

文章编号: 1004-3918(2012)10-1438-04

双马来酰亚胺改性苯并噁嗪树脂 复合材料的性能研究

喻淼¹, 杨建佳¹, 张果¹, 牛建兵¹, 柳准²

(1. 黄淮学院 化学化工系, 河南 驻马店 463000; 2. 河南华鼎高分子合成树脂有限公司, 河南 遂平 463100)

摘要: 利用双马来酰亚胺(BMI)对苯并噁嗪(BOZ)进行改性,借助溶液法制备了BOZ/BMI树脂,然后以该树脂为基体材料,玻纤布为增强材料,用层压法制备复合材料.并研究了BOZ/BMI体系的物理性能和反应特性,以及BOZ/BMI玻璃布复合材料的力学性能、吸水性能及耐腐蚀性能.结果显示,随BMI用量的增加,BOZ/BMI树脂体系的凝胶时间缩短,同时复合材料的拉伸强度和剪切强度升高,吸水率下降,耐化学腐蚀性能得到增强. BOZ树脂复合材料因其优越性能拥有良好的应用前景.

关键词: 苯并噁嗪; 双马来酰亚胺; 层压板

中图分类号: O 633.4 **文献标识码:** A

The Properties of Benzoxazine/Bismaleimide Composite Materials

Yu Miao¹, Yang Jianjia¹, Zhang Guo¹, Niu Jianbing¹, Liu Zhun²

(1. Department of Chemistry and Chemical Engineering, Huanghuai University, Zhumadian 463000, Henan China;

2. Henan Huading Gaofenzi Hecheng Co., Ltd., Suiping 463100, Henan China)

Abstract: The composite materials of benzoxazine (BOZ)/bismaleimide (BMI)/glass cloth were obtained under thermally polymerized condition with BMI in different proportions in this article. The physical and chemical properties of BOZ-BMI composite material have been explored. From the results, we can notice that when the gel time decreased, the tensile strength, shear strength and chemical resistance properties have been improved with the BMI proportion increasing. The upper results reveal that the BOZ/BMI composite materials possessing broad potential prospect under different application requirement.

Key words: benzoxazine; bismaleimide; laminate materials

复合材料是通过将两种以上的材料经复合工艺制备得到的多相材料,通过材料间的协同效应,使其在性能上取长补短,提高材料的物理、化学等性能,从而满足各种不同环境的使用要求^[1].

苯并噁嗪(BOZ)是含有氧、氮六元杂环化合物(图1),能通过开环反应生成类似酚醛树脂(PF)的结构^[2]. BOZ树脂由于其成品具有孔隙率低、耐烧蚀性能好以及良好的阻燃效果和耐化学性能,同时其黏度低、收缩率低、介电常数低,在航空航天、高速汽车和耐高温胶粘剂等领域中具有重要应用价值.但是BOZ的交联密度相对较低,成品具有脆性高,热稳定性差等缺点^[3].因此,对其进行改性研究是当前研究的一个热点方向^[4-9].

双马来酰亚胺(BMI)是聚酰亚胺类树脂体系,具有良好的热稳定性、力学性能、耐化学性、耐环境腐蚀性、抗辐射性和高湿热环境下的抗疲劳性能,现已成为一类重要的基体树脂^[10-11].其中应用较广的为芳香族中的二苯甲烷型BMI^[12],它是一种双官能团热固性树脂,耐热性高、热膨胀系数低、拉伸强度和模量高,但该树脂也具有脆性大、易断裂的缺点.

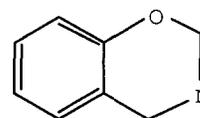


图1 BOZ的基本结构

Fig.1 The structure of BOZ

收稿日期: 2012-06-11

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(21103061)

作者简介: 喻淼(1977-),男,河南驻马店人,讲师,博士,主要从事材料化学,光谱化学的相关研究工作.

