

引用格式:李泽宇,王志德,周权. 含氰基和乙炔基苯并噁嗪树脂的固化行为及性能研究[J]. 北京化工大学学报(自然科学版), 2022, 49(3): 22–29.

LI ZeYu, WANG ZhiDe, ZHOU Quan. Curing behavior and properties of a benzoxazine resin containing cyano and acetylene groups[J]. Journal of Beijing University of Chemical Technology (Natural Science), 2022, 49(3): 22–29.

# 含氰基和乙炔基苯并噁嗪树脂的固化行为及性能研究

李泽宇<sup>1</sup> 王志德<sup>2</sup> 周 权<sup>1\*</sup>

(1. 华东理工大学 材料科学与工程学院 特种功能高分子材料及相关技术教育部重点实验室, 上海 200237;

2. 北京航空材料研究院, 北京 100095)

**摘 要:** 以4-氨基苯氧邻苯二甲腈(BZN)、间氨基苯乙炔(APA)和多聚甲醛为原料制备了含氰基和乙炔基的苯并噁嗪树脂(BZ-BPA)。利用差示扫描量热法(DSC)、傅里叶变换红外光谱法(FT-IR)、热重分析法(TGA)分析了BZ-BPA的固化行为,得到:BZ-BPA在固化反应过程中存在两个放热峰(225 ℃和274 ℃);在氮气氛围下,BZ-BPA固化物热失重5%的温度( $T_{d5}$ )为502.6 ℃,800 ℃时质量残留率为79.8%;在空气氛围下, $T_{d5}$ 为506.0 ℃,800 ℃时质量残留率为29.6%。采用Kissinger法计算得到两个固化反应的表现活化能( $E$ ): $E_1 = 228.31$  kJ/mol,  $E_2 = 87.97$  kJ/mol;由Ozawa法计算得到: $E_1 = 225.98$  kJ/mol,  $E_2 = 92.26$  kJ/mol;固化反应接近一级反应。考察了石英纤维增强的BZ-BPA复合材料(QF/BZ-BPA)的力学性能和耐热性能,结果显示:QF/BZ-BPA的玻璃化转变温度( $T_g$ )为476 ℃;在常温下其弯曲强度为764.2 MPa,层间剪切强度为57.3 MPa;在400 ℃热处理2 h后,其弯曲强度为614.5 MPa,层间剪切强度为38.1 MPa;400 ℃热处理10 h后,其质量损失仅为2.4%。以上结果表明BZ-BPA复合材料具有优异的力学性能和耐热性能。

**关键词:** 乙炔基; 氰基; 苯并噁嗪树脂; 固化行为; 耐热性

**中图分类号:** O633 **DOI:** 10.13543/j.bhxbzr.2022.03.004

## 引 言

苯并噁嗪树脂是一种具有含氮网络结构的新型热固型树脂,其耐热性能、阻燃性能、电性能及力学性能与传统酚醛树脂相似,同时克服了酚醛树脂的不足,具有接近于零的体积收缩率、极低的吸湿率、良好的耐化学腐蚀性及优异的分子设计性<sup>[1-3]</sup>,并且在加热固化过程中没有小分子释放<sup>[4]</sup>,因此苯并噁嗪树脂广泛应用于电子电气、航空航天等领域。但是,苯并噁嗪树脂的交联密度较低,耐热性尚有待进一步提高。

为了提升苯并噁嗪树脂的耐热性能,可以采用引入耐热基团等手段对其进行改性。在树脂中引入

氰基后,由于氰基的极性较大,树脂固化后可形成三嗪环、酞菁环等高度交联的结构,使其具有优异的力学性能和较高的玻璃化转变温度( $T_g$ )<sup>[5]</sup>,耐热氧化性得到改善,而且由于含氮率提高,其耐热性能也有所提升。当引入乙炔基后,树脂在固化过程中碳碳三键发生加成反应,生成高度交联的网络体系,可以提高固化物的耐热性能和高温残碳率<sup>[6]</sup>。Xu等<sup>[7]</sup>等合成了含氰基的苯并噁嗪树脂体系(Po/BA-ph),其固化物在空气和氮气氛围下热失重20%的温度( $T_{d20}$ )分别为590 ℃和580 ℃,与邻苯二甲腈低聚物(Po)相比, $T_{d20}$ 显著提高。Lu等<sup>[8]</sup>合成了含有乙炔基的苯并噁嗪树脂(oPPac-ac),炔基的交联可以有效消除苯并噁嗪网络中的结构缺陷,其固化物的 $T_g$ 为297 ℃,热失重10%的温度为474 ℃,显示出很高的热稳定性。Ohashi等<sup>[9]</sup>合成了含氰基的苯并噁嗪(PH-acy),用于树脂传递模塑料成型工艺(RTM),在固化过程中无需任何引发剂, $T_g$ 高于不含氰基的苯并噁嗪树脂。鲁在君等<sup>[10]</sup>合成了一种含氰基的苯并噁嗪中间体,交联固化后得到耐热性

收稿日期: 2021-12-20

基金项目: 中央高校基本科研业务费(50321042017001); 国家自然科学基金(52173074)

第一作者: 女,1997年生,硕士生

\* 通信联系人

E-mail: qzhou@ecust.edu.cn

良好的苯并噁嗪树脂,  $T_g$  达到 300 °C 以上, 适用于制造在 250 °C 以上使用的结构材料。

在上述研究中, 在苯并噁嗪中引入单一的氰基或乙炔基可以提高耐热性能, 但并不能完全满足高性能树脂基体的要求。因此, 本文制备了一种既含有氰基又含有乙炔基的新型苯并噁嗪树脂, 乙炔基的引入能够改善氰基难以固化的缺点, 分析了苯并噁嗪树脂的固化行为及固化动力学, 并考察了石英纤维增强的苯并噁嗪树脂复合材料的力学性能和耐热性能。

