苯并噁嗪树脂体系在湿法缠绕工艺中的应用研究

肖亚超 郑志才* 陈 艳 王 尚 孙士祥 孟祥武

(中国兵器工业集团第五三研究所,济南 250031)

摘 要 采用旋转黏度计测定了苯并噁嗪(BZ)树脂体系的黏度-温度曲线以及黏度-时间曲线,并计算 BZ 体系的固化动力学参数,从而确定固化工艺;在特定固化工艺条件下将 BZ 树脂初步缠绕内径 60mm 的碳管,测试其相关的力学性能,为 BZ 树脂体系应用于湿法缠绕工艺提供一定的依据。测试结果表明,该树脂体系室温下黏度为 0.35Pa·s,满足湿法缠绕工艺的要求;固化工艺参数 T_i=173℃,T_p=197℃,T_f=214℃,而固化制度为 100℃/1h+120℃/1h+140℃/1h+160℃/1h+180℃/2h+200℃/2h;碳管的水压测试达到 19MPa。

关键词 苯并噁嗪,湿法缠绕,工艺参数

Study on the application of BZ resin system for wet winding

Xiao Yachao Zheng Zhicai Chen Yan Wang Shang Sun Shixiang Meng Xiangwu

(Institute 53,China North Industries Group Corporation,Jinan 250031)

Abstract The viscosity-temperature curve and viscosity-time curve of benzoxazine (BZ) resin system were tested by rotational viscometer,and the curing kinetics parameters of BZ were calculated to confirm the curing process. The carbon tube with the inner diameter of 60mm was winded in the preliminary curing condition,which mechanical properties was tested,providinga basis for the application of BZ in the wet winding process.The test results showed that the resin viscosity was 0.35Pa·s at room temperature,meeting the wet winding process requirements. The curing process parameters was T_i=173℃,T_p=197℃,T_f=214℃,and the curing process was 100℃/1h+120℃/1h+140℃/1h+160℃/1h+180℃/2h+200℃/2h;pressure testing of carbon nanotubes reached 19MPa.

Key words benzoxazine,wet winding,process parameter

湿法缠绕工艺是生产高性能复合材料的重要工艺,主要用于回转体部件的生产。湿法缠绕工艺所用树脂体系必须拥有适用的低黏度、较长的适用期等特点[1-2]。目前湿法缠绕所用树脂基体以环氧树脂为主,但环氧树脂的耐温性有限,一般环氧树脂使用温度不超过 160℃[3-4]。随着一些特殊构件耐热性能要求的提高,一般的环氧树脂已不能满足要求,特种环氧树脂又因成本很高而难以普及。因此,具有耐高温性能、工艺性良好且价格低廉的苯并噁嗪(BZ)树脂成为湿法缠绕工艺的优选树脂。

BZ 树脂是一类新型热固性树脂,具有传统热固性树脂的耐热、阻燃、力学性能以及工艺特性。它的化学结构近似酚醛树脂,工艺特性类似环氧树脂,耐热性能近似双马来酰亚胺树脂。BZ 树脂具有高残炭率、高玻璃化转变温度、低吸水性,固化时无需固化剂,能开环自聚,固化时无小分子放出且固化过程体积收缩率几乎为零等特性[5-8]。近年来,BZ 树脂体系已经开始应用在宇航材料中。人们用其制备主承力和次承力结构、复合材料用预浸料、树脂传递模塑成型(RTM)用灌注树脂,以及宇航材料胶粘剂等[9-11]。美国的汉高乐公司已开发出多种牌号的 BZ 树脂体系,制备了多种碳纤维预浸料,取得了良好的应用进展。将其应用于湿法缠绕工艺中,一方面在不增加成本且满足基本性能的前提下,提高了缠绕制品的耐热性以及尺寸稳定性;另一方面,可以降低湿法缠绕所用树脂体系的工艺复杂性,延长适用期,提高生产效率。然而,BZ 树脂体系大都应用在 RTM 成型真空注射成型工艺[12-14],鲜有报道将其应用于湿法缠绕工艺中。

