

# 苯并噁嗪杂化树脂及其复合材料的制备与性能

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** 为提高苯并噁嗪(BZ)的热稳定性,通过BZ与聚硅氮烷制备了一种苯并噁嗪杂化树脂(BZ-H),并采用模压工艺制备了玻璃布/BZ-H复合材料。制备的BZ-H树脂在70~170℃有较低的黏度和聚合温度、较少的放热量及良好的固化工艺性。其固化物的 $T_g$ 为354.7℃。在 $N_2$ 气氛下, $T_d^5$ 为460℃,900℃的残重( $W_{900℃}$ )为75.68%。在空气气氛下, $T_d^5$ 为466℃, $W_{900℃}$ 为16.39%。玻璃布/BZ-H复合材料在室温下的弯曲强度、模量和层间剪切强度分别为433 MPa、22 GPa和24 MPa,在350℃下的保留率分别为40%、68%和54%。SEM微观形貌观察表明,BZ-H树脂与纤维间具有良好的粘接作用,该特征赋予了复合材料优良的力学性能。

**关键词** 苯并噁嗪,杂化树脂,热性能,复合材料,力学性能

中图分类号:TQ32

DOI:10.3969/j.issn.1007-2330.2014.01.015

## Preparation and Properties of Benzoxazine Hybrid Resins and Their Composites

LI Guangzhu LUO Zhenhua HAN Weijian XU Caihong ZHAO Tong

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

**Abstract** A benzoxazine hybrid resin(BZ-H) was prepared by thermal prepolymerization between benzoxazine(BZ) and polysilazane to enhance thermal stability of benzoxazine resin, and glass fiber cloth/ hybrid resin composite was also obtained by molding process. The resin shows a low viscosity between 70℃ to 170℃, indicating that the resin possesses suitable viscosity to fabricate composites. DSC results show the hybrid resin can be cured at lower temperature. Dynamic mechanical analysis(DMA) shows the inflection point of  $\tan\delta$  is 354.7℃. In nitrogen, 5% weight loss temperature of the final cured products is 460℃, and char yield is 75.68% at 900℃. In air, 5% weight loss temperature of the final cured products is 466℃, and char yield is 16.39% at 900℃. Results of mechanical property showed that flexural strength, flexural modulus and interlaminar shear strength of the composite is 433 MPa, 22 GPa and 24 MPa, respectively. At 350℃, the retention rate of flexural strength, flexural modulus and interlaminar shear strength for the composite is 40%, 68% and 54%. SEM image showed strong cohesiveness between benzoxazine and glass fiber, which endowed the composites excellent mechanical properties.

**Key words** Benzoxazine, Hybrid resin, Thermal property, Composite, Mechanical property

### 0 引言

聚苯并噁嗪具有良好的热性能和阻燃性能,且在固化过程中无小分子释放,具有良好的加工性能,是一类重要的耐高温树脂<sup>[1-2]</sup>。然而,聚苯并噁嗪分子结构中 Mannich 的存在影响了其热稳定性和热氧稳定性<sup>[3-6]</sup>。苯并噁嗪(BZ)分子中引入可交联结构成为进一步提高树脂热稳定性的一种方法<sup>[7-10]</sup>。而通

过无机元素如硅对BZ制备杂化树脂成为提高BZ树脂热稳定性的另一种方法。同时,引入无机元素能提高聚苯并噁嗪树脂的热氧稳定性<sup>[11]</sup>。

本文利用自制含硅聚合物-聚硅氮烷与BZ的预聚反应,制备出新型BZ杂化树脂及其复合材料,对杂化树脂加工性能、固化工艺性能和固化物的热性能及复合材料的力学性能进行了研究。

收稿日期:2013-10-30

基金项目:国家自然科学基金(50903086;21104090)

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

通讯作者:赵彤,研究员,博士生导师,主要研究方向为酚醛树脂,耐高温热固性高分子及有机陶瓷先驱体。E-mail:tzhao@iccas.ac.cn

# 1 实验

## 1.1 原料

4,4'-二羟基二苯基甲烷、甲苯、无水丙酮、氢氧化钠、去离子水,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;玻璃布,南京玻璃纤维研究设计院。

