

一种含尿素的苯并恶 的合成及其玻璃布层压板的研制

吴迎春 曾繁涤

(华中科技大学化学系,武汉 430074)

摘要 采用无溶剂法和有溶剂法分别合成了一种新型的苯并恶 预聚体,通过核磁共振氢谱、傅立叶红外光谱和差示扫描量热分析对苯并恶 预聚体的结构和固化行为进行了研究。并以苯并恶 预聚体为胶液、无碱玻璃布为基材,经浸胶、烘焙、压制制得一种玻璃布层压板。该层压板具有优良的力学性能、耐热性能、电绝缘性能、耐水及耐化学药品性能等。

关键词 苯并恶 预聚体 固化行为 玻璃布层压板

传统的酚醛树脂具有优异的力学性能、耐热性、耐寒性、电绝缘性、阻燃性,用途广泛。但是,这些酚醛树脂仍然有许多缺点,如材料的脆性大,在固化过程中以强酸作催化剂,由于缩聚反应放出水 and 氨气等,导致制品空隙率高,收缩率大。而以苯并恶 (BZ) 为代表的新型开环聚合酚醛树脂,不但具有传统酚醛树脂的优点,而且开环固化时无须催化剂,无低分子物放出,制品的空隙率低,收缩率小。20 世纪 90 年代以来,美国学者 Ishida 等^[1-3]对 BZ 的合成、应用、固化动力学、体积膨胀效应及其聚合物的性能进行了大量的研究。国内,主要是四川大学顾宜等^[4,5]进行了开环聚合酚醛树脂的研究、应用和开发。

笔者合成了一种新型的 BZ 化合物,进行了结构表征,研究了其固化行为。并以无碱玻璃布为基材,经浸胶、烘焙、压制制备出一种新型 BZ 预聚体玻璃布层压板。

1 实验部分

1.1 主要原材料

尿素:分析纯,上海恒利精细化工有限公司;

甲醛水溶液:37%,分析纯,武汉市江北化学试剂厂;

苯酚:分析纯,河南焦作市化工三厂;

乙醇:95%,分析纯,上海振兴化工一厂;

氯仿:分析纯,上海试一化学试剂有限公司;

甲苯:分析纯,上海恒利精细化工有限公司;

二氧六环:分析纯,天津市博迪化工有限公司;

无碱平纹玻璃布:工业品,四川玻璃纤维厂。

1.2 仪器与设备

傅立叶红外光谱 (FT-IR) 仪: EQUINOX55 型,德国 Bruker 公司;

核磁共振氢谱 (¹H-NMR) 仪: DMX500 型,德国

Bruker 公司;

差示扫描量热 (DSC) 仪: DSC - 7 型,美国 Perkin Elmer 公司;

热机械分析 (TMA) 仪: XWJ - 500A 型,承德试验机总厂;

热重分析 (TGA) 仪: TGA - 7 型,美国 Perkin Elmer 公司。

1.3 BZ 预聚体的制备

以尿素、苯酚和甲醛为原料经过 Mannich 反应制得。合成的步骤与文献[1]报道类似。

(1) 无溶剂法的合成路线

在配备搅拌器、冷凝器和温度计的三口瓶中加入 0.4 mol 37% 的甲醛水溶液,用冰水浴控制温度不超过 10℃。加入 0.1 mol 尿素,搅拌 40 min,再加入 0.24 mol 苯酚搅拌 20 min,然后升温到 85℃反应 5.5 h,减压蒸馏约 1.5 h 得到 BZ 预聚体。

(2) 有溶剂法的合成路线

分别采用甲苯、二氧六环、95% 乙醇作溶剂,步骤与无溶剂法类似。

1.4 玻璃布层压板的制备

将无碱玻璃布放入自制的 BZ 预聚体胶液中浸渍,刮胶后滴干放入 80 ~90℃烘箱中烘 8 min 左右,所得预浸布含胶量为 40% 左右。将预浸布迭合后加压板,于 130℃送入压机,在 125 ~135℃施压压制 20 min,然后根据胶流情况逐步施压至 7 ~8 MPa,再逐渐升温至 180℃压制 2 h。

