DOI:10.11918/j.issn.0367-6234.201612052

双酚 A 型苯并噁嗪树脂/蒙脱土纳米复合材料的制备与表征

郭 影, 王小群, 王新媛, 魏 然, 张 栩

(北京航空航天大学 材料科学与工程学院, 北京 100191)

摘 要: 为解决苯并噁嗪树脂(BZ)固化温度高和固化后韧性差的问题,首先制备了苯并噁嗪叔铵盐(Bz 盐),并通过阳离子交换反应对蒙脱土(Na-MMT)进行改性,得到 Bz 盐改性蒙脱土(Bz-MMT);其次,将 Bz-MMT 与 BZ 共混,通过除泡和加热固化,制备了苯并噁嗪树脂/蒙脱土纳米复合材料(PBZ/Bz-MMT);最后,采用 X 射线衍射(XRD)、差示扫描量热法(DSC)和热重分析(TGA)等对 Bz-MMT、BZ 和 MMT 的混合物以及固化后的 PBZ/Bz-MMT 纳米复合材料进行分析,分别考察了 Bz 盐的用量对 Bz-MMT 层间距和热稳定性的影响、Bz-MMT 对 BZ 的固化温度以及对 PBZ/Bz-MMT 热稳定性和力学性能的影响. 结果表明:随着 Bz 盐用量的增加,Bz-MMT 的层间距基本不变、有机含量提高、起始热分解温度降低;采用 Bz-MMT 改性 BZ,不仅可以降低 BZ 的起始固化温度,而且能有效地提高 PBZ/Bz-MMT 的"残炭率"、拉伸强度和冲击强度.

关键词: 苯并噁嗪树脂;蒙脱土;热稳定性;拉伸强度;冲击强度

中图分类号: TB332 **文献标志码**: A **文章编号**: 0367-6234(2017)05-0165-08

Preparation and characterization of bisphenol A-based benzoxazine/montmorillonite nanocomposites

GUO Ying, WANG Xiaoqun, WANG Xinyuan, WEI Ran, ZHANG Xu

(School of Materials Science and Engineering, Beihang University, Beijing 100191, China)

Abstract: In order to solve the problems of brittleness and high curing temperature of polybenzoxazines, first, benzoxazine hydrochloride was synthesized with Bisphenol A-based Benzoxazine (BZ) monomer and hydrochloric acid. Second, Bz-MMT was prepared via ion-exchange reaction between Na-montmorillonite (Na-MMT) and benzoxazine hydrochloride, and then was characterized by FTIR, XRD and TGA. Thirdly, curing behavior of the mixture of BZ monomer and Na-MMT, or the mixture of BZ monomer and Bz-MMT, was followed by DSC. Fourthly, polybenzoxazine/montmorillonite nanocomposites PBZ/Na-MMT and PBZ/Bz-MMT were prepared by heating these mixtures of BZ monomer and MMT. Finally, TGA was used to test the thermal stability of PBZ and PBZ/Bz-MMT nanocomposites. The results show that for Bz-MMT, the basal spacing shows no obvious change, organic content increases and the onset decomposition temperture decreases as the amount of benzoxazine hydrochloride added increases. Compared with pure BZ monomer, the onset ring-opening polymerization temperature of the mixture of BZ monomer and Bz-MMT decreases obviously. Compared with PBZ, the char yeild, tensile strength and impact strength of PBZ/Bz-MMT nanocomposites all are increased.

Keywords: benzoxazine; montmorillonite; thermal stability; tensile strength; impact strength

苯并噁嗪树脂(BZ)是以酚类、醛类和伯胺类化合物为原料合成的一种含有 N、O 六元杂环结构的中间体,在加热或 Lewis 酸等催化剂的作用下发生开环聚合反应,形成类似酚醛树脂的固化交联网络,又称为"开环聚合酚醛树脂"[1-2]. 鉴于其分子结构和开环固化,苯并噁嗪树脂在保持了普通酚醛树脂良好的耐热性、阻燃性、力学性能及电绝缘性的同时,还具有加热即可开环聚合、固化过程中无小分子释放、固化体积零收缩、低吸水性及分子结构设计幅度宽等优点[3-4],因此广泛地应用在航空、航天领域[5-6],如各种航天飞行器(导弹、火箭、飞船、卫星等)的热防护结构. 然而,BZ 存在固化温度高、脆性大等不足,使其在工程技术领域中的应用受到限制. 因此,降低 BZ 的固化温度、改善其固化物脆性至关重要.

蒙脱土(MMT)是一种 2∶1 型层状硅铝酸盐粘土,具有绿色环保、分布广泛、价格低廉等特点,广泛地应用于对有机树脂改性研究中. 研究表明,采用蒙脱土通过插层复合制备聚苯并噁嗪/蒙脱土(PBZ/MMT)纳米复合材料,不仅可以催化苯并噁嗪树脂的开环聚合[6-10],而且与纯聚苯并噁嗪树脂(PBZ)相比,PBZ/MMT 纳米复合材料的耐热性和残炭率明显提高[11-15]. 史子兴[16]证实了 MMT 可催

收稿日期: 2015-12-19
作者简介: 郭 影(1990—),女,硕士研究生
通信作者: 王小群,wangxiaoqun@buaa.edu.cn

化 BZ 的开环聚合;Agag 等[17]报道了烷基铵盐改性 MMT 的存在使 BZ 的开环聚合起始温度由223 ℃降低到 177~190 ℃,并能有效地提高聚苯并噁嗪的热稳定性;DEMIR 等[14]研究表明,MMT 对 BZ 开环聚合有催化效应,且 PBZ/MMT 纳米复合材料的热稳定性和残炭率均高于 PBZ.

然而,迄今为止,对于 MMT 改性苯并噁嗪树脂的力学性能(如拉伸强度、冲击强度)鲜有报道. 这可能是由于目前大多数研究人员制备改性蒙脱土所用插层剂的结构与 BZ 树脂的分子结构不同,改性 MMT 和 BZ 基体的相容性不理想,进而导致 MMT 改性 PBZ 的力学性能差的缘故.

