

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2014.09.001

烯丙基苯并恶嗪改性 BT 树脂的研究^{*}

陈虹,寇开昌,王益群,张宇,卓龙海

(西北工业大学理学院,陕西省高分子科学与技术重点实验室,西安 710129)

摘要:采用熔融缩聚法合成了烯丙基苯并恶嗪(Boz-allyl),并利用傅立叶变换红外光谱,磁共振氢谱对其表征。用动态扫描量热与热重分析研究了其固化过程及热性能,随后用其对双马来酰亚胺-三嗪树脂(BT树脂)改性,并分析了改性树脂的力学性能。结果表明,Boz-allyl存在两种固化机理,固化物5%和10%热失重温度分别为325,385℃,在800℃时质量保持率仍可达34%,说明其具有优良的热稳定性和耐烧蚀性,用其改性后BT树脂韧性明显提高,当Boz-allyl质量分数为8%时冲击和弯曲强度达到最大值,分别为11.32 kJ/m²和127.11 MPa。

关键词:烯丙基苯并恶嗪;BT树脂;双马来酰亚胺;氰酸酯;改性

中图分类号:TQ325 **文献标识码:**A **文章编号:**1001-3539(2014)09-0001-04

Study on Bismaleimide-Triazine Resin Modified by Allyl Benzoxazine

Chen Hong, Kou Kaichang, Wang Yiqun, Zhang Yu, Zhuo Longhai

(Shaanxi Key Laboratory of Macromolecular Science and Technology, School of Science, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710129, China)

Abstract : An allyl benzoxazine(Boz-allyl) was synthesized by melt polycondensation method and the structures of Boz-allyl was confirmed by Fourier transform infrared spectroscopy and nuclear magnetic resonance. Using differential scanning calorimetry and thermal gravimetric analysis, the curing behavior and thermal property of it were probed. Then the bismaleimide-triazine resin modified by Boz-allyl was prepared and its mechanical properties was investigated. The results show a dual cure pattern of Boz-allyl, while the 5% and 10% weight loss temperatures of polybenzoxazine is 325℃ and 385℃ respectively, with quality retention rate up to 34% at 800℃, which reveals good heat resistance and ablation resistance. The addition of Boz-allyl into BT resin significantly improves toughness and strength, its impact strength and flexural strength is up to their maximums of 11.32 kJ/m² and 127.11 MPa when the mass fraction of Boz-allyl is 8%.

Keywords : Boz-allyl ; BT resin ; BMI ; CE ; modification

聚苯并恶嗪作为一种高性能热固性树脂已广泛应用于航空航天及电子领域。这主要因为其克服了传统酚醛树脂和甲阶酚醛树脂的缺点而具有的独特性能,如在固化过程中的体积收缩率接近于零,低吸水率,高玻璃化转变温度,高残炭率,固化过程无需催化剂,固化过程无副产物等,它最突出的特性还是由于热开环聚合机制而产生的独特的尺寸稳定性^[1-2]。此外,苯并恶嗪经曼尼希反应合成,因而具有广泛的分子可设计性。但其最大的缺点是脆性较大及固化温度较高。因此,可通过共聚,增强材料等方式提高其综合性能^[3]。

双马来酰亚胺(BMI)-三嗪树脂(BT树脂)作为氰酸酯与BMI的完美结合,同时具有氰酸酯良好的力学性能、低吸湿率、介电性能和双马来酰亚胺的高耐热性,耐环境性等优异性能,在电子行业及航空航天领域的应用具有巨大的潜力^[4-6]。但其工艺性

不佳,难以保证得到性能良好的产品^[7]。因而,近年来研究多集中在BT树脂中加入其它成分来改性得到高性能树脂体系。BT树脂的分子中由于含有较多三嗪环、酰亚胺环等杂环结构而具有很好的反应活性。K.S.Santhosh Kumar^[8-9]用双酚A型苯并恶嗪分别与氰酸酯、双马来酰亚胺制备了二元共混物,所得两种共混体系均都具有更好的热稳定性。因此,笔者首先采用熔融法合成了一种烯丙基苯并恶嗪(Boz-allyl),并使其与BT树脂共聚,改变其内部交联结构来达到改性目的,从而获得综合性能优异的三元共聚树脂体系。

^{*} 西北工业大学研究生创业种子基金项目(Z2014175)

