

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2013.10.005

新型苯并恶嗪的合成及其改性 CE/BMI 研究

王益群,寇开昌,吴广磊,卓龙海,赵丽萍

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

摘要:采用溶剂法合成新型羟基封端的苯并恶嗪(Boz-BPA)中间体及其固化物[P(Boz-BPA)]。利用红外光谱(FTIR)和核磁共振对其结构进行表征,通过差扫描量热法、FTIR和热失重分析其固化过程。采用熔融预聚法制备了氰酸酯(CE)/双马来酰亚胺(BMI)/Boz-BPA树脂体系,并分析研究了改性树脂的力学性能。结果表明,Boz-BPA中间体的固化温度为227℃,固化产物的5%和10%热失重温度分别为365和395℃,800℃时的质量保持率高达54%;适量Boz-BPA的加入可以明显提高CE/BMI树脂的韧性和强度,10%Boz-BPA的加入可使CE/BMI树脂的冲击强度达到14.3 kJ/cm²,弯曲强度达到128.6 MPa。

关键词:苯并恶嗪;合成;树脂;热稳定性

中图分类号: TQ323.7 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2013)10-0022-04

Study on Synthesis of Novel benzoxazine Resin and its Modification of CE/BMI

Wang Yiqun, Kou Kaichang, Wu Guanglei, Zhuo Longhai, Zhao Liping

(Shanxi Key Laboratory of Macromolecular Science and Technology, School of Science,

Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710129, China)

Abstract: A novel hydroxy-terminated benzoxazine(Boz-BPA) was synthesized and its thermoset [P(Boz-BPA)] was prepared. The structures of Boz-BPA was confirmed by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and nuclear magnetic resonance. Using differential scanning calorimetry, FTIR and thermal gravimetric analysis, the curing behavior of Boz-BPA was probed. The modified resin system of cyanate (CE) / bismaleimide (BMI) / Boz-BPA was prepared by melting pre-polymerization. The mechanical properties of CE / BMI / Boz-BPA was also investigated. The results show that curing temperature of Boz-BPA is 227℃. The 5% and 10% weight loss temperatures of polybenzoxazine are 365℃ and 395℃ respectively with quality retention rate up to 54% at 800℃. The addition of Boz-BPA into CE / BMI resin significantly improves toughness and strength, its impact strength and flexural strength is 14.3 kJ/cm² and 128.6 MPa when amount of Boz-BPA is 10%.

Keywords: benzoxazine ; synthesis ; resin ; thermal stability

由于苯并恶嗪具有固化时体积变化几乎为零,固化无强酸催化剂或添加剂要求,热稳定性高,力学性能好,吸水率低以及良好的电性能^[1-3],固化物残炭率高等独特的性能,因而越来越多的研究者对苯并恶嗪及其树脂进行研究^[1-3]。苯并恶嗪树脂有以上优点,故可以作为环氧化物、双马来酰亚胺、氰酸酯和聚酰亚胺的替代材料。而且苯并恶嗪还能克服传统酚醛清漆型和可溶酚醛型树脂的缺点。因此,通过使用适当的原料,利用苯并恶嗪广泛的分子设计的灵活性可合成新型苯并恶嗪^[4-5]。这些单体的聚合反应是热引起的开环聚合,可以在无任何引发剂或固化剂下实现聚苯并恶嗪网络结构。

氰酸酯(CE)由于其介电系数低、介电损耗小、耐热性高、吸湿率低,热膨胀系数小和优良的力学性

能成为一种高性能热固性树脂^[6-8]。但由于其固化物脆性大,其韧性不能满足高性能复合材料的要求,需要进行增韧改性,其应用领域涉及宇航、电子、涂料、胶粘剂、绝缘材料、光学仪器等^[9-10]。双马来酰亚胺(BMI)树脂具有良好的耐高温、耐辐射、耐湿热性能及吸湿率低、热膨胀系数小等优点,在材料领域受到广泛重视。但其存在性脆的缺点,且制备复合材料的工艺性差,成型温度高^[11-14]。笔者通过4,4'-二氨基二苯甲烷、甲醛溶液和双酚A合成了新型的羟基封端的二胺型苯并恶嗪(Boz-BPA),并对产物组成和结构进行分析,研究其固化反应和耐热性能。

