

# 苯并噁嗪树脂基炭/炭复合材料的制备与性能

刘明强 吴小军 邓小红 崔 创

(西安航天复合材料研究所,西安 710025)

**摘 要** 以苯并噁嗪树脂为浸渍剂,通过浸渍/碳化(PIC)工艺制备了炭/炭(C/C)复合材料,研究了该材料的密度分布和热力学性能,采用扫描电子显微镜观察了材料的微观结构,并与采用相同预制品的糠酮树脂基 C/C 复合材料进行了对比。结果表明,制备的苯并噁嗪树脂基 C/C 材料密度分布均匀,树脂炭与纤维之间界面结合良好,拉伸强度为 80.28MPa,弯曲强度为 245.5MPa,在 800℃ 条件下 X-Y 向导热系数为 8.054W/(m·℃),Z 向导热系数为 4.081W/(m·℃),在 1000℃ 条件下热膨胀系数为  $1.973 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ ,与糠酮树脂基复合材料相比,拉伸、弯曲性能与其相当,导热系数、热膨胀系数比其高。苯并噁嗪树脂在制备 C/C 复合材料领域具有较好的应用前景。

**关键词** 苯并噁嗪,炭/炭复合材料,热力学性能,微观结构

## Preparation and performance of benzoxazine resin matrix C-C composite

Liu Mingqiang Wu Xiaojun Deng Xiaohong Cui Chuang

(Xi'an Aerospace Composite Materials Institute, Xi'an 710025)

**Abstract** Benzoxazine resin matrix C/C composite was prepared by PIC process with benzoxazine resin as impregnant, and its mechanical and thermal properties were tested and studied its microstructure under SEM. The results shown that the density distribution was uniform, and the interface between resin carbon and carbon fiber was bonded well, the tensile strength was 80.28MPa, the bending strength was 245.5MPa, the Thermal conductivity was 8.054W/(m·℃) and 4.081W/(m·℃) along radial and axial directions at 800℃, respectively, the thermal expansion coefficient was  $1.973 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$  at 1000℃. Compared with the furfural acetone resin matrix C/C composite, the tensile and bending properties were equal, and the thermal conductivity and thermal expansion coefficient were higher than that of the composite. The benzoxazine resin had a good application prospect in the preparation of C/C composite.

**Key words** benzoxazine resin, C/C composite, mechanical and thermal properties, microstructure

近年来,一类具有优异性能的一类酚醛树脂——苯并噁嗪树脂发展迅速,得到国内外许多研究人员的关注。它是由酚类化合物、胺类化合物和醛类化合物经缩水反应制得,然后在加热条件下,苯并噁嗪中间体发生开环聚合,生成含氮且类似酚醛树脂的网状结构<sup>[1-4]</sup>。作为一种不需要加催化剂就可以开环聚合的热固性酚醛树脂,苯并噁嗪聚合物因高的热稳定性、高残炭率、高玻璃转化温度、固化时接近零收缩、优异的机械和介电性能以及低吸水性<sup>[5-8]</sup>等特性,成为一类具有重要发展前景的新型高性能复合材料基体树脂,但以这种树脂作为基体前驱体制备炭/炭(C/C)复合材料的研究却还未见报道,不过所取得的各项研究进展可用于指导苯并噁嗪树脂制备 C/C 复合材料,因此值得深入研究。本研究以苯并噁嗪树脂为前驱体,采用浸渍/碳化工艺制备了苯

并噁嗪树脂基 C/C 复合材料,研究了其力学和热物理性能及微观结构,并与糠酮树脂基 C/C 复合材料进行对比,探讨了苯并噁嗪树脂基 C/C 复合材料的热力学机理。

## 1 实验部分

### 1.1 材料与仪器

无纬炭布(T700 12K 型,面密度 343g/m<sup>2</sup>,径向抗拉强度 3916MPa)、碳纤维网胎(面密度 44g/m<sup>2</sup>),日本东邦株式会社;苯并噁嗪树脂(牌号 PA),四川大学;糠酮树脂(牌号 FA-2),常熟市杜威化工有限公司;工业磷酸(纯度≥85%),国药集团化学试剂有限公司。

