

碳纤维增强苯并噁嗪树脂基复合材料的研究进展

王 智, 顾 宜

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

摘要: 苯并噁嗪是近年来发展起来的一种新型的高性能复合材料基体树脂。本文较系统地综述了国内外碳纤维增强苯并噁嗪复合材料的研究进展, 介绍了苯并噁嗪树脂及其复合材料的性能特点, 指出了进一步的发展趋势。

关键词: 苯并噁嗪; 碳纤维; 复合材料

中图分类号: TB332 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-0999(2011)04-0068-05

新材料的研究、发展与应用一直是当代高新技术的重要内容之一, 其中复合材料, 特别是先进复合材料在新材料技术领域中占有重要地位, 对促进世界各国军用和民用领域的高科技现代化起到了至关重要的作用, 因此近年来倍受重视^[14]。

苯并噁嗪是一类新型的热固性树脂, 原料易得, 合成方法简单且综合性能优异, 其开环聚合过程无小分子物释放, 低固化收缩, 成型加工性与环氧树脂相当, 高温(180℃)下的机械强度与双马型聚酰亚胺接近, 具有广阔的应用前景和研究价值, 尤其适用作基体树脂制备玻璃纤维或碳纤维增强的复合材料, 是替代传统高性能的酚醛树脂、环氧树脂、双马来酰亚胺树脂和聚酰亚胺树脂的新型材料, 已被成功应用于模压成型、层压成型、缠绕成型、RTM 等多种复合材料成型工艺^[5]。苯并噁嗪树脂在高性能复合材料方面具有较大的应用潜力, 它的相关研究已引起国内外研究者的广泛关注。本文综述了碳纤维/聚苯并噁嗪树脂基复合材料的研究进展, 主要涉及以下几个方面。

1 碳纤维增强苯并噁嗪复合材料的界面改性研究

碳纤维表面光滑且极性低, 在碳纤维增强苯并噁嗪树脂基复合材料的研究中, 碳纤维表面改性和复合材料界面性能就成为一个重要的研究内容。

Jang 和 Yang^[6] 研究了碳纤维表面处理对苯并噁嗪树脂基复合材料机械性能的影响, 使用了双酚 A 型的苯并噁嗪树脂(BA-a)(图 1 所示)和 T300 碳纤维。碳纤维表面去浆后分别采用等离子和硝酸氧

化两种方法处理, 然后浸渍双酚 A 型苯并噁嗪溶液后模压成型。研究结果显示, 该碳纤维增强苯并噁嗪复合材料的层间剪切强度随着等离子处理时间的延长而增大, 3min 后强度出现下降, 其最大值与碳纤维表面未处理的复合材料相比提高约 78%, 弯曲强度与层间剪切强度有着相同的变化趋势。与等离子处理方法相比, 碳纤维表面经硝酸氧化处理后其复合材料的层间剪切强度和弯曲强度值均有更大幅度的提高, 效果更好^[7]。

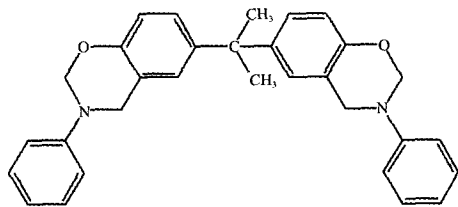


图 1 BA-a 的结构式

Fig. 1 The structure of BA-a

H. Ishida^[8] 等人采用 ATBN(端胺基丁腈橡胶)作为界面过渡层对复合材料进行改性, 同时改善碳纤维增强苯并噁嗪复合材料的韧性和界面相互作用。他们使用 T300 碳纤维织物和 BA-35X 苯并噁嗪树脂, 先将 ATBN 溶于四氢呋喃溶液, 然后浸渍碳纤维织物, 烘干后再浸渍 BA-35x 溶液, 最后压制成板材。研究结果显示, 随着 ATBN 浓度的增加, 材料的弯曲强度呈先增加后降低的趋势, ATBN 的最优浓度为碳纤维质量的 0.004%~0.005%; 去浆的碳纤维表面经过 ATBN 改性后, 弯曲性能得到进一步提高。

