

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2016.01.006

双酚 S 型苯并恶嗪改性酚醛树脂模塑料的性能研究

海一飞,王汝敏,楚桥,张丹丹,江浩

(西北工业大学应用化学系,西安 710129)

摘要:以双酚 S 为原料,采用溶剂法合成了一种含砒基的苯并恶嗪(BOZ-S),并用不同长度的高性能维纶短切纤维(PVAF)为增强材料,通过预浸料模压成型制备出 BOZ-S 改性酚醛树脂(PF)模塑料。利用傅里叶变换红外光谱仪、核磁共振仪、差示扫描量热仪以及扫描电子显微镜等分别对 BOZ-S 的单体结构、PF/BOZ-S 改性体系的固化特性、改性 PF 模塑料的力学性能、热性能以及冲击断面进行了分析研究。结果表明,成功合成出了预期结构的 BOZ-S,且固化时存在两种放热反应;改性树脂体系的各项性能与纯 PF 相比均有明显提升,且纤维的长度越长,模塑料的力学性能提升越大,其中 PF/BOZ-S 质量比为 80/20、纤维长度为 36 mm 时,体系的综合性能最佳,冲击强度和弯曲强度分别为 88.4 kJ/m² 和 175.9 MPa,弯曲弹性模量达到 8.8 GPa,马丁耐热温度为 164.3℃。

关键词:双酚 S; 酚醛树脂; 苯并恶嗪; 模塑料; 改性

中图分类号:TQ323.1 **文献标识码:**A **文章编号:**1001-3539(2016)01-0026-05

Study on Properties of Phenolic Molding Compound Modified by Benzoxazine of Bisphenol S

Hai Yifei, Wang Rumin, Chu Qiao, Zhang Dandan, Jiang Hao

(Department of Applied Chemistry, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710129, China)

Abstract: A benzoxazine of bisphenol S (BOZ-S) was successfully synthesized via solution method, and chopped high-performance PVA fibers (PVAF) in different lengths were used to reinforce phenolic resin (PF) modified by BOZ-S through the compression molding process of preregs. The structure of BOZ-S was characterized by FTIR and ¹H-NMR, and the curing properties of PF/BOZ-S blending resin system, mechanical properties, thermal properties and fracture appearance of PF molding compound were studied by DSC and SEM. The results reveal that the expected structure of BOZ-S is well obtained and there are two kinds of exothermic reactions when it cures; the performance of modified resin system compared with pure PF system are significantly improved. With the increase of fiber length, the mechanical properties of PF molding compound have a great promotion, especially the enhanced system whose mass ratio of PF/BOZ-S is 80/20, fiber length is 36 mm achieves the optimal situation. The impact strength and flexural strength are 88.4 kJ/m² and 175.9 MPa respectively, the flexural modulus reaches 8.8 GPa, and the Martin heat temperature is 164.3℃.

Keyword: bisphenol S; phenolic resin; benzoxazine; molding compound; modified

酚醛树脂(PF)的发展历史悠久,是较早实现工业化生产的树脂之一。作为三大热固性树脂之一,PF 具有较好的耐热、耐燃性和力学强度,绝缘性能优异,成型容易且成本低廉,因而作为模塑料、涂料和胶粘剂被广泛应用于工农业、交通、建筑以及航空航天等领域^[1-2]。但是由于 PF 结构中存在易被氧化的酚羟基和亚甲基,因而严重影响到它的耐氧化性和耐热性;同时 PF 固化后脆性较大,且尺寸收缩率与吸水率高,这些缺陷制约了它在航空航天和尖端技术领域的发展。因此,未来 PF 高性能化的研究重点是通过改性降低收缩率和吸水率,提高其耐热性^[3]和韧性^[4]。

苯并恶嗪(BOZ)作为 PF 的替代产品,它在保

持传统 PF 优异性能的同时,还具有固化收缩接近于零、分子结构设计灵活等特点^[5-6]。随着研究的不断深入,科研人员通过改变原料的结构,已经合成出许多具有新结构和性能的 BOZ^[7-13]。笔者采用双酚 S 与烯丙基胺为原料,合成了一种结构新颖的含砒基的 BOZ(BOZ-S)。通过引入刚性的砒基基团来改善体系的热稳定性,而烯丙基的交联反应则有助于提高体系的交联密度^[14],以期达到提升模塑料力学性能和热性能的目的。

