

苯并噁嗪树脂烧蚀性能的初步研究

纪凤龙 顾宜 谢美丽

(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)

罗永康 余春安 蔡建强

(航天材料及工艺研究所 北京 100076)

文 摘 对苯并噁嗪树脂作为烧蚀树脂的应用进行了研究。采用 TGA 对四种中间体固化树脂的成碳率进行了测量,表明含有多个噁嗪环的 PBOZ 中间体和含有两噁嗪环的 MDABOZ 固化树脂和 DRBOZ 固化树脂成碳率较高,达到 60% 以上,而含有一个噁嗪环的 SRBOZ 固化树脂的成碳率相对较低。在以 SRBOZ 中间体为主体的树脂体系中引入 MDABOZ 中间体、DRBOZ 中间体和 APPFBOZ 中间体后树脂体系的粘度较低而其固化产物的交联密度明显提高,成碳率达到 60% 以上。小发动机烧蚀试验表明 PBOZ 固化树脂的耐烧蚀性能较好,能够作为烧蚀树脂;SRBOZ 中间体中引入 MDABOZ 中间体后树脂体系的粘度较小而其固化产物的耐烧蚀性能明显提高。

关键词 苯并噁嗪,烧蚀材料,烧蚀树脂,成碳率

Primary Investigation on Ablative Properties of Benzoxazine Resins

Ji Fenglong Gu Yi Xie Meili

(National Key Laboratory for Polymer Engineering, College of Polymer Science and Engineering, Sichuan University Chengdu 610065)

Luo Yongkang Yu Chunan Cai Jianqiang

(Aerospace Research Institute of Material and Processing Technology Beijing 100076)

Abstract Applications of benzoxazines as ablative resins were studied in this paper. Char yields of four kinds of cured benzoxazine precursors were measured by TGA and the data showed that the char yields of multi-benzoxazine PBOZ precursors and di-benzoxazine MDABOZ, DRBOZ precursors were higher than 60%, but that of mono-benzoxazine SRBOZ precursors was relatively low. By introducing MDABOZ, DRBOZ and APPFBOZ precursors into SRBOZ resin system, resultant char yield was remarkably raised over 60%, and viscosity of the resin systems was still low. Small generator ablation tests indicated that cured PBOZ precursors exhibited good ablation-resistance and cured SRBOZ resin system modified by di-benzoxazine MDABOZ precursors, with low viscosity, was upgraded substantially in its ablation-resistance.

Key words Benzoxazine, Ablative materials, Ablative resin, Char yield

1 前言

烧蚀防热技术是航天器的关键技术之一,烧蚀

防热材料简称烧蚀材料^[1,2]。烧蚀材料中树脂基烧蚀复合材料的应用较多,烧蚀树脂对烧蚀材料的性

收稿日期:2001-08-26

纪凤龙,1973 年出生,硕士,主要从事耐热高分子基复合材料、烧蚀材料、电绝缘材料方面的研究工作

宇航材料工艺 2002 年 第 1 期

— 25 —

能有着举足轻重的影响。烧蚀树脂要具有较高的耐烧蚀性能,一般要求树脂具有耐热结构,概括为“三高”,即高分子量、高芳基化、高交联密度,还要求树脂的C/O比例高,目前的烧蚀树脂绝大多数为酚醛树脂^[2~4]。随着宇航事业的发展,对烧蚀树脂提出了更高的要求。

苯并咪唑树脂是近年来新兴的一种性能优异的热固性树脂。90年代以来,苯并咪唑树脂的研究与应用取得了快速发展,国内顾宜等人在苯并咪唑树脂的研究与应用方面作了大量工作^[5,6]。美国的Ishida等人在苯并咪唑的基础理论方面的研究工作也较为活跃^[7~10]。