收稿日期: 2011-01-14

作者简介: 王智(1984-), 男, 在读博士, 主要从事耐热性聚合物研究。

通讯作者: 顾宜(1949-), 男, 教授, 博士生导师, 研究方向为耐热聚合物、热固性聚合物、树脂基复合材料。

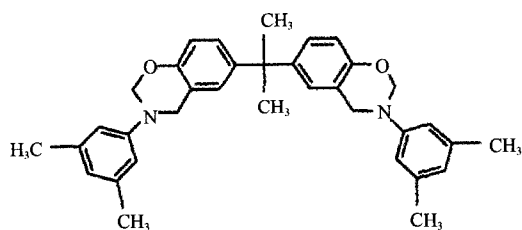


图2 BA-35X的结构式

Fig. 2 The structure of BA-35X

卢晓春、余鼎声等人^[9]采用双酚A型苯并噁嗪和碳纤维 T300、T800、M40,将碳纤维表面上胶处理后,分别制备了复合材料模压板,研究了复合材料的固化动力学、静态和动态力学性能以及劈裂面微观形貌。研究表明,碳纤维表面的-OH 和-COOH 等弱酸性官能团对苯并噁嗪的固化反应具有催化作用。碳纤维表面的环氧涂层对苯并噁嗪的固化反应温度、固化速率以及表观反应活化能和反应级数等也有明显影响;通用级 T300 碳纤维/苯并噁嗪树脂基复合材料具有较高的层间剪切强度和弯曲强度,其中涂覆环氧类上胶剂的碳纤维复合材料的层间剪切强度和弯曲强度最大,分别达到 98MPa 和 2310MPa。复合材料的动态力学性能和界面微观结构的研究结果表明,涂覆环氧类上胶剂碳纤维复合材料的损耗峰高度最小,界面粘结性能较好。对于通用级碳纤维(T300)、高强碳纤维(T800)和高模碳纤维(M40)增强的苯并噁嗪树脂基复合材料,T300 和 T800 碳纤维/苯并噁嗪复合材料具有较好的界面粘结,表现了较好的综合性能,然而由于 M40 碳纤维表面结构不同,表现出较差的界面性能。

2 基体树脂的改性研究

2.1 苯并噁嗪树脂的高性能化

苯并噁嗪优异的综合性能引人关注,而其出色的分子设计性又使其具有性能的多样性。虽然双酚A型苯并噁嗪已获得较广泛的应用,然而其开环聚合形成的 Mannichi 桥结构在高温下易于裂解,耐热性受到了一定限制。因此,设计新型的苯并噁嗪分子以达到复合材料更高的性能成为很多研究者感兴

趣的一个方面。

H. Ishida 和 Shyan^[2]合成了两种新型的苯并噁嗪树脂(22Pa 和 44Oa,其结构式如图3所示),并成功制备了碳纤维体积分数为 60% 的复合材料。

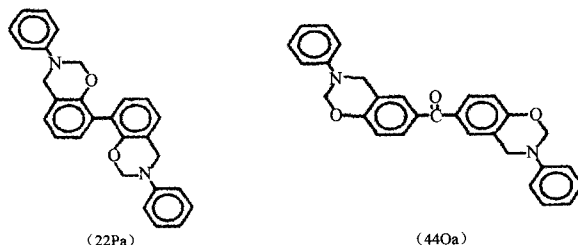


图3 22Pa 和 44Oa 的结构式

Fig. 3 The structure of 22Pa and 44Oa

他们使用 T650 碳纤维,通过排布机制备单向碳纤维预浸料,然后模压成型。结果表明,44Oa 复合材料具有比固化温度更高的 T_g ,达到 350℃(如图4所示);这两种复合材料在耐热性和机械性能方面要比双马来酰胺复合材料的性能优越,可与聚酰亚胺复合材料的性能相媲美,并表现出比聚酰亚胺更好的加工性能。22Pa 和 44Oa 经 290℃ 固化 1h 所得到的碳纤维单向板的弯曲强度、弯曲模量、层间剪切强度分别为 2300MPa 和 2082MPa、242GPa 和 212GPa、64.4MPa 和 81.8MPa。