## 1 实验部分

### 1.1 实验材料

对氨基苯酚、多聚甲醛, 纯度 > 99.0%, 上海阿拉丁生化科技股份有限公司; 4-硝基邻苯二甲腈 (Nph), 纯度 98%, 九鼎化学(上海)科技有限公司; 间氨基苯乙炔 (APA)、1,4-二氧六环、碳酸钾、N,N-二甲基甲酰胺、四氢呋喃、乙酸乙酯、丙酮、苯酚、氯仿、甲苯, 均为分析纯, 上海泰坦科技股份有限公司;

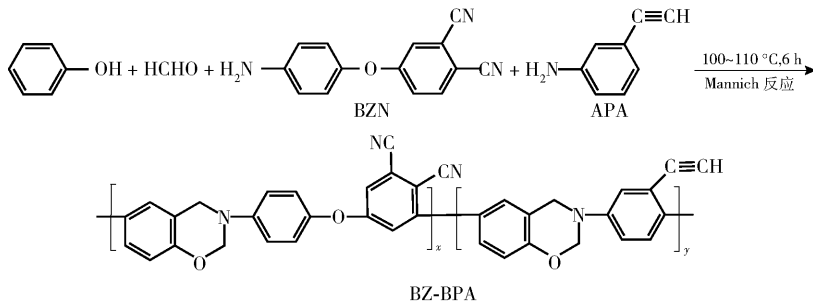


图1 BZ-BPA 的合成路线

Fig. 1 Synthesis route of BZ-BPA

### 1.4 石英纤维增强复合材料的制备

将上述制备的 BZ-BPA 溶于丙酮中, 得到黏性溶液, 然后在 8 cm × 12.5 cm 的石英纤维布上涂刷, 在室温下干燥 24 h 以除去溶剂。将 14 层石英纤维预浸布置于自制板状模具中, 施加 2 MPa 压力, 按照如下升温程序进行固化: 200 °C/1 h → 250 °C/1 h → 280 °C/1 h → 300 °C/2 h → 320 °C/2 h → 350 °C/4 h。降至室温后脱模取出, 得到石英纤维增强的 BZ-BPA 树脂复合材料 (QF/BZ-BPA), 该复合材料的基体树脂含量为 30% ~ 35% (质量分数)。

### 1.5 表征与测试

采用傅里叶变换红外光谱仪测试 BZ-BPA 及其固化物的红外光谱。测试波长为 400 ~ 4 000  $\text{cm}^{-1}$ , 扫描 32 次, 分别使用涂膜法和 KBr 压片法制

石英纤维布 (QF), 重庆国际复合材料有限公司。

### 1.2 4-氨基苯氧基邻苯二甲腈 (BZN) 的制备

参照文献 [11-12] 合成 BZN, 熔点为 131 °C。采用傅里叶变换红外光谱仪 (FT-IR) (Nicolet 6700 型, 美国 Thermo Nicolet 公司) 和核磁共振仪 (NMR) (AVANCE III 400 型, 瑞士 Brugg Group 公司) 对其进行结构表征。FT-IR: 3 457  $\text{cm}^{-1}$  ( $-\text{NH}_2$ ), 2 231  $\text{cm}^{-1}$  ( $-\text{CN}$ ), 1 247  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ ), 1 493  $\text{cm}^{-1}$  (苯环 1,2,4 取代), 830  $\text{cm}^{-1}$  (苯环 1,4 取代)。 $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta$  4.55 (s,  $\text{Ar}-\text{NH}_2$ ), 6.65 ~ 6.78 (s,  $\text{Ar}-\text{CH}_2-\text{N}$ )。

### 1.3 含氰基和乙炔基苯并噁嗪树脂 (BZ-BPA) 的合成

BZ-BPA 的合成路线如图 1 所示。在四口烧瓶中按一定比例加入 BZN、APA、多聚甲醛、苯酚, 以 1,4-二氧六环和甲苯作为混合溶剂, 在  $\text{N}_2$  氛围下, 于 100 ~ 110 °C 恒温回流 6 h。用旋转蒸发仪和真空烘箱除去反应混合物的溶剂, 然后将粗产物用乙醇洗涤, 除去剩余的苯酚及多聚甲醛, 得到 BZ-BPA。

备 BZ-BPA 及其固化物样品。

采用核磁共振仪测试 BZ-BPA 的  $^1\text{H-NMR}$  和  $^{13}\text{C-NMR}$ 。溶剂为氘代氯仿, 内标为四甲基硅烷 (TMS), 扫描频率为 400 MHz。

采用差示扫描量热仪 (DSC) (200F3 型, 德国 NETZSCH 公司) 测试 BZ-BPA 的吸放热曲线。  $\text{N}_2$  气氛, 升温速率为 5 ~ 20 °C/min, 测试范围为 30 ~ 350 °C。

采用热重分析仪 (TGA) (209F1 型, 德国 NETZSCH 公司) 测试 BZ-BPA 固化物的 TGA 曲线。  $\text{N}_2$  和空气气氛, 升温速率为 10 °C/min, 测试范围为 50 ~ 800 °C。

