

改性双马来酰亚胺/苯并噁嗪共混树脂性能的研究

段宪法 李 玲* 赵晓芳 于永建 刘翔宇

(中北大学材料科学与工程学院,太原 030051)

摘 要 双酚 A 型苯并噁嗪(BOZ)与改性双马来酰亚胺(m-BMI)以不同比例共混制备了 m-BMI/BOZ 浇铸体及其玻璃纤维复合材料,研究了 m-BMI/BOZ 树脂体系的固化特性和力学性能。结果表明,m-BMI/BOZ 树脂体系的凝胶时间随 m-BMI 含量的增加而缩短。体系固化过程中出现两个放热峰,其特征固化峰值温度随 m-BMI 含量的增加而降低。浇铸体和层压板的弯曲强度、弯曲模量和冲击强度随 m-BMI 含量的提高显著增强。

关键词 苯并噁嗪,双马来酰亚胺,复合材料,固化特性,力学性能

Study on the property of modified bismaleimide and benzoxazine blend

Duan Xianfa Li Ling Zhao Xiaofang Yu Yongjian Liu Xiangyu

(School of Materials Science and Engineering, North University of China, Taiyuan 030051)

Abstract The bisphenol A based benzoxazine (BOZ) and the modified bismaleimide (m-BMI) were blended in various proportions, and the m-BMI/BOZ casting body and its glass fiber composites was prepared, and the curing characteristics and mechanical properties of m-BMI/BOZ resin systems were studied. The results showed that the gel time of m-BMI/BOZ was shortened with the increase of m-BMI content. The curing reaction of m-BMI/BOZ had two exothermic peak, and the peak temperature of typical curing exotherm was decreased with increasing m-BMI content. The flexural strength, flexural modulus and impact strength of casting body and laminate increased significantly with increasing m-BMI content.

Key words benzoxazine, bismaleimide, composite, curing characteristics, mechanical property

苯并噁嗪作为一类新型的热固性树脂,既有优异的机械性能、高温稳定性和低固化收缩率,而且固化过程不释放小分子物质,在电子材料、粘合剂、纤维增强树脂基体材料、航空航天等领域具有广阔的应用前景^[1-6]。尽管苯并噁嗪比其他先进的热固性树脂具有更多优点,但因存在固化时间相对较长、固化温度较高以及固化物脆性较大等不足,限制了其更广泛的应用,为此,国内外对苯并噁嗪的改性进行了大量研究^[7-10]。

双马来酰亚胺(BMI)树脂具有耐高温、耐紫外线辐射、耐湿热、易加工等优异性能,在新型树脂基复合材料的发展中有着重要作用^[11-18]。Santhosh Kumar 等^[19]将双酚 A 型苯并噁嗪(BOZ)与 BMI 以不同比例共混改性,研究了共混物的固化和热性能。结果显示,BOZ 的加入降低了 BOZ/BMI 共混体系的热固化温度,共混物的固化反应峰值温度

(T_p)相较于 BMI(270℃)和 BOZ(218℃)降低到 211℃。固化后的 BOZ/BMI 树脂相对于 BOZ 固化树脂有更高的玻璃化转变温度(T_g)和热稳定性。本研究利用 BOZ 和 BMI 的优异性能,对 BOZ/BMI 共混树脂的固化特性及其浇铸体和层压板的力学性能进行了分析。

1 实验部分

1.1 材料与仪器

材料:BOZ,成都科宜高分子科技有限公司;2,2'-二烯丙基双酚 A(BA),自制;4,4'-双马来酰亚胺二苯甲烷(BDM),湖北省峰光化工厂;玻璃纤维布,南京玻璃纤维研究院。

仪器:傅里叶变换红外光谱仪(Tensor-27 型),布鲁克(北京)科技有限公司;平板硫化仪(SL-45 型),上海第一橡胶机械厂;差示扫描量热分析仪

作者简介:段宪法(1993-),男,硕士研究生,主要研究方向为聚合物基复合材料的制备与研究。

联系人:李玲(1965-),女,副教授,硕士生导师,主要从事先进复合材料、高性能聚合物材料、医用复合材料、高温轻质高强复合材料的研究。

(DSC1 型),METTLER TOLEDO 公司;万能试验机(LJ-10000N 型),承德试验机厂;悬臂梁冲击试验机(XJU-22 型),承德试验机厂;旋转粘度计(NDJ-79 型),上海天平厂。

