

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2012.07.002

聚芳醚酮改性苯并恶嗪树脂相结构与冲击性能研究^{*}

张明,刘立朋,安学锋,益小苏

(北京航空材料研究院先进复合材料国防科技重点实验室,北京 100095)

摘要:以热塑性聚芳醚酮(PAEK)改性的热固性苯并恶嗪树脂为对象,用扫描电子显微镜观察了树脂体系分相后的相结构并对其进行测量分析,用动态机械热分析仪和动态数字化冲击仪测试了改性树脂浇铸体的耐热性和冲击韧性。结果表明,加入 PAEK 后体系发生了旋节线相分离而形成双连续相结构,富苯并恶嗪的自相似特征步长由 PAEK 用量为 5 份时的 $0.49\ \mu\text{m}$ 降低到 35 份时的 $0.22\ \mu\text{m}$;因高 PAEK 含量的改性体系形成了细小的相结构(小于 $0.5\ \mu\text{m}$),使得位错绕过而可能无法形成较强的“钉扎”效应,导致树脂体系的韧性提高幅度较小;但 PAEK 与苯并恶嗪的相容性较好,改性苯并恶嗪树脂体系并未因 PAEK 的加入而降低耐热性。

关键词: 苯并恶嗪;聚芳醚酮;相结构;冲击韧性

中图分类号: TB324

文献标识码: A

文章编号: 1001-3539(2012)07-0009-04

Phase Structure and Impact Toughness of Benzoxazine Modified by Polyaryletherketone

Zhang Ming, Liu Lipeng, An Xuefeng, Yi Xiaosu

(National Key Laboratory of Advanced Composites Materials, Beijing Institute of Aeronautics Materials, Beijing 100095, China)

Abstract: The benzoxazine modified by polyaryletherketone (PAEK) were selected as raw materials in this study. The scanning electron microscope was employed to detect the phase structure of the brittle fracture section. The size of the phase morphology was measured manually. The digital impact testing apparatus and the dynamic mechanical thermal analyzer was then carried out respectively to obtain the impact toughness and heat resistance. The results suggested that the spinodal phase decomposition occurred in the curing procedure of the modified benzoxazine, leading to the self-similar wavelength varying from $0.49\ \mu\text{m}$ when the thermoplastic content was 5 phr to $0.22\ \mu\text{m}$ when the thermoplastic content was 35 phr. In the high thermoplastic content system, the generated tiny phase structure (less than $0.5\ \mu\text{m}$) might not produce a strong effectiveness of the crack pinning to improve the impact toughness because of the dislocation bypassing. The single and stable DMA peak value declared an excellent compatibility and thermal-resistance maintenance of the blended system.

Keywords: benzoxazine; polyaryletherketone; phase morphology; impact toughness

苯并恶嗪是一种新型酚醛类树脂,它不仅具有传统酚醛树脂良好的阻燃性能和耐化学溶剂性能,而且具有低黏度、低收缩率、低介电常数和良好的分子设计性等优点,同时还可在无催化剂的情况下加热固化,且无小分子放出。因而,苯并恶嗪已被广泛应用于耐烧蚀材料、复合材料基体、电子封装和其它高填充体系等领域^[1-4]。

但苯并恶嗪具有性脆的缺点,所以,在实际应用中通常要对其进行改性。采用其它高性能树脂或弹性体与苯并恶嗪共混是重要的改性方向之一^[5-9]。聚芳醚酮(PAEK)是一种性能优良的新型热塑性树脂,具有良好的韧性和成型工艺性,已成功用于环氧树脂^[10-12]、双马树脂^[13-14]等体系的改性。

笔者以热塑性 PAEK 改性的热固性苯并恶嗪体

系为对象,用扫描电子显微镜(SEM)观察了改性体系分相后的相结构并对其进行测量分析,用动态热机械分析(DMA)仪和动态数字化冲击仪测试了改性树脂浇铸体的耐热性和冲击韧性,研究改性体系的微观相形貌和宏观冲击韧性的关系,探索体系的改性机理,为苯并恶嗪的高性能化提供理论参考。

1 实验部分

1.1 原材料

苯并恶嗪树脂:北京航空材料研究院;

^{*} 国家 973 课题项目(2010CB631101)、国防科技重点实验室基金项目(9140C4405031002)

