

苯并噁嗪中间体/蛭石插层纳米复合物热固化行为的研究*

叶朝阳 顾宜**

(四川大学高分子科学与工程学院 高分子材料工程国家重点实验室 成都 610065)

摘 要 通过对双酚 A 型苯并噁嗪中间体(BOZ-A)/蛭石插层纳米复合物固化过程的分析表明长链烷基铵阳离子对 BOZ-A 的热开环聚合反应没有表现出催化作用,也不影响纳米复合物的结构形态.不同蛭石含量的插层纳米复合物,在形成不同纳米分散状态的纳米复合物的过程中,蛭石晶片对 BOZ-A 的热开环聚合具有明显的阻碍作用,蛭石含量为 3% 的插层纳米复合物 160℃ 的凝胶化时间较纯树脂延长约 7 min,活化能升高约 8 kJ/mol,固化反应热焓降低约 14 J/g,使得固化物的固化程度较纯树脂降低约 7% ~ 10%,阻碍作用最大,其它含量的次之.

关键词 固化行为, 蛭石, 苯并噁嗪中间体, 插层纳米复合物

苯并噁嗪化合物,虽然早从 1944 年开始就有人合成,并有了不少的研究^[1-3],可直到 1990 年以后,美国 Case Western Reserve University 的 Ishida,四川大学的顾宜等,才把它作为一类具有相当特性的新型热固性树脂(又称开环聚合酚醛树脂),从合成与表征、开环固化、结构与性能、改性及应用开发等方面对之进行广泛系统的研究取得非常卓著的成就,开发的有关产品得到了工业界的普遍欢迎;同时也展示其具有广阔的应用前景和研究价值^[4,5].

近年来,对苯并噁嗪/层状硅酸盐纳米复合物的研究,成为该领域中的一个新的热点,其主要集中在该材料的制备与表征、复合物的类型(插层和/或剥离)以及有关性能的研究等方面. Takeichi, Ishida 等曾用 7 种不同的有机铵盐处理蒙脱土,然后采用熔融法和溶液法来制备苯并噁嗪树脂/蒙脱土纳米复合薄膜片(厚约 0.1 ~ 0.4 mm),并用 IR 和 DSC 等手段来研究有机铵离子、制备方法等对 BOZ-A/有机化蒙脱土插层纳米复合物的固化行为和复合类型的影响,其主要研究表明烷基铵离子对 BOZ-A 的热开环聚合反应具有催化作用,使 T_{onset} 从纯树脂的 223℃ 降到 177 ~ 190℃;在有机化蒙脱土含量较低的情况下,经长链烷基铵离子处理的蒙脱土较经短链处理的蒙脱土易与苯并噁嗪形成剥离型纳米复合物,而含量较高时,一般都是形成插层型纳米复合物^[6-9].

蛭石是具有独特高温(600 ~ 950℃)灼热膨胀

性的层状硅酸盐,有与蒙脱土相类似的片层结构和阳离子交换性能.本课题组则通过类似于蒙脱土的胺有机化法来处理蛭石或用更简单的直接灼热膨胀来拓宽其晶片间距,然后采用直接熔融法或溶液法来插层蛭石,成功地制备了苯并噁嗪/蛭石纳米复合物^[10].

本文作为前期研究工作的后续,用金云母(也有与蛭石和蒙脱土相类似的片层结构,只是其晶体层间的阳离子具有不可交换性,层间距固定不变,始终为加入时的微米级颗粒分散)做对照,对双酚 A 型苯并噁嗪中间体(以下简称 BOZ-A)/蛭石插层纳米复合物的热固化行为进行研究,通过在不同受限环境下固化特征的分析,对 BOZ-A 的热固化结构以及该热固化对蛭石层叠结构的作用等问题进行探讨.

1 实验部分

1.1 主要原料

双酚 A 型苯并噁嗪中间体粉,自制;有机化蛭石粉(经十六烷基三甲基溴化铵有机化处理),自制;膨胀蛭石粉,自制;金云母粉,工业品,市售.

1.2 BOZ-A/蛭石插层纳米复合物等的制备

将双酚 A 型苯并噁嗪中间体粉和有机化蛭石粉等按一定比例充分混合后,加入 500 mL 三口瓶中,升温至 140 ~ 150℃,真空下搅拌混合脱泡约 10 min 后放空,制得插层纳米复合物等.