本文以双酚 A 型苯并噁嗪单体为原料制备了 Bz 盐,并与 Na-MMT 通过阳离子交换反应得到 Bz 盐改性蒙脱土(Bz-MMT);通过改变 Bz 盐的用量得到了 3 种 Bz-MMT,并采用 X 射线衍射分析(XRD)和热重分析(TGA)考察了这 3 种 Bz-MMT 的层间距和热稳定性,优选出 1 种 Bz-MMT 用于下一步改性苯并噁嗪树脂;采用溶剂法将优选的 Bz-MMT 分散在 BZ 树脂中,经过除溶剂、浇注和加热固化工艺,得到了 PBZ/Bz-MMT 纳米复合材料,并考察了 Bz-MMT 及其含量对苯并噁嗪的固化温度以及对 PBZ/Bz-MMT 纳米复合材料的热稳定性、残炭率和力学性能等的影响.

1 实 验

1.1 原材料与仪器

原材料包括:双酚 A 型苯并噁嗪树脂,山东淄博科尔本高分子新材料有限公司;钠基蒙脱土(Na-MMT),浙江丰虹粘土化工有限公司,CEC 为 100 mmol/100 g;盐酸(36% ~ 38%)、丙酮(≥99.5%)、无水乙醇(≥99.7%),北京化工厂.

实验所用仪器包括:真空干燥箱 DZF-6050,上海精宏实验设备有限公司;电热恒温鼓风干燥箱,上海精宏实验设备有限公司;超级恒温油浴 HHSA,上海梅香仪器有限公司;电子天平 JA2003,上海精密科学仪器有限公司;恒速搅拌器 S212,上海申顺生物科技有限公司;离心机 DT5-4,北京时代北利离心机有限公司.

1.2 试样制备

1.2.1 双酚 A 型苯并噁嗪盐的制备

将一定量的双酚 A 型苯并噁嗪单体溶于丙酮中,滴加浓盐酸(37%),冰水浴下磁力搅拌 3 h,过滤、提纯、干燥,得到双酚 A 型苯并噁嗪盐酸盐,即 Bz 盐.

双酚 A 型苯并噁嗪单体与盐酸的反应方程式如图 1 所示.

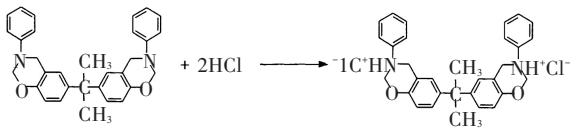


图 1 双酚 A 型苯并噁嗪单体与盐酸的反应方程式

Fig.1 Reaction equation of Bisphenol A-based Benzoxazine (BZ) monomer and hydrochloric acid

1.2.2 Bz-MMT 的制备

采用 Bz 盐和 Na-MMT 分别制备 CEC 比($n\mathrm{NR_3H^+}$: $n\mathrm{Na^+}$)为 2 : 1、4 : 1 和 8 : 1 的 Bz-MMT,分别记为 Bz-2-MMT、Bz-4-MMT、Bz-8-MMT.

Bz-MMT 的具体制备方法:将 30 g Na-MMT 分散在 1 500 mL 去离子水中,室温下磁力搅拌一周. 将一定量的 Bz 盐溶于一定量的乙醇中,室温下滴加 30 g Na-MMT 对应的土水分散液,然后升温至 70 ℃,磁力搅拌 4 h. 采用离心机在 3 500 r/min 的转速下离心 25 min,得到 Bz-MMT.

1.2.3 MMT 与 BZ 的混合工艺

将 Na-MMT 和 Bz-2-MMT 分别分散在丙酮溶剂中,加入 BZ 粉,室温下磁力搅拌 2 d. 然后将物料转移至托盘中,于 50 ℃下真空干燥 2-3 d.

其中,Bz-2-MMT 和 BZ 粉在溶剂中混合时,Bz-2-MMT的添加量分别为 1%、3% 和 5%,对应的混合体系分别记为 BZ/Bz-MMT-1、BZ/Bz-MMT-3 和 BZ/Bz-MMT-5.

1.2.4 PBZ 和 PBZ/MMT 纳米复合材料的制备

分别将纯 BZ 和 BZ 与 MMT 的混合物粉末置于真空干燥箱中,在真空条件下升温至 120 ℃并保持 30 min,然后转移至鼓风烘箱中常压加热固化. 采用的固化工艺为 190 ℃/1 h+210 ℃/2 h+230 ℃/2 h+250 ℃/1.5 h.

其中,BZ/Na-MMT、BZ/Bz-MMT-1、BZ/Bz-MMT-3 和 BZ/Bz-MMT-5 混合体系固化后的纳米复合材料分别标记为 PBZ/Na-MMT、PBZ/Bz-MMT-1、PBZ/Bz-MMT-3 和 PBZ/Bz-MMT-5.

将上述几种纳米复合材料分别按照 ASTM D638-10 和 ASTM D256-10 标准中的尺寸进行机加工,得到拉伸测试样和冲击测试样.

1.3 测试与表征

傅里叶变换红外光谱分析(FT-IR):采用美国尼高利(NEXUS)公司 NEXUS-470 型傅里叶红外光谱仪,对 BZ 和 Bz 盐进行红外光谱分析,扫描范围 500~4 000 $\mathrm{cm^{-1}}$,扫描次数 32,分辨率 8 $\mathrm{cm^{-1}}$,制样

采用 KBr 压片法.

X 射线衍射分析(XRD)：利用日本理学 D-max2200 型 X 射线衍射仪,在室温下对改性前和改性后的蒙脱土(湿态)、BZ/MMT 混合体系(干态)和 PBZ/MMT 纳米复合材料进行测试,扫描角度范围为 3°~15°,扫描速率为 2(°)/min.

差示扫描量热法(DSC)测试：采用 Metter Toledo 公司的 DSC-1 型差示扫描量热仪对纯 BZ 和 BZ/MMT 体系进行固化特性分析,每次取样 7~9 mg,氮气气氛,流速为 20 mL/min,测试温度范围 25~350 ℃,升温速率 10 ℃/min.