联系人:张明,博士,工程师,主要研究方向为先进树脂基复合材料及其成型工艺

收稿日期:2012-05-09

PAEK: JDPEK, 玻璃化转变温度为 225.97℃, 重均分子量为 58 984, 数均分子量为 42 435, 吉林大学。

1.2 仪器及设备

SEM: S-4800 型, 日本日立公司;

数字冲击仪: RESIL 型, 意大利 Cwast 公司;

DMA 仪: Q800 型, 美国 Thermal Analysis & Rheology Instruments 公司。

1.3 试样制备

将增韧剂 PAEK 分别按 5, 15, 25, 35 份的用量与苯并恶嗪树脂先在烘箱中于 100℃ 进行搅拌预混合 5 min, 然后在三辊研磨机上机械混合至目视均匀为止。混合后的树脂密闭冷藏待用。

将共混好的树脂体系加放到平板模具中 130℃ 抽真空脱除气体, 直至无气体溢出, 在烘箱中 185℃ 固化 3 h 便可以得到树脂浇铸体。

1.4 性能测试

SEM 观察: 将浇注体在液氮中脆断, 需要刻蚀的样品放入四氢呋喃中刻蚀 48 h, 干燥后作喷金 (厚度为 30~50 nm) 处理, 用 SEM 进行观察, 加速电压设定为 15 kV。

冲击强度按 GB/T 2571-1995 测试, 试样尺寸为 80 mm×10 mm×40 mm, 无缺口, 摆锤能量为 2 J。

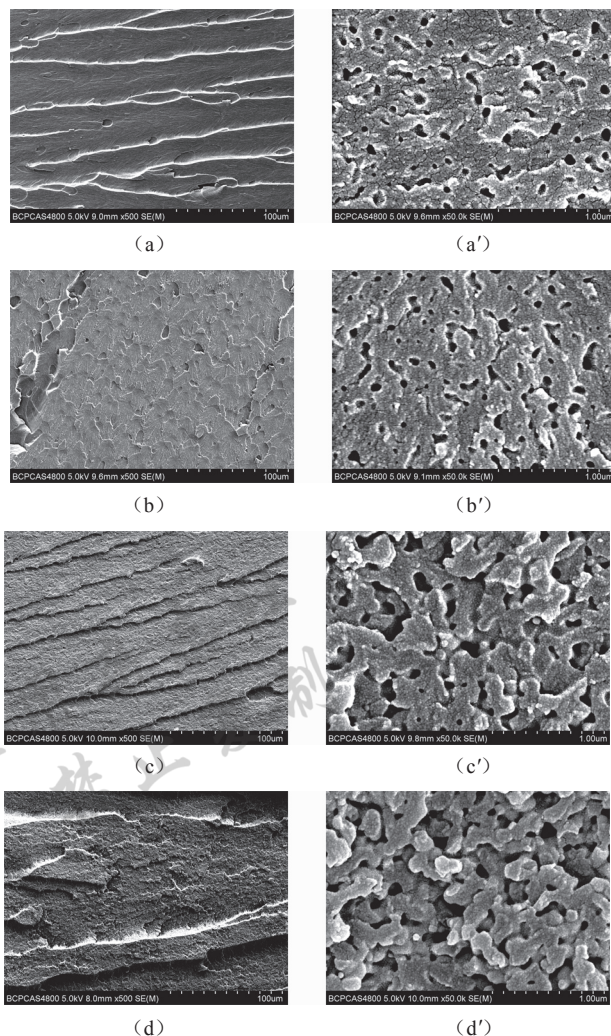
DMA 分析: 将浇注体加工成 60 mm×12.5 mm×3 mm 的样条, 用 DMA 仪的双悬臂梁测试玻璃化转变温度 (损耗峰温度), 采用应力控制模式, 加载应力为 0.5 N, 频率为 1.0 Hz, 升温速率为 5℃/min。

2 结果与讨论

2.1 SEM 观察

图 1 给出不同 PAEK 用量时苯并恶嗪/PAEK 体系的 SEM 照片。由图 1 可以看出, 随着 PAEK 用量的增加, 在低倍下试样呈现出形态不一的河流纹。河流纹的出现说明树脂性脆, 而河流纹的形态不一则与观察区域至脆断裂纹源的距离有关, 两者相距越近, 河流纹越疏, 反之则越密。在高倍下, PAEK 用量在 5 份以上时均可发生图 2 所示的旋节线相分离^[15]而形成双连续相结构, 只是随着 PAEK 用量的增加, 苯并恶嗪/PAEK 两相间自相似特征步长 (A_m) 变化不同。

