

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2012.06.018

聚芳醚酮改性苯并恶嗪树脂动态冲击性能研究^{*}

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:以聚芳醚酮改性苯并恶嗪树脂为原材料,用动态数字化冲击仪测试了改性树脂浇铸体的冲击性能,获得了树脂体系的冲击力-位移-能量曲线、冲击功和冲击韧性,并用扫描电子显微镜对冲击断面进行了观察。结果表明,聚芳醚酮共混改性苯并恶嗪树脂体系在冲击破坏时的能耗以裂纹形成功为主,体系的冲击韧性值与冲击功的变化趋势相似;冲击断面整体上呈现河流状纹路,裂纹扩展路径上能有效阻隔裂纹发散的点或吸收能量的长条状碎小断面少,对整体韧性贡献较小。

关键词:聚芳醚酮; 苯并恶嗪; 动态冲击; 韧性; 断面形貌

中图分类号: TB324 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2012)06-0073-04

Dynamic Impact Toughness Study of the Benzoxazine Modified by Poly Aryl Ether Ketone

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 casts modified by polyaryletherketone (PAEK) were studied by the digital impact testing apparatus to obtain the impact force-displacement-energy curve, impact work and the impact toughness. The morphology of the impact fracture surface was observed by the scanning electron microscope (SEM). The results showed that the work for the crack generation of the resin system consumed the most energy in the impact test and the impact toughness and the impact work displayed the similar variation tendency. The impact fracture surface showed generally the typical cleavage with river pattern. Nevertheless, the point which could block crack dissipation or the strip shape broken and small fracture which could absorb energy was less located on the path of the crack propagation, leading to a small improvement to the total resin toughness.

Keywords : polyaryletherketone ; benzoxazine ; dynamic impact ; toughness ; fracture morphology

苯并恶嗪是含有氧、氮六元杂环的新型化合物,它能够通过开环反应生成类似酚醛树脂的结构,因而被认为是一种新型酚醛类树脂。苯并恶嗪树脂不仅具有传统酚醛树脂良好的阻燃性和耐化学腐蚀性能,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]。

但苯并恶嗪具有脆性、固化温度高和热稳定性不够高等缺点,所以,在实际应用中,通常要对其进行改性。而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工程塑料,具有良好的韧性和成型加工性,已成功用于环氧树脂^[10-12]、双马来酰亚胺^[13-14]等树脂体系的改性。

以PAEK改性的热固性苯并恶嗪树脂为原材

料,分别用动态数字化冲击仪和扫描电子显微镜(SEM)测试了改性树脂浇铸体的冲击性能和断面形貌,研究热塑性树脂改性热固性苯并恶嗪的冲击结果和断面特征,探索树脂体系的改性机理,为树脂体系的高性能化提供参考。

1 实验部分

1.1 原材料

苯并恶嗪树脂:自制;

PAEK:牌号JDPEK,玻璃化转变温度为225.97℃,重均分子量(M_w)为58984,数均分子量(M_n)为42435,吉林大学。

1.2 仪器及设备

数字化动态冲击仪:RESIL型,意大利CEAST

^{*} 国家973课题项目(2010CB631101)、重点实验室基金资助项目(9140C4405031002)

联系人:张明,博士,工程师,从事先进树脂基复合材料及其成型工艺工作

收稿日期:2012-03-23

公司;

环境 SEM: Quanta 600 型, 荷兰 FEI 公司;

三辊研磨机: SG150 型, 秦皇岛市欧路化工机械有限公司;

喷金设备: SCD005 型, BAL-Tec 公司。

1.3 试样制备

将苯并恶嗪树脂和 PAEK 按 100/5 (质量比)、100/15、100/25 和 100/35 的配比先在 100℃ 进行搅拌预混合 5 min, 然后在三辊研磨机上机械混合至均匀为止。混合后的树脂密闭冷藏待用。将该树脂体系放到模具中 130℃ 抽真空脱除气体, 直至无气体溢出, 在烘箱中依照 185℃/3 h 的固化工艺进行固化, 得到树脂浇铸体, 制得所需试样。

