

苯并噁嗪热固化过程中体积变化的研究*

刘 欣 顾 宜**

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

摘 要 采用不同的测试方法,对双酚 A 型苯并噁嗪和两种苯并噁嗪模型化合物热聚合体系固化过程中的体积变化从表观体积收缩率、密度-固化时间曲线、恒温固化收缩率以及密度-温度曲线几方面进行了研究,深入探讨了苯并噁嗪在固化过程中是否发生体积膨胀,并着重讨论了不同酚核结构苯并噁嗪开环聚合过程中体积变化的差异及影响因素.结果表明,不同结构的苯并噁嗪均呈现出宏观体积膨胀效应,但在恒温固化过程中却均呈现体积收缩,且这种体积变化的大小与苯并噁嗪的分子结构、聚合反应程度和交联密度相关.

关键词 苯并噁嗪, 固化收缩, 体积膨胀效应, 密度

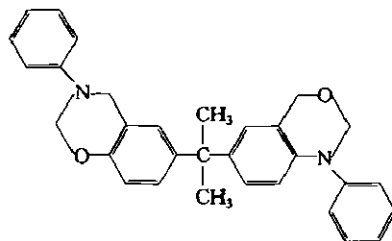
热固性树脂基高分子材料在固化过程和使用过程中,由于树脂的交联以及温度的变化等原因都会产生收缩,即包括固化收缩和热胀冷缩.固化收缩对高分子材料的性能有一定影响,例如,由于树脂固化时体积收缩产生的内应力,使材料内部出现砂眼和裂痕,容易导致应力集中,使材料的强度降低^[1].因此,体积收缩问题引起了国内外研究人员的广泛重视,并不断取得进展.正因为如此,固化时体积不收缩甚至膨胀的单体则倍受关注,苯并噁嗪就是这样的一类化合物,它们能通过开环聚合,生成类似酚醛树脂的网状结构,作为高性能酚醛树脂新品种已获得工业应用^[2,3].Ishida 等对苯并噁嗪开环聚合的体积膨胀问题已进行了初步研究^[4-6],主要由双酚 A 型苯并噁嗪热聚合体系的表观体积收缩率、单体及聚合物的密度-温度曲线和 140℃ 时的恒温固化收缩率以及一系列不同胺类结构苯并噁嗪的室温密度随 150℃ 恒温固化时间的变化,说明了苯并噁嗪化合物的体积膨胀与从固化温度向室温冷却过程中分子的堆砌结构变化相关.然而关于苯并噁嗪体积膨胀效应的成因至今尚不清楚.本研究则在对苯并噁嗪热聚合反应进行系统研究的基础上^[7,8],采用不同的测试方法,对双酚 A 型苯并噁嗪和两种单环苯并噁嗪模型化合物这三种体系热固化过程中的体积变化从体积收缩率、密度-固化时间曲线、恒温固化收缩率以及密度-温度曲线几方面进行了研究,深入探讨了苯并噁嗪在固化过程中是否发生体积膨胀,并着重讨论了不同酚核结构苯并噁嗪

在不同聚合温度下(140℃、160℃ 和 180℃)体积变化的差异及影响因素,并首次从苯并噁嗪聚合反应角度说明固化收缩问题,讨论了固化反应中的体积变化及其对膨胀效应的影响,并由不同酚核结构苯并噁嗪的密度-温度曲线分析出:(1)聚合反应的起始温度;(2)固化反应为收缩过程,且温度越高,收缩越大;(3)进一步说明膨胀是堆砌的结果.

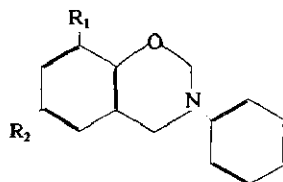
1 实验部分

1.1 原料

中间体:双酚 A 型苯并噁嗪 B(1):自制,黄色粉末,软化点~80℃;对甲酚型苯并噁嗪 B(2):自制,白色针状晶体, $T_m = 52 \sim 53^\circ\text{C}$;二氯酚型苯并噁嗪 B(3):自制,白色粒状晶体, $T_m = 96 \sim 97^\circ\text{C}$;环氧树脂 E-44,工业品.结构如下:



B(1)



