

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2013.11.001

烯丙基醚化程度对 BMI 改性 PF 模塑料性能的影响

袁利辉,王汝敏,胡睿,王道翠

(西北工业大学理学院应用化学系,西安 710072)

摘要: 先将线性酚醛树脂(PF)烯丙基醚化,再用双马来酞亚胺(BMI)改性烯丙基醚化的线性 PF(AEN),得到 AEN/BMI 共聚物(BAN),通过傅立叶变换红外光谱、凝胶化时间和差示扫描量热分析分别分析了 BAN 的结构和固化工艺,测试了不同烯丙基醚化程度的 BAN 模塑料的耐热性、电性能和力学性能。结果表明,当固化剂为六次甲基四胺时,模压温度为 160℃、后处理工艺为 140℃/1 h+150℃/1 h+160℃/2 h、烯丙基醚化程度为 36.5% 时, BAN 模塑料的综合性能最佳。

关键词: 酚醛树脂; 烯丙基醚化; 双马来酞亚胺; 模塑料

中图分类号: TQ323.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2013)11-0004-05

Effect of Allyl Etherification Degree on Properties of Bismaleimide Modified Phenolic Resin Molding Compound

Yuan Lihui, Wang Rumin, Hu Rui, Wang Daocui

(Department of Applied Chemistry, School of Science, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

Abstract: The linear phenolic resin was etherified by allyl firstly, then the linear phenolic resin with allyl etherification was modified by bismaleimide(BMI), the structure and the curing process of modified phenolic resin were analyzed by FTIR, Gelation time and DSC, the heat resistance, electric properties and mechanical properties test of the modified phenolic molding compounds with different degree of allyl etherification were done. The research results show that when the mold temperature is 160 °C, the post processing technology as follows:140 °C / 1 h +150 °C / 1 h + 160 °C / 2 h, HTMA for curing agent and the degree of allyl etherification is 36.5%, the molding compounds with modified phenolic resin as matrix have the best comprehensive performances.

Keywords: PF; allyl etherification; bismaleimide; molding compound

酚醛树脂(PF)因具有力学强度高、性能稳定、电绝缘性能优异、尺寸稳定、价格低廉等优点而被广泛应用于各个行业^[1]。但是, PF 结构上的酚羟基和亚甲基易于氧化,从而使其耐热性受到影响^[2-3]。为改善 PF 这个缺点,其方法之一就是化学改性,引进耐热性基团。而双马来酞亚胺(BMI)因具有酞亚胺环结构而使其具有优异的热稳定性和力学性能,并具有耐辐射、耐潮湿、耐腐蚀性等优点。同时马来酞亚胺双键可和其它活性基团(如烯丙基)进行共聚交联,从而增强了树脂体系的分子可设计性。将该结构基团引入到 PF 结构中,可以更好地结合两者的优点,改善 PF 的成型工艺,使所生成的共聚物具有良好的力学性能、电性能和耐热性能,扩大其在各个领域的应用范围。

笔者通过先将 PF 烯丙基醚化^[4-6],再将 BMI 引入烯丙基醚化的 PF(AEN)结构中,有效地提高 PF 的耐热性,并研究了 BMI 改性 AEN(BAN)的合

成固化工艺以及聚乙烯醇缩醛纤维(维纶纤维)增强模塑料的耐热性和力学性能,为 BAN 应用于耐高温模塑料树脂基体提供了理论依据。

1 实验部分

1.1 原材料

线性 PF: 2123, 西安树脂厂;

蒸馏水: 自制;

烯丙基氯: 化学纯, 国药化学试剂有限公司;

正丁醇: 分析纯, 天津市富宇精细化工有限公司;

氢氧化钾: 分析纯, 天津市恒兴化学试剂制造有限公司;

4,4'-二氨基二苯甲烷 BMI: 工业级, 湖北峰光化工厂;

联系人: 王汝敏, 教授, 主要从事高性能高分子及其复合材料的合成、改性、制备、性能与应用方面的研究

收稿日期: 2013-08-20

固化剂六次甲基四胺(HTMA):分析纯,天津市福晨化学试剂厂;

硬脂酸锌、氧化镁、氧化锌、滑石粉:工业级,市售;

短切维纶纤维:长 30~50 cm,安徽皖维新材料有限公司。

1.2 主要仪器及设备

傅立叶变换红外光谱(FTIR)仪:WQF-310 型,北京第二光学仪器厂;