热稳定性测试:采用 METTLER 公司 TGA/DSC1 热重分析仪对 Bz 盐、Na-MMT、Bz-MMT、PBZ 和 PBZ/Bz-MMT 纳米复合材料进行耐热性分析,氮气氛围,流量 50 mL/min,测试温度范围 25~1 000 ℃,升温速率 20 ℃/min.

透射电子显微镜:利用日本电子 JEM-2100 透射电子显微镜观察 MMT 在苯并噁嗪树脂基体中的微观结构. 将制备的 PBZ/Na-MMT 和 PBZ/Bz-MMT 复合材料用环氧树脂包埋后,在室温下进行超薄切片. 将得到的超薄切片附着于微栅膜上,在透射电子显微镜下观察,加速电压为 200 kV.

拉伸性能测试:采用优鸿测控技术(上海)有限公司 UH4304D 型电子万能试验机,按照 ASTM D638-10 测试材料的拉伸强度,每种材料测试 5 个平行样.

冲击性能测试:采用承德金和仪器制造有限公司 XJU-5.5 悬臂梁冲击试验机,按照 ASTM D256-10 进行有缺口悬臂梁冲击实验,摆锤能量 1 J,环境温度 23 ℃,每种材料测试 5 个平行样.

2　结果与讨论

2.1　BZ 单体和 Bz 盐的 FTIR 对比分析

图 2 为 BZ 单体和 Bz 盐的红外光谱图. 由图 2 可知,与 BZ 单体相比,Bz 盐在 2 750-2 200 cm^{-1}和 1 704 cm^{-1}处出现明显的吸收峰,分别对应N-H的伸缩振动和弯曲振动,证明了产物 Bz 盐中存在 N-H 键,即苯并噁嗪单体与浓盐酸反应生成了苯并噁嗪叔铵盐酸盐(图 1).

2.2　插层剂 Bz 盐用量对 Bz-MMT 层间距的影响

图 3 为 Na-MMT 和 Bz-MMT 的 XRD 衍射图. 由于 Bz-MMT 的 XRD 衍射图谱的衍射峰为一级衍射峰,因此 Bz-MMT 的层间距可根据布拉格公式计算得到:

$$2d\sin\Theta = \lambda.$$

式中：d 为晶面间距,即通常所说的 MMT 的层间距;Θ 为入射线、反射线与反射晶面之间的夹角;λ 为波长(0.154 nm).

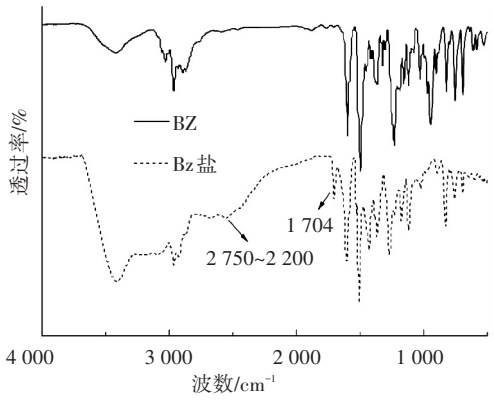


图 2　BZ 单体和 Bz 盐的红外光谱

Fig.2　The FTIR spectra of BZ monomer and Bz hydrochlorides

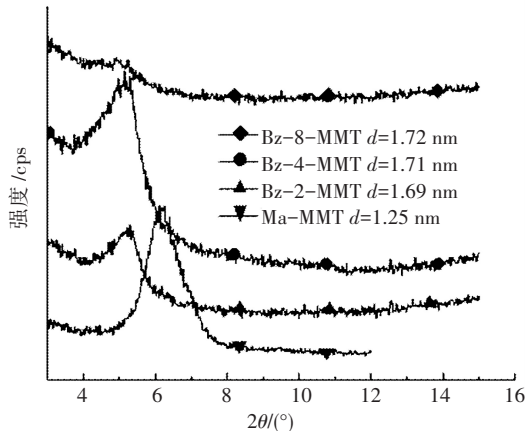


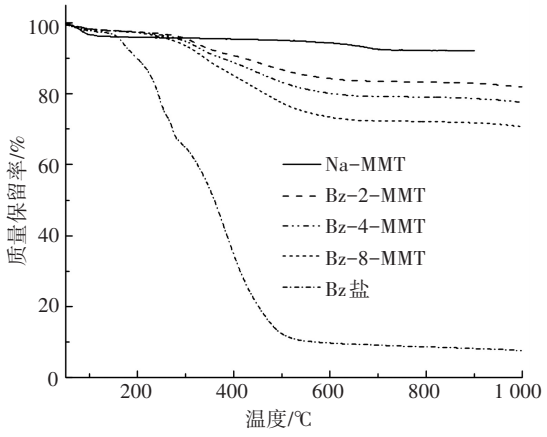
图 3　Na-MMT 和 Bz-MMT 的 XRD 衍射

Fig.3　XRD patterns of Na-MMT and Bz-MMTs

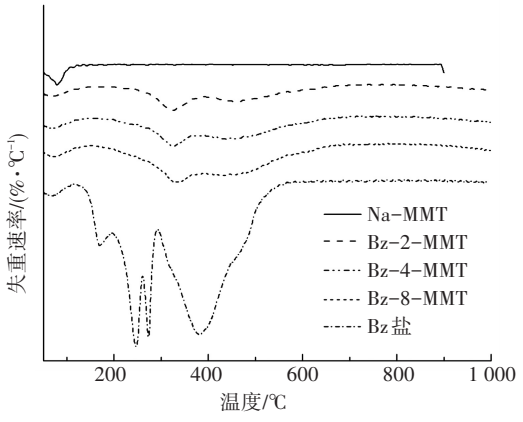
由图 3 可知,与 Na-MMT 相比,插层 Bz 盐得到的 Bz-MMT 的层间距(1.69-1.72 nm)明显增大. 这在一定程度上表明苯并噁嗪叔铵盐离子与蒙脱土层间的 Na^+发生了离子交换反应,并成功地插入到蒙脱土层间. 另外,从图 3 也可看出,当插层剂阳离子当量数与 Na-MMT 的 CEC 比为 8 时,衍射峰明显减弱,表明对应的改性蒙脱土 Bz-8-MMT 的规整性降低. 这可能是由于随着插层剂 Bz 盐用量的增加,更多的苯并噁嗪叔铵盐离子通过扩散作用进入到蒙脱土层间. 这些苯并噁嗪叔铵盐离子由于量大且链长较短,在蒙脱土片层间可能以一层或两层水平排列[18],导致当苯并噁嗪叔铵盐离子浓度较大时,改性蒙脱土的层间距不均匀,衍射峰减弱.