B(2): $R_1 = \text{H}, R_2 = \text{CH}_3$

B(3): $R_1 = R_2 = \text{Cl}$

1.2 固化物制备

将各种体系的反应物分别混合均匀后,加热至 140℃,抽真空 1h 排泡,再按表 1 所示程序固化得均匀、无孔隙的固化物试样。

Table 1 Curing profile utilized during the molding of specimens

Temperature(℃)	Time(h)	Pressure(+ / -)
140	1	-
150	2	+
160	1	+
170	1	+
180	10	+

1.3 分析测试

1.3.1 室温密度测试 室温下单体及聚合物密度测试采用比重瓶法(测试标准 GB1033-86),新鲜蒸馏水为浸渍液。

1.3.2 高温密度测试 先标定比重瓶容积,再将一定量试样装入比重瓶内,在瓶内加满甲基硅油,真空脱泡,控制油浴温度于待测温度下,精度为 ±0.5℃,将比重瓶放入油浴,恒温 10min 后称重,复测一次。用同样方法对硅油作空白试验,测试其在不同温度下的密度 ρ_0 ,得出密度曲线,试样的密度计算公式为:

$$\rho = W[V - (G - G_0)\rho_0^{-1}]^{-1}$$

式中 ρ 为试样密度(g/cm³); W 为试样重(g); V 为比重瓶容积(cm³); G 为装入试样及硅油后比重瓶的重量(g); G_0 为装入试样后比重瓶的重量(g); ρ_0 为硅油密度(g/cm³)。

1.3.3 恒温固化收缩率 试样在指定温度下恒温固化收缩率由膨胀计法测得^[9,10],膨胀计由 30mL 底瓶和直径 1mm 的毛细管组成,将一定量试样装入底瓶,在熔融温度下真空脱泡 0.5h 后加入硅油,使液面达到磨口处,装上毛细管,用橡皮筋固定,然后将其放入恒温油浴中(精度为 ±0.5℃),初期由于热膨胀,毛细管内液面上升,当达到热平衡时(即液面不动时),记下此时读数为 h_0 ,当液面下降时,开始计时并读数,以后每隔 5min 读一次,固化收缩率由硅油高度的变化转换为体积变化来求得,其计算公式为:

$$S\% = (h_0 - h_t)A\rho_t W^{-1}$$

式中 S 为不同时间 t 时的体积收缩率(%); h_0 为热平衡时的液柱高度(m); h_t 为不同时间 t 时的液柱高度(mm); A 为体积转换系数; ρ_t 为指定温度下达到热平衡时试样的密度(g/cm³); W 为

试样重量(g)。

2 结果与讨论

2.1 体积收缩率分析

在 30℃ 下用比重瓶法分别测定三种苯并噁嗪体系单体与聚合物(固化条件如表 1 所示)的密度,得到如表 2 中所示结果。从表 2 可见,不同结构的苯并噁嗪体积变化均为正值,即均呈现宏观体积膨胀效应,其数值有所差别。对苯并噁嗪体系而言,B(3)的体积膨胀值最大,B(1)的最小,由结晶性单体 B(2)和 B(3)生成无定形聚合物的体积膨胀值比无定形单体 B(1)生成无定形聚合物的的大得多。还可看出,不同结构苯并噁嗪的体积膨胀值均比环氧树脂体系的大得多。树脂固化过程中将产生很多微观变化,而影响固化树脂收缩率的因素很多,诸如固化温度、时间、催化剂类型和加入量、组分的分解和挥发等。体积收缩率表征的是树脂固化前后的宏观收缩结果,它对于保证产品尺寸的精度和模具设计是很有用的,但不能确切地反映材料在固化过程中体积变化的真实情况和机理,因此需要进一步进行分析。

Table 2 Density and apparent shrinkage of different systems of benzoxazines

System	Density		S %
	Monomer	Polymer	
B(1)	1.2030	1.1854	+ 1.48
B(2)	1.2107	1.1896	+ 1.77
B(3)	1.4597	1.4048	+ 3.90
E-44 + MDA	1.1998	1.1989	+ 0.075

Testing temperature:30℃
E-44: epoxy resin, S:volumetric shrinkage(%)

2.2 密度-固化时间曲线分析

由以上分析可知,三种苯并噁嗪固化物冷却至室温后其密度均低于单体密度,即呈现宏观体积膨胀。由于固化程度随固化时间的延长而增加,因此有必要对三种苯并噁嗪在某一固化温度下等温固化时固化时间(即固化程度)对固化物室温密度的影响进一步分析。

在我们前期研究工作中,由 IR 跟踪反应产物的结构变化表明,不同酚核结构的苯并噁嗪 B(1)、B(2)和 B(3),其开环聚合反应活性是不相同的,因此其固化反应温度有明显差异,分别在 140℃、160℃ 及 180℃ 以上发生聚合反应。为此将 B(1)、B(2)及 B(3)分别在三个不同固化温度下

