

一种改性苯并噁嗪树脂及其玻璃布层压板

郑林, 张驰, 王洲, 赵培, 刘向阳, 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: 将二胺型苯并噁嗪 (BOZ-M) 与 F-51 环氧树脂和线性酚醛树脂共混, 得到改性 BOZ-M 玻璃纤维增强层压复合材料基体树脂 (BEP), 并制备了相应的浇注体和 E 玻璃布层压板, 采用 DSC, DMA, TMA 等手段考察其固化行为、尺寸稳定性及力学性能等, 并采用 SEM 研究其浇注体断面形貌结构。结果表明, 与 BOZ-M 相比, 改性树脂 BEP 的固化反应向低温移动, 凝胶化时间缩短; 浇注体玻璃化转变温度提高至 220°C, 断裂伸长率提高至 2.7%, 力学性能优异; BEP/E 玻璃布层压复合材料常温下具有较高的强度与模量, 在 180°C 热态条件下有很高的力学性能保留率。

关键词: 苯并噁嗪; 树脂基体; 层压板

DOI 10.3969/j.issn.1005-5053.2011.1.012

中图分类号:

文献标识码: A

文章编号: 1005-5053(2011)01-0062-05

航空树脂基复合材料经过多年发展, 已形成了以环氧树脂和双马来酰亚胺树脂为主的复合材料体系^[1]。环氧树脂工艺性好, 但使用温度不高, 耐湿热性能差, 限制了其在航空航天等高新领域的应用和发展。双马来酰亚胺树脂具有耐高温、耐湿热、耐辐射等优良性能, 但未改性的双马树脂交联密度高、分子链刚性、固化过程体积收缩导致固化物较脆, 基体存在微裂纹^[2]。苯并噁嗪是近年来开发的一种新型热固性树脂, 可经加热和/或催化开环聚合, 固化过程中无小分子放出, 尤其适合于制造孔隙率低、高性能、低成本的纤维增强复合材料。与传统航空复合材料基体树脂相比, 具有尺寸稳定性好, 固化过程中近似零收缩优点, 同时聚合物有良好的耐热性、力学性能、阻燃性能、高残碳率和低吸水性, 并且具有灵活的分子设计性^[3-5]。可在 150~200°C 的飞机复合材料构件中使用。

然而, 苯并噁嗪树脂中噁嗪环的六元环结构具有较高的化学稳定性, 导致开环聚合的温度较高, 凝胶化时间长, 难以满足复合材料成型工艺和设备的要求。同时, 苯并噁嗪树脂交联密度偏低^[6]。因此, 苯并噁嗪树脂要作为航空先进复合材料的基体树脂使用, 就必须进行改性。已有的研究表明,

酚醛树脂的酚羟基和邻、对位活泼氢的存在, 可促进噁嗪环的开环, 使其在较低温度下就可以发生反应^[7]; 而苯并噁嗪与环氧树脂共混后, 二者反应所生成的共聚物比苯并噁嗪有更高的交联密度^[8]。综合三种树脂的特点, 本文从满足预浸料及层压复合材料制备工艺的要求并改进基体树脂的性能出发, 研制了一种 F-51 环氧树脂和线性酚醛树脂共混改性苯并噁嗪 BOZ-M 的新型树脂体系 (BEP), 制备了树脂浇注体和玻璃纤维增强层压复合材料, 并通过 DSC, DMA, TMA, SEM 等表征手段, 系统研究了此三元共混树脂体系的固化反应, 浇注体的玻璃化转变温度、热膨胀系数、力学性能和破坏方式, 并对所得复合材料常温及高温力学性能进行了测试, 为 BEP 树脂在航空复合材料上的应用提供了一定的依据。

1 实验部分

1.1 实验材料

二苯甲烷二胺型苯并噁嗪 (BOZ-M), 自制; F-51 环氧树脂, 晨光化工厂, 工业级; 酚醛树脂, 韩国科隆公司; EW 140-100 无碱玻璃布, 四川玻璃纤维厂。

1.2 胶液的制备

将 BOZ-M 与 F-51 环氧树脂和线性酚醛树脂及少量促进剂按一定的配比溶于甲苯和丙酮混合溶剂配制成固含量为 60% 的胶液。

1.3 树脂浇注体样品制备

将胶液于旋转蒸发器中 80°C 脱溶剂 30min 在

收稿日期: 2009-11-01; 修订日期: 2010-06-25

基金项目: 国家自然科学基金项目 (50873062)

作者简介: 郑林 (1984-), 男, 硕士研究生, (E-mail) zhenglin202@sina.com.