2.3　Bz-MMT 的热稳定性和有机含量分析

图 4 为 Bz 盐、Na-MMT 和 Bz-MMT 的 TG 和 DTG 曲线. 由图 4 可知,对于 Na-MMT,低于 150 ℃的质量损失主要是由吸附水的挥发引起的,而与 Na-MMT相比,Bz-MMT 在 150 ℃之前的质量损失明显减少. 这可能是由于与 Bz 盐发生离子交换反应之后,Bz-MMT 的疏水性提高、不易吸潮的缘故.



(a)TG 曲线



(b) DTG 曲线

图 4 Bz 盐、Na-MMT 和 Bz-MMT 的 TG 和 DTG 曲线

Fig.4 TG and DTG curves of BZ hydrochlorides, Na-MMT and BZ-MMTs

另外,由图 4 可知,Bz-MMT 的质量损失主要发生在 200~600 ℃,这是由于改性土中的插层剂 Bz 盐阳离子的热分解导致. 因此,可用这个温度区间内 Bz-MMT 的质量损失计算 Bz-MMT 的有机含量,结果如表 1 所示.

表 1 Bz-MMT 的耐热性和有机含量的数据

Tab.1 Thermal stability and organic fraction of Bz-MMTs

试样	CEC 比 ($n\mathrm{NR_3H^+}$: $n\mathrm{Na^+}$)	T_{onset}/℃	T_{peak}/℃	有机含量/%
Bz-2-MMT	2 : 1	200	323	16
Bz-4-MMT	4 : 1	172	325	21
Bz-8-MMT	8 : 1	150	329	28

由表 1 可知,随着插层剂 Bz 盐用量的增加,Bz-MMT 的有机含量提高. 这主要是因为随着 Bz 盐用量的增加,苯并噁嗪叔铵盐离子浓度增大,致使更多的苯并噁嗪叔铵盐离子通过扩散作用进入 MMT 层间或吸附在 MMT 片层的表面所致.

另外,从图 4 和表 1 也可以看出,随着 Bz 盐用量的增加,Bz-MMT 的起始热降解温度降低,但是峰值温度略有提高. 起始热降解温度降低可能是由于随着 Bz 盐用量的增加,MMT 层间或 MMT 片层表面物理吸附的 Bz 盐量增加导致的;热降解峰值温度略有提高,可能是由于有机含量高导致较多的残炭而起到隔热的作用.

对比 3 种改性土,可知与 Bz-2-MMT 相比,Bz-4-MMT 和 Bz-8-MMT 的起始热降解温度较低,且在插层 MMT 的反应中 Bz 盐与 Na-MMT 的 CEC 比等于或略>1 即可,Bz 盐过量太多也造成浪费. 因此,综合考虑耐热性和经济性等因素,选用改性蒙脱土 Bz-2-MMT 用于苯并噁嗪树脂的改性.

2.4 MMT 对 BZ 固化温度的影响

图 5 为 BZ 和 BZ/MMT 混合体系在升温过程中的 DSC 曲线. 图 5 中 DSC 曲线的放热峰对应的固化特征温度数据包括起始固化温度(T_i)、固化峰值温度(T_p)和终止固化温度(T_f),详见表 2.

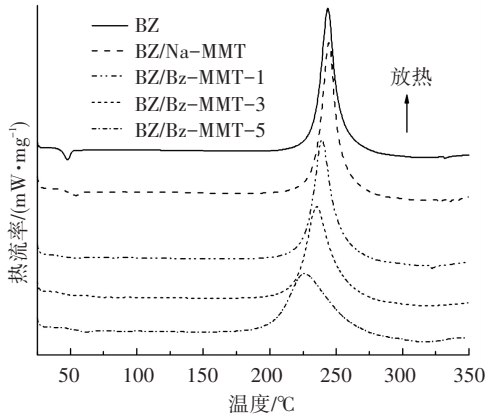


图 5 BZ 和 BZ/MMT 混合体系的 DSC 曲线

Fig.5 DSC curves of BZ and BZ/MMT mixed system

表 2 BZ 和 BZ/MMT 混合体系的固化特征温度

Tab.2 The characteristic temperature of BZ and BZ/MMT mixed system

试样	MMT/%	T_i/℃	T_p/℃	T_f/℃
BZ	0	233	244	253
BZ/Na-MMT	3	234	245	254
BZ/Bz-MMT-1	1	227	239	253
BZ/Bz-MMT-3	3	220	235	255
BZ/Bz-MMT-5	5	202	226	265

由图 5 和表 2 可知,与纯 BZ 相比,BZ/Na-MMT 体系的 T_i、T_p 和 T_f 都略微增加. 这可能是因为 Na-MMT 片层具有隔热作用,使 BZ 树脂的受热滞后导致的.

