

苯并噁嗪/BMI/环氧树脂的固化动力学

李 玲

(中北大学材料科学与工程学院,太原 030051)

文 摘 制备了苯并噁嗪树脂/BMI/环氧树脂三元体系,采用动态 DSC 分析了三元体系的固化反应过程。并用 Kissinger 和 Ozawa 方法分别求得三元体系的反应活化能为 89.5 kJ/mol。由 Crane 理论计算得到该体系的固化反应级数 $n=0.93$ 级反应;根据计算的动力学参数,建立了三元体系的固化动力学模型。利用所建立的固化动力学模型分别预测了等温和动态条件下,三元体系的固化反应特性。得到了三元体系的固化工艺为 180℃/1 h+200℃/2 h+230℃/2 h,后处理工艺为 250℃/2 h。

关键词 苯并噁嗪,活化能,环氧树脂,双马来酰亚胺,固化

Curing Reaction of Modification Benzoxazine/Bismaleimide/Epoxy Resin

Li Ling

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

Abstract We have developed new polymeric systems based on the ternary mixture of typical benzoxazine monomers with a typical modification bismaleimide and epoxy resin. Non-isothermal differential scanning calorimetry (DSC) was used to follow the curing reaction. The analyses showed that there are a exothermic reaction peak from 164℃ to 306℃ for the modification benzoxazine/bismaleimide/epoxy resin system and top of the peak is 240℃, which confirmed main reaction of modification benzoxazine/bismaleimide/epoxy resin system. The curing process temperatures such as gelation temperature (T_{gel}) = 151℃, curing temperature (T_p) = 224℃ and post-curing (T_{treat}) = 295℃ were acquired. The reaction energy of the modification benzoxazine/bismaleimide/epoxy resin system was 89.5 kJ/mol and the reaction level is 0.93 by using Kissinger and Crane equation. The cure kinetic model of the curing process based on n order reaction equation was established, which was used for simulation of the curing reaction characteristics. Curing technics is 180℃/1 h+200℃/2 h+230℃/2 h, post-curing technics is 250℃/2 h.

Key words Benzoxazion, Reaction energy, Epoxy resin, Modified bismaleimide, Simulation

0 前言

苯并噁嗪(BZ)树脂具有原料成本低廉及化学结构可设计性强等优异性能,在航空、航天等领域具有潜在的优势。然而,BZ存在交联密度较低,固化物脆性大的问题。许多科学工作者对BZ进行了改性研究。Jang等^[1]用橡胶来改性BZ,而端羰基丁腈橡胶/BZ共混后的韧性几乎没有改善。Ishida等^[2]、王劲等^[3]采用环氧树脂改性BZ,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。Takeichi等^[4]利用聚酰亚胺(PI)和聚酰胺酸(PAA)来改性BZ(B-a)树脂,合成聚酰亚胺/BZ体系。经过改性后的PI/BZB-a的韧性较好,而PAA/B-a较脆,但其热稳定性比B-a

提高了。Ishida^[5]合成了含有马来酰亚胺环基的BZ,由于马来酰亚胺基团与BZ环形成部分共轭,使得耐热性提高,800℃的残碳率为56%。赵庆来等^[6]合成了含马来酰亚胺和烯丙基醚的BZ,获得了耐热性较高的新型BZ。作者采用改性BMI与BZ进行共混^[7],发现改性BMI能够提高BZ耐热性。若将环氧树脂改性BZ和双马来酰亚胺改性BZ有机的结合,有望获得耐热性和力学性能有优良的性树脂体系。本文在文献[7]的基础上,引入环氧树脂,制备了三元体系。并就其固化反应动力学进行探讨。

1 实验

1.1 原料

BZ,自制^[8];BMI,自制^[9];环氧树脂,无锡树脂

收稿日期:2010-03-03;修回日期:2010-06-12

基金项目:国防预研资助项目,山西省自然科学基金资助(20051014)

