

# 双噁唑啉化合物改性热固性树脂的研究

沈红 雷毅 贾利军

(四川大学高分子科学与工程学院,成都 610065)

**摘 要** 采用自制 2,2 - (1,3 - 苯)双(4,5 - 二氢)噁唑啉分别与热塑性酚醛树脂或二氨基二苯甲烷(DADPM)进行聚合反应制得了聚醚酰胺树脂(PEAR)和聚氨基酰胺树脂(PAAR)。实验表明:PEAR 的冲击强度达到 6 kJ/m<sup>2</sup> 以上,弯曲强度达到 100 MPa 以上,且电绝缘性能优良,可作为 H 级绝缘材料使用;PAAR 的冲击强度最高达到 22 kJ/m<sup>2</sup>,弯曲强度达到 202 MPa,电绝缘性能较 PEAR 稍差,但仍然可作为 H 级绝缘材料使用,另外还可望作为无卤阻燃材料使用。以这两种高性能热固性树脂为基体可制备出性能优良的玻璃布复合材料。

**关键词** 双噁唑啉化合物,聚醚酰胺树脂,聚氨基酰胺树脂

## Study of a Bisoxazoline Compound

Shen Hong Lei Yi Jia Lijun

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

**Abstract** The Poly (etheramides) Resin (PEAR) and Poly (amino-amides) Resin (PAAR) were prepared using copolymerization of 1,3-BOX and phenolic resin or diaminodiphenylmethane (DADPM). The izod impact strength of PEAR was 6 kJ/m<sup>2</sup>, its flexural strength was 100 MPa, and electric insulativity was very well for use of H insulating material. The izod impact strength of PAAR was 22 kJ/m<sup>2</sup>, its flexural strength was 202 MPa, and electric insulativity was slightly lower than PEAR, however, it was also useful for H insulating material and promising flame retardant material. The good glass-cloth composites were prepared by two kinds of resins.

**Key words** 2,2' - (1,3-phenyl) bis (4,5-dihydro) oxazole (1,3-BOX), Poly (etheramides) resin (PEAR), Poly (amino-amides) resin (PAAR)

### 1 前言

噁唑啉化合物是一类含有氮、氧元素的五员杂环化合物,其化学性质相当活泼,在一定条件下能与含羧基、酸酐、氨基、环氧基、巯基、羟基、异氰酸根等的化合物进行阳离子或自由基开环聚合反应,因此它是一种非常有用的反应性单体<sup>[1]</sup>。

1984年,加拿大 Ashland 石油公司采用双(2 - 噁唑啉)化合物[(即 2,2 - (1,3 - 苯)双(4,5 - 二氢)噁唑啉,简称 1,3 - BOX)]改性热塑性酚醛树脂,得

到了一种高强度、高模量以及热氧稳定性好的热固性树脂。该树脂固化过程中不释放小分子,固化收缩率低,熔融温度和粘度较低,适宜 RTM 工艺,可挤出、注射、缠绕成型,且阻燃性能好,低烟释放,满足美国航空管理 (FAA) 标准,是美国高速民用飞机运输计划的两种备选树脂之一<sup>[2,3]</sup>。几乎同时,日本大阪化学工业公司<sup>[4]</sup>进行了 1,3 - BOX 改性酚醛树脂的研究,尤其在催化剂的选择上具有特色,此外研究了 1,3 - BOX 与二元酸或二元胺的扩链反应,得

收稿日期:2003 - 10 - 24

沈红,1973 年出生,硕士研究生,主要从事热固性树脂的研究工作

宇航材料工艺 2004 年 第 2 期

— 33 —

到一系列具有较好耐热性能、力学性能、电绝缘性能、阻燃性能和成型工艺性能的树脂。文献[5,6]报道了日本大阪市技术研究所用 1,3-BOX 来改性苯并咪唑树脂。

目前国外在热固性树脂的改性研究中用得较多的双咪唑啉化合物是 1,3-BOX,但是国内目前还未见此类报道。为适应航空航天和电子领域的发展,本文将主要对双咪唑啉化合物 1,3-BOX 改性热固性树脂的制备及其性能进行研究,并将此新型热固性树脂应用于复合材料的可行性进行初步的探讨。

