含硼苯并噁嗪/TDE-85 树脂固化行为和浇注体性能

杨依依 王晓洁 刘 锋 赵文斌

(西安航天复合材料研究所,西安 710025)



摘要:苯并噁嗪树脂是一种新型的高性能热固性树脂,被广泛应用于各个领域。分析含硼 苯并噁嗪/TDE-85 树脂的固化行为和浇注体性能。采用 DSC 分析和外推法制定了树脂的固化制 度为 80°C/1h+100°C/1h+120°C/1h+140°C/1h+160/2h+180°C/2h+200°C/2h+220°C/2h。该树脂体系 固化后噁嗪环特征峰消失,噁嗪环上的 N-O-C 键断裂,发生开环反应形成交联网状结构。所制 备的浇铸体拉伸强度为 25.15MPa,拉伸模量为 3.5GPa,压缩强度为 84.73MPa,压缩模量为 3.78GPa,弯曲强度为 36.15MPa,弯曲模量为 3.03GPa,延伸率为 0.85%; T_g 为 142.8°C,900°C 时的残碳率为 18.82%。

关键词: 含硼苯并噁嗪; 固化; 浇铸体性能

Curing Behavior and Castable Properties of Boron-containing Benzoxazine/TDE-85 Resin

Yang Yiyi Wang Xiaojie Liu Feng Zhao Wenbin (Research Institute of Xi'an Aerospace Composites, Xi'an 710025)

Abstract: Benzooxazine resin is a new type of high performance thermosetting resin that is widely used in various fields. This paper mainly analyzes the curing behavior and castable properties of boron-containing benzoxazine/TDE-85 resin. The curing system of the resin was established by DSC analysis and extrapolation method: 80° C/1h+ 100° C/1h+ 120° C/1h+ 140° C/1h+160/2h+ 180° C/2h+ 200° C/2h+ 220° C/2h. After the curing of the resin system, the characteristic peak of the oxazine ring disappears, and the N-O-C bond on the oxazine ring is broken, and a ring opening reaction occurs to form a crosslinked network structure. The prepared cast body has a tensile strength of 25.15MPa, a tensile modulus of 3.5GPa, a compressive strength of 84.73MPa, a compressive modulus of 3.78GPa, a flexural strength of 36.15MPa, a flexural modulus of 3.03GPa, and an elongation of 0.85%; T_g is 142.8°C, and the residual carbon ratio at 900°C is 18.82%.

Key words: boron-containing benzoxazine; curing; casting properties

1 引言

苯并噁嗪树脂具有稳定的芳环结构,在固化过程 中没有小分子的释放,作为一种新型的热固性树脂, 具有优异的力学性能、良好的尺寸稳定性、聚合收缩 率低、残碳率高等特点,广泛应用于航空航天、工业、 民用等各个领域^[1.2]。但也有固化温度高、脆性大、易 断裂、交联密度低以及热稳定性差等缺点,限制了应 用^[3.4]。为获得更加优异的苯并噁嗪树脂,需对其改性 处理, 在苯并噁嗪树脂中引入硼元素可提高树脂体系的性能^[5]。研究含硼苯并噁嗪/TDE-85 共混树脂的固化行为和其浇铸体性能。

2 实验

2.1 实验材料

含硼苯并噁嗪(BBOZ),合肥工业大学提供;环

作者简介:杨依依(1994),硕士在读,材料科学与工程专业;研究方向:树脂基结构材料与制造。 收稿日期:2018-09-17

氧树脂 TDE-85。烘箱; DSC 204F1 型分析仪,德国; 万能试验机,英国英斯特朗公司 INSTRON-4505 型; 热失重分析仪,NETZSCH TGA209F3 型;动态力学分 析仪,德国耐驰公司 DMA 242C 型。

2.2 实验过程

将含硼苯并噁嗪树脂和环氧树脂 TDE-85 树脂按照质量比 45:100 的比例共混,搅拌至红色透明液体, 并将树脂放在通风的环境中去除溶剂。

2.2.1 DSC 测试

取 10mg 样品放在标准铝坩埚内,在氮气的保护 下,加热测试树脂体系固化,确定最终固化制度。测 试温度在 20~350℃范围内。

2.2.2 含硼苯并噁嗪/TDE-85 树脂浇注体的制备及性 能测试

涂抹脱模剂后将模具紧固,将树脂装入模具中, 见图1,采用烘箱固化,自然冷却至室温,脱模。所制 备的浇注体见图2。测试试样的力学性能和热性能。





图1 模具示意图

图 2 浇注体试样

3 结果与讨论

3.1 DSC 固化过程分析



分别选择升温速率为 5K/min、10K/min 和 15K/min,加热测试树脂体系固化过程,结果如图3所 示。三个升温速率β下体系均出现了明显的反应峰。 并且随着β的增大,dH/dt越大,单位时间释放的热量 越多,反应越集中,累积的总热量越多。因此,含硼 苯并噁嗪/TDE-85树脂共混体系固化反应的开始温度、 放热峰对应温度以及固化反应结束温度都有所升高。