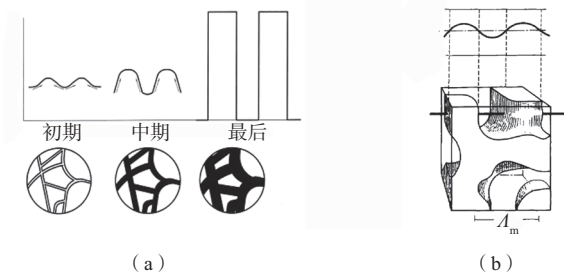
为了进一步研究 A_m 与树脂体系中热塑性 PAEK 含量之间的关系, 对图 1 中的 A_m 进行统计,



a, a'—5 份; b, b'—15 份; c, c'—25 份; d, d'—35 份

a, b, c, d—放大 500 倍; a', b', c', d'—放大 50 000 倍

图 1 不同 PAEK 用量时苯并恶嗪/PAEK 体系的 SEM 照片



a—旋节线相分离机理; b—旋节线相分离的双连续结构单元格

图 2 旋节线相分离示意图

结果见图 3。由图 3 可以看出, 富 PAEK 相的 A_m 升高, 而富苯并恶嗪的 A_m 由 PAEK 用量 5 份时的 0.49 μm 降低到 35 份时的 0.22 μm。苯并恶嗪/PAEK 反应诱导相分离是个复杂的过程, 受热固性树脂的固化反应速度、分相热力学、分相动力学等诸多因素影响。而 PAEK 含量的不同又会对上述因

素施加影响,引起相分离演化进程变化,最后导致相间 A_m 的差异。

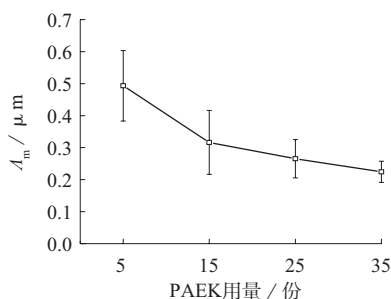


图3 自相似特征步长 A_m 随 PAEK 用量的变化

2.2 冲击韧性

图4示出不同配比的苯并恶嗪/PAEK体系的冲击强度值。由图4可以看出,随着PAEK用量的增加,一方面体系的冲击强度略有提高,但规律性不强;另一方面,随着PAEK用量的增加,冲击强度的标准偏差变大,说明加入PAEK后,体系的力学性能稳定性变差,这可能与加入PAEK后材料的黏度增加而影响了工艺性相关。

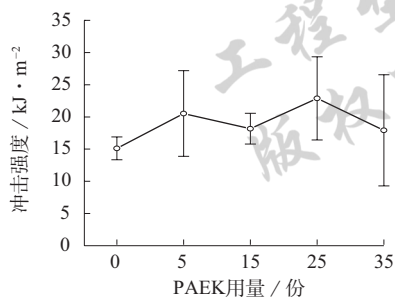


图4 不同配比苯并恶嗪/PAEK体系的冲击强度

根据经典的材料强化化机理^[16],当第二相粒子较硬并与基体界面成非共格时,只有当外力大于某一与颗粒间距成反比的值时,位错线才能弯曲到一定的曲率半径绕过硬的“钉扎”粒子,因此,减小粒子尺寸(在同样的体积分数时,粒子越小则粒子间距也越小)或提高粒子的体积分数,都使合金的强度提高,从而达到强化的作用,这种机制叫作“位错绕过机制”,如图5所示。但适用这种理论的晶粒尺寸有一个界限,一般为0.3~400 μm。因为尺寸小于0.3 μm的超细晶粒内难以提供足够数量的位错,以构成具有足够强度的应力集中应力场,而比400 μm更为粗大的晶粒,数目再多的塞积位错对应力集中应力场强度的影响也不大。