采用动态热机械分析仪 (DMA) (Discovery DMA 850 型, 美国 TA 公司) 测试 QF/BZ-BPA 复合

材料的 DMA 曲线。样品尺寸为  $45\text{ mm} \times 10\text{ mm} \times 3\text{ mm}$ , 测试方法为三点弯曲法, 升温速率  $5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , 测试温度  $50 \sim 500\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 频率  $1\text{ Hz}$ 。

采用万能试验拉力机(E44/304 型, 中国美特斯工业系统有限公司)测试复合材料的弯曲强度和层间剪切强度。测试方法按照 GB/T 1449—2005<sup>[13]</sup> 和 GB/T 1450. 1—2005<sup>[14]</sup> 进行。

采用扫描电子显微镜(SEM)(S-4800 型, 日本 Hitachi 公司)观察 QF/BZ-BPA 复合材料的断面微观形貌。

## 2 结果与讨论

### 2.1 BZ-BPA 的结构表征结果

图 2 为经过  $\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{CO}_2$  修正处理后 BZ-BPA 的 FT-IR 谱图,  $2\,231\text{ cm}^{-1}$  处为氰基的特征吸收峰,  $3\,300\text{ cm}^{-1}$  处为乙炔基的特征吸收峰,  $949\text{ cm}^{-1}$  处为连接噁嗪环的苯环三取代的特征吸收峰,  $1\,226\text{ cm}^{-1}$  处为 C—O—C 的伸缩振动峰。图 3 为 BZ-BPA 的  $^1\text{H}$ -NMR 谱图,  $\delta = 4.67$ 、 $5.46$  处的共振峰归属于噁嗪环上亚甲基的共振<sup>[15]</sup>,  $\delta = 4.12$  处的共振峰归属于乙炔基的特征共振,  $\delta = 6.5 \sim 7.8$  处的共振峰归属于苯环的氢。图 4 为 BZ-BPA 的  $^{13}\text{C}$ -NMR 谱图,  $\delta = 77.1$  处的共振峰归属于  $-\text{CH}_2-$  在噁嗪环上的特征共振,  $\delta = 117$  处的峰归属于  $-\text{CN}$  的特征共振,  $\delta = 79.5$  处的峰归属于  $\text{CH}\equiv\text{C}-$  的特征共振。以上结果表明成功合成了含有氰基和乙炔基这两种结构单元的 BZ-BPA, 其主体骨架结构与设计要求一致。

此外, 本文还测试了 BZ-BPA 在常见的有机溶剂中的溶解性, 结果显示 BZ-BPA 在丙酮、四氢呋喃、乙酸乙酯、N,N-二甲基甲酰胺、1,4-二氧六环、氯仿等溶剂中能够完全溶解, 表明其具有优良的溶解性, 可以用来制备预浸料, 适用于模压成型。

### 2.2 BZ-BPA 的固化行为

图 5 为 BZ-BPA 在固化过程中的 DSC 曲线。固化放热呈双峰形式, 分别为  $225\text{ }^{\circ}\text{C}$  的宽放热和  $274\text{ }^{\circ}\text{C}$  的放热, 第一个放热峰是由苯并噁嗪的开环和炔基的加成反应叠加引起的<sup>[16]</sup>, 第二个放热峰是噁嗪环开环产生的酚羟基和乙炔基上的活泼氢催化氰基的交联固化引起的。

图 6 为 BZ-BPA 在不同固化温度下的 FT-IR 谱图。固化温度为  $220\text{ }^{\circ}\text{C}$  时, 在  $3\,420\text{ cm}^{-1}$  处出现羟基吸收峰, 说明噁嗪环开环生成了酚羟基。固化温度为  $280\text{ }^{\circ}\text{C}$  时,  $3\,300\text{ cm}^{-1}$  处的乙炔基吸收峰消