作者简介:李玲,1965年出生,博士,副教授,从事专业:高分子材料/聚合物基复合材料。E-mail:iampleeling@126.com

厂,工业品。

1.2 三元体系的制备与性能测试

1.2.1 三元体系的制备

将 BZ、改性 BMI 和环氧树脂以一定配比复配,在一定温度下加热熔融得到的黄色透明的三元体系。

1.2.2 DSC 分析

用 NETSCH Thermal Analyzer, DSC204 型热分析仪,在氮气气氛中,采用动态 DSC 法,升温速率为 5、

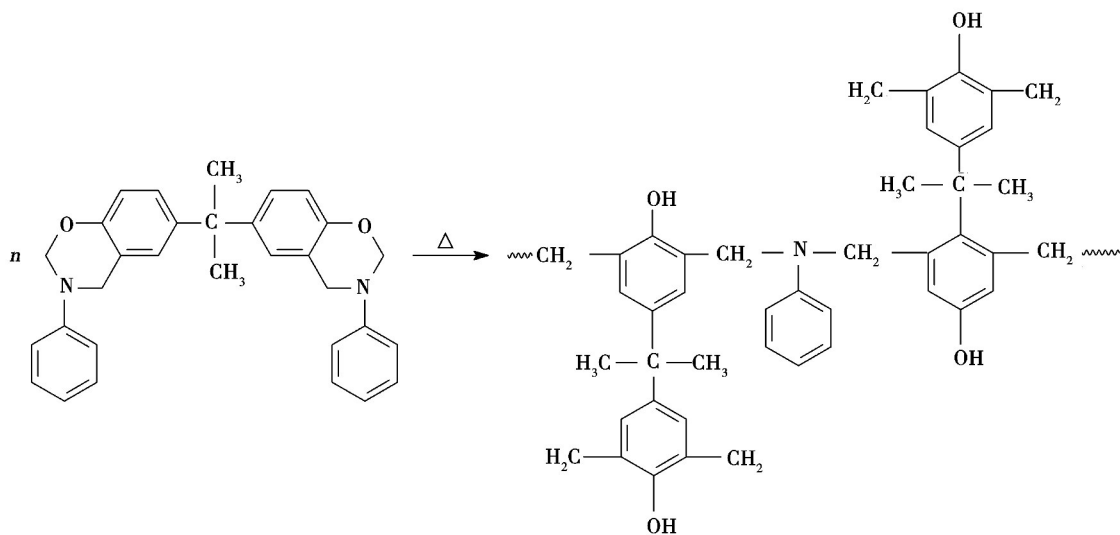
10、20、40℃/min,测试三元体系的反应情况。

2 结果与讨论

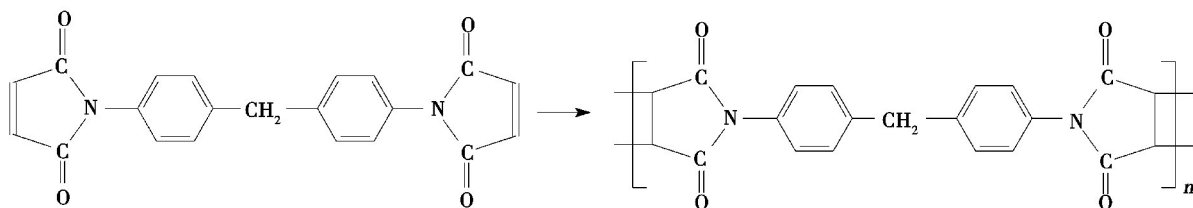
2.1 固化反应过程及 DSC 分析

根据有机官能团反应原理,三元体系固化反应主要由 BZ 开环聚合和 BMI 的聚合以及 BZ 开环产生的羟基可以与 BMI 发生加成聚合,也可以与环氧基团加成聚合反应组成。