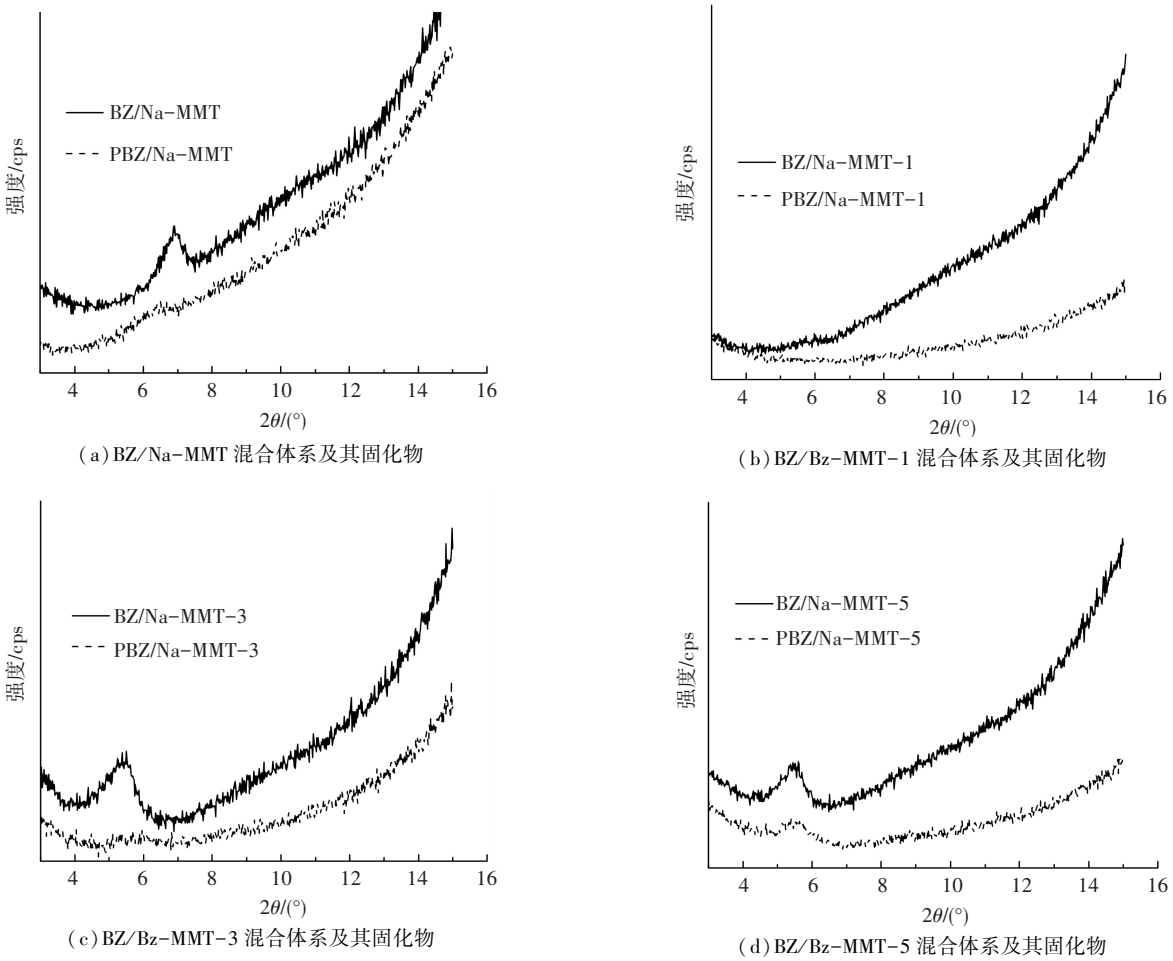
然而,与纯 BZ 相比,BZ 与 Bz-MMT 混合体系(BZ/Bz-MMT)的 T_i 和 T_p 明显降低;随着 Bz-MMT 含量的增加,BZ/Bz-MMT 混合体系的 T_i 和 T_p 降低程度增大. 当 Bz-MMT 的含量为 5% 时,BZ/Bz-

MMT 混合体系的起始固化温度 T_i 降低了 31 ℃，相应的固化峰值温度 T_p 降低了 18 ℃. 这可能是由于 Bz-MMT 和 BZ 树脂采用溶剂法混合时，部分 BZ 单体通过扩散作用进入到 MMT 层间，而 Bz-MMT 片层间或片层表面的阳离子（如 $-NR_3H^+$）可以催化 BZ 发生开环聚合，从而明显降低 BZ 的起始固化温度和固化峰值温度；同时，随着 Bz-MMT 含量的提高，BZ/Bz-MMT 体系中存在的苯并噁嗪叔铵盐离子增多，其对 BZ 开环聚合的催化效果越明显，因而 BZ 的起始固化温度和固化峰值温度降低程度增大.

另外，MMT 片层的隔热作用导致 BZ/Bz-MMT 混合体系的终止固化温度增加，且随着 Bz-MMT 含量的提高，BZ/Bz-MMT 混合体系中蒙脱土片层的数量增加，导致其隔热作用增强，因而终止固化温度增加幅度变大.

2.5　BZ 固化对 MMT 层间距的影响

图 6 为 BZ/Na-MMT（Na-MMT 含量为 3%）和不同 Bz-MMT 含量的 BZ 和 Bz-MMT 混合体系（BZ/Bz-MMT-1、BZ/Bz-MMT-3 和 BZ/Bz-MMT-5）固化前后的 XRD 衍射图.



（a）BZ/Na-MMT 混合体系及其固化物　（b）BZ/Bz-MMT-1 混合体系及其固化物

（c）BZ/Bz-MMT-3 混合体系及其固化物　（d）BZ/Bz-MMT-5 混合体系及其固化物

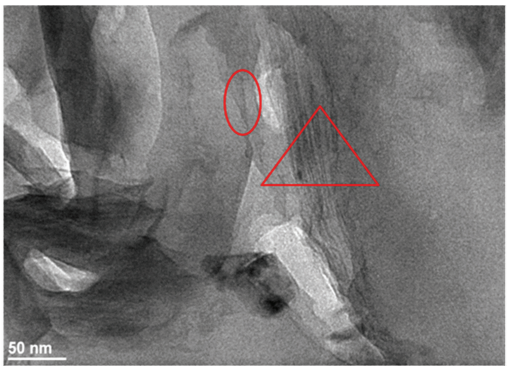
图 6　BZ/Na-MMT 和 BZ/Bz-MMT 混合体系及其固化物的 XRD 衍射

Fig.6　XRD patterns of BZ/Na-MMT, BZ/Bz-MMT mixed system and cured products thereof