100℃抽真空 20 min 后, 倒入预热的模具, 继续抽真空 30 min 按照 120℃ /2h+ 130℃ /1h+ 140℃ /1h+ 150℃ /1h+ 160℃ /1h+ 170℃ /5h+ 180℃ /3h 工艺固化, 制得无缺陷树脂浇注体。

1.4 预浸料的制备

在卧式浸胶机中浸润, 控制胶液浓度约 58%, 烘焙后所得胶布可溶性固体含量约 87%。

1.5 层压板的制备

以 1500kN 真空热压机, 程序升温至 180℃, 并程序加压至 2.5 MPa, 待冷却后卸压出模制得层压板。

1.6 测试仪器及方法

差示扫描量热仪 (DSC); 测试条件: 氮气气氛, 50 mL/min 升温速率 10℃ /min 动态热机械分析仪 (DMA); 测试条件: 升温速率 5℃ /min 频率 1 Hz 凝胶化时间测试 采用平板小刀法: 取 1g 树脂于热台上, 测试树脂 160℃ 的凝胶化时间; 浇注体力学性能测试 按 GB/T 2570—1995 测试

层压板力学性能测试 按 GB/T 5130—1997 测试; TMA TA-Q 40Q 测试条件 升温速率 10℃ /min SEM 日立 S-450 型。

2 结果与讨论

2.1 BEP 三元共混树脂的固化性能与成型工艺性

2.1.1 BEP 树脂的固化反应

BOZ-M 树脂经加热可发生开环聚合, 并遵循自催化反应模式。图 1 是 BOZ-M 与 BEP 树脂的 DSC 固化曲线。可以看出, BOZ-M 树脂和 BEP 三元树脂体系的 DSC 固化曲线均呈放热单峰, 说明三元体系固化反应过程中 BOZ-M 树脂与线性酚醛树脂和 F-51 环氧树脂发生了协同反应。另外, BOZ-M 自身的固化温度较高, 放热效应集中在 8~7℃ 的温度范围内; 而 BEP 树脂反应活化能相对较低, 初始固化反应温度与放热峰值温度均较 BOZ-M 树脂向低温方向移动, 分别下降至 208.9℃ 和 225.2℃, 使得成型工艺过程中所需加工温度降低。且 BEP 的放热效应发生在 26.0℃ 范围内, 使 BEP 体系树脂在成型过程中放热不过于集中, 并且放热速率减缓, 有利于降低复合材料的内应力, 提高材料强度。

表 1 BEP 和 BOZ-M 的 DSC 曲线中主要数据

Table 1 Data from DSC curves of BEP and BOZ-M

	$T_{onset}/^{\circ}\text{C}$	$T_{peak}/^{\circ}\text{C}$	$\Delta H/(J \cdot g^{-1})$	Width/ $^{\circ}\text{C}$
BOZ-M	232.7	239.7	335.5	8.7
BEP	208.9	225.2	361.6	26.0

