

苯并噁嗪树脂流变特性及工艺窗口预报研究

Study on Rheological Behavior and Processing Window of Benzoxazine Resin for Resin Transfer Molding

尹昌平, 肖加余, 曾竟成, 刘 钧, 代晓青

(国防科技大学 航天与材料工程学院, 长沙 410073)

YIN Chang-ping, XIAO Jia-yu, ZENG Jing-cheng, LIU Jun, DAI Xiao-qing

(College of Aerospace and Material Engineering,

National University of Defense Technology, Changsha 410073, China)

摘要: 苯并噁嗪树脂是一种适宜 RTM 工艺的新型耐烧蚀开环聚合酚醛树脂, 本工作对该树脂的流变特性进行研究。在粘度实验和 DSC 热分析实验的基础上, 依据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。模型可揭示树脂在不同工艺条件下的粘度变化规律, 定量预报树脂的低粘度平台工艺窗口, 为该树脂 RTM 工艺窗口的确定以及 RTM 工艺参数优化提供了的科学依据。

关键词: 复合材料; 树脂传递模型; 苯并噁嗪; 流变模型

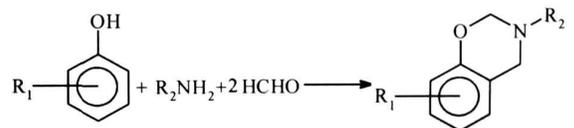
中图分类号: TB332; V258 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381(2008)06-0005-04

Abstract: Benzoxazine resin is a new ablative ring-opening polymerization phenolic resin for resin transfer molding (RTM). The rheological behavior of benzoxazine resin is studied with DSC analysis and viscosity experiments. A rheological model based on the dual Arrhenius equation which is in good agreement with the results of experiments is established and used to simulate the rheological behavior of benzoxazine resin. The processing window of benzoxazine resin can be well determined based on the developed model. The rheological model is important for processing window forecast and processing parameter optimization.

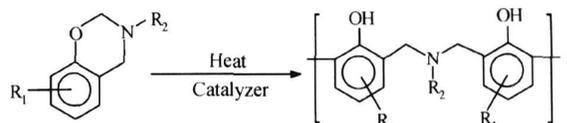
Key words: composite; RTM; benzoxazine; rheological model

RTM 工艺是目前液体复合材料成型工艺中发展得比较迅速的一种先进复合材料成型工艺^[1], 并广泛应用于航空航天、汽车以及民用建筑等各个领域^[2]。RTM 的成功应用要以专用低粘度树脂体系为基础^[3], 特别是树脂的化学流变行为应具有工艺所要求的低粘度平台特性, 即树脂体系在注入模腔时应有一个保持一定时间的低粘度(不大于 800mPa·s)平台以保证树脂充模过程的顺利进行和纤维/树脂的彻底浸润^[4]。通过建立树脂的化学流变模型也就是建立粘度同温度、时间或者转化率之间的函数关系, 就可以方便地预报任意温度、时间或转化率下的粘度, 准确地确定特定条件下的树脂低粘度平台, 从而保证 RTM 实施中树脂工艺参数的优化和最终的产品质量^[5]。

苯并噁嗪树脂是一种适宜 RTM 工艺的新型开环聚合酚醛树脂, 它是一类由酚类化合物、胺类化合物和甲醛为原料合成的六元杂环化合物^[6], 其合成示意图为:



这类树脂可在加热或催化剂作用下, 可开环聚合成类似酚醛树脂的交联网状结构, 故又称作开环聚合酚醛树脂^[7], 开环聚合反应示意图为:



苯并噁嗪树脂在固化过程中无小分子释放, 热收缩性小, 制品孔隙率低, 具有优良的力学性能和耐烧蚀性能^[8], 满足了 RTM 成型树脂的基本工艺要求。本系统研究和揭示苯并噁嗪树脂的流变特性, 并建立其流变模型, 预报不同工艺条件下的树脂低粘度平台及工艺窗口, 为确定该树脂合理 RTM 成型工艺窗口提供了理论依据。