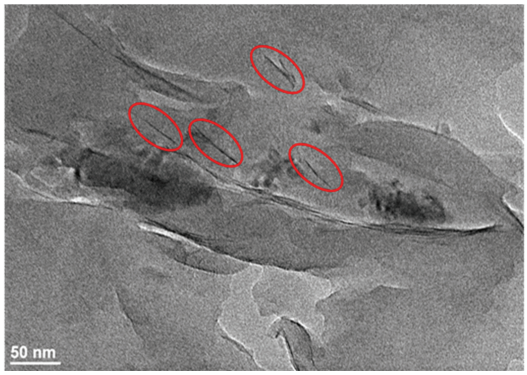
由图 6 可以看出，与未固化的 BZ/MMT 体系相比，固化后的 PBZ/Bz-MMT-1 纳米复合材料的 XRD 衍射峰基本消失；PBZ/Na-MMT 和 PBZ/Bz-MMT-3 复合材料的 X 射线衍射峰十分微弱；而 PBZ/Bz-MMT-5 复合材料的 XRD 峰虽明显减弱，但仍相对清晰. 这可能是由于在固化过程中，蒙脱土片层层间或片层表面的苯并噁嗪单体发生开环固化形成了交联网络，固化热的产生以及交联网络的形成破坏了蒙脱土片层的规整性导致的.

当 Bz-MMT 的含量为 1%时，PBZ/Bz-MMT-1 纳米复合材料的 XRD 衍射峰基本消失，表明 Bz-MMT 在树脂基体中可能出现无序结构，呈现剥离态；当 MMT 含量为 3%时，PBZ/Na-MMT 和 PBZ/Bz-MMT-3 复合材料的衍射峰十分微弱，表明 MMT 在树脂基体中分布的规整性降低，部分 MMT 层间距不均，可能由插层型向剥离型转变；当 Bz-MMT 的含量为 5%时，可能由于 Bz-MMT 含量太高，导致其在 BZ 树脂中的分散不均匀，存在团聚，进而导致固化后的 PBZ/Bz-MMT-5 纳米复合材料的 XRD 衍射峰仅有减弱的趋势，并没有完全消失.

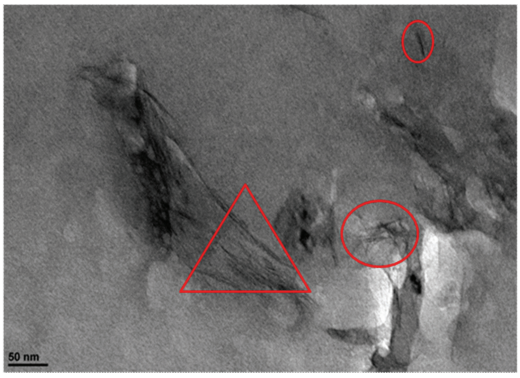
为进一步证实蒙脱土在苯并噁嗪树脂基体中的分散情况,通过透射电镜更直观地对 PBZ/MMT 纳米复合材料中 MMT 的微观结构进行观察. 图 7 是 PBZ/Na-MMT 和 PBZ/Bz-MMT 纳米复合材料的 TEM 照片.



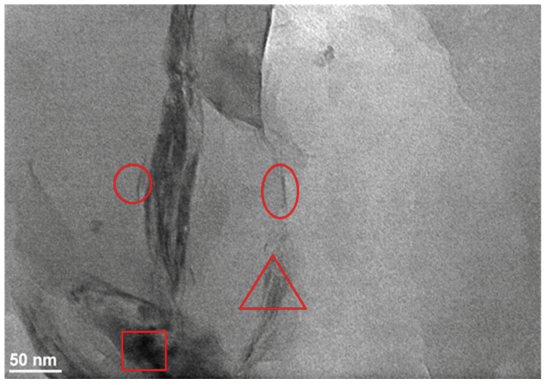
(a) PBZ/Na-MMT 纳米复合材料



(b) PBZ/Bz-MMT-1 纳米复合材料



(c) PBZ/Bz-MMT-3 纳米复合材料



(d) PBZ/Bz-MMT-5 纳米复合材料

(○—剥离型; △—过渡型; ▭ —团聚)

图 7 PBZ/Na-MMT 和 PBZ/Bz-MMT 纳米复合材料的 TEM 照片

Fig.7 TEM photographs of PBZ/Na-MMT and PBZ/Bz-MMT nanocomposites

从图 7 可以看出,对于 PBZ/Bz-MMT-1 纳米复合材料,MMT 在树脂基体中的分散以剥离态为主;对于 MMT 含量为 3%的 PBZ/Na-MMT 和 PBZ/Bz-MMT-3 纳米复合材料,MMT 在树脂基体中既存在剥离态,又存在插层型向剥离型转变的过渡区域(过渡型,即相邻 MMT 片层之间的层间距不均);而对于 PBZ/Bz-MMT-5 纳米复合材料,虽然 MMT 在树脂基体中的分散存在一定量的剥离型和过渡型,但仍有团聚现象存在. 上述基于 TEM 照片的分析结果与 PBZ/Na-MMT 和 PBZ/Bz-MMT 纳米复合材料的 XRD(图 6)的分析是一致的.

2.6 PBZ/MMT 纳米复合材料的力学性能分析

表 3 给出了 PBZ/Na-MMT 和 MMT 含量不同的 PBZ/Bz-MMT 纳米复合材料的拉伸强度和冲击强度测试结果.

由表 3 可知,采用未改性的 Na-MMT 制备的 PBZ/Na-MMT 纳米复合材料的拉伸强度和冲击强度均低于纯 PBZ. 由前面的分析可知,Na-MMT 在苯并噁嗪树脂基体中分散较好,但是,可能由于 Na-MMT 片层表面的亲水性使其与 BZ 树脂的界面结合较弱,导致 PBZ/Na-MMT 纳米复合材料的拉伸强度和冲击强度低于纯 PBZ.

