

文章编号: 1001- 2486(2008) 05- 0025- 04

石英纤维增强苯并 噁树脂复合材料研究*

尹昌平, 肖加余, 李建伟, 刘 钧, 曾竟成, 江大志

(国防科技大学 航天与材料工程学院, 湖南 长沙 410073)

摘要:对苯并 噁树脂应用于 RTM 工艺制备石英纤维增强复合材料进行了研究。系统考察了该树脂的工艺性能及力学性能, 制备并测试了石英/苯并 噁复合材料的力学性能及耐烧蚀性能, 并将相关性能与钡酚醛与石英/钡酚醛进行了比较。结果表明, 在 85℃~145℃ 温度区间内苯并 噁树脂粘度保持在 800mPa·s 以下, 树脂具有较宽的低粘度温度平台和较长的低粘度保持时间。力学性能及耐烧蚀性能研究表明, 石英/苯并 噁复合材料的层间剪切强达到了 61.5MPa, 拉伸强度和弯曲强度显著优于石英/钡酚醛复合材料, 质量烧蚀率和线烧蚀率分别为 0.0510g·s⁻¹ 和 0.032mm·s⁻¹。石英/苯并 噁复合材料是一种可采用 RTM 工艺制备的耐烧蚀材料。

关键词:树脂传递模塑; 石英纤维; 苯并 噁树脂; 钡酚醛

中图分类号: TB332 文献标识码: A

A Study on Quartz Fiber Reinforced Benzoxazine Resin Composites

YIN Chang-ping, XIAO Jia-yu, LI Jian-wei, LIU Jun, ZENG Jing-cheng, JIANG Da-zhi

(College of Aerospace and Material Engineering, National Univ. of Defense Technology, Changsha 410073, China)

Abstract: Benzoxazine resin is used to fabricate quartz fiber reinforced composites by RTM process in the paper. The processing properties and mechanical performances of benzoxazine resin are studied systematically, and quartz/benzoxazine resin composites are manufactured by RTM to test their mechanical performances and ablation properties. Some properties are compared with those of barium-phenolic resin and its quartz fiber composites. The results show that benzoxazine resin maintains low-viscosity less than 800mPa·s in the range from 85℃ to 145℃, and has a wide low-viscosity temperature window and a long low-viscosity keeping time. The interlaminar shear strength(ILSS) of quartz/benzoxazine resin composites reaches 61.5MPa, the tensile strength and the flexural strength are more excellent than those of quartz/barium-phenolic resin composites. The mass ablation rate and line ablation rate of quartz/benzoxazine composites reach 0.0510g(s⁻¹) and 0.032mm(s⁻¹), respectively. Quartz/benzoxazine resin composites can be used as ablative materials and fabricated by RTM process.

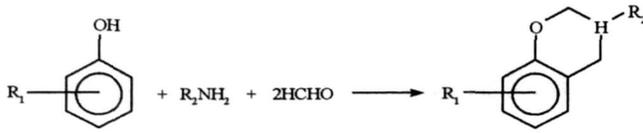
Key words: resin transfer molding; quartz fiber; benzoxazine resin; barium-phenolic resin

树脂基耐烧蚀复合材料已被国内外广泛应用于火箭、战略战术导弹的弹头和发动机喷管等部位的热防护^[1]。目前,耐烧蚀树脂的研究和应用主要集中于酚醛树脂。酚醛树脂的残碳率高、耐热性能优良、力学性能良好,是目前应用最广泛的耐烧蚀树脂基体^[2-3]。但是,普通酚醛树脂固化反应是缩聚反应,反应时放出大量的小分子,而树脂传递模塑(RTM)工艺是闭模成型工艺,因此,若采用 RTM 成型酚醛树脂复合材料,需要对酚醛树脂进行改性^[4]。改性的方向是在保持原有酚醛树脂耐烧蚀性能、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。目前,适用于 RTM 成型的改性酚醛树脂主要有酚三嗪树脂(PT 树脂)、双马来酰亚胺改性酚醛树脂、聚芳基乙炔树脂、苯并 噁树脂等^[5],其中苯并 噁树脂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

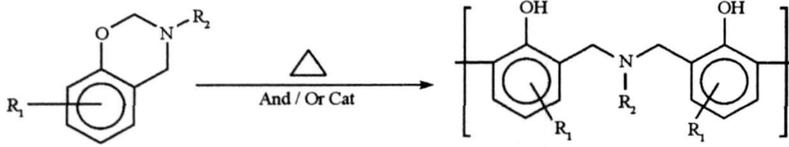
* 收稿日期:2008- 03- 17

基金项目:国家部委基金资助项目

作者简介:尹昌平(1980-),男,博士生。



这类树脂在加热或催化剂作用下,可开环聚合生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,开环聚合反应示意图为^[7]