1 实验

本研究采用的树脂为四川大学高分子系提供的 M 型苯并噁嗪树脂。采用德国耐驰 NETZSCH STA 449C 型 DSC 分析仪以 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率扫描试样, 确定树脂固化反应的起始温度、峰值温度以及终止温度; 采用上海地学仪器研究所的 SNB-2 数字旋转粘度计以及可控温的油浴设备对树脂动态粘度进行研究, 并以此为基础, 选取 5 个温度点测量恒温状态下的粘度。

2 结果与讨论

2.1 DSC 分析

苯并噁嗪树脂的 DSC 曲线如图 1 所示, 可以看出, 苯并噁嗪树脂在 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率下, 固化反应的起始温度、峰值温度以及终止温度分别为 147°C 、 210°C 及 310°C , 是一种较典型的高温固化开环聚合酚醛树脂, 并且反应放热峰窄, 反应放热较为集中且放热量较大 ($310\text{J}/\text{g}$)。

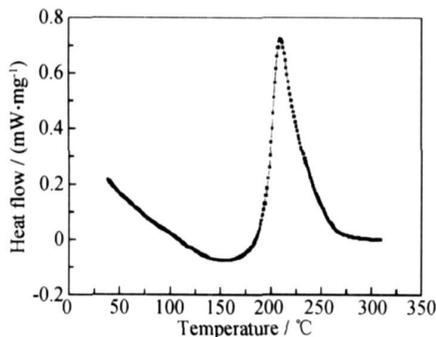


图 1 苯并噁嗪树脂 DSC 曲线

Fig 1 DSC curve of benzoxazine resin

2.2 动态粘度特性

苯并噁嗪动态粘度实验曲线见图 2, 可以看出, 温度的上升对树脂粘度的影响有以下两个方面: 一方面由于温度升高, 分子运动活性增大, 使粘度下降; 另一方面由于固化反应形成交联网络, 限制分子的运动而使粘度上升。在低温阶段, 由于没有达到固化反应所需的活化能, 所以升温导致的粘度下降的影响是主要的; 当升温 and 固化交联对粘度的影响相等时, 粘度达到最低; 温度再升高, 固化交联使粘度迅速上升, 最后固化成固态结构。

苯并噁嗪树脂在室温下呈固态, 在 45°C 左右树脂开始熔融, 随着温度升高, 树脂粘度首先迅速下降, 然后到 90°C 时降低速度趋于缓慢并且粘度逐渐达到一

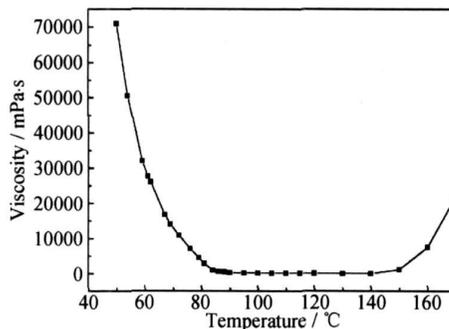


图 2 苯并噁嗪树脂动态粘度实验曲线

Fig 2 Curve of viscosity-temperature of benzoxazine resin

恒定范围, 但随着温度的继续升高, 树脂开环聚合反应的进行在 150°C 左右迅速上升。从图可以看出, 苯并噁嗪树脂从 $85\sim 145^\circ\text{C}$, 粘度保持在 $800\text{mPa}\cdot\text{s}$ 以下。通过动态粘度实验并结合 DSC 分析, 在 $85\sim 145^\circ\text{C}$ 内确定等温粘度实验温度点。

2.3 等温粘度特性

选择 $85, 90, 100, 110, 125^\circ\text{C}$ 五个温度点做恒温粘度的测量, 测量结果如图 3 所示。

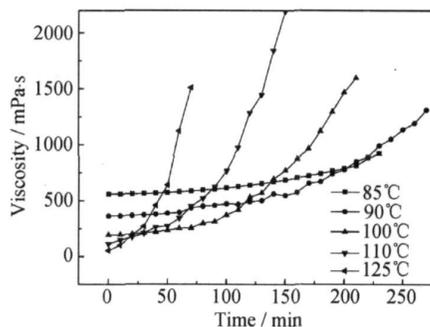


图 3 苯并噁嗪树脂等温粘度曲线

Fig 3 Curves of viscosity-time of benzoxazine resin

由图 3 可以看出, 树脂的粘度变化是温度和时间函数的函数。相对较高温度, 在较低温度下粘度随时间的增加变化趋势比较平缓。

2.4 化学流变模型

热固性树脂的粘度受温度和固化度变化的综合影响。温度的升高有利于树脂分子链的运动, 导致粘度降低; 固化度的提高使分子链运动受到阻碍, 导致粘度升高。这二者的综合影响可以由如下的方程表达:

$$\frac{\eta(t)}{\eta_0} = \exp(nt) \quad (1)$$

式中: $\eta(t)$ 为 t 时刻的粘度; η_0 是树脂固化度为零时刻的树脂粘度; n 为模型参数。 η_0 和 n 均符合阿累尼乌斯关系:

$$\eta_0 = k_1 \exp(k_2/T) \quad (2)$$

$$n = k_3 \exp(k_4 T) D \quad (3)$$

式(2)和式(3)中的 $k_i (i=1$ 至 $4)$ 称为热固性树脂的化学流变模型参数。直接采用双阿累尼乌斯粘度方程模拟苯并噁嗪树脂的流变行为与实验结果存在较大误差。考虑到苯并噁嗪树脂反应放热峰窄、反应放热较为集中和固化反应速度快的特点,对双阿累尼乌斯粘度方程进行修正^[9],修正项可进一步提高粘度对时间变化的敏感性,修正模型为:

$$\frac{\eta(t)}{\eta_0} = \exp(nt) + \exp(-nt) - 1 \quad (4)$$

为了确定初始粘度 η_0 的模型参数 k_1, k_2 并预测出所有温度下的初始粘度 η_0 ,可将(2)式作以下变换:

$$\ln \eta_0 = \ln k_1 + k_2/T \quad (5)$$

通过实验数据做 $\ln \eta_0 - 1/T$ 直线,如图4所示。

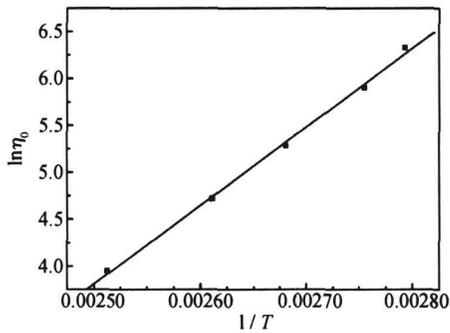


图4 苯并噁嗪树脂初始粘度模型参数计算
Fig 4 Model parameters calculation of initial viscosity of benzoxazine resin

由图可以看出, $\ln \eta_0$ 与 $1/T$ 的线性关系非常好,这说明实验值与其符合的比较理想,由 $\ln \eta_0$ 对 $1/T$ 曲线进行线性分析可得:

$$\ln \eta_0 = -17.084 + 8358.651/T \quad (6)$$

由式(6)可以得到苯并噁嗪树脂初始粘度模型参数 k_1, k_2 值,从而树脂初始粘度模型方程为:

$$\eta_0 = 3.806 \times 10^{-8} \exp(8358.651/T) \quad (7)$$

为了求解 k_3, k_4 ,将 $\eta(t)/\eta_0$ 定义为修正粘度,将图3的等温粘度曲线中的粘度除以零时粘度,并对时间作图,结果见图5。

对图5的修正粘度曲线采用模型方程(见式(4))进行非线性最小方差拟合,利用软件 MATLAB 求出每个等温温度下的模型参数 n ,拟合参数的结果见表1,拟合曲线见图6。