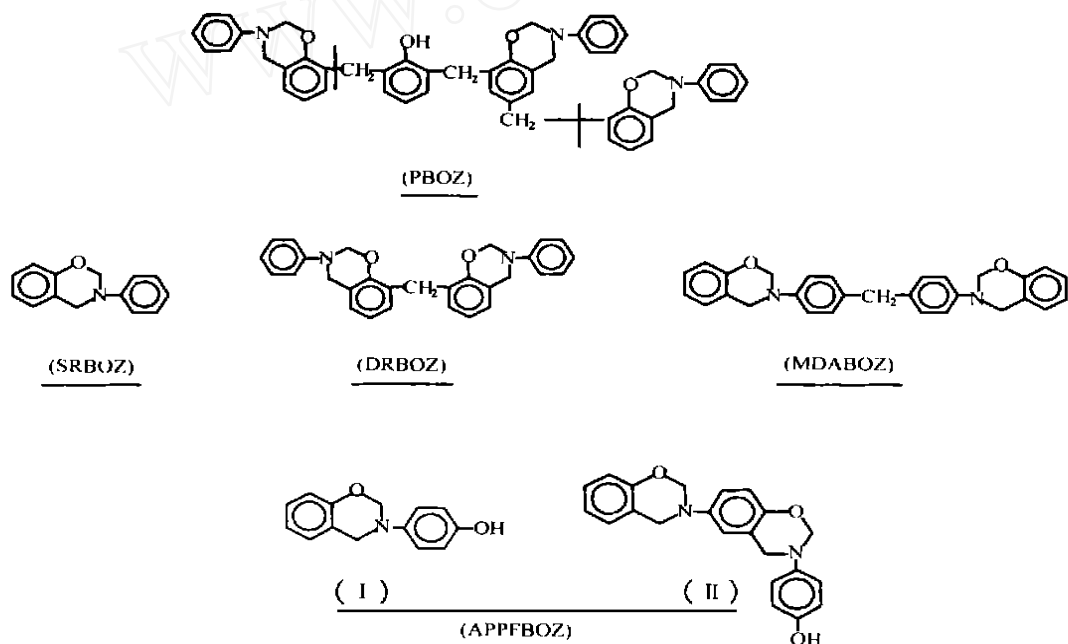
苯并咪唑是由酚类、胺类和甲醛合成的含有N、O六元杂环的化合物,通过开环聚合反应固化,形成类似酚醛树脂的交联网络结构^[7],故苯并咪唑树脂又称作开环聚合酚醛树脂。苯并咪唑树脂原材料易得、成本低,其固化产物具有优异的耐热性、耐腐蚀性、绝缘性和机械性能;通过开环反应聚合,不放出小分子,具有明显的成型加工先进性。研究表明部

分苯并咪唑树脂具有良好的成碳特性,Ishida等人选用带活性基团的原料合成的带有乙炔基、氰基等活性基团的苯并咪唑中间体,其成碳率高达80%^[8~10],这表明苯并咪唑树脂有希望用作烧蚀树脂。另外,苯并咪唑树脂还具有灵活的分子设计性,即通过选择不同的酚类或胺类化合物可以合成不同结构的苯并咪唑中间体,以满足不同的需要。以往的研究工作尚未涉及苯并咪唑树脂在烧蚀树脂应用方面的报道,本文对苯并咪唑树脂作为烧蚀树脂进行了研究。

2 实验部分

2.1 实验原料

PBOZ中间体(自制,黄色固体粉末),SRBOZ中间体(自制,淡黄色粘稠液体),APPFBOZ中间体(自制,棕红色粘稠液体),DRBOZ中间体(自制,黄色固体),MDABOZ中间体(自制,土黄色固体)。酚醛环氧树脂,工业品(F-51),无锡树脂厂。几种中间体的结构式如下:



2.2 树脂浇注体的制备

将欲进行固化的树脂或树脂体系浇注于自制的铝模具中,放入真空烘箱中抽真空并充氮气,如此反复三次,采用梯步升温对树脂进行固化,最后高温后

处理,得到浇注体。

2.3 玻璃布层压板的制备

用苯并咪唑树脂溶液或熔融树脂浸渍KH-560处理的无碱玻璃布,120℃下烘焙祛除溶剂并预聚,

得到浸胶坯布。将浸胶布多层迭合后,120 °C下进压机,先施加触压,40 min后升温到160 °C,并施加10 MPa,再升温到180 °C,保温保压2 h后自然冷却到80 °C时取出,脱模得到层压板。