联系人:王益群,硕士,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:2013-08-03

并利用合成的 Boz-BPA 改性 CE/BMI 树脂,以期得到性能更好的 CE 树脂。

1 实验部分

1.1 主要原材料

4,4'-二氨基二苯甲烷(MDA):化学纯,国药集团化学试剂有限公司;

二氧六环:天津市富宇精细化工有限公司;

双酚 A(BPA):国药集团化学试剂有限公司;

二氯甲烷:广东光华科技股份有限公司;

甲醛溶液:天津市科密欧化学试剂有限公司;

氢氧化钠:郑州派尼化学试剂厂;

CE:工业级,济南特种结构研究所;

BMI:工业级,湖北省化学研究所。

1.2 主要仪器和设备

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(^1H NMR)仪:Bruker AV-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 (Boz-BPA) 合成工艺

将 9.5 g 甲醛、5.8 g MDA 溶于 70 mL 二氧六环,加入装有回流冷凝装置的 250 mL 的三口烧瓶中并加入磁子,加入适量的氢氧化钠调节 pH 为碱性,冰浴下反应 1 h。准确称取 13.0 g 双酚 A,溶于 30 mL 的二氧六环中,快速滴加至反应体系,升温至回流温度,反应 5 h。然后蒸除大量溶剂,产物用二氯甲烷溶解和氢氧化钠溶液洗涤,再用蒸馏水冲洗 3 次,分液,真空干燥 24 h,得到含羟基的苯并恶嗪(Boz-BPA)中间体,产率为 74%。

1.4 (Boz-BPA) 固化工艺

先将 Boz-BPA 中间体放在 100 mL 的烧杯中加热至 100℃,使其熔融成为流体,然后倒入预热的涂有脱模剂的模具中,在 110℃抽真空保持 1 h,然后在升温至 150℃固化 1 h,接着升温至 180℃固化 3 h,然后再升温至 200℃固化 2 h,最后升温至 220℃固化 2 h。随炉冷却至室温,得到带羟基的聚

苯并恶嗪 P(Boz-BPA)。

1.5 CE/BMI/Boz-BPA 复合材料制备

首先将 60 g CE 在 170℃下熔融,再将 40 g BMI 加入,在此温度共聚一定时间,得到预聚体。降温到 120℃,加入 5~15 g Boz-BPA 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℃/2 h+220℃/3 h,冷却至室温、脱模,得到共聚物的浇注体,经加工得到所需的尺寸。

1.6 性能测试

FTIR 分析:采用 FTIR 仪, KBr 压片,波数范围为 400~4000 cm^{-1} ,分辨率为 4 cm^{-1} ,每个样品扫描 32 次;

^1H NMR 分析:采用核磁共振仪于 25℃测定,以氘代二甲基亚砜(DMSO- d_6)为溶剂,四甲基硅为内标;

TG 分析:测试前将样品在 95℃烘 1 h,测试温度范围为 40~800℃,升温速率为 10℃/min,氮气气氛;

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

力学性能测试:采用冲击试验机和微机控制电子万能试验机进行测试。

2 结果与讨论

2.1 Boz-BPA 的合成及固化反应

以 4,4'-二氨基二苯甲烷、甲醛溶液和双酚 A 为原料,采用溶剂两步法合成出 Boz-BPA,其反应如图 1 所示,Boz-BPA 中间体的固化反应如图 2 所示。