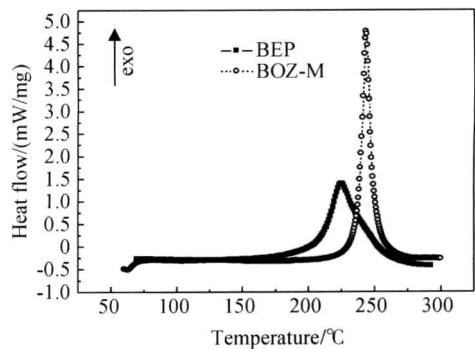


图 1 BEP 和 BOZ-M 的升温 DSC 曲线

Fig. 1 DSC thermograms of BEP and BOZ-M

2.1.2 凝胶化时间与成型工艺性

树脂凝胶化时间对预浸料的制备和层压成型有着重要的指导作用。预浸料制备过程中, 在胶槽中纤维与胶液浸渍后, 经烘道烘焙, 在除去溶剂等挥发分的同时使预浸料中树脂的固化程度达到层压工艺所需要的范围^[9]。BOZ-M 在加热时可发生热开环聚合, 如图 2a 所示, 然而未改性的 BOZ-M 树脂在 160℃ 下凝胶化时间大于 60 分钟, 如果将其直接使用, 在预浸料的制备工艺过程中需耗费大量能源, 花费较长的时间才能将凝胶化时间缩短到要求的数值。酚醛树脂中含有的酚羟基具有弱酸性, 可催化苯并噁嗪开环聚合并遵循阳离子聚合反应机理^[10]。线性酚醛树脂与 BOZ-M 的反应如图 2b 所示, BOZ-M 中噁嗪环发生开环反应后, 通过 Mannich 桥结构与酚羟基的邻、对位连接。BOZ-M 开环自聚同与酚醛反应所产生的酚羟基, 以及酚醛树脂本身所含有的酚羟基, 可作为环氧树脂固化剂与 F-51 环氧基团进行开环反应, 如图 2c 所示。BEP 体系在不同温度下的凝胶化时间列入表 2。

表 2 BEP 体系在不同温度下凝胶化时间

Table 2 Gel time of BEP at different temperature

Temperature/ $^{\circ}\text{C}$	150	160	170	180	190
t_{gel}/sec	982	440	322	187	152

Note: The t_{gel} of BEP is above 3600s at 160℃

根据 Ferry 的凝胶化理论, 凝胶化时间 t_{gel} 与活化能关系为 $\ln t_{gel} = C - E_a / RT$, C 为常数, T 为取得凝胶化时间的温度, 将各个 $\ln t_{gel} - T$ 取对应点, 线性回归为直线并求得斜率, 得到 BEP 树脂凝胶化反应活化能 E_a 为 90.5 kJ/mol 而未改性的 BOZ-M 树脂的凝胶化活化能 E_a 为 120.0 kJ/mol 与 BOZ-M 树脂

