

苯并噁嗪/酚醛共混树脂反应特性的研究

孙明宙¹ 顾兆梅¹ 张薇薇¹ 顾宜²

(1 航天材料及工艺研究所,北京 100076)

(2 四川大学高分子科学与工程学院,成都 610065)

文 摘 对苯并噁嗪/酚醛共混树脂的反应特性进行了研究,包括共混树脂的粘温特性、反应动力学参数的计算、共固化机理等。结果表明:苯并噁嗪树脂与酚醛树脂几乎能以任意比例混合固化;苯并噁嗪质量分数为40%的共混树脂FBZ/4,其粘温特性和DSC分析表明,反应活性优于其它几种共混树脂。

关键词 苯并噁嗪树脂,酚醛树脂,粘温特性,反应动力学

Study on Reaction Characteristics of Benzoxazine /Phenolic Mixed Resins

Sun Mingzhou¹ Gu Zhaozhan¹ Zhang Weiwei¹ Gu Yi²

(1 Aerospace Research Institute of Material and Processing Technology ,Beijing 100076)

(2 College of Polymer Science and Engineering, Sichuan University ,Chengdu 610065)

Abstract Reaction of benzoxazine /phenolic mixed resin is investigated . Viscosity-temperature characteristics, kinetics of reaction and co-reaction mechanisms of the mixed resins are studied. Experimental results indicate that the benzoxazine resin may be mixed at almost any ratio with phenolic resin. Mixed resin FBZ/4 with 40% of the benzoxazine presents high reactivity compared with other ratio mixed resins by viscosity-temperature characteristics and DSC analysis.

Key words Benzoxazine resin, Phenolic resin, Viscosity-temperature characteristic, Kinetics of reaction

1 前言

酚醛树脂自1907年开始合成已经有90多年的历史,由于它具有残碳率高、耐热性优良、物理机械性能良好、工艺性好等优点,所以广泛用于烧蚀材料的树脂基体^[1]。但由于酚醛树脂存在一些例如固化副产物多、收缩率大、脆性大等固有缺点,国内外高分子学界对酚醛树脂也进行了大量改性研究,并开发出一些新型树脂,如聚苯并噁嗪树脂^[2]、酚三嗪树脂等。

苯并噁嗪是一种新型开环聚合树脂,能通过开环聚合反应生成类似于酚醛树脂的结构,故又称为开环聚合酚醛树脂。它有以下几个特点:原材料来

源广,结构可设计性强;固化过程中无小分子物释放;固化热收缩率小^[3](近似零收缩),内应力以及孔隙率低,能有效减少成品微裂纹;力学性能及耐热性优于常规环氧和酚醛。

1973年,Schreiber首次通过苯并噁嗪化合物的开环聚合反应将其应用于高分子领域^[4]。以后人们对其中间体合成和固化应用又作了大量工作。20世纪90年代以来,苯并噁嗪树脂的研究应用步伐加快。本文尝试将苯并噁嗪树脂与氨酚醛树脂以不同比例混合,对共混树脂的反应特性进行研究。

2 实验

2.1 原料

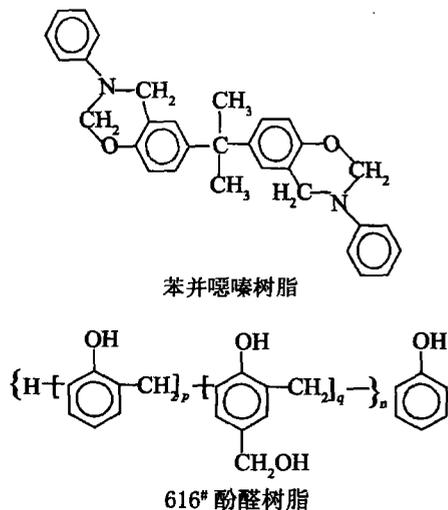
收稿日期:2004-03-24

孙明宙,1970年出生,硕士,主要从事功能复合材料的研究工作

宇航材料工艺 2004年 第6期

— 33 —

双环苯并噁嗪树脂中间体,由四川大学高分子材料系提供;616[#]酚醛树脂,由北京玻璃钢研究设计院提供。两种树脂的中间体结构式如下:



2.2 共混树脂制备

将一定量的酚醛树脂和苯并噁嗪树脂分别用丙酮完全溶解,溶液密度控制在 $1.00 \text{ g/cm}^3 \sim 1.05 \text{ g/cm}^3$ 内,然后将两者的溶液充分混合,室温晾置 7d 后,放入真空干燥箱,70℃ 下抽真空 5 h,再于 90℃ 下抽真空 30 min,最后得到固态的共混树脂。不同混合比例的共混树脂见表 1。

表 1 共混树脂混合比例
Tab. 1 Proportions of mixed resins

共混树脂代号	混合比 %(质量分数)	
	酚醛	苯并噁嗪
FBZ/1	90	10
FBZ/2	80	20
FBZ/3	70	30
FBZ/4	60	40
FBZ/5	50	50

2.3 测试

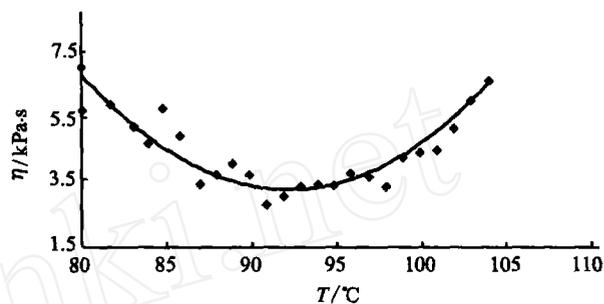
(1)粘温流变性能测试:采用 Rheometrics/DSR-200 型流变仪,升温速率 $2^\circ\text{C}/\text{min}$ 。(2)热分析采用美国 PerkinElmer 公司生产的 DSC-1 差示扫描

量热仪,升温速率分别为 $2.5^\circ\text{C}/\text{min}$ 、 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 、 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 、 $20^\circ\text{C}/\text{min}$,高纯氮气氛。(3)FTIR 分析:采用美国 BIO-RAD 公司生产的 FTS-3000 型傅里叶红外光谱仪。