## 2 实验

### 2.1 主要原料

1,3-BOX,催化剂,自制;酚醛树脂 3124 工业品,二氨基二苯甲烷(DADPM)为工业品;丙酮、乙醇、甲苯以及二甲基甲酰胺(DMF)为化学纯试剂。

### 2.2 交联树脂浇铸体的制备

(1) 1,3-BOX/酚醛 3124 制备聚醚酰胺树脂(PEAR)浇铸体

在三颈瓶中倒入设定比例的 1,3-BOX、酚醛 3124,加热至熔融,快速搅拌 15 min,倒入铝盒中,按 155 / 2 h + 175 / 2 h + 200 / 8 h + 225 / 8 h 进行固化反应,制得交联树脂 PEAR1。按相同的方法可制备 1,3-BOX/酚醛 3124/DADPM 三元交联树脂浇铸体。

(2) 1,3-BOX/DADPM 制备聚氨酯酰胺树脂(PAAR)浇铸体

将 1,3-BOX 和 DADPM 按设定的比例混合均匀后加热,待其完全熔化后,加入 1.5% (质量分数)的催化剂,于 130 预聚 15 min。再倒入铝盒中,按 135 / 1 h + 155 / 2 h + 180 / 1 h 进行固化反应,并在 200 后处理 1 h,制得交联树脂 PAAR。

### 2.3 复合材料的制备

(1) PEAR 胶液的制备

将一定比例的酚醛 3124、1,3-BOX 加入带回流装置、温度计、搅拌的三颈瓶中,加热至 160 ,恒温反应 30 min ~ 35 min,然后冷却,并加入一定量的 DMF/乙醇/甲苯混合溶剂和催化剂,得到 50% (质量分数)浓度的红棕色透明树脂溶液。

(2) PAAR 胶液的制备

将一定比例的 DADPM、1,3-BOX 加入带回流装置、温度计、搅拌的三颈瓶中,加热至 130 ,恒温

反应 15 min,然后冷却,并加入乙醇和丙酮的混合溶液,搅拌均匀,得到 50% (质量分数)浓度的红棕色透明树脂溶液。

(3) PEAR 玻璃布层压板的制备

将上述 PEAR 树脂溶液浸渍于 0.14 mm 厚经 KH-560 偶联剂处理过的无碱玻璃布,于室温下放置 1 d 后送入 140 烤箱烘焙 15 min ~ 20 min 后制得预浸料。用此预浸料按常规的热压工艺压制层压板。压制参数为 160 / 0.5 h + 180 / 1 h + 200 / 1 h,压力 4.5 MPa。

(4) PAAR 树脂玻璃布层压板的制备

将上述 PAAR 树脂胶液浸渍于 0.14 mm 厚经 KH-560 偶联剂处理过的无碱玻璃纤维布,并在室温放置 7 d ~ 10 d,待挥发份达标后,在液压机中压制 2 mm 厚的层压板。压制参数为 155 / 0.5 h,压力 4.5 MPa。

### 2.4 主要测试仪器及研究方法

凝胶化时间:平板小刀法测试不同配方树脂在同一温度和同一配方在不同温度时的凝胶状况。测试精度为 +2 。

扫描电镜:美国 JSE-5900LV 型扫描电镜对共聚体树脂的相结构进行表征。

DSC 分析: Dupont 2100 热分析系列仪器。DSC 测试采用 DSC 2910 型进行测试,测试条件:升温速率为 10 /min,升温范围为室温至 250 ,氮气气氛。

TGA 分析: Dupont 2100 热分析系列仪器。测试条件:升温速率为 20 /min,升温范围为室温至 600 ,空气气氛。

吸水率测定:按 GB/T 1.34—1998 进行测定。

力学性能测试(常态):RGT-10 型微机控制电子万能试验机,深圳瑞格尔仪器公司。按 GB/T 13525—1992 测试树脂的弯曲强度,长型非标准样条:100 mm × 8 mm × 7.5 mm。

UJ-40 型悬臂梁冲击试验机,承德市材料试验机厂。按 GB/T 13526—1992 测试树脂的冲击强度,长型非标准样条:100 mm × 7.5 mm × 7.5 mm。

电性能测试:按 GB/T 1410—1989 测试树脂和复合材料的体积电阻率和表面电阻率。按 GB/T 1409—1998 测试树脂和复合材料的介电常数和介质损耗因子。