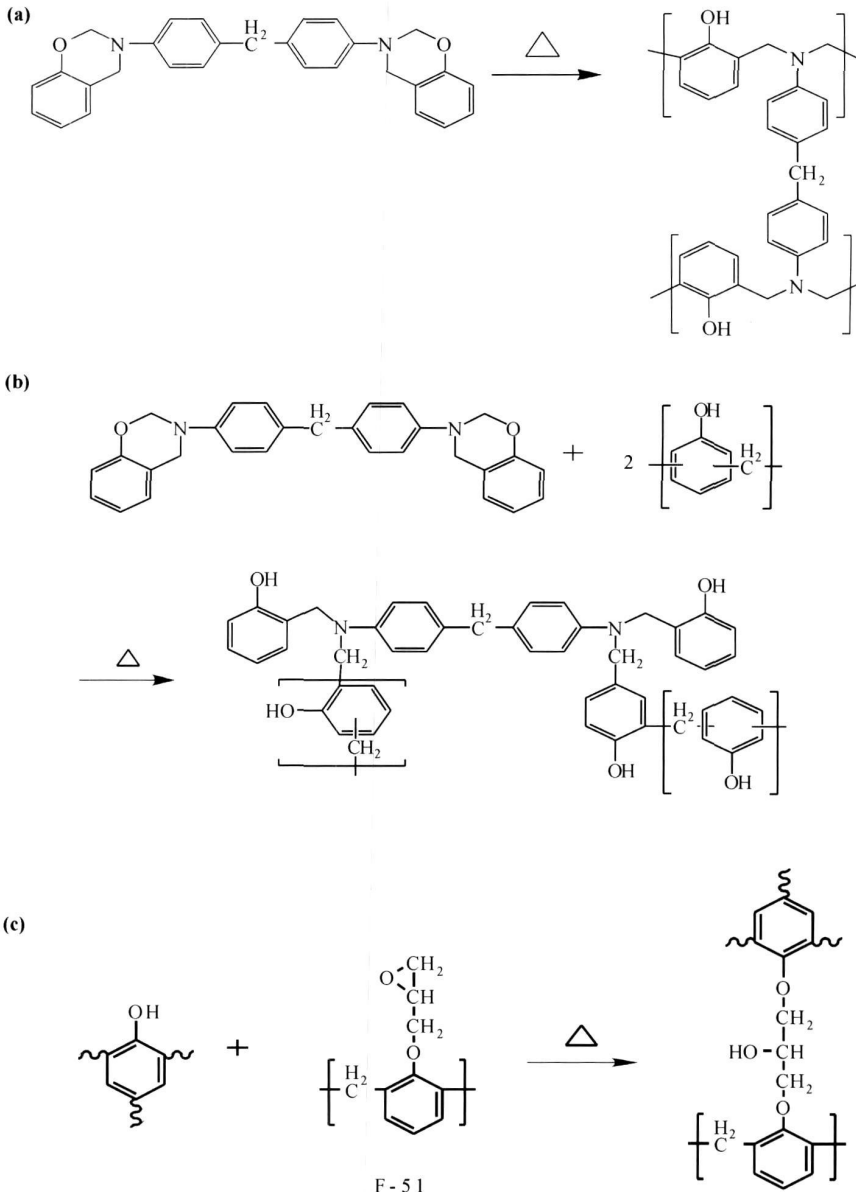


图 2 (a) BOZ-M 的开环聚合反应; (b) BOZ-M 与线性酚醛树脂反应; (c) 酚羟基与环氧基团反应
 Fig 2 (a) The ring-opening reaction of BOZ-M; (b) The reaction between BOZ-M and linear phenolic resin
 (c) The reaction between phenolic hydroxyl groups and F-51

相比, BEP 树脂在催化作用下凝胶活化能降低了近 30 kJ/mol, 在 160℃ 下凝胶化时间缩短至 440 秒, 在预浸料制备过程中较短时间内便可将树脂烘焙至层压工艺所需的固化程度, 为高效制备预浸料提供了基础。

2.2 BEP 三元共混树脂浇注体的性能

2.2.1 玻璃化转变温度

图 3 为 BOZ-M 与 BEP 固化物在 DMA 谱图中的 $\tan\delta$ 曲线, 从单一的 T_g 可以看出, 改性体系最终形成相互交联的均一体系。BOZ-M 树脂的 T_g 为 211℃, BEP 树脂的 T_g 提高至 220℃。这是由于 BEP

体系固化过程中, 除 BOZ-M 自身进行的交联反应, 噁嗪环开环后还可与线性酚醛酚羟基对位形成 Mannich 桥结构, 且开环后产生的酚羟基还可继续与环氧基团进行反应。因此与 BOZ-M 相比, BEP 固化物的交联点增多, 交联网络有更高的交联密度, 从而得到了更高的 T_g , 耐热性得到提高。

2.2.2 浇注体热膨胀系数

高性能复合材料树脂基体需要有良好的尺寸稳定性^[11], 采用 TMA 考察 BEP 的热尺寸稳定性, 热膨胀系数 CTE 取 30-150℃ 范围内的平均值。BEP 与 BOZ-M 的热膨胀系数如表 3 所示, BOZ-M 的热膨

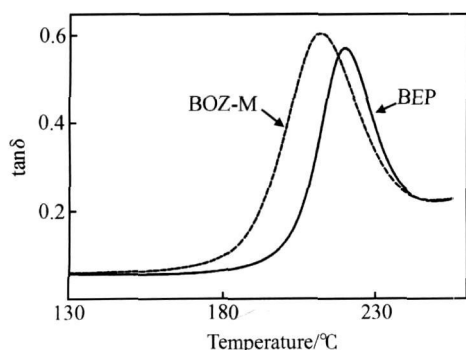


图 3 BEP与 M-BOZ固化物 DMA 谱图中的 Tanδ曲线

Fig 3 Loss tangent as a function of temperature of BEP and BOZ-M cured

胀系数为 $52.8 \mu\text{m}/(\text{m} \cdot ^\circ\text{C})$ ，环氧树脂的加入导致 BEP 固化物的热膨胀系数略有增加为 $55.6 \mu\text{m}/(\text{m} \cdot ^\circ\text{C})$ ，改性后的 BEP 树脂体系保持了 BOZ-M 尺寸稳定性良好的特点。