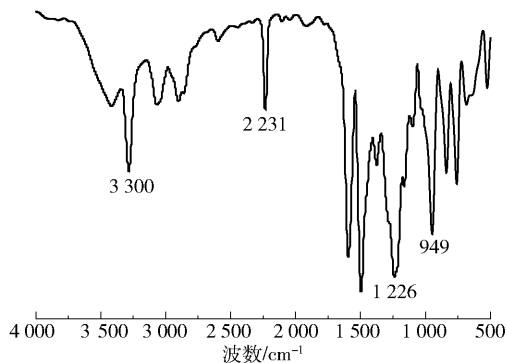


图 2 BZ-BPA 的 FT-IR 谱图

Fig. 2 FT-IR spectrum of BZ-BPA

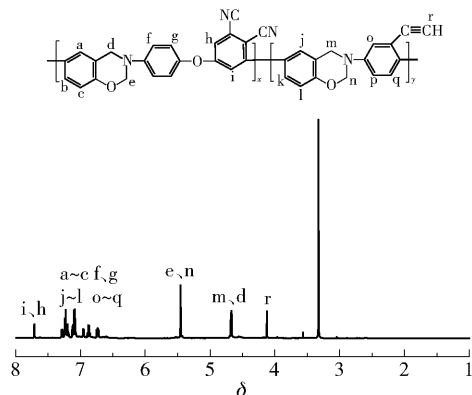


图 3 BZ-BPA 的  $^1\text{H}$ -NMR 谱图

Fig. 3  $^1\text{H}$ -NMR spectrum of BZ-BPA

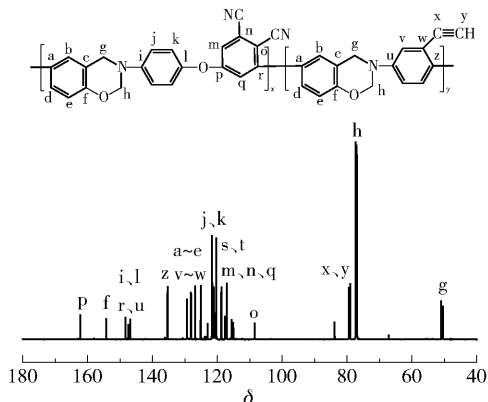


图 4 BZ-BPA 的  $^{13}\text{C}$ -NMR 谱图

Fig. 4  $^{13}\text{C}$ -NMR spectrum of BZ-BPA

失, 而在  $1\,730\text{ cm}^{-1}$  处出现了一个新的特征吸收峰, 该特征峰为碳碳三键交联生成的  $-\text{CH}=\text{CH}-$  吸收峰<sup>[2]</sup>, 说明发生了 Diels-Alder 加成反应; 同时,  $950\text{ cm}^{-1}$ 、 $1\,503\text{ cm}^{-1}$  处的噁嗪环特征吸收峰消失。随着固化温度的升高,  $2\,230\text{ cm}^{-1}$  处的氰基特征峰逐渐减弱, 在  $320\text{ }^{\circ}\text{C}$  时近乎消失, 而在  $1\,361\text{ cm}^{-1}$  处出现了新的三嗪环吸收峰。由上述结果可知, BZ-BPA 在固化交联的过程中, 噁嗪环、乙炔基及氰基等活性

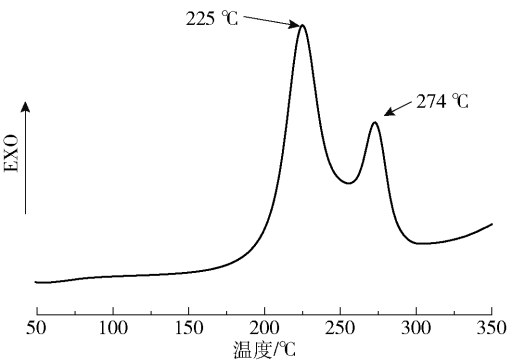


图 5 BZ-BPA 在固化过程中的 DSC 曲线  
Fig.5 DSC curve of BZ-BPA during curing

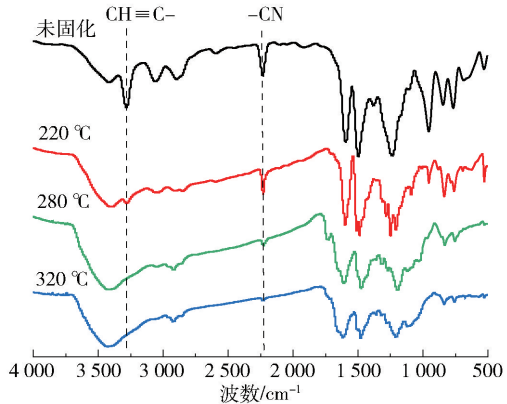


图 6 BZ-BPA 在不同固化温度下的 FT-IR 谱图  
Fig.6 FT-IR spectra of BZ-BPA cured at different temperatures

基团都参与了反应。

图 7 为 BZ-BPA 固化物在 N<sub>2</sub> 和空气氛围下的 TGA 曲线。在 N<sub>2</sub> 氛围下,BZ-BPA 固化物的热失重 5% 的温度 ( $T_{d5}$ ) 为 502.6 °C ,800 °C 时质量残留率为 79.8 % ;在空气氛围下,BZ-BPA 固化物的  $T_{d5}$  为 506.0 °C ,800 °C 时质量残留率为 29.6 % 。与只含氰基的苯并噁嗪树脂固化物 ( $T_{d5}$  为 390 ~ 420 °C<sup>[17]</sup>) 相比,BZ-BPA 固化物的耐热性能有较为显著的提 升,说明乙炔基交联固化产生的一CH=CH—、氰基交联固化产生的三嗪环结构能够有效提高树脂的耐 热性及热氧化稳定性。

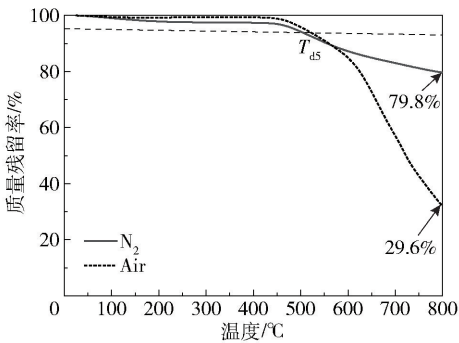


图 7 在 N<sub>2</sub> 和空气氛围下 BZ-BPA 的 TGA 曲线  
Fig.7 TGA curves of BZ-BPA in N<sub>2</sub> and air

2.3 BZ-BPA 的固化动力学

在不同升温速率  $\beta$  (5、10、15、20 °C/min) 下对 BZ-BPA 的固化动力学进行了研究,以确定聚合过程的表观活化能。图 8 为 BZ-BPA 的动态 DSC 曲线,表 1 为动态固化反应参数。由结果可知,BZ-BPA 固化的特征温度和升温速率有关,升温速率越大,两个固化阶段的固化起始温度 ( $T_i$ )、固化峰顶温度 ( $T_p$ ) 和固化结束温度 ( $T_f$ ) 越高,而固化时间  $t$  越短。因为升温速率越大,单位时间内产生的热效应越大, $dH/dT$  越大,产生的热惯性和温度差也越大,固化反应放热峰相应地向高温方向移动<sup>[18]</sup>。由表 1