差示扫描量热分析(DSC)仪:MDSC2910 型,美国 TA 公司;

塑料压力成型机:YA71-45A 型,45 t,天津锻压机床厂;

塑料摆锤冲击试验机:ZBC-50B 型,深圳市新三思检测有限公司;

马丁耐热试验箱:110A 型,自制。

1.3 试样制备

(1) AEN 与 BAN 的制备。

将线性 PF 加入三口烧瓶中,并加入正丁醇,于 70℃水浴搅拌 1.25 h,使线性 PF 溶于正丁醇中,再加入催化剂氢氧化钾充分搅拌至完全溶解后,降温至 40℃,然后通过滴液漏斗慢慢滴加一定比例的烯丙基氯,滴加结束后升温至 80℃反应 6 h,冷却出料,将生成物抽滤除盐,再用热蒸馏水洗涤 3 次,分液漏斗分液后减压蒸馏除去溶剂及未反应小分子得到的红褐色胶液为 AEN,通过调节不同的烯丙基氯用量,反应得到不同烯丙基醚化程度(25.8%,36.5%,47.6%)的 AEN。

将制得的 AEN 加入到三口烧瓶中,按照比例加入 BMI,升温至 140℃,充分搅拌反应 0.5~1 h,直至反应物形成均一透明的溶液,停止反应,冷却得到红棕色透明固体即为 BAN。

(2) BAN 模塑料的制备。

预处理:将 BAN 以 1:2.5 的比例溶于丙酮中,得到树脂胶液;同时,将预处理过的短切维纶纤维称量待用(纤维蓬松分散均匀,无并股成团现象)。

制胶:按配方要求将一定量的固化剂、润滑剂(硬脂酸锌)和无机填料(氧化镁、氧化锌、滑石粉)分别加入到溶解完全的树脂胶液中,快速搅拌均匀即可。

模塑料的制备:用上述胶液浸渍预处理过的短切维纶纤维,手工撕松,晾干即可。为减少预浸料中挥发分含量,用前需将预浸料在一定条件下烘干至

质量不变。

烘干和模压工艺参数:烘干温度为 50℃,烘干时间为 3 h;模压温度为 160℃,模压压力为 30 MPa,模压时间为 20 min。

1.4 性能测试与结构表征

FTIR 测试:采用溴化钾压片涂敷试样的方法,波数范围为 400~4000 cm^{-1} ,20% 氧气环境;

DSC 测试: N_2 气氛,试样质量 ≈ 5 mg;

凝胶化时间测试在空气氛围中用平板小刀法测试。加热平板,使其稳定在测量温度点,取 0.2~0.4 g 树脂置于平板上,待树脂熔融后开始计时,到树脂拔不出丝停止,此段时间即为该温度下的凝胶化时间;

冲击性能按 GB/T 1043-1993 测试;

弯曲性能按 GB/T 1446-2005 测试;

马丁耐热按 GB/T 1035-1970 测试;

密度按 GB/T 1033-2008 测试;

收缩率按 JB/T 6542-1993 测试;

吸水率按 GB/T 1034-2008 测试。

2 结果与讨论

2.1 AEN 和 BAN 的 FTIR 分析

(1) AEN 的 FTIR 分析。

图 1 为 PF 与烯丙基氯质量比为 2:1 时 AEN 的 FTIR 谱图。从图 1 可以看出,3367 cm^{-1} 处为分子间氢键 O—H 的伸缩振动峰,3015 cm^{-1} 处为不饱和 C—H 的伸缩振动峰,2912 cm^{-1} 处为饱和 C—H 的伸缩振动峰,1657 cm^{-1} 处为 C=C—C—基团的 C=C 伸缩振动峰,1608,1507,1438 cm^{-1} 处是苯环中的 C=C 骨架振动峰,1240 cm^{-1} 处是 C—O 伸缩振动峰,从图中分析可知,生成物中既有苯环的 C=C,又存在烯丙基团 C=C—C—的 C=C 伸缩振动峰,两者的特征吸收峰不同,证明生成物中存在烯丙基团,而醚键的存在则是醚化反应发生的例证。

