

超支化聚磷酸酯改性苯并噁嗪树脂性能研究

许培俊¹ 朱幸天^{1,2} 张 茹¹ 杜晓明¹

(1.长安大学材料科学与工程学院,西安 710064;

2.中铁二十局集团第六工程有限公司,西安 710016)

摘 要 双环苯并噁嗪树脂(B-BOZ)是一种具有优良耐热性、力学性能且固化收缩率几乎为零的新型酚醛树脂,但作为高性能树脂使用时仍存在很多问题,如固化温度过高(200℃)以上,耐热性能和阻燃性不足且脆性较大。而超支化聚磷酸酯(HBPP)利用自身含磷的高度支化结构和大量的酚羟基提高树脂的耐热性、阻燃性及固化工艺。使用一种具有优异性能的 HBPP 对 B-BOZ 进行改性,研究 HBPP 对 B-BOZ 的耐热性能、韧性和工艺性等方面的改性作用,结果发现 HBPP 中大量的酚羟基端基对 B-BOZ 树脂噁嗪环的开环起催化作用,显著降低了 B-BOZ 树脂的固化温度,并且 HBPP 改善了 B-BOZ 的耐热性和阻燃性,得到了性能优异的 HBPP 改性 B-BOZ 树脂。

关键词 苯并噁嗪树脂,超支化聚磷酸酯,改性

Study on property of hyperbranched polyphosphate modified benzoxazine resin

Xu Peijun¹ Zhu Xingtian^{1,2} Zhang Ru¹ Du Xiaoming¹

(1.School of Materials Science and Engineering,Chang'an University,Xi'an 710064;

2.the No.6 Engineering,LED of China Railway 20TH Bureau Group,Xi'an 710016)

Abstract Bicyclic benzoxazine resin (B-BOZ) is a novel kind of phenolic resin with excellent heat resistance, mechanical properties and low curing shrinkage rate, but it still exists many problems when used as high performance resin, such as high curing temperature (above 200℃), not enough thermal resistance and flame retardancy, and the brittleness. Therefore, hyperbranched polyphosphate (HBPP) was used to improve the thermal resistance, flame retardancy and curing process of B-BOZ by its highly branched phosphorus-containing structure and a large number of phenol groups. The results showed that the curing temperature of B-BOZ resin can be greatly decreased by HBPP with large number of phenol groups. Thermal resistance and flame retardancy of cured B-BOZ resin also can be significantly improved by HBPP with the phosphorus-containing structure.

Key words benzoxazine resin, hyperbranched polyphosphate, modification

双环苯并噁嗪树脂(B-BOZ)是一种性能优异的新型酚醛树脂,它是以前类、醛类和胺类化合物为原料合成的一类含杂环结构的中间体,是一种具有低黏度、固化过程中没有小分子释放,接近零收缩特性的低黏度树脂传递模塑成型(RTM)热固性树脂^[1-2]。固化后的 B-BOZ 具有与酚醛树脂相当的阻燃性和耐热性,但在性能要求较高的特殊使用场合,如高性能复合材料领域,仍需要改善耐热性和阻燃性的不足,并解决脆性大和开环固化温度过高的问

题。传统的改性剂大多只能提高苯并噁嗪树脂某一方面的性能,难以同时兼顾其各方面性能的整体改性。因此,对苯并噁嗪树脂进行综合改性具有重要意义。

超支化聚磷酸酯(HBPP)是一种由三氯氧磷(POCl₃)和间苯二酚合成的超支化聚合物,含磷的芳香族结构使其具有分子链刚性和良好的耐热性,应用于工程塑料中既可以提高其耐热性能和残炭率,又使其具有很好的热稳定性和低挥发性^[3],大量

基金项目:国家自然科学基金青年科学基金(51308063);中国博士后科学基金(2014T70899);长安大学中央高校基本科研业务费资助项目(310831161021)

作者简介:许培俊(1984-),男,副教授,主要从事高分子合成与制备,热固性树脂改性,复合材料,交通铺面材料高分子改性技术等方面的研究工作。

活性端基使其能够与热固性树脂发生反应,高度支化结构则能够改善热固性树脂的工艺性和韧性,从而使这种超支化聚合物在热固性树脂改性,特别是酚醛树脂和苯并噁嗪树脂的高性能化方面发挥重要作用^[4]。已有研究表明,超支化聚合物可以在不影响树脂机械性能的基础上大幅提高酚醛树脂和苯并噁嗪树脂的耐热性能,并能够显著降低苯并噁嗪树脂的固化温度提高其工艺性^[5]。因此,本研究采用 HBPP 对苯并噁嗪树脂进行改性,利用 HBPP 大量的活性端基、优异的耐热性和独特的超支化结构特点,以期在不影响树脂本身机械性能的同时,改善苯并噁嗪树脂的固化工艺性、耐热性和热稳定性。