本研究立足于湿法缠绕工艺,对 BZ 树脂体系进行了黏度和固化动力学的初步研究;用其缠绕内径 60mm 的碳管,进行水压强度测试。从而为

作者简介:肖亚超(1992-),男,硕士研究生,主要研究方向为湿法缠绕用树脂体系。

联 系 人:郑志才(1964-),男,研究员,主要从事树脂基复合材料的研究。

BZ 树脂体系在湿法缠绕工艺中的工程化应用做初步探索。

1　实验部分

1.1　材料与仪器

BZ-4100 树脂(纯度 90%),山东大学;碳纤维(T700S 级),日本东丽公司。

旋转黏度计(SNB-3 型),上海尼润智能科技有限公司;DSC 分析仪(204 型),德国耐驰 NETZSCH 公司;数控缠绕机(FWA I/5/1 型),德国 BSD 公司。

1.2　实验方法

采用旋转黏度计以及可控温的油浴设备对树脂体系的动态黏度进行研究,然后以此基础选取 4 个温度点测量恒温状态下的黏度;采用 DSC 测试仪,分别在 5、10、15、20K/min 的升温速率下进行扫描,温度区间为 20～300℃;采用数控缠绕机,缠绕内径 60mm 的碳管,壁厚 2mm。

2　结果与讨论

2.1　黏度分析

BZ 树脂体系的黏度-温度曲线如图 1 所示。由图可以看出,温度升高对于树脂体系黏度具有两方面的作用:一方面,随着温度的升高,分子运动活性增大,体系黏度减小;另一方面,温度升高至一定值,树脂体系固化交联形成三维网络结构,从而限制了分子链的运动,使树脂体系黏度上升[15]。当温度较低时,未达到树脂固化的活化能,树脂体系未发生固化交联,故随着温度升高,分子运动活性增加,体系黏度降低;当升温和固化交联对体系的影响相当时,树脂体系黏度最低;温度继续升高,满足了树脂体系固化所需活化能,树脂体系迅速固化交联,黏度升高,最后固化成三维交联网状结构[16]。在室温时,该树脂体系黏度在 0.3Pa·s 左右,可以满足湿法缠绕工艺的要求(0.2～0.8Pa·s)[17];当温度升高到 60℃时,体系黏度降低到 0.15Pa·s 左右,此时树脂体系已不适于湿法缠绕;温度超过 160℃时,黏度开始出现上升趋势,说明随着温度的升高,BZ 树脂小分子发生开环聚合,固化交联程度增大,体系分子量增大,分子链出现缠结,体系黏度升高。

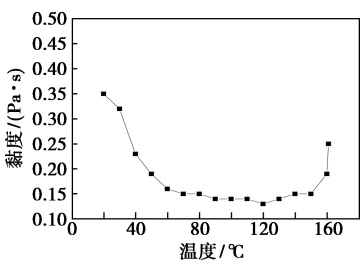

图 1　BZ 树脂体系的黏度-温度曲线

根据黏度-温度曲线,选择 20、30、60、160℃ 4 个温度点做等温黏度测试,结果如图 2 所示。由图可见,在室温条件下,树脂体系的黏度维持在 300mPa·s 左右,且具有很长的适用期(超过 6h),满足湿法缠绕工艺对黏度的基本要求。

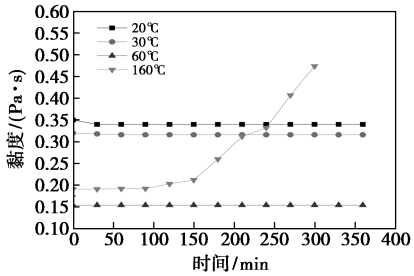

图 2　BZ 树脂体系在不同温度下的黏度-时间曲线

2.2　固化动力学分析

BZ 树脂体系在不同升温速率下的 DSC 曲线如图 3 所示。由图可知,随着升温速率的提高,反应放热峰向高温区域移动。因为树脂吸收热量需要一定的时间,其内部温度的升高与升温速率相比总是滞后,而且该过程是一个聚合放热的过程,这就导致了升温速率越快,滞后现象越严重,峰值温度越高,表现为温度向高温区域移动[18]。

