

# 新型聚苯并噁嗪改性树脂的制备与性能

李光珠 罗振华 韩伟健 徐彩虹 赵彤

(中国科学院化学研究所高技术材料实验室,北京 100190)

**文 摘** 通过预聚反应制备了一种新型聚苯并噁嗪改性树脂。利用 FTIR、GPC 表征了改性树脂。利用旋转黏度计、DSC、DMA 和 TGA 分别考察了树脂的流动性能、固化行为和改性树脂固化物的热性能。结果表明:制备的苯并噁嗪改性树脂在 60~100℃,黏度小于 500 mPa·s,恒温 6 h 黏度不明显增大,具有良好的流动性能,适用于 RTM 成型工艺。改性树脂聚合温度较低,具有良好的固化工艺性。改性树脂固化物在氮气气氛下  $T_d^5$  在 430℃ 以上,在 900℃ 的残重高达 73.71%, $T_g$  为 353.4℃,具有良好热性能。

**关键词** 苯并噁嗪, 改性树脂, 加工性能, 热性能

## Preparation and Properties of A Novel Modified Polybenzoxazine

Li Guangzhu Luo Zhenhua Han Weijian Xu Caihong Zhao Tong

(Institute of Chemistry of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190)

**Abstract** A novel modified polybenzoxazine resin was prepared. The final product was characterized with Fourier transform infrared spectrometry (FT-IR) and gel permeation chromatography (GPC). Processing capability and cure behavior of the modified resin was investigated by rotary viscometer and differential scanning calorimetry (DSC), respectively. The resin shows a low viscosity of 180 mPa·s at 60℃ for above 6 hours, indicating that the resin is suitable for resin transfer molding (RTM) process to fabricate composites. DSC results show the modified resin can be cured at about 200℃ without adding any other curing additives. Dynamic mechanical analysis (DMA) shows the inflection point of  $\tan\delta$  is 353.4℃. Thermogravimetric analysis (TGA) showed 5% weight loss temperature of the final cured products in nitrogen is 437.9℃, and char yield is 73.71% at 900℃.

**Key words** Benzoxazine, Modified resin, Processability, Thermal property

### 0 引言

苯并噁嗪是由胺类、酚类和甲醛,经缩合反应制备的一类含有杂环结构的热固性树脂。在热或催化剂的作用下噁嗪环开环聚合生成聚苯并噁嗪。聚苯并噁嗪具有很强的分子结构可设计性,优良的阻燃性能,良好的耐高温性能等<sup>[1]</sup>。同时,在固化过程中无小分子释放的特点赋予其优异的尺寸稳定性,是一类重要的耐高温基体树脂<sup>[2]</sup>。为满足特殊领域的苛刻使用要求,在苯并噁嗪分子结构中引入可交联单元如乙炔基<sup>[3]</sup>、氰基<sup>[4]</sup>、炔丙基<sup>[5]</sup>、烯丙基<sup>[6]</sup>等来进一步

提高聚苯并噁嗪树脂热性能成为一种有效方法。而通过无机元素如硅、硼等对苯并噁嗪进行改性,成为另一种提高聚苯并噁嗪树脂热性能的有效方法。例如 Tarek Agag 等<sup>[7-8]</sup>报道了聚二甲基硅氧烷改性苯并噁嗪。无机元素硅的引入使树脂的  $T_d^5$  和 850℃ 的残重分别从 302℃、31% 提高到 339℃、46%。

本文利用实验室自制含硅陶瓷前驱体对含乙炔基苯并噁嗪树脂进行改性,制备出新型聚苯并噁嗪改性树脂,对其流动性能、固化工艺性能和固化物的热性能进行了初步研究。

收稿日期: 2013-04-18

基金项目: 国家自然科学基金资助 (No. 50903086, No. 21104090)