表 3 PBZ 和 PBZ/MMT 纳米复合材料的拉伸强度和冲击强度

Tab.3 Tensile strength and impact strength of PBZ and PBZ/MMT nanocomposites

试样	MMT/%	拉伸强度/MPa	冲击强度/(J · m^{-1})
PBZ	0	46	31
PBZ/Na-MMT	3	40	30
PBZ/Bz-MMT-1	1	52	32
PBZ/Bz-MMT-3	3	56	35
PBZ/Bz-MMT-5	5	35	38

然而,采用改性蒙脱土 Bz-MMT 制备的 PBZ/Bz-MMT 纳米复合材料的拉伸强度高于纯 PBZ. 与纯 PBZ 相比,当 Bz-MMT 的含量为 1%和 3%时,PBZ/Bz-MMT 纳米复合材料的拉伸强度分别提高了 13%和 22%. 这可能是由于 MMT 片层表面或层间经过苯并噁嗪叔铵阳离子修饰后,不仅提高了 MMT

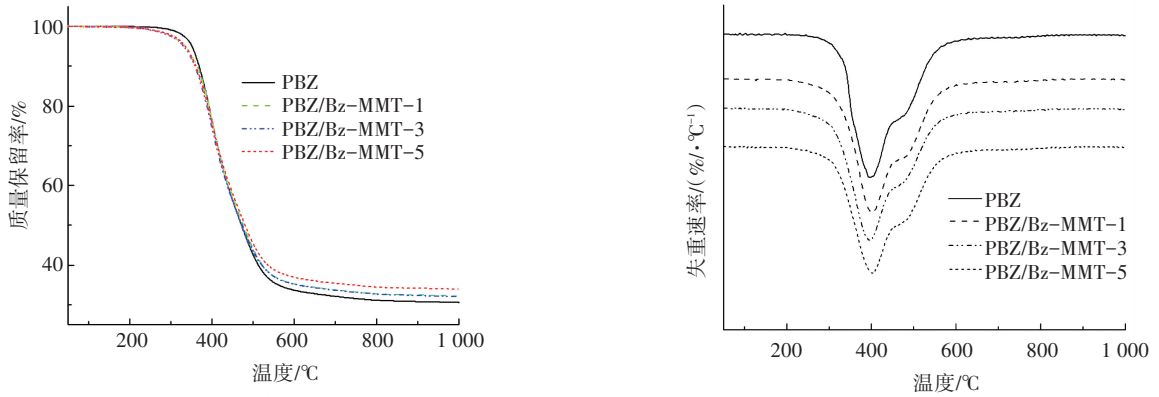
在苯并噁嗪树脂中的分散性，而且更有利于 BZ 与 MMT 之间的界面结合. BZ 固化后在 PBZ 与 MMT 间形成较强的界面，一方面限制了分子链的运动；另一方面有利于外加载荷通过界面由基体 PBZ 传递到增强体 MMT 片层，从而提高了 PBZ/Bz-MMT 纳米复合材料的断裂拉伸强度.

当 Bz-MMT 的质量分数为 5%时，与纯 PBZ 相比，PBZ/Bz-MMT 纳米复合材料的拉伸强度降低. 这可能是由于过高的 MMT 含量导致 MMT 在 BZ 基体中分散不均匀，使 PBZ/Bz-MMT 纳米复合材料中存在大量的缺陷或弱界面所致.

另外，与纯 PBZ 相比，PBZ/Bz-MMT 纳米复合材料的冲击强度均有提高，且随着 Bz-MMT 含量的增加而增加. 当 Bz-MMT 的含量为 5%，纳米复合材料的冲击强度提高 22.6%. 分析原因，一方面可能是因为 Bz-MMT 在 PBZ 基体中起到类似于“物理交联点”的作用；另一方面可能是由于基体 PBZ 的裂纹在扩展过程中遇到蒙脱土片层而产生偏转或终止，从而提高了韧性.

2.7　Bz-MMT 对 PBZ 热稳定性和残炭率的影响

图 8 为 PBZ 和不同 MMT 含量的 PBZ/Bz-MMT 纳米复合材料的 TG 和 DTG 曲线. 由图 8 中的 TG 和 DTG 曲线计算得到的 PBZ 和 PBZ/Bz-MMT 纳米复合材料的热失重温度和 800 ℃的“残炭率”如表 4 所示.



(a) TG 曲线　　(b) DTG 曲线

图 8　PBZ 和 PBZ/Bz-MMT 的 TG 和 DTG 曲线

Fig.8　TG and DTG curves of PBZ and PBZ/Bz-MMT

表 4　PBZ/Bz-MMT 纳米复合材料的热分解温度和“残炭率”

Tab.4　The decomposition temperature and char yield of PBZ/Bz-MMT nanocomposites

试样	MMT/%	热分解温度/℃			800 ℃残炭率/%
		失重 5%	失重 10%	失重 50%	
PBZ	0	351	368	471	31
PBZ/Bz-MMT-1	1	334	362	476	33
PBZ/Bz-MMT-3	3	330	357	473	33
PBZ/Bz-MMT-5	5	335	360	480	35

由图 8 和表 4 可知，与 PBZ 相比，3 种 MMT 含量的 PBZ/Bz-MMT 纳米复合材料在失重 5%和 10%对应的热分解温度均有降低的趋势，而热失重 50%对应的热分解温度均有增加的趋势. 这可能是由于 MMT 的催化降解和隔热作用所致. 一方面，MMT 片层上的 Lewis 酸以及层间的苯并噁嗪叔铵阳离子对基体 PBZ 的热分解起到了催化的作用，导致在失重初期(5%和 10%)的热分解温度降低；另一方面，随着热分解温度的增加，MMT 片层的隔热作用导致热失重为 50%时对应的热分解温度略有增加.

另外，与 PBZ 相比，PBZ/Bz-MMT 纳米复合材料在 800 ℃时“残炭率”均有提高. 分析原因，一方面是由于填料 MMT 基本上不发生热分解(图 4)；另一方面可能是由于 MMT 片层的隔热作用以及气体阻隔作用导致.