针刺成型机(SW23 型),宝鸡赛威厂;高温处理炉(GS-250 型),锦州电炉有限责任公司;浸渍罐

基金项目:国家自然科学基金(21676163)

作者简介:刘明强(1986-),男,硕士,高级工程师,主要从事碳基、陶瓷基复合材料的研究。

(SY20 型), 沈阳威泰科技有限公司; 炭化炉 (T-110 型), 西安西炉特种电炉有限公司; 扫描电子显微镜 (SEM, JSM-6460LV 型), 日本 JEOL 公司; 电子万能材料试验机 (INSTRON 5500 型), 美国 INSTRON 公司; 自动热膨胀仪 (DIL402 型), 德国 NETZSCH 公司; 热常数测定仪 (TC-3000 型), 美国 ANTER 公司。

## 1.2 样品的制备

采用无纬布/碳纤维网胎叠层, 接力针刺的方法, 采用针刺成型机 (SW23 型, 宝鸡赛威厂) 将网胎中的纤维垂直刺入无纬布, 形成准三维结构 (也称 2.5 维) 纤维预制体。控制针刺参数使预制体密度为  $0.50\text{g}/\text{cm}^3$ , 纤维体积含量为 28.4%。

分别以苯并噁嗪树脂、糠酮树脂 (加一定配合比的工业磷酸为固化剂) 为浸渍前驱体, 采用浸渍-碳化方法进行致密处理, 最终材料密度  $\geq 1.45\text{g}/\text{cm}^3$ , 采用苯并噁嗪树脂制得的材料称为 B-C/C, 采用糠酮树脂制得的材料称为 F-C/C。具体致密过程: 预制体成型  $\rightarrow$  高温处理  $\rightarrow$  真空加压浸渍  $\rightarrow$  固化  $\rightarrow$  常压碳化  $\rightarrow$  C/C 复合材料。

## 1.3 样品的测试

采用扫描电子显微镜 (SEM, JSM-6460LV 型, 日本 JEOL 公司) 观察 C/C 复合材料截面和断裂面的结构。采用电子万能材料试验机 (INSTRON 型, 美国 INSTRON 公司) 测试材料的力学性能。采用自动热膨胀仪 (DIL402 型, 德国 NETZSCH 公司) 检测材料的热膨胀系数。采用热常数测定仪 (TC-3000 型, 美国 ANTER 公司) 检测材料的导热系数。

样品的取样方向示意图见图 1。从图可以看出, Z 向试样沿垂直炭布方向取样, X-Y 向试样沿平行炭布方向取样。按照图 1 所示的取样方向, 沿 X-Y 向由材料边缘向内部加工 3 个  $10\text{mm} \times 10\text{mm} \times 10\text{mm}$  的试样, 分别记为“样品 1”、“样品 2”、“样品 3”, 并测试材料的密度和开孔率。材料的密度通过质量与体积之比计算得出。孔隙率测试通过阿基米德排水法测定。

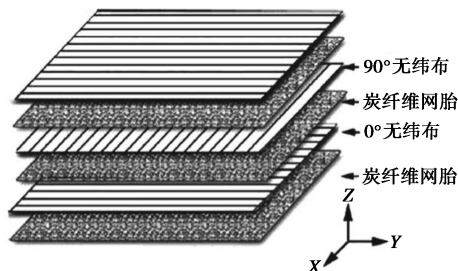


图 1 样品的取样方向示意图

## 2 结果与分析

### 2.1 材料表观密度和开孔率分析

样品的表观密度和开孔率见表 1。从表 1 可知, 同种材料各试样的密度相近, 说明制得的 C/C 复合材料基本上均匀, 密度的离散性较小, 而开孔率呈较大离散性, 这主要是由于树脂基体在固化、碳化过程中, 因基体收缩作用形成了复杂的孔隙分布, 在密度差别较小的前提下, 内部存在大量分布不均的闭孔结构直接影响了开孔率<sup>[9]</sup>, F-C/C 材料的平均开孔率为 6.48%, 低于 B-C/C 材料平均开孔率 12.19%, 这是由于 F-C/C 材料的平均密度为  $1.563\text{g}/\text{cm}^3$ , 比 B-C/C 材料的平均密度  $1.465\text{g}/\text{cm}^3$  高, 内部孔隙被填充的更充实。C/C 复合材料通过浸渍-碳化工艺而不断增密的过程实质上是材料孔隙不断被充实的过程<sup>[10]</sup>。