## 1.2 BZ 单体的制备

将多聚甲醛和甲苯按一定比例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,依次加入一定量的 3-氨基苯乙炔和 4,4'-二羟基二苯基甲烷。开始搅拌,待物料充分混合后,体系逐渐升温至 90℃。在 90℃ 回流条件下充分搅拌 3 h,得到深黄色溶液。用 3 mol/L 氢氧化钠溶液洗涤三次后,将溶液用去离子水洗至中性。旋蒸溶液后,在真空条件下充分干燥后得到 BZ 单体<sup>[12]</sup>。

## 1.3 BZ-H 树脂及固化物的制备

将 BZ 和聚硅氮烷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 三口烧瓶中,在一定温度下充分搅拌 3 h 后得到体系均一的 BZ 杂化树脂(BZ-H)。

将杂化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→170℃/2 h→200℃/2 h→220℃/2 h→250℃/4 h 升温程序固化,得到杂化树脂固化物。

## 1.4 玻璃布/BZ-H 复合材料的制备

BZ-H 树脂溶于无水丙酮后,将树脂溶液均匀涂刷在玻璃布上,室温下挥发溶剂,将涂覆上树脂的玻璃布置于模具后,置于热压化机中。按一定程序进行热压制备玻璃布/BZ-H 复合材料。树脂占所得复合材料的 30wt%。

## 1.5 分析测试与表征

(1)黏度测试:采用 TA AR2000 流变仪测试,采用平板模式,平板直径为 25 mm,升温速度为 4℃/min。

(2)DSC:利用 Mettler Toledo DSC 822e 型差示扫描量热仪,测试气氛为 N<sub>2</sub>,流速为 50 mL/min;升温速度为 10℃/min,扫描范围为 25~350℃。

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

(4)TGA:采用 Netzsch STA409PC 测试,测试气氛为 N<sub>2</sub> 或空气气氛下,流速为 50 mL/min;升温速度为 10℃/min,扫描范围为 25~900℃。

(5)力学性能测试:采用 Instron Universal Tester Model 3365 万能力学性能试验机,根据 ASTM D 2344 及 ASTM D790-00 进行层间剪切及弯曲强度测试。

高温力学性能测试方法为将体系升至目标温度后保温 5 min 后进行测试,每组测试 5 个平行试样。

(6)微观形貌扫描电镜观察:在观察前对样品进行表面喷金处理,采用日立 S-4800F 扫描电镜在 15 kV 的加速电压下观察样品的形貌。

# 2 结果与讨论

## 2.1 BZ-H 树脂的工艺性能

制备的 BZ-H 树脂在丙酮、四氢呋喃、甲苯中具有良好的溶解性,且具有较低的黏度。例如,50wt% 杂化树脂丙酮溶液在室温下的黏度为 80 mPa·s。

图 1 为苯并噁嗪及杂化树脂的黏度—温度关系曲线。由图 1 可知,当温度升高到 70℃ 时,黏度迅速降低。当温度大于 170℃,发生的固化反应使杂化树脂的黏度增大。当温度在 70~170℃ 时,杂化树脂的黏度达到最低,较低的黏度有利于纤维的浸润。故制得的 BZ-H 树脂具有良好的加工性能。

