

苯并噁嗪树脂复合材料层压工艺的研究

张驰, 郑林, 何启迪, 凌鸿, 刘向阳, 朱蓉琪, 顾宜*

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

摘要 层压成型工艺是复合材料加工成型过程中一种重要的成型工艺, 真空热压合技术有利于压合固化过程中水汽和其他小分子气体的排出, 产品的平整性和力学性能均有明显的提高, 是一种先进的层压技术。为了实现真空热压过程中, 对流胶和凝胶过程进行动态控制, 以控制复合材料的胶含量、厚度及密度, 保证产品质量, 本文采用 DSC 和化学流变测量技术, 研究了不同苯并噁嗪共混体系层压板的真空热压工艺, 确定了预热温度, 升温和加压模式、最高固化温度。以一定比例的苯并噁嗪/线性酚醛树脂/环氧树脂的混合树脂为例, DSC 升温扫描发现半固化树脂在 140℃以下反应缓慢; 流变结果表明, 半固化树脂在 140℃和 160℃时, 初始动态黏度分别为 9 和 11.7 Pa·s, 凝胶时间分别为 6 和 3.7 min, 160℃时黏度增长很快; 等温 DSC 显示在 190℃固化 1 h 后树脂具有较高的固化程度。因此, 确定层压工艺为: 预热温度为 135℃、压力为 0.5 MPa, 保温 6 min 后, 以 1℃/min 升温至 140℃, 同时程序加压至 1 MPa, 促进树脂的流动和与玻璃布的黏合; 然后, 以 2℃/min 升温伴随程序加压至 190℃和 2.5 MPa, 保温保压 1 h, 得到平整均匀的层压板。本文尝试使用不同的升温和加压模式得到不同胶含量和厚度的层压板材。该方法还可用于指导热压罐成型工艺参数的确定。

关键词 苯并噁嗪 真空压合 化学流变 层压工艺

中图编号 TQ327.1+2

1 引言

层压成型工艺是广泛的应用于印制电路板材等平板形复合材料的加工成型过程。近年来真空压合技术在层压板制备中应用越来越广泛。该技术有利于压合过程中水汽和其他小分子气体的排出, 从而降低层压板材的孔隙率, 而产品的平整性和力学性能均有明显的提高, 是一种先进的层压技术。在真空压制过程中, 如何动态对树脂流胶和凝胶的过程进行监控具有十分重要的意义^[1]。

苯并噁嗪树脂是一种新型热固性树脂, 在固化过程中不产生小分子、并具有低的固化收缩率, 固化产物具有低的吸水率, 高的强度、模量及耐热性, 非常适用于制备高性能纤维增强树脂基复合材料^[2]。四川大学自 1993 年以来, 已开发了多种苯并噁嗪树脂基复合材料, 作为耐高温的绝缘材料、机器零件、无卤阻燃印制电路基板获得广泛应用^[3]。

近年来, 本课题组结合航空航天发展对现金复合材料的需求, 开发了一种高性能的苯并噁嗪、酚醛树脂和环氧树脂共混的层压用树脂, 并针对真空

层压工艺的特点, 研究了预浸料半固化树脂的固化动力学过程和化学流变过程。从而对压制工艺进行确定和优化。

2 实验部分

2.1 原料与仪器

基体树脂: 由 M 型苯并噁嗪、线性酚醛树脂、E-44 环氧树脂组成的共混树脂 自制

玻璃纤维布: EW140-100, 四川玻璃纤维厂

DSC: 耐驰 204 F1

平板流变仪: TA instrument AR-G2

真空压机: 咸阳威迪机电公司 1500KN 真空压合机

2.2 胶液配置和预浸料制备

将 M 型苯并噁嗪与线性酚醛树脂 环氧树脂按一定比例在甲苯与丙酮的混合溶剂中配置成一定黏度的胶液。胶液呈黄色均匀透明状, 四号杯黏度 (20℃) 为 14 s 左右, 且较长时间密封放置无沉析, 这表明各组分在溶剂内混合均匀。有较好的稳定性。

将玻璃布在胶槽中充分浸润后,按一定速度通过卧式浸胶机,挥发溶剂,并推动树脂的固化进入B阶段,最终收卷得到了凝胶时间在3min~5min的,挥发分控制在1.5%以内的预浸料半固化胶布。