表 1 样品的表观密度和开孔率

| 试样                | B-C/C                                      |           | F-C/C                                      |           |
|-------------------|--------------------------------------------|-----------|--------------------------------------------|-----------|
|                   | 密度/<br>( $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ) | 开孔率/<br>% | 密度/<br>( $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ) | 开孔率/<br>% |
| 样品 1              | 1.480                                      | 11.66     | 1.563                                      | 6.29      |
| 样品 2              | 1.460                                      | 13.57     | 1.564                                      | 6.60      |
| 样品 3              | 1.456                                      | 11.35     | 1.561                                      | 6.53      |
| 平均值 ( $\bar{X}$ ) | 1.465                                      | 12.19     | 1.563                                      | 6.47      |
| 方差 (S)            | 0.013                                      | 1.20      | 0.002                                      | 0.16      |
| 离散 (C)/%          | 0.88                                       | 9.86      | 0.10                                       | 2.51      |

### 2.2 X-Y 向拉伸性能分析

样品的 X-Y 向拉伸强度见表 2。从表 2 可知, B-C/C 材料与 F-C/C 材料的 X-Y 向拉伸强度分别为 80.28MPa、86.40MPa, 两者相差不大。

表 2 样品的 X-Y 向拉伸强度

| 样品        | B-C/C | F-C/C |
|-----------|-------|-------|
| 拉伸强度 /MPa | 80.28 | 86.40 |

由于炭材料本身缺少其他多晶材料塑性变形所需的五大独立滑移系, 再加上多向增强纤维和它的多界面, 使它很难通过滑移产生变形。其变形主要是由内部孔隙的变化和纤维的拔出来进行。C/C 复合材料中有较多孔隙, 受到拉伸时, 孔隙在张应力的作用下极易张开。由于本身滑移系少, 应力集中得不到缓解, 只能产生新的裂纹来松弛应力。样品拉伸断面的 SEM 图见图 2。在中倍放大 (放大 1000

倍)条件下,从图 2(a)、图 2(c)可以看到大量孔洞及裂纹。在高倍放大(放大 3000 倍)条件下,图 2(b)、图 2(d)展示了基体与纤维几乎同时断裂,断口较为平整,仅有少量纤维从基体中“拔出”,且拔出长度较短,属于脆性断裂<sup>[11]</sup>。从图 2 可以看出,B-C/C 材料断裂面不如 F-C/C 材料断裂面平整,即 B-C/C 材料断裂时拔出的纤维较多,而碳纤维与基体的粘结强度越高,碳纤维越不容易拔出,复合材料越容易发生脆性断裂,从而使碳纤维增强作用得不到充分发挥。

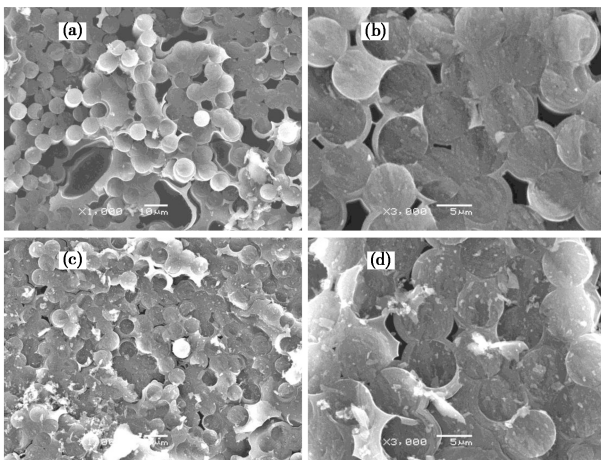


图 2 样品拉伸断面的 SEM 图

[(a)B-C/C 放大 1000 倍;(b)B-C/C 放大 3000 倍;  
(c)F-C/C 放大 1000 倍;(d)F-C/C 放大 3000 倍]