由图3可知,当苯并恶嗪/PAEK体系发生反应诱导相分离后,其自相似单元格步长均在0.5 μm

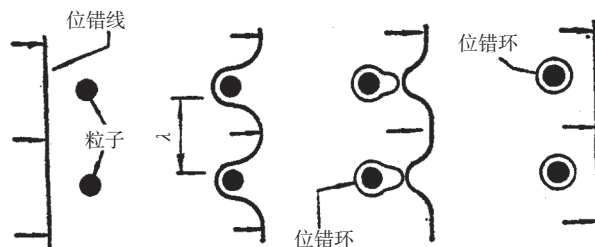


图5 金属强化的位错绕过机制

以下,单元格尺寸均匀,类似于金属学领域的晶粒细化,另一方面,刚性的热固性组分以颗粒或网格的形式填充到软的热塑性格网中,形成类似金属学中的刚性“钉扎”效应。也就是说,细小的相尺寸可能无法满足“钉扎”效应提高韧性的条件,这便导致图2和图4中表现的高PAEK含量体系的相尺寸减小但韧性提高幅度不大的结果。

2.3 耐热性

苯并恶嗪树脂改性的前提条件是不降低其耐热性,DMA可广泛应用于评价复合材料用树脂基体的耐热性能。图6给出了不同PAEK用量时苯并恶嗪/PAEK体系的损耗角正切($\tan\delta$)-温度图。由图6可以看出,随着PAEK用量的增加,在 $\tan\delta$ -温度图上也只出现一个峰,且这个峰出现后的相对位置基本不变,均在220℃左右,这一方面说明PAEK与苯并恶嗪的相容性较好,另一方面也说明用PAEK改性苯并恶嗪并未降低树脂体系的耐热性。

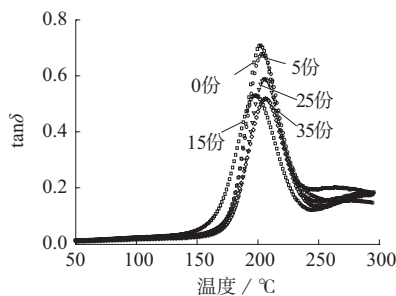


图6 不同PAEK用量时苯并恶嗪/PAEK的 $\tan\delta$ -温度图

3 结论

(1)PAEK改性的苯并恶嗪树脂体系发生了旋节线相分离而形成双连续相结构,富苯并恶嗪的特征自相似步长 A_m 由PAEK用量5份时的0.49 μm降低到35份时的0.22 μm;

(2)高PAEK含量的改性体系形成了细小的相结构(小于0.5 μm),使得位错绕过而可能无法形成较强的“钉扎”效应,导致树脂体系的韧性提高幅

度较小;

(3) PAEK与苯并恶嗪的相容性较好,改性苯并恶嗪树脂体系并未因PAEK的加入而降低耐热性。

参考文献

- [1] 韩小勇,王汝敏,闰超,等. 苯并恶嗪改性研究进展[J]. 中国胶粘剂,2010,19(12):59-62.
- [2] 田巧,赵锦成,朱蓉琪,等. 适用于RTM成型的新型耐烧蚀苯并恶嗪树脂的研究[J]. 宇航材料工艺,2006,36(5):27-33.
- [3] 和亚莉,李玲,董风云. 一种新型酚醛树脂——苯并恶嗪树脂的研究进展[J]. 中国胶粘剂,2006,15(6):42-46.
- [4] Ghosh N N, Kiskan B, Yagci Y. Polybenzoxazines——New high performance thermosetting resins: Synthesis and properties [J]. Prog Polym Sci,2007,32:1344-1391.
- [5] Santhosh K S, Reghunadhan N C P, Sadhan R, et al. Benzoxazine-bismaleimide blends: Curing and thermal properties [J]. European Polymer Journal,2007,43(12):5084-5096.
- [6] Santhosh K K S, Reghunadhan N C P, Ninan K N. Investigations on the cure chemistry and polymer properties of benzoxazine-cyanate ester blends[J]. European Polymer Journal,2009,45(2):494-502.
- [7] Sarawut R, Chalinee L, Sunan T, et al. Thermomechanical characteristics of benzoxazine-urethane copolymers and their carbon fiber-reinforced composites [J]. Journal of Applied Polymer Science,2009,113(6):3823-3830.
- [8] Tiptipakorn S, Damrongsakul S, Ando S, et al. Thermal degradation behaviors of polybenzoxazine and silicon-containing polyimide blends [J]. Polymer Degradation and Stability,2007,92(7):1265-1278.
- [9] Hajime K A, Keiko O. Studies on new type of phenolic resin: Curing reaction of bisphenol-A-based benzoxazine with epoxy resin using latent curing agent and the properties of the cured resin [J]. Journal of Applied Polymer Science,2008,109(2):1248-1256.
- [10] Yi Xiaosu, An Xuefeng, Tang Bangming, et al. Ex-situ formation of periodic interlayer structure to improve significantly the impact damage resistance of carbon laminates [J]. Advanced Engineering Materials,2003,5(10):729-732.
- [11] An Xuefeng, Ji Shuangying, Tang Bangming, et al. Toughness improvement of carbon laminates by periodic interleaving thin thermoplastic films [J]. Journal of Material Science Letters,2002,21:1763-1765.
- [12] Long Wei, Xu Yahong, Yi Xiaosu, et al. Preliminary study on resin transfer molding of high-toughness graphite laminates by ex-situ method [J]. Journal of Material Science,2004,39:2263-2266.
- [13] 程群峰. 双马来酰亚胺树脂基复合材料的原位增韧研究[D]. 杭州:浙江大学,2007.
- [14] 张明,安学锋,刘立朋,等. 航空级复合材料层板的定域相变控制与增韧研究[J]. 中国材料进展,2009,28(6):13-18.
- [15] Takashi Inoue. Reaction-induced phase decomposition in polymer blends [J]. Prog Polym Sci,1995,20:119-153.
- [16] 余永宁. 金属学原理[M]. 北京:冶金工业出版社,2000.

