

腰果酚基苯并噁嗪及其高生物物质含量复合材料的制备和性能研究

王海青,曹万荣,李光旭,刘向东

(浙江理工大学材料与纺织学院,杭州 310018)

摘要:以腰果酚、己二胺和多聚甲醛为原料合成新型苯并噁嗪单体,和双酚 A 型环氧树脂共混后,以核桃壳粉体(WSP)为填料制备生物基复合材料。利用 FT-IR 和 ^1H NMR 表征腰果酚基苯并噁嗪单体的分子结构。与双酚 A 型环氧树脂共混的目的在于提高复合材料基体的交联密度。通过改变 WSP 的平均粒径和质量分数分别设计两组对比试验,并使用 DMA、TGA 对复合材料的动态机械性能和耐热性能进行表征。结果表明:当 WSP 平均粒径为 $180\ \mu\text{m}$,质量分数为 40% 时,复合材料的综合性能最佳;其生物基原料含量高达 83%,室温下弹性模量为 390 MPa,在 $260\ ^\circ\text{C}$ 下,热损失小于 5%。

关键词:腰果酚;苯并噁嗪;生物基复合材料;核桃壳粉

中图分类号: TB333.23 **文献标志码:** A **文章编号:** 1673-3851 (2016) 01-0029-06 **引用页码:** 010202

0 引言

近年来,全球石油资源不断减少,环保问题日益突出,社会强烈倡导可持续发展。在此形势下,以森林植物和林木业加工废弃物等可再生物质为原料的林业生物基材料得到迅速发展^[1-2]。我国林业资源丰富,以林业生物物质资源为材料开发高性能生物基材料,是实现我国可持续发展的重要途径之一^[3]。

苯并噁嗪是一种含氮和氧的苯并六元杂环化合物,可以通过加热开环聚合^[4-6]。聚苯并噁嗪是一种类似酚醛树脂的新型热固性树脂,具有传统酚醛树脂所不具备的诸多优点,如固化时无小分子放出、无体积收缩、热稳定性高、阻燃性优良、介电性能好,聚合物及单体的分子结构均可灵活设计等^[7-10]。腰果酚从天然腰果壳油中减压蒸馏获得,是一种具有不饱和碳长链结构的苯酚类衍生物^[11]。作为一种价格低廉、来源广泛的天然原料,腰果酚被作为苯酚、双酚 A 等石化产品的替代物应用于涂料、胶黏剂、

表面活性剂等领域。最近,一些研究人员使用腰果酚合成苯并噁嗪,并对聚腰果酚基苯并噁嗪的热机械性能进行评价。Calò 等^[12]用腰果酚、氨水和多聚甲醛合成苯并噁嗪,但所得聚合物的玻璃化温度(T_g)仅为 $36\ ^\circ\text{C}$ 。Rao 等^[13]使用苯胺替代氨水,获得 T_g 为 $102\ ^\circ\text{C}$ 的固化产物。Bimlesh 等^[14]又换用 4,4-二胺基二苯砜合成苯并噁嗪,得到高温 $300\ ^\circ\text{C}$ 下热失重率小于 5% 的高耐热固化树脂。与双酚 A 基苯并噁嗪树脂相比,腰果酚基苯并噁嗪树脂具有黏度低、开环温度低、固化产物韧性好等优点,但固化产物的热机械性能较差。这是因为腰果酚基苯并噁嗪聚合物不仅存在高分子链段因氢键限制难以运动的问题^[15],而且它的长脂肪链的空间位阻作用阻碍聚合物网络的形成,导致固化树脂化学交联密度低,高温固化时产品膨胀多孔、性能不良。最近,一些关于苯并噁嗪和环氧树脂共聚的研究报道为解决这个技术难题提供了启示。相关研究认为,苯并噁嗪开环聚合生成的酚羟基在高温下快速与环氧官能团反应,可以大幅度地提高固化产品的交联密度^[16-19]。