作者简介: 李光珠, 1984 年出生, 博士研究生, 主要从事耐高温高分子的相关研究。E-mail: liguangzhu@iccas.ac.cn

# 1 实验

## 1.1 原料

表 1 为实验所用原料。

表 1 实验所用原料表

Tab.1 Materials used in the experiment

名称	等级	生产厂商
苯酚	分析纯	北京化工厂
3-氨基苯乙炔	-	自制
多聚甲醛	分析纯	天津市福晨化学试剂厂
甲苯	分析纯	北京化工厂
氢氧化钠	分析纯	北京化工厂
去离子水	-	北京化工厂

## 1.2 苯并噁嗪单体的制备<sup>[9]</sup>

将苯酚、间氨基苯乙炔和多聚甲醛按化学计量比加入到配备机械搅拌、温度计以及冷凝管的 250 mL 三口烧瓶中,在 100℃ 下搅拌 3 h。待体系温度降至室温后,用甲苯溶解得到黄色溶液。用 3 mol/L 氢氧化钠溶液洗涤三次后,用去离子水将溶液洗至中性。旋蒸溶液后,在真空条件下充分干燥得到苯并噁嗪单体。图 1 为苯并噁嗪单体的合成路线。

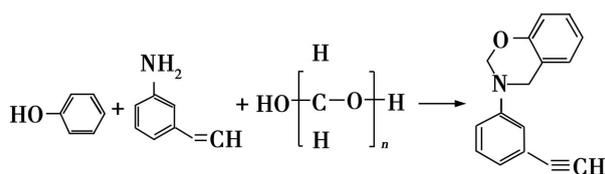


图 1 苯并噁嗪单体的合成路线

Fig.1 Synthesis of benzoxazine monomer

## 1.3 聚苯并噁嗪改性树脂及固化物的制备

首先将苯并噁嗪和含硅陶瓷前驱体按一定质量比加入到配备机械搅拌、温度计以及冷凝管的 250 mL 三口烧瓶后,在 90℃ 下搅拌 3 h 后得到改性树脂。

将改性树脂倒入预热模具中,在 100℃ 真空烘箱中脱泡,再转移至鼓风烘箱中,按 150℃/2 h→160℃/2 h→170℃/2 h→180℃/2 h→200℃/4 h 固化,得到树脂固化物。

## 1.4 分析与表征

(1) FT-IR: 采用 KBr 压片法,在 Tensor 27 型 FT-IR 光谱仪上透射模式下进行测试样品。

(2) GPC: 以四氢呋喃作为流动相,聚苯乙烯微球作为固定相;测试时流动相的流速为 10 mL/min,温度为 35℃,在 Waters 1515 凝胶渗透色谱仪上进行测试。

(3) DSC: 利用 Mettler Toledo DSC 822° 型差示扫

量热仪进行 DSC 分析;测试气氛为 N<sub>2</sub>,流速为 50 mL/min;升温速率为 10℃/min,扫描范围为 25 ~ 300℃。

(4) TGA: 采用 Netzsch STA409PC 测试;测试气氛为 N<sub>2</sub>,流速为 50 mL/min;升温速率为 10℃/min,扫描范围为 25 ~ 1 000℃。

(5) DMA: 在 Perkin-Elmer DMA7 上进行测试,测试温度为 25 ~ 400℃,升温速率为 10℃/min, N<sub>2</sub> 气氛,气体流速为 50 mL/min,采用三点弯曲模式,样条尺寸为 15 mm×5 mm×2 mm。

## 2 结果与讨论

### 2.1 苯并噁嗪改性树脂的表征

图 2 为改性树脂的红外光谱。由图 2 可知,930 cm<sup>-1</sup> 处的吸收峰归属于噁嗪环特征峰,1 230 cm<sup>-1</sup> 处的吸收峰归属于噁嗪环 C—O—C 伸缩峰,3 280 cm<sup>-1</sup> 处的吸收峰归属于噁嗪环上的 C≡C—H。

