

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2012.07.020

固化剂对 BMI 改性酚醛模塑料性能的影响

王德君,王汝敏,魏晓莹,杨莹
(西北工业大学理学院应用化学系,西安 710129)

摘要:合成了一种双马来酰亚胺改性酚醛树脂,探讨了固化剂 HTMA 及 PO 对树脂及其模塑料性能的影响,研究了两种固化树脂的固化特性。结果表明,PO 引发固化的模塑料相对于 HTMA 具有更好的性能,马丁耐热温度可达 148℃,表面电阻率高达 $2.56 \times 10^{15} \Omega$,冲击强度和弯曲强度分别为 51.66 kJ/m² 和 113.9 MPa。

关键词:双马来酰亚胺;酚醛树脂;低温固化;固化剂

中图分类号: TQ323.1

文献标识码: A

文章编号: 1001-3539(2012)07-0081-04

Effect of Curing Agent on Properties of Bismaleimide Modified Phenolic Resin Molding Compound

Wang Dejun, Wang Rumin, Wei Xiaoying, Yang Ying

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

Abstract : The bismaleimide modified phenolic resin was synthesized. The effects of curing agents HTMA and PO on the properties of phenolic resin and molding compound were discussed and the curing behavior was studied. The results showed that the molding compound cured with PO presented better properties than that with HTMA, while the Martin's temperature of the composite reached 148℃, surface resistance achieved as high as $2.56 \times 10^{15} \Omega$, and the impact strength and flexural strength attained to 51.66 kJ/m² and 113.9 MPa.

Keywords : bismaleimide ; phenolic resin ; cured at low temperature ; curing agent

酚醛树脂(PF)因其阻燃性能优良,发烟量小及尺寸稳定性高,被广泛应用于铸造、机械、电子、航空、航天、国防工业等领域^[1]。但是,PF 结构上的酚羟基和亚甲基容易氧化,耐热性受到影响,加之成型工艺中存在一些问题(释放出低分子物、成型压力高),使其始终面临着改性问题。因此,提高其韧性及耐热性是 PF 的发展方向^[2-4]。

实验证实通过烯丙基化将双马来酰亚胺(BMI)引入 PF 结构中能有效提高树脂体系的耐热性,结合两者优点,改善成型工艺,使所生成的共聚物具有良好的力学性能和电性能,扩大其在各个领域的应用范围。但由于该种 BMI 改性 PF(BAN)体系固化温度较高,其应用受到很大限制。BAN 是基于线型 PF 的一种改性树脂,线型 PF 分子内留有未反应的活性点,需要加入诸如多聚甲醛、六次甲基四胺(HTMA)等固化剂才能与树脂分子中酚环上的活性点反应,使缩聚反应继续进行,固化成体型高聚物^[5-9]。或者利用马来酰亚胺基团上的双键,寻求一种引发剂,能在较低温度下产生活性游离基,以链式扩展的方式使双键反应,从而可加速树脂固化,降低固化反应温度。

笔者通过引入两种不同固化剂,有效降低了该树脂体系的固化成型温度,并对比了基于这两种树脂与维纶复合材料的耐热性、电性能和力学性能。

1 实验部分

1.1 原材料

苯酚:分析纯,天津福晨化学试剂厂;

多聚甲醛:分析纯,天津红岩化学试剂厂;

烯丙基氯:化学纯,国药化学试剂有限公司;

BMI:工业级,湖北峰光化工厂;

固化剂 HTMA:分析纯,天津市福晨化学试剂厂;

固化剂 PO:分析纯,上海试剂总厂;

短切聚乙烯醇缩醛纤维:安徽皖维高新材料有限公司。

1.2 仪器及设备

差示扫描量热(DSC)仪:MDSC2910 型,美国 TA 公司;

傅立叶红外光谱(FTIR)仪:WQF-310 型,北

联系人:王德君,主要研究方向为酚醛树脂的制备与改性

收稿日期:2012-04-28

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。

1.3 试样制备

(1) BAN 的合成

BAN 的合成分为以下三步:①苯酚和多聚甲醛按物质的量比 1/0.8 在草酸的催化下合成线性 PF;②线性 PF 在正丁醇中与氢氧化钾、烯丙基氯反应 6 h 生成烯丙基化酚醛树脂(AEN);③在 140℃条件下, AEN 与 BMI 聚合,得到 BAN。在 BAN 中加入占树脂质量 10% 的 HTMA,共混后得到 BAN1;或加入物质的量为树脂双键 0.5% 的 PO,共混后得到 BAN2。