### 2.3 X-Y 向弯曲性能分析

样品的弯曲强度和弯曲模量见表 3。从表 3 可知,B-C/C 材料与 F-C/C 材料 X-Y 向的弯曲强度分别为 245.5MPa、252.8MPa,弯曲模量分别为 35.0GPa、34.5GPa,非常接近。

表 3 样品 X-Y 向的弯曲强度和弯曲模量

| 试样    | 弯曲强度/MPa | 弯曲模量/GPa |
|-------|----------|----------|
| B-C/C | 245.5    | 35.0     |
| F-C/C | 252.8    | 34.5     |

样品的弯曲载荷-位移曲线见图 3。从图 3(a)、图 3(b)可以看出,B-C/C 材料与 F-C/C 材料在断裂之前,载荷与位移间接近线性关系,在达到最大载荷条件下,应力直线下降,表现出脆性破坏的特性,从图 3(a)还可以看出,由苯并噁嗪基制得的 B-C/C 材料达到最大载荷后,又由未断裂纤维继续承载载荷,出现锯齿线。

样品弯曲断面的 SEM 图见图 4。从图 4(a)可以看出,F-C/C 材料断面轮廓比较整齐,断面附近的

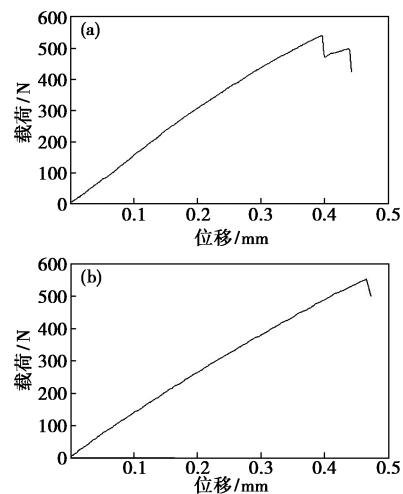


图 3 样品的弯曲载荷-位移曲线图

[(a)B-C/C 材料;(b)F-C/C 材料]

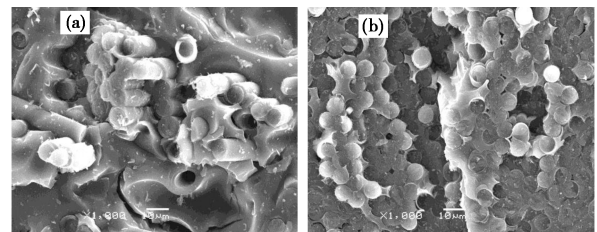


图 4 样品弯曲断面的 SEM 图

[(a)B-C/C 材料;(b)F-C/C 材料]

裂纹较少,从断面向样品内部扩展的裂纹深度也较小,纤维拔出长度短,断面较平整,具有明显的脆性断裂特征,这说明纤维与基体之间的界面结合强度过高,在受载荷时,则不能发生纤维与基体之间的界面解离和纤维拔出,导致 C/C 复合材料发生脆性断裂行为<sup>[12]</sup>,这与载荷-位移曲线是一致的。从图 4(b)可以看出,B-C/C 材料虽然也表现出脆性断裂行为,但断面有不少纤维拔出,裂纹深度较大,说明发生了纤维与基体之间的界面解离和纤维拔出,使碳纤维的增强作用得到充分发挥,致使 2 种不同密度材料的弯曲性能非常相近。

### 2.4 导热性能分析

C/C 复合材料作为超高温热防护材料,宇宙飞船或导弹重返大气层时由于气动加热,产生高温<sup>[13]</sup>,必须研究材料的导热性能,以导热系数为代表的热物性参数是超高温热防护材料设计中不可缺少的数据。