收稿日期: 2015-04-08

作者简介: 王海青(1989-),男,山东滨州人,硕士研究生,主要从事树脂及其复合材料方面的研究。

通信作者: 刘向东, E-mail: Liuxd@zstu.edu.cn

核桃壳由纤维素、半纤维素、木质素和一些小分子物质组成,与木材的微结构不同,核桃壳具有高度木质化的石细胞,无纤维和束状结构^[20]。核桃壳属于林产加工废弃物,在我国产量非常丰富,仅云南的年产量就超过 5.14 万 t,但是核桃壳通常当做燃料烧掉,利用价值低。核桃壳粉比强度高,耐热性好,可以用作制备复合材料的填料^[21]。魏哲梅等^[22]用聚丙烯和核桃壳粉制备复合材料,发现核桃壳粉对聚丙烯的耐热性有改善作用。俞来明等^[23]利用聚氯乙烯和核桃壳粉制备复合材料,所得产品的隔音作用得到增强。

本研究以腰果酚、己二胺和多聚甲醛为原料合成一种新型的全生物基苯并噁嗪单体,与环氧树脂共混后作为树脂基体,辅以核桃壳粉为填料制备了一种高生物物质含量的复合材料,同时,利用 DMA 和 TGA 对复合材料的热机械性能和热稳定性进行了表征。期望得到一种热机械性能优良,热稳定性好的,具有高生物物质含量的复合材料。

1 实验

1.1 实验原料

己二胺(化学纯,上海奇刚试剂厂);腰果酚(工业级,上海隆发化工有限公司);多聚甲醛(化学纯,上海晶纯实业有限公司);对甲苯磺酸甲酯(PTSM,化学纯,阿拉丁试剂);双酚 A 二缩水甘油醚(DGEBA),环氧树脂(环氧当量 184~210 g/Eq,工业级,湖南巴陵石化);核桃壳粉体(WSP,工业级,杭州聚宝机械厂)。

1.2 实验仪器

Nicolet Avatar 370 傅立叶红外光谱仪(FT-IR,美国尼高力公司);AVANCE AV (400MHz)核磁共振波谱仪(NMR,瑞士 BRUKER 公司);TA Q800 动态机械热分析仪(DMA,美国 TA 公司)。

1.3 苯并噁嗪的合成及其凝胶时间的测定

称取己二胺(11.62 g, 100 mmol)与多聚甲醛(12.00 g)于三口烧瓶中搅拌,升温至 50 °C 反应 1 h,添加腰果酚(60.78 g, 200 mmol),120 °C 反应 2 h,150 °C 下减压蒸馏 2 h,冷却后得红色粘稠状液体。凝胶时间采用平板小刀法测定。

1.4 苯并噁嗪/环氧树脂复合材料的制备

核桃壳粉在 110 °C 下干燥 1 h,苯并噁嗪单体在

140 °C 下减压蒸馏 1 h。称取环氧树脂 5.00 g,对甲苯磺酸甲酯(PTSM)0.63 g,苯并噁嗪单体 25.00 g,混合搅拌 0.5 h,与核桃壳粉体混合均匀,室温脱气 2 h,加入模具中,140 °C 预热 1 h,升至 160 °C 恒温固化 14 h,冷却,脱模。按照上述方法设计 A、B 两组实验。A 组:选取粒径为 380、230、180 μm 的核桃壳粉体 20.00 g 分别制备复合材料;B 组:分别称取粒径为 180 μm 的核桃壳粉 15、20、25、30 g 制备复合材料。此外,未添加填料的苯并噁嗪/环氧树脂作对照样品。

1.5 复合材料性能表征

利用 TA Q800 DMA 进行动态机械分析测试,双悬臂模式,氮气保护,升温速率为 5 °C/min,温度范围 25~160 °C,测试样品薄片规格:35 mm(长)×8 mm(宽)×2 mm(厚);利用 Pyris1 进行热重分析,氮气保护,升温速率为 10 °C/min,温度范围 0~300 °C。

2 结果与分析

2.1 腰果酚基苯并噁嗪单体的合成及复合材料的制备

本研究用腰果酚、己二胺和多聚甲醛通过无溶剂法合成了一种新型的苯并噁嗪单体,其反应原理见图 1,其 FT-IR 谱图如图 2 所示。图 2 可见,964 cm⁻¹处出现三取代苯环特征峰;1240 cm⁻¹处出现噁嗪环上 C—O—C 的反对称伸缩振动峰;1586、1621 cm⁻¹出现苯环的骨架振动峰;2852、2926、3013 cm⁻¹处出现噁嗪环上和腰果酚脂肪侧链上的—CH₂—、—CH₃的特征吸收峰。以上特征吸收峰证实苯并噁嗪环的存在。