1.3 苯并噁嗪/蛭石纳米材料等的制备

将 BOZ-A/蛭石插层纳米复合物等浇注入不锈钢模具中,并置于真空烘箱中,在一定真空度下,按 140℃/5 h,155℃/5 h,165℃/5 h,180℃/5 h 的程序升温让其固化成型,脱模后再按 160℃/5 h,170℃/5 h,180℃/5 h 的程序温度进行后处理,制得苯并噁嗪/蛭石纳米复合条状材料等。

1.4 性能测试与结构表征

1.4.1 凝胶化时间测试 平板小刀法测试,称量试样约 1 g,平铺于恒温为 $(160 \pm 1)^\circ\text{C}$ 的热板中央直径约 40 mm 表面上,充分熔化后,开始记时,快要凝胶时用小刀不断拉丝,直到没有拉丝为止,这段时间为凝胶化时间。

1.4.2 差式扫描量热分析(DSC) 测试仪器,DSC 2910 TA Instruments;测试条件,气氛 N_2 ,流量,50 mL/min,升温速率,283 K/min。

1.4.3 索式抽提试验 打磨前面所得的苯并噁嗪/蛭石纳米复合浇铸体等得粉末,过 100 目筛;准确称取一定量的复合物粉末包于烘至恒重的滤纸中,放于索式抽提器中用 1:1(V/V)甲苯与丙酮混合溶液等进行抽提,抽提完后烘至恒重,置于干燥器中冷却后称重,可计算出 BOZ-A 树脂的固化度:

树脂固化度(%) = (抽提前试样重 - 抽提后试样重) ÷ [抽提前试样重 × (1 - 蛭石含量%)]

2 结果与讨论

2.1 BOZ-A/蛭石插层纳米复合物的凝胶化时间

Ishida 等曾对纯 BOZ-A 树脂的热开环聚合的凝胶化行为进行过较为详细的研究^[11]通过单频率等温同步动态机械分析,160℃时测得储能模量(G')-时间曲线和损失模量(G'')-时间曲线交点时间为 26.6 min 以及 $dG'/dt = dG''/dt$ 时的等效时间为 24.7 min.本文通过平板小刀法测得相应的凝胶化时间为 23.6 min,与前两者基本处于同一时间,说明简便的平板小刀法具有一定的有效性。

在 160℃时,由平板小刀法测得的不同蛭石含量的 BOZ-A/蛭石插层纳米复合物以及对照的金云母复合物的凝胶化时间的变化,如图 1,2 所示。

比较图 1 和图 2 可以看出 BOZ-A 与有机化蛭石和膨胀蛭石所形成的插层纳米复合物具有相同的固化特征,说明了长链烷基铵阳离子和膨胀蛭石层间 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 等阳离子在 BOZ-A 的热固化中

的作用并没有明显的差异.作为对照的 BOZ-A/金云母复合物的凝胶化时间在整个测试范围内几乎都没有变化,且与纯树脂的一样,这与前两者的固化特征有极明显的差异,表明微米分散的金云母对 BOZ-A 的热固化没有影响,而纳米分散的蛭石晶片则对其热固化有明显的阻碍作用。