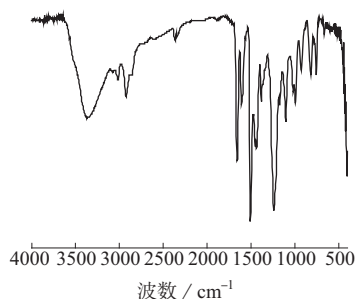


图 1 AEN 的 FTIR 谱图

(2) BAN 的 FTIR 分析。

图 2 为 AEN 与 BMI 质量比为 1.25:1 时 BAN

的 FTIR 谱图,从图 2 可以看出,3470 cm^{-1} 处为分子间氢键 O—H 的伸缩振动峰,3100 cm^{-1} 处为不饱和 C—H 的伸缩振动峰,2919 cm^{-1} 处为饱和 C—H 的伸缩振动峰,1714 cm^{-1} 处为—C=O 的特征吸收峰,1610,1513 cm^{-1} 处为苯环的特征吸收峰,1239 cm^{-1} 处为醚键的特征吸收峰。1646 cm^{-1} 处烯丙基上双键的特征峰基本消失,说明共聚反应发生得比较完全。

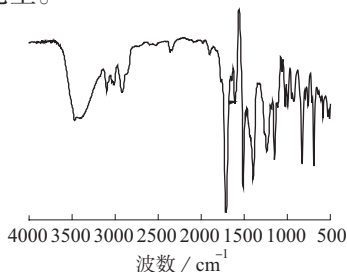


图2 BAN 的 FTIR 谱图

2.2 HTMA 固化 BAN 的固化工艺

(1) 凝胶化时间。

图 3 为不同烯丙基醚化程度的 BAN 的凝胶化时间—温度曲线。由图 3 可知,随着烯丙基醚化程度的提高,树脂的凝胶化时间逐渐变短,这是因为随着烯丙基醚化程度的提高,树脂分子间更容易发生交联反应,从而减少凝胶化时间。该树脂在温度低于 150℃ 时,凝胶化时间较长,体系比较稳定,在 150~170℃ 时,凝胶化时间变化较大,说明体系的活性在该温度范围比较敏感;在 170℃ 以上时,凝胶化时间迅速下降,反应活性迅速增大,到 250℃ 时,凝胶过程不经过拉丝瞬间完成。

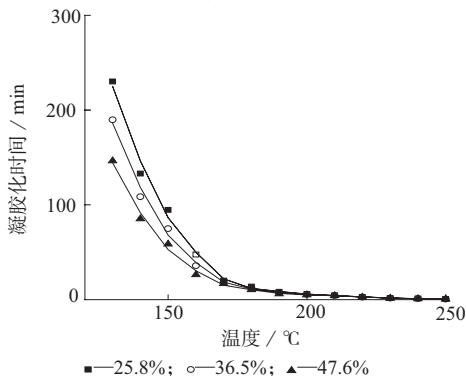


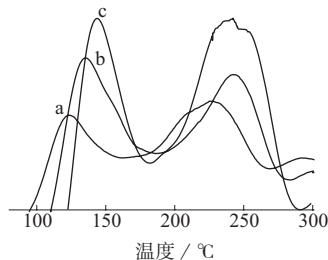
图3 不同烯丙基醚化程度的 BAN 的凝胶化时间—温度曲线

(2) DSC 分析固化工艺。

固化工艺参数的确定主要是固化温度、升降速率和固化时间的确定。对于固化温度的确定,通常采用温度(T)—升温速率(β)外推法,即 T 和 β 呈线性关系,其变化规律符合式(1):

$$T = A + B\beta \quad (1)$$

笔者对 BAN/HTMA=1/0.05(质量比)的体系在不同 β 下的固化反应放热情况进行测试,相应 DSC 曲线见图 4。由图 4 可知,每条 DSC 曲线为两个峰(图中左峰称为峰 1 和右峰称为峰 2),随着 β 的增大,固化反应放热峰逐渐变得尖锐,起始反应温度(T_i)和峰顶温度(T_p)也越高。



a—5℃/min; b—10℃/min; c—15℃/min

图4 BAN/HTMA 体系在不同 β 下的 DSC 曲线

由图 4 可以得到,树脂在不同 β 下的 T_i , T_p 和峰终温度(T_f),见表 1。

表1 不同 β 下的 DSC 数据

$\beta/(\text{℃} \cdot \text{min}^{-1})$	峰 1			峰 2		
	T_i	T_p	T_f	T_i	T_p	T_f
5	98.06	122.18	159.55	182.54	225.96	266.03
10	107.74	135.38	182.68	203.18	243.53	281.44
15	116.12	143.06	181.52	208.84	242.45	289.12