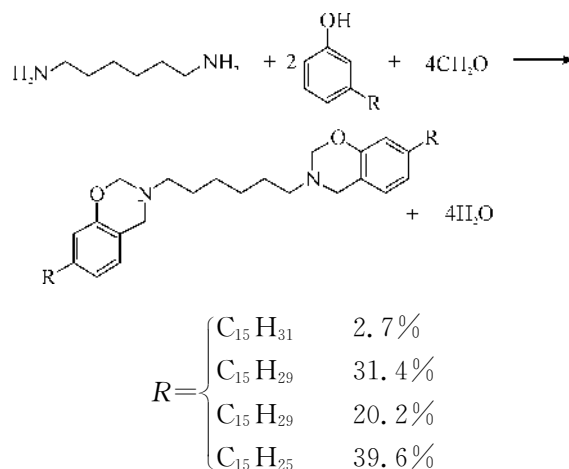


图1 腰果酚基苯并噁嗪单体的合成原理

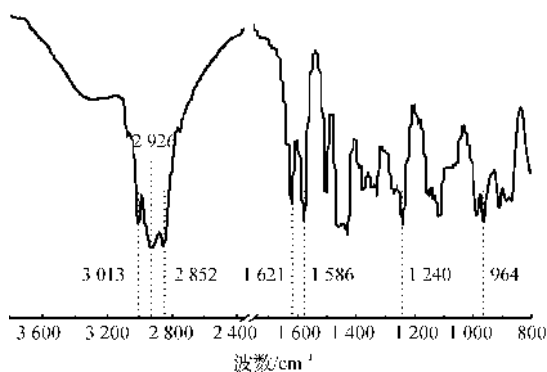
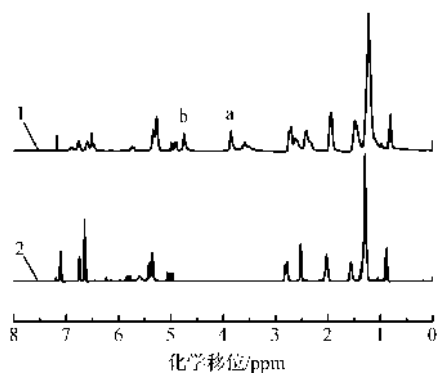
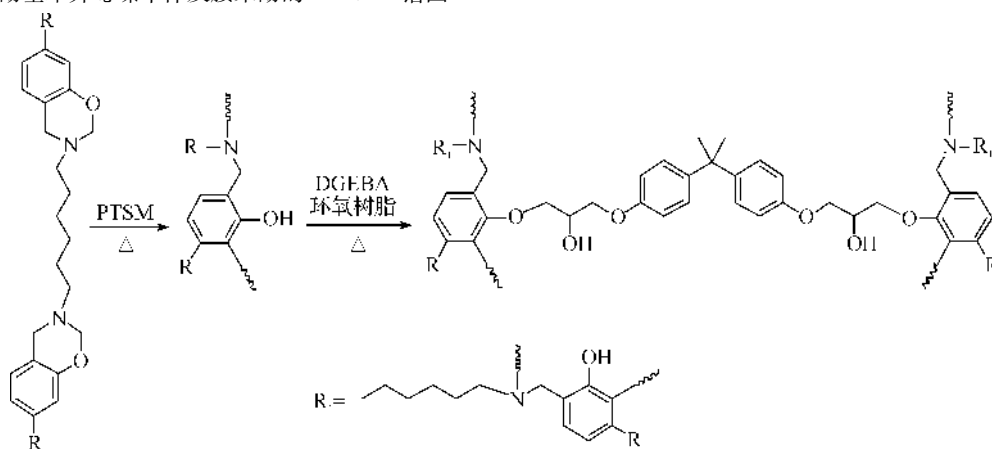


