

苯并恶嗪改性酚醛树脂模塑料的研究

韩小勇 王汝敏 余雯 魏晓莹

(西北工业大学理学院应用化学系, 西安 710129)

摘要 合成了单环苯并恶嗪树脂(BZ),利用不同的维纶短纤维对苯并恶嗪/酚醛树脂(PF)共混体系进行增强。采用傅立叶红外光谱、核磁共振对BZ的结构进行了表征,采用差示扫描量热研究了共混体系的固化行为,并对模塑料的力学性能、热性能等进行了研究。结果表明,PF降低了BZ的固化温度,共混树脂体系具有良好的工艺性,共混树脂体系各项性能比纯PF有明显提高,普通维纶纤维(PVAF)增强模塑料的性能不如高性能维纶纤维(PVAF1),BZ4/PVAF1体系的冲击强度和弯曲强度分别为116.1 kJ/m²和109.3 MPa,马丁耐热温度为153.8℃。

关键词 苯并恶嗪 酚醛 模塑料

酚醛树脂(PF)自1872年由拜耳首次合成至今已有100多年的历史,由于它具有残炭率高、耐热性优良、物理力学性能好、工艺性好等优点,在航空宇航工业中作为热固结构和烧蚀复合材料的基体应用占有重要的地位^[1-2]。但PF也存在脆性、固化时释放小分子、存储期短等缺点,因此限制它的应用^[3-4]。国内外对PF的改性做了大量的工作,如采用橡胶、腰果油、新型固化剂、钼、硼、无机纳米粒子等方法进行改性,同时开发了一些新型树脂改性,如苯并恶嗪树脂(BZ)^[5-6]。

苯并恶嗪作为一类新型热固性工程塑料,既保留了传统PF优良的阻燃性和耐热性,又具有聚合时无小分子放出、固化时体积近似零收缩、低吸水率、优异电性能以及力学性能等,广泛地应用于高性能涂料、胶粘剂、结构材料和耐高温电绝缘材料等的领域^[7-8]。

20世纪90年代以来,苯并恶嗪树脂的研究应用步伐加快,孙明宙等^[9]研究了苯并恶嗪/PF共混的反应特性,结果表明,共混工艺是可行的,同样的反应条件,共混体系的反应活性更高;刘峰等^[10]利用玻璃布增强苯并恶嗪/PF共混体系,结果表明,复合材料的各项性能均优于纯树脂体系,且耐热和耐烧蚀性能突出,可用作耐烧蚀材料。笔者用BZ以不同比例共混改性热塑性PF,以短切维纶纤维(PVAF)增强共混树脂体系,并对体系的反应特性和性能进行了研究。

1 实验部分

1.1 主要原材料

苯胺、多聚甲醛、苯酚:分析纯,天津市红岩化学试剂厂;

热塑性PF:工业级,西安树脂厂;

六次甲基四胺:分析纯,天津市福晨化学试剂厂;

固化促进剂、脱模剂、酒精:工业级,市售;

丙酮:分析纯,市售;

滑石粉:工业级,市售;

PVAF:工业级,福建化纤集团;

高性能维纶短纤维一(PVAF1):工业级,兰维公司;

高性能维纶短纤维二(PVAF2):工业级,皖维公司。

1.2 主要仪器及设备

傅立叶红外光谱(FTIR)仪:WQF-310型,北京第二光学仪器厂;

核磁共振(NMR)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;

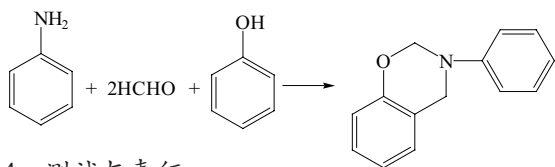
马丁耐热试验箱:110A型,自制;

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;

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。

1.3 BZ的合成

将按比例称量好的多聚甲醛和苯胺加入三口烧瓶中,冷水浴搅拌1h。加热到60℃左右,加入苯酚,升温至105℃,保温回流1h,最后减压脱水,至反应液不再有气泡产生,停止脱水,倒出树脂。反应原理为:



1.4 测试与表征

FTIR 分析: KBr 压片;

$^1\text{H-NMR}$ 分析: 溶剂为氘代丙酮, 内标为 TMS;

DSC 分析: 氮气气氛, 升温速率为 $10^\circ\text{C}/\text{min}$;

凝胶化时间: 铁板法;

马丁耐热温度按 GB/T 1035-1970 测试;

冲击强度按 GB/T 1451-2005 测试;

弯曲性能按 GB/T 1449-2005 测试;