合成 BOZ 的方法通常分为溶剂法、无溶剂法和悬浮法^[15],笔者通过溶剂法合成 BOZ-S,用来

联系人:王汝敏,博士,教授,主要从事热固性树脂改性研究

收稿日期:2015-11-10

改性 PF,并采用预混法制备了高性能短切维纶纤维(PVAF)增强不同改性体系的模塑料,研究了BOZ-S含量以及纤维长度对模塑料性能的影响。

1 实验部分

1.1 主要原料

PF:2123[#],工业级,西安树脂厂;

双酚S:分析纯,上海阿拉丁生化科技股份有限公司;

烯丙基胺:分析纯,西亚化学工业有限公司;

六次甲基四胺(HTMA):分析纯,天津福晨化学试剂厂;

甲醛水溶液:分析纯,天津天力化学试剂有限公司;

丙酮:分析纯,市售;

滑石粉、固化促进剂、脱模剂、酒精:工业级,市售;

PVAF:工业级,长度36,12,4 mm,分别记为PVAF1,PVAF2,PVAF3,安徽皖维集团。

1.2 主要设备及仪器

核磁共振仪:FX-90Q型,日本电子株式会社;

差示扫描量热(DSC)仪:MDSC2910型,美国TA公司;

傅里叶变换红外光谱(FTIR)仪:WQF-310型,北京第二光谱仪器厂;

扫描电子显微镜(SEM):VEGA 3 LMH型,泰思肯贸易有限公司;

马丁耐热试验箱:110A型,自制;

电热鼓风干燥箱:101-2AB型,天津泰斯特仪器有限公司;

塑料摆锤冲击试验机:ZBC-50B型,深圳市新三思材料检测有限公司;

微机控制电子万能试验机:CMT6303型,深圳市新三思材料检测有限公司。

1.3 试样制备

根据文献[14]的方法用溶剂法合成BOZ-S单体。按表1配比称取BOZ-S和PF,与HTMA依次溶解在适量的工业酒精中得到树脂胶液,取定量的固化促进剂、润滑剂和内脱模剂,依次加入到胶液中并搅拌,配制成一定浓度的悬浮液。再将经过热水水洗、晾干撕松的PVAF放入悬浮液中,经均匀混合、撕松干燥后得到共混树脂预浸料(其中按树脂质量为100份计,其它各物料用量为HTMA 13份、氧化镁2份、氧化锌1份、硬脂酸锌4份、滑石粉10

份、纤维70份)。将定量的预浸料快速装入预热过的模具中,不断地加压泄压排出内部的气体,然后在30 MPa,160℃的条件下保持20 min,再经后处理工艺(120℃/1 h+140℃/1 h+160℃/1 h)制得改性PF模塑料。

表1 共混树脂混合比例

体系	PF	BOZ-S
BS1	90	10
BS2	80	20
BS3	70	30
BS4	60	40

1.4 测试表征

FTIR分析:涂膜法制样,波数范围为400~4000 cm⁻¹;

核磁共振氢谱(¹H-NMR)分析:内标为四甲基硅烷,溶剂为氘代氯仿;

DSC分析:氮气气氛,升温速率为10℃/min;

凝胶化时间:采用平板小刀法测定;

冲击强度和弯曲强度分别按GB/T 1451-2005和GB/T 1449-2005测定;

马丁耐热温度按GB/T 1699-2003测定;

收缩率按GB/T 1404.2-2008测定。

2 结果与讨论

2.1 BOZ-S的表征

(1)FTIR表征与分析。

BOZ-S的FTIR谱图如图1所示。858,1115 cm⁻¹处的吸收峰分别对应于恶嗪环上C—N—C的对称和不对称伸缩振动,1022,1235 cm⁻¹处则为C—O—C的对称和不对称伸缩振动。苯环骨架振动位于1602,1576,1486 cm⁻¹处,914 cm⁻¹处的吸收峰是烯丙基末端的C—H弯曲振动与苯环上C—H面外弯曲振动的叠加峰。3006,1644,992 cm⁻¹处分别对应于烯丙基上=CH的C—H的伸缩振动、=CH₂上的C=C伸缩振动以及C—H的弯曲振动。恶嗪环的摇摆振动出现在760,740,720 cm⁻¹处;砜基的对称和不对称伸缩振动峰则位