1.1.1 改性双马来酰亚胺的制备

将 BA 与 BMI 按一定比例共混,在 135℃ 下搅拌熔融,直到溶液变清亮透明停止搅拌;将溶液倒入托盘中冷却,待溶液凝固后,将其研磨成粉状固体,即为改性双马来酰亚胺(m-BMI)。

1.1.2 m-BMI/BOZ 浇铸体的制备

将 BOZ 与 m-BMI 分别以 9:1(质量比,下同)、7:3、5:5 的比例混合,在 110℃ 下搅拌熔融;之后放入真空干燥箱,在 110℃ 下抽真空脱气泡;当无气泡产生时倒入模具,放入电热鼓风干燥箱中固化。固化工艺温度/时间为 150℃/2h、170℃/2h、190℃/2h、210℃/2h。

1.1.3 m-BMI/BOZ 玻璃纤维层压板的制备

将 BOZ 与 m-BMI 分别按 9:1、7:3、5:5 的比例混合,用丙酮溶解形成胶液;将胶液均匀涂刷在玻璃纤维布上(胶液与玻璃纤维布的用量为 1:1),放入 100℃ 的烘箱中干燥 30min,制得预浸料;将预浸料按 15cm×12cm 的尺寸裁剪成 30 块,铺放于模具中,置于平板硫化机上固化。固化工艺:压力为 15MPa,温度/时间为 150℃/2h、170℃/2h、190℃/2h、210℃/2h。

1.2 测试与表征

傅里叶变换红外光谱(FT-IR):溴化钾压片法,扫描范围为 400~4000cm⁻¹。

差示扫描热分析仪(DSC):取共混树脂粉末约 6mg,测试温度范围 25~300℃,升温速度为 5℃/min,氮气气体流速为 60mL/min。

凝胶时间测试:采用平板小刀法。称取 5g 左右的共混树脂,放置于聚速板上搅拌拉丝,记录共混树脂在恒定温度下从熔融到拉丝的时间,即为凝胶时间。

弯曲性能按 GB/T 1449—2005 测试,冲击强度按 GB/T 1843—1996 测试。

2 结果与讨论

2.1 m-BMI/BOZ 共混树脂凝胶时间测定及理论分析

图 1 所示为 m-BMI/BOZ 的凝胶时间曲线,由图可以看出,m-BMI 的加入显著缩短了 m-BMI/BOZ 共混树脂体系的凝胶时间,并且随着 m-BMI

含量的提高,体系凝胶时间大幅度降低。这表明 m-BMI 提高了体系反应活性,加快了反应进程。另外,还可得出,体系凝胶时间随固化温度的提高而缩短。

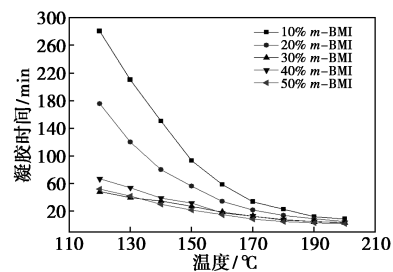


图 1 m-BMI/BOZ 的凝胶时间曲线

由 Flory 凝胶理论,在树脂体系交联固化时,达到凝胶状态的反应程度为一常数,与实验的条件和反应的温度没有关系^[20]。根据某一温度下化学速率方程与 Arrhenius 方程相结合推导得到关系式(1)~(5)。

$$k = A_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (1)$$

式中, k 为反应速率, mol/(L·s); A_0 为频率因子, mol/(L·s); E 为表观反应活化能, kJ/mol; R 为气体常数, kJ/(mol·K); T 为绝对温度, K。

$$k = \frac{d\alpha}{dt \cdot f(\alpha)} \quad (2)$$

将(1)式代入(2)式得:

$$\frac{d\alpha}{f(\alpha)} = A_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) dt \quad (3)$$

对 $t=0 \sim t_{\text{gel}}$ 积分得:

$$\ln \int_0^{t_{\text{gel}}} \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = A_0 - \frac{E}{RT} + \ln t_{\text{gel}} \quad (4)$$