1.5 分析与测试

采用 FT-IR、¹H-NMR 表征 BZ 预聚体的结构;

采用 DSC 仪研究 BZ 预聚体的固化行为;

常规力学性能和电性能按 GB/T 5130 - 1997 测

试;

耐化学药品性能试验采用自由浸泡试验法, 参见 GB/T 11547-1989;

耐热性能测试采用 TMA 法、TGA 法。

2 结果与讨论

2.1 BZ 预聚体结构表征

2.1.1 $^1\text{H-NMR}$ 谱图

图 1 为无溶剂法合成的 BZ 预聚体的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图。从图 1 可以看出, $\delta = 5.299 \times 10^{-6}$ 和 $\delta = 4.571 \times 10^{-6}$ 处为两个亚甲基氢的特征峰, 这说明体系里含有一定量的恶 环; 同时, 在 $\delta = 3.465 \times 10^{-6}$ 处有一个峰, 这是 Mannich 桥上的亚甲基氢的特征峰^[1]。

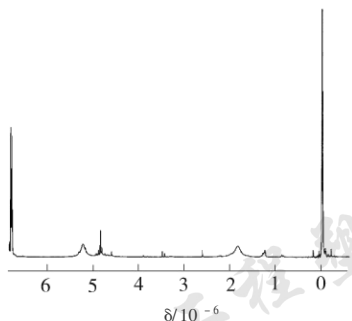


图 1 BZ 预聚体的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图

在 $\delta = 3.465 \times 10^{-6}$ 处出的特征峰与恶 环的开环有关, 其开环过程为恶 环 A 上处于 N 和 O 之间的一组亚甲基取代恶 环 B 的邻位氢, 形成 Mannich 桥, 同时环 A 中的氧原子夺走被取代的邻位氢, 形成酚羟基, 由此形成 BZ 的二聚体。由此可见, 在合成 BZ 预聚体的过程中, 得到的产物并不是 100% 的含有恶 环的 BZ 单体, 某些生成的恶 环将在合成过程中开环, 形成二聚体、三聚体等多聚体。

可采用环化率来表征恶 环的成环程度, 环化率是指恶 环上亚甲基氢的实测值与理论值之比。经计算得知用无溶剂法得到的 BZ 预聚体的成环率为 80%。

2.1.2 FT-IR 谱图

图 2 为无溶剂法合成的 BZ 预聚体的 FT-IR 谱图。从图 2 可以看出, 在 3300 cm^{-1} 出现了一组吸收谱带, 这是酚羟基及预聚体中氢键的特征吸收谱带; 在 1600 cm^{-1} 左右有一个较强的吸收谱带, 是苯环的 C—C 伸缩振动吸收峰, 这是由于恶 环的开环、稠环结构的破坏使得苯环伸缩振动得到了加强^[6]; 在 1237 cm^{-1} 左右的谱带是恶 环上的伸缩

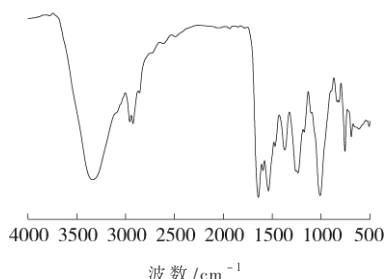


图 2 BZ 预聚体的 FT-IR 谱图

振动特征峰, 由于恶 环的开环, 部分 Ar-O-C 转变为 Ar-O-H 结构, 从而使 Ar-O 在此波段的吸收峰变宽^[7]; 在 1010 cm^{-1} 左右的吸收是该预聚体的恶 环的特征吸收峰; 在 820 cm^{-1} 左右的吸收是苯环上未取代邻位氢的面外弯曲吸收振动峰。

2.1.3 反应介质对 BZ 预聚体结构的影响

分别用甲苯、二氧六环、95% 乙醇作溶剂, 制得 BZ 预聚体。经过计算得知, 在这三种情况下, 环化率是不同的。溶剂的极性越高, 环化率越低。其原因是恶 环为含 N、O 杂原子的六元环, 因此起开环作用的只能是阳离子聚合, 而阳离子聚合受溶剂极性影响很大, 极性高, 有利于开环聚合的同时进行链增长, 因而相对来说不利于恶 环的稳定。