收缩率按 GB/T 1404.2-2008 测试。

1.5 预浸料的制备

将共混树脂体系按表 1 所示的配方溶于丙酮和工业酒精的混合溶液中得到树脂胶液, 取计量的固化促进剂、脱模剂和其它填料, 混合均匀后倒入胶液, 搅拌成悬浮液, 将已经表面处理且烘干的短切纤维加入胶液中, 混合均匀, 撕松, 晾干, 低温烘箱进一步烘干, 密封包装待用。

表 1 共混树脂混合比例

共混树脂 代号	混合物质量比/%	
	PF	BZ
BZ1	90	10
BZ2	80	20
BZ3	70	30
BZ4	60	40

1.6 预浸料的基本性能

预浸料的基本性能见表 2。

表 2 预浸料基本性能

基本性能	参数
含胶量(质量分数)/%	44
纤维长度/mm	36
纤维取向	无定向
挥发分质量分数/%	< 5

1.7 模压和后固化

将定量的预浸料迅速加入预热好的模具中, 然后不断地加压泄压(压力逐渐加大), 最终保持在 40 MPa 左右, 180°C 下保压 30 min 后取出。后处理工艺: $90^\circ\text{C}/1\text{ h}+130^\circ\text{C}/2\text{ h}+160^\circ\text{C}/2\text{ h}+180^\circ\text{C}/1\text{ h}$ 。

2 结果与讨论

2.1 结构表征

(1) FTIR 表征

图 1 为 BZ 的 FTIR 图谱, 由图 1 可以知道, 3040 cm^{-1} 为苯环 C—H 的伸缩振动特征峰。1600、

1490 、 1456 cm^{-1} 为苯环骨架振动特征峰。 1230 cm^{-1} 为 C—O—C 不对称振动吸收峰, 1030 cm^{-1} 为 C—O—C 对称收缩振动吸收峰。 1158 cm^{-1} 为 C—N—C 的不对称伸缩振动特征峰, 1302 cm^{-1} 为恶嗪环上 CH_2 摇摆振动特征峰。 950 cm^{-1} 为恶嗪环特征峰。 753 cm^{-1} 和 694 cm^{-1} 都是苯环上 $=\text{C—H}$ 的面外弯曲振动吸收峰。

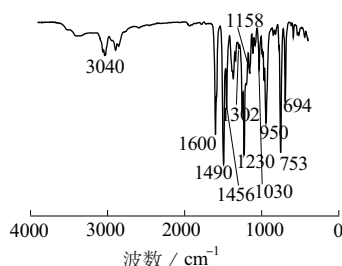


图 1 BZ 的 FTIR 图谱

(2) $^1\text{H-NMR}$ 表征

图 2 为 BZ 的 $^1\text{H-NMR}$ 图谱: $\delta=4.665$ 为 $\text{Ar—CH}_2\text{—N—Ar}$ 的亚甲基的质子峰, $\delta=5.411$ 为 $\text{Ar—O—CH}_2\text{—N—Ar}$ 的亚甲基的质子峰。可以看出, 上述两个峰的面积的比值约为 1, 说明上述两个峰为恶嗪环的特征峰, 产物中成功引入了恶嗪环结构。 $\delta=6.573\sim 7.275$ 为苯环上的质子峰。

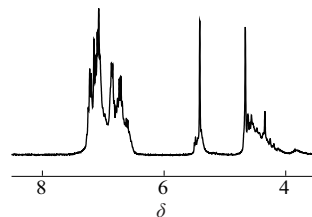


图 2 BZ 的 $^1\text{H-NMR}$ 图谱

综上所述, 合成了预定结构的苯并恶嗪单体。

2.2 树脂体系固化反应

(1) DSC 分析

图 3 为 BZ 和体系 BZ4 在升温速率为 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 的 DSC 对比, BZ 只有一个固化峰, 对应的是 BZ 的热开环固化反应, 峰值温度在 208°C 。共混体系有三个固化峰, 第一个峰对应的是 PF 的固化峰, 峰值温度约为 130°C , 第二个峰为 BZ 受 PF 催化开环固化反应, 峰值温度约为 153°C , 第三个峰为 BZ 的热开环固化反应, 峰值温度约为 190°C 。由图 3 可以看出, 纯 BZ 固化反应的放热非常集中, BZ4 体系中由于 PF 中酚羟基和邻、对位活泼氢的存在, 促进了恶嗪环在低温下的开环, 因此 BZ 的固化温度向低温移动了, 但同时放热反应温度范围加宽、放热量增大。

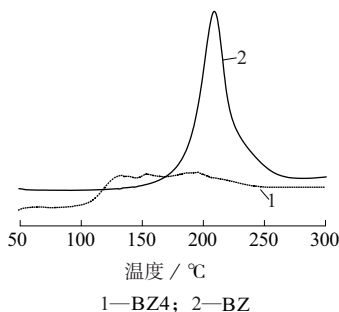


图3 BZ、BZ4体系的DSC对比

(2) 凝胶化时间

凝胶化时间可以表征热固性树脂由线性结构向体型大分子转化的过程,表3为BZ和BZ4体系不同温度下的凝胶化时间。从表3可以看出,BZ4体系的凝胶化时间短,这与DSC分析结果一致,从工艺角度讲,BZ4体系具有高活性、凝胶化时间短的特点,适合模压工艺。