(140℃、160℃及180℃)进行等温固化,每固化2h后缓慢冷却至室温再用1.3.2法测密度(要求固化物均匀、无孔隙),以密度对固化时间作图,得到如图1~3所示曲线。

由图1可见,在140℃下,B(1)、B(2)和B(3)的密度均随固化时间延长有所降低。其中B(1)的密度变化不大,而B(2)和B(3)表现出密度随固化时间的延长而明显降低的趋势。由聚合反应的研究表明,B(2)和B(3)在140℃下均难以发生热聚合反应,故这种变化趋势可能是少量单体发生开环反应,使得产物的结晶度降低所致(由IR及薄层色谱分析表明,B(2)和B(3)在140℃下固化16h后仍为单体)。对比对甲酚型苯并噁嗪B(2)和二氯酚型苯并噁嗪B(3)单体结构可知,后者由于两个氯原子的强吸电子作用,使得O原子上的电子云向苯环方向离域,C—O键拉长而易于异裂,因此B(3)单体的反应活性比B(2)的大,随固化时间延长,B(3)单体结晶能力迅速下降,在2h内密度出现突变;而B(2)单体的结晶性变化缓慢,故密度逐渐下降,10h后趋于平缓。

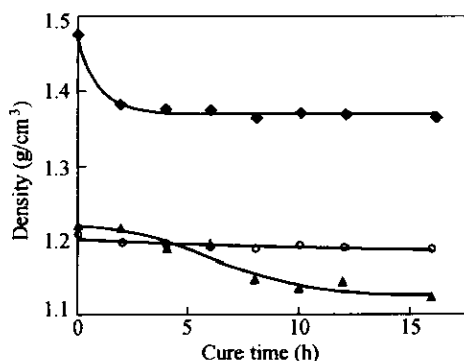


Fig. 1 Room temperature density changes of the isothermal curing of B(1) (○), B(2) (▲) and B(3) (◆) at 140℃

由图2可见,在160℃下,B(1)和B(3)由于发生热开环聚合反应,随固化时间延长,固化程度趋于完全,固化物的室温密度逐渐降低,表明B(1)和B(3)在160℃下固化后室温下发生了体积膨胀。而B(2)在160℃下难以发生热聚合反应,因此其密度变化规律与140℃时相似。由图3可见,在180℃下,三种苯并噁嗪固化后都发生了体积膨胀,固化程度越高,固化物的室温密度越低,且三种苯并噁嗪的密度降低趋势均比160℃时的大。表明固化温度越高,宏观体积膨胀效应越大。随着高温下苯并噁嗪固化反应速度加快,聚合物的分

子量或交联密度增大,导致冷却过程中分子链的运动能力减弱,使得室温下聚合物的自由体积增大,即室温密度较小,从而表现出体积膨胀效应。由前期苯并噁嗪热聚合反应机理研究结果^[7~9]可知,不同酚核结构的苯并噁嗪,其开环反应机理及聚合产物结构都不相同,因此固化过程中体积变化差异较大。由此可见,体积膨胀效应的大小与苯并噁嗪的分子结构、聚合反应程度和交联密度有关。为了进一步说明苯并噁嗪的宏观体积膨胀效应的影响因素,对三种苯并噁嗪分别在各种不同温度下发生开环聚合反应时的体积变化(即恒温固化收缩率)进行了研究。

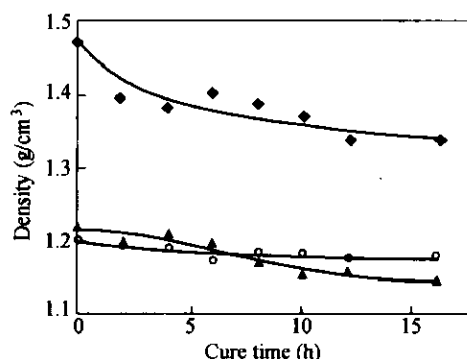


Fig. 2 Room temperature density changes of the isothermal curing of B(1) (○), B(2) (▲) and B(3) (◆) at 160℃

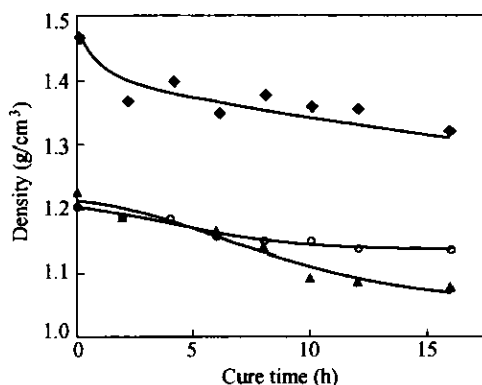


Fig. 3 Room temperature density changes of the isothermal curing of B(1) (○), B(2) (▲) and B(3) (◆) at 180℃