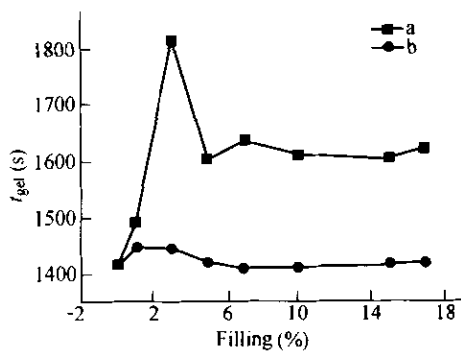


Fig. 1 t_{gel} of the composites at 160℃

a) Organized vermiculite; b) Phlogopite

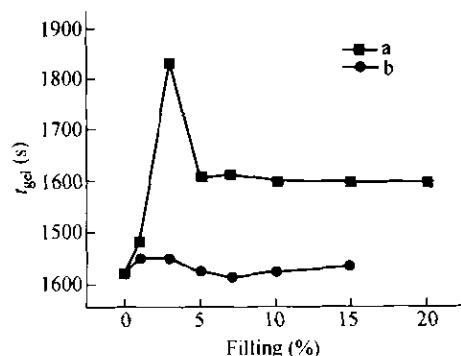


Fig. 2 t_{gel} of the composites at 160℃

a) Expanded vermiculite; b) Phlogopite

在 BOZ-A/蛭石插层纳米复合物的凝胶化时间曲线中,随蛭石含量的增加,凝胶化时间延长,在 3% 时长达 30 min,比纯树脂延长约 7 min.3% ~ 5% 时,凝胶化时间急剧缩短约 3.5 min,随后(5% ~ 17% 测试的最高含量)就几乎没有变化,约为 26 min 40 s,比纯树脂延长约 3.5 min.表明不同含量的“蛭石颗粒”对的 BOZ-A 热固化行为有明显不同的阻碍作用,添加量为 3% 时,阻碍作用最大。

蛭石含量在 3% 左右时,BOZ-A/蛭石插层纳米复合物热固化,在可能形成“剥离型”纳米固化物的过程中,对 BOZ-A 热固化阻碍作用最大,当含量小于 3% 时,虽然也形成剥离型固化物,但其“体积分数”较低,阻碍作用没有 3% 时那样明显.当含量大于 5% 时,可能逐渐形成以“插层型”为

主的纳米固化物,插层纳米分散的“蛭石颗粒”对其热固化具有一定的阻碍作用,同时也类似于金云母那样,具有微米颗粒的特性,凝胶化时间不随含量而变化。

这样,温度的升高只是加快了这一作用过程的进程,而与温度无关,如图 3 所示,不同温度下所测得的凝胶化时间的变化,在 180℃ 时还可以看出这种影响,而在 190℃、210℃ 时,特别是在 210℃ 时,几乎就看不到这种影响。吕建坤等在分析环氧树脂(E-51)/粘土插层纳米复合物固化(固化剂 4,4'-二胺基二苯甲烷)过程中温度对粘土的剥离行为的影响时,也得出类似的结论^[12]。

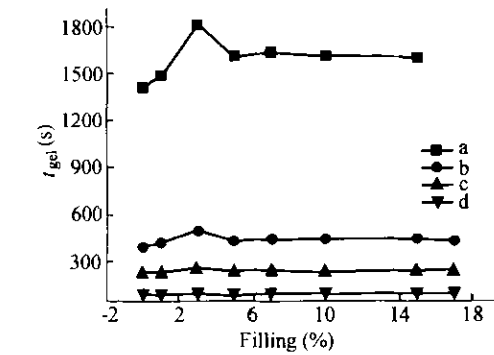


Fig. 3 t_{gel} of BOZ-A/organized vermiculite composites
a) 160℃; b) 180℃; c) 190℃; d) 210℃

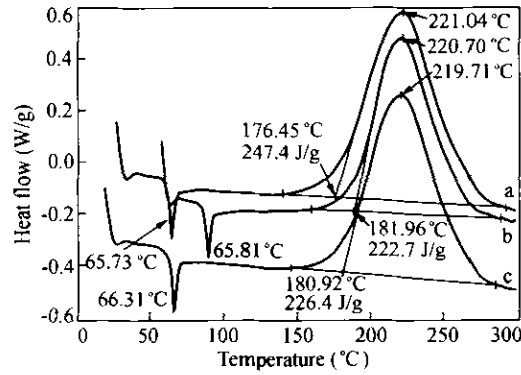


Fig. 4 DSC analysis of the composite
a) 0%; b) 10%; c) 3%

2.2 BOZ-A/蛭石插层纳米复合物的凝胶化反应活化能

按照与 Ishida 等相类似的处理方法^[11],我们计算了不同蛭石含量的 BOZ-A/有机化蛭石插层纳米复合物的凝胶化反应活化能,如表 1 所示。

Ishida 等计算得到 BOZ-A 的凝胶化活化能为 88 kJ/mol^[11],我们计算得到纯树脂的凝胶化活化能为 92 kJ/mol,与 Ishida 等的数据相近.从蛭石含量的整个变化过程来看,当蛭石含量为 3% 时,其

插层纳米复合物的凝胶化活化能增高,比纯树脂升高约 8 kJ/mol 左右;在蛭石含量大于 5% 时,纳米插层物的凝胶化活化能升高约 4 kJ/mol 左右.定量地反映了在 BOZ-A/有机化蛭石插层纳米复合物的固化过程中,纳米分散的“蛭石颗粒”及其可能在形成不同结构的纳米固化物的过程中对 BOZ-A 热固化的阻碍作用。