图 3 是腰果酚基苯并噁嗪和腰果酚的¹H NMR 谱线。两者相比,谱线 1 中出现了 $\delta=3.851$ (a)和 $\delta=4.744$ (b)两个特征峰,分别对应于苯并噁嗪环上 N-CH₂-O 和 Ar-CH₂-N 的亚甲基的质子特征峰。谱线 1 和谱线 2 中存在的相似质子峰,如 $\delta=6.50 \sim 6.90$ 对应苯环质子, $\delta=2.71$ 对应 Ar-C₁₅H₃₁ 中与



1. 腰果酚基苯噁嗪; 2. 腰果酚

图 3 腰果酚基苯并噁嗪单体及腰果酚的¹H NMR 谱图



苯环相邻亚甲基质子, $\delta=1.230$ 对应于 $-C_{15}H_{31}$ 长链中亚甲基质子。

苯并噁嗪在不同温度下的凝胶时间如图 4 所示。图 4 显示,随温度的升高,复合树脂的固化时间明显缩短。这是因为,核桃壳粉长时间处于高温下会发生预热解^[24],且固化速率快容易使复合材料产生内应力^[25],所以复合材料的固化温度不宜过高,在此选择 160 ℃。苯并噁嗪和 DGEBA 环氧树脂的共聚反应机理如图 5 所示。在高温和催化剂的作用下,苯并噁嗪开环聚合生成的酚羟基,既能促进苯并噁嗪开环聚合反应,又能迅速与环氧基进行亲核加成反应^[16]。在此反应体系中,环氧树脂的环氧基与聚苯并噁嗪长链上的酚羟基进行交联可增大聚合物的交联密度。实验结果表明,当环氧树脂和苯并噁嗪树脂按质量比 1 : 5 混合时,复合材料不但没有出现膨胀多孔,而且热机械性能得到了提高。

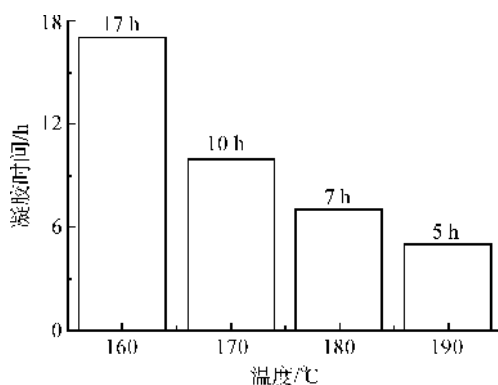


图 4 苯并噁嗪在不同温度下的凝胶时间

2.2 WSP 粒径和含量对复合材料动态机械性能的影响

不同粒径 WSP 的复合材料的动态机械性能热分析结果如图 6 所示。图 6 显示,复合材料在室温

下的储能弹性模量随着核桃壳粉粒径减小而增大,而且明显大于对照组的弹性模量。复合材料基体和增强体通过界面结合在一起,因而界面结合的状态和强度对复合材料的性能有重要影响^[26]。在复合

材料受到负载时,树脂基体通过界面将负载传递给尺寸稳定性好的核桃壳粉,因而复合材料的弹性模量高于对照组的弹性模量。核桃壳粉粒径越小,比表面积越大,与基体的接触面积就越大,界面作用就越强,所以相应复合材料的弹性模量就越高。然而,对照组和填料粒径为 $380\ \mu\text{m}$ 的复合材料的弹性模量几乎相等。这可能是由于一方面填料粒径大,比表面积小,与树脂基体形成的界面作用弱,另一方面填料颗粒间距离较大,基体运动受限制作用小。随核桃壳粉体粒径的减小,复合材料的玻璃化温度 T_g 逐渐增大,如表 1 所示。这是由于填料的粒径越小,与聚合物的界面结合作用越强,聚合物分子链运动受到的限制程度就越大。