本研究所制备的样品均未进行石墨化处理,因此材料的结晶度极低,使其导热率低<sup>[14]</sup>。样品 X-Y 向和 Z 向的热导率曲线见图 5。从图可以看出,在实验温度范围内无论导热方向与纤维叠层方向垂直

还是与纤维叠层方向平行条件下,导热系数都随温度升高而增大,但增大的趋势逐渐减弱,在温度为 800℃ 条件下,B-C/C 材料的 X-Y 向导热系数为 8.054W/(m·℃),Z 向导热系数为 4.081W/(m·℃),由热传导理论可知,随着温度的升高,声子运动加强,所以导热系数增大,但这仅仅适于温度不太高的条件下,因为在高温条件下,声子振动加剧,声子间的相互作用或碰撞亦加强,对平衡位置的偏移加强,引起的散射加剧,从而使导热载体声子的平均自由程减小,这是大部分非金属材料在高温条件下,导热系数随温度升高而降低的主要原因<sup>[15]</sup>。所以对 C/C 复合材料来说,随着温度的升高,声子运动的加剧使导热系数增大,但在另一方面由于散射作用,又使导热系数降低,因此在本研究的范围内,随着温度的升高导热系数增大的趋势减弱。

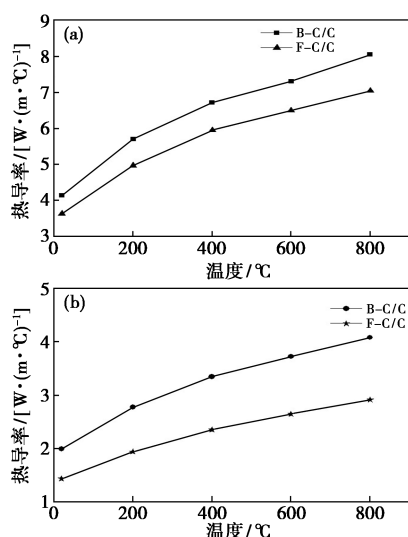


图 5 样品 X-Y 向和 Z 向的热导率曲线图  
[(a)X-Y 向;(b)Z 向]

另外,制得的 2 种样品材料的 X-Y 向导热系数均高于 Z 向,即平行于炭布方向的热导率高于垂直于炭布方向的热导率。分析原因:C/C 材料 X-Y 向导热系数主要由纤维决定,2 种材料 X-Y 向为连续纤维,热传导在层面内进行,导热性好,而 Z 向为不连续纤维,缺少传热的连续介质,不连续纤维之间存在的孔隙阻碍热的有效传导,故导热系数较低<sup>[16]</sup>。

## 2.5 热膨胀性能分析

热膨胀系数(coefficient of thermal expansion, CTE)是高温结构材料重要的热物理性能之一,是进行结构设计时的关键参数。从微观角度讲热膨胀系数反应了物质中原子之间距离的变化,温度上升时平衡原子间距离发生变化,产生热膨胀或热收缩。

宏观上则表现为材料表观尺寸和体积的变化情况,是衡量材料高温尺寸稳定性的关键指标,热膨胀系数越小,材料在高温条件下的尺寸稳定性越高,抗热应力能力越强,使用的可靠性也提高。