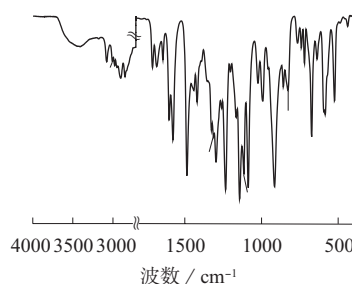


图1 BOZ-S的FTIR谱图

于 1144, 1314 cm^{-1} 处。

(2) ^1H -NMR 表征与分析。

图 2 是 BOZ-S 的 ^1H -NMR 谱图。 $\delta=4.00$ 和 $\delta=4.92$ 处的共振峰分别对应于恶嗪环上 $\text{Ar}-\text{CH}_2-\text{N}$ 和 $\text{O}-\text{CH}_2-\text{N}$ 中的两种亚甲基氢质子。从图 2 可以看出,两个氢质子峰的面积比值接近于 1,表明合成产物中存在恶嗪环。而烯丙基碳上氢的共振峰位于 $\delta=3.33 \sim 3.35$, $\delta=5.18 \sim 5.24$ 和 $\delta=5.80 \sim 5.91$ 处,芳环上的质子吸收峰出现在 $\delta=6.83 \sim 7.68$ 处, $\delta=7.26$ 处为溶剂残余峰。

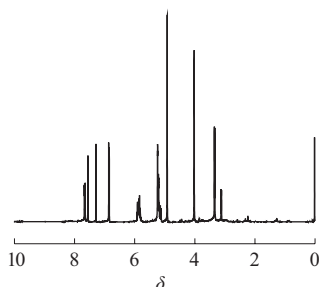


图 2 BOZ-S 的 ^1H -NMR 谱图

根据 FTIR 和 ^1H -NMR 的分析可知,合成产物具有预定的特征结构,因此可以确定得到了目标产物 BOZ-S 单体。

2.2 共混体系的固化行为

(1) 凝胶化时间。

凝胶化时间是反映树脂对温度的敏感度,以及表征热固性树脂由线型分子向交联体型结构转变起始点的一个重要指标。BOZ-S 和 BS4 体系在不同温度下的凝胶化时间如表 2 所示。从表 2 可以看出,BS4 共混体系中 BOZ-S 受酚羟基的催化作用,使得体系的凝胶化时间较纯 BOZ-S 下降明显,且随着温度升高,变化趋于平缓。考虑到共混体系的凝胶时间短,反应活性高,因而选用模压工艺较为适合。

表 2 共混树脂在不同温度下的凝胶时间

BOZ-S		BS4	
温度 / $^{\circ}\text{C}$	凝胶时间 / s	温度 / $^{\circ}\text{C}$	凝胶时间 / s
220	47	170	51
210	76	160	85
200	107	150	125
190	189	140	200
180	326	130	350

(2) DSC 分析。

图 3 为 BOZ-S 和 BS4 体系在升温速率为 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 时的 DSC 曲线。从图 3 可以看到,BOZ-S 具有两个固化峰,第一个峰对应的是恶嗪环开环聚合反应,第二个峰是由烯丙基的加聚反应放热形

成^[14],峰值温度较高,分别为 192°C 和 218°C 。BS4 共混体系也有两个放热峰,第一个峰是 PF 在固化剂作用下的固化放热峰,第二个峰是 BOZ-S 受 PF 中羟基催化的固化峰。由于 PF 在共混体系中的比例增大,导致烯丙基的含量下降,放热量减小,其放热峰被恶嗪环开环聚合反应的放热峰所掩盖。共混体系的放热峰变得平缓,放热速率降低,这有利于减少模塑料的内应力,提升材料强度。

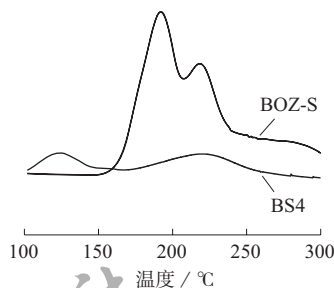


图 3 BOZ-S 和 BS4 体系的 DSC 曲线

2.3 模塑料的性能

表 3 为纯 PF 和不同共混体系在 PVAF1 增强下模塑料的各项性能。

表 3 PVAF1 增强共混体系模塑料的性能

体系	收缩率 / %	马丁耐热温度 / $^{\circ}\text{C}$	冲击强度 / $(\text{kJ} \cdot \text{m}^{-2})$	弯曲强度 / MPa	弯曲弹性模量 / GPa
PF / PVAF1	0.68	152.4	57.7	160.5	6.2
BS1 / PVAF1	0.61	159.4	64.3	161.6	5.3
BS2 / PVAF1	0.55	164.3	88.4	175.9	8.8
BS3 / PVAF1	0.52	175.6	82.2	157.2	6.3
BS4 / PVAF1	0.46	168.2	82.3	148.8	5.6