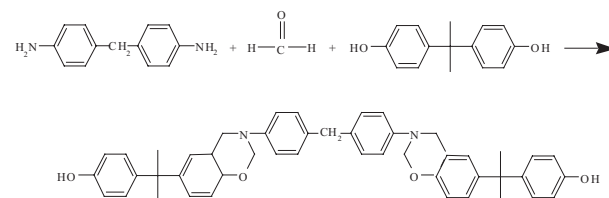


图1 Boz-BPA 合成反应

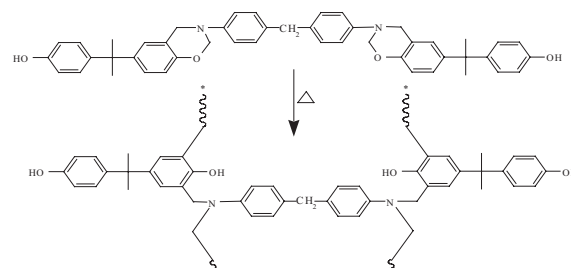


图2 Boz-BPA 固化反应

2.2 Boz-BPA 的结构表征

(1) FTIR 分析。

Boz-BPA 和 P(Boz-BPA) 的 FTIR 谱图如图 3 所示。1046, 1229 cm^{-1} 处的吸收峰分别对应恶嗪环上的 C—O—C 的对称和不对称伸缩振动峰, 1176 cm^{-1} 为恶嗪环上的 C—N—C 不对称伸缩振动峰, 943 cm^{-1} 为恶嗪环特征峰, 1363 cm^{-1} 为恶嗪环上 CH_2 振动特征峰, 上述五个特征吸收峰的出现说明合成的产物中存在恶嗪环。1611, 1511, 1441 cm^{-1} 处为苯环的骨架振动吸收峰, 2963, 2869 cm^{-1} 为 CH_3 中 C—H 不对称和对称伸缩振动峰, 3311 cm^{-1} 为封端的羟基峰。固化后, 1046 和 1229 cm^{-1} 处的 C—O—C 的对称和不对称伸缩振动峰以及 943 cm^{-1} 的恶嗪环特征峰消失, 说明 Boz-BPA 已经开环固化。开环的同时产生羟基, 因此 3400 cm^{-1} 的羟基伸缩振动峰得到加强。

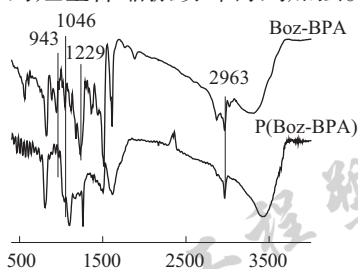


图 3 Boz-BPA 的 FTIR 谱图

(2) ^1H NMR 分析。

Boz-BPA 在 $\text{DMSO}-d_6$ 中的 ^1H NMR 图谱如图 4 所示。

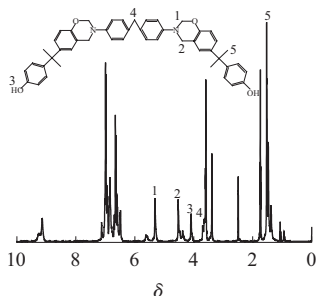


图 4 Boz-BPA 的 ^1H NMR 谱图

$\delta=4.53$ 和 5.32 分别对应恶嗪环上 $\text{Ar}-\text{CH}_2-\text{N}-\text{Ar}$ 和 $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{N}-\text{Ar}$ 的质子吸收峰, 说明上述两个吸收峰为恶嗪环的特征峰。在 $\delta=1.53, 3.65, 4.09$ 处有吸收峰分别表明 Boz-BPA 中间体中含有甲基、亚甲基、酚羟基结构。因此说明 Boz-BPA 已合成。

2.3 Boz-BPA 的 DSC 分析

采用 DSC 研究了 Boz-BPA 的固化行为, 结果如图 5 所示。由图 5 可以看出, Boz-BPA 固化体系

的开环固化放热峰只有一个, 恶嗪环的开环反应起始放热温度为 129 $^{\circ}\text{C}$, 峰值温度为 227 $^{\circ}\text{C}$, 结束点温度为 280 $^{\circ}\text{C}$, 反应热为 189.5 kJ/mol 。Boz-BPA 结构中含有恶嗪六元杂环结构, 在热及活泼氢作用下, Boz-BPA 的热固化峰的起始温度降低。这说明羟基的存在促进了 Boz-BPA 的热固化。

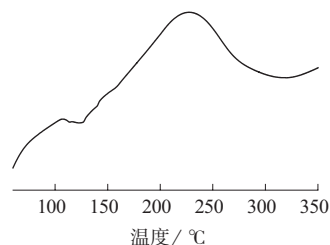


图 5 Boz-BPA 的 DSC 曲线

2.4 P(Boz-BPA) 的 TG 和 DTG 分析

在保存 P(Boz-BPA) 时可能吸收水分, 因此在测试前先将 P(Boz-BPA) 在 100 $^{\circ}\text{C}$ 烘干 1 h 除去水分, 得到 P(Boz-BPA) 在氮气气氛中的 TG 曲线如图 6 所示, DTG 曲线如图 7 所示。