2.3 恒温固化收缩率分析

2.3.1 高温下硅油的体积变化 图4、5分别为160℃和180℃不同观察点下毛细管中硅油的液位与起始观察点下硅油的液位差值相对所测硅油总体积的体积变化率,其数值范围为0~1.44‰。

可以看出,在所测定的时间范围内,硅油的体积变化很小,因此可用作膨胀计法测树脂固化收缩率的体积转移剂.

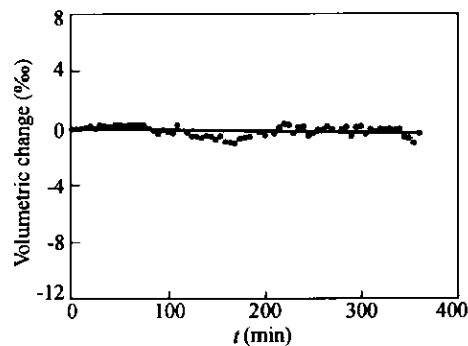


Fig. 4 Volumetric change as a function of time for the silicone oil at 160℃

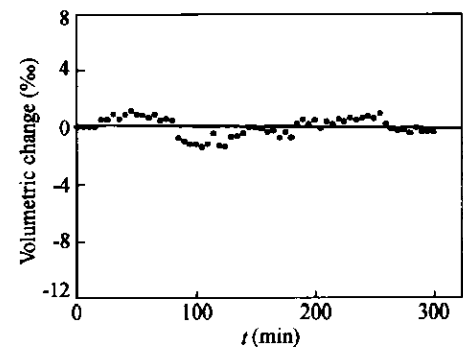


Fig. 5 Volumetric change as a function of time for the silicone oil at 180℃

2.3.2 双酚 A 型苯并噁嗪的固化收缩率 恒温固化收缩率是描述树脂固化过程中体积变化的重要参量.由图 6 可见,B(1)在 140℃、150℃ 两个固化温度下都是初期收缩较快,3h 后趋于平缓,比较凝胶化时间的测试结果(140℃ 时为 186min,

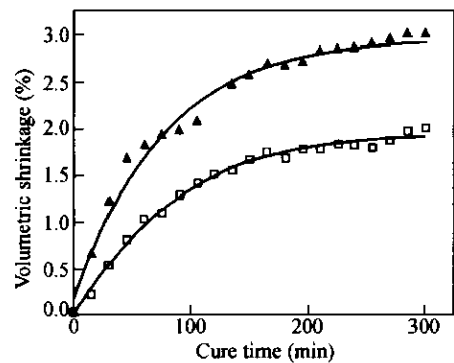


Fig. 6 Volumetric shrinkage as a function of time for isothermal cure of B(1) (▲) 150℃; (□) 140℃

150℃ 时为 37min) 可知,收缩趋于平缓是因凝胶后三维空间网络基本定型,分子运动受阻,随时间延长进一步的收缩难以进行,5h 的固化收缩率分别为 2.0% 和 3.0%. 同时也说明固化温度越高,分子运动能力越强,使得固化程度越完全,固化收缩率越大.

2.3.3 对甲酚型苯并噁嗪的固化收缩率 图 7 是对甲酚型苯并噁嗪在 160℃ 和 180℃ 下恒温固化时的体积收缩率,由图 7 可见,B(2)在 160℃ 下体积收缩率与时间基本上成线性关系,固化 3h 后体积收缩率为 2.3%,而在 180℃ 下,固化收缩率则相当大,3h 时高达 10%. 与前期关于热聚合反应的研究结果比较,对甲酚型苯并噁嗪在 160℃ 下较难开环,体积收缩较小,而 180℃ 下发生开环聚合反应,收缩率急剧增大.