1 实验部分

1.1 原料

双环苯并噁嗪树脂(B-BOZ,图 1),四川大学;间苯二酚,天津市科密欧化学试剂有限公司;三氯氧磷,山东西亚化学工业有限公司;乙腈、二甲基甲酰胺(DMF)、三乙胺,天津市天力化学试剂有限公司;丙酮,天津市富宇精细化工有限公司。

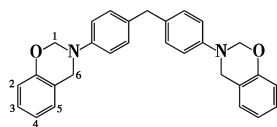


图 1 B-BOZ 的分子结构

1.2 超支化聚磷酸酯(HBPP)的合成

HBPP 是以化合物间苯二酚和 POCl_3 为原料,采用 A_2 (间苯二酚)和 B_3 (三氯氧磷)型单体“一锅法”的合成路线:第一步,在装有回流冷凝管、温度计、机械搅拌仪和通氮气装置的圆底四口烧瓶中加入 0.2mol POCl_3 和 120mL 乙腈,使体系处于冰浴条件下,向体系中逐滴加入 0.4mol 间苯二酚和 40mL 乙腈的混合液;第二步,滴加完毕后,使体系的加热方式换为油浴,并在 40℃ 下反应 7h;第三步,向体系中添加 0.6mol 三乙胺与 40mL 乙腈的混合液,然后让体系的温度变为 80℃ 并在此温度下反应 12h;第四步,反应完成后,减压蒸馏乙腈溶剂,使用丙酮和 DMF 混合试剂溶解残留物并抽滤,再将抽滤得到的液体蒸馏即可得到 HBPP。

1.3 HBPP 改性树脂的制备

将一定量 HBPP 与 B-BOZ 在 110℃ 下搅拌混合 5min 制成 HBPP 含量分别为 2.5%(wt,质量分数,下同)、5.0% 和 7.5% 的 B-BOZ-HBPP,分别命名为 2.5B-BOZ-HBPP、5.0B-BOZ-HBPP 和 7.5B-

BOZ-HBPP。

1.4 B-BOZ 及 B-BOZ-HBPP 浇注体的制备

将在 110℃ 下混合的未固化的 B-BOZ 和 B-BOZ-HBPP 预聚体浇在铝制模具中,然后在 110℃ 真空烘箱处理 2h,去除树脂本身残留的溶剂、HBPP 中残留的乙腈和 DMF 溶剂以及夹杂的空气。然后将树脂放入鼓风烘箱中,按照 140℃/2h+170℃/2h+200℃/2h 的工艺固化,即可得到 B-BOZ 和 B-BOZ-HBPP 浇注体。

1.5 分析与测试

采用差示扫描量热仪(DSC, Q2000 型,美国 TA 公司)测定未固化的 B-BOZ、2.5B-BOZ-HBPP、5.0B-BOZ-HBPP 和 7.5B-BOZ-HBPP 粉末的固化放热曲线,分析 HBPP 对 B-BOZ 固化反应过程的影响。测试条件:升温范围为室温~350℃;升温速率为 10℃/min;氮气流量为 100mL/min。

采用热重分析仪(TG, SDT Q600 型,美国 TA 公司)对树脂固化物进行分析,测试条件:温度范围为室温~900℃,升温速率为 10℃/min,氮气流量为 100mL/min。

按照 UL94-设备和器具部件塑料材料的可燃性能测试的垂直燃烧测试标准对 B-BOZ 及 B-BOZ-HBPP 浇注体进行阻燃性能测试,试件尺寸为 125mm×13mm×4mm。

采用数显氧指数测定仪(XZT-100A 型,承德建德检测仪器有限公司),按照塑料燃烧性能试验方法氧指数法(GB/T 2406—93)的测试标准测定 B-BOZ 和 B-BOZ-HBPP 的极限氧指数值(LOI)。