3　结　论

1)以双酚 A 型苯并噁嗪单体和浓盐酸为原料成功地制备了苯并噁嗪叔铵盐酸盐，简称 Bz 盐.

2)采用 Bz 盐插层改性 Na-MMT，随着 Bz 盐用量的增加，产物 Bz-MMT 的层间距基本不变、有机含量提高、起始热分解温度降低.

3)采用 Bz-MMT 改性 BZ 树脂，可有效地降低 BZ 树脂的起始固化温度和固化峰值温度：当 Bz-MMT 的添加量为 5%时，BZ 树脂的起始固化温度降低了 31 ℃，固化峰值温度降低了 18 ℃.

4)与纯 PBZ 相比，PBZ/Bz-MMT 纳米复合材料的 5%和 10%热失重对应的热分解温度降低、50%热失重对应的热分解温度略有增加，这是由于 Bz-MMT 对 PBZ 的催化降解和隔热综合作用的结果.

5)与纯 PBZ 相比，用 Bz-MMT 改性苯并噁嗪树脂可以提高聚苯并噁嗪树脂的拉伸强度和冲击强

度:当 Bz-MMT 的含量为 3%时,PBZ/Bz-MMT 纳米复合材料的拉伸强度提高 22%;当 Bz-MMT 的含量为 5%时,PBZ/Bz-MMT 纳米复合材料的冲击强度提高 22.6%.

参考文献

[1] 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.

[2] EJFLER J, KRAUZY-DZIEDZIC K, SZAFERT S, et al. Novel chiral and achiral benzoxazine monomers and their thermal polymerization [J]. Macromolecules, 2009, 42(12): 4008-4015.

[3] YAGCI Y, KISKAN B, GHOSH N N. Recent advancement on polybenzoxazine-a newly developed high performance thermoset [J]. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 2009, 47(21): 5565-5576.

[4] WANG Xiaoying, CHEN Feng, GU Yi. Influence of electronic effects from bridging groups on synthetic reaction and thermally activated polymerization of bisphenol-based benzoxazines [J]. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 2011, 49(6): 1443-1452.

[5] 刘锋,赵西娜,冯雪梅.酚醛改性苯并噁嗪树脂耐烧蚀材料的研究[J]. 热固性树脂, 2008, 22(6): 4-8.
LIU Feng, ZHAO Xina, FENG Xuemei. Study on the ablative materials of phenolic resin-modified benzoxazine resins[J]. Thermosetting Resins, 2008, 22(6): 4-8. DOI: 10.13650/j. Cnki. rgxsz. 2007.06.002.

[6] 黄静.苯并噁嗪/蒙脱土纳米复合材料的制备及性能研究[D].武汉:华中农业大学, 2006.
HUANG Jing. Study on preparation and properties of benzoxazine/montmorillonite nanocomposites [D]. Wuhan: Huazhong Agricultural University, 2006.

[7] 余鼎声,史子兴,徐日炜,等.苯并噁嗪/蒙脱土插层体系和苯并噁嗪体系的动态固化行为比较[J]. 高等学校化学学报, 2002, 23(11): 2188-2191.
YU Dingsheng, SHI Zixing, XU Riwei, et al. Comparison of dynamic curing behavior of polybenzoxazine and polybenzoxazine/montmorillonite hybrid [J]. Chemical Journal of Chinese Universities, 2002, 23(11): 2188-2191.

[8] 张楠.蒙脱土的提纯改性及苯并噁嗪-蒙脱土杂化材料固化行为的研究[D].北京: 北京化工大学, 2002.
ZHANG Nan. Purification and modification of montmorillonite and the curing of benzoxazine/montmorillonite hybrid[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2002.

[9] AGAG T, TAKEICHI T. Preparation and cure behavior of organoclay-modified allyl-functional benzoxazine resin and the properties of their nanocomposites [J]. Polymer Composites, 2008, 29(7): 750-757.

[10] CHEN Q, XU R, YU D. Preparation of nanocomposites of thermosetting resin from benzoxazine and bisoxazoline with montmorillonite [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2006, 100(6): 4741-4747.

[11] YEI D R, FU H K, CHEN Wenyi, et al. Synthesis of a novel benzoxazine monomer-intercalated montmorillonite and the curing kinetics of polybenzoxazine/clay hybrid nanocomposites [J]. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 2006, 44(2): 347-358.

[12] CUI H W, KUO S W. Nanocomposites of polybenzoxazine and exfoliated montmorillonite using a polyhedral oligomeric silsesquioxane surfactant and click chemistry [J]. Journal of Polymer Research, 2013, 20(4): 1-13.

[13] AGAG T, TAEPAISITPHONGSE V, TAKEICHI T. Reinforcement of polybenzoxazine matrix with organically modified mica [J]. Polymer Composites, 2007, 28(5): 680-687.

[14] DEMIR K D, TASDELEN M A, UYAR T, et al. Synthesis of polybenzoxazine/clay nanocomposites by in situ thermal ring-opening polymerization using intercalated monomer [J]. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 2011, 49(19): 4213-4220.

[15] TAKEICHI T, ZEIDAM R, AGAG T. Polybenzoxazine/clay hybrid nanocomposites: influence of preparation method on the curing behavior and properties of polybenzoxazines [J]. Polymer, 2002, 43(1): 45-53.

[16] 史子兴.苯并噁嗪和苯并噁嗪树脂/蒙脱土混杂材料的合成与表征及其固化行为的研究[D].北京:北京化工大学, 2000.
SHI Zixing. Synthesis and characterization of benzoxazine and benzoxazine/montmorillonite hybrid and the curing behavior [D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2002.

[17] AGAG T, TAKEICHI T. Polybenzoxazine-montmorillonite hybrid nanocomposites: synthesis and characterization[J]. Polymer, 2000, 41(19): 7083-7090.

[18] 王雅青.环氧/蒙脱土纳米复合材料的制备与性能研究[D].北京:北京航空航天大学, 2010.
WANG Yaqing. Preparation and property investigation of epoxy/montmorillonite nanocomposites[D]. Beijing: Beihang University, 2010.

(编辑 王小唯 苗秀芝)