(2) 改性树脂/维纶复合材料的制备与成型

采用溶液浸渍法,即湿法工艺制备模塑料。将自制的改性树脂溶于树脂质量 2.5 倍的丙酮溶剂中得到树脂胶液,增强纤维称量待用。另按配方分别称取润滑剂和无机填料分别加入到溶解完全的树脂胶液中快速搅拌制成均匀液,浸渍纤维,撕松,晾干 3~5 d 待用。

模塑料模压成型前在 50℃烘箱中烘干 3 h 以除去溶剂及水分。成型工艺:成型温度 160℃,成型压力 30 MPa,成型时间 20 min。后固化工艺如下:PO 固化体系为 140℃/1 h+160℃/1 h+180℃/2 h;HTMA 固化体系为 140℃/1 h+150℃/1 h+160℃/2 h。

1.4 性能测试

DSC 测试: N_2 气氛,升温速率为 10℃/min;

凝胶化时间在空气氛围中用平板小刀法测定;

复合材料的密度按 GB/T 1033.1-2008 测试,吸水率按 GB/T 1034-2008 测试,冲击强度按 GB/T 1451-2005 测试,弯曲性能按 GB/T 1449-2005 测试,马丁耐热温度按 HG/T 3847-2008 测试,电性能按 GB/T 1410-2006 测试。

2 结果与讨论

2.1 结构表征

(1) FTIR 表征

图 1 为 BAN 的 FTIR 谱图。从图 1 可以看出, 2891 cm^{-1} 处为 $-CH_2-$ 的特征吸收峰, 1715 cm^{-1} 处为 $-C=O$ 的特征吸收峰, 1607, 1510 cm^{-1} 处为苯环的特征吸收峰, 1234 cm^{-1} 处为醚键的特征吸收峰。1648 cm^{-1} 处烯丙基上双键的特征峰基本消失,说明共聚反应比较完全。

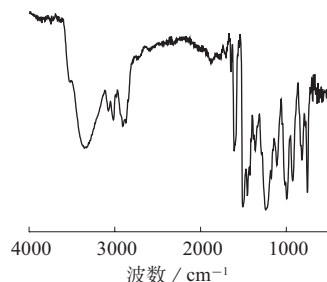


图 1 BAN 的 FTIR 谱图

(2) ^1H -NMR 表征

根据文献报道^[2],线型 PF 的 ^1H -NMR 的化学位移(δ)具有两个重要的数据,化学位移 $\delta = (2.7 \sim 4.2) \times 10^{-6}$ 表现为树脂结构中的饱和氢($-CH_2-$ Ar—, Ar 表示芳香基); $\delta = (6.6 \sim 7.1) \times 10^{-6}$ 表现为树脂结构中的苯环氢(Ar—H)。

图 2 为 BAN 的 ^1H -NMR 谱图。由图 2 可以发现, $\delta = (6.5 \sim 7.1) \times 10^{-6}$ 处的峰对应树脂结构中的苯环氢, $\delta = (3.0 \sim 3.8) \times 10^{-6}$ 处对应亚甲基桥的饱和氢,而 $\delta = (7.2 \sim 8.0) \times 10^{-6}$ 处表现为 BMI 环上的氢,说明产物中引入了 BMI 结构, $\delta = (1.9 \sim 2.0) \times 10^{-6}$ 处为丙酮(氘代)溶剂峰。

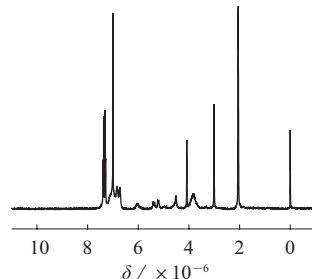


图 2 BAN 的 ^1H -NMR 谱图

2.2 树脂体系固化反应

(1) DSC 分析

图 3 为树脂固化 DSC 曲线。由图 3 可知,加入固化剂 HMTA 或 PO 之后,固化放热峰由单峰变为双峰, HMTA 的加入使树脂在 140℃ 出现一个固化放热峰, PO 加入使树脂在 180℃ 出现一个固化放热

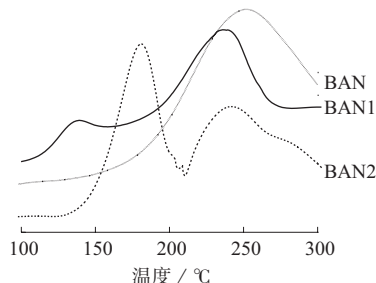


图 3 树脂固化 DSC 曲线

峰,都低于 BAN 的固化温度 254℃。说明固化剂的加入能够有效降低树脂的起始固化温度,改善固化工艺。

(2) 凝胶化时间

图 4 为 BAN 及其添加固化剂后的凝胶化时间-温度曲线。由图 4 可知,添加固化剂 HMTA 或 PO 之后,树脂的凝胶化特征相似,随着温度升高,凝胶化时间越来越短。当温度高于 150℃时,凝胶化速度明显加快,且加入 HTMA 时凝胶化速度下降得更快,对温度的变化更为敏感。考虑模压工艺要求,应减少树脂在模具中固化过快导致的内应力增加,以获得较好的力学、耐热性能,选择模压温度为 160℃。