2.4 小发动机烧蚀实验样件制备

用苯并咪唑树脂溶液或熔融树脂浸渍碳布,采用斜铺层压法制备烧蚀复合材料样件。

2.5 分析测试

热失重测试:仪器为北京光学仪器厂LCT-1差热天平,测试条件氮气气氛(抽真空充氮气,反复三次),升温速率20 °C/min,打磨树脂浇注体得粉末,并过100目筛。**动态机械热分析(DMTA):**仪器为TA公司DMA 983 Dynamic Mechanical Analyzer,升温速率为2 °C/min,空气气氛,调幅模式,振幅2 mm。层压板样条尺寸为50.0 mm × 5.0 mm × 1.8 mm。

3 结果与讨论

3.1 苯并咪唑树脂体系的成碳率分析

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的耐烧蚀性能的一种简单、经济、有效的方法,因此在筛选烧蚀树脂配方时首先要考察成碳率指标。一般来讲,树脂的成碳率越高,其耐烧蚀性能越好。

本文对PBOZ、MDABOZ、DRBOZ和SRBOZ四种中间体固化树脂的成碳率(700 °C)进行了测定,成碳率分别为68.0%、66.4%、64.0%、54.0%,前三种均在60%以上,而SRBOZ中间体固化树脂的成碳率相对较低为54%。原因是PBOZ中间体为含有多个咪唑环,开环聚合后固化产物的交联密度较大,所以其成碳率较高;而MDABOZ和DRBOZ两种中间体为含有两个咪唑环的中间体,开环聚合后固化产物的交联密度低于前者,其成碳率也略低;SRBOZ中间体为含有一个咪唑环中间体,开环聚合后固化产物主要为线性结构,其成碳率相应最低。可见对于苯并咪唑树脂来讲,交联密度是影响树脂成碳率的一个重要因素。从成碳率看,PBOZ、MDABOZ和DRBOZ三种中间体固化树脂的成碳率较高,有希望作为烧蚀树脂。

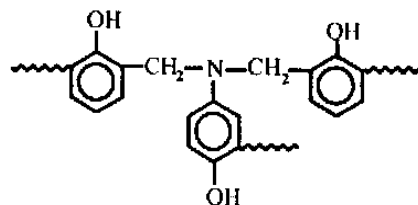
3.2 低粘度苯并咪唑树脂体系的制备及性能分析

当烧蚀树脂粘度较高时,制造烧蚀复合材料通常采用溶液法浸渍模压或缠绕成型,如果烧蚀树脂

宇航材料工艺 2002年 第1期

粘度较低则可以采用熔融树脂浸渍成型,甚至可以采用整体编织物成型,从而避免使用溶剂。所以本文对低粘度的苯并咪唑树脂体系进行了研究。SRBOZ中间体粘度较小,80 °C下3 h内粘度为4.5 Pa·s ~ 5.3 Pa·s,但其固化树脂的成碳率较低,必须对其进行改性。本文采用酚醛环氧树脂(F-51)与SRBOZ中间体共聚,一方面可以稳定工艺性,同时可以提高树脂体系的交联密度。为了进一步提高树脂体系的耐烧蚀性能,本文引入含有双咪唑环DRBOZ中间体和MDABOZ中间体共聚,这两种中间体分子量不大,但又能够提高树脂体系的交联密度。

另外,由于苯并咪唑固化树脂的交联网络结构中存在C-N弱键,受热时易于断开,如果连在N原子上的基团容易失去,则会使得交联网络快速破坏,降低树脂的耐烧蚀性能。因此本文采用了APPFBOZ中间体^[6],在APPFBOZ中间体中同时存在着含有一个咪唑环的中间体 含有两个咪唑环的中间体,且都含有活性羟基。由于酚羟基的邻位氢较为活泼,在开环聚合过程中可以参加反应,形成如下所示的交联网络结构:



从而使得连在N原子上的苯环在受热分解时不易失去,能够起到改善交联网络结构的作用,APPFBOZ中间体中含有两个咪唑环的中间体也能够起到提高树脂体系的交联密度的作用。通过配方调整得到四个树脂体系,四种树脂体系的粘度均较低,并对其成碳率进行了研究,结果如表1所示。这说明引入双环苯并咪唑中间体后树脂体系的成碳率得到了明显的提高,尤其MDABOZ中间体对树脂体系成碳率的提高更突出,是值得研究的耐烧蚀性改性组分;用APPFBOZ中间体改性得到的BOZ-4体系的成碳率为60%,可见APPFBOZ中间体的引入也提高了树脂体系的成碳率,这与理论预测的结果相一致。