联系人:陈虹,硕士研究生,主要从事特种工程塑料及高性能航空材料的结构与性能研究

收稿日期:2014-06-14

1 实验部分

1.1 主要原材料

甲醛溶液:成都市联合化工试剂研究所;

苯胺:分析纯,天津市福晨化学试剂厂;

二烯丙基双酚 A(DBA):山东省莱州市莱玉化工有限公司;

氢氧化钠:分析纯,郑州派尼化学试剂厂;

双酚 A 型氰酸酯 (CE):工业级,浙江上虞市盛达化工有限公司;

BMI:工业级,湖北省化学研究所;

双酚 A 型苯并恶嗪 (Boz-a):工业品,纯度 95%,山东宜能高分子材料有限公司。

1.2 主要仪器及设备

傅立叶变换红外光谱 (FTIR) 仪: Nicolet-iS10 型,美国赛默飞世尔科技公司;

磁共振氢谱 ($^1\text{H-NMR}$) 仪: BrukerAV-300 型,美国 Bruker 公司;

差示扫描量热 (DSC) 仪: Q1000DSC 型,美国 TA 公司;

热重 (TG) 分析仪: NETZSCH STA 449C 型,德国耐驰公司;

冲击试验机: WQF-310 型,德国 Farbrilourris 公司;

微机控制电子万能试验机: CMT6303 型,深圳市新三思材料检测有限公司。

1.3 试样制备

(1) Boz-allyl 合成工艺。

在 250 mL 烧杯中加入 46.5 g 苯胺,并将 77 g DBA 加入其中搅拌至完全溶解,将烧杯置于冰水浴中并加入磁子,将 30 g 甲醛边搅拌边滴加到烧杯中。滴加完后将混合物于室温下搅拌 20 min。然后于 85℃ 油浴中反应 1.5 h,随后升温至 120℃ 反应 2 h。所得产物溶于氯仿中用 3 mol/L 氢氧化钠溶液洗涤多次,再用蒸馏水洗至中性,通过减压蒸馏除去溶剂,随后在 60℃ 下真空干燥 6 h,得到中间体 Boz-allyl,产率为 70%。

(2) Boz-allyl 固化工艺。

将 Boz-allyl 加入到烧杯中加热至 120℃,使其熔融为流体,倒入模具中于该温度下抽真空并保持 40 min,然后按 150℃ / 1 h+180℃ / 3 h+200℃ / 1 h+220℃ / 2 h+240℃ / 2 h 工艺固化。随炉冷却后得到含烯丙基的聚苯并恶嗪 [P(Boz-allyl)]。

(3) Boz-allyl 改性 BT 树脂的制备。

将 60 g CE 于 170℃ 下熔融,加入 40 g BMI,于此温度下共聚一定时间。降温到 110℃,加入 4~12 g Boz-allyl 共聚一定时间,将共聚物浇入到经过热处理的模具中,在真空干燥箱中保持真空 0.5 h,放入烘箱按照 150℃ / 1 h+180℃ / 3 h+200℃ / 1 h+220℃ / 2 h,冷却至室温、脱模,得到共聚物的浇铸体,经加工得到所需的尺寸。

1.4 性能测试

FTIR 分析: KBr 压片,波数 400~4 000 cm^{-1} ,分辨率为 4 cm^{-1} ,试样扫描 32 次;

$^1\text{H-NMR}$ 分析: 于 25℃ 测定,以氘代 (DMSO- d_6) 为溶剂,四甲基硅为内标;

TG 分析: 试样 100℃ 干燥 1 h 后测试,测试温度 40~800℃,升温速率 10℃ / min, N_2 气氛;

DSC 分析: 测试温度范围 40~350℃,升温速率为 10℃ / min, N_2 气氛;