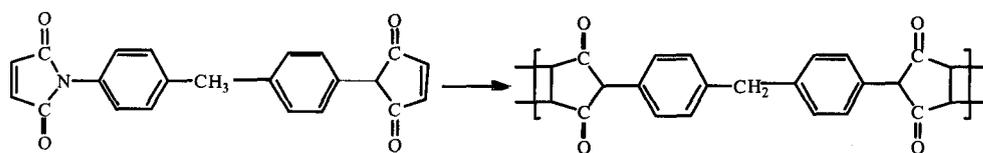


图2 二苯甲烷型 BMI 树脂的制备

Fig.2 The synthesize of diphenylmethane type BMI resin

本文利用 BOZ 与 BMI 两者性能互补的特点,将两者共混,并通过层压法制备玻璃布复合材料,研究 BMI 含量的变化对 BOZ/BMI 复合材料体系性能的影响。

1 实验部分

1.1 主要试剂及仪器

XQLB-350×350 型平板硫化机(河南省探矿机器制造有限公司),X-4 型数字显示显微熔点测试仪(北京市泰克仪器有限公司),XMTB-171 型数显调节凝胶仪(武汉精达仪表厂),SDT Q600 型 TGA/DSC 同步热分析仪(美国 TA 公司)WE-300 型 300KN 万能试验机(天水红山实验机厂)。

玻璃布由南京玻璃纤维研究院提供;BMI 树脂由华鼎高分子合成树脂有限公司提供;双酚 A(分析纯)采购自天津市化学试剂一厂;其他试剂均为分析纯试剂。BOZ 树脂的合成参照文献[13]的方法进行。

1.2 样品制备与测定

1.2.1 凝胶时间测定 采用小刀法: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(凝胶时间)。

1.2.2 试样的力学性能测定 ①拉伸强度测试按 GB/T 1447-2005 中的规定进行^[4],沿试样轴向施加静态拉伸载荷,直到试样断裂或达到预定的伸长程度,测量试样的拉伸强度;②层间剪切强度测试按 GB/1450.1-2005 规定方法进行^[5],通过对特定形状的试样进行均匀加速,使得载荷方向与试样层间方向一致,使试样在规定的受剪切面内剪切破坏,以测定层间剪切强度。

1.2.3 BOZ/BMI 树脂基玻璃布^[6]复合材料的制备 将 BOZ 树脂和 BMI 树脂以不同配比复配,搅拌使之混合均匀,在一定温度(80~100 °C,低于 120 °C)下熔融预聚,得到 BOZ/BMI 树脂体系;进而将其在甲苯/丙酮混合溶剂中溶解,而后将该树脂体系均匀地涂刷在一定厚度的玻璃布上,生产浸胶布;在室温下使溶剂挥发,控制含胶量在 45%~50%左右。待挥发分质量分数低于 1%时铺层,置于模具上,在 180 °C 条件下,于平板硫化机上,1.5 MPa 压力下,保压 6 h 制备层压板。

2 结果与讨论

2.1 BOZ/BMI 共混体系基本物理性能研究

2.1.1 熔融性能 表 1 列出 BMI 用量对 BOZ 树脂熔融性能的影响。从表 1 可以看出,BOZ/BMI 体系的熔点低于 BOZ,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,熔程较长,没有测得确切的熔点。

2.1.2 溶解性能 表 2 列出 BOZ/BMI 体系的溶解性能,树脂与溶剂的质量比为 1:1,由表 6 可以看出,BOZ/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。

2.1.3 反应性能 BOZ/BMI 的反应性能可以由一定温度下的凝胶时间表征,树脂凝胶化时间对预浸料的制备和层压成型有着重要的指导作用。

表 1 BMI 的用量对 BOZ 树脂熔融性能的影响

Tab.1 The affect on liquate property of BOZ resin with different BMI proportion

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

表 2 BOZ/BMI 体系的溶解性能

Tab.2 The dissolution property for BOZ/BMI resin with different BMI proportion

BMI 质量分数/%	丙酮	2-丁酮	乙醇	四氢呋喃	三氯甲烷
0	溶解	溶解	不完全溶解	溶解	溶解
30	溶解	溶解	不完全溶解	溶解	溶解
40	溶解	溶解	不完全溶解	溶解	溶解
50	溶解	溶解	不完全溶解	溶解	溶解