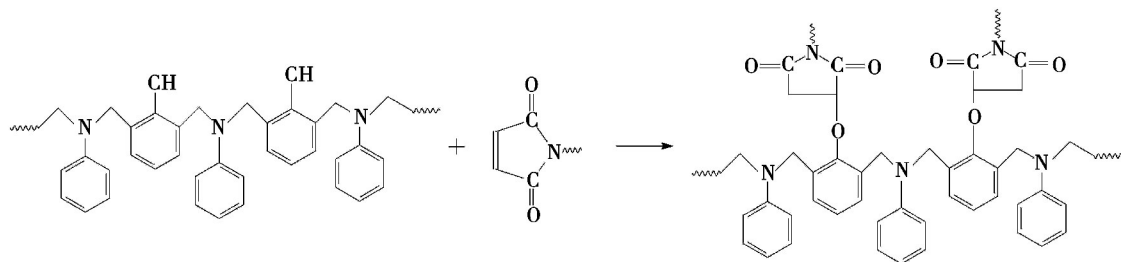
(1) BZ 开环聚合



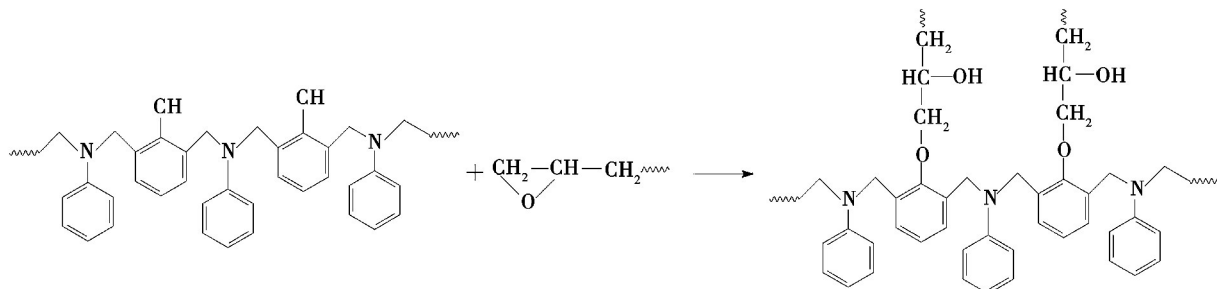
(2) BMI 的自聚合



(3) BMI 与羟基加成



(4) 环氧基团与羟基加成



由于三元体系固化中的各个反应,彼此有着联系,其反应产物为交联结构,直接研究三元体系的固化反应机理和动力学有一定的困难,采用 DSC 监控树脂固化全过程简便而有效。

图 1 是三元体系体系的 DSC 曲线,可以看出,升温速率影响 DSC 曲线,升温速率较低时,DSC 放热峰宽,放热峰峰值温度较低;升温速率较高时,DSC 放热峰窄,放热峰峰值温度较高。三元体系 DSC 曲线有一个峰,从升温速率 10℃/min 的测试结果来看,在 164–306℃ 有一个放热峰,峰值温度在 240℃,是三元体系固化反应的特征放热峰,它是三元体系的主要反应,决定该体系交联网链的主要结构。由于其反应峰顶温度较高,因此,要得到高交联密度的固化树脂需要较高固化温度和后处理温度。

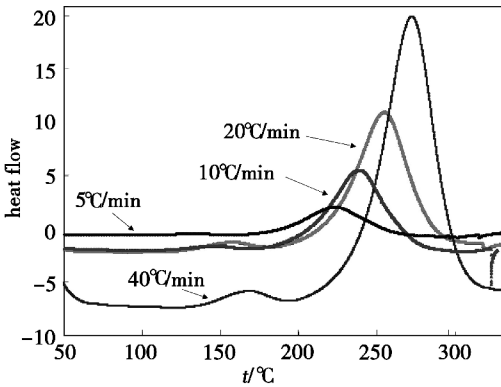


图 1 三元体系动态 DSC 曲线

Fig. 1 Dynamic DSC of BZ/BMI/EP resin

动态 DSC 分析结果见表 1。可以看出固化起始温度、最大固化速度温度、固化结束温度都随升温速度的增加而升高。

表 1 升温速度对三元体系固化反应的影响¹⁾

Tab. 1 Effect of heating rate on curing reaction of BZ/BMI/EP resin

升温速度/℃·min ⁻¹	T _i /℃	T _p /℃	T _f /℃
5	151	224	295
10	164	240	306
20	180	256	317
40	191	273	326

注:1) T_i为起始反应温度, T_p为反应放热峰峰值温度, T_f为反应结束温度。

2.2 固化反应动力学参数的确定^[7,10-11]

假设三元体系的反应为 n 级反应,固化反应的速率与固化度的关系为:

$$\frac{d\alpha}{dt} = Kf(\alpha) \quad (1)$$

式中, K 为反应速率常数,符合 Arrhenius 关系, α 为固化度,采用 n 级动力学方程,可得固化反应速率方程:

$$\frac{d\alpha}{dt} = A(1 - \alpha)^n \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) \quad (2)$$

式中, A 为频率因子, n 为反应级数, E 为表观活化能。

根据 DSC 测试原理:

$$\Phi = \frac{dT}{dt} \quad (3)$$

则(2)式可以写成:

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{1}{\Phi} A(1 - \alpha)^n \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) \quad (4)$$

利用 DSC 数据进行多元回归,可求得各动力学参数。采用 Kissinger 法、Ozawa 和 Crane 公式联合计算反应级数和活化能。

Kissinger 方程:
$$\frac{d\ln\left(\frac{\Phi}{T_p^2}\right)}{d\left(\frac{1}{T_p}\right)} = \frac{-E}{R} \quad (5)$$