弯曲性能及简支梁无缺口冲击性能按 GB/T 2567-2008 测试。

2 结果与讨论

2.1 Boz-allyl 的合成与表征

以苯胺、甲醛、二烯丙基双酚 A 为原料采用熔融缩聚法合成了烯丙基苯并恶嗪中间体,其合成路线如图 1 所示。

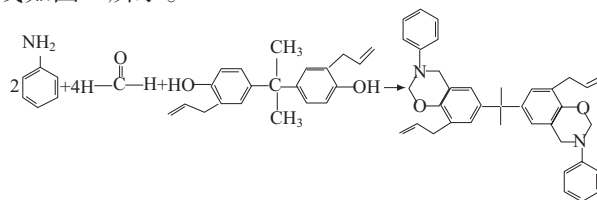


图 1 Boz-allyl 的合成路线

分别用 FTIR 及 $^1\text{H-NMR}$ 分析产物,确定 Boz-allyl 的分子结构。并对固化所得 P(Boz-allyl) 进行 FTIR 分析。Boz-allyl 和 P(Boz-allyl) 的 FTIR 图谱和 $^1\text{H-NMR}$ 图谱分别如图 2、图 3 所示。

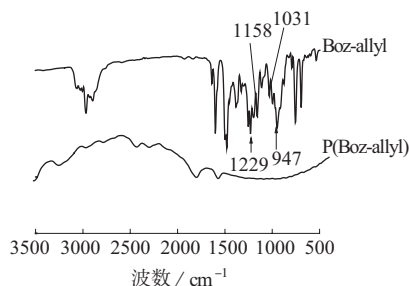
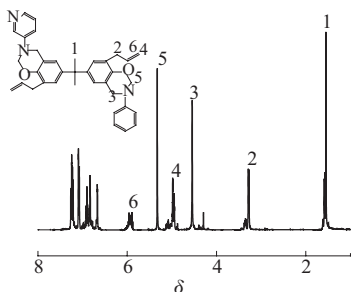


图 2 Boz-allyl 的 FTIR 图谱

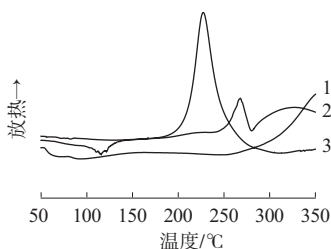
FTIR 图谱中 947 cm^{-1} 处为恶嗪环的特征吸收峰,1031 cm^{-1} 和 1229 cm^{-1} 分别对应恶嗪环上醚

图3 Boz-allyl 的¹H-NMR谱图

键的对称和反对称伸缩振动峰, 1158 cm^{-1} 对应 C—N—C 不对称收缩振动峰, 1327 cm^{-1} 对应恶嗪环上亚甲基摇摆振动峰, 1480 cm^{-1} 对应苯环上的三取代, 1599 cm^{-1} 附近为苯环的骨架振动峰, 996 cm^{-1} 对应烯丙基上 $\text{C}=\text{H}$ 的面内弯曲振动峰, 1637 cm^{-1} 对应 $\text{C}=\text{C}$ 伸缩振动吸收峰。固化后 $947, 1031, 1229, 1158\text{ cm}^{-1}$ 处峰消失, 说明已开环完全。¹H-NMR 谱图中化学位移为 5.35 和 4.59 处分别为恶嗪环上 $\text{N}-\text{CH}_2-\text{O}$ 和 $\text{Ar}-\text{CH}_2-\text{N}$ 上的质子峰, 4.95, 4.98 处归属于烯丙基 $-\text{CH}=\text{CH}_2$ 上两个 H (图 3 中 4, 6 号位置 H) 的共振峰, 位移 3.3 处共振峰归属于烯丙基 $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$ 上的两个 H (图 3 中 2 号位置 H) 的共振峰, 受邻位一个 H 的影响而裂分为双峰。由 FTIR 及 ¹H-NMR 结果可以断定, Boz-allyl 已经成功合成。

2.2 Boz-allyl 的 DSC 分析

采用 DSC 研究了烯丙基苯并恶嗪单体的固化行为, 其结果如图 4 所示。



1—DBA; 2—Boz-allyl; 3—Boz-a

图4 DBA, Boz-allyl, Boz-a 的 DSC 曲线

图 4 显示烯丙基固化过程出现两种固化放热峰, 分别为 210°C 处较弱的放热峰及 270°C 处较强的放热峰, 这是由于其分子结构上同时含有双键及恶嗪环两种官能团。为了说明两个放热峰的归属, 同时也分别对 DBA 和 Boz-a 的固化行为作了研究。在 DBA 的曲线上, $150\sim 210^\circ\text{C}$ 范围内出现一个峰值温度为 170°C 的较弱放热峰。因此, 烯丙基苯并恶嗪曲线上的 210°C 处的放热峰归属于烯丙基部