苯并咪唑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,力学性能优良^[8],满足了RTM成型用树脂的基本工艺要求。本文对苯并咪唑树脂应用于RTM工艺制备石英纤维复合材料进行了研究,并系统研究了该树脂的工艺性能及力学性能,采用RTM工艺制备了石英布增强复合材料,测试了复合材料的力学性能及耐烧蚀性能,同时,与钡酚醛复合材料进行了比较研究。

1 实验部分

1.1 主要原材料

M型苯并咪唑树脂,四川大学提供;石英纤维缎纹布,0.28mm厚,面密度为280g/m²,湖北菲利华石英玻璃股份有限公司产;钡酚醛树脂(固体含量不少于75%),中科院化学所研制。

1.2 树脂性能测试

①粘度 参考GB7193.1-87,测试不同温度条件下的树脂粘度以及工艺温度下树脂的恒温粘度。所用仪器主要有:NDJ-5S数显粘度计,数控油浴锅。

②浇铸体制备及力学性能测试 预热树脂至90℃,将胶液倒入预先涂有脱模剂的模具中,真空脱泡10~30min,最后放入烘箱中固化,待自然冷却后脱模,进行适当的后处理即得所需试件。按GB2568-1995和GB2570-1995在WDW-100电子万能力学性能试验机上分别测试树脂浇铸体的拉伸性能和弯曲性能。

③TGA测试 取一树脂浇铸体,磨成粉末,采用德国NETZSCH STA 449C差示扫描量热仪,在N₂气氛下,升温速率为10℃/min,升温至900℃,测试树脂的成碳率。

1.3 复合材料试样制备

所用模具模腔厚度为6mm,考虑到石英布的表观厚度为0.28mm,在实际铺层操作中纤维预成型体按照21层进行铺设。预成型体制备完成后,采用自制的RTM模具(如图1所示)进行RTM注射,在进行RTM注射前,模具系统预热温度为100℃,树脂预热至90℃以上,注射完成后放入烘箱中按照110℃1h+130℃1h+150℃1h+170℃1h+180℃4h的阶梯升温固化制度进行固化操作。

1.4 复合材料性能测试

在WDW-100电子万能力学性能试验机上按GB1447-83、GB1448-83、GB1449-83、GB3357-82分别测试复合材料的拉伸性能、压缩性能、弯曲性能和层间剪切性能。参考GJB323-96在氧-乙炔烧蚀平台上测试材料的烧蚀性能,喷嘴直径2mm,烧蚀

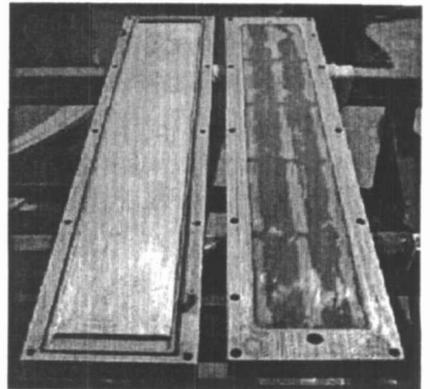


图1 RTM注射模具
Fig. 1 RTM injection mold

距离 10mm。烧蚀实验在航天复合材料研究所完成。

2 结果分析与讨论

苯并 嗉树脂有单环、双环和多环多种中间体,中间体含有的环越多,越有利于提高树脂的成碳率,含有多 嗉环中间体的成碳率虽高,但粘度极大,不太适于 RTM 成型工艺要求^[9]。为了得到粘度和成碳率适中的苯并 嗉树脂,本文选用的 M 型苯并 嗉树脂是一种含有单环、双环及多环的混合型苯并 嗉树脂。

2.1 树脂的 RTM 工艺性能

RTM 工艺的一个基本要求就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,即树脂在注入模腔时应有一个保持一定时间的低粘度(不大于 $800\text{mPa}\cdot\text{s}$) 平台,以保证树脂充模过程的顺利进行和纤维的彻底浸润。

图 2 所示为苯并 嗉动态粘度曲线,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,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,最后固化形成固态结构^[10]。

苯并 嗉树脂在室温下呈固态,在 $45\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右树脂开始熔融,随着温度升高,树脂粘度首先迅速下降,到 $85\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时粘度下降趋缓且逐渐达到一恒定范围。但随着温度的继续升高,树脂开环聚合反应的速率在 $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右迅速增加。从动态粘度曲线可以看出,苯并 嗉树脂在 $85\text{ }^{\circ}\text{C}\sim 145\text{ }^{\circ}\text{C}$ 温度区间内粘度保持在 $800\text{mPa}\cdot\text{s}$ 以下。