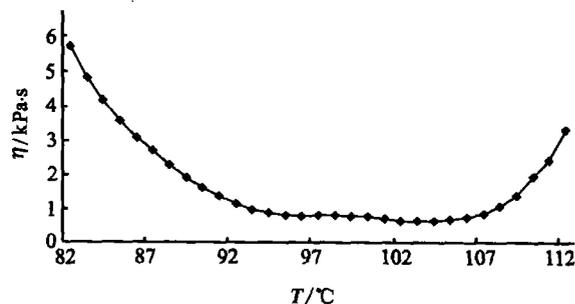
3 结果与讨论

3.1 共混树脂的粘温特性

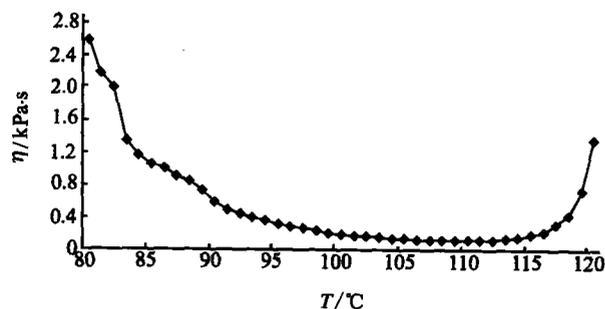
图 1 是共混树脂 FBZ/1 ~ FBZ/5 的等速升温粘温图。



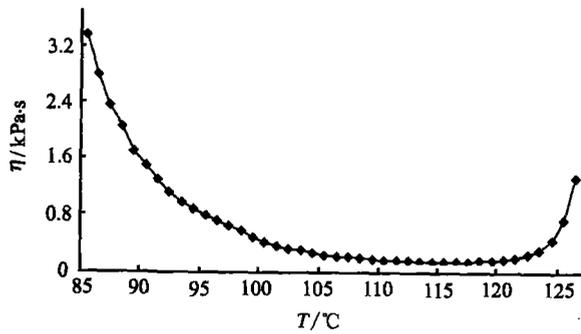
(a) FBZ/1



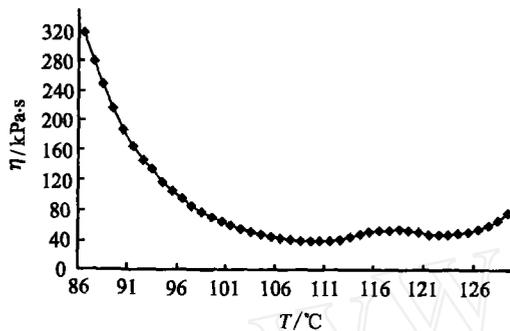
(b) FBZ/2



(c) FBZ/3



(d) FBZ/4



(e) FBZ/5

图1 FBZ/1 ~ FBZ/5 粘温曲线

Fig. 1 Viscosity-temperature curves of the FBZ/1 ~ FBZ/5

从图1可以看到: FBZ/1 ~ FBZ/5 混合树脂都在90°C附近粘度下降趋势减缓,随着苯并噁嗪含量的增加,粘度明显“增大”时对应的温度也逐渐升高,由大约100°C升高到130°C。FBZ/1的粘温曲线不规则;FBZ/2和FBZ/5粘温曲线平滑,但是呈现“W”型双底,似乎呈现出两相体系的特征;FBZ/3和FBZ/4曲线也比较平滑,FBZ/4的低粘度加工窗口比FBZ/3的要宽。

3.2 共混树脂体系的反应动力学

3.2.1 固化特征温度

根据四种升温速率下的DSC扫描结果,按照反应温度—升温速率外推法^[5],可得出树脂的固化特征温度,见表2。

从表2中可看出,随着苯并噁嗪在酚醛树脂中所占比例的增大,总体上反应温度是提高。但是,FBZ/1与616[#]酚醛相比,反应温度还稍有降低,这也说明少量的苯并噁嗪确实起到了固化促进作用。
宇航材料工艺 2004年 第6期

FBZ/2、FBZ/3、FBZ/4的反应温度比较接近,变化不明显。峰值终止反应温度 T_f 明显比616[#]酚醛高很多,表现出了苯并噁嗪的特点。

表2 固化特征温度¹⁾

Tab. 2 Characteristic cure temperatures of the resins /°C

树脂	T_i	T_p	T_f
616 [#] 酚醛	100	162	205
FBZ/1	98	152	200
FBZ/2	105	160	235
FBZ/3	110	162	242
FBZ/4	107	165	235
FBZ/5	125	165	240
苯并噁嗪	155	195	240

注:1) T_i 为起始固化温度; T_p 为峰顶固化温度; T_f 为终止固化温度。

3.2.2 反应级数和反应活化能对比分析

由于酚醛基团的反应放热峰比较复杂,水分等小分子物的放出带走热量,扰乱了放热峰形。因此本文只选择在一种升温速率(10°C/min)下,对616[#]酚醛、苯并噁嗪、FBZ/1 ~ FBZ/5进行了相关反应动力学参数的计算。虽然得到的反应参数绝对值偏差可能比较大,但作为相对性的比较还是可行的^[6],见表3。

表3 树脂反应动力学参数

Tab. 3 Kinetic parameters of the resin reactions

树脂	活化能 E_a /kJ·mol ⁻¹	反应级数 n
616 [#] 酚醛	97.160	1.283
FBZ/1	58.346	0.857
FBZ/2	64.098	1.383
FBZ/3	52.406	1.149
FBZ/4	65.125	1.293
FBZ/5	57.095	1.182
苯并噁嗪	156.612	1.840

从表3中可看出,共混树脂FBZ/1 ~ FBZ/5的活化能与616[#]酚醛、苯并噁嗪相比,有较大幅度的下降,反应级数也比苯并噁嗪明显降低。共混树脂之间的反应参数相差不大,FBZ/2、FBZ/4的活化能、反应级

数稍高于 FBZ/1、FBZ/3、FBZ/5。分析以上数据,可得出如下结论。

(1)在共混树脂中,由于酚醛树脂的酚羟基和邻、对位活泼氢的存在,促进了噁嗪环的开环,使其在较低温度下就可以发生反应,释放的热量又促进了酚醛树脂的缩合反应,因而反应活化能比 616[#]酚醛和苯并噁嗪都要低。酚醛树脂缩合反应生成亚甲基/苯环的刚性结构,在一定程度上阻碍了噁嗪环的基元反应,从而使共混树脂反应级数比纯苯并噁嗪树脂降低很多。

(2)共混树脂之间的反应动力学参数没有因苯并噁嗪含量的不同而有明显差异,但 FBZ/2、FBZ/4 的反应活性稍高。这说明,共混树脂的反应特性在苯并噁嗪的含量达到一定比例后,就会保持比较稳定,比如苯并噁嗪的含量在 20% ~ 50% 时,不会有显著变化。