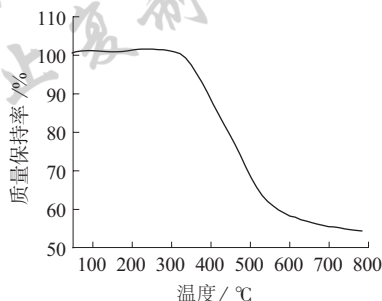


图 6 P(Boz-BPA) 的 TG 曲线

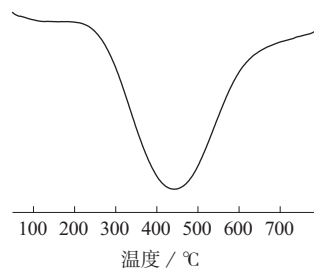


图 7 P(Boz-BPA) 的 DTG 曲线

由图 6、图 7 可以得出 P(Boz-BPA) 的热失重起始温度为 335 $^{\circ}\text{C}$, 5% 热失重温度 ($T_{d5\%}$) 和 10% 热失重温度 ($T_{d10\%}$) 分别为 365, 395 $^{\circ}\text{C}$, 800 $^{\circ}\text{C}$ 时质量保持率高达 54%, 说明 $-\text{OH}$ 封端提高了 P(Boz-BPA) 的热稳定性。综上所述, 含 $-\text{OH}$ 封端的 P(Boz-BPA) 由于分子内氢键的增加以及 Boz-BPA 固化使树脂交联形成 IPN 结构, 从而提高了聚合物耐热性能。含 $-\text{OH}$ 封端的 P(Boz-BPA) 具有优良的热稳定性和耐烧蚀性, 可应用于高性能复合材料中。

2.5 CE/BMI/Boz-BPA 的力学性能

CE 和 BMI 树脂网络结构是由三嗪环和芳香环构成的刚性结构网链。经过 Boz-BPA 改性的 CE/BMI 树脂含有较为柔性的亚甲基结构和互穿网络结构,从而使得树脂的韧性得到改善。表 1 是不同含量的 Boz-BPA 改性 CE/BMI 树脂的力学性能变化情况。

表 1 不同配比时 CE/BMI/Boz-BPA 的冲击强度与弯曲强度

项目	Boz-BPA 含量 / %			
	0	5	10	15
冲击强度 / $\text{kJ} \cdot \text{cm}^{-2}$	9.3	12.1	14.3	13.8
弯曲强度 / MPa	105.3	114.2	128.6	122.3

从表 1 可以看出,改性后共聚物体系的冲击强度达到了 $12 \text{ kJ}/\text{cm}^2$ 以上,并在 Boz-BPA 为 10% 时达到最大值为 $14.3 \text{ kJ}/\text{cm}^2$,说明体系的韧性有了较大提高,弯曲强度也达到 128.6 MPa。起初 CE 和 BMI 体系的冲击强度与弯曲强度随着 Boz-BPA 含量的增加而升高,并在 Boz-BPA 为 10% 时到达最大值,之后随着 Boz-BPA 的增加而降低。这是因为开始时,有 Boz-BPA 形成互穿网络 (IPN) 结构增加冲击强度与弯曲强度,而后当加入量到了一定的限度,对 IPN 结构的贡献已经不能弥补自身的不足。

3 结论

(1) 利用 4,4'-二氨基二苯甲烷、甲醛溶液和双酚 A 制备了 Boz-BPA 中间体,并用 FTIR, ^1H NMR 进行表征,证实了 Boz-BPA 的合成,并制备了 CE/BMI/Boz-BPA 三元共聚物。

(2) 通过 DSC 和 TG 测试结果表明, Boz-BPA 树脂的起始热固化温度较低,有利于加工成型。P(Boz-BPA) 在 N_2 保护下 $T_{d5\%}$ 为 365°C , $T_{d10\%}$ 为 395°C ,最终的质量保持率为 54%,说明 P(Boz-BPA) 具有较好的热稳定性和耐高温性能。