3.2 固化反应参数的确定

表1 不同升温速率下树脂体系固化反应的特征温度

升温速度/K min ⁻¹	$T_i/^{\circ}\mathbb{C}$	$T_p/^{\circ}\mathrm{C}$	T_f / C
5	115.5	198.7	248.7
10	133.4	221.8	253.6
15	167.8	253.6	310.9



如表 1 所示, T_i 、 T_p 、 T_f 代表固化反应的开始温度、 放热峰对应温度以及固化反应结束温度,可看作是含 硼苯并噁嗪/TDE-85 树脂共混体系固化时的凝胶温度、 固化温度以及后处理温度。根据树脂反应的特征温度, 拟合三条曲线,如图 4 所示,利用外推法得出 β 为 0K/min 时树脂体系的固化反应特征温度, T_i 、 T_p 、 T_f 分别为 86.6°C、169.8°C和 208.87°C。

确定了含硼苯并噁嗪/TDE-85 树脂体系的固化制 度为 80℃/1h+100℃/1h+120℃/1h+140℃/1h+160℃ /2h+180℃/2h+200℃/2h+220℃/2h。

4 含硼苯并噁嗪/TDE-85 树脂浇铸体性能研究

4.1 红外谱图分析

如图 5 所示,在 1360cm⁻¹ 处为 B-O-C 的吸收振动 峰,它表明该树脂体系中有稳定的硼酸酯键。 932.97cm⁻¹ 处为噁嗪环临接取代苯环的 C-H 的吸收峰; 1365cm⁻¹ 和 1131.27cm⁻¹ 处的峰分别为噁嗪环上的 C-O-C 非对称振动吸收峰和对称吸收峰;固化后噁嗪 环上的 N-O-C 键断裂,发生开环反应形成交联网状结 构,这三处噁嗪环特征峰消失。3400cm⁻¹ 左右处的峰 反映了苯并噁嗪的酚羟基振动峰在固化过程中发生的 变化,固化后峰强度增大。





4.2 浇注体力学性能分析

如表 3 所示,树脂体系浇注体的拉伸性能、弯曲性能和压缩性能较好,达到 25.15MPa、36.15MPa 和 84.73MPa; 压缩模量和弯曲模量的离散性小,可进一步研究该树脂做为复合材料的树脂基体。

	Х	S	Cv%
拉伸强度/MPa	25.15	2.36	8.69
拉伸模量/GPa	3.50	0.23	6.57
延伸率/%	0.85	0.25	29.4
压缩强度/MPa	84.73	4.55	5.25
压缩模量/GPa	3.78	0.30	7.9
弯曲强度/MPa	36.15	2.05	5.67
弯曲模量/GPa	3.03	0.51	16.8

表3 含硼苯并噁嗪/TDE-85 树脂浇铸体力学性能

4.3 浇注体热物理性能分析

4.3.1 耐热性分析

如图 6 所示,曲线 1、曲线 2 和曲线 3 表示储能模 量、损耗模量以及能量损耗。温度未达到 120.2 °C时, 体系处于玻璃态,到达 120.2 °C时储能模量开始迅速下 降,随后由玻璃态进入高弹态。损耗峰达到峰值时温 度为 125.6 °C,此时体系发生玻璃化转变。由储能模量 和损耗模量损耗角的正切值 $\tan \delta$ 反映,常将 $\tan \delta$ 达到 最大值时的温度定义为玻璃化转变温度 T_g ,该树脂体 系的 T_g 为 142.8 °C。



图 6 含硼苯并噁嗪/TDE-85 树脂 DMA 测试曲线

4.3.2 热稳定性分析

从热失重曲线(见图 7)可以得到含硼苯并噁嗪 /TDE-85 树脂浇铸体开始分解的外推起始温度为 327.4℃,在使用条件下结构能够长时间保持温度。但 该树脂体系在 900℃时的残碳率仅为 18.82%,应进一 步改善该树脂的热稳定性能。