从图6可以看出,修正粘度模型可以较好地模拟了不同温度下的苯并噁嗪树脂的等温粘度曲线。

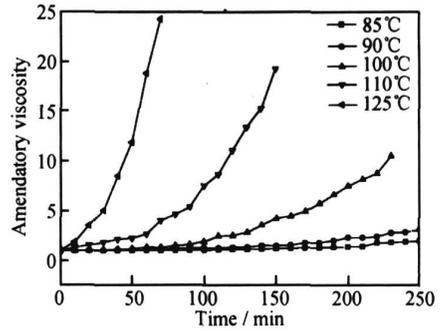


图5 苯并噁嗪树脂等温修正粘度曲线
Fig 5 Amendatory viscosity-time curves of benzoxazine resin

表1 粘度模型拟合参数表

Temperature/ °C	n
85	0.002495
90	0.005399
100	0.01104
110	0.02081
125	0.04771

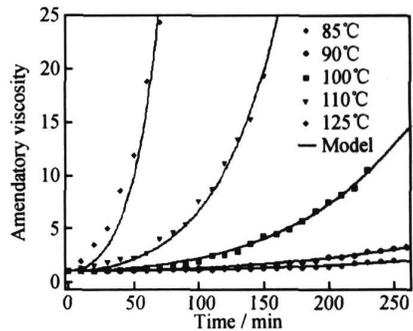


图6 苯并噁嗪树脂粘度模型参数的拟合曲线
Fig 6 Modeling curves of benzoxazine resin

为了求得式(3)中的 k_3, k_4 的值,将 $\ln n$ 对温度 $1/T$ 作图,结果如图7所示。

可以看出, $\ln n$ 和 $1/T$ 的线性关系比较好,说明了修正粘度模型的有效性。将表1中的数据通过线性拟合,计算出参数 k_3 和 k_4 的结果如下:

$$\ln n = 20.857 - 9495.496 \times \frac{1}{T} \quad (8)$$

综合式(4)和式(8),苯并噁嗪等温粘度模型为式(9):

$$\frac{\eta}{\eta_0} = \exp \left[\exp \left[\left(20.857 - \frac{9495.496}{T} \right) t \right] \right] + \exp \left[- \exp \left[\left(20.857 - \frac{9495.496}{T} \right) t \right] \right] - 1 \quad (9)$$

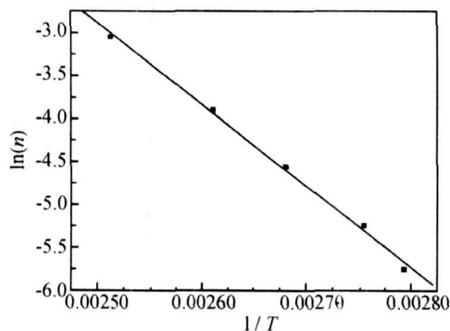


图 7 苯并噁嗪树脂粘度模型参数的计算

Fig. 7 Calculation of model parameters of benzoxazine resin

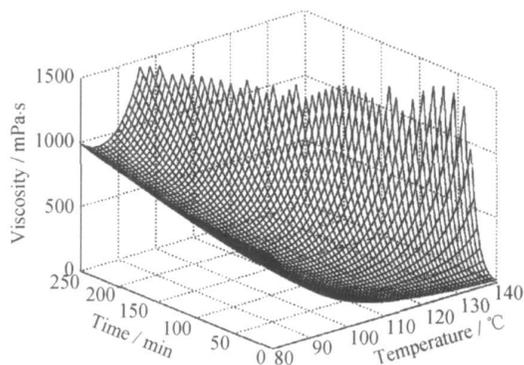


图 9 苯并噁嗪树脂工艺窗口预报

Fig. 9 Processing window prediction of benzoxazine resin

为验证粘度模型的有效性,作不同温度下的模型曲线,并与实验值比较,其结果如图 8 所示。

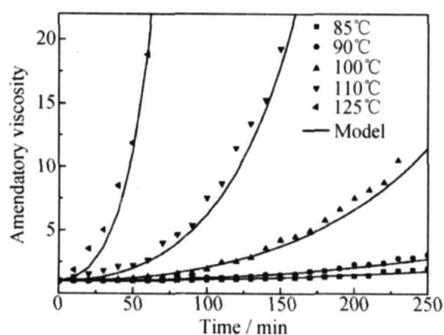


图 8 苯并噁嗪树脂粘度模型曲线与实验值对比

Fig. 8 Comparison of the viscosity model and experiment values

由图 8 可以看出模型曲线与实际实验值具有较好的吻合性,这说明基于双阿累尼乌斯方程建立的粘度模型可以用来预测苯并噁嗪树脂工艺温度窗口内的化学流变行为。将(7)式和(9)式相结合,便可得到苯并噁嗪树脂粘度计算数学模型,结果如下:

$$\eta(t) = 3.806 \times 10^{-8} \exp(8358.651/T) \times \left\{ \begin{array}{l} \exp \left[\exp \left(20.857 - \frac{9495.496}{T} \right) t \right] + \\ \exp \left[- \exp \left(20.857 - \frac{9495.496}{T} \right) t \right] - 1 \end{array} \right\} \quad (10)$$