图3显示了在180℃及200℃条件下,BMI用量对BOZ/BMI凝胶时间的影响. 预浸料制备过程中,在胶槽中纤维与胶液浸渍后,经烘焙,在除去溶剂等挥发分的同时,使预浸料中树脂的固化程度达到层压工艺所需要的范围. BOZ在加热时可发生热开环聚合,然而未改性的BOZ树脂在160℃下凝胶化时间大于60 min,花费较长的时间才能将凝胶化时间缩短到要求的数值. 从图3可以看出,随着BMI用量的增大,凝胶时间大幅度缩短,说明BMI能有效降低BOZ的凝胶时间,提高反应活性.

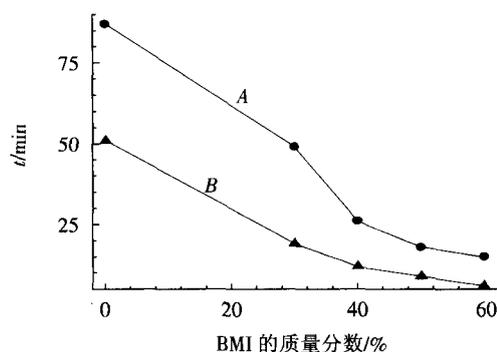
2.1.4 BOZ/BMI/玻璃布预浸料的树脂流动度 预浸料是复合材料成型过程中非常重要的中间材料,预浸料树脂流动度是指流失树脂的百分比,它反映出预浸料中树脂的交联程度. 若BOZ/BMI预聚程度高,成型时树脂不易流动,制品缺陷较多;反之,成型时树脂流失较多,会造成制品贫胶. 预浸料树脂流动度是制定制品成型工艺的关键因素之一. 表3是160℃时BOZ/BMI玻璃布预浸料树脂流动度的数据. 从表3可以看出,纯BOZ预浸料树脂流动度为5.8%,随着BMI用量的增多,树脂流动度变大,当BMI质量分数为50%时,预浸料树脂流动度为8.3%.

2.2 BOZ/BMI玻璃布复合材料的性能分析

2.2.1 BOZ/BMI玻璃布复合材料的力学性能 表4列出BMI用量对BOZ/BMI玻璃布复合材料性能的影响. 由表4可以看出,BOZ/BMI玻璃布复合材料较BOZ玻璃布复合材料的性能优越. 这是因为BOZ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的加入,破坏了BOZ分子内氢键的形成,使得BOZ/BMI树脂的交联密度高于BOZ的交联密度. 复合材料的交联密度的提高,使得BOZ/BMI玻璃布复合材料的拉伸强度和剪切强度升高. 当BMI质量分数达到40%时,BOZ/BMI玻璃布复合材料的拉伸强度为同样含胶量的BOZ复合材料的4.6倍,剪切强度为BOZ复合材料的2.4倍. 从吸水率(表4)的变化情况也可以看出,随BMI用量的增加,吸湿性能下降,这说明BMI使复合材料中的羟基数量减少,从而降低了BOZ/BMI的吸水率.

从红外谱图(图4a)中,可以看到在3373 cm⁻¹处有一尖锐的峰,该峰表明在纯BOZ玻璃布复合材料中存在大量的分子内氢键,而随着BMI含量的增多(图4b、c),该位置的峰钝化消失,这也进一步证明复合材料中羟基及氢键的数量均在减少.