表3 两体系不同温度凝胶化时间

BZ		BZ4	
温度/℃	时间/s	温度/℃	时间/s
220	79	180	44
210	116	170	58
200	180	160	64
190	246	150	79
180	402	140	116

2.3 模塑料性能

共混树脂体系中存在三类反应:PF、BZ自固化及二者的共聚反应。表4是PVAF增强树脂体系模塑料的各项性能指标。

表4 PVAF增强模塑料的性能

体系	收缩率/%	马丁耐热/℃	冲击强度/ kJ·m ⁻²	弯曲强度/ MPa	弯曲弹性模量/ GPa
PF/PVAF	0.79	121.8	19.7	86.9	5.5
BZ1/PVAF	0.72	114.5	19.0	89.0	5.2
BZ2/PVAF	0.68	117.4	20.5	93.0	5.0
BZ3/PVAF	0.66	120.1	30.3	96.3	5.2
BZ4/PVAF	0.60	123.8	34.4	98.4	5.3

由表4可以看出,共混体系的收缩率较纯PF体系有改善,这是由于BZ开环自固化时体积近似零收缩且无小分子放出,使得体系结构更加致密;共混体系的马丁耐热温度与纯PF体系相当或小幅下降,且随着BZ的增加小幅地增加,这是由于BZ开环固化温度高,且强烈的氢键缔合作用限制了分子链的运动,阻止了网络结构的拓展,共混体系的固化度降低,随着BZ含量的增加,固化度提高,马丁耐热小幅上升;体系的冲击强度、弯曲强度增大,弯曲弹性模量小幅降低,BZ4/PVAF体系相对于PF/PVAF冲击强度增加了70%,弯曲强度增加了

13%,这是由于体系中BZ含量较少时,PF自固化优先,体系的脆性大,随着BZ含量的增加,体系中共聚的机会增大,柔性链段增多。BZ4体系的综合性能最优。

表5是用高性能维纶纤维增强体系BZ4的性能。表5与表4比较可以看出,高性能维纶纤维增强时的耐热和力学性能较PVAF增强时有大幅度的提高,增强效果明显,其中以PVAF1增强时的耐热性能和冲击性能优异,其它指标同PVAF2增强时接近,所以PVAF1增强树脂体系的综合性能最佳。

表5 高性能维纶纤维增强模塑料的性能

体系	收缩率/%	马丁耐热/℃	冲击强度/ kJ·m ⁻²	弯曲强度/ MPa	弯曲弹性模量/ GPa
BZ4/PVAF1	0.42	153.8	116.1	109.3	6.2
BZ4/PVAF2	0.40	135.4	55.9	124.0	7.0

3 结论

(1)合成了BZ树脂,可在加热下开环自固化,但固化温度高。

(2)共混体系中,PF对BZ的开环起着催化作用,降低了固化温度,同时共混树脂具有良好的工艺性。

(3)PVAF增强树脂体系时以体系BZ4改性效果最佳,高性能维纶纤维的增强效果比PVAF的要好,其中以PVAF1增强时的综合性能最优:收缩率为0.42%,冲击强度和弯曲强度分别为116.1 kJ/m²和109.3 MPa,马丁耐热温度达153.8℃。

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,2003:1,5.
- [2] Wang Mingcun, Wei Liuhe, Zhao Tong. A novel condensation-addition-type phenolic resin (MPN): Synthesis, characterization and evaluation as matrix of composites [J]. Polym, 2005, 46 (21): 9202-9210.
- [3] Wang Mingcun, Yang Ming, Zhao Tong, et al. Acetylene-grafted resins derived from phenolics via azo coupling reaction [J]. Eur Polym J, 2008, 44 (3): 842-848.
- [4] Ma Hengyi, Wei Genshuan, Liu Yiquan, et al. Effect of elastomeric nanoparticles on properties of phenolic resin [J]. Polym, 2005, 46 (23): 10568-10573.
- [5] 王艳志,马勤,冯辉霞. 酚醛树脂的复合改性研究进展[J]. 应用化工, 2009, 38 (2): 286-288.
- [6] 顾宜,谢美丽,刘新华,等. 开环聚合酚醛树脂研究进展[J]. 化工进展, 1998, 17 (2): 43-47.
- [7] 张建,刘向阳,顾宜. 高性能苯并恶嗪模压复合材料的研究[J]. 塑料工业, 2009, 37 (3): 78-81.