巴斯夫携手武汉华利打造有机垃圾零填埋项目

近日,华利环保旗下全资子公司武汉华利环保科技有限公司(武汉华利)与巴斯夫联合宣布,双方将在武汉万科润园使用通过认证的可堆肥、可完全生物降解塑料垃圾袋在源头上将有机垃圾(包括厨房垃圾等)和其它垃圾分开,共同推动有机垃圾的堆肥处理。为展示有机垃圾封闭循环理念,试点期内(6~8月)生产的优质堆肥将被万科润园和武汉新洲区的农场用作有机肥料。

华利董事长兼首席执行官张先炳表示:“这一联合项目将向世人展示一个社区如何促进未来可持续发展并从中获益,它完美地诠释了今年环境日的主题‘绿色经济,你参与了吗?’此外,本项目还将为垃圾分类政策的执行以及相关法律法规的推动提供实实在在的案例。”

巴斯夫特种塑料亚太区业务管理负责人 Tobias Haber 博士表示:“亚洲地区通过有机垃圾堆肥减少温室气体排放的潜力还很大。正因为如此,巴斯夫才与华利等世界各地的合作伙伴启动了众多堆肥项目。以堆肥代替填埋来处理有机垃圾,还有助于回收流失的养分,使其以堆肥形式重归土壤,从而提高土壤肥力、减少化肥使用,并为景观设计提供一种经济高效的替代材料。”

作为启动活动的一部分,武汉华利和巴斯夫在社区内组织了一系列宣传教育活动,并展出了获奖艺术家、电影制作人王久良的最新摄影作品。“这些照片以填埋场内的垃圾为主题,显得非常荒凉。它们所传递的信息非常明确——在堆积如山的垃圾面前,人类必须采取行动——这不仅关乎我们自身,更是为了我们的下一代。当前首要之务就是唤起人们的意识。因此,我非常高兴能够参加华利与巴斯夫的联合项目。”王久良说。

采用填埋方式处理有机垃圾会产生大量甲烷,其温室效应是二氧化碳的23倍,因此对环境危害极大。有机垃圾含水量较高,焚烧时需消耗大量能源,造成二氧化碳排放增加,所以也不适合通过焚烧处理。

作为全球可生物降解聚合物市场的领先企业,巴斯夫提供了完善的可堆肥、可完全生物降解解决方案,包括可以用来生产购物袋和垃圾袋的 Ecoflex® 和 Ecovio® (聚乳酸的化合物)等。它们能够促使人们在源头上将有机垃圾和其它垃圾分开,并将有机垃圾直接送至工业堆肥场进行处理,无需将有机垃圾与垃圾袋分离即可加工成优质堆肥。因此,对于有机垃圾处理而言,使用可堆肥、可完全生物降解的塑料袋进行工业堆肥明显更加高效可靠。(PUWORLD)