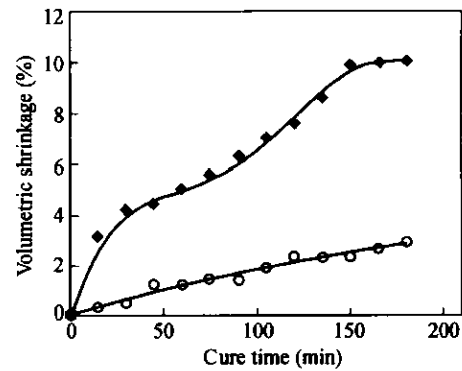


Fig. 7 Volumetric shrinkage as a function of time for isothermal cure of B(2) (◆) 180℃; (○) 160℃

2.3.4 二氯酚型苯并噁嗪的固化收缩率 图 8 是二氯酚型苯并噁嗪在 140℃、160℃ 和 180℃ 恒温固化时的体积收缩率曲线.由图 8 可见,B(3)

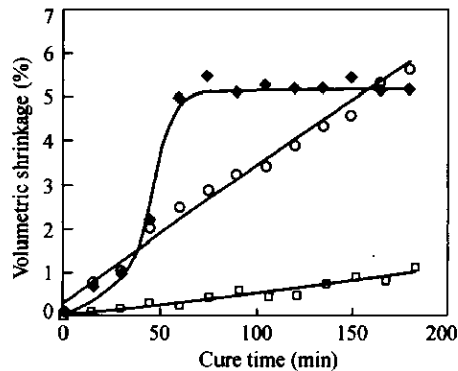


Fig. 8 Volumetric shrinkage as a function of time for isothermal cure of B(3) (◆) 180℃; (○) 160℃; (□) 140℃

的 140℃、160℃ 曲线类似 B(2) 的 160℃、180℃ 曲线,而在 180℃ 下反应时,初期的收缩率急剧增大,70min 后反应完全,收缩趋于恒定。

图 6~8 可知,双环苯并噁嗪化合物 B(1) 的恒温固化收缩比单环化合物 B(2) 及 B(3) 的小得多,这可能是因为 B(1) 分子骨架刚性较大,阻碍了分子链的运动,且其固化后生成网状结构,难以进一步收缩,因此体积收缩较小。而单环化合物 B(2) 和 B(3) 开环后主要生成线型结构聚合物,分子链倾向于自由排列和堆砌,因此体积收缩较大。如前所述,B(3) 单体的反应活性比 B(2) 的大,表现在 B(3) 160℃ 下就有较大的反应性收缩。而 B(2) 苯并噁嗪苯氧基邻位有活泼氢,高温下反应活性较大,因此 180℃ 时反应性收缩较大。由此可见,不同结构的苯并噁嗪恒温固化过程中均为体积收缩。因此,不同苯并噁嗪体系所呈现出的宏观体积膨胀不是在恒温固化过程中产生的,而只可能是与单体由室温加热到固化温度下的体积膨胀过程以及聚合物由固化温度冷却到室温的体积收缩过程有关。

2.4 密度-温度曲线分析

2.4.1 硅油的密度-温度曲线 图 9 是硅油密度随温度变化的关系曲线,从图中可见,所测定的温度范围内,曲线的线性关系很好,因此,可用于作比重瓶法测单体与聚合物密度的浸渍液。

2.4.2 双酚 A 型苯并噁嗪体系的密度-温度曲线 温度对单体和聚合物的密度均有很大的影响,所以聚合体系的体积变化与聚合温度有着密切的关系。为此依照 1.3.2 所示方法,对 B(1)、B(2) 及 B(3) 从 25℃ 到 200℃ 逐步升温,分别测定单体及聚合物(固化工艺如表 1 所示)的密度,得到如图

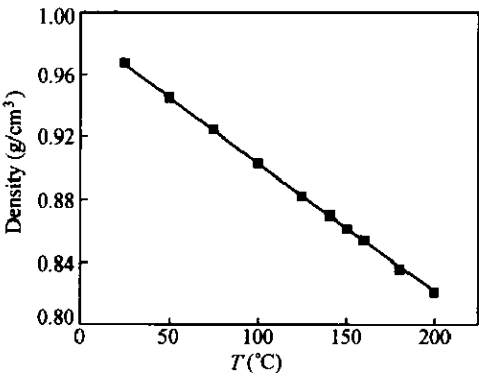


Fig. 9 Density changes as a function of temperature for the silicone oil

10~12 所示曲线,其数据如表 3 所示。由此曲线可以跟踪单体由室温升至固化温度,等温固化,聚合物由固化温度冷至室温的整个过程的密度变化。因此,由某一温度下单体与聚合物的密度比较,可以推断待测物在此温度下聚合时是体积收缩或是体积膨胀。由图 10 及表 3 可见,在室温下单体的密度高于聚合物的密度,此时表现为体积膨胀。随温度升高,单体密度下降很快,从 25℃ 到 140℃ 单体密度降低了 5.70%,而聚合物密度只降低了 1.16%,即单体的热膨胀系数比聚合物的要大得多。在 50℃ 以上,单体的密度低于聚合物的密度呈现体积收缩,其中 140℃ 时固化收缩率达最大值 3.62%,这与 Ishida 等报道的结果 3.6% 十分接近。在 140℃ 以上,B(1) 单体由于发生部分热聚合反应,产生固化收缩,因此单体密度反而有所增大;继续升高温度所产生的体积膨胀被聚合产生的体积收缩所抵消,导致单体的密度-温度曲线偏离原有的变化规律,逐渐向聚合物密