2.3 半固化树脂的DSC研究

DSC是研究热固性树脂固化反应的一个重要手段,常用的DSC分析固化手段有DSC温度扫描和等温DSC。本文从预浸料上取得半固化树脂试样,然后以10°C/min进行DSC温度扫描,得到体系固化反应的起始温度,反应总热焓 ΔH_0 等重要参数;接着采用等温DSC研究等温状态下树脂固化反应,得到其2h的热焓 ΔH_i 。由于受扩散效应的影响,在等温固化后期反应速率十分缓慢,难以确定基线。本文将等温扫描2h后的样品,以50°C/min速度降温至100°C,然后以10°C/min升温扫描到300°C,得到剩余热焓 ΔH_r 。恒温反应热焓为 $\Delta H_i = \Delta H_0 - \Delta H_r$ ^[4]。树脂体系的固化程度 $\alpha = \Delta H_i / \Delta H_0$ 。

2.4 半固化树脂的化学流变性能研究

化学流变学可以研究树脂在固化过程中的黏度和模量变化情况。树脂的黏度随反应时间和温度变化的关系对复合材料加工中加压点和升温点的选择十分重要。本文采用升温扫描方法研究了树脂黏度变化的起点和树脂的加工窗口,升温速度为10°C/min。并采用等温流变研究了在某一固定温度下黏度的变化和凝胶情况。

3 结果与讨论

3.1 固化反应动力学

图1为半固化苯并噁嗪混合树脂体系的升温DSC曲线。由图可见,在140°C以下反应缓慢。固化反应的起始温度在140°C,终止温度为265°C。峰值温度出现在214.2°C,且总热焓331.2J/g;峰形

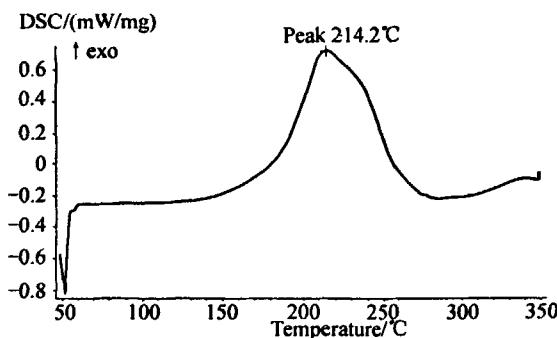


图1 苯并噁嗪共混树脂半固化体系的升温DSC图

为具有较宽的反应温度范围且不完全对称的单峰,说明混合树脂发生了多重反应,且各组分反应之间有相互影响。

通过恒温DSC对半固化树脂进行研究。图2表明,140°C下的固化热焓仅106 J/g,反应十分缓慢,因此在压制初期可以设定温度低于140°C预热;随着温度升高,反应速度逐渐增快。在不同温度固化2h后,树脂的剩余热焓 ΔH_r 值见表1。由表1可见,在160°C时,树脂的剩余热焓大于150 J/g,固化程度低于50%,而180°C下2h后,固化程度达到初始值的75%,而190°C条件下经过2h,固化程度达到了85%以上。

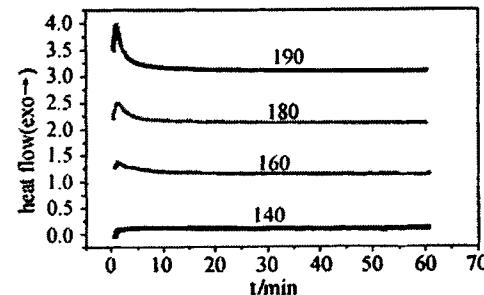


图2 苯并噁嗪共混树脂半固化体系的等温DSC图

表1 经过1h固化后树脂残余热焓 ΔH_r 与反应热焓 ΔH_i

	ΔH_i /J/g	ΔH_r /J/g
140°C2h	225	106
160°C2h	156.4	175
180°C2h	85.1	246
190°C2h	49	282