Table 1 The activated energy of BOZ-A/organized vermiculite nanocomposite

Vermiculite(wt%)	0	1	3	5	7	10	15	17
160℃ t_{gel} (s)	1416	1488	1817	1602	1635	1610	1604	1622
180℃ t_{gel} (s)	402	421	499	436	446	448	447	433
190℃ t_{gel} (s)	237	235	262	245	248	236	248	250
210℃ t_{gel} (s)	98	96	101	97	102	100	99	100
Activated Energy(kJ/mol)	92.4	95.1	100.1	96.7	96.1	96.1	96.4	95.9

2.3 BOZ-A/蛭石插层纳米复合物固化反应热焓 ΔH_d

在该复合体系中,对有机化蛭石的含量为 0%、3%、10% 的插层纳米复合物进行 DSC 分析,如图 4 和表 2 所示。

Table 2 DSC of BOZ-A/organized vermiculite

Organized vermiculite (wt%)	Pre-processing condition	T_{onset} (℃)	T_{max} (℃)	Enthalpy ΔH_d (J/g _{resin}) [*]
0	140 ~ 150℃/vacuum	176	221	247.4
3	140 ~ 150℃/vacuum	181	219	233.4
10	140 ~ 150℃/vacuum	182	221	247.4

^{*} Experimental conditions: TA Instruments DSC 2910; N₂, heating rate: 283 K/min

由图 4 和表 2 可以看出,在 BOZ-A/蛭石插层纳米复合物的热固化过程中,不管有机化蛭石含量是多少,其固化最大放热峰所对应的温度(T_{max})都与纯树脂的相同,约为 220℃;固化起始放热温度(T_{onset})也都基本一致,约为 180℃,也说明了有机铵离子在 BOZ-A 的热固化中没有表现出明显的催化作用.纯树脂的固化反应热 ΔH_d 是 247.4 J/g;扣除复合体系中的无机蛭石的重量后,3% 蛭石含量的复合体系中树脂的固化反应热 ΔH_d 是 233.4 J/g,降低约 14 J/g;10% 蛭石含量的固化反应热 ΔH_d 为 247.4 J/g,与纯树脂的相同,也表现了纳米分散的“蛭石颗粒”及其可能在形成不同结构的纳米固化物的过程中对 BOZ-A 热固化的阻碍作用。

把 Takeichi 等对 BOZ-A/蒙脱土插层纳米复合物 DSC 的研究结果进行同样分析^[6],也可以得出

类似的规律.除纯树脂外,该复合物体系在不同蒙脱土含量时的 T_{onset} 和 T_{max} 彼此相近;在蒙脱土含量为 2.5%~5%时,蒙脱土晶片对 BOZ-A 热固化有一定的阻碍作用,树脂的固化热焓降低,如表 3 所示.值得注意的是 Takeichi 等虽然从纯树脂的 T_{onset} 由 223℃降到 177~190℃,即认为置换入蒙脱土晶层间的有机铵离子对 BOZ-A 的热开环聚合反应具有催化作用,但这也与他们同时得出的 T_{onset} 与有机铵离子的类型和含量无关的结论是相矛盾的^[6~9].

Table 3 DSC of BOZ-A/ organized montmorillonite^a

Organized montmorillonite (wt %)	Pre-processing condition	T_{onset} (℃)	T_{max} (℃)	Enthalpy ΔH_d (J/g _{composite}) ^b	Enthalpy ΔH_d (J/g _{resin})
0	100℃	223	249	330	330
2.5	100℃	177	213	305	313
5	100℃	189	214	276	290
10	100℃	188	214	293	325
20	100℃	190	214	284	355

^a Experimental conditions: Rigaku Thermo Plus 2 DSC 8230, N₂, heating rate: 10K/min
^b Reference data were Enthalpy per 1 g nanocomposites, in fact, they should be Enthalpy per 1 g resin.

漆宗能等曾对聚合物/层状硅酸盐纳米复合材料的插层及层间膨胀等过程进行热力学分析^[13],与之类似,我们也认为在等温等压下,BOZ-A/蛭石插层纳米复合物在热固化时所释放的自由能以有用功的形式反抗蛭石晶片间的吸引力而做功,使蛭石层间距大幅度增加.