分, 其峰值温度相比 DBA 向高温移动。关于这点之前也有文献做过类似阐述^[10]。而在 Boz-a 曲线上, 起始放热温度为 200°C , 峰值温度为 230°C 。因此, 曲线上第二个放热峰为恶嗪环的开环放热峰。但是 Boz-allyl 的开环初始温度为 250°C , 峰值温度 (270°C) 相比 Boz-a 向高温移动。

2.3 P(Boz-allyl) 的热性能

将 P(Boz-allyl) 在 100°C 下烘干 1 h 除去水分后测试, 得到 P(Boz-allyl) 在 N_2 气氛中的 TG 和 DTG 曲线, 如图 5 所示。由图 5 得出 P(Boz-allyl) 的 5% 热失重温度和 10% 热失重温度分别为 325°C 和 385°C , 在 800°C 时质量保持率仍可达到 34%, 说明 P(Boz-allyl) 有较好的热稳定性和耐烧蚀性, 可用于高性能复合材料改性体系。

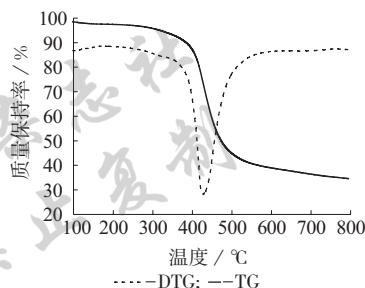


图5 P(Boz-allyl)TG 和 DTG 曲线

2.4 Boz-allyl 改性 BT 树脂的力学性能

虽然关于 BT 树脂固化机理, 现在仍然存在争议, 但无论是三菱瓦斯化学公司设想的 CE, BMI 两种单体通过共聚反应生成含有嘧啶结构的杂环化合物而固化的机理^[11], 或是 Yan Hongqiang 等认为的 CE 和 BMI 各自均聚形成了 IPN 结构^[12], 他们所合成的 BT 树脂的刚性结构均导致其韧性较差。因而笔者采用 Boz-allyl 对其改性, 以期达到改善其韧性的目的。不同含量的 Boz-allyl 对改性树脂体系力学性能的影响如图 6 所示。

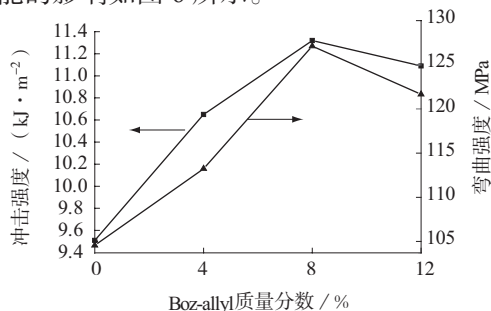


图6 Boz-allyl 含量对改性树脂体系力学性能的影响

从图 6 看出, 改性树脂体系的冲击强度和弯曲强度随 Boz-allyl 含量的增加先增大后减小, 并

于其质量分数在8%时达到最大值,冲击强度为 11.32 kJ/m^2 ,弯曲强度为 127.11 MPa 。这主要是因为,当Boz-allyl质量分数在8%以内时,随着Boz-allyl的加入,其改变了树脂体系内部的交联结构。无论是Boz-allyl开环聚合所得P(Boz-allyl)中羟基与BMI的双键反应生成的醚键连接^[13],或是开环后的P(Boz-allyl)插入到三嗪环中形成氰脲酸酯,并随后异构化从而形成更为复杂的互穿网络结构(IPN)^[14],均可显著提高其韧性。而当Boz-allyl质量分数进一步增加到12%时,由于Boz-allyl部分自聚形成的高分子链段脆性大,成为改性树脂体系内部结构的薄弱环节,此时其对互穿网络结构的贡献已经不能弥补自身的不足,使得改性树脂力学性能略有下降。

3 结论

(1) 采用熔融缩聚法合成了Boz-allyl中间体,并通过FTIR,¹H-NMR表征证实了Boz-allyl的合成,随后用其对BT树脂进行改性。

(2) DSC和TG测试结果表明,Boz-allyl树脂的起始热固化温度较低,利于加工成型。P(Boz-allyl)在N₂保护下5%和10%热失重温度分别为 $325\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和 $385\text{ }^{\circ}\text{C}$,在 $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时质量保持率仍可达到34%,说明其具有优良的热稳定性和耐烧蚀性。