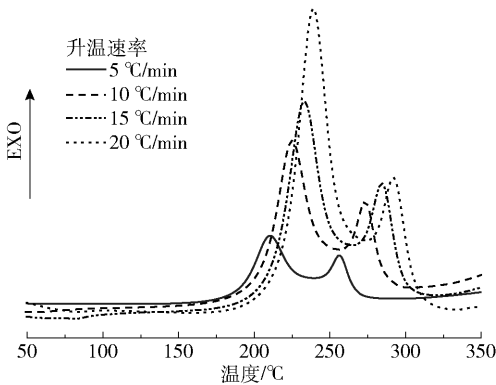


图 8 不同升温速率下 BZ-BPA 的动态 DSC 曲线  
Fig.8 Dynamic DSC curves of BZ-BPA at different heating rates

表 1 BZ-BPA 的动态固化反应参数

Table 1 Dynamic curing reaction parameters of BZ-BPA

$\beta/$ (°C·min <sup>-1</sup> )	第一放热峰				第二放热峰			
	$T_i/^\circ\text{C}$	$T_p/^\circ\text{C}$	$T_f/^\circ\text{C}$	$t/\text{min}$	$T_i/^\circ\text{C}$	$T_p/^\circ\text{C}$	$T_f/^\circ\text{C}$	$t/\text{min}$
5	190.5	210.5	224.8	6.8	248.5	256.6	266.2	3.6
10	204.6	225.1	239.9	3.5	262.5	273.3	287.2	2.5
15	212.2	233.1	247.9	2.4	273.9	284.5	298.0	1.7
20	219.6	239.1	253.9	1.7	281.6	292.0	305.8	1.3



还可以看到,第一个固化阶段的起始温度为 190 ~ 220 ℃,峰顶温度为 210 ~ 240 ℃,结束温度为 224 ~ 255 ℃;第二个固化阶段的起始温度为 248 ~ 282 ℃,峰顶温度为 255 ~ 295 ℃,结束温度为 265 ~ 306 ℃。因此,为了确保 BZ-BPA 固化完全,需要固化到 300 ℃ 以上。

本文利用 Kissinger 法和 Ozawa 法分别计算 BZ-BPA 固化反应的动力学参数;Kissinger 法<sup>[19]</sup>基于  $n$  级反应的固化模型,利用微分法对 DSC 曲线进行动力学分析;Ozawa 法<sup>[20]</sup>可避开反应机理函数而直接求出活化能。

Kissinger 法的计算公式为

$$\frac{d\ln(\beta/T_p^2)}{d(1/T_p)} = -\frac{E}{R}$$

Ozawa 法的计算公式为

$$\frac{d\ln\beta}{d(1/T_p)} = -\frac{1.052E}{R}$$

式中: $E$  为活化能,  $\text{kJ/mol}$ ;  $R$  为摩尔气体常数,  $8.314 \text{ J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$ 。分别以  $\ln(\beta/T_p^2)$ 、 $\ln\beta$  对  $1\,000/T_p$  作图,得到图 9 和图 10 所示的拟合直线,表 2 为 BZ-BPA 的固化反应动力学参数。可以看出,由 Kissinger 法和 Ozawa 法计算所得的表观活化能较为接近,结果的可信度较高。

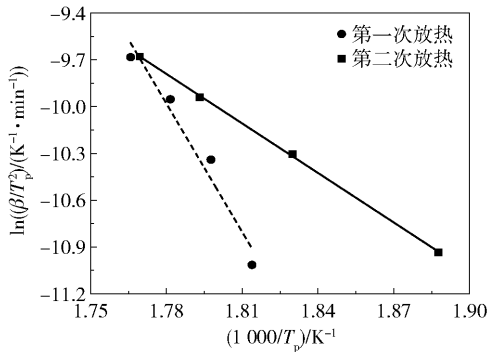


图 9 Kissinger 法的拟合直线

Fig. 9 Fitting lines of Kissinger method

表 2 BZ-BPA 的固化反应动力学参数

Table 2 Kinetic parameters of curing reaction of BZ-BPA

方法	放热 次数	直线方程	决定系 数 $R^2$	$E/$ ( $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ )
Kissinger	第一次	$y = -27.426x + 38.838$	0.996	228.31
	第二次	$y = -10.581x + 9.044$	0.941	87.97
Ozawa	第一次	$y = -28.54x + 53.49$	1.000	225.98
	第二次	$y = -11.674x + 23.652$	0.946	92.26

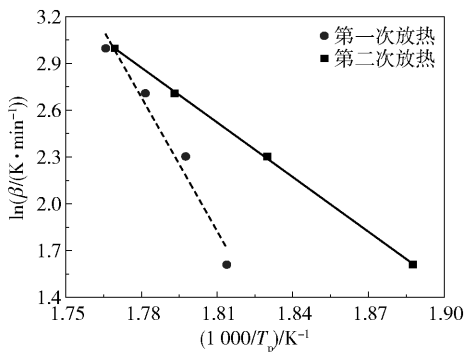


图 10 Ozawa 法的拟合直线

Fig. 10 Fitting lines of Ozawa method

程<sup>[21]</sup>,得到反应级数  $n$ 。

$$\frac{d\ln\beta}{d(1/T_p)} = -\left(\frac{E}{nR} + 2T_p\right)$$

因为  $E/(nR) \gg 2T_p$ , 故  $2T_p$  可以忽略。通过 Kissinger 法计算得到反应级数:  $n_1 = 1.00$ ,  $n_2 = 0.99$ , 均接近一级反应;通过 Ozawa 法计算得到反应级数:  $n_1 = 0.95$ ,  $n_2 = 0.95$ , 也均接近一级反应。