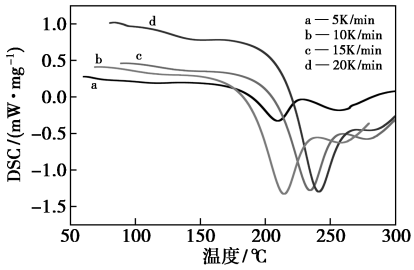

图 3　不同升温速率下 BZ 树脂体系的 DSC 曲线

根据图 3 的 DSC 曲线,分别得出树脂体系在不同升温速率(β)下的初始反应温度(T_i)、峰值温度(T_p)和终止温度(T_f),具体参数见表 1。

表 1　BZ 树脂体系的 DSC 数据

升温速率 β/(K·min^{-1})	T_i/℃	T_p/℃	T_f/℃
5	187.13	209.76	226.00
10	195.94	216.61	231.42
15	207.33	234.31	242.85
20	213.49	241.27	254.17

假设该树脂体系的反应级数为 n 级，则固化反应速率与固化度的关系见公式(1)：

$$\frac{d\alpha}{dt}=kf(\alpha) \tag{1}$$

式中：α 为固化度，量纲为 1；k 为反应速率常数；t 为反应时间，s。

采用 n 级动力学方程，得到固化反应速率方程见公式(2)：

$$\frac{d\alpha}{dt}=A(1-\alpha)^n\exp(-E/RT) \tag{2}$$

式中：E 为表观活化能，kJ/mol；A 为频率因子，单位体积每秒分子碰撞次数；n 为反应级数，量纲为 1；R 为理想气体常数；T 为温度，K。

DSC 测试原理见公式(3)：

$$\phi=\frac{dT}{dt} \tag{3}$$

式中，ϕ 为升温速率，K/s。

由公式(2)、(3)得公式(4)：

$$\phi\frac{d\alpha}{dT}=A(1-\alpha)^n\exp(\frac{-E}{RT}) \tag{4}$$

利用 DSC 数据进行多元回归，求得动力学参数[19]。其中 A 和 E，可利用 Kissinger 方程[公式(5)]以及 Ozawa 方程[公式(6)]求得，反应级数由 Crane 方程[公式(7)]求得。

Kissinger 方程：

$$\frac{d\ln(\frac{\beta}{T^2})}{d(1/T_p)}=\frac{-E}{R} \tag{5}$$

Ozawa 方程：

$$\lg\beta=\lg(\frac{AE}{R_f(\alpha)})-2.315-0.4567\frac{E}{RT_p} \tag{6}$$

式中，$f(\alpha)$为固化度函数。

Crane 方程：

$$\frac{d\ln(\beta)}{d(1/T_p)}=\frac{-E}{nR}+2T_p \tag{7}$$

所需动力学参数如表 2 所示。

表 2 固化动力学参数

β/(K·min^{-1})	T_p/K	$\frac{1}{T_p}\times10^3$	$-\ln\frac{\beta}{T_p^2}$	lnβ	lgβ
5	482.76	2.07	10.74	1.609	0.699
10	489.61	2.04	10.08	2.303	1.000
15	507.31	1.97	9.75	2.708	1.176
20	514.27	1.94	9.49	2.996	1.301

由 Kissnger 方程，对 $-\ln(\beta/T_p^2)$ 与 $1000/T_p$ 作图，得到 $E=70.75$kJ/mol；由 Ozawa 方程，对 $-\lg\beta$ 与 $1000/T_p$ 作图，得到 $E=75.55$kJ/mol；Kissnger 方程以及 Ozawa 方程求的反应活化能平均值 $E=73.15$kJ/mol。实验过程中采取的最大升温速率为 20K/min，峰值温度(T_p)为 514.27K。假设固化反应级数是 1，则$\frac{E}{nR}>>2T_p$，故 $2T_p$ 可忽略不计。由 Crane 方程，对 $\ln\beta\sim1/T_p$ 作图，得到$\frac{-E}{nR}=-9.57$，$n=0.9$。再由 Kissnger 方程 $\ln(\frac{\beta}{T_p^2})=\ln\frac{AR}{E}-\frac{E}{RT_p}$，进一步求得频率因子$A=\frac{\beta E\exp(\frac{E}{RT_p})}{RT_p^2}=1.37\times10^5\,s^{-1}$。