1.4 性能测试

冲击性能按 GB/T 2571-1995 测试, 选取 2 J 的摆锤试样尺寸为 80 mm × 10 mm × 40 mm。

动态冲击性能: 数字化动态冲击仪通过“示波冲击方法”, 在线测定试样冲击过程中的冲击力-时间及冲击力-位移曲线, 利用信号放大、示波显示和快速摄影等手段, 较为准确、定量地给出材料遭受冲击过程中的冲击力和冲击功等多项性能参数, 分解冲击功, 为聚合物材料的冲击变形及断裂性能分析提供重要的数据。冲击功一般可以分为图 1 所示的两部分, 即裂纹形成功(A_t)和裂纹扩展功(A_p), 这两者之和即为试样冲断时所吸收的总功(A_k), 其中 A_t 主要用于消耗试样的弹性变形、塑性变形及裂纹的形成, 而 A_p 主要消耗裂纹扩展前沿的微观塑性变形及裂纹扩展。对于不同的材料, 即使 A_k 相同, 但由于上述两部分所占的比例不同, 材料的韧性也不同, 这种不同可以在冲击力-位移曲线上反映出来。

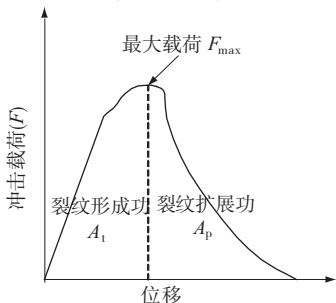


图1 材料冲击过程中的典型力-位移曲线

SEM: 在试样表面喷金处理后放入 SEM 观察室观察, 并拍照。

2 结果与讨论

2.1 动态冲击性能

图 2 给出了不同配比苯并恶嗪/PAEK 树脂体

系的冲击力-位移-能量曲线。图 2 左上方为冲击力-位移曲线, 右下方的为位移-能量曲线。由图 2 可以看出, 不同配比的苯并恶嗪/PAEK 体系的冲击力-位移曲线在破坏前的线型基本吻合, 这说明 PAEK 的加入并没有改变树脂体系在较低冲击载荷(≤ 600 N)下的承载能力。但当载荷较高(≥ 600 N)时, 试样的失效过程不同。因此, 为了将试样冲击破坏过程中吸收的冲击功细化, 需要用图 1 所示的方法对其进行分解。

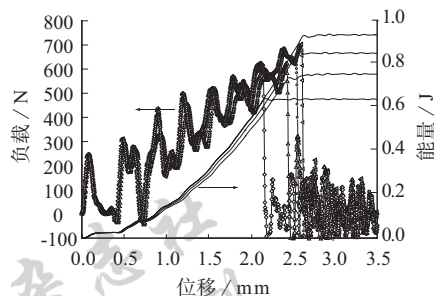


图2 不同配比苯并恶嗪/PAEK 树脂体系的冲击力-位移-能量曲线

图 3 示出了按图 1 的方法分解的冲击功。由图 3 可以看出, 未加 PAEK 的苯并恶嗪体系 A_t 为 0.56 J, 消耗的 A_k 为 0.60 J。加入 PAEK 后, 一方面树脂体系的 A_t 在 0.64 J (35 份) 以上, 消耗的 A_k 均在 0.71 J 以上, 分别较未加 PAEK 提高了 14.3% 和 11.8% 以上, 但规律性不强; 另一方面, 体系的 A_p 均小于 0.07 J, 且在总功中占的比例小于 10%, 说明材料脆性仍比较大。

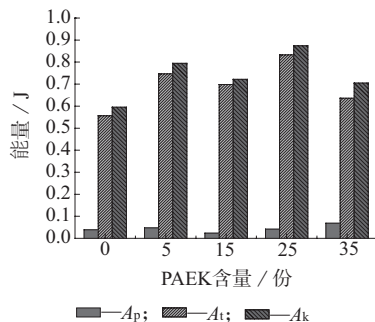


图3 不同配比苯并恶嗪/PAEK 树脂体系冲击功

图 4 给出了不同配比的苯并恶嗪/PAEK 树脂体系的冲击强度值。由图 4 可以看出, 随着 PAEK 含量的增加, 树脂的冲击强度略有提高, 但规律性不强, 与图 3 的结果一致; 随着 PAEK 含量的增加, 冲击强度的标准偏差变大, 说明加入 PAEK 后, 树脂体系的力学性能稳定性变差, 这可能与加入 PAEK 后树脂的黏度增加影响了其加工工艺性有关。