Table 3 Volumetric changes of benzoxazines at different temperature

T(℃)	B(1)			B(2)			B(3)		
	d_m	d_p	S %	d_m	d_p	S %			
25	1.2040	1.1918	+1.02	1.2229	1.1887	+2.87	1.4664	1.4072	+4.20
50	1.1910	1.1915	-0.04	1.1924	1.1847	+0.65	1.4721	1.4003	+5.13
75	1.1722	1.1839	-0.99	1.1011	1.1625	-5.29	1.4635	1.3906	+5.24
100	1.1547	1.1848	-2.54	1.0844	1.1464	-5.41	1.3937	1.3816	+1.21
125	1.1541	1.1779	-2.02	1.0680	1.1225	-4.85	1.2851	1.3790	-6.40
140	1.1354	1.1780	-3.62	1.0520	1.1062	-4.90	1.2798	1.3627	-6.08
150	1.1347	1.1733	-3.29	1.0518	1.1063	-4.92	1.2797	1.3675	-6.42
160	1.1369	1.1766	-3.37	1.0404	1.1044	-5.80	1.2517	1.3595	-7.49
180	1.1372	1.1689	-2.71	1.0374	1.0892	-4.76	1.2405	1.3320	-6.87
200	1.1472	1.1653	-1.56	1.0243	1.0349	-1.02	1.2412	1.3039	-4.81

d_m : density of monomer; d_p : density of polymer; S: volumetric shrinkage; +: expansion; -: shrinkage

度-温度曲线靠近因而在某一温度下,当固化完全时,单体密度将与聚合物密度曲线重合,这就进一步说明了苯并噁嗪体系在开环聚合反应过程中是发生体积收缩的.此外,由 B(1) 单体密度-温度曲线发生偏离的起点可以推断聚合反应的起始温度为 140℃,这与前期关于热聚合反应的研究结果一致.

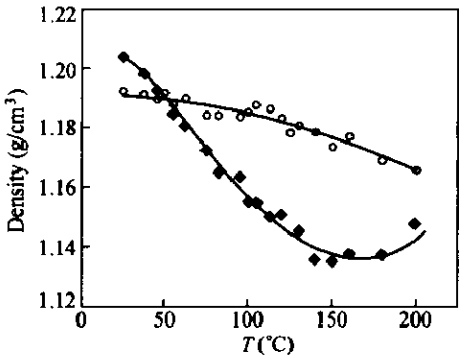


Fig. 10 Density changes as a function of temperature for B(1) monomer (◆) and polymer (○)

2.4.3 对甲酚型苯并噁嗪的密度-温度曲线 由图 11 及表 3 可见,室温下 B(2) 单体为晶体,其密度大于无定形聚合物的密度.随温度升高,聚合物密度逐渐下降(从 25℃ 到 200℃ 聚合物密度降低了 12.94%),而单体在 50℃ 附近发生结晶熔融 ($T_m = 52 \sim 53^\circ\text{C}$),密度曲线出现突变(从 25℃ 到 75℃ 单体密度降低了 9.96%),随后单体密度随温度变化基本上成线性关系,且聚合物密度均高于单体密度,即呈现固化体积收缩,且收缩较大.到 180℃ 以上, B(2) 单体的密度-温度曲线发生偏离,故由此看出聚合反应的起始温度为 180℃.