将动力学参数带入动力学方程，见公式(8)：

$$\frac{d\alpha}{dt}=A(1-\alpha)^n\exp(-E/RT) \tag{8}$$

进而推导出固化动力学方程，见公式(9)：

$$\frac{d\alpha}{dt}=1.37\times10^5(1-\alpha)^{0.9}\exp(\frac{-8509}{T}) \tag{9}$$

2.3 固化工艺的确定

BZ 树脂体系固化工艺的确定，主要是确定固化制度，而固化制度与固化工艺参数即固化温度相关。可通过 T-β 外推法来确定 T_i、T_p 和 T_f，分别作 T_i-β、T_p-β、T_f-β 线性拟合图，利用外推法($\beta=0$)得出 BZ 树脂体系的凝胶温度、固化温度以及后处理温度。T-β 的拟合线形图如图 4 所示，从而得到 $T_i=173$℃、$T_p=197$℃、$T_f=214$℃。

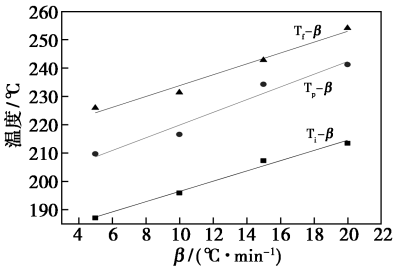

图 4 BZ 树脂体系的 T-β 图

由固化工艺参数的计算结果可知，BZ 树脂体系固化温度较高，一般采用阶梯固化方式而非低温长时固化或者高温短时固化。因低温固化时，固化速度低，固化周期长，固化不完全；高温固化时，则开环聚合反应剧烈，交联密度会降低，固化物内应力大，导致产物力学性能差[20]。根据 DSC 数据分析并结合实际情况，选择阶梯式升温固化方式，确定最终的固化制度为 100℃/1h + 120℃/1h + 140℃/1h +

160℃/1h+180℃/2h+200℃/2h。

2.4　内径 Φ60mm 的碳管水压测试

将 BZ 树脂用数控缠绕机以一定的工艺参数(缠绕角,张力等)缠绕成型 Φ60mm 碳管,壁厚 2mm,然后按照上述得到的固化工艺固化。最终得到碳管,如图 5(a)所示。通过表面观察,发现碳管表面树脂分布均匀,未出现明显的缺陷,与环氧树脂体系成型的碳管无明显差异。

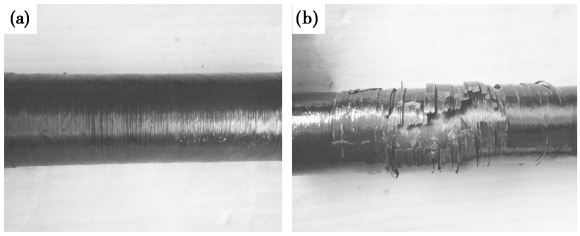

图 5　Φ60mm 碳管水压测试前(a)后(b)

经过水压测试,发现碳管的爆破压力均值为 19MPa,而相同缠绕工艺下的环氧树脂体系爆破压力均值为 22MPa(表 3);碳管破坏位置均发生在中部[图 5(b)],且以环向断裂为主,基本发挥了碳纤维强度,其断裂形式与环氧树脂体系类似;透过断面观察碳管内部,发现内部纤维无明显缺胶现象;测定碳管含胶量,发现该碳管含胶量略低于环氧树脂体系成型碳管的含胶量(表 3)。

表 3　碳管性能比较

	爆破压力/MPa	碳管含胶量/%
BZ 树脂体系	19	22.1
环氧树脂体系	22	26.3

3　结论

(1)BZ-4100 预聚体在室温条件下的黏度满足湿法缠绕的工艺要求(≤0.8Pa·s 法),且适用期较长(>6h)。

(2)由固化动力学分析计算,BZ-4100 树脂体系表观活化能高达 70KJ/mol,是一种高温自固化树脂。固化制度为 100℃/1h+120℃/1h+140℃/1h+160℃/1h+180℃/2h+200℃/2h,为 BZ-4100 树脂体系应用于湿法缠绕工艺固化成型提供了一定的理论依据。