表 3 BEP与 M-BOZ固化物的热膨胀系数

Table 3 Coefficient of Thermal Expansion (CTE) of BEP and BOZ-M

Sample	BEP	M-BOZ
CTE $\mu\text{m}/(\text{m} \cdot ^\circ\text{C})$	55.6	52.8

2.2.3 浇注体力学性能

BEP与 BOZ-M 浇注体的力学性能如表 4 所示。

BEP与 BOZ-M 相比，由于 F-51 环氧树脂的引入，固化物交联网络中 $-\text{CH}_2-\text{O}-$ 等柔性结构增

表 4 BEP和 BOZ-M 浇注体力学性能

Table 4 Mechanical properties of the BEP and BOZ-M casts

Sample	Tensile strength / MPa	Tensile modulus / GPa	Elongation at break / %	Flexural strength / MPa	Flexural modulus / GPa
BEP	100.0	4.4	2.7	172.4	4.5
BOZ-M	94.2	4.8	2.2	169.0	4.8

多，对 BOZ-M 树脂有一定增韧作用，断裂伸长率提高 23%。同时拉伸和弯曲强度也略有提高，分别为 100 MPa 和 172.4 MPa。模量可以反映材料的刚性，BOZ-M 树脂固化后存在大量分子内和分子间氢键，分子运动能力相对较弱，固化物模量高。改性后由于三元体系中 F-51 环氧基与酚羟基反应生成运动能力较强的醚键，同时减少了氢键的含量，使得 BEP 树脂在模量方面略有损失，拉伸和弯曲模量下降 8% 和 6%，分别为 4.4 GPa 和 4.5 GPa，但仍然保留了 BOZ-M 树脂高模量这一特点。正是这种结构的变化，赋予了 BEP 树脂浇注体强度和韧性的增加。

2.2.4 BEP 浇注体破坏方式

图 4 是采用 SEM 对 BEP 拉伸样条断面观察的结果。由图 4 可见，BEP 浇注体的拉伸断裂基本上属于脆性破坏机理，以某点为中心区域首先发生脆性破坏，中心区域较为平整，然后向四周进行发散传递，但在传递中伴随着一定的塑性变形，断面呈大量的丝状结构形貌和小的韧窝。从而赋予浇注体较高的断裂伸长率。

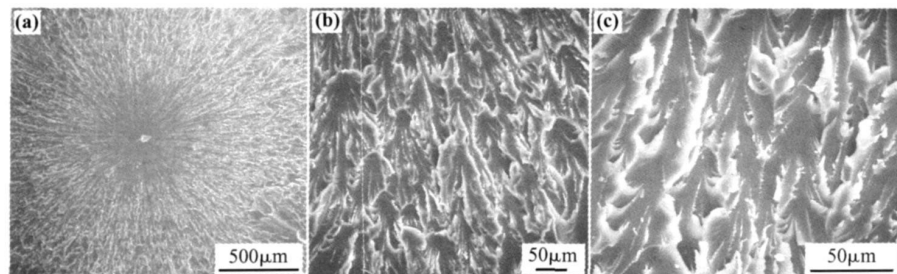


图 4 BEP 浇注体断面 SEM 倍照片

Fig. 4 SEM pictures of fracture surfaces of BEP cast

2.3 E 玻璃布层压复合材料的力学性能

BEP/E 玻璃布层压复合材料的常温及 180°C 弯曲性能如表 5 所示：

从表 5 中的数据可以看出，BEP/E 玻璃布层压复合材料具有优良的力学性能，在常温下 BEP/E 玻璃布层压复合材料有着很高的强度与模量，拉伸和弯曲强度分别为 499.6 MPa 和 720.5 MPa 拉

伸和弯曲模量分别为 32.4 GPa 和 29.3 GPa。冲击强度为 $249.0 \text{ kJ}/\text{m}^2$ 。在 180°C 下的高温力学性能更加突出，其弯曲强度和弯曲模量的保留率分别为 77.6% 和 88.4%，拉伸强度和拉伸模量的保持率分别为 76.5% 和 91.4%，说明 BEP 树脂是一种具有显著应用价值的新型耐高温高性能复合材料基体树脂。