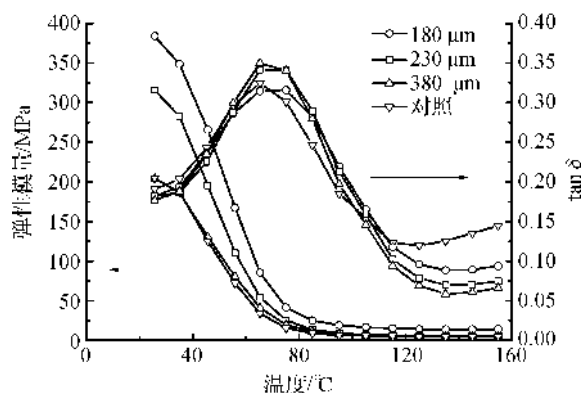


图 6 不同粒径 WSP 的复合材料的动态热机械性能

表 1 WSP 含量和粒径对复合材料储能弹性模量和玻璃化温度的影响

样品	WSP 质量 分数/%	WSP 粒 径/ μm	储能弹性 模量/MPa	玻璃化 温度/ $^{\circ}\text{C}$
复合材料 1	40	180	335	75
复合材料 2	40	230	320	70
复合材料 3	40	380	203	65
复合材料 4	33	180	350	65
复合材料 5	40	180	390	75
复合材料 6	45	180	392	78
复合材料 7	50	180	440	95
对照组	0	—	200	65

不同质量分数 WSP 的复合材料的动态性能机械热分析结果见图 7。从图 7 中可以看出,随着核桃壳粉质量分数的增大,复合材料室温下的弹性模量逐渐增大。但实验中发现,当核桃壳粉质量分数大于 40% 时,相应的复合材料会出现膨胀多孔问题。复合材料膨胀多孔,则其界面处便存在空隙和缺陷,导致界面应力集中及传递荷载的能力降低。如表 1 所示,当核桃壳粉质量分数为 40% 时,复合材

料的 T_g 和弹性模量明显高于苯并噁嗪和 DGEBA 环氧树脂固化产物。因此,复合材料中核桃壳粉的质量分数优化选择为 40%。

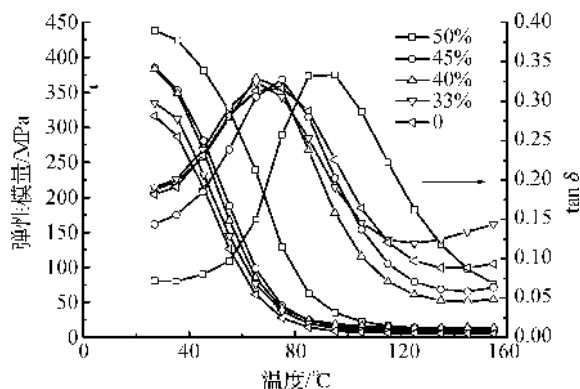


图 7 不同质量分数 WSP 的复合材料的动态热机械性能

2.3 复合材料的耐热性能

复合材料的热失重实验结果见图 8。图 8 表明,核桃壳粉的粒径越小,复合材料的热失重率就越高,而且明显高于苯并噁嗪和环氧树脂共聚物的热失重率。核桃壳热降解大致分为失水干燥、预热解、快速热解和残余物缓慢分解四个阶段:第一阶段发生在 $25\sim110\ ^{\circ}\text{C}$,热失重率为 2%,第二阶段发生在 $110\sim250\ ^{\circ}\text{C}$,热失重率为 2%~8%,第三阶段发生在 $250\sim380\ ^{\circ}\text{C}$,热失重率约为 55%^[24-27]。表 2 可见,随 WSP 粒径增大,复合材料热失重率 $T_d=2\%$ 时的所对就温度相差较大,而 $T_d=4\%$ 时所对应的温度相差很小。这主要是因为粒径小的核桃壳粉,受热表面积大,失水率和预热解速率快,热失重率在较低的温度下达到平衡,而粒径较大的核桃壳粉,失水率和预热解速率较慢,在较高的温度下热失重率才达到平衡。在 $250\ ^{\circ}\text{C}$ 左右,复合材料的热失重率仅为 4%。这说明核桃壳粉和苯并噁嗪树脂复合后表现出了协同作用,即复合材料的热稳定性大于核桃壳粉的热稳定性,弹性模量大于苯并噁嗪和环氧树脂共聚物的弹性模量。