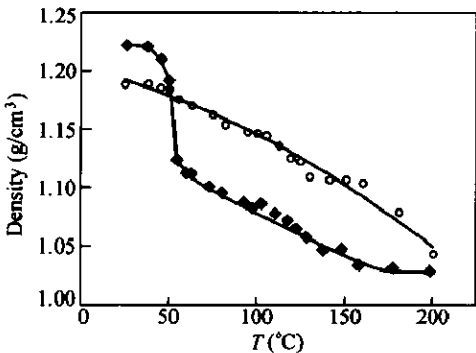


Fig. 11 Density changes as a function of temperature for B(2) monomer (◆) and polymer (○)

2.4.4 二氯酚型苯并噁嗪的密度-温度曲线 由图 12 及表 3 可见,室温下 B(3) 单体与聚合物的密度差别更大,因此体积膨胀更大.温度低于 95℃ 时,单体密度受温度影响不大,继续升高温度,发生结晶熔融 ($T_m = 96 \sim 97^\circ\text{C}$),单体密度急剧下降(从 75℃ 到 125℃ 单体密度降低了 12.19%),随后单体密度与温度的变化基本上成线性关系,而聚合物密度变化则小得多(从 25℃ 到 200℃ 聚合物密度降低了 7.34%),当温度高于 105℃ 时,单体密度均低于聚合物密度,即呈现体积收缩.在 160℃ 固化时体积收缩率最大,为 7.49%,这与膨胀计法测得的恒温固化收缩率结果一致.与图 10 和图 11 分析相同,由图 12 还可看出,由于聚合反应的发生,160℃ 后单体的密度-温度曲线偏离线性关系,向聚合物的密度-温度曲线靠近.

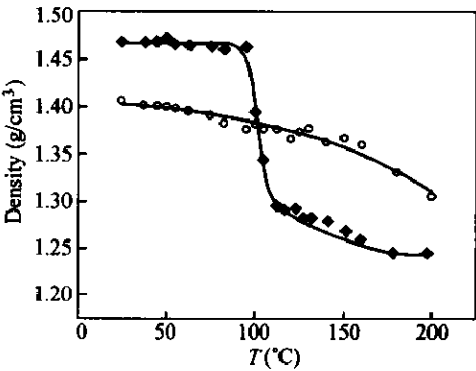


Fig. 12 Density changes as a function of temperature for monomer (◆) and polymer (○)

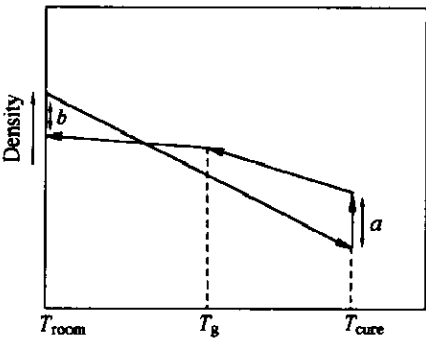


Fig. 13 Density changes of an expanding monomer with the thermal expansion coefficient of the monomer higher than that of the polymer “a” volumetric shrinkage during curing; “b” apparent volumetric expansion

由上述分析可知,B(1)体系在室温下表现出宏观体积膨胀是由于单体的热膨胀系数比聚合物的要大得多,且在恒温固化过程中固化收缩较小,使得在室温下单体的密度高于聚合物的密度所致,即属于热固性树脂第三类密度随温度变化规律(如图 13 所示).而 B(2)和 B(3)的宏观体积膨胀主要是由于单体的结晶性而非开环反应所致.这就进一步说明了苯并噁嗪体系的体积膨胀为聚合物大分子链的堆砌结构变化所致.还可看出,单环化合物 B(2)和 B(3)高温下的固化收缩比双环化合物 B(1)的大得多,这与 2.3 节用膨胀计测恒温固化收缩得结果一致.同时,三种体系聚合物密度随温度的变化趋势差别较大,其中 B(1)聚合物密度变化最小,B(3)其次,B(2)最大,这与聚合物

的交联密度及反应程度有关.B(1)为交联聚合物,其密度受温度影响较小,而 B(2)和 B(3)为线形聚合物^[7~9],故其密度受温度影响较大.

综上所述,无论是单环还是双环苯并噁嗪化合物,其固化物在室温下的密度均较单体有所降低,即呈现宏观体积膨胀效应,但在恒温固化过程中却均呈现体积收缩,且双环苯并噁嗪化合物的恒温固化收缩比单环的小,这可能是因为双环化合物分子骨架刚性较大,阻碍了分子链的运动,而且双环化合物凝胶后生成网状结构,进一步的收缩难以进行.苯并噁嗪的固化温度越高,固化时间越长,体积膨胀效应越大,其体积膨胀效应的大小与苯并噁嗪的分子结构、聚合反应程度和交联密度相关.