图 3 所示为苯并 嗉树脂粘度随时间变化的关系曲线,可以看出,树脂的粘度变化是时间和温度的函数。在较低温度下树脂粘度随时间的增加变化趋势比较平缓。在 $85\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下,树脂恒温 4h 后粘度仍低于 $800\text{mPa}\cdot\text{s}$ 。粘度测试结果表明,苯并 嗉树脂具有较宽的低粘度温度平台和较长的低粘度保持时间,证明该树脂工艺性能良好,满足 RTM 的工艺性能要求。

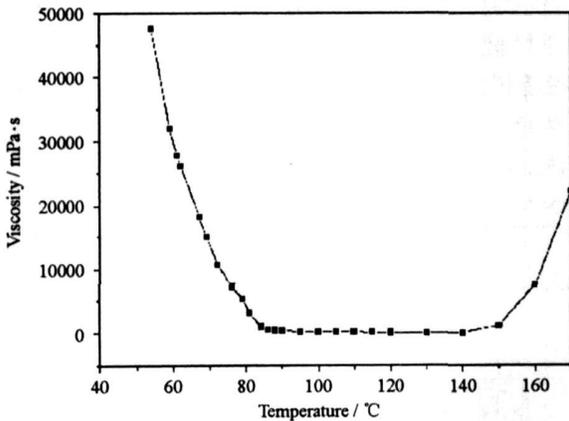


图 2 苯并 嗉树脂动态粘度曲线

Fig. 2 Curve of viscosity-temperature relationship of benzoxazine resin

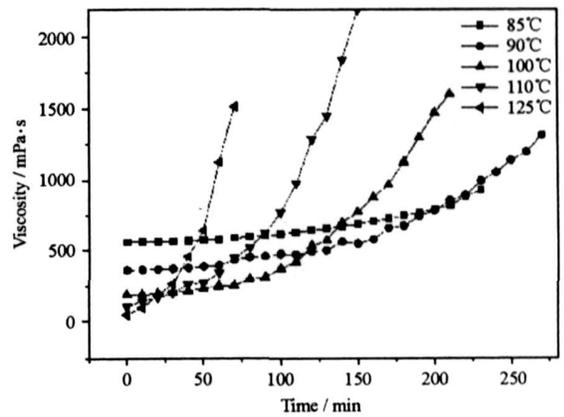


图 3 苯并 嗉树脂等温粘度曲线

Fig. 3 Curves of viscosity-time relationship of benzoxazine resin

2.2 树脂固化物性能

树脂及其复合材料的力学性能是树脂基体理化性能、与增强材料的匹配性能以及成型加工性能的综合反映,在一定程度上,通过比较其力学性能的好坏可判断基体的优劣。表 1 列出了苯并 嗉树脂浇铸体力学性能的实验数据,并将相关性能数据与钎酚醛进行了对比研究,可以看出,苯并 嗉树脂浇铸体的弯曲性能和拉伸性能均明显优于钎酚醛树脂。

表1 树脂固化物的力学性能

Tab. 1 Mechanical properties of cured resin

树脂	拉伸强度/MPa	拉伸模量/GPa	延伸率/%	弯曲强度/MPa	弯曲模量/GPa
苯并 噁	45.9	4.2	1.48	102.2	4.9
钡酚醛	28.8	4.6	0.86	78.4	4.8

树脂的成碳率是衡量树脂耐烧蚀性能的一个重要指标。在惰性气氛下,采用TGA测定固化树脂的成碳率是评价树脂耐烧蚀性能的一种简单、经济、有效的方法。一般来讲,树脂的成碳率越高,其耐烧蚀性能越好^[9]。苯并 噁树脂浇铸体的TGA测试结果如图4及表2所示,固化树脂在氮气保护下5%热失重时的温度是325℃,10%热失重时的温度是404℃,900℃的成碳率是52%,而同样测试条件下钡酚醛900℃的成碳率为45%,苯并 噁树脂的成碳率超出钡酚醛15%以上。