2 结果与讨论

2.1 HBPP 改性 B-BOZ 树脂的固化反应

少量 HBPP 可以显著降低 B-BOZ 树脂的固化起始温度和固化峰值温度,并扩展固化反应温度区间,使固化反应过程更容易控制。B-BOZ 和 B-BOZ-HBPP 的 DSC 曲线见图 2,相关数据见表 1。由图可知,B-BOZ 具有剧烈的开环固化放热峰,说明 B-BOZ 树脂固化反应是在较高温度下引发的,随后发生剧烈的交联反应并放出大量的反应热,在 DSC 曲线中产生尖锐的放热峰。分析 B-BOZ 的 DSC 数据可知,B-BOZ 树脂的固化起始温度和固化峰值温度分别为 219.9 和 245.6℃,固化峰终止温度为 267.7℃,且整个固化反应温度区间为 219.9~267.7℃,固化放热峰宽度差为 47.8℃。与 B-BOZ 相比,B-BOZ-HBPP 具有更低的固化起始温度和固

化峰值温度,且放热峰温度区间变宽使得反应更容易控制。由表 1 可知,随着 B-BOZ-HBPP 中 HBPP 含量的增加,B-BOZ-HBPP 的固化起始温度逐渐降低,固化峰值温度低于 B-BOZ 树脂,但随着 HBPP 含量的增加,固化峰温度呈逐渐降低趋势。另外,随着 B-BOZ-HBPP 中 HBPP 含量的提高,固化峰宽度逐渐变大,固化反应过程更易控制。这是因为 B-BOZ 在加热条件下的开环固化过程主要分两步进行,首先是由苯环上的邻位活性点 2 对噁嗪环上活性亚甲基 1 的攻击而引发噁嗪环开环,该反应需要较高的活化能,在较高温度下才能发生;当一部分噁嗪环加热开环生成酚羟基后,由于酚羟基的吸电子作用使得酚环上的邻位和对位更为活泼,这些活性点将继续引发其他噁嗪环开环发生自催化固化反应并放出大量的热^[6]。而对 B-BOZ-HBPP 树脂的固化反应而言,由于 HBPP 含有大量的酚羟基端基,这些酚羟基的邻位和对位活性点能够对 B-BOZ 树脂的噁嗪环开环聚合反应起到明显的催化作用,使固化反应直接在 HBPP 酚羟基的邻、对位活性点的引发下发生噁嗪环开环固化交联反应并放出一定的反应热^[6-7]。因此,在 B-BOZ 中加入 HBPP 后,B-BOZ-HBPP 的固化反应起始温度和固化峰值温度得到了降低,且固化反应过程容易控制。

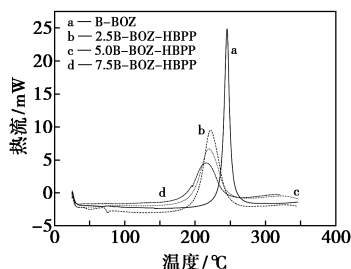


图 2 B-BOZ 和 B-BOZ-HBPP 的 DSC 曲线图

表 1 B-BOZ 和 B-BOZ-HBPP 的固化特征

聚合物	$T_i/^\circ\text{C}$	$T_p/^\circ\text{C}$	$T_e/^\circ\text{C}$
B-BOZ	219.9	245.6	267.7
2.5B-BOZ-HBPP	190.4	221.7	257.6
5.0B-BOZ-HBPP	182.8	220.1	257.5
7.5B-BOZ-HBPP	165.9	215.8	260.2

注: T_i 为固化起始温度; T_p 为固化峰值温度; T_e 为固化终止温度。

2.2 B-BOZ-HBPP 的耐热性能分析

HBPP、B-BOZ 和 B-BOZ-HBPP 的 TG 曲线见图 3。由图可知,B-BOZ 的 5% 失重温度 ($T_{5\%}$) 为 345 $^\circ\text{C}$,且其 800 $^\circ\text{C}$ 残炭率为 44.1%。与 B-BOZ 相