对于单独的蛭石晶片的热膨胀有:

$$\Delta G_1 = \Delta H_1 - T\Delta S_1$$

其中 $\Delta H_1 > 0, \Delta S_1 > 0$ 满足 $0 < \Delta H_1 < T\Delta S_1$ (1)
对于纯 BOZ-A 树脂的热固化则有:

$$\Delta G_2 = \Delta H_2 - T\Delta S_2$$

其中 $\Delta H_2 < 0, \Delta S_2 < 0$ 满足 $\Delta H_2 < T\Delta S_2 < 0$ (2)

在 BOZ-A/蛭石插层纳米复合体系中,两者所对应的热力学参数分别为 $\Delta G'_2, \Delta G'_1, \cdots$,暂不考虑树脂和蛭石晶片间的相互作用能,在蛭石晶片完全剥离(ΔS_1 最大)并假定其剥离热功为常数(ΔH_1 , 与该硅酸盐的膨胀性相关),由(1),(2)可知复合体系热力学平衡方程:

$$\Delta G = \Delta G'_1 + \Delta G'_2 = \Delta G'_1 + \Delta H'_2 - T\Delta S'_2 = 0$$
$$\Delta H'_2 = T\Delta S_2 - \Delta G_1$$

其中 $\Delta G_1 \approx \Delta G'_1 < 0, \Delta S'_2 \approx \Delta S_2$ (3)

此时 $\Delta H'_2$ 为最小,表明蛭石晶片在形成“完

全剥离”的过程中对 BOZ-A 热固化的阻碍作用,其热焓降低最大.但在实际的固化过程中,由于受蛭石颗粒所造成的不同的受限环境,树脂的粘度等因素的制约,蛭石的“热膨胀”受到不同程度的限制,实际的热焓会受到一定的影响;随着蛭石含量的增加,蛭石颗粒的膨胀彼此受到限制,层间距增幅较小,仍保持其层叠结构, $\Delta G_1 \approx 0$,由式(3)可知复合体系中树脂的 $\Delta H'_2 \approx \Delta H_2$,其热焓没有明显的变化,与实验结果相一致.

本课题组及 Ishida 等曾对 BOZ-A 及其它苯并噁嗪类中间体的开环聚合的深入研究表明,相对于 BOZ-A 自身的热开环聚合,酸性质子和路易斯酸作用下的阳离子开环聚合能较显著地降低开环温度及反应活化能,两者具有不同的聚合机理^[14,15].与此相类似,在“蛭石颗粒”内外 BOZ-A 有不同的聚合机理,吸附在蛭石晶片表面上的长链烷基铵离子及 Mg^{2+}, Ca^{2+} 等阳离子失去在两晶片间形成的电荷平衡,使其更显路易斯酸性,引发 BOZ-A 的阳离子开环聚合;尽管释放的反应热也促进链的增长,但主要以有用功的形式反抗蛭石晶片间的吸引力使其“膨胀”,进而终止链增长,反而使其表观凝胶化活化能升高,层间发生的阳离子开环聚合温度又被蛭石晶片隔绝;“颗粒”外的中间体又进入层间引起新的阳离子开环聚合,该过程直到遇到空间或树脂粘度等方面的阻碍为止;而始终没有能进入层间的 BOZ-A 则发生热开环聚合成较大分子链.

3%体系可能使得 BOZ-A 几乎全部进入层间,蛭石晶片基本被全部剥离,其固化物结构基本为蛭石晶片分散在树脂基体中,表现出最大阻碍作用;大于 5%的体系,在“蛭石颗粒”的“膨胀”中,进入层间的中间体为阳离子开环聚合,其余的为热开环聚合,表现出一定程度的阻碍作用,其固化物结构主要为插层了不同量树脂的“蛭石颗粒”在树脂基体中的分散.

2.4 BOZ-A/蛭石纳米复合物的固化度

前面的分析表明,不同量的蛭石对 BOZ-A 热聚合反应具有不同程度的阻碍作用,这种阻碍作用可能会导致树脂固化度发生变化.

将纯树脂和 BOZ-A/蛭石纳米复合物(最高热固化温度为 180℃)进行溶剂抽提实验,以测定表征树脂固化结构的固化度,其结果见表 4.