本文采用BOZ-1、BOZ-2和BOZ-4三种树脂体系制备了三种苯并咪唑树脂基玻璃布层压板,并

对每种层压板进行了动态机械热分析(DMTA),其结果如表2所示。

表1 四种树脂体系的配方及其粘度、成碳率的测试结果

Tab.1 Recipes, viscosity and char yield of four resin systems

树脂体系	配方	80 下粘度/ Pa·s	成碳率/ %
BOZ—1	SRBOZ(90%) + F—51(10%)	10~18	54
BOZ—2	SRBOZ(60%) + F—51(10%) + MDABOZ(30%)	30~47	64
BOZ—3	SRBOZ(70%) + F—51(10%) + DRBOZ(20%)	26~45	62.5
BOZ—4	SRBOZ(60%) + F—51(10%) + APPFBOZ(20%)	30~55	60

表2 动态机械热分析结果

Tab.2 Values obtained from DMTA

树脂体系	$T_g/$	$E/$ GPa		
		25	150	180
BOZ—1	134.4	25.00	10.00	8.78
BOZ—2	198.3	28.75	25.38	22.28
BOZ—4	179.2	20.67	17.10	8.64

由表可见双环苯并噁唑中间体 MDABOZ 和 APPFBOZ 中间体引入后显著地提高了固化树脂的玻璃化转变温度,进而表明 MDABOZ 中间体和 APPFBOZ 中间体的引入提高了固化树脂的交联密度,使得这两种树脂体系的成碳率得到了提高,证明了分子设计与配方设计的正确性。综合分析表明,

BOZ—2 树脂体系不仅固化产物成碳率高,而且耐热性好,其复合材料的力学性能较高,是值得研究的低粘度树脂体系。

3.3 苯并噁唑树脂基烧蚀复合材料的烧蚀性能

对烧蚀材料耐烧蚀性能评价最好的方法是在模拟的条件下进行直接地面试验考察。本文分别采用 PBOZ 中间体、BOZ—1 和 BOZ—2 三种树脂体系制备了烧蚀复合材料试样,分别记为 1[#]、2[#] 和 3[#]。由于 PBOZ 中间体为分子量较大的固体,BOZ—1 和 BOZ—2 两种树脂体系粘度较小,所以 1[#] 试样采用 PBOZ 中间体树脂溶液浸渍碳布模压法制备,2[#] 试样和 3[#] 试样采用热熔树脂浸渍碳布模压法制备。对三种试样进行了小发动机烧蚀试验,其结果如表 3 所示。

表3 烧蚀实验结果

Tab.3 Ablation test results

试样	烧蚀试样树脂基体	烧蚀后试样表面状态	平均线烧蚀率/ $\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$	平均质量烧蚀率/ $\text{g}\cdot\text{s}^{-1}$	试验时间/s
1 [#]	PBOZ 中间体	表面基本光滑,局部粗糙	0.184	-	15
2 [#]	BOZ—2	有剥蚀,烧蚀时有少量液体树脂溢出	0.302	5.09	15
3 [#]	BOZ—1	有剥蚀,烧蚀时有大量液体树脂溢出	0.503	5.89	8

由表 3 可见,在三种烧蚀复合材料样件中 1[#] 试样的耐烧蚀性能最好,2[#] 试样次之,3[#] 试样较差。从而可以说明 PBOZ 中间体的耐烧蚀性能较好,可以作为烧蚀树脂;BOZ—2 树脂体系的耐烧蚀性能明显好于 BOZ—1 树脂体系,表明引入双环苯并噁唑中间体 MDABOZ 后树脂体系的耐烧蚀性能明显改善。

4 结论

(1) 含有多个由表可见双环苯并噁唑环的 PBOZ 中间体和含有两个噁唑环的 MDABOZ 中间体和 DRBOZ 中间体的固化树脂成碳率均较高,达到 60% 以上。