为确定固化温度,消除 β 对固化反应放热温度的影响,以 β 分别对 T_i , T_p , T_f 作图,外推至 $\beta=0$,如图 5 所示。所对应的温度分别为凝胶化温度(T_{gel}),固化温度(T_{cure})和后处理温度(T_{treat})。

由图 5 峰 1 曲线外推关系可以得到: $T_{\text{gel}}=88^\circ\text{C}$, $T_{\text{cure}}=114^\circ\text{C}$, $T_{\text{treat}}=155^\circ\text{C}$ 。同理,由图 5 峰 2 曲线外推关系可以得到: $T_{\text{gel}}'=173^\circ\text{C}$, $T_{\text{cure}}'=223^\circ\text{C}$, $T_{\text{treat}}'=257^\circ\text{C}$ 。因该体系固化过程中会放出气体小分子,故不能制备树脂浇注体来进一步研究其固化树脂性能。因此结合凝胶化时间测试初步选定的固化工艺为:模压温度为 160℃,固化时间为 20 min;后处理工艺为:140℃/1 h+150℃/1 h+160℃/2 h,为复合材料的模压成型提供了实验依据与参考。

2.3 不同烯丙基醚化程度对 BAN 模塑料性能的影响

根据以上工艺条件,对以 BAN(不同烯丙基醚化程度)为基体、普通维纶为增强材料、HTMA 为固化剂的 BAN 模塑料预浸料进行模压成型,对成型的模塑料性能进行了测试,结果如表 2 所示。

由表 2 可知,BAN 的性能与改性树脂中烯丙基醚化程度有很大的关系。随着烯丙基醚化程度的增

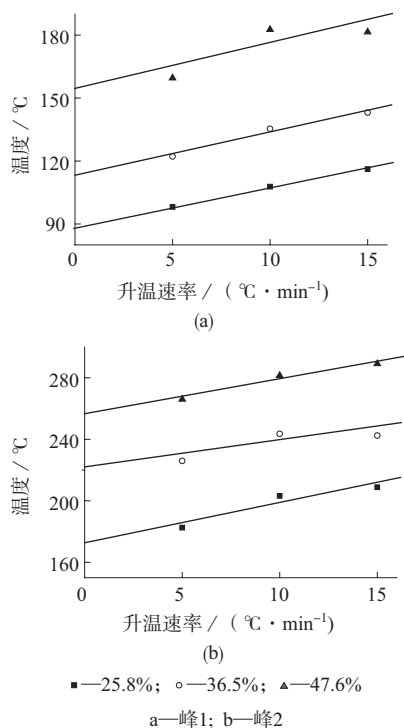
图5 β -T 的关系曲线

表2 不同烯丙基醚化程度的 BAN 制备纤维增强模塑料的性能

性能	烯丙基醚化程度 / %		
	25.8	36.5	47.6
密度 / (g · cm ⁻³)	1.26	1.35	1.27
收缩率 / %	0.55	0.59	0.58
吸水率 / %	0.38	0.36	0.27
马丁耐热温度 / °C (经后处理)	132	119	112
冲击强度 / (kJ · m ⁻²) (无缺口)	21.3	23.6	34.8
缺口冲击强度 / (kJ · m ⁻²)	15.8	18.1	28.7
弯曲强度 / MPa	86.8	89.6	69.1
弯曲弹性模量 / GPa	3.93	5.00	3.49
表面电阻率 / 10 ¹⁶ Ω	2.72	0.96	0.36
体积电阻率 / 10 ¹⁶ (Ω · cm)	6.38	1.57	1.13

加,收缩率基本不变,但是由于固化过程中 HTMA 受热会有小分子放出,造成试样内部有微小空腔,因此收缩率比较大;吸水率有所降低,这是由于烯丙基醚化程度越高,能够与之加成反应的 BMI 越多,固化后的树脂分子链的交联密度大,网络结构致密,酚羟基的相对浓度会减小,这就相当于在单位质量中减少了亲水基团的数目,固化物耐水性变好;马丁耐热温度降低,这是因为随着烯丙基醚化程度的增加,固化树脂的分子链的刚性下降,从而导致耐热性下降;冲击性能提高,其原因是随着烯丙基醚化程度的增加,分子链中形成的柔性醚键增多,增加了树脂的韧性,从而使冲击性能提高;弯曲强度先增加后减小,其原因随着烯丙基醚化程度的增加,分子链中形成的柔性醚键增多,增加了树脂的韧性,从而

