

BMI 改性苯并恶嗪树脂及其复合材料研究

李 玲 陈剑楠

(中北大学材料科学与工程学院,太原 030051)

摘要 采用双马来酰亚胺(BMI)对苯并恶嗪进行改性,通过溶液法制备了苯并恶嗪/BMI树脂基玻璃布复合材料,对其力学性能和吸水性能进行了研究,并研究了苯并恶嗪/BMI树脂体系的物理性能和反应特性。结果表明,随BMI用量的增加,苯并恶嗪/BMI树脂体系的凝胶时间缩短;体系的聚合过程只有一个放热峰,峰顶温度为232℃,且与BMI的用量无关;随BMI用量的增加,复合材料的弯曲强度和冲击强度升高,吸水率下降。

关键词 苯并恶嗪 双马来酰亚胺 层压板

苯并恶嗪树脂是以醛类、酚类和胺类化合物经缩合反应得到的含有O、N六元杂环的化合物,它在热的作用下可开环聚合得到交联聚合物,其交联网络结构与酚醛树脂类似,故又被称为开环聚合酚醛树脂。与传统酚醛树脂相比,它具有在开环聚合过程中不需要强催化剂、不释放低分子物质、固化收缩率几乎为零、制品孔隙率低、耐腐蚀性好及灵活的分子设计性等优点。然而,苯并恶嗪树脂尽管有较高的玻璃化转变温度(T_g)和良好的力学性能,但其交联密度相对较低,与许多热固性树脂一样存在着固化物脆性大的问题。为了进一步扩大苯并恶嗪树脂的应用范围,许多科学工作者对苯并恶嗪树脂进行了改性研究。有学者^[1~3]对环氧树脂改性苯并恶嗪树脂进行了研究,发现加入环氧树脂后会大大增加其交联密度,提高其力学性能,在损失少量硬度的情况下增加材料的韧性。J. Jang等^[4]用端羧基丁腈橡胶来改性苯并恶嗪/碳纤维复合材料,发现复合材料的韧性几乎没有改善。T. Takeichi等^[5]利用聚酰亚胺(PI)和聚酰胺酸(PAA)改性苯并恶嗪树脂。由于PAA中羧酸的催化作用,使苯并恶嗪/PAA的固化温度较苯并恶嗪的低,苯并恶嗪/PI和苯并恶嗪/PAA都可以形成交联网络结构,苯并恶嗪/PI的韧性较好,而苯并恶嗪/PAA较脆,但其热稳定性比苯并恶嗪提高了。笔者采用双马来酰亚胺(BMI)树脂与苯并恶嗪树脂热预聚的方法对苯并恶嗪进行改性^[6],该方法工艺简单,为苯并恶嗪树脂的改性提供了新方法。在此基础上,制备了苯并恶嗪/BMI树脂基玻璃布层压板,并对层压板的性能进行了研究。

1 实验部分

1.1 主要原材料

甲醛溶液:质量分数37%,分析纯,石家庄市有机化工厂;

苯胺:化学纯,北京海淀区新星试剂厂;

BMI树脂:自制,参见文献[7];

双酚A:分析纯,天津市化学试剂一厂;

氢氧化钠:分析纯,北京化工厂;

盐酸:分析纯,北京化工厂;

乙醚、丙酮:工业品,兴安化学材料有限公司;

玻璃布:南京玻璃纤维研究院。

1.2 仪器、设备

平板硫化机:XQLB-350×350型,上海第一橡胶机械厂;

差示扫描量热(DSC)仪:DSC 204型,德国Netzsch公司;

机械拉力试验机:LJ-10000N型,承德试验机厂;

冲击试验机:XJU-22型,承德试验机厂。

1.3 试样制备

(1) 苯并恶嗪树脂的合成

在250 ml四口烧瓶中加入0.4 mol甲醛、0.2 mol苯胺和0.1 mol双酚A,恒温回流反应3 h,得到浅黄色粘稠液体,加入乙醚溶解,然后分别用氢氧化钠溶液、盐酸溶液和蒸馏水洗涤两次,经真空干燥后得到白色粉末状苯并恶嗪树脂。