(2) 在含有一个噁唑环的 SRBOZ 中间体中引入含有两个噁唑环的 MDABOZ 中间体、DRBOZ 中间体

或具有活性羟基的 APPFBOZ 中间体后,树脂体系可以在保持较低粘度的情况下明显提高固化产物的交联密度,成碳率提高到 60% 以上。

(3) PBOZ 中间体的耐烧蚀性能较好,能够作为烧蚀树脂,其烧蚀复合材料的线烧蚀率为 0.184 mm/s,达到烧蚀材料的指标;SRBOZ 中间体中引入 MDABOZ 中间体后复合材料的耐烧蚀性能明显提高。

参考文献

- 1 张开. 粘合与密封材料. 北京:化学工业出版社, 1996 :262 ~ 271
- 2 牛国良. 固体火箭技术, 1998 ;24(4) :64
- 3 魏化震,高永忠,李乃春等. 抗烧蚀复合材料用新型烧蚀树脂的研究. 工程塑料应用, 2000 ;28(5) :4
- 4 顾宜,谢美丽,刘新华等. 开环聚合酚醛树脂基玻璃布层压板的性能. 工程塑料应用, 1998 ;26(12) :1
- 5 顾宜,谢美丽,刘新华等. 开环聚合酚醛树脂研究进展. 化工进展, 1998 ;17(2) :43

6 凌鸿,顾宜,谢美丽等. 开环聚合酚醛树脂复合材料的研究 - ALPF3 - EGF 层压板的研制. 热固性树脂, 1999 ;14 (1) :20

7 纪凤龙,顾宜,谢美丽等. 一种新型苯并恶嗪中间体的合成及其固化性能的研究. 塑料工业, 2001 ; (2) : 28

8 Xing N ,Hatsuo I. Phenolic materials via ring-opening polymerization :synthesis and characterization of bisphenol-A based benzoxazines and their polymers. J Polym Sci. Polym Phys Ed. , 1994 ; 32(5) :921

9 Hyun Jin K ,Zdenka B ,Hatsuo I. Synthesis and thermal characterization of polybenzoxazines based on acetylene-functional monomers. Polym. , 1999 ;40(23) :6 565

10 Hyun Jin K ,Zdenka B ,Hatsuo I. Molecular characterization of the polymerization of acetylene -functional benzoxazine resins. Polym. , 1999 ;40(7) :1 815

11 Zdenka B ,Hatsuo I. Thermal study on the copolymers of phthalonitrile and phenylnitrile-functional benzoxazine. J. Appl. Polym. Sci. , 1999 ; 73 :2 937

(编辑 任涛)

(上接第 24 页)

refluxing aqueous NaOH. Carbon , 1995 ;33(5) : 597 ~ 605

5 Wang G Y ,Quirk P R. Surface modification of carbon fibers for advanced composite materials. Polym. Mater. Sci. Eng. , 1993 ;10 :427 ~ 428

6 Desimoni E ,Salvi A M ,Casella I G ,Damiano D. Surface and interface analysis , 1990 ;15 :627 ~ 635

7 Shuji Yvmitori ,Yoichiro Nakanishit. Effect of anodic oxidation of coal tar pitch-based carbon fiber on adhesion in epoxy matrix : part I comparative study of three alkaline solution. Composites Part A , 1996 ;27A :1 059 ~ 1 066

8 Bismarck A ,Kumru M E ,Springer J ,Simitzis J. Surface properties of PAN-based carbon fibers tuned by anodic oxidation in different alkaline electrolyte systems. Applied Surface Science , 1999 ;143 : 45 ~ 55

9 Fukunaga A ,Komami T ,Ueda S ,Nagumo M. Plasma treatment of pitch-based ultra high modulus carbon fibers. Carbon , 1999 ;37 : 1 087 ~ 1 091

10 Xie M ,Adams D F. Study of three and four point shear testing of unidirectional composite materials. Composite , 1995 ; 26 (5) : 635 ~ 659

11 Singh A ,Saunders C B ,Barnard J W et al. Electron processing of fiber-reinforced advanced composites[J]. Radiat. Phys. Chem. ,1996 ;48(2) :153 ~ 170

12 Margaret E R , Foster M , Christopher J J et al. Affordable composite structures via electron beam (E-beam) curing [A]. In: 43rd International SAMPE Symposium [C]. [s. l.] : [s. n.] , 1998 :1 660 ~ 1 669

(编辑 任涛)