### 3 结果和讨论

#### 3.1 PEAR 浇铸体

采用双(2,2-咪唑)化合物改性热塑性酚醛树脂制备

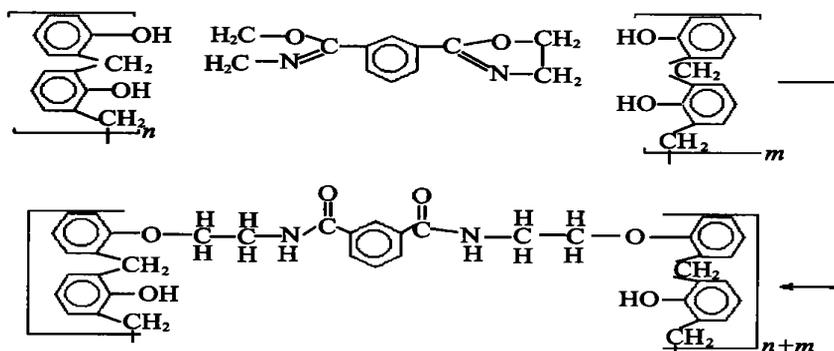


图 1 PEAR 树脂的结构

Fig. 1 The poly(ether-amides) structure made from bisoxazoline and phenolic

表 1 PEAR 树脂的性能

Tab.1 Properties of PEAR resin

1,3-BOX 酚醛 3124 (摩尔比)	弯曲强度 /MPa	冲击强度 /kJ·m <sup>-2</sup>	T <sub>g</sub> /	t <sub>xg</sub> /
4 6	125.1	8.1	158.2	167.1
6 4	102.6	6.5	206.6	191.5

表 1 结果表明这种新型树脂的力学性能比一般的热塑性酚醛树脂要好些。由于 1,3-BOX 有较高的熔点,和酚醛树脂混合时粘度较大,难于浇注成型;且在高温时与催化剂作用,容易发生开环反应而使得树脂体系的粘度进一步增加。由于 DADPM 对 1,3-BOX 有较好的熔解性,且能对 1,3-BOX 进行扩链。同样在 1,3-BOX/酚醛 3124 体系中可以使用的二苯甲烷二胺 (DDM) 改进树脂的模压成型工艺性。在 1,3-BOX 酚醛 3124 = 4 6 体系中加入 15% 左右的 DADPM,其固化树脂的冲击强度为 9.71 kJ/m<sup>2</sup>,弯曲强度为 135.2 MPa。

我们可以通过“割线法”来评价玻璃布层压板的耐热性能。利用下面的公式:

$$C = (10A - 3B) / 7$$

$$t_{xg} = (B + C) / 2X$$

式中, A、B 分别是 TGA 曲线上热失重 15% 和 50% 的温度; t<sub>xg</sub> 为割线法计算的耐热温度; X 为常用系数,当 1,3-BOX 酚醛 3124 = 4 6 时取 2.30,当 1,3-

了 PEAR 浇铸体,反应结构式如图 1 所示。PEAR 树脂的性能测试结果见表 1。

-BOX 酚醛 3124 = 6 4 时取 2.14。

从表 1 可知,1,3-BOX 酚醛 3124 = 6 4 体系的割线法耐热温度为 191,说明该体系可在 180 (即 H 级绝缘材料)长期使用。

#### 3.2 以 PEAR 为基体的复合材料

制备的 PEAR 树脂胶液凝胶化时间控制在 160 / 245 s ~ 340 s 左右,以满足模压成型工艺。由于酚醛 3124 - PEAR 树脂采用催化剂预聚,且反应温度较高,故采用高沸点溶剂,一般选择在 140 烘焙 10 min ~ 15 min 以使挥发份减少满足工艺要求。玻璃布层压板的压制温度选择 160,为使制品完全固化,最后分别于 180 和 200、4.5 MPa 下各保温 1 h。PEAR 玻璃布层压板的性能见表 2。

表 2 PEAR 树脂玻璃布复合材料的性能

Tab.2 Properties of the PEAR/ glass-cloth composite

1,3-BOX 酚醛 3124 (摩尔比)	弯曲强度 /MPa	表面电阻率 /	体积电阻率 / cm
4 6	498	1.89 × 10 <sup>11</sup>	5.4 × 10 <sup>13</sup>
6 4	541	5.4 × 10 <sup>13</sup>	6.46 × 10 <sup>14</sup>