表2 树脂热失重及成碳率数据

Tab. 2 Weight loss and char yield ratio of cured resin

树脂	5% 热失重	10% 热失重	900℃成碳率
	温度/℃	温度/℃	
苯并 噁	325	404	52
钡酚醛	225	342	45

2.3 复合材料力学性能

表3所示为以石英纤维锻纹布为增强材料,以苯并 噁树脂和钡酚醛树脂为基体树脂,采用RTM工艺制备复合材料的部分力学性能数据。所用模具模腔厚度为6mm,纤维预成型体按照21层进行铺设,所用纤维布的面密度为280g/m²,石英纤维的密度为2.2g/cm³,因此,所得复合材料的纤维体积含量为

$$V_f = \frac{280 \times 10^{-3} \times 21}{2.2 \times 6} \times 100\% = 44.5\%$$

从表3数据可以看出,石英/苯并 噁复合材料的拉伸强度和弯曲强度分别达到了712MPa和695MPa,层间剪切强度可达61.5MPa,复合材料的力学性能明显优于钡酚醛复合材料,这也比一般的RTM碳/环氧复合材料要高^[11],说明石英纤维和苯并 噁树脂具有较好的界面结合性能,以石英纤维为增强材料的石英/苯并 噁复合材料具有优异的力学性能。

表3 复合材料的力学性能

Tab. 3 Mechanical properties of composites

复合材料	拉伸强度	拉伸模量	延伸率	压缩强度	弯曲强度	弯曲模量	层剪强度
	/MPa	/GPa	/%	/MPa	/MPa	/GPa	/MPa
石英/苯并 噁	712	22.7	3.1	477	695	23.9	61.5
石英/钡酚醛	572	22.5	2.4	215	681	24.3	29.9

2.4 复合材料烧蚀性能

复合材料的烧蚀试验结果如表4所示,可以看出,石英布增强苯并 噁和钡酚醛复合材料的氧-乙炔烧蚀率关系与这两种基体的耐热性(成碳率)有关,即苯并 噁的成碳率高于钡酚醛,因此其复合材料质量烧蚀率和线烧蚀率低于钡酚醛复合材料,其中线烧蚀率比钡酚醛复合材料小65%,质量烧蚀率小39%。

表4 烧蚀实验结果

Tab. 4 Ablation test results

复合材料	试验时间/s	线烧蚀率/mm·s ⁻¹	质量烧蚀率/g·s ⁻¹
石英/苯并 噁	20	0.032	0.0510
石英/钡酚醛	20	0.092	0.0707

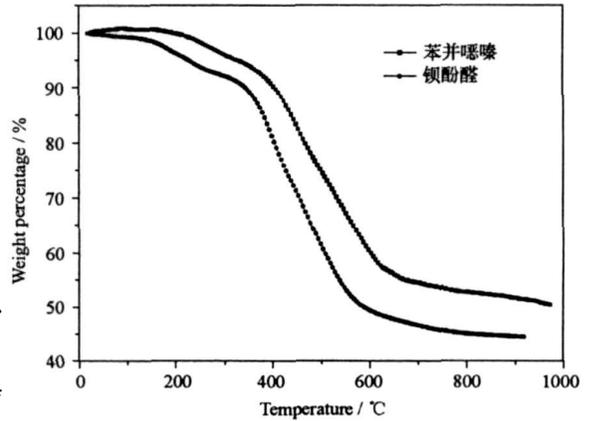


图4 固化树脂的TGA曲线

Fig. 4 TGA curve of cured resin

- [9] 郑洪, 李东辉, 吴敏, 等. 新型近红外吸收剂的合成及其现场二聚体与 DNA 作用的研究[J]. 高等学校化学学报, 1999, 20(7): 1026-1030.
- [10] 张莉, 杨迈之, 高恩勤, 等. 五甲川菁染料的敏化作用及其在 Gr/TiO_2 型太阳能电池中的应用[J]. 高等学校化学学报, 2000, 21(10): 1543-1546.
- [11] 张莉, 任炎杰, 张正诚, 等. 菁类染料敏化的固态纳米 TiO_2 光电化学电池[J]. 高等学校化学学报, 2001, 22(7): 1105-1107.
- [12] 张世海, 李斌, 唐黎明, 等. TMPTA 红外激光聚合的实时动力学研究[J]. 高等学校化学学报, 2001, 22(7): 1249-1253.
- [13] 何晓晓, 陈基耘, 王柯敏, 等. 吡啶类菁染料 Cy_3 嵌入的核壳荧光纳米颗粒的制备及其性质研究[J]. 高等学校化学学报, 2006, 27(10): 1835-1839.
- [14] Shiozaki H, Nakazumi H, Kitao T. The Effect of Substituent Groups in bis-dithioberzll, Nickel Compounds on Their Absorption Spectra, Reduction Potential and Singlet Oxygen Quenching Efficiency. J.S.D.C., 1988, 104: 173.
- [15] 李春兰, 王兰英, 孙国峰, 等. 吡啶菁染料的研究进展[J]. 有机化学, 2006, 26(4): 442-453.
- [16] 门金凤, 程海峰, 陈朝辉. 无取代硫代双烯金属络合物的合成及其在夜视兼容技术中应用[J]. 红外技术, 2007, 29(5): 302-305.
- [17] Stanely Morton Bbom. Waban, Mass. Plastic optical elements[P]. US Patent. 3588216. 1971.
- [18] Chen X Y, Peng X J, Cui A J, et al. Photostabilities of Novel Heptamethine 3H-indolenine Cyanine Dyes with Different N-substituents[J]. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2006, 181: 79-85.
- [19] 王晖. 色烯类天然产物的合成研究与硫代双烯镍络合物的合成研究[D]. 兰州大学, 2002.