(2) 苯并恶嗪/BMI树脂基玻璃布复合材料的制备

将苯并恶嗪树脂和BMI树脂以不同配比复配,研磨使之混合均匀,在一定温度下熔融预聚,得到苯并恶嗪/BMI树脂体系。将其在丙酮中溶解,均匀涂刷在玻璃布上,在室温下使丙酮挥发,控制含胶量在45%~50%左右。待挥发分质量分数低于1%时铺层,置于涂有脱膜剂的模具中,在平板硫化机上制备

层压板, 压制工艺为: 压力为 1 MPa, 160℃/2 h + 180℃/2 h + 200℃/2 h + 220℃/2 h。

1.4 性能测试

凝胶时间: 称取约 5 g 树脂放在聚速板上, 记录树脂在恒定温度下由熔融到拉丝的时间, 即凝胶时间;

DSC 分析: 在氮气气氛中测试苯并恶嗪/BMI 树脂体系的熔融和固化反应放热过程, 升温速度为 10℃/min;

- 弯曲性能按 GB/T 9341 - 2000 测试;
- 冲击性能按 GB/T 1843 - 1993 测试;
- 吸水率按 GB 1462 - 1988 测试;
- 预浸料树脂流动度按 GB 5260 - 1985 测试。

2 结果与讨论

2.1 苯并恶嗪/BMI 未固化体系的物理性能

(1) 熔融性能

表 1 列出 BMI 的用量对苯并恶嗪树脂熔融性能的影响。从表 1 可以看出, 苯并恶嗪/BMI 体系的熔点低于苯并恶嗪, 并且随着 BMI 用量的增加, 体系的熔点下降。当 BMI 质量分数达到 50% 时, 苯并恶嗪/BMI 体系无明确的熔点。

表 1 BMI 的用量对苯并恶嗪树脂熔融性能的影响

BMI 质量分数 / %	熔点 / ℃	熔程 / ℃
0	161	149 ~172
30	134	115 ~153
40	104	85 ~113
50		

(2) 溶解性能

表 2 列出苯并恶嗪/BMI 体系的溶解性能。由表 2 可以看出, 苯并恶嗪/BMI 体系在乙醇中的溶解性较差, 而在三氯甲烷、2-丁酮、四氢呋喃中有较好的溶解性能, 特别是能溶于低毒性的丙酮中, 这有利于采用湿法制备预浸料。

表 2 苯并恶嗪/BMI 体系的溶解性能

BMI 质量分数 / %	丙酮	2-丁酮	乙醇	四氢呋	三氯甲烷
0	溶解	溶解	部分溶解	溶解	溶解
30	溶解	溶解	部分溶解	溶解	溶解
40	溶解	溶解	部分溶解	溶解	溶解
50	溶解	溶解	部分溶解	溶解	溶解
100	溶解	溶解			溶解

(3) 反应性能

苯并恶嗪/BMI 的反应性能可以由一定温度下的凝胶时间和 DSC 分析来表征, 图 1 示出在 180、200℃下, BMI 用量对苯并恶嗪/BMI 凝胶时间的影响。从图 1 可以看出, BMI 能有效降低苯并恶嗪的

凝胶时间, 提高反应活性, 并随着 BMI 用量的增大, 凝胶时间大幅度缩短, 说明 BMI 的加入可加速反应的进行。此外, 由图 1 还可看出, 随着体系固化温度的升高, 凝胶时间缩短。

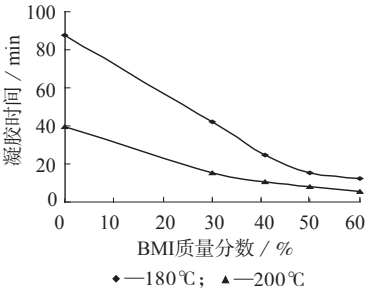


图 1 BMI 的用量对苯并恶嗪树脂凝胶时间的影响

图 2 是 BMI 质量分数为 5% 时苯并恶嗪/BMI 体系的 DSC 曲线。从图 2 可以看出, 苯并恶嗪/BMI 体系的 DSC 曲线有两个峰, 在 115 ~153℃有一个吸热峰, 峰顶温度为 134℃, 这是苯并恶嗪/BMI 体系熔融吸热造成的。在 155.6 ~303.4℃有一个放热峰, 峰顶温度为 232.4℃, 它对应于苯并恶嗪/BMI 体系的主要反应。由于其反应峰顶温度较高, 因此, 要得到交联密度较大的固化树脂需要较高的固化温度和后处理温度。