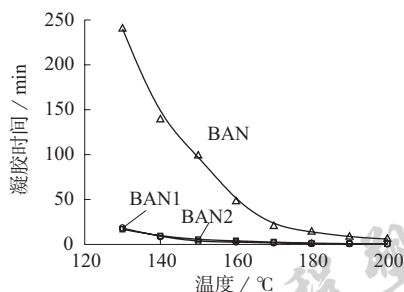


图 4 凝胶化时间-温度曲线

2.3 模塑料的性能

在相同成型工艺条件下,以一定烯丙基化程度的 BAN 树脂为基体,选用维纶为增强材料, HTMA 和 PO 为固化剂,制备无规分布的短纤维增强模塑料,对成型的模塑料性能进行了测试,并进行对比,结果如表 1 所示。

由于 PF 固化时进行的反应是缩聚反应,树脂体积收缩,使固化物内部有残余应力存在,导致冲击强度有所下降。因为体积收缩会使基体树脂与纤维表面存在界面张力,影响界面的粘结性能,严重时,会使纤维翘曲,从基体树脂中剥离,造成基体树脂与纤维的分层,破坏了复合材料的力学性能。

BAN 在 HTMA 作用下形成三维交联网络结构时,会生成许多小分子副产物,由于反应体系黏度很高,使这些小分子难以扩散出去,停留在固化物中,形成了许多“弱点”,严重影响了聚合物的力学性能。而 PO 引发 BAN 固化时是利用 BMI 的加成聚合,没有小分子副产物产生,整个体系结合较好,没有空穴与气泡,则材料的各方面性能皆优,弯曲强度、弹性模量大,表现为强而韧,不容易变形又易于加工。所以 PO 引发固化的 BAN 模塑料比 HTMA

固化的模塑料性能优良。

另一方面, BAN 体系在固化时,有一部分 BMI 自固化,它的分子链会穿梭于树脂的分子链当中,分隔或包围了酚羟基或降低了酚羟基的浓度,限制了酚羟基的作用,从而使得吸水率降低。

表 1 不同固化体系模塑料的性能

项 目	固化剂	
	PO	HMTA
密度 / $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	1.31	1.24
收缩率 / %	0.43	0.44
吸水率 / %	0.27	0.29
马丁耐热温度 / °C (经后处理)	148	115
冲击强度 / $\text{kJ} \cdot \text{m}^{-2}$ (无缺口)	51.66	38.7
弯曲强度 / MPa	113.9	94.3
弯曲弹性模量 / GPa	5.16	5.19
表面电阻率 / $\times 10^{15} \Omega$	2.56	1.04
体积电阻率 / $\times 10^{16} \Omega \cdot \text{cm}$	1.19	1.28

3 结论

应用两种不同类型的固化剂成功降低了 BAN 的固化成型温度,基于两种固化剂的模塑料在低温固化时都表现出一定的耐热性,优异的电性能和力学性能。在耐热性和力学性能方面, PO 相对于 HTMA 引发 BAN 固化的模塑料表现得更为出色,这与它们各自的固化机理和结构密不可分。PO 引发固化 BAN 模塑料有着更为广阔的发展空间。

参考文献

- [1] Chen Guomin, Chen Zhaohui. Development of new heat resisting phenol-starch moulding material (PF2C4) [J]. Journal of Chemical Industry and Engineering (China), 2004, 55 (2): 341-343.
- [2] 黄发荣, 焦杨声. 酚醛树脂及其应用 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2003.
- [3] 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.
- [4] Park S J, Seo M K. The effects of MoSi₂ on the oxidation behavior of carbon / carbon composites [J]. Carbon, 2001, 39 (8): 1229-1235.
- [5] Yan Yehai, Shi Xianming, Liu Jingge, et al. Thermosetting resin system based on novolak and bismaleimide for resin-transfer molding [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2002, 83 (8): 1651-1657.
- [6] Luo Zhenhua, Wei Liuhe, Liu Feng, et al. The effect of allylation degree on processing properties, thermal cure, and thermal properties of BMAN resins [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2007, 104 (5): 2822-2829.
- [7] Luo Zhenhua, Liu Feng, Wei Liuhe, 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.