(3) CE/BMI/Boz-BPA 三元共聚物的固化物的冲击强度与弯曲强度随着 Boz-BPA 的含量增加先增大后减小,并在 Boz-BPA 含量为 10% 时达到最大值,其冲击强度为 $14.3 \text{ kJ}/\text{cm}^2$,弯曲强度为 128.6 MPa,说明韧性有较大提高。

参考文献

- [1] Ning X, Ishida H. Phenolic materials via ringopening polymerization:synthesis and characterization of bisphenol-A based benzoxazines and their polymers[J]. Journal of Ploymer Science:part A:Ploymer Chenistry, 1994, 32:1 121-1 129.
- [2] Ishida H, Allen D J. Mechanical characterization of copolymers based on benzoxazine and epoxy[J]. Polymer, 1996, 37 (20): 4 487-4 495.
- [3] Ishida H, Krus C M. Synthesis and characterization of structurally uniform model oligomers of polybenzoxazine[J]. Macromolecules 1998, 31:2 409-2 418.
- [4] Ishida H, Wang Yongxia. Synthesis and properties of new thermoplastic polymers from substituted 3,4-dihydro-2H-1, 3-benzoxazines[J]. Macromolecules 2000, 33, 2 839-2 847.
- [5] 顾宜,钟赤峰,谢美丽. 用于 RTM 成型工艺的苯并恶嗪树脂及其复合材料 [J]. 复合材料学报, 2000, 17(4):32-37.
- [6] Gu Yi, Zhong Chifeng, Xie Meili. New matrix based on benzoxazine for resin transfer molding(RTM)and their composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2000, 17(4):32-37.
- [7] Hamerton I, Hay J N. Recent developments in the chemistry of cyanate esters[J]. Polymer International, 1998, 47:465-473.
- [8] 赵磊,孟季茹,梁国正,等. 改性氰酸酯树脂的研究进展 [J]. 玻璃钢 / 复合材料. 2000, 27(5):38-42.
- [9] Zhao Lei, Meng Jiru, Liang Guozheng, et al. Development of modified cyanate ester resin[J]. Fiber Reinforced Plastics / Composites. 2000, 27(5):38-42.
- [10] 孟季茹,赵磊,梁国正,等. 氰酸酯树脂在高透波雷达天线罩中的应用 [J]. 工程塑料应用, 2000, 28(8):25-27.
- [11] Meng Jiru, Zhao Lei, Liang GuoZheng, et al. Application of cyanate resin in radome[J]. Engineering Plastics, 2000, 28(8):25-27.
- [12] Grenier L M F, Lartugan C, Grenier P. A study of the mechanisms and kinetics of the molten state reaction of non-catalyzed cyancte and opoxy-cyanate systems[J]. European Polymer Journal, 1995, 31(11):1 139-1 153.
- [13] Zeng Minfeng, Lu Cuiyun, Wang Baoyi, et al. Free volume hole size of cyanate ester resin / epoxy resin interpenetrating networks and its correlations with physical properties[J]. Radiation Physics and Chemistry, 2010, 79(9): 966-975.
- [14] Gu Aijuan. High performance bismaleimide / cvanate ester hybrid polymer networks with excellent dielectric properties[J]. Composites Science and Technology, 2006, 66 (11 / 12):1 749-1 755.
- [15] 王汝敏,杨利,郑水蓉,等. 聚醚砜增韧马来酰胺树脂研究 [J]. 西北工业大学学报, 2002, (1):145-150.
- [16] Wang Rumin, Yang Li, Zheng Shuirong, et a1. Further reduction of undesirable brittleness of bismaleimide resins[J]. J Northwestern Polytechnical University, 2002, (1):145-150.
- [17] Fan Jing, Hu Xiao, Yue Chenyoon. Static and dynamic mechanical- properties of modified bismaleimide and cyanate ester erpenetrating polymer networks[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2003, 88(8):2 000-2 006.
- [18] Li Youqing, Li Shengfang, Tang Heqing. Curing behavior and properties of the cured resin based on bismaleimide, bisoxazoline, and oleic acid ternary copolymer[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2008, 108(4):2 321-2 327.