从表 2 中可看出,其弯曲强度可达 540 MPa,较一般的酚醛树脂玻璃布层压板高;电气性能良好,具有潜在的开发应用前景。

#### 3.3 PAAR 浇铸体

制备的 PAAR 浇铸体的反应式如图 2 所示,其性能见表 3。

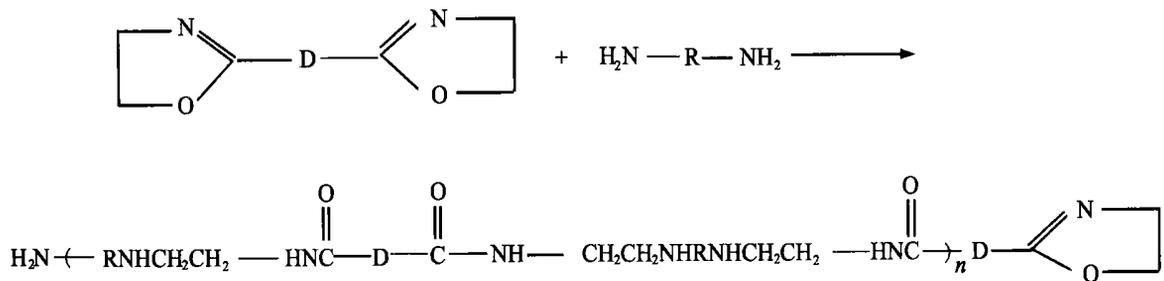


图2 制备 PAAR 浇铸体的反应式

Fig. 2 The PAAR structure made from bisoxazoline-diamine reaction

表3 PAAR树脂的性能

Tab. 3 Properties of PAAR resin

1,3-BOX/DADPM (摩尔比)	弯曲强度 /MPa	冲击强度 /kJ·m <sup>-2</sup>	吸水率 /%	t <sub>sg</sub> /
2/1	158	12.5	0.27	183
1.67/1	84	6.4	0.25	-
1.33/1	202	22.2	0.21	181
1.11/1	152	10.4	0.18	-
1/1	79	4.6	0.17	-

由表3可知,当1,3-BOX/DADPM=1/1时,体系的冲击强度是4.6 kJ/m<sup>2</sup>,弯曲强度为79 MPa,为脆性破坏。当1,3-BOX/DADPM=1.33/1时体系的冲击强度为22.2 kJ/m<sup>2</sup>,弯曲强度为202 MPa,呈

韧性破坏。随1,3-BOX含量的增加,其强度先增加后下降,这与树脂体系的交联密度有关。图3是冲击试样的断面的扫描电镜图。

可以看到,当体系中二者比例为1/1时,共聚物的冲击断面形貌极不规则,存在着多层海岸线结构(beach-line),为典型的脆性断裂,如图3(a)所示。当体系中二者的比例增加到1.33/1时,共聚物的冲击断面形貌较规整,也存在着多层海岸线结构,但在应力的作用下出现了屈服剥离现象,其间会吸收大量的冲击能量,如图3(b)所示。当体系中二者的比例增加到2/1时,其冲击断面形貌呈两相连续分散结构,为典型的韧性破坏,裂纹扩展中可吸收较大的冲击能量,如图3(c)所示。

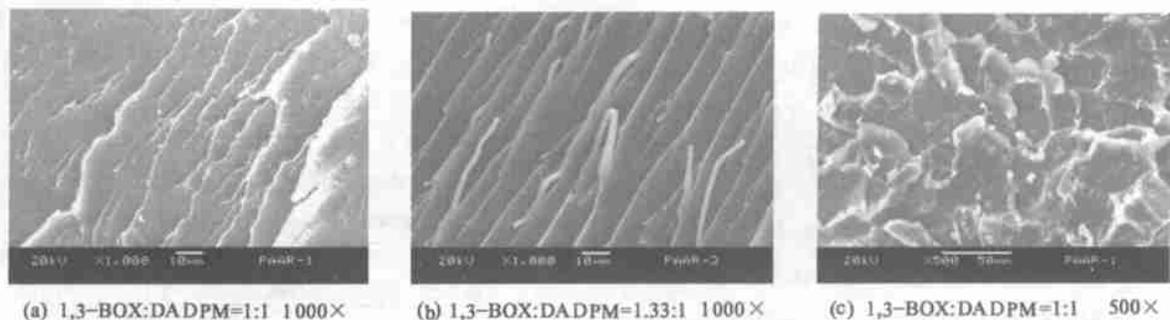


图3 PAAR树脂中不同摩尔比的1,3-BOX/DADPM的冲击断裂形貌

Fig. 3 The impact fracture morphologies of 1,3-BOX/DADPM copolymers

从表3还可以看出,随着树脂体系中1,3-BOX含量的增加,其吸水率略有增加,但总体而言相对较小。从树脂体系可能的结构而言,随着共聚过程中1,3-BOX含量的增加,分子链中的—NHCO—链节增多,分子链中亲水性基团增加,从而使得树脂的吸