(3)BZ-4100 树脂体系内径 Φ60mm 碳管的爆破压力为 19MPa,略低于环氧树脂体系。BZ-4100 树脂体系基本适用于湿法缠绕,而湿法缠绕工艺成型的 BZ 树脂/碳纤维复合材料的力学性能还有待进一步探究。

参考文献

[1] 徐淑全,蔡建,胡炳飞,等.湿法缠绕用树脂体系黏度及固化动力学研究[J].化工新型材料,2016,44(3):199-201.

[2] 杨刚.碳纤维缠绕成型用高性能环氧树脂基体的研究[J].合成材料老化与应用,2016,45(5):33-35.

[3] 魏虹,刘义华,张志斌,等.耐 160℃环氧树脂及其在缠绕壳体上的应用技术研究[J].制造技术研究,2014,(5):22-25.

[4] 刘晓蓓,王小杰,惠雪梅.耐高温环氧树脂改性研究进展[J].玻璃钢/复合材料,2013,(3):118-121.

[5] 王智,顾宜.碳纤维增强 BZ 树脂基复合材料的研究进展[J].玻璃钢/复合材料,2011,(4):68-72.

[6] 赵明月,陆春,陈平,等.BZ 树脂基复合材料的制备及性能表征[J].纤维复合材料,2015,32(1):3-8.

[7] 郭颖,顾奕,袁荞龙,等.低黏度 BZ 树脂的制备与固化[J].绝缘材料,2011,44(2):13-16.

[8] 冉起超,高念,李培源,等.一种 RTM 用 BZ 树脂的工艺性及其复合材料性能[J].复合材料学报,2011,28(1):15-20.

[9] 李洪峰,曲春艳,顾继友,等.航空航天用耐高温 BZ 树脂胶粘剂[J].粘接,2017,38(8):31-36.

[10] 张凤翻.BZ 树脂及其在宇航复合材料中的应用[J].高科技纤维与应用,2016,41(1):10-23.

[11] 李艳亮,益小苏.苯并噁嗪树脂基复合材料湿热老化性能研究[J].装备环境与工程,2010,7(6):220-223.

[12] 张飞,牛慧军,赵立波,等.RTM 用 BZ 树脂基碳纤维复合材料的性能研究[J].化工新型材料,2011,39(11):60-63.

[13] 李艳亮,益小苏.RTM 改性苯并嗯嗪树脂及复合材料性能研究[J].材料工程,2010,增刊(1):356-359.

[14] Belén Del Saz-Orozco, Dipa Ray, AurélieKervennic, et al. Toughening of carbon fiber/polyethersulfone composites by incorporating polyethersulfone into the interlaminar region [J].Materials and Design,2016,(93):297-303.

[15] 尹昌平,肖加余,曾竟成,等.BZ 树脂流变特性及工艺窗口预报研究[J].材料工程,2008(6):5-8,12.

[16] 包睿,仇振安,徐淑权.发射箱湿法缠绕用树脂体系黏度及固化动力学研究[J].包装工程,2015,36(17):139-143.

[17] 黎昱,林大庆,陈维强,等.湿法缠绕树脂的应用研究[J].宇航材料工艺,2009,39(4):22-25.

[18] 吴轲,李玲,王汝敏,等.氰酸酯和酚醛环氧改性 BZ 树脂非等温固化动力学研究[J].高科技纤维与应用,2015,40(1):42-46,52.

[19] 刘芮,张同来,杨利,等.DSC/DPTA 热分析动力学及应用[J].火炸药学报,2013,36(5):16-21.

[20] 陈艳,郑志才,王尚,等.一种回转体类构件用中低温固化环氧树脂体系研究[J].工程塑料应用,2016,44(9):38-42.

收稿日期:2018-03-12