2.2 BZ 预聚体的固化行为

2.2.1 FT-IR 分析

图 3 为 BZ 预聚体固化后的 FT-IR 谱图。由图 3 可以看出, 在 3300 cm^{-1} 附近的谱带比固化前明显变宽, 这是由于恶 环开环, 更多的 Ar-O-C 转变为 Ar-O-H 结构, 使得酚羟基在此波段的吸收峰明显变宽。同样在 1237 cm^{-1} 附近的特征峰也变宽, 1010 cm^{-1} 左右的恶 环特征吸收峰已经消失, 也说明恶 环已经开环。

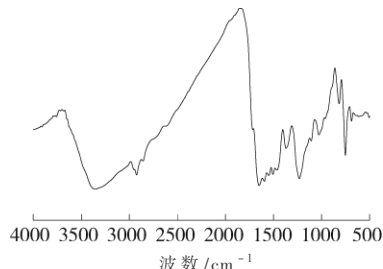


图 3 固化物的 FT-IR 谱图

2.2.2 DSC 分析

采用 DSC 跟踪程序升温过程中固化焓的变化, 能较好地说明 BZ 预聚体的固化行为。表 1 给出了 DSC 跟踪测得的不同溶剂的 BZ 预聚体非等温固化过程的固化温度和固化热。

表1 不同溶剂的预聚体非等温固化过程的固化温度和固化热^{*}

溶剂	$T_1 / ^\circ\text{C}$	$T_2 / ^\circ\text{C}$	$T_3 / ^\circ\text{C}$	$\Delta H / \text{J} \cdot \text{g}^{-1}$
甲苯	102.6	218.7	137.31	478.53
二氧六环	99.9	216	140.32	384.01
乙醇	96.3	200.7	182.79	247.26
无溶剂	108	208	135.83	399.37

注: T_1 —起始固化温度; T_2 —终止固化温度; T_3 —峰顶固化温度; ΔH —固化热。

从表1可以看出,溶剂不同,起始固化温度也不一样。随着溶剂极性的增加,起始固化温度降低,固化反应热降低。究其原因,可能是BZ预聚体中含有一定的酚羟基,酚羟基对恶 环的开环有一定的催化作用^[1],使恶 环在较低的温度下就能开环。溶剂极性越大,成环率越低,酚羟基含量就越高,从而起始固化温度越低。

2.3 BZ预聚体玻璃布层压板的性能

2.3.1 力学性能

该层压板的强度非常高,在常态下,弯曲强度为566 MPa;在155℃其弯曲强度保持率仍达51%,为290 MPa。此外发现模压温度、预压制时间对冲击强度有影响。随着模压温度的升高,冲击强度降低。这是因为温度升高,交联度增加,过分交联,使得粘接剂的脆性增加,所以层压板的冲击强度降低。随着预压制时间的增加,冲击强度提高。这可能是在相同的温度下,预压制时间越长,分子在这种温度下取向与层压板强度增加的方向一致,且在这一方向上固化,使层压板的冲击强度增加。

2.3.2 耐热性能

采用TMA法测定层压板的玻璃化转变温度(T_g),求得 T_g 为147℃。层压板中树脂的热失重数据如表2所示。

表2 层压板中树脂的热失重数据

失重率/%	5	10	15	20	25	30
对应温度/℃	262	307	346	379	411	452

按照数理统计法,根据公式:

$$T_c = 0.49[T_5 + 0.6(T_{30} - T_5)]$$

式中: T_c ——温度指数,℃;

T_5 ——失重5%时的温度,℃;

T_{30} ——失重30%时的温度,℃。

可以计算出固化树脂的温度指数为184℃。采用热重点斜法对层压板耐热性能进行评定,老化温度为220℃,温度指数为179℃。

2.3.3 防水性能和电绝缘性能

层压板在蒸馏水中于20~30℃浸泡一定时间

后的质量变化及电性能见表3。由表3可以看出,层压板在浸泡24 h后质量变化率很小,具有较好的耐水性;层压板的表面电阻率基本不变,体积电阻率有所下降,综合而言仍具有较好的电绝缘性能。