Ozawa 方程:
$$\frac{d\ln\Phi}{d\left(\frac{1}{T_p}\right)} = -1.052 \frac{E}{R} \quad (6)$$

以树脂的 DSC 数据 Φ 和 T_p, 以 $\ln\frac{\Phi}{T_p^2}$, $\ln\Phi$ 和 $\frac{1}{T_p} \times 10^{-3}$ 作图,分别得到图 2 和图 3。

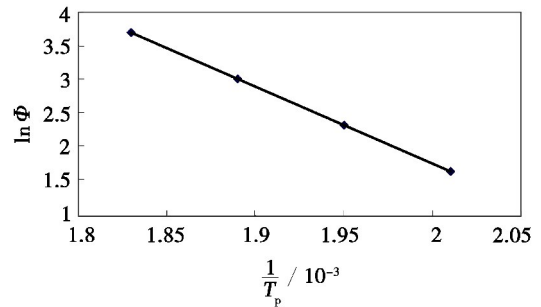


图 2 $\ln\Phi$ 与 $\frac{1}{T_p} \times 10^{-3}$ 关系曲线

Fig. 2 Curve of $\ln\Phi$ vs $\frac{1}{T_p} \times 10^{-3}$

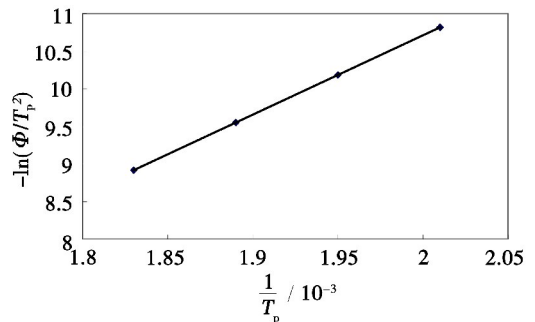


图 3 $\ln\frac{\Phi}{T_p^2}$ 与 $\frac{1}{T_p} \times 10^{-3}$ 关系曲线

Fig. 3 Curve of $\ln\frac{\Phi}{T_p^2}$ vs $\frac{1}{T_p} \times 10^{-3}$

由图 2 和图 3 的直线斜率得到表观活化能分别为 87.5 和 91.4 kJ/mol,若以两者的平均值作为平均反应活化能 E 为 89.5 kJ/mol。进一步运用 Crane 方程,求反应级数。

Crane 方程:
$$\frac{d(\ln\Phi)}{d\left(\frac{1}{T_p}\right)} = -\frac{E}{nR} + 2T_p \quad (7)$$

另假设固化反应为 1 级, 则 $\frac{E}{nR} \gg 2T_p$, 因此, (7)

式中 $2T_p$ 可以忽略不计; 求得的反应级数 $n = 0.93$ 。此外, 由 Kissinger 法计算频率因子 $A = 5.29 \times 10^8 / s$ 。

2.3 固化反应动力学方程的确定

从上面的计算中得知三元体系体系的固化反应级数 $0.9 \leq n \leq 1.1$, 所以其满足 1 级动力学方程, 由所求的动力学参数可得出体系的 n 级固化反应动力学模型, 恒温条件下和不同升温速率条件下如式(8)和式(9)。

$$\frac{d\alpha}{dt} = 5.29 \times 10^8 \exp\left(-\frac{89500}{RT}\right) (1-\alpha) \quad (8)$$

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{5.29 \times 10^8}{\Phi} \exp\left(-\frac{89500}{RT}\right) (1-\alpha) \quad (9)$$

2.4 利用动力学方程预测树脂体系的反应特性

将式(8)积分后, 可以推导出不同恒温条件下, 固化度和固化反应时间满足式(10)。

$$\alpha = 1 - \exp\left[-A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right)\right] \quad (10)$$

通过固化动力学方程可以进一步预测在恒温条件下, 该树脂的固化反应特性; 当要达到一个给定固化度时, 固化反应所需时间和反应温度有如图 4 所示的关系。从图 4 中可以看出, 对于三元体系固化反应, 要得到某一固化度, 既可以提高反应温度, 也可延长某一温度下的反应时间来实现。