比,2.5B-BOZ-HBPP、5.0B-BOZ-HBPP 和 7.5B-BOZ-HBPP 的 $T_{5\%}$ 分别为 352.04、369.80 和 352.04 $^\circ\text{C}$ 。可见,加入 HBPP 的 B-BOZ 热稳定性得到了明显改善,5.0B-BOZ-HBPP 的热稳定性最好。这是因为 HBPP 的裂解产物对树脂的裂解碳表面结构起到很好的保护作用,并且促进了稳定碳层的形成和提高了树脂碳化物的石墨化程度。另外,2.5B-BOZ-HBPP、5.0B-BOZ-HBPP 和 7.5B-BOZ-HBPP 的 800 $^\circ\text{C}$ 残炭率分别为 44.89%、45.55% 和 45.71%。可见,800 $^\circ\text{C}$ 残炭率也有所提高但不明显。由 HBPP 的 TG 数据可知,HBPP 的 $T_{5\%}$ 和 800 $^\circ\text{C}$ 残炭率分别为 244.69 $^\circ\text{C}$ 和 40.26%,这是由于 HBPP 自身交联程度低、耐热性不足,从而导致 B-BOZ-HBPP 的残炭率提高并不明显。

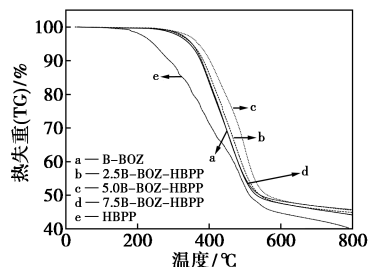


图 3 HBPP、B-BOZ 和 B-BOZ-HBPP 的 TG 曲线图

2.3 B-BOZ-HBPP 的阻燃性能分析

通过垂直燃烧实验表征了 B-BOZ-HBPP 的阻燃性能,结果表明少量 HBPP 显著提高了 B-BOZ 的阻燃性。B-BOZ、2.5B-BOZ-HBPP、5.0B-BOZ-HBPP 和 7.5B-BOZ-HBPP 的垂直燃烧法测试结果见表 2,其中,第一次点燃后的余焰时间为 t_1 ,第二次点燃后的余焰时间为 t_2 。根据 UL-94 燃烧试验标准,以每组 5 个试样 (t_1+t_2) 的总燃烧时间作为分级依据^[8]。由表可知,B-BOZ 的 (t_1+t_2) 总燃烧时间为 428.09s,加入 HBPP 后,2.5B-BOZ-HBPP、5.0B-BOZ-HBPP 和 7.5B-BOZ-HBPP 的 (t_1+t_2) 总燃烧时间大幅降低到 75.97s、58.90s 和 98.77s,阻燃等级改善为 UL-94 V-1 级,HBPP 的加入显著改善了 B-BOZ 的阻燃性能。根据近几年含磷阻燃剂研究机理可知^[9],HBPP 这种含磷有机化合物在高温条件下将有可能分解出小分子量组分如 PO、PO₂ 和 HPO₂,含磷化合物还有可能分解生成磷酸液态膜,磷酸又进一步脱水生成偏磷酸,偏磷酸进一步聚合生成聚偏磷酸,以上这些组分与气相火焰区中的氢自由基和羟基自由基互相作用,减缓了燃烧链反应进程,起到气相阻燃的作用^[10]。此外,HBPP 自身结构中含有苯环这种刚性结构也是提高热稳定

性的主要因素。

B-BOZ 和 B-BOZ-HBPP 的 LOI 数据也见表 2。由表可知,B-BOZ 的 LOI 为 20.0%。加入 HBPP 后,2.5B-BOZ-HBPP 的 LOI 有所提高,达到 20.8%,5.0B-BOZ-HBPP 的 LOI 则增大到 21.8%;继续增加 HBPP,7.5B-BOZ-HBPP 的 LOI 为 21.6%,其 LOI 反倒减小。因此,当 HBPP 含量达到 5%时,LOI 达到最大,与垂直燃烧法的测试结果基本吻合。

表 2 B-BOZ 和 B-BOZ-HBPP 的垂直燃烧法测试结果

试样	每个样品的燃烧 时间(t_1+t_2)/s	总燃烧 时间 Σ_t /s	UL-94 等级	LOI/ %
B-BOZ	89.59,79.55,80.66, 87.50,90.79	428.09	燃烧	20.0
2.5B-BOZ-HBPP	19.19,12.14,10.57, 15.74,18.33	75.97	1	20.8
5.0B-BOZ-HBPP	12.53,8.75,13.77, 10.65,13.20	58.90	1	21.8
7.5B-BOZ-HBPP	20.75,17.71,15.32, 23.50,21.50	98.77	1	21.6

3 结论

HBPP 是一种具有刚性结构和含有大量酚羟基端基的超支化含磷聚合物,对 B-BOZ 进行改性后,不仅能够改善 B-BOZ 的固化工艺性,而且能够提高 B-BOZ 的耐热性能和阻燃性能。研究发现,加入少量 HBPP 可以降低 B-BOZ 的固化起始温度和固化峰值温度,并增大固化峰宽度,从而改善了 B-BOZ 树脂的固化工艺性;在 B-BOZ 中加入 5.0% HBPP