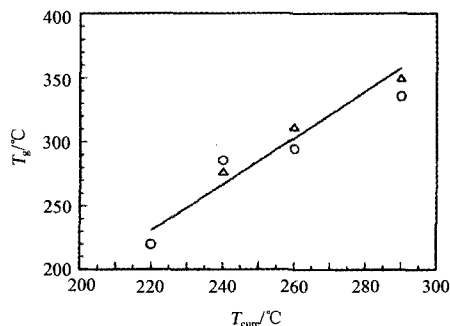


图4 44Oa 型苯并噁嗪(○)和其碳纤维复合材料(△)的固化温度与 T_g 的关系

Fig. 4 The relationship between cure temperature and T_g of 44Oa and carbon fiber composites

四川大学顾宜教授课题组采用二氨基二苯甲烷(MDA)为胺源,合成了MDA型苯并噁嗪,将胺结构引入交联网络,较大幅度地提高了苯并噁嗪自身的

耐热性,成功地将该苯并噁嗪树脂应用于耐高温电工绝缘材料、无卤阻燃印制电路基板、摩擦材料、真空泵旋片等方面;正在开发的应用领域面向航天耐烧蚀材料、航空结构材料、电子封装材料、阻燃材料等,发展潜力巨大。

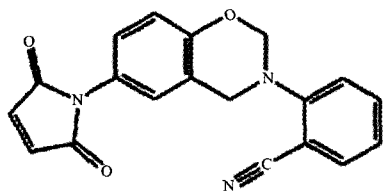


图 5 MIan 的结构式

Fig. 5 The structure of MIan

H. Ishida^[10]等人还合成了以马来酰亚胺和 2-氨基苯腈为基础的苯并噁嗪(MIan),如图 5 所示,这种苯并噁嗪含有可聚合的马来酰亚胺和腈基等官能团,可以显著提高交联密度。马来酰亚胺基团的引入增加了材料的剪切黏度,其固化后的浇铸体剪切强度相比双环苯并噁嗪的剪切强度要低。该材料具有好的加工性能,同时保持了出色的机械和耐热性能。研究表明,在 150℃ 下,噁嗪环和马来酰亚胺可以发生聚合反应;不同催化剂的使用表明,FeCl₃ 的催化效果最好,使得树脂残碳率达 68%,复合材料的 T_g 显著提高,弯曲强度提高约 15%。环氧的加入对复合材料的界面性能也有明显的改善,使得碳纤维增强复合材料的弯曲强度提高了约 17%。

2.2 苯并噁嗪树脂基碳纤维复合材料的增韧改性

聚苯并噁嗪显脆性,严重影响其在碳纤维复合材料方面的应用,增韧改性是一个重要的研究课题,改性的方法包括加入橡胶、热塑性树脂、环氧树脂等。

Jang 和 Yang^[11]以及向海^[12]等人采用液体橡胶 ATBN(端胺基丁腈橡胶)和 CTBN(端羧基丁腈橡胶)对聚苯并噁嗪进行增韧改性,研究了共混树脂固化物的相形态和相尺寸、耐热性和力学性能。Jang 和 Yang 还使用 T300 作为增强材料,双酚 A 型苯并噁嗪(BA-a)作为基体,将不同含量的液体橡胶与

BA-a 共混,然后再浸渍碳纤维织物,使用模压成型的方法制板。研究结果表明,ATBN 对 BA-a 的增韧作用比 CTBN 更加有效。另外,复合材料的弯曲强度随 ATBN 含量的增加几乎保持不变,而随 CTBN 含量的增加明显下降。作者认为,这主要与改性树脂体系复合材料的层间相互作用力相关。