表3 层压板的耐水性和电性能

项目	质量变化率/%	表面电阻率/ Ω	体积电阻率/ $\Omega \cdot \text{m}$
浸泡前		3.60×10^{13}	1.25×10^{14}
浸泡24 h	+0.12	5.70×10^{13}	1.56×10^{12}

2.3.4 耐化学药品性能

层压板的耐化学药品性能数据列于表4。由表4可以看出,层压板对非氧化性酸、盐类溶液、水都具有良好的耐腐蚀性,因固化树脂含有酚羟基,所以不耐碱。因此该玻璃布层压板受除碱以外的化学介质渗透、腐蚀、吸收作用是非常小的。

表4 层压板的耐化学药品性能

化学介质	10% NaOH	10% HCl	36% 乙酸	25% 氨水	饱和食盐水	甲苯	煤油
质量变化率/%	+0.75	-0.03	+0.29	+0.76	+0.25	+0.09	+0.10

3 结论

(1) 采用尿素、苯酚、甲醛等廉价原料制得了苯并恶 预聚体。其中采用无溶剂法制得的预聚体成环率最高,采用有溶剂法制得的预聚体成环率与溶剂极性有关,溶剂极性越强,成环率越低;成环率对预聚体的固化温度和固化热有影响,成环率越低,其起始固化温度和固化热越低。

(2) 以新型苯并恶 预聚体为胶液、无碱玻璃布为基材,经浸胶、烘焙、压制制备出一种新型的玻璃布层压板。该层压板具有优良的力学性能、电绝缘性能、防水性能和耐化学药品性能。可作为结构材料和电绝缘材料使用。

参考文献

1 Ning X, Ishida H. Phenolic material via ring-opening polymerization: Synthesis and characterization of bisphenol-A based benzoxazine and their polymers. J Polym Sci, Part A: Polym Chem, 1994, 32: 1121

2 Ishida H, Douglas I Allen. Physical and mechanical characterization of near-zero shrinkage polybenzoxazines. J Polym Sci, Part B: Polym Phy, 1996, 34: 1019

3 Ishida H, Hong Yee Low. A study on the volumetric expansion of benzoxazine based phenolic resin. Macromolecule, 1997, 30: 1099

4 顾宜, 谢美丽. 开环聚合酚醛树脂基玻璃布层压板耐化学腐蚀性能的研究. 四川大学学报(工程科学学报), 1997(3): 25

5 裴顶峰, 顾宜. 以双酚A为基础的的双苯并恶 中间体的开环固化反应动力学. 高分子材料科学与工程, 1997(5): 41

6 赵瑶兴, 孔祥玉. 光谱分析与有机结构鉴定. 合肥: 中国科学技术大学出版社, 1992.

7 荆煦琰, 陈式棣, 么恩云. 红外光谱实用指南. 天津: 天津科学出版社, 1992.

SYNTHESIS OF BENZOXAZINE PRECURSOR CONTAINING UREA AND DEVELOPMENT OF ITS GLASS CLOTH LAMINATE

Wu Yingchun, Zeng Fandi

(Chemistry Department of Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China)

ABSTRACT A novel benzoxazine (BZ) precursor was synthesized successfully both in the solvent toluene and solventless. Its structure was characterized by FT-IR, $^1\text{H-NMR}$ and the curing behavior of BZ was investigated using DSC. A new glass cloth laminate was prepared by using benzoxazine as liquid cement, alkali-free glass cloth as backing material, and treating with cement dipping, baking and pressing. The laminate had good mechanical properties, heat resistance, electric insulation, water proofness, and corrosion resistance.