- [8] Li Wanwan, Liu Feng, Wei Liuhe, et al. Curing behavior study of polydimethylsiloxane-modified allylated novolac / 4,4'-bismaleimidodiphenylmethane resin [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2008, 107 (1): 554-561.

- [9] Li Wanwan, Liu Feng, Wei Liuhe, et al. Allylated novolac / 4,4'-bismaleimidodiphenylmethane resin containing polyhedral oligomeric silsesquioxane: Preparation, morphology and thermal stability [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2007, 104 (6): 3903-3908.

欢迎订阅 2012 年《工程塑料应用》、《化学分析计量》及合订本光盘

邮发代号 24-42, 24-138 全国各地邮局均可订阅

也可直接通过邮局或银行汇款向《工程塑料应用》杂志社订阅《工程塑料应用》、《化学分析计量》及合订本光盘,请注明订阅期刊/光盘的名称、收件人、邮编及地址。

《工程塑料应用》国内外公开发行的全国性塑料专业技术类刊物,月刊,大 16 开本,每月 10 日出版。本刊为中文核心期刊,是中国工程塑料工业协会会刊,荣获首届、第二届、第三届国家期刊奖等 26 项国家、省部委级优秀期刊奖,入选美国化学文摘(CA)千种表。2012 年定价 15 元/期,全年 180 元。1986 年以来的期刊价目见表 1。欢迎读者来函(附名片)免费索取样刊。

《化学分析计量》国内外公开发行的全国性分析、计量专业技术类刊物,双月刊,大 16 开本,单月 20 日出版。本刊为中国科技核心期刊,荣获 6 项省部委级优秀期刊奖,入选美国化学文摘(CA)千种表。2012 年定价 15 元/期,全年 90 元。创刊号以来的期刊价目见表 2。欢迎读者来函(附名片)免费索取样刊。

《工程塑料应用》、《化学分析计量》合订本光盘 我社已将《工程塑料应用》自创刊号(1973 年)至 2010 年底共 38 卷 254 期的期刊电子化,并制成合订本光盘,现公开发售;同时也将《化学分析计量》自创刊号(1992 年)至 2010 年底共 19 卷 77 期的期刊电子化,并制成合订本光盘,现公开发售。分别利用这两种合订本光盘既可按作者、文题、关键词、年、期等分类查阅各期刊已发表的所有科技文章和科技信息的全文,又可根据读者自定义的关键词进行全文检索,非常方便、实用。

《工程塑料应用》合订本光盘优惠售价 500 元;《化学分析计量》合订本光盘优惠售价 200 元。

邮局汇款:

收款单位: 山东济南市天桥区田庄东路 3 号杂志社

邮编: 250031 传真: (0531)85947355 85878057

电话: (0531)85878057 85878223 85878278

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

网上订阅: <http://www.epa1973.com>

表 1 《工程塑料应用》单册期刊、合订本价格表

年份	期数	每册单价 / 元	全年定价 / 元	合订本 / 元
1986 ~ 1989	16	0.825	13.2	19
1990 ~ 1992	12	1.4	16.8	23
1993、1994	10	2.4	24	30
1995	6	2.8	16.8	23
1996	6	3	18	24
1997	6	3.5	21	27
1998	12	3.5	42	48
1999	12	4	48	54
2000	12	5	60	66
2001	12	5.5	66	78 (两本)
2002	12	6	72	84 (两本)
2003	12	6.5	78	90 (两本)
2004	12	7	84	96 (两本)
2005	12	7.5	90	102 (两本)
2006	12	8	104	116 (两本)
2007	12	9	108	120 (两本)
2008	12	10	120	132 (两本)
2009	12	12	144	156 (两本)
2010	12	13	156	168 (两本)
2011	12	15	180	192 (两本)
2012	12	15	180	180 (单册)
合计	237		1200 (优惠)	1300 (优惠)

表 2 《化学分析计量》单册期刊、合订本价格表

年份	期数	每册单价 / 元	全年定价 / 元	合订本 / 元
创刊号 ~ 1998	9	3	27	33
1998 ~ 2001	14	4	56	62
2002	6	5	30	72
2003	6	6	36	
2004	6	7	42	93
2005	6	7.5	45	
2006	6	8	48	108
2007	6	9	54	
2008	6	10	60	66
2009	6	12	72	78
2010	6	13	78	84
2011	6	15	90	96
2012	6	15	90	90 (单册)
合计	89		600 (优惠)	650 (优惠)