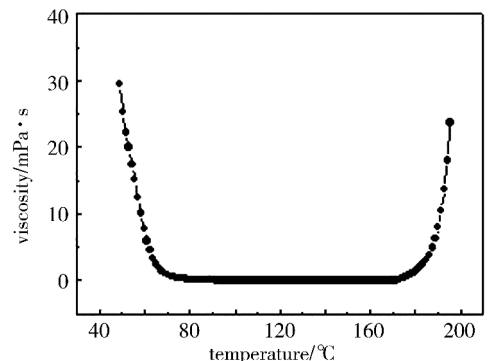


图 1 BZ-H 树脂的黏度—温度关系曲线

Fig. 1 Viscosity-temperature plot of benzoxazine hybrid resin

## 2.2 BZ-H 树脂的固化行为

图 2 为 BZ 及 BZ-H 树脂的 DSC 曲线。

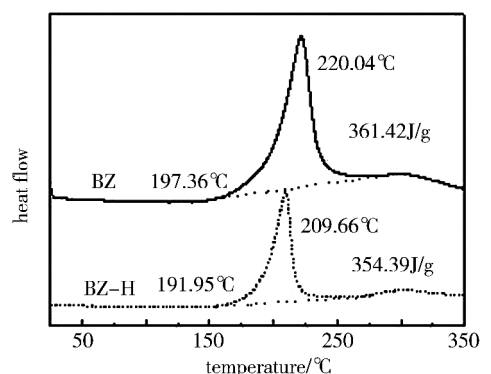


图 2 BZ 及 BZ-H 树脂的 DSC 曲线

Fig. 2 DSC curves of BZ and BZ-H resin

可见, BZ-H 树脂固化反应的温度为 150~250℃,固化反应的峰值温度为 209.66℃,放热量为 354.39 J/g,表明该树脂固化反应比较温和,容易控制,具有良好的固化工艺性能。相对于纯的苯并噁嗪树脂,杂化树脂的固化反应温度向低温方向偏移,而且固化反应放热有所降低,表明硅氮烷组分的引入促

进了苯并噁嗪树脂的固化。

### 2.3 BZ-H 树脂的热性能

图 3 为 BZ-H 树脂固化物的 DMA 曲线。

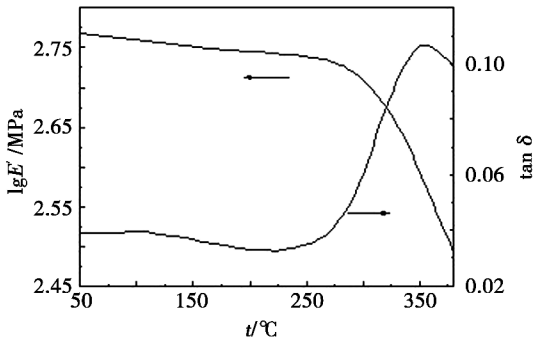
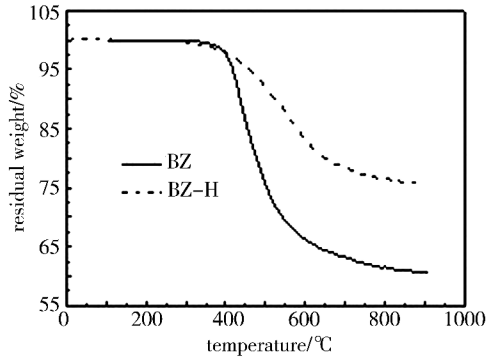


图 3 BZ-H 树脂的 DMA 曲线

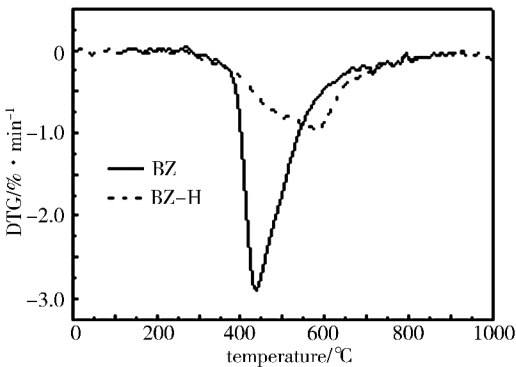
Fig. 3 DMA curves of cured BZ-H resin

BZ-H 树脂为加成固化型树脂体系,固化过程中不释放小分子,在不加任何压力的情况下可以制备得到致密的固化物浇注体。采用 DMA 研究了杂化树脂固化物浇注体的耐热性。由图 3 可知,杂化树脂的储能模量起始下降温度约为 301°C,以  $\tan\delta$  峰值温度表征的  $T_g$  为 354.7°C。这表明 BZ-H 树脂具有良好的耐热性。