KEYWORDS benzoxazine, precursor, curing, glass cloth laminate

PC 车窗玻璃即将正式应用

由 GE 公司控股的 Exatec 公司研制的汽车窗用聚碳酸酯 (PC) 玻璃, 目前已经基本定型, 并通过汽车厂商的试用, 不久将正式在欧洲的一些汽车制造公司应用。

为了减轻汽车质量和提高安全性, Exatec 公司在 2 年前开始开发 PC 汽车窗用玻璃, PC 玻璃强度高、质量轻、它比传统玻璃密度低 40%。研发期间 Exatec 公司专门建造了一家试验厂, 并于 2003 年启用, 目前该公司正对 PC 车用玻璃新品种进行市场推广。

与此配套使用的是一种底漆, 被用在 PC 上, 目的是使之与下层物质更好地粘接。另外还采用了一种有机中间层作为紫外线过滤层。

(王雄伟)

三井化学开工建设中山复合塑料公司

2004 年 7 月 23 日, 日本三井化学投资 1500 万美元的三井化学复合塑料 (中山) 有限公司在广东省中山市火炬高新技术产业开发区开工建设。该公司将为本田、丰田、日产、马自达等汽车工业巨头提供塑料合金、PP 等原材料, 预计于 2005 年 4 月 1 日建成投产。

(沈镇平)

南京开发新型环氧增韧改性剂

日前, 南京大学和南京聚隆工程塑料有限公司合作开发成功环氧系列新型增韧改性剂, 该高新技术产品是优选特殊高分子基体材料经多相合成工艺在其高分子链上引入多功能活性基团而制得的。

据悉, 这一新产品在材料加工体系中具有很强的偶联功能, 能提高材料的韧性, 也能显著改善高分子材料与玻纤、矿物填料等的相容性, 提高界面的粘合能力, 从而较大幅度地提高材料的力学性能, 因而可广泛应用于 PA、PC、PP、PBT、ABS 和环氧树脂等材料的改性加工。这种新型环氧增韧改性剂具有特殊的界面作用, 可替代传统的偶联剂和增容剂, 用量少, 能显著提高材料的力学性能; 应用于材料加工中, 能提高制品的冲击强度、低温韧性, 降低吸水性等; 在各种回收塑料的加工中, 能显著地改善体系的相容性和加工性, 提高

制品的冲击强度, 增加韧性, 并赋予制品优良的表面性能。可用于工程塑料改性或与树脂混匀直接注塑、挤出制品。

(王雄伟)

透明阻燃聚碳酸酯材料问世

最近, 美国 NEC 公司和 Dow - 住友公司合作开发出阻燃、透明的聚碳酸酯材料——新一代 NuCycle, 可以满足现代个人计算机和其它新型电子产品对透明漂亮、环境友好外壳的要求。

据介绍, NuCycle 是 2 年前开发成功的。它是由聚碳酸酯和新开发的硅系阻燃剂组成的配混料, 不含卤素阻燃剂, 具有高度安全性、高强度和可回收性。而新一代的这种产品性能更为优越, 不仅能满足透明电子产品的需要, 而且能满足制品厂面临的日益提高的安全性和环境保护的要求。

新一代 NuCycle 阻燃性达 UL94V-0 级, 而且透明度非常高, 这是利用改性硅烷阻燃剂的优良性能。NuCycle 回收后仍保持材料的安全性、耐热性和力学性能, 制品可以做得更轻、更薄, 具有市场竞争力。所用硅烷阻燃结构与一般硅烷化合物不同, 且可以微细、均匀分散于树脂中, 阻燃效率高、燃烧和加工时不会产生有毒物质。

(汪洋)

北欧化工推出 PE 电线电缆新牌号

北欧化工公司最近推出三种聚乙烯 (PE) 电线电缆新产品, 包括发泡电缆料、护套料和动力电缆料。

发泡电缆料 Borcell 系列牌号包括化学和物理发泡 DCDPE、HDPE 和 MDPE 配混料, 泡孔分布均匀, 熔体流动性好, 纯度高, 熔体弹性高, 因此具有优良的电性能和加工性, 适用范围为电话、电视和数据传输电缆。

电线电缆护套料牌号 Casico FR4805 为无卤阻燃配混料, 水和气体透过率小, 耐切断、耐紫外线辐射, 用途为 90℃ 建筑电线和 6 kV、500 kV 动力电缆护套。

Supercure LE8201 XLPE 为动力电缆配混牌号, 交联后排气迅速, 挤出速度比老牌号快 20% ~ 30%, 生产效率, 长期使用不会发生焦烧。

(李伟)