## 2.4 QF/BZ-BPA 复合材料的性能

在常温及 400 ℃ 热老化 2 h 后,测定石英纤维增强的 BZ-BPA 复合材料的弯曲强度和层间剪切强度,结果如图 11 所示。在常温下, QF/BZ-BPA 复合材料的层间剪切强度为 57.3 MPa, 弯曲强度为 764.2 MPa。与未引入氰基的苯并噁嗪树脂复合材料相比(在常温下其弯曲强度为 463 MPa<sup>[22]</sup>), 本文制备的 QF/BZ-BPA 复合材料的力学性能显著提高,原因是氰基的引入使树脂分子结构的刚性更大,聚合物的交联程度和密度更高。400 ℃ 热处理 2 h 后, QF/BZ-BPA 复合材料的弯曲强度为 614.5 MPa, 层间剪切强度为 38.1 MPa, 力学强度保留率超过 65%。图 12 为 QF/BZ-BPA 复合材料的断面微观形貌, BZ-BPA 树脂对石英纤维具有良好的浸润性和黏结性,且树脂在石英纤维间分散均匀。

图 13 为 QF/BZ-BPA 复合材料的 DMA 曲线。以损耗因子曲线的峰值温度作为玻璃化转变温度,由结果可知 QF/BZ-BPA 复合材料的  $T_g$  为 476 ℃。400 ℃ 时 QF/BZ-BPA 复合材料的储能模量开始下降,但 500 ℃ 时储能模量仍保持在 27 000 MPa 以上,表明 QF/BZ-BPA 具有较高的储能模量及热稳定性。原因是引入氰基后,苯并噁嗪聚合物中刚性链增多,交联密度增大。

为了进一步探究 QF/BZ-BPA 复合材料的耐热

将表 1 和表 2 中的数据代入以下 Crane 经验方

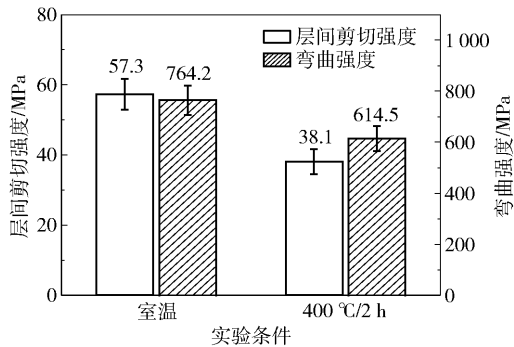


图 11 QF/BZ-BPA 复合材料在常温及 400 °C 热老化 2 h 后的弯曲强度与层间剪切强度

Fig. 11 Flexural strength and interlaminar shear strength of the QF/BZ-BPA composite at room temperature and after thermal aging at 400 °C for 2 h

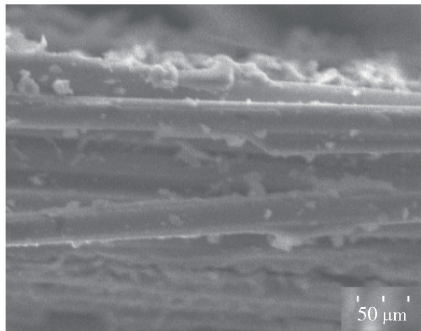


图 12 QF/BZ-BPA 复合材料的断面微观形貌

Fig. 12 Cross-sectional micromorphology of the QF/BZ-BPA composite

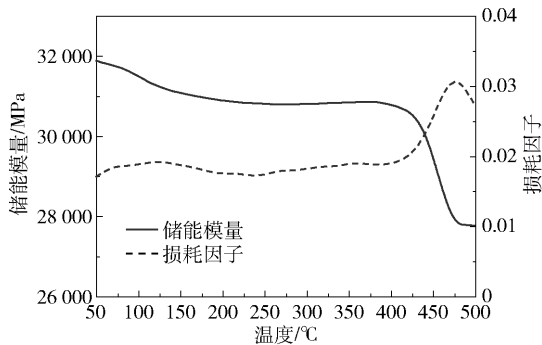


图 13 QF/BZ-BPA 复合材料的 DMA 曲线

Fig. 13 DMA curves of the QF/BZ-BPA composite

性能,将其在 400 °C 的空气中进行热氧化,测定质量损失曲线,结果如图 14 所示。热氧化 3 h 时,其质量损失 1.5%;热氧化 6 h 时,质量损失 2.3%;热氧化 10 h 时,质量损失 2.4%。结果表明,在热氧化的过程中,QF/BZ-BPA 复合材料的质量损失很小,耐热氧化性良好。这是因为随着热老化的进行,未固化的氰基进一步固化,从而使其具有较好的耐热氧化性。

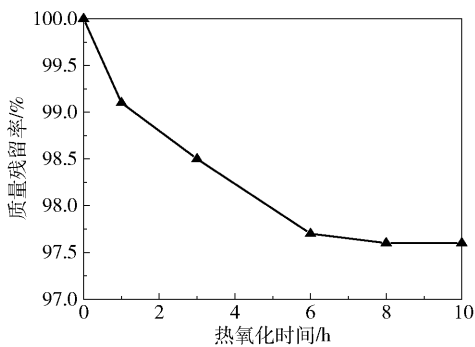


图 14 QF/BZ-BPA 复合材料在 400 °C 的空气中热氧化的质量损失曲线

Fig. 14 Mass loss curve of the QF/BZ-BPA composite thermally oxidized in air at 400 °C