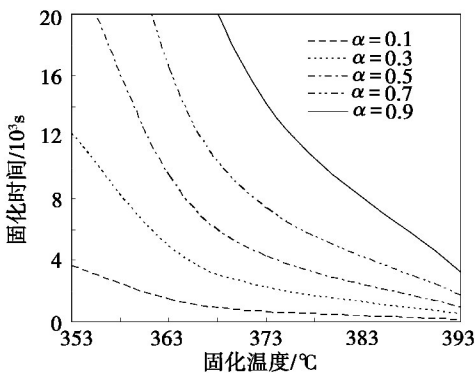


图 4 树脂不同固化度下的时间—温度关系

Fig. 4 Time vs temperature for BZ/BMI/EP resin

在恒温条件下, 固化度和时间的关系见图 5, 可以看出, 温度越高, 体系的反应活性越高, 达到某一固化度所需要的时间越短。

在非恒温状态下, 树脂固化反应的程度一方面受反应时间、反应温度影响, 另一方面与固化反应的升温速率有密切关系。将(9)式积分后, 可得到不同升温速率下, 固化度和固化反应温度满足(11)式。

$$\alpha = 1 - \exp\left[-A \frac{T - T_0}{\Phi} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right)\right] \quad (11)$$

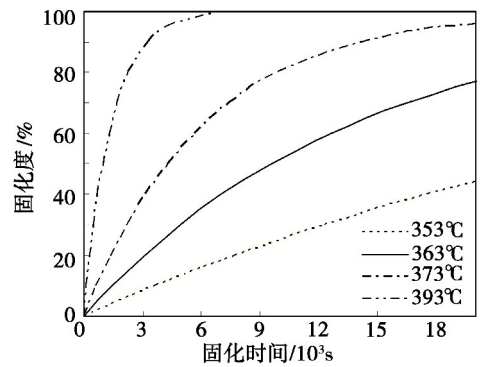


图 5 树脂不同恒温点的固化度—时间关系

Fig. 5 α vs time at different temperatures for BZ/BMI/EP resin

根据式(11)模拟不同升温速率下固化度与固化温度之间的关系, 如图 6 所示。可以看出, 当三元体系发生固化反应时, 要达到某一固化度, 固化过程中升温速度快的体系需要的温度更高, 而升温速度慢的体系需要的温度较低。图 7 是三元体系模拟不同升温速率下固化度—温度关系, 达到某一固化度, 升温速度慢的体系需要的时间更长, 升温速度快的体系需要的时间较短。

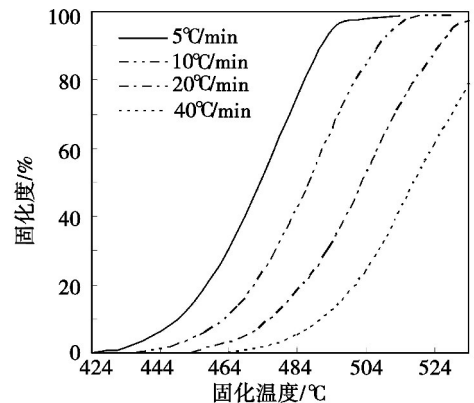


图 6 树脂不同升温速率下固化度—温度关系

Fig. 6 α vs temperature at different heating rates for BZ/BMI/EP resin

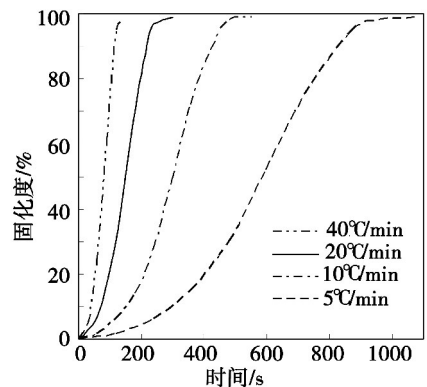


图 7 树脂不同升温速率下固化度—时间关系

Fig. 7 α vs time at different heating rates for BZ/BMI/EP resin

2.5 固化工艺参数的确定

关于固化工艺参数的确定主要是固化温度、升降温速率和固化时间的确定。利用不同的升温速率下,

对苯并噁嗪树脂/BMI/环氧体系反应进行分析,从表3的数据可以看出,随着升温速率加快,苯并噁嗪树脂/BMI/环氧体系反应温度逐渐升高,而且峰值温度也逐渐升高,由于升温速率不同,其温度也不一样,因精确确定不太方便。常采用文献[7]提出的 $T-\Phi$ 外推法,即温度 T 和升温速率 Φ 成线性关系,其变化规律符合(12)式:

$$T = A + B\Phi \quad (12)$$

以 $T-\Phi$ 作图,得到三条直线,见图8,分别外推至 $\Phi=0$ 时的截距 A_i, A_p, A_f 即是凝胶温度 T_{gel} ,固化温度 T_{cure} 和后处理温度 T_{treat} 。它们分别为 $T_{gel} = 151^\circ\text{C}$, $T_{cure} = 224^\circ\text{C}$, $T_{treat} = 295^\circ\text{C}$ 。