图 7 含硼苯并噁嗪/TDE-85 树脂热失重曲线

5 结束语

a. 当升温速率 β 为 0K/min 时含硼苯并噁嗪 /TDE-85 树脂固化反应的 T_i、T_p、T_f分别为 86.6℃、169.8 ℃、208.87℃,确定树脂的固化制度: 80℃/1h+100℃ /1h+120℃/1h+140℃/1h+160℃/2h+180℃/2h+200℃ /2h+220℃/2h。

b. 含硼苯并噁嗪/TDE-85 树脂固化后噁嗪环特征 峰消失, 噁嗪环上的 N-O-C 键断裂, 发生开环现象形 成交联网状结构。

c. 含硼苯并噁嗪/TDE-85 树脂浇铸体的拉伸强度为 25.15MPa, 拉伸模量为 3.5GPa, 压缩强度为 84.73MPa, 压缩模量为 3.78GPa, 弯曲强度为 36.15MPa,弯曲模量为 3.03GPa, 延伸率为 0.85%; T_g 为 142.8℃, 900℃时的残碳率为 18.82%, 较适合作为 高性能复合材料树脂基体的选择。

参考文献

- 1 和亚莉,李玲,董凤云.一种新型酚醛树脂-苯并噁嗪树脂的研究进展[J]. 中国胶粘剂,2006(6):42~46
- 2 王淑娟. 新型含芳基硼苯并噁嗪树脂的制备、结构和性能[C]. 中国化学 会高分子学科委员会, 2015
- 3 Sini N K, Bijwe J, Varma I K. Renewable benzoxazine monomer from vanillin: synthesis, characterization, and studies on curing behavior[J].

Journal of Polymer Science Part A Polymer Chemistry, 2014(1): $7 \sim 11$

- 4 Zhang Chengxi. Processability and mechanical properties of bisbenzoxazine modified by the cardanol-based aromatic diamine benzoxazine. Journal of Polymer Engineering, (2014): 561~568
- 5 陈杨,史铁钧,钱莹,等.新型含硼苯并(噁)嗪的合成及其与环氧树 脂共混热性能[J].化工学报,2017(6):2604~2610

(上接第35页)

4.2 燃油排挤试验

4.2.1 试验步骤

a. 连接增压单向阀,通过配气台定压力(0.15MPa 表压)挤压,同时打开气动球阀,向回收容器中排挤 燃油;

b. 排挤过程中,监测流量计,调整手动球阀,使 得排放流量约 0.27L/s,并此时标记手动球阀的位置;

c. 约 2min 后,调整手动球阀,使得排放流量约 1.28L/s;

d. 约1min 后,调整配气台压力至0.1MPa(表压), 并调整手动球阀,使得排放流量约0.27L/s,直至排尽;

e. 排挤结束后,关闭气动球阀,断开与增压单向阀连接管路,对机身舱称重 m₂,记录回收容器增加重量 m₃。

4.2.2 试验分析



如图 7 所示,在燃油排挤试验中,贮箱油囊内的 燃油在气源定压力作用下平稳排出,并且手动球阀的 开度不同,燃油流量也跟随变化。这表明,航天飞行 器增压输送系统试验平台排油管路密封性满足要求, 定压力排油功能符合设计要求,燃油排挤试验平台方 案可行。

5 结束语

本文通过对某航天飞行器增压输送系统进行需求 分析,设计并搭建了一套燃油加注排挤试验平台,在 平台基础上开展了初步的试验验证,试验结果表明:

a. 通过燃加注试验、排挤试验,不仅验证了硬件 平台的功能和性能,也证实了试验的设计的合理性。

b. 抽真空加注试验、排挤试验的首次验证成功, 为后续开展燃油增压输送系统的各阶段试验提供了工 程经验,具有一定的工程价值。

参考文献

- 1 杨铁柱. 高超声速飞行器助推分离段优化设计与抗扰设计[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2015
- 2 王文斌.液体火箭增压输送系统动态特性仿真与分析[D].长沙:国防科 学技术大学,2009
- 3 王天祥. 液氧增压器挤压加注输送可行性试验[J]. 导弹与航天运载技术, 2012(5): 1~2
- 4 史剑峰.火箭推进剂加注装置优化设计与阻抗控制研究[D].哈尔滨:哈尔滨工业大学,2015
- 5 陈彗星. 运载火箭燃料加注泵监测平台研究[J]. 兵工自动化,2017(36): 1~2

6 李庆. 基于 LABVIEW 的导弹燃油加注在线监测系统设计[D]. 北京:北 京理工大学, 2015