3.3 共混树脂体系反应机理

以 FBZ/2 和 FBZ/4 为例,其固化后的红外光谱见图 2。

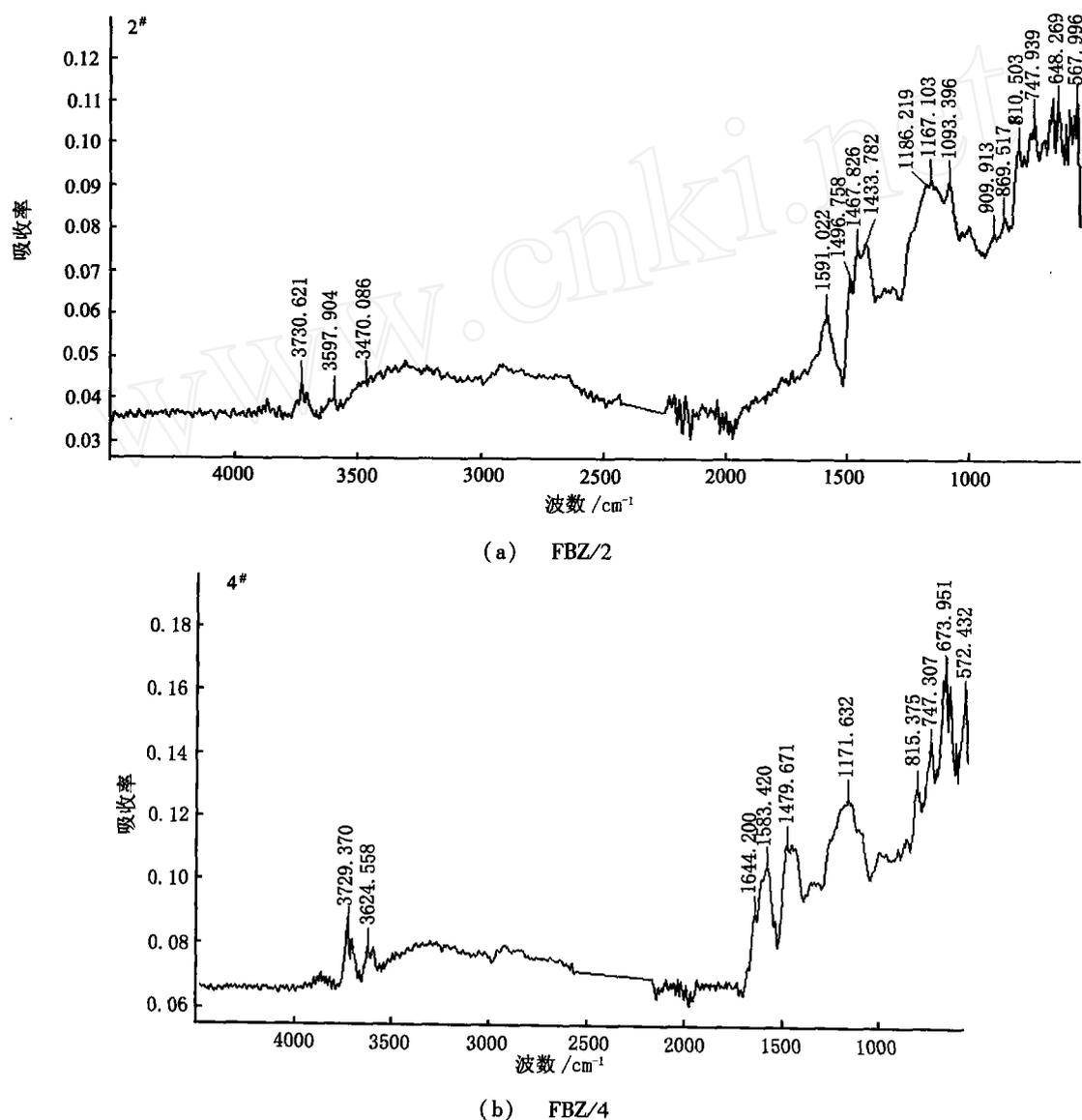
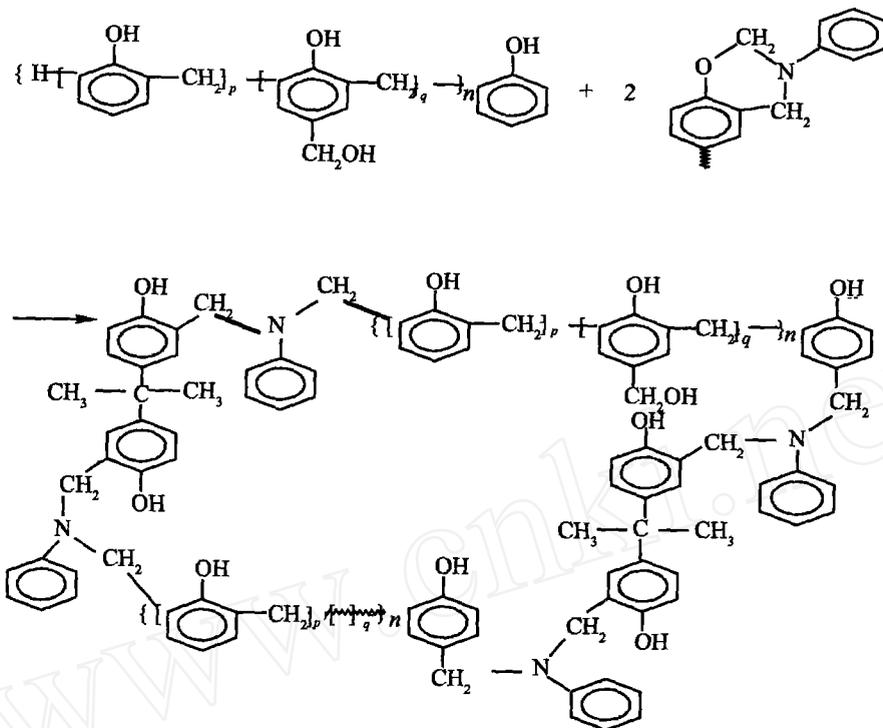