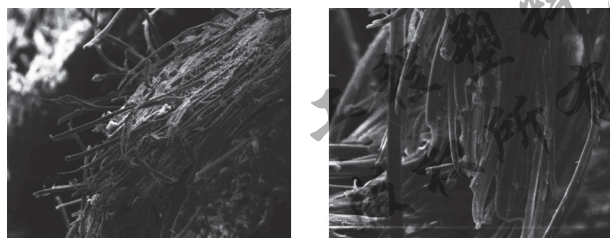
由表 3 可知,共混树脂 / PVAF1 的收缩率与 PF / PVAF1 体系相比有所改善,且随着 BOZ-S 含量的增加而逐渐降低。这是因为 HTMA 固化纯 PF 时会放出 NH_3 ,模塑料内部会形成微小空隙,而 BOZ-S 开环固化时体积收缩几乎为零,同时没有小分子放出,因而使得模塑料的结构更加致密,收缩率降低。

模塑料的马丁耐热温度随着共混体系中 BOZ-S 含量的增加而先升后降,且均比 PF / PVAF1 体系的马丁耐热温度高,BS3 / PVAF1 体系达到最大值 175.6°C 。从分子结构的角度分析,是因为烯丙基之间的交联反应增大了体系的交联密度,改善了模塑料的耐热性;同时由于砜基可以与相邻的两个苯环形成稳固的共轭结构,大大提升了聚合物吸收和辐射热能的能力,增强了材料的热稳定性。

随着共混体系中 BOZ-S 含量的增加,改性模塑料的力学性能指标均出现先增后减的趋势,其中

BS2/PVAF1体系的性能最优,冲击强度与弯曲强度较树脂改性前分别提高了53.2%和9.6%,弯曲弹性模量可达8.8 GPa。其原因是BOZ-S中的烯丙基在固化时发生交联反应,提高了混合体系的交联密度,在一定范围内使得体系的冲击强度和弯曲强度得以提升;但是随着BOZ-S在共混体系中含量的增大,过大的交联密度导致体系脆性变大,力学性能下降。综合比较模塑料的各项性能,BS2体系的改性效果最佳。

模塑料中的树脂基体与纤维之间存在着界面,外部作用力会通过树脂传递到纤维表面进行重新分配,引起纤维断裂或被拔出,因此界面对材料性能有十分重要的影响。图4为BS2/PVAF1模塑料冲击断面的SEM照片。由图4可知,PVAF1在共混树脂基体中分布均匀,断口纤维形态规整,较多长纤维被拔出,说明PVAF1具有较高的强度和刚度;拔出后的纤维上附着树脂较少,且在断面上没有纤维拔出的孔洞,说明纤维与树脂基体的界面具有良好的粘接作用。



(a) (b)
a—放大200倍;b—放大500倍

图4 BS2/PVAF1模塑料冲击断面的SEM照片

表4为3种不同长度的PVAF增强BS2体系模塑料的性能。

表4 3种不同长度PVAF增强BS2体系模塑料的性能

体系	收缩率/%	冲击强度/(kJ·m ⁻²)	弯曲强度/MPa	弯曲弹性模量/GPa	马丁耐热温度/℃
BS2/PVAF1	0.55	88.4	175.9	8.8	164.3
BS2/PVAF2	0.63	46.3	112.6	7.3	159.7
BS2/PVAF3	0.41	21.4	83.7	6.6	166.2

由表4可以看出,随着纤维长度的增加,模塑料的收缩率先增大后减小,马丁耐热温度先降低后升高,这可能是纤维长度对这些性能存在临界点,在临界点的极值两侧有不同的变化趋势;冲击强度、弯曲强度以及弯曲弹性模量明显提高,其中冲击强度几乎以成倍的速度增长,这是因为作为增强相的纤维,随着长度的增长,其韧性和强度增大,从而提高了模塑料的力学性能。