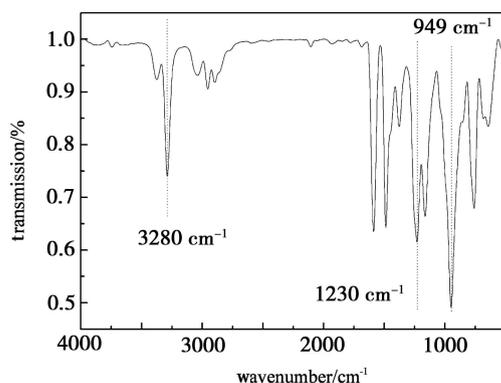


图 2 苯并噁嗪改性树脂红外光谱

Fig.2 FT-IR of modified benzoxazine resin

图 3 为苯并噁嗪改性树脂的 GPC 曲线。由图 3 可知,在洗涤时间 30 ~ 31.5 min 出现一个归属于苯并噁嗪单体尖峰,且其积分面积为总面积的 35%。这表明苯并噁嗪与陶瓷前驱体在 90℃ 反应 3 h 后,改性树脂中有 35% 的苯并噁嗪单体。

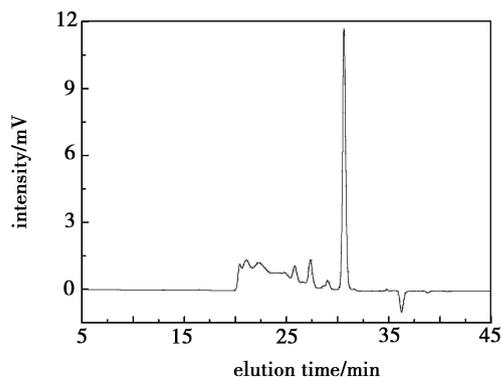
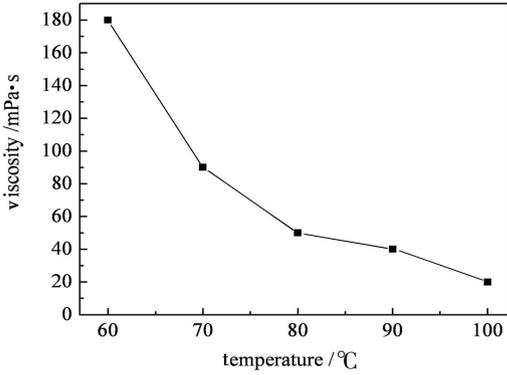


图 3 苯并噁嗪改性树脂 GPC 曲线

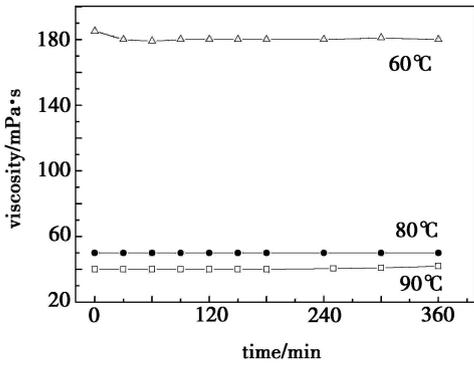
Fig.3 GPC curve of modified benzoxazine resin

### 2.2 苯并噁嗪改性树脂的流动性能

由图4可知,60℃时黏度为180 mPa·s。随着温度的升高,苯并噁嗪改性树脂的黏度减小。当温度降低到100℃时,黏度仅为20 mPa·s。60~90℃,在6 h内,苯并噁嗪改性树脂黏度几乎不变,且均小于500 mPa·s。这表明在60~90℃改性树脂的黏度满足RTM所要求树脂起始黏度小于500 mPa·s、注射阶段黏度低于1 000 mPa·s的要求且拥有足够的适用期<sup>[10-11]</sup>。