时,B-BOZ 的 800℃ 残炭率可由 44.1% 提高分别到 45.55%,LOI 由 20.0% 提高到 21.8%,其阻燃等级也提高到 UL-94 V-1 级。HBPP 的引入能够对 B-BOZ 树脂的多方面性能进行改善和提高。

参考文献

- [1] 田巧.适用于 RTM 成型的耐烧蚀苯并噁嗪树脂的研究[D].成都:四川大学,2006.
- [2] 向海.RTM 成型用高性能苯并噁嗪树脂的分子设计、制备及性能研究[D].成都:四川大学,2005.
- [3] 王良恩,吴燕翔.一种大分子量阻燃剂——缩聚磷酸苯酯的合成与应用[J].化工进展,1995(1):22-24.
- [4] 许培俊,黄天逸,胡雪宁.超支化聚硼酸酯改性苯并噁嗪树脂阻燃性能研究[J].化工新型材料,2014,42(9):106-108,111.
- [5] 谭惠民,罗运军.超支化聚合物[M].北京:化学工业出版社,2005,125-127.
- [6] Andreu R,Reina I A,Ronda J C.Studies on the thermal polymerization of substituted benzoxazine monomers: electronic effects[J].Journal of Polymer Science Part A:Polymer Chemistry,2008,46(10):3353-3366.
- [7] Ishida H,Rodriguez Y.Catalyzing the curing reaction of a new benzoxazine-based phenolic resin[J].Journal of Applied Polymer Science,1995,58(10):1751-1760.
- [8] 凌鸿,刘明,苏世国,等.苯并噁嗪/含磷环氧/酚醛树脂共混体系阻燃性研究[J].热固性树脂,2013(6):41-44,48.
- [9] Laoutid F,Ferry L,Lopez J M,et al.Red phosphorus/aluminum oxide compositions as flame retardants in recycled poly(ethylene terephthalate)[J].Polymer Degradation and Stability,2003,82(2):357-363.
- [10] Duquesne S,Lefebvre J,Seeley G,et al.Vinyl acetate/butyl acrylate copolymers part 2:fire retardancy using phosphorus-containing additives and monomers[J].Polymer Degradation and Stability,2004,85(2):883-892.

收稿日期:2017-05-23

(上接第 125 页)

- [14] Yao J,Dong D,Li D,et al.Contra-diffusion synthesis of ZIF-8 films on a polymer substrate[J].Chemical Communications,2011,47(9):2559-2561.
- [15] Chen Y F,Babarao R,Sandler S I,et al.Metal-organic framework MIL-101 for adsorption and effect of terminal water molecules:from quantum mechanics to molecular simulation[J].Langmuir,2010,26(11):8743-8750.
- [16] Morris W,Doonan C J,Yaghi O M.Postsynthetic modification of a metal-organic framework for stabilization of a hemiaminal and ammonia uptake[J].Inorganic Chemistry,2011,50(15):6853-6855.
- [17] Kim K J,Li Y J,Kreider P B,et al.High-rate synthesis of Cu-BTC metal-organic frameworks[J].Chemical Communications,2013,49(98):11518-11520.
- [18] Aijaz A,Fujiwara N,Xu Q.From metal-organic framework to

nitrogen-decorated nanoporous carbons:high CO₂ uptake and efficient catalytic oxygen reduction[J].Journal of the American Chemical Society,2014,136(19):6790-6793.

- [19] Hu Z,Peng Y,Kang Z,et al.A modulated hydrothermal (MHT) approach for the facile synthesis of UiO-66-type MOFs[J].Inorganic Chemistry,2015,54(10):4862-4868.
- [20] Song J Y,Ahmed I,Seo P W,et al.UiO-66-type metal-organic framework with free carboxylic acid:versatile adsorbents via h-bond for both aqueous and nonaqueous phases[J].ACS Applied Materials & Interfaces,2016,8(40):27394-27402.
- [21] Gómez-Gualdrón D A,Moghadam P Z,Hupp J T,et al.Application of consistency criteria to calculate BET areas of micro- and mesoporous metal-organic frameworks[J].Journal of the American Chemical Society,2015,138(1):215-224.

收稿日期:2017-07-13

修稿日期:2018-07-25