使冲击强度增大;弯曲强度先升高后降低,其原因是随着烯丙基醚化程度的增加,引入的 BMI 基团增多,分子链刚性增强,但当烯丙基醚化程度增加到一定程度,柔性醚键又会导致分子链刚性下降,从而使弯曲强度先升高后降低^[7-8];电绝缘性能下降,其原因是支化使分子链间作用力减弱,分子链活动能力增加,因而使电绝缘性能减弱。因此,综合对比各项性能测试数据,当烯丙基醚化程度为 36.5% 时,以 BAN 为基体制备的模塑料综合性能最佳。

3 结论

(1) 分别合成了 AEN 和 BAN,并用 FTIR 分析,表明 AEN 中存在烯丙基基团以及共聚反应进行得比较完全。

(2) 用 DSC 法和凝胶化时间确定了 BAN 的固化工艺,模压温度为 160 °C,后处理工艺为 140 °C / 1 h + 150 °C / 1 h + 160 °C / 2 h,为复合材料的模压成型提供实验依据与参考。

(3) 综合对比各项性能测试数据可知,当烯丙基醚化程度为 36.5% 时,以 BAN 为基体制备的模塑料综合性能最佳。

参考文献

- [1] Ashok K A, Alagar M. Synthesis and characterization of siliconized epoxy-1,3-bis (ma-leimido) benzene intercrosslinked matrix materials[J]. Polymer, 2002, 43:693-702.
- [2] Vanaia A. Synthesis and characterization of epoxy-novolac/bismaleimide networks[J]. Euro-Pean Polymer Journal, 2002, 38:187-193.
- [3] Wang Juanjuan, Ma Xiaoyan, Liang Guozheng. BMI modification research progress[J]. Journal of Thermosetting Resins, 2003, 18(5): 25-29.
- [4] 孟庆荣. 双马来酰亚胺及其与烯丙基醚化酚醛树脂的共聚研究 [D]. 天津: 河北工业大学, 2007.
- [5] Meng Qingrong. BMI and its copolymerization with allyl etherification phenolic resin research [D]. Tianjin: Hebei University of Technology, 2007.
- [6] Leite P R S, Soares B G, Sirqueira A S. Dynamically vulcanized polypropylene / styrene-butadiene rubber blends: The effect of a peroxide / bismaleimide curing system and composition[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2011, 120(2):981-990.
- [7] Luo Z H, Liu F, Wei L H, et al. Study on BMI modified allyl-functional novolac resin / silica cloth composites: effect of allylation degree on thermal and mechanical properties[J]. Polymer Composites, 2007, 28(2):180-185.
- [7] 王德君,王汝敏,魏晓莹,等. 固化剂对 BMI 改性酚醛模塑料性能的影响 [J]. 工程塑料应用, 2012, 40(7):81-84.

Wang Dejun, Wang Rumin, Wei Xiaoying, et al. Curing agent on the properties of BMI phenolic molding compound effect [J]. Engineering Plastics Application, 2012, 40(7):81-84.

[8] Zeng X L, Sun R, Yu S H, et al. Cure kinetics of epoxydized novolac resin[J]. Journal of Polymer Engineering, 2010, 30(9):535-548.

“CHINAPLAS 2014 国际橡塑展” 与时俱进， 迎合市场需求

塑料橡胶业在全球经济多变及不理想的情况下也受到一定的影响，但配合市场机遇和国家政策，橡塑企业亦能稳步上升。据我国海关数据显示，2013年1~7月的塑料制品出口累计金额比去年同期增长13.7%，环比增长下调4.4%。2012年，全国橡胶工业总产值8365.8亿元，同比增长15.5%，比上年回落11.7%。纵使塑料及橡胶工业增长放缓，但在国家政策工业化、信息化、城镇化和农业现代化的推动下，定为广泛应用于汽车、建筑、家电电子和包装等的橡塑行业带来更多的市场机遇。据预测，2013年中国汽车产销量的增长有7%，建筑业的增速则达15%。

作为亚洲首屈一指及全球第二的橡塑工业展，“CHINAPLAS 2014 国际橡塑展”（第28届中国国际塑料橡胶工业展览会）将于2014年4月23至26日在上海新国际博览中心再次突破规模上的历史纪录。预计，展商数目将超过2900家，展览面积逾220000 m²，包括来自我国、奥地利、加拿大、法国、德国、意大利、日本、韩国、瑞士、中国台湾省、土耳其、英国及美国的国家及地区展团，展会将为多个行业买家提供一个国际化的采购平台。