REFERENCES

- 1 Sun Manling(孙曼灵). Thermosetting Resin (热固性树脂), 1993, (4): 49~55
- 2 Schreiber H. German Offen, C08g, 2323936. 1973-12-06
- 3 Gu Yi(顾宜), Xie Meili(谢美丽), Liu Xinhua(刘新华), Li Ying(李瑛), Zhang Jiuhua(张菊华), Ling Hong(凌鸿), Huang Yi(黄毅), Hu Zerong(胡泽荣). Progress in Chemical Engineering (化工进展), 1998, (2): 43~48
- 4 Ishida H, Allen D J. J Polym Sci. Polym Phys Ed, 1996, 34: 1019~1030
- 5 Ishida H, Low H Y. Macromol, 1997, 30: 1099~1106
- 6 Ishida H, Allen D J. Polymer, 1996, 37: 4487~4495
- 7 Pei Dingfeng(裴顶峰), Gu Yi(顾宜), Cai Xingxian(蔡兴贤). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 1998, (5): 595~598
- 8 Pei Dingfeng(裴顶峰), Gu Yi(顾宜), Li Zailan(李在兰), Cai Xingxian(蔡兴贤). Polymeric Materials Science and Engineering(高分子材料科学与工程), 1997, 13(3): 41~44
- 9 Shimbo M, Ochi M, Shigeta Y. J Appl Polym Sci, 1981, 26: 2265~2277
- 10 Dearlove T J, Ulicny J C. J Appl Polym Sci, 1978, 22: 2523~2532

STUDY ON THE VOLUMETRIC CHANGE DURING RING-OPENING POLYMERIZATION OF BENZOXAZINES

LIU Xin, GU Yi

(*State Key Laboratory of Polymer Materials Engineering, Department of Polymer Sciences and Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065*)

Abstract Benzoxazine-based phenolic resin has recently attracted a great deal of attention due to its versatile properties. One of its unique properties is volumetric expansion or near-zero shrinkage upon polymerization. However, the cause for the expansion or near-zero shrinkage is not well understood. In this paper, systematic investigation on the cure shrinkage of three benzoxazines based on bisphenol A, p-cresol and 2,4-dichlorophenol respectively has been made. This research has laid particular emphasis on the effect of the phenolic portion of the benzoxazine molecule on volumetric expansion, which is different from that of Ishida's work, namely, the effect of the amine moiety of the benzoxazine molecule on volumetric expansion. The cure reactions of these benzoxazines are carried out without the aid of catalysts above 140°C. By means of gravimetric and dilatometric methods etc., the studies on volumetric shrinkage, density versus cure time plots, isothermal cure shrinkage and density versus temperature plots have been performed. The cure shrinkage of benzoxazine is demonstrated from the point of view of polymerization for the first time. The volumetric changes of benzoxazines during cure reaction process as well as their effects on volumetric expansion are discussed. The results of apparent volumetric shrinkage show that both mono-benzoxazine and bis-benzoxazine precursors exhibit apparent volumetric expansion after polymerization, that is, the densities of monomer are larger than those of polymers at room temperature. Moreover, the apparent volumetric expansion of crystalline monomer after polymerization is larger than that of amorphous monomer. The density versus cure time plots give another point of view of the volumetric expansion of benzoxazines at room temperature, that is, the higher the cure temperature is, the longer the cure time last, the larger the volumetric expansion of benzoxazines will be. The analysis of isothermal cure shrinkage reveals that these benzoxazines exhibit volumetric shrinkage while curing isothermally at elevated temperature. Furthermore, the isothermal cure shrinkages of bis-benzoxazine precursors are smaller than those of monobenzoxazine precursors. Results of the density versus temperature plots depict the full view of these benzoxazines as they undergo thermal expansion, shrinkage by curing, and shrinkage by cooling from the cure temperature to room temperature, which is in consistent with the results of apparent volumetric shrinkage and isothermal cure shrinkage. The thermal expansion coefficient of benzoxazine polymer is much smaller than that of monomer. From the deviated point of the density versus temperature plots of benzoxazine monomers, we can predict the initial polymerization temperature of benzoxazines. To sum up, these three kinds of benzoxazines exhibit apparent volumetric expansion after polymerization and volumetric shrinkage while curing isothermally. The volumetric changes of different benzoxazines at different cure reaction temperatures as well as with different cure times are evidently distinctive. The larger the extent of polymerization is, the larger the volumetric expansion of benzoxazines will be. Therefore, this volumetric expansion phenomenon of benzoxazines is a consequence of the molecular packing rather than the ring-opening polymerization mechanism and the dimension of benzoxazine is associated with its molecular structure, extent of polymerization and crosslinking density.

Key words Benzoxazine, Cure shrinkage, Volumetric expansion, Density