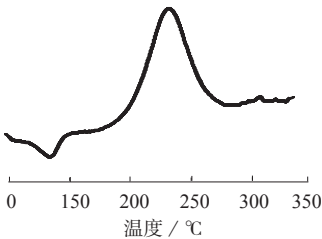


图 2 苯并恶 /BMI 体系的 DSC 曲线

表 3 列出 BMI 用量对苯并恶嗪树脂反应性能的影响。从表 3 可以看出, 苯并恶嗪/BMI 体系反应的放热峰峰顶温度约为 232℃, 明显低于苯并恶嗪和 BMI 单独固化时的反应放热峰峰顶温度。BMI 用量对反应的放热峰峰顶温度影响不大, 仅影响到起始反应温度, 并随 BMI 用量增加而降低。

表 3 BMI 的用量对苯并恶嗪树脂固化反应放热峰的影响

BMI 质量分数 / %	起始温度 / ℃	峰顶温度 / ℃	终止温度 / ℃
0	178.3	262.8	315.3
30	164.5	232.2	295.7
40	161.0	232.2	303.3
50	155.6	232.4	303.4
100	182.1	254.3	312.6

2.2 苯并恶嗪/BMI 玻璃布预浸料的树脂流动度

预浸料是复合材料成型过程中非常重要的中间材料, 预浸料树脂流动度是指流失树脂的百分比, 它

反应预浸料中树脂的交联程度。若苯并恶嗪/BMI 预聚程度高,成型时树脂不易流动,制品缺陷较多;反之,成型时树脂流失较多,会造成制品贫胶。预浸料树脂流动度是制定制品成型工艺的关键因素之一。表 4 是 160℃ 时苯并恶嗪/BMI 玻璃布预浸料树脂流动度的数据。从表 4 可以看出,纯苯并恶嗪预浸料树脂流动度为 5.8%,随着 BMI 用量的增多,树脂流动度变大,当 BMI 质量分数为 50% 时,预浸料树脂流动度为 8.3%。

表 4 苯并恶嗪/BMI 玻璃布 160℃ 时预浸料树脂流动度

BMI 质量分数/%	0	30	40	50
流动度/%	5.8	6.3	7.2	8.3

2.3 苯并恶嗪/BMI 玻璃布复合材料的力学性能

苯并恶嗪/BMI 树脂的固化反应平缓而均匀,固化过程无低分子挥发物产生,形成的固化物致密、缺陷较少。表 5 列出 BMI 用量对苯并恶嗪/BMI 玻璃布复合材料性能的影响。由表 5 可以看出,苯并恶嗪/BMI 玻璃布复合材料较苯并恶嗪玻璃布复合材料的性能优越。这是因为苯并恶嗪固化时可形成分子内和分子间的氢键,造成其交联密度相对较低。随着 BMI 用量的增加,苯并恶嗪/BMI 玻璃布复合材料的弯曲强度和冲击强度升高。当 BMI 质量分数达到 40% 时,苯并恶嗪/BMI 玻璃布复合材料的弯曲强度为苯并恶嗪复合材料的 2.4 倍,冲击强度为苯并恶嗪复合材料的 4.6 倍。这说明 BMI 破坏了苯并恶嗪分子内氢键的形成,从而使得苯并恶嗪/BMI 树脂的交联密度高于苯并恶嗪 的交联密度。

表 5 苯并恶嗪/BMI 玻璃布复合材料的力学性能

BMI 质量分数/%	0	30	40	50
弯曲强度/MPa	133.4	219.9	315.8	416.8
冲击强度/kJ·m ⁻²	30.9	129.0	140.6	158.3
吸水率/(% (48 h))	1.10	0.97	0.89	0.38