四川大学顾宜教授课题组在苯并噁嗪树脂(B-BOZ)中加入热塑性树脂聚醚酰亚胺(PEI),研究了 PEI 含量对共混树脂固化物相分离行为、相形态和性能的影响^[13]。此外,还采用固化剂和环氧树脂等进行改性,浇铸体的性能见表 1,拉伸断裂伸长率达到了 2.7%,树脂体系的韧性得到明显改善。将该改性树脂溶液浸渍 CCL-300 碳纤维制备得到预浸料,采用模压工艺成型了碳纤维单向板,力学性能数据^[14]列入表 1。由于改性树脂体系的韧性得到提高,其碳纤维单向板的性能优异。

表 1 改性苯并噁嗪树脂浇铸体及复合材料的性能

Table 1 Properties of cast and composites of benzoxazine

| Properties | Cast | Unidirectional |
|--|------|------------------------|
| | | carbon fiber composite |
| Flexural Strength/MPa | | |
| 22℃ | 170 | 1801 |
| 180℃ | | |
| Flexural Modulus/GPa | | |
| 22℃ | 4.5 | 105 |
| 180℃ | | |
| Tensile Strength/MPa | | |
| 22℃ | 100 | |
| 180℃ | | |
| Tensile Modulus/GPa | | |
| 22℃ | 4.4 | |
| 180℃ | | |
| Compressive Strength/MPa | 22℃ | 897 |
| Compressive Modulus/GPa | 22℃ | 130 |
| Shear Strength/MPa | 22℃ | 93 |
| Tensile elongation at break/% | 2.72 | |
| T _g /℃ | 210 | |
| coefficient of heat expansion/K × 10 ⁻⁵ | 55.6 | |

Rimdisit 等人研究了可用于碳纤维增强的具有好的加工性能的苯并噁嗪/环氧树脂/酚醛树脂的三

元混合体系(BEP)。研究过程中,作者使用了双酚 A 型的苯并噁嗪(BA-a),碳纤维织物 KN#C100 采用了溶液浸渍和模压成型方法。结果表明,随着酚醛树脂含量的增加,三元体系的凝胶点温度呈下降趋势, T_g 呈先增加后下降的趋势;当苯并噁嗪、环氧、酚醛三种树脂的质量比为 3:6:2 时,三元混合树脂具有最好的加工窗口,为 60~177℃;固化树脂的 T_g 可达 160℃,碳纤维复合材料模量为 57.7 GPa,SEM 结果显示,复合材料的界面之间有着很好的粘结性。

3 用于 RTM 成型的苯并噁嗪树脂及复合材料

树脂传递模塑(RTM)作为一种新的成型工艺,对基体树脂性能有着特殊的要求:①注射温度下粘度低,最佳粘度为 200~300 cp,而且树脂与增强材料具有好的浸润性;②树脂固化快,无小分子放出;③树脂固化收缩率低。开发适用于 RTM 成型的苯并噁嗪树脂是近年来研究工作者关注的一个方面。

Antonios Tontisakis^[15]等人采用苯并噁嗪树脂、脂环族环氧树脂、液体聚合物增韧剂和线性酚醛树脂按一定比例混合,制备了高性能的 RTM 树脂,并通过 RTM 工艺制备了碳纤维单向板,系统研究了树脂组成对成型工艺性和浇铸体性能的影响,确定了最佳的组成配方和成型工艺。树脂的粘度(120℃)为 136 cps,浇铸体(177℃ 固化 2h)具有优良的耐热性和机械性能及低的吸水性。浇铸体的拉伸强度、模量和断裂伸长率分别为 72 MPa、3.48 GPa 和 2.6%,弯曲强度和模量分别为 136 MPa 和 3.45 GPa,断裂韧性 G_{IC} 为 376 J/m², T_g (DMA) 为 205℃,经沸水浸泡 48h 的吸水率为 1.9%。碳纤维单向板的 0° 压缩强度和模量分别为 677 MPa(23℃)、592 MPa(121℃)、443 MPa(177℃) 和 61.5 GPa(23℃)、65.4 GPa(121℃)、71.1 GPa(177℃),而试样在 71℃ 水中浸泡 2 周后的湿态压缩强度和模量分别为 513 MPa(121℃) 和 66.7 GPa(121℃)。美国汉高公司^[16]将苯并噁嗪树脂进行改性开发了适用于 RTM/VARTM 成型的 Epsilon 99100 等系列先进复合材料基体树脂。