3 结论

(1)采用溶剂法合成了BOZ-S树脂,可在加热条件下开环自固化,但固化温度较高,且固化时存在两种放热反应。

(2)PF对BOZ-S的开环起催化作用,降低了固化温度,BOZ-S/PF共混体系工艺性良好,固化工艺为160℃/20 min,后处理工艺为120℃/1 h+140℃/1 h+160℃/1 h。

(3)PF/BOZ-S质量比为80/20,增强纤维为PVAF1时模塑料性能最佳,收缩率为0.55%;马丁耐热温度为164.3℃;冲击强度和弯曲强度分别为88.4 kJ/m²和175.9 MPa,较改性前提高了9.6%和53.2%;弯曲弹性模量可达8.8 GPa。

参考文献

- [1] 黄发荣,焦扬声.酚醛树脂及其应用[M].北京:化学工业出版社,2003:14-22.
Huang Farong, Jiao Yangsheng. Phenolic resin and application[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2003:14-22.
- [2] Liu Jia, Agag T, Ishida H. Main-chain benzoxazine oligomers: A new approach for resin transfer moldable neat benzoxazines for high performance applications[J]. Polymer, 2010, 51(24): 5688-5694.
- [3] Lin C T, Lee H T, Chen J K. Synthesis and characterization of molybdenum / phenolic resin composites binding with aluminum nitride particles for diamond cutters[J]. Applied Surface Science, 2013, 284: 297-307.
- [4] Yu Zheng, Li Jianfeng, Yang Limin, et al. Synthesis and properties of nano carboxylic acrylonitrile butadiene rubber latex toughened phenolic resin[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2012, 123(2): 1079-1084.
- [5] Ghosh N N, Kiskan B, Yagci Y. Polybenzoxazines-new high performance thermosetting resins: Synthesis and properties[J]. Progress in Polymer Science, 2007, 32(11): 1344-1391.
- [6] Lin Jin, Agag T, Ishida H. Bis(benzoxazine-maleimide)s as a novel class of high performance resin: Synthesis and properties[J]. European Polymer Journal, 2010, 46(2): 354-363.
- [7] Kuo S W, Liu W C. Synthesis and characterization of a cured epoxy resin with a benzoxazine monomer containing allyl groups[J]. J Appl Polym Sci, 2010, 117: 3121-3127.
- [8] Liu Yanfang, Zhang Jian, Liu Zhao, et al. Thermally activated polymerization behavior of bisphenol-S / methylamine-based benzoxazine[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2012, 124(1): 813-822.
- [9] Lin C H, Chang S L, Hsieh C W, et al. Aromatic diamine-based benzoxazines and their high performance thermosets[J]. Polymer, 2008, 49(5): 1220-1229.

- [10] Oie H, Sudo A, Endo T. Acceleration effect of *N*-allyl group on thermally induced ring-opening polymerization of 1, 3-benzoxazine[J]. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 2010, 48(23): 5357–5363.
- [11] Kumar K S S, Nair C P R, Radhakrishnan T S, et al. Bis allyl benzoxazine: synthesis, polymerisation and polymer properties[J]. European Polymer Journal, 2007, 43(6): 2504–2514.
- [12] Agag T, Jin L, Ishida H. A new synthetic approach for difficult benzoxazines: Preparation and polymerization of 4,4'-diaminodiphenyl sulfone-based benzoxazine monomer[J]. Polymer, 2009, 50(25): 5940–5944.
- [13] Huang Fuwei, Huang Farong, Yan Zhou, et al. Thermal properties of new bismaleimide resins containing hydrogen silsesquioxane and diallyl bisphenol A[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2010, 117(5): 2932–2936.
- [14] Liu Yanfang, Wang Man, Zhang Haili, et al. Synthesis, polymerization, and thermal properties of benzoxazine based on bisphenol-S and allylamine[J]. Polymers for Advanced Technologies, 2013, 24(2): 157–163.
- [15] 顾宜, 裴顶峰, 谢美丽, 等. 粒状苯并噁嗪中间体及制备方法: 中国, CN1139104A[P]. 1995-06-23.
- Gu Yi, Pei Dingfeng, Xie Meili, et al. Granular benzoxazine intermediates and preparation methods: China, CN1139104A[P]. 1995-06-23.

