide oligomers Journal of Composite Materials, 2002; 36(19): 2255~2265
- 2 Leibler L. In: Mark H ed Encyclopedia of polymer and technology. New York: Wiley, 1978; 11: 45
- 3 Ishida H, Allen D. Mechanical characterization of copolymers based on benzoxazine and epoxy. Polymer, 1996; 37: 4487
- 4 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.复合材料学报,2000;17(4):32

- 5 Xiang H, Gu Y. A novel RTM resin based on benzoxazine. Polymer Composites, 2005; 26(5): 563~571
- 6 Dansiri N, Yanumet N, Ellis J W et al Resin transfer molding of natural fiber reinforced polybenzoxazine composites. Polymer Composites, 2002; 23(3): 352~60
- 7 Ning X, Ishida H. Phenolic materials via ring-opening polymerization of benzoxazines: effect of molecular structure on mechanical and dynamic mechanical properties. J. Polym. Sci. Chem., 1994; 32: 921~927
- 8 Wang Y X, Ishida H. Cationic ring-opening polymerization of benzoxazines. Polymer, 1999; 40: 4563~4570
- 9 Brunovska Z, Ishida H. Thermal properties of phthalonitrile functional polybenzoxazines. Thermochimica Acta, 2000; 357~358: 195~203
- 10 Shen Sh B, Ishida H. Synthesis and characterization of polyfunctional naphthoxazines and related polymers. J. A. Polym. Sci., 1996; 61: 1605~1595
- 11 纪凤龙,顾宜.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

(编辑 吴坚)