(a) 黏度—温度



(b) 黏度—时间

图4 苯并噁嗪改性树脂黏度—温度和黏度—时间曲线  
Fig. 4 Viscosity of modified benzoxazine resin

### 2.3 苯并噁嗪改性树脂的固化行为

图5所示为苯并噁嗪及改性树脂的DSC曲线。

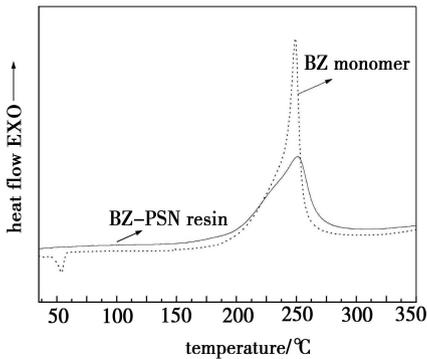


图5 苯并噁嗪改性树脂的DSC曲线

Fig. 5 DSC curves of benzoxazine and modified resin

性树脂发生固化放热,固化反应温度较低;(2)与苯并噁嗪树脂相比,苯并噁嗪改性树脂的放热量由767.1 J/g减少到391.5 J/g。这表明含硅陶瓷前驱体改性聚苯并噁嗪树脂具有良好的固化工艺性能。

### 2.4 苯并噁嗪改性树脂的热性能

图6所示为苯并噁嗪改性树脂固化物的DMA曲线。可知,在温度达到250℃时,其储能模量开始降低, $T_g$ 高达353.4℃。这表明苯并噁嗪改性树脂具有良好的耐热性。

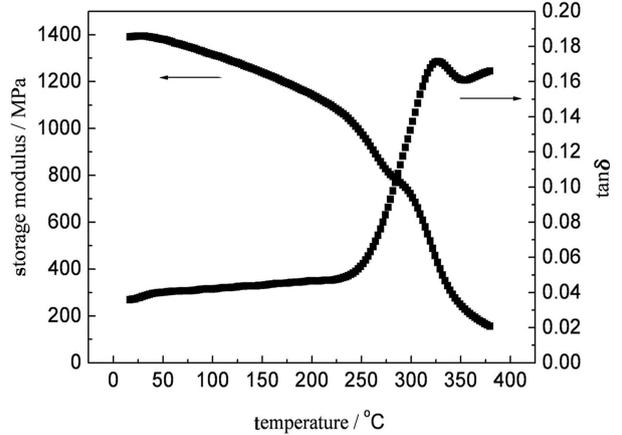
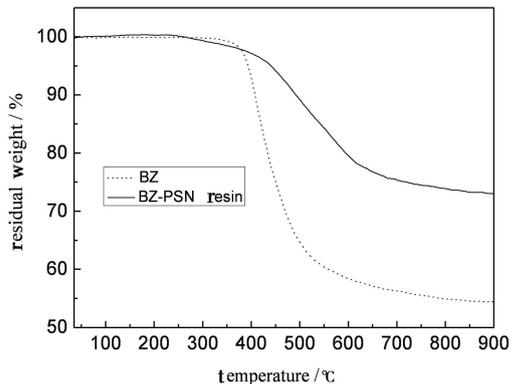


图6 苯并噁嗪改性树脂的DMA曲线

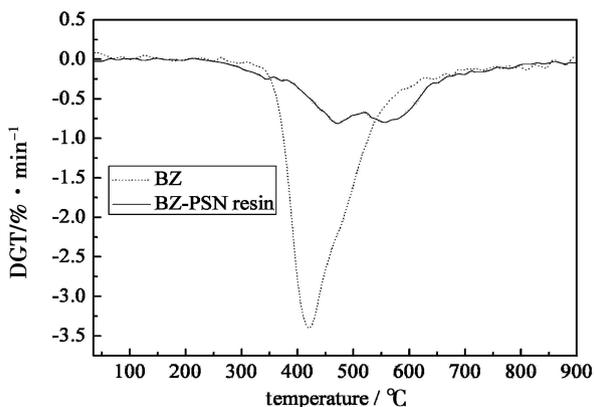
Fig. 6 DMA of modified benzoxazine resin

图7为苯并噁嗪及改性树脂的TGA和DTG曲线。

表2为苯并噁嗪及改性树脂 $T_d^5$ ,最大分解速率温度( $T_{max}$ )和900℃残重( $W_{900℃}$ )和最大分解速率( $R_{max}$ )。由表2可知,与苯并噁嗪树脂相比:(1)聚苯并噁嗪改性树脂的 $T_d^5$ 、 $T_{max}$ 、 $W_{900℃}$ 分别由396.7℃、422.56.60%提高到437.9、480℃、73.71%,分别提高了41.2、56℃和17.11%;(2)聚苯并噁嗪改性树脂的最大分解速率分别由3.41%/min降低到0.99%/min。这表明含硅陶瓷前驱体改性聚苯并噁嗪树脂提高了其热稳定性。