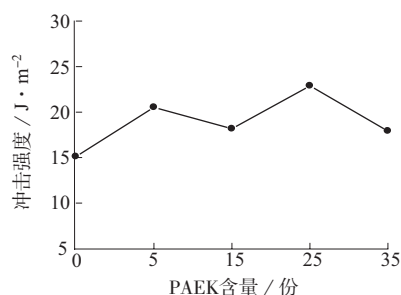
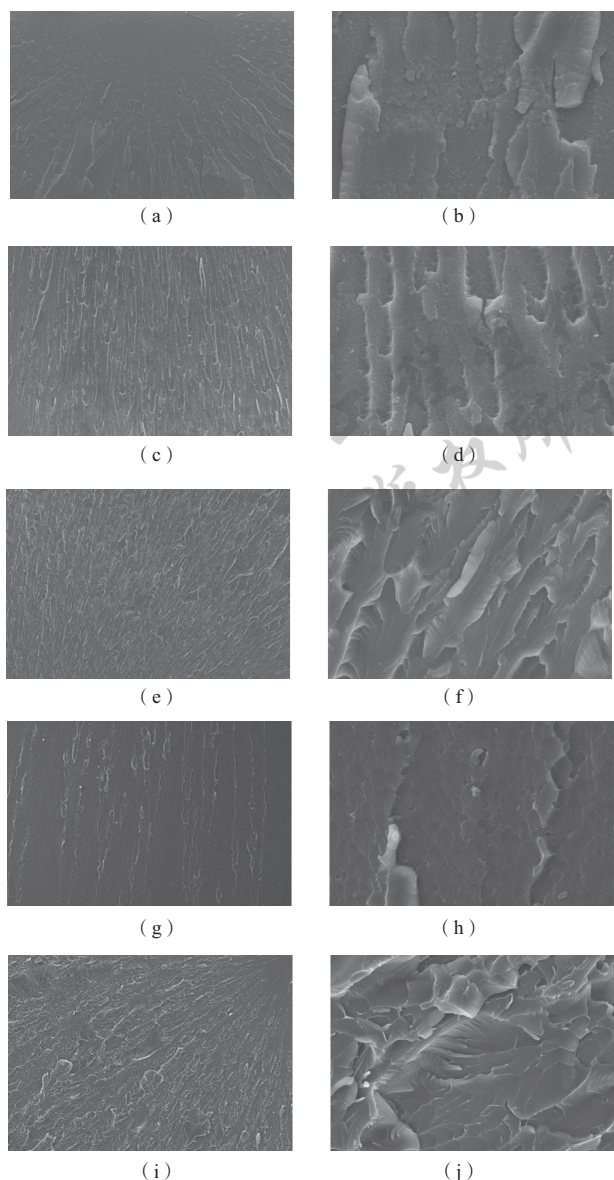


图4 不同配比苯并恶嗪/PAEK树脂体系的冲击强度

2.2 冲击断面形貌与韧性变化机理

图5给出了不同配比苯并恶嗪/PAEK树脂体系的冲击断面形貌。由图5可以看出,苯并恶嗪/



PAEK 含量:a,b—0份;c,d—5份;e,f—15份;g,h—25份;i,j—35份;
a,c,e,g,j—放大100倍;b,d,f,h,k—放大1000倍

图5 不同配比苯并恶嗪/PAEK树脂体系浇铸体冲击断面SEM照片

PAEK树脂体系的断面形貌整体上呈现河流纹状,这说明在裂纹扩展路径上能有效阻隔裂纹发散的点较少,导致材料整体脆性较大。从放大倍率大的SEM照片可以看出,冲击断裂时裂纹扩展路径上形成了很多碎小的能量吸收断面,且碎小断面以“长条状”为主。形成这种差异的原因可能与材料的化学组成有关,也可能与材料的细观结构及其相互的界面结合力相关。但裂纹扩展路径上能有效阻隔裂纹发散的点或吸收能量的长条状碎小断面少,因而加入PAEK对苯并恶嗪材料体系的整体韧性贡献较小。

3 结论

(1) PAEK共混改性苯并恶嗪树脂体系在冲击破坏时的能耗以裂纹形成功为主,体系的冲击韧性值与冲击功的变化趋势相似;