(上接第 28 页)

3 结论

(1) 苯并 噁树脂在 $85\text{ }^\circ\text{C}\sim 145\text{ }^\circ\text{C}$ 温度区间内粘度保持在 $800\text{mPa}\cdot\text{s}$ 以下。在 $85\text{ }^\circ\text{C}$ 下, 树脂恒温 4h 后粘度仍低于 $800\text{mPa}\cdot\text{s}$, 树脂具有较宽的低粘度温度平台和较长的低粘度保持时间。

(2) 苯并 噁树脂拉伸强度和弯曲强度分别达到了 45.9MPa 和 102.2MPa , $900\text{ }^\circ\text{C}$ 的残碳率为 52% , 其力学性能和残碳率均已明显超过钡酚醛树脂。

(3) 采用 RTM 工艺制备的石英/苯并 噁复合材料的拉伸强度和弯曲强度分别达到了 712MPa 和 695MPa , 层间剪切强度达到了 61.5MPa , 力学性能显著优于石英/钡酚醛复合材料。

(4) 石英/苯并 噁复合材料的线烧蚀率为 $0.032\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$, 质量烧蚀率为 $0.0510\text{g}\cdot\text{s}^{-1}$, 分别比石英/钡酚醛复合材料小 65% 和 39% 。

苯并 噁树脂具有良好的 RTM 工艺性能, 采用 RTM 工艺制备的石英/苯并 噁复合材料具有优异的力学性能, 其耐烧蚀性能也显著优于普通的钡酚醛复合材料。因此, 石英/苯并 噁复合材料是一种可采用 RTM 工艺制备的耐烧蚀材料。

参考文献:

- [1] 张衍, 王井岗, 刘育建, 等. 新型高残碳酚醛树脂的性能研究[J]. 宇航材料工艺, 2003(5): 35-39.
- [2] 闫联生, 姚冬梅, 杨学军. 硼酚醛烧蚀材料的研究[J]. 固体火箭技术, 2000, 23(2): 69-73.
- [3] 闫联生, 傅立坤, 刘晓红. 树脂基耐热材料烧蚀性能表征的探讨[J]. 固体火箭技术, 2003, 26(2): 53-56.
- [4] 沈红, 雷毅, 王海静. 新型耐烧蚀酚醛树脂[J]. 热固性树脂, 2004, 19(2): 30-33.
- [5] 李卫方, 石松, 余瑞莲, 等. RTM 酚醛树脂研究进展[J]. 宇航材料工艺, 2004(2): 8-13.
- [6] 顾宜, 钟赤峰, 谢美丽. 用于 RTM 成型工艺的苯并 噁树脂及其复合材料[J]. 复合材料学报, 2000, 17(4): 32-37.
- [7] Ishida H. Cationic Ring-opening Polymerization of Benzoxazines[J]. Polymer, 1999, 40: 4563-4570.
- [8] Dansiri N, Yanumet N, Ellis J W, et al. Resin Transfer Molding of Natural Fiber Reinforced Polybenzoxazine Composites[J]. Polymer Composites, 2002, 23(3): 352-360.
- [9] 纪凤龙, 顾宜, 谢美丽, 等. 苯并噁树脂烧蚀性能的初步研究[J]. 宇航材料工艺, 2002(1): 25-29.
- [10] 段跃新, 张宗科, 梁志勇, 等. BMI 树脂化学流变模型及 RTM 工艺窗口预报研究[J]. 复合材料学报, 2001, 18(3): 30-33.
- [11] 尹昌平, 刘钧, 曾竟成. RTM 工艺用双酚 F 型环氧树脂体系研究[J]. 玻璃钢/复合材料, 2006(2): 27-31.