样品的 X-Y 向热膨胀系数曲线见图 6。从图可以看出,B-C/C 材料和 F-C/C 材料的热膨胀系数很低,随着温度的升高热膨胀系数有增大趋势,热膨胀系数的大小直接反应原子间结合能的大小,结合力大,热振动幅度就小,因而膨胀就小,在 1000℃ 条件下,B-C/C 材料、F-C/C 材料的 X-Y 向热膨胀系数分别为  $1.973 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 、 $1.581 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 。由于石墨晶体环层面内碳原子之间是强的共价键,键能约 400kJ/mol,而相邻石墨片层间是弱的范德华作用力,平均键能只有 54kJ/mol,所以石墨晶体的热膨胀性能表现为各向异性,垂直于石墨片层面的热膨胀系数远远大于平行于石墨片层面的热膨胀系数<sup>[17]</sup>。在高温条件下,晶格振动的激化会使热膨胀系数增大,随着温度的升高,原子振动在宏观上表现出材料的热膨胀现象,即随着温度的升高热膨胀系数增大,就影响因素而言,C/C 复合材料的热膨胀行为主要与预制体的纤维体积分数和排布、碳基体以及材料中的孔隙有关,是多种因素共同作用的结果,X-Y 向的 CTE 值主要由纤维和纤维排布决定,X-Y 向由结构细密的炭布排列,这种排列方式有效限制了材料在 X-Y 向的膨胀<sup>[18]</sup>,因此 X-Y 向的热膨胀系数较小。

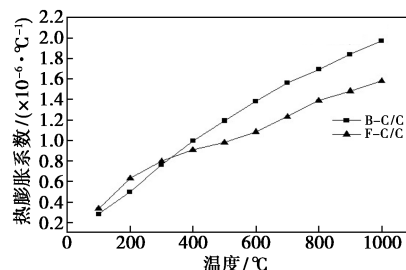


图 6 样品的 X-Y 向热膨胀系数曲线图

## 3 结论

(1)以苯并噁嗪树脂为浸渍剂制备的 C/C 复合材料密度分布较均匀,无梯度分布现象,平均密度为 1.465g/cm<sup>3</sup>,拉伸强度为 80.28MPa,弯曲强度为 245.5MPa,在 800℃ 条件下 X-Y 向导热系数为 8.054W/(m·℃),Z 向导热系数为 4.081W/(m·℃),在 1000℃ 条件下热膨胀系数为  $1.973 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ ,与密度为 1.56g/cm<sup>3</sup> 的糠酮树脂炭基复合材料相比,拉伸、弯曲性能与其相当,导热系数、热膨胀系数比

其高。

(2) 苯并噁嗪树脂基 C/C 复合材料样品与糠醇树脂基 C/C 复合材料样品相比,断面有更多纤维拔出,裂纹深度较大,这是造成 2 种密度相差  $0.098 \text{ g/cm}^3$  的材料弯曲性能非常接近的原因。

### 参考文献

- [1] 顾宜,钟赤峰,谢美丽.用于 RTM 成型工艺的苯并噁嗪树脂及其复合材料[J].复合材料学报,2000,17(4):33-38.
- [2] Hyun J K, Zdenca B, Ishida H, et al. Synthesis and thermal characterization of polybenzoxazines based on acetylene-functional monomers[J]. Polym, 1999, 40(23): 6565-6574.
- [3] Xin N, Ishida H. Phenolic materials via ring-opening polymerization of benzoxazines: effect of molecular structure on mechanical and dynamic mechanical properties[J]. Polymer Science Part B-polymer Physics, 1994, 32: 921-932.
- [4] Ishida H, Allen D J. Physical and mechanical characterization of near-zero shrinkage polybenzoxazines[J]. J Polym Sci Part B, 1996, 34: 1019-1035.
- [5] Ishida H, Allen Douglas J. Mechanical characterization of copolymers based on benzoxazine and epoxy[J]. Polymer, 1996, 37(20): 4487-4499.
- [6] 向海,顾宜.新型酚醛树脂-苯并噁嗪树脂的研究进展[J].高分子材料科学与工程,2004,20(3):1-6.
- [7] Ishida H, Allen D. Rheological characterisation during cure of near-zero shrinkage polybenzoxazines[J]. ACS Polym Mater

Sci Engng, 1995, 73: 496-514.