(a) TGA



(b) DTG

图7 苯并噁嗪及改性树脂的TGA和DTG曲线

Fig.7 TGA curves of cured benzoxazine and modified resin in nitrogen

表2 苯并噁嗪及改性树脂热失重数值

Tab.2 Typical parameters of TGA and DTG curves for cured benzoxazine and modified resin

树脂	$T_d^5/^\circ\text{C}$	$T_{\max}/^\circ\text{C}$	$R_{\max}/\% \cdot \text{min}^{-1}$	$W_{900^\circ\text{C}}/\text{wt}\%$
改性树脂	437.9	480	0.99	73.71
苯并噁嗪树脂	396.7	422	3.41	56.60

### 3 结论

通过预聚反应制备了一种新型聚苯并噁嗪改性树脂。制备的苯并噁嗪改性树脂在60~90°C,黏度小于500 mPa·s,且在该温度范围内,恒温6 h黏度增大不明显,具有良好的加工性能,适用于RTM成型工艺。苯并噁嗪改性树脂聚合温度较低,具有良好的固化工艺性。改性树脂固化物在氮气气氛下 $T_d^5$ 在430°C以上,在900°C的残重高达73.71%, $T_g$ 为353.4°C,具有良好热性能。该改性树脂可成为一种新型的高性能复合材料树脂基体。

#### 参考文献

[1] Tsutomu Takeichi, Takehiro Kawauchi, Tarek Agag. High performance polybenzoxazines as a novel type of phenolic

resin [J]. Polymer Journal, 2008, 40(12): 1121-1131

[2] Ghosh N N, Kiskan B, Yagci Y. Polybenzoxazines—new high performance thermosetting resins: synthesis and properties [J]. Progress in polymer Science, 2007, 32:1344-1391

[3] Kim H J, Brunovska Z, Ishida H. Synthesis and thermal characterization of polybenzoxazines based on acetylene-functional monomers [J]. Polymer, 1999, 40: 6565-6573

[4] Zdenka Brunovska, Hatsuo Ishida. Thermal study on the copolymers of phthalonitrile and phenylnitrile-functional benzoxazines [J]. Journal of Applied Polymer Science, 1999, 73: 2937

[5] Tarek Agag, Tsutomu Takeichi. Novel benzoxazine monomers containing p-phenyl propargyl ether: polymerization of monomers and properties of polybenzoxazines [J]. Macromolecules, 2001, 34: 7257

[6] Tarek Agag, Tsutomu Takeichi. Synthesis and characterization of novel benzoxazine monomers containing allyl groups and their high performance thermosets [J]. Macromolecules, 2003, 36: 6010

[7] Hosta Ardhyanta, Mohd Haniff Wahid, Masahiro Sasaki, et al. Performance enhancement of polybenzoxazine by hybridization with polysiloxane [J]. Polymer, 2008, 49: 4585-4591

[8] Tsutomu Takeichi, Takuya Kano, Tarek Agag, et al. Preparation of high molecular weight polybenzoxazine prepolymers containing siloxane unites and properties of their thermosets [J]. Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry, 2010, 48: 5945-5952

[9] Hatsuo Ishida. Process for preparation of benzoxazine compounds in solventless systems [P]. 5543516, 1996-8-6

[10] Wang M C, Wei L H, Zhao T. Evaluation of novel phenolic resin “MPN” as the matrices of composite materials [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2006, 23(2): 36-41

[11] Jia Liu, Tarek Agag, Hatsuo Ishida. Main-chain benzoxazine oligomers: a new approach for resin transfer moldable neat benzoxazines for high performance applications [J]. Polymer, 2010, 51: 5688

(编辑 任涛)