表 5 BEP 层压复合材料力学性能 (经向, 树脂含量 35%)

Table 5 Mechanical properties for laminate of BEP at 22°C and 180°C

Mechanical properties	22°C	180°C	Retention ratio
Flexural strength/MPa	720.5	559.4	77.6%
Flexural modulus/GPa	29.3	25.9	88.4%
Tensile strength/MPa	499.6	382.3	76.5%
Tensile modulus/GPa	32.4	29.5	91.4%
Impact strength/kJ/m ²	249.0	—	—

3 结论

BEP 三元共混树脂与未改性 BOZM 树脂相比, 凝胶化时间缩短, 反应温度降低, 固化过程中放热效应发生在更宽的温度范围内, 具有优良的工艺性能; BEP 共混树脂浇铸体有着更高的玻璃化转变温度和更高的断裂伸长率, 具有优良的力学性能。BEP/E 玻璃布层压复合材料具有优异的力学性能, 其热态保留率较为突出。BEP 是一种具有应用价值的新型耐高温高性能复合材料基体树脂。

参考文献:

- [1] 陈祥宝. 航空树脂基复合材料技术发展 [C]// 第十三届全国复合材料学术会议论文集, 2004: 21
- [2] 王汝敏, 马蕊然, 宁荣昌, 等. 高性能复合材料用双马来酰亚胺树脂基体的发展 [J]. 宇航材料工艺, 1999 (1):

- 1-9
- [3] SL NEKX M, HENRY N, KREBS A, *et al*. High solids automotive coatings [J]. *Progress in Organic Coatings* 2000, 38: 163-173
- [4] PETIT Helène, HENRY Nathalie, KREBS Achim, *et al*. Ambient cure high solids acrylic resins for automotive refinish clear coat applications [J]. *Progress in Organic Coatings* 2001, 43: 41-49
- [5] HILL L W, KOZLOW SK IK. Crosslink density of high solids UV-cured coatings [J]. *Journal of Coatings Technology* 1987, 59(751): 63
- [6] SHIDA H, ALLEN D J. Mechanical characterization of copolymers based on benzoxazine and epoxy [J]. *Polymer* 1996, 37(20): 4487
- [7] 孙明宙, 顾兆梅, 张薇薇, 等. 苯并噁嗪/酚醛共混树脂反应特性研究 [J]. 宇航材料工艺, 2004 (6): 33-37
- [8] RAO B S, RAJAVARDHANA K. Benzoxazine-epoxy copolymers: effect of molecular weight and crosslinking on thermal and viscoelastic properties [J]. *Polymer International* 2005, 54: 1371-1376
- [9] 陈祥宝, 包建文, 姜葵阳. 树脂基复合材料制造技术 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2000
- [10] DUNKERS Joy, SHIDA H. Reaction of benzoxazine-based phenolic resins with Stong and weak carboxylic acids and phenols as catalysts [J]. *Journal of Polymer Science (A): Polymer Chemistry* 1999, 37: 1913-1921
- [11] 刘欣, 顾宜. 苯并噁嗪热固化过程中体积变化的研究 [J]. 高分子学报, 2000, 5(5): 612-619

Modified Benzoxazine and its Glass Cloth Laminate

ZHENG Lin, ZHANG Chi, WANG Zhouyi, ZHAO Pei, LIU Xiangyang, GU Yi*

(State key laboratory of polymeric materials engineering, College of polymer science and engineering, Sichuan University, Chengdu 610065, China)

Abstract A modified benzoxazine matrix resin (BEP) which can be used for advanced composite was prepared through the blend of M-benzoxazine (BOZ-M), F-51 epoxy resin and Novolac resin. The BEP resin cast and its E-glass cloth laminate were prepared as well. The test results indicated that the curing temperature of BEP resin was lower compared with BOZ-M resin. The BEP resin cast had excellent heat resistance and mechanical properties. The glass transition temperature (T_g) and the elongation at break of the cast were improved to 220°C and 2.7%, respectively. The BEP/E-glass cloth laminate had high strength and modulus at room temperature, and it also had excellent retention of mechanical properties at 180°C.

Key words benzoxazine matrix; glass cloth laminate