即:

$$\ln t_{\text{gel}} = C + \frac{E}{RT} \quad (5)$$

式(5)即为凝胶时间 $\ln t_{\text{gel}}$ 与反应速率 k 之间的关系式。以 $\ln t_{\text{gel}}$ 对 $1/T$ 作图,并做线性拟合得图 2。

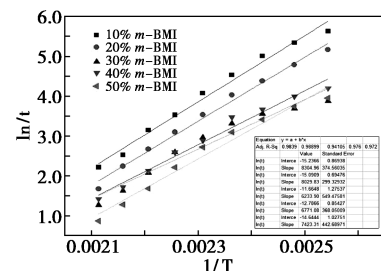


图 2 m-BMI/BOZ 的 $\ln t_{\text{gel}}-1/T$ 曲线

根据图 2 线性拟合得到的直线斜率,求出不同 m-BMI 含量的共混树脂的反应活化能,如表 1 所

示。由表可以看出,当 m-BMI 含量为 10% 时,体系活化能最高,反应活性最低,固化反应速率最慢; BMI 含量为 30% 时,反应活性最高,固化反应速率最快,这与凝胶时间曲线吻合。

表 1 不同 m-BMI 含量的共混树脂的表现反应活化能

m-BMI 含量/%	10	20	30	40	50
表现反应活化能/(kJ·mol ⁻¹)	69.05	66.76	51.83	56.29	61.72

2.2 m-BMI/BOZ 共混树脂的固化行为

图 3 为 m-BOZ/BMI 共混物固化前后的 FT-IR 谱图,由图可以看到,947cm⁻¹ 处为未固化共混物的噁嗪环特征吸收峰。共混物固化后,947cm⁻¹ 处的噁嗪环吸收峰完全消失。在 1714cm⁻¹ 处 BMI 亚胺环上的 C=O 吸收峰增强,1614cm⁻¹ 处 C=C 吸收峰减弱,位于 1181cm⁻¹ 处生成的 C—O—C 吸收峰增强。以上结果表明,噁嗪环发生了开环反应,并与 m-BMI 的 C=C 发生了固化交联反应。

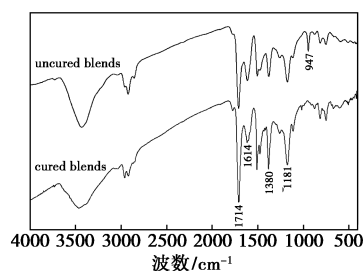


图 3 固化前(a)后(b)m-BOZ/BMI 共混树脂的 FT-IR 谱图

图 4 为 m-BOZ/BMI 的固化反应 DSC 曲线,由图可以看出,不同比例共混的 m-BMI/BOZ 树脂固化反应都出现两个峰,而且第一个峰较小,第二个峰较为明显。随着 m-BMI 含量的增加,固化反应中第二个峰的峰值温度明显向低温移动(T_p : 219℃→202℃→197℃);前一个峰的峰强增大,其峰值温度基本不变($T_p \approx 115^\circ\text{C}$)。总的来说,m-BMI 的加入降低了体系的固化反应温度。固化温度的降低是因为噁嗪环打开后产生的氨基对 BMI 的聚合有催化