### 3 结论

本文制备了含氰基和乙炔基的苯并噁嗪树脂,分析了其固化行为及固化动力学,并考察了石英纤维增强的苯并噁嗪树脂复合材料的力学性能和耐热性能,得到如下结论:

(1) DSC 结果表明,BZ-BPA 在固化反应过程中存在两个放热峰(225 °C 和 274 °C)。根据 Kissinger 法计算得到两个固化反应的表现活化能: $E_1 = 228.31 \text{ kJ/mol}$ , $E_2 = 87.97 \text{ kJ/mol}$ ;根据 Ozawa 法计算得到: $E_1 = 225.98 \text{ kJ/mol}$ , $E_2 = 92.26 \text{ kJ/mol}$ ;固化过程遵循一级反应机理。

(2) 在  $\text{N}_2$  氛围下,BZ-BPA 固化物的  $T_{\text{d}5}$  为 502.6 °C,800 °C 时质量残留率 79.8%;在空气氛围下, $T_{\text{d}5}$  为 506.0 °C,800 °C 时质量残留率 29.6%。结果表明 BZ-BPA 具有优异的耐热性能。

(3) QF/BZ-BPA 复合材料的玻璃化转变温度为 476 °C;在常温下,其弯曲强度为 764.2 MPa,层间剪切强度为 57.3 MPa;400 °C 热老化处理 2 h 后,其弯曲强度为 614.5 MPa,层间剪切强度为 38.1 MPa;400 °C 热老化处理 10 h 后,其质量损失仅为 2.4%。结果表明 QF/BZ-BPA 复合材料具有优良的力学性能和耐热性能。

### 参考文献:

[1] HE X Y, WANG T, PAN Z C, et al. Curing characteristics, kinetics, and thermal properties of multifunctional fluorene benzoxazines containing hydroxyl groups [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2021, 138 (13): 50131.

[2] 卢丹,束长朋,周权,等. 聚(间二乙炔基苯-甲基氢

- 硅烷)/含乙炔基苯并噁嗪树脂共混体系固化行为及其耐热性能研究[J]. 北京化工大学学报(自然科学版), 2019, 46(3): 54–60.
- LU D, SHU C P, ZHOU Q, et al. Curing behavior and heat resistance of poly(m-diethynylbenzene-methylsilane)/acetylene-functional benzoxazine blended resins[J]. Journal of Beijing University of Chemical Technology(Natural Science), 2019, 46(3): 54–60. (in Chinese)
- [3] 冯子健, 曾鸣, 刘程, 等. 苯并噁嗪功能材料的研究进展[J]. 高分子材料科学与工程, 2018, 34(1): 184–190.
- FENG Z J, ZENG M, LIU C, et al. Preparation and applications of functionalized benzoxazine-based materials[J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2018, 34(1): 184–190. (in Chinese)
- [4] GHOSH N N, KISKAN B, YAGCI Y. Polybenzoxazines—New high performance thermosetting resins; synthesis and properties[J]. Progress in Polymer Science, 2007, 32(11): 1344–1391.
- [5] 王茂源, 束长朋, 贾宇翔, 等. 双酚 A 型邻苯二甲腈树脂改性硅炔杂化树脂及其复合材料性能[J]. 复合材料学报, 2021, 38(11): 3652–3660.
- WANG M Y, SHU C P, JIA Y X, et al. Bisphenol A type o-phthalonitrile resin modified silicoalkyne hybrid resin and its composite properties[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2021, 38(11): 3652–3660. (in Chinese)
- [6] 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.
- XIANG H. Study of the molecular design, synthesis and properties of high performance RTM resins based on benzoxazine[D]. Chengdu: Sichuan University, 2005. (in Chinese)
- [7] XU M Z, LIU M D, DONG S H, et al. Design of low temperature self-cured phthalonitrile-based polymers for advanced glass fiber composite laminates[J]. Journal of Materials Science, 2013, 48(23): 8108–8116.
- [8] LU Y, YU X Y, EVANS C J, et al. Elucidating the role of acetylene in *ortho*-phthalimide functional benzoxazines; design, synthesis, and structure-property investigations[J]. Polymer Chemistry, 2021, 12(35): 5059–5068.
- [9] OHASHI S, KILBANE J, HEYL T, et al. Synthesis and characterization of cyanate ester functional benzoxazine and its polymer[J]. Macromolecules, 2015, 48: 8412–8417.
- [10] 鲁在君, 王兴东, 门薇薇, 等. 一种含氰基的苯并噁嗪树脂的制备方法: CN101265322B[P]. 2010–04–21.
- LU Z J, WANG X D, MEN W W, et al. A method for the preparation of benzoxazine resin containing cyano: CN101265322B[P]. 2010–04–21. (in Chinese)
- [11] CHENX G, LIU J Y, XI Z J, et al. Synthesis and thermal properties of high temperature phthalonitrile resins cured with self-catalytic amino-containing phthalonitrile compounds[J]. High Performance Polymers, 2017, 29(10): 1209–1221.
- [12] SINGHA S, SHUKLA S K, PANDEY A K, et al. Synthesis and evaluation of catalytic curing behavior of novel nitrile-functionalized benzoxazine for phthalonitrile resins[J]. Polymer Bulletin, 2018, 75(8): 3781–3800.
- [13] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局. 纤维增强塑料弯曲性能试验方法: GB/T 1449—2005[S]. 北京: 中国标准出版社, 2005.
- General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of the People's Republic of China. Fibre-reinforced plastic composites—Determination of flexural properties: GB/T 1449—2005[S]. Beijing: Standards Press of China, 2005. (in Chinese)
- [14] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局. 纤维增强塑料层间剪切强度试验方法: GB/T 1450. 1—2005[S]. 北京: 中国标准出版社, 2005.
- General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of the People's Republic of China. Fibre-reinforced plastic composites—Determination of interlaminar shear strength: GB/T 1450. 1—2005[S]. Beijing: Standards Press of China, 2005. (in Chinese)
- [15] ISHIDA H, OHBA S. Synthesis and characterization of maleimide and norbornene functionalized benzoxazines[J]. Polymer, 2005, 46(15): 5588–5595.
- [16] 田巧, 向海, 凌鸿, 等. 含乙炔基苯并噁嗪的固化反应的研究[C]//全国高分子学术论文报告会. 北京: 中国化学会, 2005.
- TIAN Q, XIANG H, LING H, et al. Study on the curing reaction of acetylene-containing benzoxazine[C]//National Symposium on Polymer Papers. Beijing: Chinese Chemical Society, 2005. (in Chinese)
- [17] 马瑞坤. 邻苯二甲腈/超支化苯并噁嗪的制备及性能研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工程大学, 2019.
- MA R K. Preparation and properties of phthalonitrile/hyperbranched benzoxazine[D]. Harbin: Harbin Engineering University, 2019. (in Chinese)
- [18] 孟琳, 杨超越, 高翼强. 非等温 DSC 法不饱和聚酯树脂固化反应动力学研究[J]. 热固性树脂, 2018, 33