- [8] 杜学峰,莫越奇.高性能苯并恶嗪基复合材料研究进展[J].化工新型材料,2007,35(9):32-35.
- [9] 孙明宙,张薇薇,顾宜,等.苯并恶嗪/酚醛共混树脂反应特性的研究[J].宇航材料,2004,34(6):33-37.
- [10] 刘峰,赵西娜,陈轶华.酚醛改性苯并恶嗪树脂及其复合材料性能[J].复合材料学报,2008,25(5):57-63.

STUDY ON PHENOLIC RESIN MOLDING COMPOUND MODIFIED BY BENZOXAZINE

Han Xiaoyong, Wang Rumin, She Weng, Wei Xiaoying

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

ABSTRACT A single-ring benzoxazine (BZ) was synthesized and benzoxazine/phenolic resin blends were reinforced by different velen short fibers. The structure of BZ was characterized by FTIR, $^1\text{H-NMR}$, curing behavior of the blends was studied by DSC, mechanical properties, thermal properties etc. of the molding compound were also studied. The results showed that phenolic resin reduced the curing temperature of BZ, the resin blends had a good process performance, properties of the resin blends were improved significantly relative to pure phenolic resin, the properties of the molding compound reinforced by high-performance velen fibers were better than by the ordinary velen fibers, the impact strength and flexural strength of the BZ4/PVAF1 were 116.1 kJ/m^2 and 109.3 MPa , the Marten's temperature was 153.8°C .

KEYWORDS benzoxazine, phenolic resin, molding compound

可降解的“安全塑料”海藻投入医疗领域

人们发现以植物等生物材料制造的塑料相对来说比较“绿色”,因为作为垃圾可在土壤中迅速分解,然而问题是,目前制造这种“安全塑料”的主要原料是宝贵的食物玉米,而且玉米眼下还被大量用来制取生物燃料,身价正与日俱增。鉴于此,日本科学家另辟蹊径,把目光投向沿海随处可见的海藻。

据悉,东京大学和北海道工业技术中心组织的一个科研组,已率先在全世界开辟了一条以海藻制塑料的新途径。他们先用酶将海藻中的纤维素、淀粉等分解使其转化成葡萄糖,然后仿效酿造日本米酒工艺,放入以葡萄糖为主食的乳酸菌,产生独立的乳酸,最后再利用白金等金属做触媒,结合成聚乳酸。而聚乳酸正是制取“安全塑料”的最理想材料。

这种可降解的“安全塑料”最适宜投入医疗领域,因为聚乳酸可在人体内自然分解,如用以制取手术缝合线,手术

过后便少了拆线的麻烦。

(中聚网)

拜耳聚酯化合物将节省能耗提高能源效率

拜耳材料科技表示,加大聚氨酯和聚碳酸酯的应用可大幅提高能源的利用效率。

近日拜耳的首席执行官 Patrick Thomas 表示:“公司运用先进的技术,特别是高技术保温材料以及照明方案,建造零排量建筑物。将聚氨酯应用于建筑是大幅提高能源利用效率的关键。拜耳不仅将聚碳酸酯用于风力涡轮机,还在研究将波能应用于生活中,这比太阳光电和风能还要有效。”

随着轻质理念的深入,汽车行业对聚碳酸酯的应用不断扩大,比如说布加迪威龙跑车的玻璃装配系统,以及阳光动力号飞机的机身,都运用了聚碳酸酯。

德国约 4% 的能源都是用于生产氯,而公司的技术可以帮助节省 30% 的能源,相当于一个核电站所发的能量。

(中聚网)

鞍山君利工程塑料有限公司

鞍山君利工程塑料有限公司是股份制企业,生产以工程塑料为主的改性材料。由教授级高级工程师、中国塑料加工工业协会专家委员会专家赵文聘负责生产技术。可为用户提供增强、增韧、复合、阻燃、环保阻燃、抗静电、耐磨、塑料合金类系列改性工程塑料。公司竭诚为用户“量身订做个性化需求的产品,为客户创造价值”。公司通过 ISO9001:2000 国际质量管理体系认证。公司宗旨:信誉第一;质量第一。

欢迎新老客户前来指导、合作!

- 改性品种:PA66、PA6、PP、PE、ABS、AS、HIPS、POM、PC、PC/ABS、PBT、PET、PVC 等系列改性塑料。
- 适用行业:家电、汽车、机械、铁路、纺织、石油化工、煤矿、农业等。

经理:徐长旭 13604228259, xuchangxu315@163.com

总工:赵文聘 13804910274, zhaowenpin315@163.com

地址:辽宁省鞍山市腾鳌镇黄县 邮编:114225 电话:0412-8935903 传真:0412-8935803 网址:www.asjls.com