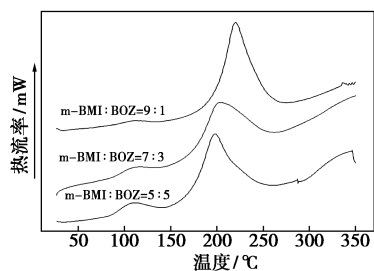


图 4 m-BOZ/BMI 的固化反应 DSC 曲线

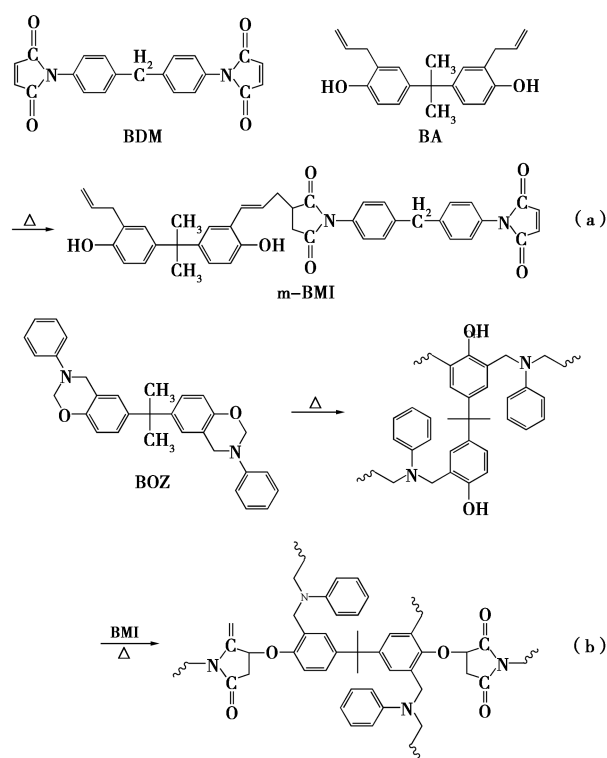


图 5 m-BMI/BOZ 共混树脂体系的固化反应

作用。此外,也有人认为噁嗪环开环反应形成的亚胺离子催化了 BMI 的聚合^[21]。结合 FT-IR 和 DSC 实验可以认为,固化反应第一步可能是 m-BMI 未反应完全,在较低温时存在少量的“烯”扩链反应,如图 5(a);第二步是 m-BMI 的 C=C 与噁嗪环打开后产生的酚羟基的加成反应,如图 5(b)。

2.3 m-BMI/BOZ 固化树脂的力学性能

表 2 列出了 m-BMI/BOZ 共混树脂浇铸体和玻璃纤维层压板的力学性能。从表中可以看出,浇铸体和层压板的力学性能随着 m-BMI 含量的增加而提高。当 m-BMI 含量为 30% 时,浇铸体和层压板的弯曲强度、弯曲模量、冲击强度分别为 10% m-BMI 含量时的 4.1 倍、16.6 倍、1.3 倍和 1.6 倍、1.4 倍、1.2 倍。可以看出, m-BMI 的加入使

表 2 m-BMI/BOZ 浇铸体及其层压板的力学性能

试样种类	m-BMI 含量/%	弯曲强度/MPa	弯曲模量/GPa	冲击强度/(kJ·m ⁻²)
浇铸体	10	25.81	0.25	6.57
	30	105.25	4.14	8.82
	50	109.62	3.90	8.68
层压板	10	912.98	171.78	73.08
	30	1422.35	248.59	91.64
	50	1429.14	256.94	94.35

m-BMI/BOZ 固化树脂的浇铸体及其玻璃纤维层压板的力学性能大幅度提高。这是因为 m-BMI 的加入不仅增加了 BMI/BOZ 树脂的交联密度,提高了树脂的弯曲强度,而且 m-BMI 的“烯”扩链反应增加了 BMI 双键间的距离,降低了固化交联密度,从而提高了树脂的韧性。

3 结论

(1)本研究制备了不同比例的 m-BMI/BOZ 浇铸体和玻璃纤维层压板。凝胶时间实验发现,m-BMI 的加入大幅度缩短了 m-BMI/BOZ 共混树脂体系的凝胶时间。线性拟合结果表明,当 m-BMI 含量为 30%时,体系的反应活化能最低。

(2)DSC 研究发现,m-BMI 的加入显著降低了 m-BMI/BOZ 共混树脂体系的固化反应温度。

(3)实验发现,m-BMI/BOZ 浇铸体和玻璃纤维层压板的力学性能随着 m-BMI 含量的增加而提高。当 m-BMI 含量为 30%时,固化树脂的力学性能提高最大,其浇铸体的弯曲强度、弯曲模量和冲击强度分别为 105.25MPa、4.14GPa 和 8.82kJ/m²,层压板的弯曲强度、弯曲模量和冲击强度分别为 912.98MPa、171.78GPa 和 73.08kJ/m²。