美国英威达开发新型生物尼龙原料

美国尼龙 6/6 巨头英威达和新西兰 Lanza Tech 公司正在开发生物基路径,以生产该工程树脂的一种原料。

英威达说,合作双方已开发出一系列代谢方法来生产丁二烯,这种化学中间体用来生产尼龙 6/6 的重要前体己二腈。双方利用对构成同轴的细菌组成的详细了解,利用废弃产品的气体发酵来生产丁二醇,如二氧化碳和一氧化碳。

英威达和 Lanza Tech 公司称,力争在若干年内将该技术商用化。该技术采用调整过基因的细菌,是尼龙前体经济而又可持续的来源,不必依靠石油天然气制成的石化产品。

Lanza Tech 公司 CEO Jennifer Holmgren 介绍说:“通过利用废弃碳资源,我们正在把丁二烯的生产从如今的商品原料中分离出来。” (中塑在线)

日本钟化展出高性能树脂材料,已被丰田采用

日本钟化公司 (KANEKA) 在 2015 年 11 月底于东京举办的材料及能源相关展会“INCHEM TOKYO 2015”上,展出了两种用于汽车的高性能树脂材料。

展示的两种材料为“Hyperlite HP”和“Hyperlite JP”。Hyperlite HP 是适合散热的高导热性注射成型树脂,底材为聚酯。该材料可用来替代铝合金散热器,导热性与铝合金相当。单独使用时的导热性可达到铝合金的 80% 左右。如果在 Hyperlite HP 部件和发热体之间夹入铝合金材料,就能在保持树脂特有的轻量特性的同时,实现与铝合金相当的散热性。

应用于车体的 LED 灯座部分时,不仅可实现轻量化,而且无需制造铝合金散热器时必需的切削处理、与插口接合等加工,与铝合金相比,模具方面的负担也比较小。

现在,丰田的 MPV “Alphard”和小型 MPV “SIENTA”的 LED 灯座部分已经采用了这种材料,预计今后其应用范围还会继续扩大。

Hyperlite JP 是使用聚碳酸酯和聚对苯二甲酸乙二酯制成的汽车外装用树脂材料,与 ABS 和聚碳酸酯/ABS 复合材料相比,刚性和耐热性更好,而且线膨胀系数低。该材料与 0.8 mm 的钢板制成的汽车面板相比,减重 35%。据钟化

的解说员介绍,该公司还开发出了流动性更高的等级。可使面板的厚度减少 1/3。最大可比钢板轻 56%。

日本多家汽车企业已经在部分车型上采用了这种材料。最近,为了提高空气动力性能,面板要采用复杂的造型,对于轻量化的要求,预计也将比以往更加严格,因此应该会有越来越多的车型选用这种材料。 (日经技术在线)

杜邦与陶氏化学宣布平等合并

陶氏化学与杜邦宣布达成平等合并协议,合并后的公司将被命名为陶氏杜邦公司 (Dow DuPont),成为全球最大化学品公司,市值 1300 亿美元。

这是全球化工行业迄今为止最大的一起并购交易。

根据交易条款,杜邦股东手中每股股票将可获得 1.282 股陶氏杜邦股票,陶氏股东手中每股股票可获得 1 股陶氏杜邦股票。两公司现有股东将各自拥有合并后公司大约一半的股份。

陶氏化学 CEO 利伟诚 (Andrew Liveris) 将担任合并后公司的董事长,杜邦 CEO 埃德·布林 (Ed Breen) 将担任新公司的 CEO。

合并后的公司年销售额将达到 830 亿美元,其中陶氏超过 540 亿,杜邦超过 280 亿。

利伟诚表示:“此项交易将改变化学行业的游戏规则,十多年来我们一直希望将这两个强大的创新和材料科学领袖结合在一起,这一愿望终于得以实现。”

两公司表示,合并后的公司未来将寻求分拆为三家独立的上市公司,分别专注于农业、材料和特种产品。计划在合并完成后 18~24 个月内完成。

分拆后的材料公司将成为三家公司最大的一家。塑料相关业务将归属此公司。利伟诚将亲自统领该材料公司。他表示,材料公司约七成业务将来自包装、交通和基础设施。

此次合并有望给两家巨头带来每年 30 亿美元的成本优化。新集团将拥有两个总部,分别是陶氏和杜邦的现有总部。

此项交易可能面临反垄断监管机构的严格审查。不过,分析师认为,尽管此项交易规模巨大且极其复杂,但仍可能在不需出售太多资产的情况下获得监管批准。 (塑新网)