图 2 共混树脂 FBZ/ 2、FBZ/4 固化后的红外光谱
Fig.2 FTIR spectra of the cured FBZ/2 and FBZ/4 resins

可以看出,FBZ/2 和 FBZ/4 的固化结构基本一致,噁嗪环的开环反应比较彻底,噁嗪环的特征吸收峰^[7]不复存在。

综合以上分析,认为共混树脂可以发生如下的共固化反应^[8]:



由于噁嗪环进行开环反应,包围、隔离了酚醛树脂的大量酚羟基,同时减少了亚甲基—苯环—亚甲基的刚性结构含量,因此有利于共混树脂固化后的化学稳定性和力学性能。

除了上述的共固化反应,也存在着羟甲基的自缩合反应和噁嗪环的自开环反应,在此不再赘述。

4 结论

(1) 苯并噁嗪/氨酚醛树脂的溶剂共混工艺可行。

(2) 不同苯并噁嗪含量的共混树脂,其粘温特性有明显差异。

(3) 共混树脂比单纯苯并噁嗪树脂或氨酚醛树脂更容易发生反应。同样反应条件下,共混树脂 FBZ/2、FBZ/4 的反应活性较高。

(4) 综合比较来看,共混树脂 FBZ/4 适合工程上改性使用。

参考文献

1 郑顺兴. 烧蚀材料与耐烧蚀酚醛树脂. 南京航空航天大学材料工艺 2004 年 第 6 期

大学学报,1996;28(2):253

2 顾宜,谢美丽等. 开环聚合酚醛树脂研究进展. 化工进展,1998;17(2):43

3 Hatsuo I, Allen Douglas I. Physical and mechanical characterization of near-zero shrinkage polybenzoxazines. J. Polym. Sci. Part B: Polymer Physics, 1996;34:1 019

4 陈祥宝. 高性能树脂基体. 北京:化学工业出版社,1999:30

5 高家武. 高分子材料近代测试技术. 北京:北京航空航天大学出版社,1994:51

6 胡荣祖,史启祯. 热分析动力学. 北京:科学出版社,2001:2

7 史子兴,王一中,余鼎声. 聚苯并噁嗪单体固化行为的非等温 DSC 法研究. 玻璃钢/复合材料,2000;(2):14

8 Xin Ning, Hatsuo Ishida. Phenolic materials via ring-opening polymerization of benzoxazines; Effect of molecular structure on mechanical and dynamic mechanical properties. J. Polym. Sci. :Part B: Polymer physics, 1994;32:921

(编辑 吴坚)