由表4也可以看出,复合体系中树脂的固化

Table 4 Cured degree of BOZ-A in BOZ-A/vermiculite nanocomposites^{*}

Vermiculite(wt%) [*]	0	1	3	5	7	10	15
Cured degree(wt%) [*]	72.7	71.6	65.5	70.4	71.9	70.4	70.9

^{*} Washing liquid: mixed solvent (acetone:toluene = 1:1 vol)

度确实随蛭石含量的不同而变化,当蛭石含量为3%时,固化度下降了约7%~10%,对树脂的固化结构有一定的影响,而在其它含量时,树脂的固化度几乎没有明显变化,与纯树脂的基本相同.这

验证了我们的预见,改变所用的提洗液也都得到同样的规律.

为了对复合物中蛭石含量与热固化行为的关系有更深入的认识,采用TEM、AFM和电子衍射等方法对复合物中蛭石晶片的插层和/或剥离等不同的分散状态进行了较系统的研究.结果表明,在BOZ-A/蛭石插层纳米复合物中,蛭石晶片的剥离程度是导致树脂固化反应减缓的主要原因.有关详细研究结果将另文报道.

REFERENCES

- Holly F W, Cope A C. *J Am Chem Soc*, 1944, 66: 1875 ~ 1878
- Burke W J. *J Am Chem Soc*, 1949, 71: 609 ~ 612
- Burke W J, Glennie E L M, Weatherbee C. *J Am Chem Soc*, 1964, 29: 909 ~ 912
- Dunkers J, Ishida H. *Spectrochimica Acta*, 1995, 51A(6): 1061 ~ 1074
- Gu Yi(顾宜). *Thermosetting Resin(热固性树脂)*, 2002, 17(2): 31 ~ 34
- Aagag T, Takeichi T. *Polymer*, 2000, 41: 7083 ~ 7090
- Takeichi T, Zeidam R, Aagag T. *Polymer*, 2002, 43: 45 ~ 53
- Ishida H, Heights S. US patent, C08k, US6323270B1. 2001-11-27
- Phiriyawimt P, Magacraphon R, Ishida H. *Mater Res Innov*, 2001, 14(2~3): 187 ~ 196
- Ye Zhaoyang(叶朝阳), Gu Yi(顾宜). *Journal of Sichuan University(Engineering Science Edition)(四川大学学报(工程科学版))*, 2002, 34(4): 71 ~ 75
- Ishida H, Allen D J. *J Appl Polym Sci*, 2002, 79: 406 ~ 417
- LC Jiankun(吕建坤), Qi Zongneng(漆宗能), Yi Xiaoshu(益小苏), Ke Yucai(柯毓才). *Acta Polmer Sinica(高分子学报)*, 2000, (1): 85 ~ 89
- Chen Guangming(陈光明), Li Qiang(李强), Qi Zongneng(漆宗能), Wang Fosong(王佛松). *Polymer Bulletin(高分子通报)*, 1999, (4): 1 ~ 10
- Wang Y X, Ishida H. *Polymer*, 1999, 40: 4563 ~ 4570
- Ishida H, Rodriguez Y. *J Appl Polym Sci*, 1995, 58: 1751 ~ 1760

STUDY ON CURING BEHAVIOR OF POLYBENZOXAZINE/VERMICULITE NANOCOMPOSITES

YE Zhaoyang, GU Yi

(College of Polymer Science and Engineering, Sichuan University, State Key Laboratory of Polymer Materials, Chengdu 610065)

Abstract In the curing reaction processing of BOZ-A/vermiculite nanocomposites intercalated with polybenzoxazine (bisphenol A type) precursor (BOZ-A), the acidic onium poton on the organophilic vermiculite surface has not emerged catalytic effect on the ring-opening polymerization of BOZ-A. It may be indicated that different retarding effects took place while different kinds of dispersed status ("intercalation" and/or "exfoliation") of vermiculite layers were forming, which were correlative with the content of vermiculite in resin matrix. As the content of vermiculite is about 3 wt%, the curing retardance is serious, compared with that of pristine BOZ-A, the t_{gel} and the curing activation energy (E_a) of BOZ-A in the nanocomposites increased 7min and 8 kJ/mol, respectively, and the curing enthalpy (ΔH_d) decreased by 14 J/g. As a result, the cure-degree of resin decreased by 7% ~ 10%. With the increase of vermiculite content, the curing retardance becomes not obvious.

Key words Curing behavior, Nanocomposite, Polybenzoxazine, Vermiculite