- (5): 6–8, 14.
- MENG L, YANG C Y, GAO Y Q. Study on the curing reaction kinetics of unsaturated polyester resin by non-isothermal DSC method[J]. *Thermosetting Resin*, 2018, 33 (5): 6–8, 14. (in Chinese)
- [19] KISSINGER H E. Reaction kinetics in differential thermal analysis[J]. *Analytical Chemistry*, 1957, 29(11): 1702–1706.
- [20] FLYNN J H, WALL L A. Initial kinetic parameters from thermogravimetric rate and conversion data[J]. *Journal of Polymer Science: Polymer Letters*, 1967, 5(2): 191–196.
- [21] CRANE L W, DYNES P J, KAEHL D H. Analysis of curing kinetics in polymer composites[J]. *Journal of Polymer Science: Polymer Letters*, 1973, 11(8): 533–540.
- [22] 凌鸿, 顾宜, 谢美丽, 等. 开环聚合酚醛树脂复合材料的研究—ALPF3-EGF 层压板的研制[J]. *热固性树脂*, 1999(1): 20–23, 58.
- LING H, GU Y, XIE M L, et al. Study of the ring-opening polymerized phenolic-basis composite-development of laminate (ALPF3–EGF) [J]. *Thermosetting Resin*, 1999(1): 20–23, 58. (in Chinese)

## Curing behavior and properties of a benzoxazine resin containing cyano and acetylene groups

LI ZeYu<sup>1</sup> WANG ZhiDe<sup>2</sup> ZHOU Quan<sup>1\*</sup>

(1. Key Laboratory of Specially Functional Polymer Materials and Related Technology of Ministry of Education, School of Materials Science and Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237;

2. Beijing Aviation Materials Research Institute, Beijing 100095, China)

**Abstract:** A cyano- and ethynyl-containing benzoxazine resin (BZ–BPA) has been prepared from 4-aminophenoxypthalonitrile (BZN), *m*-aminophenylacetylene (APA) and paraformaldehyde. The curing behavior of BZ–BPA was analyzed by differential scanning calorimetry (DSC), Fourier transform infrared spectroscopy (FT–IR) and thermogravimetric analysis (TGA). There are two exothermic peaks (225 °C and 274 °C) in the curing process of BZ–BPA. The temperature of 5% thermal weight loss ( $T_{d5}$ ) of BZ–BPA cured in nitrogen is 502.6 °C, and the residual mass rate at 800 °C is 79.8%.  $T_{d5}$  in air is 506.0 °C, and the residual mass rate at 800 °C is 29.6%. The apparent activation energies of the two curing reactions were obtained by the Kissinger method:  $E_1 = 228.31$  kJ/mol, and  $E_2 = 87.97$  kJ/mol. The apparent activation energies were also obtained by the Ozawa method:  $E_1 = 225.98$  kJ/mol,  $E_2 = 92.26$  kJ/mol. The curing process is close to a first-order reaction. The mechanical and thermal properties of quartz fiber-reinforced BZ–BPA composites (QF/BZ–BPA) were investigated. The glass transition temperature ( $T_g$ ) of QF/BZ–BPA is 476 °C. At room temperature, the flexural strength is 764.2 MPa, and the interlaminar shear strength is 57.3 MPa. After heat treatment at 400 °C for 2 h, the flexural strength was 614.5 MPa and the interlaminar shear strength was 38.1 MPa. After heat treatment at 400 °C for 10 h, the mass loss was only 2.4%. The above results indicate that the BZ–BPA composites have excellent mechanical properties and heat resistance.

**Key words:** ethynyl; cyano; benzoxazine resin; curing behavior; heat resistance

(责任编辑: 于少云)