四川大学通过分子设计和工艺控制,合成了 MDA 型双环苯并噁嗪中间体(B-BOZ)、单环苯并噁嗪(S-BOZ)和多官能基的单环苯并噁嗪,含乙炔基

的苯并噁嗪(EP-BOZ)、含烯丙基的苯并噁嗪(AP-BOZ)、及含苯甲醛基的苯并噁嗪(ald-BOZ)。它们的化学结构如下图所示。

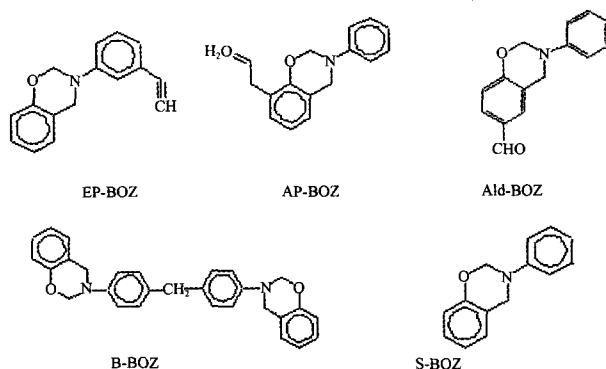


图 6 不同苯并噁嗪的结构式

Fig. 6 The structure of different benzoxazine

通过 MDA 型双环苯并噁嗪中间体(B-BOZ)分别与一定量的单环苯并噁嗪(S-BOZ)、含苯甲醛基的苯并噁嗪(ald-BOZ)或环氧树脂混合,开发出了一系列适用于 RTM 工艺成型的、性能优良的、具有实际应用价值的树脂体系。当以 EW-140 玻璃纤维布为增强体时,BA21 树脂体系采用 RTM 工艺注射温度在 100℃ 得到的复合材料性能最佳,复合材料(纤维体积含量 57%)的弯曲强度为 705 MPa,弯曲模量为 36 GPa,冲击强度为 217 kJ/m²;其用于碳纤维的复合材料的性能更加优越。李艳亮^[17]等研究显示,RTM 改性苯并噁嗪树脂及复合材料性能优异,0° 弯曲强度达到 1775 MPa,0° 弯曲模量达到 115 GPa,层间剪切强度达到 136 MPa。此外,北京航空材料研究院还采用环氧树脂改性苯并噁嗪树脂(B-BOZ),制得了性能优良的 RTM 树脂。

国防科技大学^[18]采用四川大学制备的 MA 型苯并噁嗪树脂,进行了 RTM 成型工艺的研究及性能的研究。研究结果显示,MA 型苯并噁嗪树脂具有良好的 RTM 工艺性能,其增强碳纤维布复合材料具有低的孔隙率、优良的力学性能和界面粘结性能。其弯曲强度达到 568 MPa,弯曲模量达到 39.8 GPa,而且具有良好的抗烧蚀能力,综合性能显著优于 RTM 成型的钼酚醛、氨酚醛、酚醛型氰酸酯等碳纤维布复合材料,可用作航天大面积防热抗烧蚀材料。

4 结 语

性能优异的苯并噁嗪/碳纤维(BOZ/CF)复合

材料的研究工作已引起人们的广泛关注并取得初步成果。随着 CF 表面处理技术以及 BOZ 合成、改性和固化技术的不断发展,BOZ/CF 复合材料的成型工艺性和综合性能将得到进一步的完善和提高,并进入实际应用。