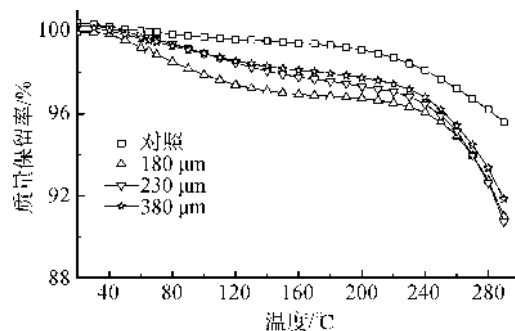


图 8 复合材料的热失重变化

表 2 复合材料热失重率(T_d)为 2%
和 4% 时的温度

样品	WSP 粒径/ μm	$T_d = 2\% / ^\circ\text{C}$	$T_d = 4\% / ^\circ\text{C}$
复合材料 1	180	86	247
复合材料 2	230	148	250
复合材料 3	380	186	254
对照组	—	245	280

注:WSP 占复合材料的质量分数 40%。

3 结 论

本实验用腰果酚、多聚甲醛和己二胺合成一种新型的苯并噁嗪单体,与 DGEBA 环氧树脂混合,并用 WSP 做填料制备了一种高生物物质含量的复合材料。通过 DMA 和 TGA 分析表明,当 WSP 平均粒径为 180 μm 且其质量分数为 40% 时,复合材料 T_g 为 75 $^\circ\text{C}$,弹性模量达 390 MPa,刚性较大,247 $^\circ\text{C}$ 时热失重率仅为 4%,耐热性好。随着木材资源的紧缺,这种复合材料有望在建筑、家具领域得到广泛的应用。

参考文献:

- [1] 段新芳,叶克林. 我国林业生物物质材料产业现状与发展趋势[J]. 木材工业, 2011, 25(4): 22-25.
- [2] 鲍甫成. 发展生物物质材料和生物物质材料化学[J]. 林产化学, 2008, 35(4): 3-7.
- [3] 唐勇,朱莉伟,邢杨,等. 生物物质化学转化产品谱系及研究进展[J]. 化工时刊, 2011, 25(6): 49-55.
- [4] GHOSH N N, KISKAN B, YAGCI Y, et al. Polybenzoxazines-new high performance thermosetting resins: synthesis and properties[J]. Progress in Polymer Science, 2007, 32(11): 1344-1391.
- [5] DENG Y Y, ZHANG Q, ZHANG H C, et al. Kinetics of 3, 4-dihydro-2H-3-phenyl-1, 3-benzoxazine synthesis from mannich base and formaldehyde[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2014, 53(5): 1933-1939.
- [6] 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.
- [7] TSUTOMUT T, TAREK A. High performance polybenzoxazines as novel thermosets[J]. High Performance Polymers, 2006, 18(4): 777-797.
- [8] BARI K, BINNUR A, YUSUF Y. Synthesis, characterization and thermally activated curing of oligosiloxanes containing benzoxazine moieties in the main chain[J]. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 2009, 47(7): 804-811.
- [9] ALHWAIGE A A, AGAG T, ISHIDA H, et al. Biobased chitosan/polybenzoxazine cross-linked films: preparation in aqueous media and synergistic improvements in thermal and mechanical properties[J]. Biomacromolecules, 2013, 14(6): 1806-1815.
- [10] WANG C F, SUN J Q, LIU X D, et al. Synthesis and copolymerization of fully bio-based benzoxazines from guaiacol, furfurylamine and stearylamine[J]. Green Chemistry, 2012, 14(10): 2799-2806.
- [11] IZZO P T, DAWSON C R. Cashew nut shell liquid VII: the higher olefinic components of cardanol[J]. The Journal of Organic Chemistry, 1950, 15(4): 707-714.
- [12] CALÓ E, MAFFEZZOLI A, MELE G, et al. Synthesis of a novel cardanol-based benzoxazine monomer and environmentally sustainable production of polymers and bio-composites[J]. Green Chemistry, 2007, 9(7): 754-759.
- [13] RAO B S, PALANISAMY A. Monofunctional benzoxazine from cardanol for bio-composite applications[J]. Reactive and Functional Polymers, 2011, 71(2): 148-154.
- [14] BIMLESH L, INDRA K V, JAYSAH R, et al. Cardanol-based bisbenzoxazines: effect of structure on thermal behavior[J]. Journal of Thermal Analysis Calorimetry, 2012, 107: 661-668.
- [15] HO DONG K, Hatsuo I. A study on hydrogen-bonded network structure of polybenzoxazines[J]. Journal of Physics Chemistry A, 2002, 106(5): 3271-3280.
- [16] HATSUO I, DOUGLAS J A. Mechanical characterization of copolymers based on benzoxazine and epoxy[J]. Polymer Chemistry, 1996, 37(5): 4487-4495.
- [17] LI X, XIA Y, XU W, et al. The curing procedure for a benzoxazine-cyanate-epoxy system and the properties of the terpolymer[J]. Polymer Chemistry, 2012, 3(6): 1629-1633.
- [18] RIMDUSIT S, ISHIDA H. Development of new class of electronic packaging materials based on ternary systems of benzoxazine, epoxy, and phenolic resins[J]. Polymer, 2000, 41(22): 7941-7949.
- [19] KIMURA H, MATSUMOTO A, HASEGAWAK K. Epoxy resin cured by bisphenol A based benzoxazine[J]. Journal of Applied Polymer Science, 1998, 68(12): 1903-1910.
- [20] AYRILMIS N, KAYMACKCI A, OZDEMIR F. Physical mechanical and thermal properties of polypropylene composites