水率增大。

### 3.4 以PAAR树脂为基体的复合材料

PAAR树脂玻璃布复合材料的实测力学性能如表4所示。从表4可以看出,该复合材料具有优良的力学性能和电绝缘性能。

表 4 PAAR 树脂玻璃布复合材料的性能<sup>1)</sup>

Tab. 4 Properties of the PAAR/ glass-cloth composite				
拉伸强度	弯曲强度	断裂伸长率	表面电阻率	体积电阻率
/MPa	/MPa	/ %	/10 <sup>10</sup>	/10 <sup>12</sup> cm
433	436	1.7	3.0	2.33

注:1) S-290 玻璃布由成都飞机公司提供,树脂含量为 31.2%。

进一步对复合材料的断面进行分析,如图 4 所示。

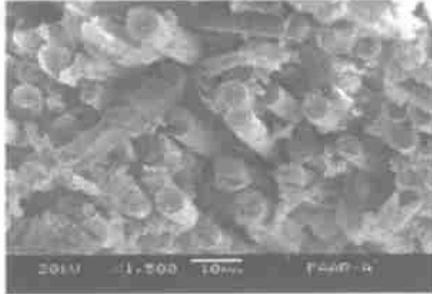


图 4 PAAR 树脂玻璃布层压板的断裂形貌 1 500 ×  
Fig. 4 The fracture morphology of the PAAR/ glass-cloth composite

从图 4 可以看到,树脂和纤维间分布比较均匀,相互之间的结合紧密。当复合材料弯曲断裂时,由于树脂和纤维间的剥离及韧性树脂本身压缩断裂时需要吸收较多的能量,因此具有较高的弯曲强度。

#### 4 结论

(1) 1,3-BOX 与热塑性酚醛树脂以一定的配比进行聚合反应,将适量柔性基团如酰胺和醚键引入

树脂体系制得综合性能优异的 PEAR,树脂性能与配比相关,1,3-BOX 与酚醛树脂在 4.6~6.4(摩尔比)较宽配比范围内进行聚合反应可制得强度高、耐热性好的树脂。

(2) 1,3-BOX 与 DADPM 进行聚合反应制得了 PAAR,其性能优良,可望用于无卤阻燃材料,当 1,3-BOX 与 DADPM 的配比为 1.33:1(摩尔比)时性能最优异。

(3) 1,3-BOX 与热塑性酚醛树脂和 DADPM 反应既可制得性能优异的树脂,还有很好的模压成型工艺性;且用树脂制得的复合材料性能优异。

#### 参考文献

- 1 Culbertson B M. Cyclic imino ethers instep-growth polymerizations. Prog. Polym. Sci., 2002;27(3):579~626
- 2 Culbertson etc. USP, 4430491
- 3 Tiba, Culbertson etc. USP, 4613662
- 4 Yasuo Sano, Polymerization of bis(2-oxazoline) compounds with dicarboxylic acids. J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem., 1989;27(8):2749~2760
- 5 Hajime Kimura, Akihiro Matsumoto. New thermosetting resin from bisphenol a-based benzoxazine and bisoxazoline. J. Appl. Polym. Sci., 1999;72(12):1551~1558
- 6 Hajime Kimura, Akihiro Matsumoto. Studies on new type of phenolic resin curing reaction of bisphenol a-based benzoxazine with bisoxazoline and the properties of the cured resin. J. Appl. Polym. Sci., 2001;79(13):2331~2339

(编辑 李洪泉)

## ZL205A 合金及铸造工艺

ZL205A 是一种高强度铸造铝合金。它采用了高纯度原材料,多组元合金化及合理的热处理工艺技术。该合金具有三种使用状态:T6 状态,T5 状态,T7 状态。该合金的铸造工艺性能中等,适用于砂型铸造和熔模铸造,对于结构形状简单的零件也可用于金属型铸造;具有良好的焊接性能和切削加工性能。

本成果采用传统铸造方法,可以使铸件的各个指定部位,乃至整个铸件达到高强度和高致密性,而且铸件质量一致性好,保证铸件的使用可靠性。铸件指定部位切取试样的强度最低值比普通铸件高 15%~20%,达到锻件同样的质量水平。

ZL205A 合金是国内自行研制的高强度铸造铝合金,是目前世界上工业生产中强度最高的铸造铝合金;与国外同类材料相比处于领先水平,曾获国家发明三等奖;已用于多种型号飞机、导弹、卫星、兵器、雷达及民用产品;代替老牌号合金铸件将大幅度减轻产品结构质量。对于航空、航天产品具有重大意义,其社会效益、经济效益显著。

(北京航空材料研究院,100095,北京 81 信箱 2 分箱)

·李连清·