由表 5 还可以看出,BMI 可以有效降低苯并恶嗪树脂的吸湿性能,随 BMI 用量的增加,吸湿性能

下降。这说明 BMI 使生成的羟基数量减少,部分苯并恶嗪树脂未发生开环反应,从而使得苯并恶嗪/BMI 吸水率下降。

3 结论

- (1) 苯并恶嗪/BMI 树脂体系的熔点随 BMI 用量的增加而降低。
- (2) 苯并恶嗪/BMI 树脂体系的凝胶时间随 BMI 用量的增加而缩短。体系的固化过程只有一个放热峰,峰顶温度约为 232℃,明显低于苯并恶嗪和 BMI 单独固化反应的放热峰峰顶温度,且放热峰的峰顶温度与 BMI 的用量无关。
- (3) 苯并恶嗪/BMI 玻璃布复合材料的弯曲强度和冲击强度随着 BMI 用量的增加而升高,吸水率则相反。
- (4) BMI 改性苯并恶嗪树脂具有良好的工艺性能,能获得性能良好的苯并恶嗪/BMI 玻璃布复合材料。

参考文献

[1] Hatsuo I, Allen D J. Mechanical characterization of benzoxazine and epoxy[J]. Polymer, 1996, 37(20) : 4 487 - 4 495.

[2] 王劲,顾宜,谢美丽. 苯并恶嗪 - 环氧树脂基玻璃布层压板的研究[J]. 塑料工业, 2001, 29(5) : 6 - 8.

[3] Espinosa M A, Galià M, Cádiz V. Novel phosphorilated flame retardant thermosets: epoxy-benzoxazine-novolac systems[J]. Polymer, 2004, 45(18) : 6 103 - 6 109.

[4] Jang J, Hojung Yang. Toughness improvement of carbon-fibre /poly-benzoxazine composites by rubber modification[J]. Composites Science and Technology, 2000, 60(3) : 457 - 463.

[5] Takeichi T, Yong Guo, Rimdusit S. Performance improvement of polybenzoxazine by alloying with polyimide: effect of preparation method on the properties[J]. Polymer, 2005, 46(13) : 4 909 - 4 916.

[6] 李玲,陈剑楠. 改性 BMI/苯并恶嗪树脂的固化反应及其动力学的研究[J]. 中国胶粘剂, 2008, 17(10) : 23 - 26.

[7] 李玲,梁国正,范徽,等. 烯丙基酚氧树脂改性 BMI 研究[J]. 高分子材料科学与工程, 1999, 15(2) : 116 - 119.

BENZOXAZINE/BISMALEIMIDE RESIN CURING AND MORE TOUGHNESS
GLASS FABRIC LAMINATE MATERIALS

Li Ling, Chen Jiannan

(Institute of Material Science and Technology of North University of China, Taiyuan 030051, China)

ABSTRACT The resins of benzoxazine (Bz) and a bismaleimide (BMI) were thermally polymerized in differing proportion of each component(Bz/BMI) and their physical properties, cure property and Bz/BMI resins matrix laminate materials properties were investigated. The Bz/BMI resins could dissolve in acetone. The gelation time of Bz/BMI resins became shorter with the increase of BMI content. The DSC confirmed a lowering of the cure temperature of the Bz/BMI resins, T_p was shifted to 232℃in comparison to those of pristine BMI (255℃) and pristine Bz (262℃). We made the Bz/BMI resins matrix laminate materials in compression molding and their properties analysis showed that the Bz/BMI resins matrix laminate materials exhibited better mechanical properties than the re-

spective benzoxazines resins matrix laminate material. The flexural strength and impact strength were enhanced and moisture absorption could be degraded with the increase of BMI content.

KEYWORDS benzoxazine, bismaleimide, laminate materials

二氧化碳降解塑料产业进展迟缓

作为主要温室气体,二氧化碳的减排与资源化利用备受全球关注。目前我国在这一领域的研究已取得了突破性进展,尤其利用二氧化碳生产可降解塑料技术的问世,大大提高了我国控制温室气体排放、实现循环经济的能力。然而,5月上旬的实际调查采访却出乎意料:由于种种原因,目前国内二氧化碳降解塑料产业进展迟缓。