(3) 改性BT树脂的冲击强度与弯曲强度随着Boz-allyl含量的增加先增大后减小,并在Boz-allyl质量分数为8%时达到最大值,冲击强度为 11.32 kJ/m^2 ,弯曲强度为 127.11 MPa 。

参考文献

- [1] Tuzun A, Kiskan B, Alemdar N, et al. Benzoxazine containing polyester thermosets with improved adhesion and flexibility[J]. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 2010, 48(19): 4279–4284.
- [2] Kiskan B, Yagci Y. Synthetic strategies to combine high performance benzoxazine thermosets with polymers[J]. Macromolecular Symposia, 2010, 298(1): 145–153.
- [3] Takeichi T, Nakamura K, Agag T, et al. Synthesis of cresol-based benzoxazine monomers containing allyl groups and the properties of the polymers therefrom[J]. Designed Monomers and Polymers, 2004, 7(6): 727–740.
- [4] Ji Lifu, Gu Aijuan, Liang Guozheng, et al. Novel modification of bismaleimide-triazine resin by reactive hyperbranched polysiloxane[J]. Journal of Materials Science, 2010, 45(7): 1859–1865.
- [5] Prokopec R, Humer K, Maix R K, et al. Characterization of advanced cyanate ester/epoxy insulation systems before and after reactor irradiation[J]. Fusion Engineering and Design, 2010, 85(2): 227–233.
- [6] Hu Jiangtao, Gu Aijuan, Liang Guozheng, et al. Synthesis of mesoporous silica and its modification of bismaleimide/cyanate ester resin with improved thermal and dielectric properties[J]. Polymers for Advanced Technologies, 2012, 23(3): 454–462.
- [7] Yang Chunzhuang, Gu Aijuan, Song Hongwei, et al. Novel modification of cyanate ester by epoxidized polysiloxane[J]. Journal of applied polymer science, 2007, 105(4): 2020–2026.
- [8] Santhosh Kumar K S, Reghunadhan Nair C P, Ninan K N. Investigations on the cure chemistry and polymer properties of benzoxazine-cyanate ester blends[J]. European Polymer Journal, 2009, 45(2): 494–502.
- [9] 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.
- [10] 王旭, 徐日炜, 余鼎声, 等. 烯丙基苯并噁嗪的合成及其固化行为的研究[J]. 热固性树脂, 2003, 18(2): 1–4.
Wang Xu, Xu Riwei, Yu Dingsheng, et al. Study on synthesis and curing behavior of 2,2,4,4-tetrahydro-3-phenyl-1,3-(1'-allyl-2',3')-benzoxazine[J]. Thermosets, 2003, 18(2): 1–4.
- [11] Andrew J, Guenther G R Y. A new silicon-containing bis(cyanate) ester resin with improved thermal oxidation and moisture resistance[J]. Macromolecules, 2006, 39: 6046–6053.
- [12] Yan Hongqiang, Wang Huaqing, Cheng Jie. Interpenetrating polymer networks from the novel bismaleimide and cyanate containing naphthalene: Cure and thermal characteristics[J]. European Polymer Journal, 2009, 45: 2383–2390.
- [13] Takeichi T, Saito Y, Agag T, et al. High-performance polymer alloys of polybenzoxazine and bismaleimide[J]. Polymer, 2008, 49(5): 1173–1179.
- [14] Li Xiaodan, Gu Yi. The co-curing process of a benzoxazine-cyanate system and the thermal properties of the copolymers[J]. Polymer Chemistry, 2011, 2(12): 2778–2781.

神马尼龙66盐升级改造项目试车成功

7月30日,河南平顶山神马尼龙化工公司已二酸成盐装置顺利生产出合格产品,标志着该公司高品质尼龙66盐改造项目一次试车成功。

河南平顶山神马尼龙化工公司是目前亚洲第一、世界第四的尼龙66盐生产企业,尼龙66盐的生产能力为30万t/a。

为提高产品质量,实现差异化生产,今年年初,河南平顶山神马尼龙化工公司决定通过技术改造,将1套年产10万t常规尼龙66盐的淘汰装置改为1套年产7万t的高品质尼龙66盐生产装置。

据悉,在装置试车当天,该公司就接到了总量为360t的首张订单。
(工程塑料网)