参考文献

- [1] 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.
- [2] Yagci Y, Kiskan B, Ghosh N N. Recent advancement on polybenzoxazine-a newly developed high performance thermoset [J]. *Journal of Polymer Science Part a-Polymer Chemistry*, 2009, 47(21): 5565-5576.
- [3] 田巧, 向海, 凌鸿, 等. 含乙炔基苯并噁嗪的固化反应的研究 [C]. 全国高分子学术论文报告会. 北京. 2005.
- [4] 李玲, 陈剑楠. 改性 BMI/苯并噁嗪树脂固化反应特性研究 [J]. *中国胶粘剂*, 2010(10): 6-10.
- [5] Jia Y, Yan H X, Li S, et al. Tribology property of benzoxazine-bismaleimide composites with hyperbranched polysilane-grafted multi-walled carbon nanotubes [J]. *Nano*, 2016, 11(6).
- [6] Wang Y, Wu G, Kou K, et al. Mechanical, thermal conductive and dielectrical properties of organic montmorillonite reinforced benzoxazine/cyanate ester copolymer for electronic packaging [J]. *Journal of Materials Science-Materials in Electronics*, 2016, 27(8): 8279-8287.
- [7] Takeichi T, Saito Y, Agag T, et al. High-performance polymer alloys of polybenzoxazine and bismaleimide [J]. *Polymer*, 2008, 49(5): 1173-1179.
- [8] Wu G, Kou K, Zhuo L, et al. Preparation and characterization of novel dicyanate/benzoxazine/bismaleimide copolymer [J]. *Thermochimica Acta*, 2013, 559: 86-91.
- [9] 张静. 二元胺型苯并噁嗪/双马来酰亚胺共混树脂及其玻璃布增强的层压板 [J]. *化工学报*, 2015(10): 4288-4294.
- [10] 郭茂, 凌鸿, 郑林, 等. 苯并噁嗪和双马来酰亚胺共混树脂性能的研究 [J]. *热固性树脂*, 2008(1): 4-7.
- [11] Yan H X, Jia Y, Li M L, et al. The tribological properties of benzoxazine-bismaleimides composites with functionalized nano-SiO₂ [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2013, 129(6): 3150-3155.
- [12] Jia Y, Yan H X, Ma L, et al. Improved mechanical and tribological properties of benzoxazine-bismaleimides resin by surface-functionalized carbon nanotubes [J]. *Journal of Polymer Research*, 2014, 21(7).
- [13] Wang Y, Kou K, Zhao W, et al. The effect of functionalized benzoxazine with allyl groups on the dielectric, mechanical and thermal properties of BMI/BADCy composites [J]. *RSC Advances*, 2015, 5(120): 99313-99321.
- [14] Wang Y, Kou K, Wu G, et al. The curing reaction of benzoxazine with bismaleimide/cyanate ester resin and the properties of the terpolymer [J]. *Polymer*, 2015, 77: 354-360.
- [15] 李玲, 陈剑楠. BMI 改性苯并噁嗪树脂及其复合材料研究 [J]. *工程塑料应用*, 2009(6): 20-23.
- [16] 关瑜, 李玲, 杨学斌. BMI 对苯并噁嗪树脂的改性 [J]. *合成树脂及塑料*, 2015(1): 21-23.
- [17] Cheng Q, Bao J, Park J, et al. High mechanical performance composite conductor: multi-walled carbon nanotube sheet/bismaleimide nanocomposites [J]. *Advanced Functional Materials*, 2009, 19(20): 3219-3225.
- [18] Qin H, Mather P T, Baek J B, et al. Modification of bisphenol-A based bismaleimide resin (BPA-BMI) with an allyl-terminated hyperbranched polyimide (AT-PAEKI) [J]. *Polymer*, 2006, 47(8): 2813-2821.
- [19] Santhosh Kumar K S, Reghunadhan Nair C P, Sadhana R, et al. Benzoxazine-bismaleimide blends: curing and thermal properties [J]. *European Polymer Journal*, 2007, 43(12): 5084-5096.
- [20] 陈平, 刘扬, 王秀杰, 等. 预浸湿法纤维缠绕技术用环氧树脂体系的研究 [J]. *材料科学与工艺*, 2006(4): 389-392.
- [21] Wang Z, Ran Q, Zhu R, et al. Curing behaviors and thermal properties of benzoxazine and N,N-(2,2,4-trimethylhexane-1,6-diyl) dimaleimide blend [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2013, 129(3): 1124-1130.