“由于二氧化碳降解塑料的成本高,价格高,销售比较困难,因此,我们暂时停止了生产。”5月7日,河南南阳天冠集团有关负责人这样对记者说。事实上,据记者了解,除了天冠之外,目前国内已经实现规模化生产的4套二氧化碳降解塑料装置,均未达产达标。一些地方强力推介的二氧化碳降解塑料招商项目,也大多难以落实。

目前我国开发成功的二氧化碳降解塑料技术主要有4种,即中科院长春应用化学研究所的以稀土配合物、烷基金属化合物、多元醇和环状碳酸酯组成的复合催化剂为核心的高效脂肪族聚碳酸酯制备技术;中科院广州化学所的以纳米催化剂为核心的二氧化碳与环氧丙烷反应生产全降解塑料技术;天津大学的以稀土络合催化剂为核心的二氧化碳与环氧氯丙烷共聚反应生产脂肪族聚碳酸酯技术;广东中山大学的以高效纳米催化剂为核心的环氧丙烷高效合成聚碳酸亚丙酯树脂技术。在这4种技术中,实现了产业化的有3种,依次是采用中科院长春应用化学研究所技术建成投产的内蒙古蒙西高新科技集团3000 t/a、中海石油化学股份公司3000 t/a降解塑料项目,采用广东中山大学技术建成投产的河南南阳天冠集团5000 t/a项目,以及采用中科院广州化学

所技术建成投产的江苏玉华金龙科技集团金龙绿色化学有限公司2000 t/a降解塑料项目。

由于这些项目规模小,所用催化剂要么是稀土系催化剂,要么是纳米催化剂,目前只能小批量生产,产量低、价格贵。此外,项目所需主要原料之一环氧丙烷和环氧氯丙烷价格也很高,再加上不菲的新产品推广费用,导致二氧化碳降解塑料的最终成本高达18000元/t以上。在石油基塑料价格随石油价格走低的情况下,二氧化碳降解塑料企业的成本压力越来越大,已经影响到企业的正常经营。

(工程塑料网)

Elastogran 携手 Artega 打造全聚氨酯车身跑车

Artega GT型跑车是当今世界上首款批量生产的全聚氨酯车身跑车,它由德国公司Artega推出,所用聚氨酯原料则由巴斯夫子公司Elastogran提供。这款跑车的挡泥板、尾部、前面及侧面全部使用Elastogran所提供的Elastolit聚氨酯解决方案。Elastolit是一种碳纤维增强型微孔聚氨酯材料,拥有很强的稳定性和抗冲击能力,极端低温条件下也不例外。

加工生产这些聚氨酯部件需要使用反应注射成型技术,将双组份液态的聚氨酯在1 s内注入密闭的模具中,15~30 s后即可完成脱模。由于所用的聚氨酯材料拥有很低的粘度,使它在反应过程中可以保持较好的流动性。碳纤维增强型微孔聚氨酯拥有较低的热膨胀系数,这使它在加工过程中可以保持高精度,并在高温下保持固有空间稳定性。

Artega GT的油耗量为8.9 L/100 km,二氧化碳排放仅为211 g/km。起步加速至100 km/h 仅需4.8 s,最高时速270 km/h。

(中聚网)

北京星贝达化工材料有限公司

(重庆、上海、广州也设仓库,供现货)

玻纤增强 PA66 膨胀型(无卤)阻燃剂 ST-EPFR-200A

新近推出环保膨胀型磷-氮阻燃剂。ST-EPFR-200A 专为各种阻燃玻纤增强尼龙(PA)66制品所设计;在25%玻纤增强PA66中,加入约23% ST-EPFR-200A 就可以达到1.5 mm UL94-V0。ST-EPFR-100A 专为各种阻燃聚丙烯(PP)制品所设计,具有不迁移、不析出、耐水性强(成品通过UL的70℃×168 h浸水试验)、机械性能好和阻燃性能优异(以ST-EPFR-100A 阻燃的PP不融滴,可以通过0.75 mm UL94-V0)的特点。

北京: 上地信息路1号国际科技创业园1号楼802室 电话: 010-82895069 82895072

重庆: 西部塑料原料市场A区8号 电话: 023-65250828 65258828 传真: 023-65258828

上海湖盟公司: 021-62164991 51272622 广州: 020-82309869 82308865