图 4 为 BZ 及 BZ-H 树脂固化物在  $N_2$  下的 TGA 和 DTG 曲线。



(a) TG 曲线



(b) DTG 曲线

图 4 BZ 及 BZ-H 树脂固化物在  $N_2$  下的热失重测试结果

Fig. 4 TGA curves of cured BZ resin and BZ-H resin in nitrogen

表 1 列出了 BZ 及 BZ-H 树脂固化物在  $N_2$  下的 TGA 曲线的特征参数。

表 1 BZ 及 BZ-H 树脂固化物在  $N_2$  的热失重曲线的特征参数

Tab. 1 Typical parameters of TGA and DTG curves for cured resins in nitrogen

树脂	$T_d^5 / ^\circ\text{C}$	$T_{\max} / ^\circ\text{C}$	$R_{\max} / \% \cdot \text{min}^{-1}$	$W_{900^\circ\text{C}} / \text{wt}\%$
BZ	420.5	437.5	-2.91	60.69
BZ-H	460.1	586.4	-0.96	75.68

由图 4 和表 1 可知,与 BZ 树脂相比,BZ-H 树脂的  $T_d^5$  和  $W_{900^\circ\text{C}}$  分别由 420.5°C 和 60.69% 提高到 460.1°C 和 75.68%,分别提高了 39.6°C 和 14.99%。BZ-H 树脂的最大分解速度温度 ( $T_{\max}$ ) 为 586.4°C,与 BZ 树脂相比提高了 148.9°C。同时,BZ-H 树脂的  $R_{\max}$  为 -0.96%/min,与 BZ 树脂相比大幅降低。上述结果表明,BZ-H 树脂具有优良的热稳定性。图 5 为 BZ 及 BZ-H 树脂固化物在空气气氛下的 TGA 曲线。

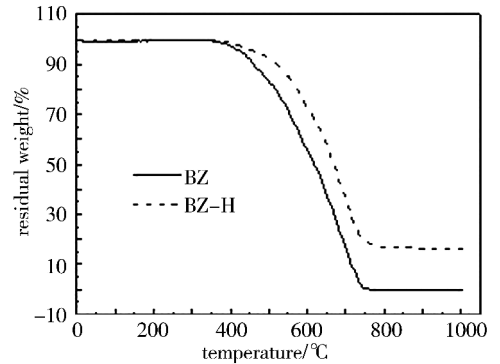


图 5 BZ 及 BZ-H 树脂固化物在空气气氛下的 TGA 曲线

Fig. 5 TGA curves of cured BZ resin and BZ-H resin in air

由图 5 可知,与 BZ 树脂相比,BZ-H 树脂的  $T_d^5$  和  $T_d^{10}$  分别由 428.2 和 460.2°C 提高到 466.0 和 521.2°C,分别提高了 37.8°C 和 61°C。BZ 在 900°C 时已无残重,而 BZ-H 树脂在 900°C 时仍有 16.39% 的残重值,表明 BZ-H 树脂具有良好的热氧稳定性。

### 2.4 玻璃布/BZ-H 复合材料的力学性能

采用模压工艺制备了玻璃布/BZ-H 复合材料,其力学性能见表 2。

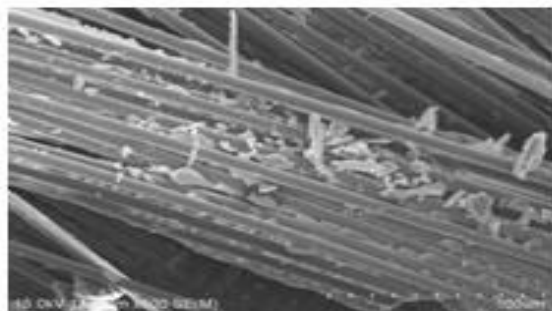
表 2 玻璃布/BZ-H 复合材料的力学性能

Tab. 2 Mechanical properties of glass fiber/BZ-H resin composite

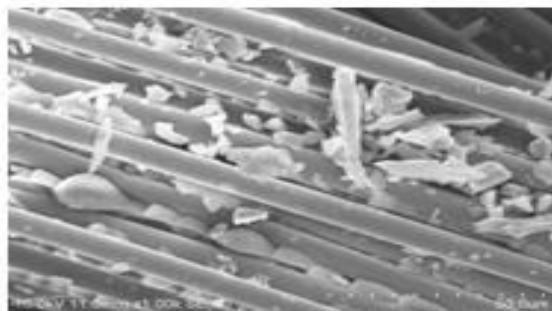
测试条件	弯曲强度/ MPa	弯曲模量/ GPa	层间剪切强度/ MPa
室温	433	22	24
350°C	174	15	13
350°C 强度保留率/%	40	68	54