参考文献

- [1] 翟青霞,黄英,苗璐,陈颖. 树脂基复合材料吸波在航空航天中的应用[J]. 玻璃钢/复合材料,2009,(4):72-76.
- [2] 肖文刚,王嵘,乔仁海. 碳纤维复合材料圆筒受外压结构分析[J]. 玻璃钢/复合材料,2009,(4):11-13.
- [3] 郑争旗,余洋,闫曦. 碳纤维增强水泥复合材料的制备及力学性能研究[J]. 玻璃钢/复合材料,2009,(6):31-34.
- [4] 张国腾,陈蔚岗,杨波,孙远君. T700 碳纤维/环氧复合材料力学性能试验研究[J]. 纤维复合材料,2009,(2):49-52.
- [5] Shyan Bob Shen, Ishida H. Development and characterization of high performance polybenzoxazine composites [J]. Polymer Composites, 1996, 17 (5): 710-719.
- [6] Jyongsik Jang, Hojung Yang. The effect of surface treatment on the performance improvement of carbon fiber/polybenzoxazine composites [J]. Journal of Materials Science, 2000,35(9):2297-2303.
- [7] J. B. DONNET, M. BRENDLE, T. L. DHAMI and O. P. BAHL. Plasma treatment effect on the surface energy of carbon and carbon fibers [J]. Carbon,1986, 24(6):757-770.
- [8] Ishida H, Thanyalak Chaisuwan. Mechanical Property Improvement of Carbon Fiber Reinforced Polybenzoxazine by Rubber Interlayer [J]. Polymer Composites, 2003, 24(5):597-607.
- [9] 卢晓春. 碳纤维/苯并噁嗪树脂基复合材料性能的研究[D]. 北京:北京化工大学硕士研究生学位论文,2004.
- [10] Thanyalak Chaisuwan, Ishida H. High-Performance Maleimide and Nitrile-Functionalized Benzoxazines with Good Processibility for Advanced Composites Applications [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2006, 101(1):548-558.
- [11] Jyongsik Jang, Hojung Yang. Toughness improvement of carbon-fibre/polybenzoxazine composites by rubber modification [J]. Composites Science and Technology, 2000,60(3):457-463.
- [12] 向海,凌红,顾宜. 氨基丁腈橡胶改性苯并噁嗪树脂的研究[J]. 化工新型材料,2010,38(4):66-70.
- [13] 赵培,朱蓉琪,顾宜. 苯并噁嗪/PEI 共混体系性能的初步研究[J]. 材料工程,2009,(增刊2):458.
- [14] 王智,王洲一,顾宜. 碳纤维/聚苯并噁嗪复合材料性能研究[J]. 材料工程,2009,(增刊2):461.
- [15] Antonios Tontisakis, Yefim Blyakhman. NEW HIGH PERFORMANCE RTM SYSTEM[C]. SAMPE,2004-Long Beach.
- [16] PanayotaTsotraM, Frans Setiabudi, Ulrich Weid. BENZOXAZINE CHEMISTRY: A New Material to Meet Fire Retardant Challenges of Aerospace Interiors Applications[C]. SAMPE, International Symposium, 2008.
- [17] 李艳亮,益小苏. RTM 改性苯并噁嗪树脂及复合材料性能研究[J]. 材料工程,2010,增刊1:356-359.
- [18] 尹昌平. 共注射 RTM 制备承载/隔热/防热一体化复合材料[D]. 国防科学技术大学博士研究生学位论文,2009.

RESEARCH DEVELOPMENT OF CARBON FIBER REINFORCED BENZOXAZINE RESIN COMPOSITES

WANG Zhi, GU Yi

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

Abstract: Benzoxazine is a kind of high performance matrix resin of composites developed in recent years. The research development of carbon fiber reinforced benzoxazine resin composites was reviewed systematically in this paper. The property features of benzoxazine and composites were introduced, and the development tendency was pointed out.

Key words: benzoxazine; carbon fiber; composites