2.5 低粘度工艺窗口预报

由树脂的化学流变模型,可预测不同工艺温度下的树脂粘度特性,如图 9 所示。根据 RTM 工艺对树脂体系的粘度要求,确定低粘度平台的粘度要求分别为 800, 500, 200 mPa·s, 则苯并噁嗪树脂的低粘度平台时间可由粘度模型较为准确地进行预报,预报结果列于表 2。

从表中选出粘度小于 800 mPa·s, 低粘度保持时间大于 40 min 的温度为 85, 95, 105, 115, 125 °C, 因此,苯并噁嗪树脂在 85~125 °C 的温度范围内可以满足

表 2 苯并噁嗪树脂 RTM 工艺窗口预报

Table 2 Prediction of the processing window for benzoxazine resin

Time / min	Temperature / °C						
	85	95	105	115	125	135	145
Viscosity / mPa·s							
≤ 800	> 200	180	128	83	56	35	22
≤ 500	-	123	97	67	47	31	18
≤ 200	-	-	38	32	28	22	14

RTM 工艺的基本要求。从表 2 同样可以看出,该树脂在 105~115 °C 内粘度低于 200 mPa·s 的时间可达 30 min 以上,可满足那些纤维体积含量较高且结构尺寸较大的复合材料构件的 RTM 工艺成型需要。

3 结论

苯并噁嗪树脂是一种较典型的高温固化树脂体系,并且反应放热峰窄、反应放热较为集中,树脂粘度对温度十分敏感。研究表明,苯并噁嗪树脂化学流变特性可用修正的双阿累尼乌斯方程进行描述,所建立的树脂化学流变模型与实验结果具有良好的一致性。模型可揭示树脂体系在不同工艺条件下的粘度行为,并较准确地预报 RTM 工艺的低粘度工艺窗口,为合理制定 RTM 工艺参数、保证产品质量和实现工艺参数的全局优化提供了必要的科学依据。

参考文献

- [1] SCOTT W B, CRAIG R H. Resin transfer molding: A decade of technology advance[J]. *Sampe Journal*, 1998, (6): 3-23.
- [2] RUDD C D, LONG A C, KENDALL K N, et al. *Liquid molding technologies*[M]. London: Woodhead Publishing Ltd, 1997.
- [3] KERRALL K. Characterization of the RTM process[J]. *Compos*

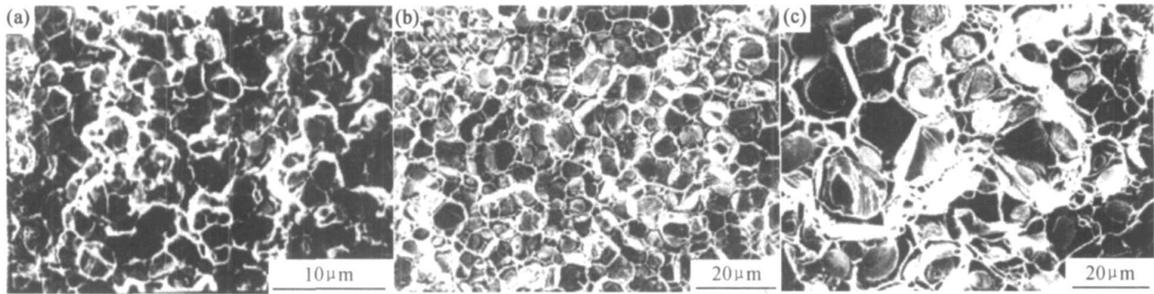


图6 颗粒度为 20 μm 钨合金断口形貌 (a) 2 μm ; (b) 5 μm ; (c) 20 μm

Fig 6 Fracture section appearance of tungsten alloy (a) 2 μm ; (b) 5 μm ; (c) 20 μm