由表2可知,复合材料在室温下的弯曲强度、弯曲模量和层间剪切强度分别为433 MPa、22 GPa和24 MPa;在350℃的弯曲强度保留率为40%,层间剪

切强度保留率为54%。这也说明杂化树脂基复合材料具有较好的热稳定性。图6为玻璃布/BZ-H复合材料断面SEM照片。



(a) 500×



(b) 1000×

图6 玻璃布/BZ-H复合材料断面SEM照片

Fig. 6 SEM images of glass fiber/BZ-H resin composite

由图6可以看到,树脂进入到纤维中间,并与纤维形成了较为紧密的结合,表明纤维与树脂形成了较高质量的界面相,从而赋予该复合材料较好的力学性能。

### 3 结论

制备的BZ-H在丙酮、四氢呋喃等溶剂中具有较好的溶解性,在70~170℃有较低的黏度,适合湿法制备复合材料。该杂化树脂的聚合温度较低,固化放热量较小,固化反应温和易于控制,具有良好的固化工艺性。杂化树脂固化物的 $T_g$ 为354.7℃。在 $N_2$ 下, $T_d^5$ 为460℃, $W_{900℃}$ 为75.68%。BZ-H固化物具有良好的耐热性和热稳定性。在空气气氛下,BZ在900℃时已无残重,BZ-H树脂仍有16.39%的残重,表明该树脂具有良好的热氧稳定性。玻璃布/BZ-H复合材料在室温下的弯曲强度、模量和层间剪切强度分别为433 MPa、22 GPa和24 MPa,在350℃下的保留率分别为40%、68%和54%,具有良好的力学性能和热稳定性。

### 参考文献

[1] 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

[2] Takeichi T, Kawauchi T, Agag T. High performance polybenzoxazines as a novel type of phenolic resin [J]. Polymer Journal, 2008, 40: 1121–1131

[3] Low H Y, Ishida H. An investigation of the thermal and thermo-oxidative degradation of polybenzoxazines with a reactive functional group [J]. Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics 1999, 37: 647–659

[4] Ishida H, Sanders D P. Improved thermal and mechanical properties of polybenzoxazines based on alkyl-substituted aro-

matic amines [J]. Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics, 2000, 38: 3289–3301

[5] Hemvichian K, Ishida H. Thermal decomposition processes in aromatic amine-based polybenzoxazines investigated by TGA and GC-MS [J]. Polymer, 2002, 43: 4391–4402

[6] Low H Y, Ishida H. Structural effects of phenols on the thermal and thermo-oxidative degradation of polybenzoxazines [J]. Polymer, 1999, 40: 4365–4376

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

[8] Brunovska Z, Ishida H. Thermal study on the copolymers of phthalonitrile and phenylnitrile-functional benzoxazines [J]. Journal of Applied Polymer Science, 1999, 73: 2937–2949

[9] Agag T, Takeichi T. Novel benzoxazine monomers containing p-phenyl propargyl ether: polymerization of monomers and properties of polybenzoxazines [J]. Macromolecules, 2001, 34: 7257–7263

[10] Tarek Agag, Tsutomu Takeichi. Synthesis and characterization of novel benzoxazine monomers containing allyl groups and their high performance [J]. Thermosets Macromolecules, 2003, 36: 6010–6017

[11] Jianxiang Huang, Wei Du, Jian Zhang, et al. Study on the copolymers of silicon-containing arylacetylene resin and acetylene-functional benzoxazine [J]. Polymer Bulletin, 2009, 62: 127–138

[12] Xin Ning, Hatsuo Ishida. Phenolic materials via ring-opening polymerization: synthesis and characterization of bisphenol-A based benzoxazines and their polymers [J]. Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry, 1994, 32: 1121–1129

(编辑 吴坚)