- [8] Wang Y X, Ishida H. Cationic ring-opening polymerization of benzoxazines[J]. Polymer, 1999, 40: 4563-4577.
- [9] 周红英,张晓虎,邹武,等.糠醇树脂炭及其炭/炭复合材料微观结构与性能研究[J].固体火箭技术,2007,30(3):26-31.
- [10] 周绍建,苏君明,苏哲安,等.树脂炭含量对 C/C 复合材料性能的影响[J].新型炭材料,2001,16(1):49-55.
- [11] 王玉泉. C/C 复合材料的显微和精细结构的研究[D].北京:清华大学,2004.
- [12] 吴小军,刘博,韩明,等.软硬混编预制体增强沥青基 4D-C/C 材料弯曲行为[J].炭素技术,2014,33(5):34-40.
- [13] 韩杰才,胡平,张幸红,等.超高温材料的研究进展[J].固体火箭技术,2005,28(4):28-34.
- [14] 周红英,刘建军,黄寒星.碳化温度对炭/炭复合材料微观结构及热性能的影响[J].宇航材料工艺,2005,35(2):47-55.
- [15] 奚同庚.无机材料热物性学[M].上海:上海科学技术出版社,1981,102-107.
- [16] 李艳,崔红,郑蕊,等.无纬布/网胎叠层针刺 C/C 材料的制备及性能[J].新型炭材料,2017,32(1):56-62.
- [17] Taylor C A, Wayne M F, Chiu Wilson K S, et al. Heat treatment of thin carbon films and the effect on residual stress, modulus, thermal expansion and microstructure[J]. Carbon, 2003, 41(10): 1867-1879.
- [18] 赵建国,李克智,李贺军,等.炭/炭复合材料热膨胀性能的研究[J].材料热处理学报,2006,27(6):1-7.

收稿日期:2018-07-21

修稿日期:2019-10-27

(上接第 96 页)

### 参考文献

- [1] Peydayesh M, Mohammadi T, Bakhtiari O. Effective treatment of dye wastewater via positively charged TETA-MWCNT/PES hybrid nanofiltration membranes[J]. Separation & Purification Technology, 2017, 194: 488-502.
- [2] 马碧荣. 低压大通量纳滤膜的制备及其性能研究[D]. 宁波: 宁波大学, 2013.
- [3] 邱长泉. 紫外接枝制备亲水性纳滤膜的研究[D]. 上海: 复旦大学, 2005.
- [4] Liu F, Ma B R, Zhou D, et al. Positively charged loose nanofiltration membrane grafted by diallyl dimethyl ammonium chloride (DADMAC) via UV for salt and dye removal[J]. Reactive & Functional Polymers, 2015, 86: 191-198.
- [5] Deng H Y, Xu Y Y, Chen Q C, et al. High flux positively charged nanofiltration membranes prepared by UV-initiated graft polymerization of methacrylateoethyl trimethyl ammonium chloride (DMC) onto polysulfone membranes[J]. Journal of Membrane Science, 2011, 366(1): 363-372.
- [6] 孙俊芬. 聚醚砜超滤膜微结构和性能的研究[D]. 上海: 东华大学, 2002.

- [7] Yamagishi H, Crivello J V, Belfort G. Development of a novel photochemical technique for modifying poly (arylsulfone) ultrafiltration membranes[J]. Journal of Membrane Science, 1995, 105(3): 237-247.
- [8] 周润湘,袁章军.浅析高中生物学教材中有关染色剂的几个问题[J].生物学通报,2008,43(1):51-52.
- [9] Wang Z, Shi B L, Jia L N. Preparation of polyethersulfone nanofiltration membrane by UV photo-grafting and separation for dye solutions[J]. Desalination & Water Treatment, 2017, 92: 27-37.
- [10] 王松雪. 荷正电中空纤维纳滤膜的制备及其在染料纯化工艺上的应用[D]. 杭州: 浙江工业大学, 2015.
- [11] Makhetha T A, Moutloali R M. Antifouling properties of Cu (tpa)@GO/PES composite membranes and selective dye rejection[J]. Journal of Membrane Science, 2018, 554: 195-210.
- [12] Ong Y K, Fu Y L, Sun S P, et al. Nanofiltration hollow fiber membranes for textile wastewater treatment: lab-scale and pilot-scale studies[J]. Chemical Engineering Science, 2014, 114: 51-57.

收稿日期:2018-10-19

修稿日期:2019-10-19