2.2.2 BOZ/BMI玻璃布复合材料的TGA分析 以BMI质量分数为30%的BOZ/BMI/玻璃布复合材料制备的层压板为例,进行了TGA的实验. 结果如图5所示,可以看出复合材料的耐热性能良好,在339℃下树脂几乎没有损失,在接近600℃时层压板的热失重约为20%,而在前面制备过程中,该复合材料的胶含量控制在45%~50%之间,这说明该复合材料具有优异的热稳定性能,



A. 180 °C 下凝胶时间; B. 200 °C 下凝胶时间

图3 BMI的含量对BOZ树脂凝胶时间的影响

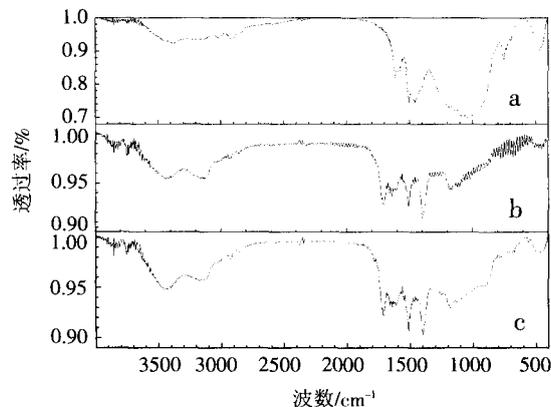
Fig.3 The affect on gel time of BOZ resin with different BMI proportion

表3 BOZ/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

表4 BOZ/BMI玻璃布复合材料的力学性能

力学性能	BMI 质量分数			
	0%	30%	40%	50%
拉伸强度/MPa	30.9	129.0	140.6	158.3
剪切强度/MPa	133.4	219.9	315.8	416.8
吸水率(48 h)/%	1.10	0.97	0.89	0.38



a. BOZ 树脂; b. 含 20% BMI; c. 含 50% BMI

图4 不同BMI含量BOZ树脂的红外光谱图

Fig.4 The FT-IR spectra of BOZ resin with different BMI proportion

在 339 °C 温度以下, 非常稳定, 在达到 600 °C 的高温时, 重量损失在 50% 以下。

2.2.3 BOZ/BMI 玻璃布复合材料的耐化学腐蚀性能 表 5 是层压板在不同的化学介质中浸泡 6 d 后的耐化学腐蚀性情况。由表 5 可见, 层压板对非氧化性酸(盐酸、稀硫酸、磷酸等)、盐类溶液、水都有良好的耐蚀性, 并且随着 BMI 质量分数的增加, 耐化学腐蚀性也得到增强。由耐化学腐蚀试验可以看出, 该玻璃布层压板受化学介质(包括强酸、强碱等)渗透、腐蚀, 吸收作用是非常小的。这是由于该复合材料在固化过程中形成了三维交联的主链结构, 无明显弱键, 有良好的界面粘结性, 提高了层压板的耐化学腐蚀性。

3 结论

利用双马来酰亚胺和苯并噁嗪之间性能互补的特点, 使两者聚合得到 BMI/苯并噁嗪树脂, 进而制备得到苯并噁嗪/双马来酰亚胺/玻璃布复合材料, 使得该体系的性能得到了明显的改善, 在航空航天、高速汽车和耐高温胶粘剂等领域中的具有广阔的应用前景。主要结论包括: ①苯并噁嗪/双马来酰亚胺树脂体系的凝胶时间随双马来酰亚胺用量的增加而缩短, 有助于控制反应时间, 节省能源消耗。②苯并噁嗪/双马来酰亚胺/玻璃布复合材料的拉伸强度和剪切强度随着双马来酰亚胺用量的增加而升高, 吸水率则相反, 且材料的耐化学腐蚀性得到增强。③双马来酰亚胺改性苯并噁嗪树脂具有优越的工艺性能(预浸料流动性), 能获得性能良好的苯并噁嗪/双马来酰亚胺/玻璃布复合材料。

参考文献:

- [1] 罗 辰. 耐高温改性双马来酰亚胺玻璃布层压板的研制[J]. 应用能源技术, 2005(1): 1-3.
- [2] Takeichi T, Saito Y, Agag T, et al. High-performance polymer alloys of polybenzoxazine and bismaleimide[J]. Polymer, 2008, 49(5): 1173-1179.
- [3] 李 玲, 陈剑楠. 改性 BMI/苯并噁嗪树脂的固化反应及其动力学研究[J]. 中国胶黏剂, 2008, 17(10): 23-27.
- [4] 韩小勇, 王汝敏. 苯并噁嗪改性研究进展[J]. 中国胶黏剂, 2010, 19(12): 57-62.
- [5] Hatsuo I, Allen D J. Mechanical characterization of benzoxazine and epoxy[J]. Polymer, 1996, 37(20): 4487-4495.
- [6] Jang Jyongsik, Yang Hojung. Toughness improvement of carbon-fibre/polybenzoxazine composites by rubber modification[J]. Compos Sci Technol, 2000, 60(3): 457-463.
- [7] 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): 4909-4916.
- [8] 王 劲, 顾 宜, 谢美丽. 苯并噁嗪-环氧树脂基玻璃布层压板的研究[J]. 塑料工业, 2001, 29(5): 6-8.
- [9] 郑 林, 张 驰, 王洲一. 一种改性苯并噁嗪树脂及其玻璃布层压板[J]. 航空材料学报, 2011, 31(1): 62-66.
- [10] 梁国正, 顾媛娟. 双马来酰亚胺树脂[M]. 北京: 化学工业出版社, 1997: 16-20.
- [11] 李 玲, 梁国正, 范 徽, 等. 烯丙基酚氧树脂改性 BMI 的研究[J]. 高分子材料科学与工程, 1999, 15(2): 116-119.
- [12] 王娟娟, 马晓燕, 梁国正. 双马来酰亚胺树脂改性研究进展[J]. 热固性树脂, 2003, 18(5): 25-29.
- [13] 李 玲, 陈剑楠. 改性 BMI/苯并噁嗪树脂的固化反应及其动力学研究[J]. 中国胶黏剂, 2008, 17(10): 23-26.
- [14] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局. GB/T 1447-2005 纤维增强塑料拉伸性能试验方法[S]. 北京: 中国标准出版社, 2005.
- [15] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局. GB/T 1450.1-2005 纤维增强塑料层间剪切强度试验方法[S]. 北京: 中国标准出版社, 2005.
- [16] 谢美丽, 顾 宜, 胡泽客, 等. 苯并噁嗪树脂基玻璃布层压板的研究[J]. 绝缘材料通讯, 2005(5): 21-25.

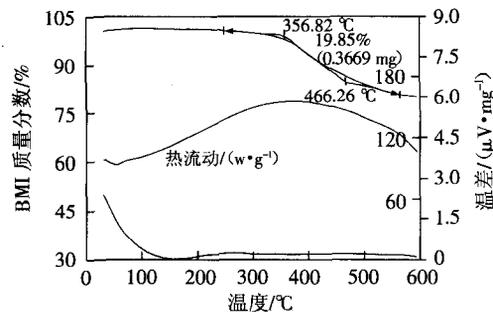


图 5 BOZ/BMI 复合材料的 TGA 分析图

Fig.5 TGA analyze curve of BOZ/BMI composite material

表 5 玻璃布的耐化学腐蚀性能

Tab.5 Chemical resistance property for glass cloth %

化学介质	质量变化率		
	0% BMI	30% BMI	40% BMI
甲苯	+0.068	+0.044	+0.024
煤油	+0.116	+0.083	+0.051
机油	+0.224	+0.019 0	+0.045
乙醇	+0.066	+0.045	+0.039
36%醋酸	+0.139	+0.099	+0.049
30%食盐水	+0.229	+0.080	+0.040
10%NaOH 溶液	+1.315	+0.317	+0.094
10%HCl	-1.730	-0.733	-0.122