(2) 冲击断面整体上呈现河流状纹路,裂纹扩展路径上能有效阻隔裂纹发散的点或吸收能量的长条状碎小断面少,共混对整体韧性贡献较小。

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成型的新耐烧蚀苯并恶嗪树脂的研究[J]. 宇航材料工艺,2006(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, Sadhana R, et al. Benzoxazine-bismaleimide blends: Curing and thermal properties [J]. European Polymer Journal,2007,43(12):5084-5096.
- [6] Santhosh K S, Reghunaian 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] Sa R R, Chaline 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] Tiptakorn 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, Akihiro M, 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-toughnessed graphite laminates by ex-situ method [J]. Journal of Material Science, 2004, 39: 2263-2266.
- [13] 程群峰. 双马来酞亚胺树脂基复合材料的离位增韧研究[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.

独石化高密度聚乙烯管材专用料通过 PE100 认证

近日,由独山子石化公司开发生产的高密度聚乙烯 (PE-HD) 管材专用料 TUB121N3000 混配料顺利通过国际 PE100 管材等级认证,取得进入燃气管领域的资格。此前独石化在 30 万 t/a PE-HD 装置上开发出满足用户要求的 PE100 级

PE 管材专用料及配混料,并实现规模化生产。

2011 年 3 月,由独石化 PE-HD 装置生产的 TUB121N 3000 混配料在瑞典国家实验室正式开始 PE100 管材等级认证测试;2012 年 5 月 8 日,所有测试项目全部完成,测试结果满足 ISO 4437 燃气聚乙烯管材标准要求,原料等级达到 PE100 级。

(色母粒网)

优惠销售 2000~2011 年中国工程塑料加工应用技术研讨会《论文集》及论文集光盘

中国工程塑料工业协会加工应用专委会为了配合 2000~2011 年先后召开的中国工程塑料加工应用技术研讨会共编辑、出版了 12 本《论文集》。其内容涉及工程塑料及通用塑料的合成与改性、加工、应用、测试、模具、设备新技术,以及文献综述、评论等,突出了我国工程塑料行业发展规划、热点分析。现尚有部分《论文集》,以及应广大读者要求加工制作的论文集光盘,以优惠价格(含邮费)销售,欢迎订阅。

1. 《论文集》,优惠价为 300 元/套,单册价格如下:

- 《2011 年中国工程塑料复合材料技术研讨会论文集》,论文 100 篇,正文 369 页,50 元/册;
《2010 年中国工程塑料复合材料技术研讨会论文集》,论文 100 篇,正文 371 页,45 元/册;
《2009 年中国工程塑料复合材料技术研讨会论文集》,论文 100 篇,正文 351 页,40 元/册;
《2008 年中国工程塑料复合材料技术研讨会论文集》,论文 100 篇,正文 351 页,35 元/册;
《2007 年中国工程塑料复合材料技术研讨会论文集》,论文 100 篇,正文 343 页,30 元/册;
《2006 年中国工程塑料加工应用技术研讨会论文集》,论文 100 篇,正文 346 页,25 元/册;
《2005 年中国工程塑料复合材料技术研讨会论文集》,论文 100 篇,正文 338 页,20 元/册;
《2004 年中国工程塑料加工应用技术研讨会论文集》,论文 100 篇,正文 337 页,20 元/册;
《2003 年塑料助剂和塑料加工应用技术研讨会论文集》,论文 105 篇,正文 373 页,20 元/册;
《2002 年中国工程塑料加工应用技术研讨会论文集》,论文 100 篇,正文 351 页,20 元/册;
《2001 年中国工程塑料加工及模具技术研讨会论文集》,论文 80 篇,正文 270 页,20 元/册;
《2000 年中国工程塑料加工应用技术研讨会论文集》,论文 100 篇,正文 339 页,20 元/册。

2. 论文集光盘,优惠价为 200 元/盘。

本光盘除收录上述 12 本《论文集》的全部内容外,还包括约 2400 人次的会议代表通讯录。

凡需购买《论文集》或论文集光盘的读者,请尽快办理邮购手续。汇款时请注明“论文集”或“论文集光盘”。

邮编汇款

收款单位: 山东济南市田庄东路 3 号杂志社
邮编: 250031
电话: (0531) 85878057 85878223 85878278
传真: (0531) 85947355 85878057

银行汇款

户名: 中国兵器工业集团第五三研究所
开户银行: 济南市工商银行经十一路支行
帐号: 1602001229014425546
网上订购: <http://www.epa1973.com>