从颗粒度为 5 μm 和 20 μm 的断口观察中发现发生劈裂的钨颗粒大都是材料中相对粗大的颗粒, 而粒径相对较小的颗粒则为 W-M 界面断裂, 沿 W-M 界面断裂的 W 颗粒表面有许多微孔洞, 而在劈裂的 W 颗粒上则很少见到孔洞。

4 结论

(1) 在冲击拉伸实验应力-应变曲线的弹性应变阶段, 应力随应变的增加而迅速的上升, 有一定的非线性, 这说明材料在弹性变形阶段, 材料内部已有损伤出现。

(2) 随着钨合金颗粒度的减小材料屈服强度提高。

(3) 细化钨合金材料在应变率为 0.001, 200, 500 s^{-1} 加载条件下, 该细化钨合金材料具有应变率致脆现象。

(4) 采用扫描电镜对拉伸断裂后的试件断口进行金相分析, 发现钨合金的断裂模式是一种混合破坏模式, 既有钨颗粒的劈裂也有 W-M 界面开裂。

参考文献

[1] CIMPOERU S J, WOOWARD R L. High strain rate properties of three liquid phase sintered tungsten alloys [J]. *Journal of Material Science Letters*, 1990, 9: 187-191.

[2] RITTEL D, WEISBROD G. Dynamic fracture of tungsten base heavy alloys [J]. *International journal of fracture*, 2001, 212: 87-98.

[3] RAMESH K T, COATES R S. Microstructure influence on the dynamic response of tungsten heavy alloys [J]. *Metallurgical Transactions A*, 1992, 23A: 2625-2630.

[4] SONG W D, LIU H Y, NING J G. Mechanical properties of 91% tungsten alloys [J]. *Key Engineering Materials*, 2007, 345-346: 1625-1628.

[5] BAO G, RAMESH K T. Plastic flow of a tungsten-based composite under quasi-static compression [J]. *Acta Metall Mater*, 1993, 41(9): 2711-2719.

[6] 宋卫东, 刘海燕, 宁建国. 细化钨合金力学性能研究与数值模拟 [J]. *北京理工大学学报*, 2007, 27(9): 756-760.

[7] SONG W D, LIU H Y, NING J G. Microstructure properties and fracture behaviors of tungsten alloys [J]. *Materials Science Forum*, 2007, 567-568: 417-420.

[8] 刘海燕, 宋卫东, 宁建国. 不同晶粒度钨合金动力学性能研究 [J]. *材料工程*, 2007, (6): 3-7.

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(10602008)

收稿日期: 2007-05-15; 修订日期: 2007-10-12

作者简介: 黄石松(1972-), 男, 博士研究生, 主要从事系统工程和材料科学研究, 通讯作者: 北京理工大学爆炸科学与技术国家重点实验室 宋卫东(100081). E-mail: swdgh@bit.edu.cn

(上接第 8 页)

ite manufacturing, 1992, 3(4): 235-277.

[4] HALLEY P J, MACKAY M E. Chemorheology of thermoset-an overview [J]. *Polym engineering and Science*, 1996, 36(5): 593-608.

[5] 李小刚, 李宏运, 胡宏军, 等. RTM 用双马来酞亚胺树脂流变特性研究 [J]. *材料工程*, 2003, (6): 11-14.

[6] ISHIDA H. Cationic ring-opening polymerization of benzoxazines [J]. *Polymer*, 1999, 40: 4563-4570.

[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.

[8] 纪风龙, 顾宜. 苯并噁嗪树脂烧蚀性能的初步研究 [J]. *宇航材料工艺*, 2002, 32(1): 25-29.

[9] 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.

收稿日期: 2007-09-28; 修订日期: 2008-03-27

作者简介: 尹昌平(1980-), 男, 博士研究生, 主要从事聚合物基复合材料研究, 联系地址: 国防科技大学一院五系 502 教研室(410073). E-mail: ychangping@nudt.edu.cn