在众多展商中，其中有超过1000家展商带来应用于汽车行业最新相关的设备及材料，建筑的超过600家，电子信息及电器行业的逾700家，包装的超过1100家。展品将以十一大主题专区区分，方便买家采购。包括：挤出机械专区、注塑机械专区、化工及原材料专区、辅助设备及测试仪器专区、模具及加工设备专区、薄膜技术专区、塑料包装及吹塑机械专区、橡胶机械及设备专区、中国出口机械及原料馆、生物塑料专区，以及半制成品专区。

展会主办方雅式展览服务有限公司董事长表示，中国的塑料原料和机械产业，从2008年的全球金融危机以来，帮助了产业快速升级。很多企业从中了解到了低端模式难以让它们持续发展，创新技术和管理、提升品质以及紧随国家政策，如节能、高效、环保等才是发展之道。同时企业亦应因市场变化而改变市场策略，将资源集中在高增长的行业和领域，近年人工成本上涨，自动化设备的需求因此增加。

“CHINAPLAS 2014 国际橡塑展”亦与时俱进，展出的3200多台橡塑机械设备及多元化的化工原材料中，大部分机械展品既具有节能减排的环保功能，又拥有高效、自动化等特点，而琳琅满目的化工原材料还满足安全、轻量化、美观、多功能、保温、防水等不同行业的市场需求。

已报名的知名橡塑机械展商包括：海天、震雄集团、赫斯基、恩格尔机械、德马格、住重、金纬集团、金湖集团、联塑、宁波方力、马斯特模具、柳道、ACS、科乃而等。化工原材料的

巨头，如巴斯夫、埃克森美孚、帝人、帝斯曼、三菱、普立万、杜邦、陶氏、沙伯基础、朗盛等亦将参与此盛事。

展会的观众入场收费为30元人民币（一天票）及50元人民币（四天票）。欲享免费入场，请于2014年2月17日前登入 www.ChinaplasOnline.com 预先登记成为观众，成功登记者可于开展前收到观众入场牌，进场参观方便快捷。此外，预先登记观众可在展会的网站及应用程序享用“我的参展商”的功能。它能帮助观众从参展商名单中，选择并整理个人参展商列表，以及记笔记。参展商名单及应用程序将于2014年初公布。（雅式公司）

米拉克龙在 2013K 展中展示挤出技术

米拉克龙挤出系统在2013K展中展示了TP75和带多通槽的PAK250。TP75是一种反向旋转啮合型双螺杆挤出机，适用于截面、管道和木塑复合材料生产。TP75标准配置为节能交流电动机驱动，以及用于精确进程控制的主动式螺杆油冷却。可选配件包括环保的干式真空泵，钨螺杆及用以降低长期维护成本的相关备件。TP75采用的是米拉克龙的MOSAIC[®] 控制系统，提供先进加工控制。当与一个或多个双或单螺杆模型结合时，MOSAIC控制系统能够控制挤出机，并支持系统中的其它后续设备。

这些特征使得TP75可将回收再利用的物料及与其相应的新原材料混合共挤。

米拉克龙协同使用TP双平行模型和TC双圆锥模型，为共挤截面市场提供解决方案。其特征包括辅助设备的自动衔接，使得针对生产不同产品的调整更加容易，并使用其MOSAIC[®] 作为控制单点。例如，共挤系统中的技术允许组合机器创造出特征为一个纯外层和一个以再循环材料为内核的产品，生产能力可达到1360 kg/h，并可减少浪费。

PAK250是一种专门用于医疗市场的挤出机，也在K展中展示。该机器生产的最常见产品是用于无毒烤漆塑化剂的软质PVC。特征包括：

- (1) 由MOSAIC控制；
- (2) 可根据用户需求订制设计螺杆；
- (3) 便于清洁；
- (4) 使用便于维护的不锈钢罩壳和漏斗。

在K展中，PAK250的特色来自于合作伙伴Conair的多通槽（型号HTMP-18-4）。这种槽用于生产软质PVC医疗用管，生产效率很高，并且可减少压痕。多通过槽的优点是在挤压过程中能够减少管道延伸。其它主要特征包括：

- (1) 16英寸伺服驱动第一个传动轮；
- (2) 带有封闭环真空系统的真空室；
- (3) 紫外线水处理系统；
- (4) 不锈钢槽，可轻松维护和清洗。

（代）