- filled with walnut shell flour[J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2013, 19(3): 908-914.
- [21] 郑志锋, 邹局春, 花勃, 等. 核桃壳化学组分的研究[J]. *西南林学院学报*, 2006, 26(2): 34-36.
- [22] 魏哲梅, 刘继云, 杨学莉, 等. PP/核桃壳粉复合材料的制备与性能研究[J]. *塑料科技*, 2014, (42)8: 70-74.
- [23] 俞来明, 朱春燕, 高春磊, 等. 核桃壳颗粒填充聚氯乙烯基复合材料的隔声性能[J]. *浙江理工大学学报*, 2008, 25(5): 498-501.
- [24] 郑志锋, 黄元波, 蒋剑春, 等. 核桃壳热解行为及动力学研究[J]. *林产化学与工业*, 2010, 30(2): 7-10.
- [25] GOJYNY F H, WICHMANN M H G, KÖPKE U, et al. Carbon nanotube-reinforced epoxy-composites: enhanced stiffness and fracture toughness at low nanotube content [J]. *Composites Science and Technology*, 2004, 64(15): 2363-2371.
- [26] 冯小明, 张崇才. 复合材料[M]. 重庆: 重庆大学出版社, 2007: 34-36.
- [27] 曲雯雯, 夏洪应, 彭金辉, 等. 核桃壳热解特性及动力学分析[J]. *农业工程学报*, 2009, 25(2): 194-198.

Preparation and Properties of Cardanol-based Benzoxazine and Its Composites with High Biomass Content

WANG Haiqing, CAO Wanrong, LI Guangxu, LIU Xiangdong

(College of Materials and Textiles, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

Abstract: In this study, we synthesized novel benzoxazine monomer by using cardanol, hexamethylenediamine and paraformaldehyde and then mixed the new benzoxazine with Type A epoxy resin to prepare bio-based composites by taking walnut shell powder (WSP) as the filler. FT-IR and ^1H NMR are used to characterize molecular structure of cardanol-based benzoxazine monomer. Mixing with Type A epoxy resin aims to enhance the chemical cross-linking density of composites. Two groups of contrast tests were designed through changing average partial size of WSP and mass fraction. Besides, DMA and TGA were used to characterize dynamic mechanical property and heat-resistant property of composites. The result shows that when the average particle size and mass fraction of WSP are $180\ \mu\text{m}$ and 40 % respectively, the composite has the optimal overall performance; the content of bio-based raw material is as high as 83%; the elastic modulus is up to 390 MPa under room temperature and its thermal loss is less than 5 % at $260\ ^\circ\text{C}$.

Key words: cardanol; benzoxazine; bio-based composites; walnut shell powder

(责任编辑: 张祖尧)