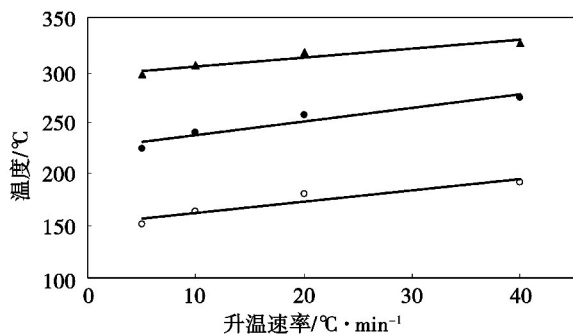


图8 固化温度与升温速率关系曲线

Fig. 8 Curves of T vs Φ

固化反应可以在较低的温度下较长时间内进行,也可以在高温下短时间内进行。固化反应在较低温度进行时,固化反应平缓,可得到致密网络的固化物,但在固化反应后期反应活性基团被“冻结”,导致固化反应进行得不完全,得到的固化物的 T_g 较低。若采用较高的温度进行固化,反应速度较快且剧烈,使得固化物产生较大内应力,缺陷较多,冲击韧性差。经DSC分析和大量的实验确定树脂的固化工艺为 $180^\circ\text{C}/1\text{h} + 200^\circ\text{C}/2\text{h} + 230^\circ\text{C}/2\text{h}$,后处理工艺为 $250^\circ\text{C}/2\text{h}$ 。

3 结论

(1)三元体系的固化反应为0.93级反应,活化能为 89.5 kJ/mol ,表观频率因子 $A = 5.29 \times 10^8/\text{s}$ 。

(2)利用建立的恒温条件下和不同升温速率条

件固化反应动力学模型 $\frac{d\alpha}{dt} = 5.29 \times 10^8 \exp\left(-\frac{89500}{RT}\right)$

$(1-\alpha)$ 和 $\frac{d\alpha}{dt} = \frac{5.29 \times 10^8}{\Phi} \exp\left(-\frac{89500}{RT}\right) (1-\alpha)$,预测了树脂固化特性,对优化工艺参数提供了理论依据。

(3)三元体系的固化工艺为 $180^\circ\text{C}/1\text{h} + 200^\circ\text{C}/2\text{h} + 220^\circ\text{C}/2\text{h}$,后处理工艺为 $250^\circ\text{C}/2\text{h}$ 。

参考文献

- [1] Jang Jyongsik, Yang Hojung. Toughness improvement of carbon-fibre/polybenzoxazine composites by rubber modification [J]. Composites Science and Technology, 2000, 60: 457-463
- [2] Ishida Hatsuo, Allen D J. Mechanical characterization of benzoxazine and epoxy [J]. Polymer, 1996, 37(20): 4487-4495
- [3] 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
- [4] Takeichi Tsutomu, Guo Yong, Rimdusit Sarawut. Performance improvement of polybenzoxazine by alloying with polyimide; effect of preparation method on the properties [J]. Polymer, 2005(46): 4909-4916
- [5] Ishida Hatsuo, Ohha Sharon. Synthesis characterization of maleimide and nitrile-functionalized benzoxazine. Polymer, 2005, 46: 5588-5595
- [6] 赵庆来, 曾科, 韩勇, 等. 含马来酰亚胺和烯丙基醚的苯并噁嗪的合成与性能 [J]. 高分子材料科学与工程, 2007, 23(3): 51-54
- [7] 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]. 中国胶粘剂, 2008, 17(10): 23
- [8] Xing Hatsuo Ishida. Phenolic material via-ring opening polymerization; synthesis and characterization of bisphenol-A based benzoxazines and their polymers [J]. Polymer Science Part A: polym. Chem., 1994, 32(6): 1121-1129
- [9] 李玲, 梁国正, 范傲, 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
- [10] 于伯龄. 实用热分析技术 [M]. 北京: 纺织工业出版社, 1990
- [11] 王焱, 王先胜, 陈海生. 树枝形大分子/环氧树脂体系固化反应动力学研究 [J]. 高分子通报, 2006(11): 40-43

(编辑 吴坚)