3.2 化学流变特性

热固性树脂的流变学行为较为复杂,不仅仅受到温度的影响,在一定温度下,由于反应的进行,树脂交联度的增加,亦会使黏度增大。

图3为半固化树脂的温度-复合黏度曲线,温度扫描范围是110°C~250°C。可以明显看到,随着

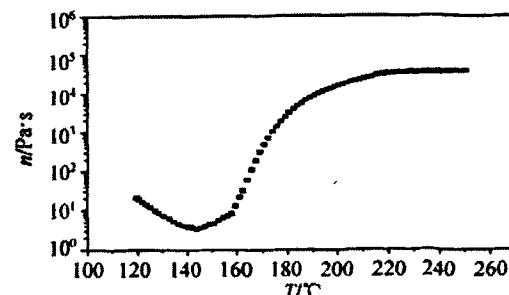


图3 苯并噁嗪树脂半固化体系动态黏度-温度扫描

温度的升高,树脂在初期表现为热效应而黏度降低,温度超过140℃后,由于固化反应的进行,树脂黏度逐渐增大。当超过160℃时,黏度迅速的增大。

由上图可知,在140℃附近,树脂具低的黏度,有利于层压预热胶液充分流动阶段的进行。在160℃以后,树脂固化速率很快。研究半固化树脂在140℃和160℃两个温度条件下黏度与时间变化关系,结果如图4所示。

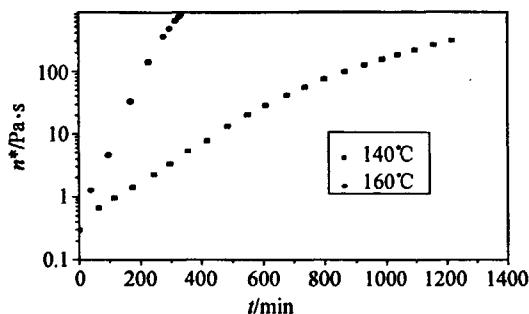


图4 KYBGC-3型苯并噁唑半固化树脂等温黏度-时间关系变化

可以看出,在140℃持续500s后,体系复合黏度仍然保持在10Pa·s左右,而160℃条件下,复合黏度已经达到了1000Pa·s以上。平板流变仪同时可以测量体系储能模量和损耗模量的变化情况,一般将储能模量 G' 和损耗模量 G'' 两个得到的交点作为体系凝胶的判据,根据图5到140℃和160℃的凝胶时间分别为6 min和3.7min,

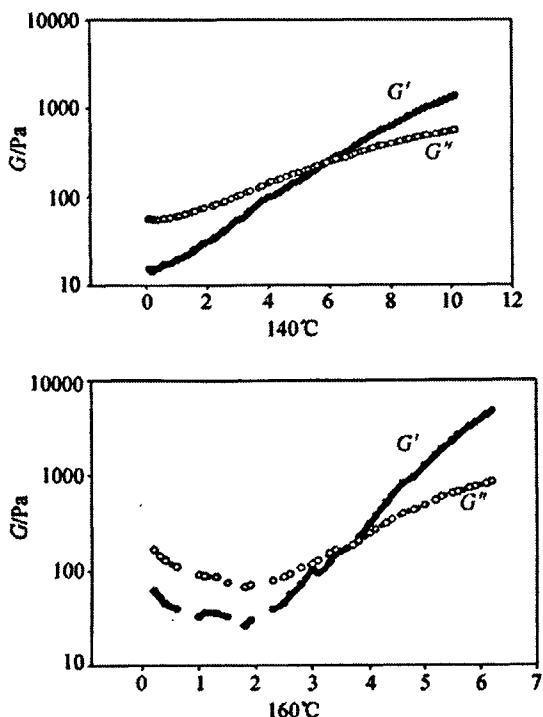


图5 树脂等温储能模量 G' 和损耗模量 G'' 随时间变化情况

3.3 压制工艺的选择

根据上面的研究,在预热温度下,树脂应该具有足够的流动时间和合适的黏度保证层间浸润完全,并在此时保持较小压力促进流动和挥发性物质的排出。之后体系温度逐渐增加,使初期反应较缓慢的进行,当黏度增大同时至凝胶时,逐渐加压使层压板密实。最后升温进一步的固化,随着固化的进行,交联密度的提高,板材逐渐变硬,压力应该进入保压阶段。

确定层压工艺为:预热温度为135℃、压力为0.5MPa,此时树脂固化缓慢,有足够的流动时间,保温6min后,以1℃/min升温至140℃,同时程序加压至1MPa,随着压力的增加,促进树脂的流动和与玻璃布的黏合并且在此阶段后期凝胶;之后,以2℃/min升温伴随程序加压至190℃和2.5MPa,保温保压1h,使树脂得到较好的固化。采用该工艺得到的了外观平整光滑的层压板材。得到层压板性能如表2所列。可见板材具有良好的力学和高温性能。

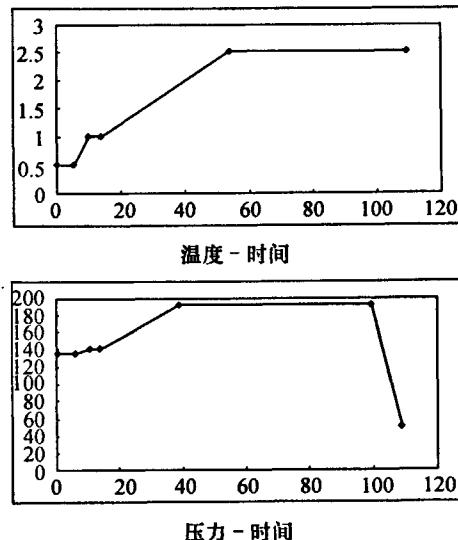


图6 压制工艺

表2 KYBGC-3玻璃纤维增强层压板性能

	常温	180℃热态
拉伸强度/MPa	459.9	389.2
拉伸模量/GPa	27.1	24.0
弯曲强度/MPa	679.4	570.1
弯曲模量/MPa	38.4	16.1

4 结论

通过对上述苯并噁唑复合体系的为例。采用 DSC 和化学流变学的方法，对预浸料上 B 阶段树

脂的固化过程进行动力学和化学流变学上的分析。并且据此设计和优化层压工艺，制备了外观和力学性能良好的层压板材。该方法可广泛的应用于层压中压制工艺的研究和优化，并且也完全方法还可用于指导热压罐成型工艺参数的确定。

参 考 文 献

- [1] 曾光龙. FR-4 型覆铜板层压成型技术探讨 [J] 印制电路信息, 2002 年 03 期 15-18.
- [2] Ghosh1 N N, Kiskan B, Yagci Y. Polybenzoxazines—New high performance thermosetting resins: Synthesis and properties[J]. Progress in Polymer Science, Volume 32, Issue 11, November 2007, Pages 1344-1391.
- [3] 顾宜. 苯并噁唑树脂——一类新型热固性工程塑料[J]. 热固性树脂 2002 年 02 期.
- [4] Zvetkov V L. Comparative DSC kinetics of the reaction of DGEBA with aromatic diamines. II. Isothermal kinetic study of the reaction of DGEBA with m-phenylene diamine[J] ,Polymer, Volume 43, Issue 4, February 2002, Pages 1069-1080.

作者简介：张驰，男，1981 年出生，博士研究生，主要研究方向为热固性树脂基复合材料。E-mail: zhangchi8149@gmail.com

Study on Laminated Process Based on Benzoxazine Resin System

Chi Zhang, Lin Zheng, Qidi He, Hong Ling, Xiangyang Liu, Rongqi zhu, Yi Gu*

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

Abstract Vacuum assistant laminated process are more popular because it can release moisture and volatile easier than traditional laminated process .it can improve the Mechanical Properties and surface appearance of Laminated board ,Dsc dynamics and chemical rheology technology are used to investigate Several benzoxazine blending systems which are design for laminated process. Preheating temperature, Heating rate, Compression time and curing temperature are determined by Using the above methods. Using epoxy benzoxazine novolac blending systems as an example, DSC scan show the curing rate is very slow when temperature is below 140°C, The rheology results show that the complex viscosity are 9Pa · s and 11.7Pa · s and Gel time are 6 min and 3.7min when temperate is 140°C and 160°C respectively. Isothermal DSC show that after 1 hour curing process ,the resin system have good Curing degree. Laminated process are determined by this method . A good Mechanical Properties and appearance Laminated board are obtained by this Laminated process parameter. this method can also used to determine the process parameter in autoclave molding.

Key words Benzoxazine Vacuum assistant laminated process Chemical rheology laminated process