http://pmse.scu.edu.cn

3,3',4,4'-联苯四胺改性邻苯二甲腈树脂及其复合材料性能

董俊宇，赵星诺，章宇琳，刘小僮，王文蓓，周 权，吴 霄
（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. 中国航空工业集团公司济南特种结构研究所，山东 济南 250023）

摘要：采用3,3',4,4'-联苯四胺（LBS）与联苯型邻苯二甲腈树脂（BPh）进行预聚反应制备改性联苯型邻苯二甲腈树脂预聚物（BLBS）。利用红外光谱法、差示扫描量热仪、旋转流变仪和热重分析对BLBS的固化行为、流变性能和耐温性能进行研究。结果表明，BLBS最低可在240 ℃前开始固化，但仍需要较高的温度才能固化完全；BLBS-3固化物在氮气和空气氛围中的质量损失5%时的温度（T_{d5}）分别为549.4 ℃和555.6 ℃。石英纤维增强BLBS复合材料（QF/BLBS）具有优异的力学性能和耐热性能，玻璃化转变温度（T_g）大于500 ℃，室温弯曲强度和层间剪切强度分别为711.5 MPa和48.5 MPa，400 ℃热处理2 h后弯曲强度和层间剪切强度分别为680.5 MPa和31.3 MPa。

关键词：联苯型邻苯二甲腈；3,3',4,4'-联苯四胺；耐热性能；力学性能；复合材料
中图分类号：TB332 **文献标识码：**A **文章编号：**1000-7555（2024）02-0065-09

邻苯二甲腈树脂是指分子结构中以邻苯二甲腈基团封端的一类高性能热固性树脂，其结构中所含的氰基（—C≡N）可在固化剂或加热条件下通过三聚反应形成致密的交联网络。此类树脂固化后具有优异的耐热性能、高阻燃性和良好的力学性能，在国防航空、电子电信等高新技术领域受到了世界各国研究者的青睐。自20世纪70年代至今，Keller[1~4]课题组对邻苯二甲腈树脂开展了较为系统的基础性探究。研究结果表明，邻苯二甲腈树脂自身难以发生固化反应，即使在370 ℃下持续数十个小时也难以看到树脂发生凝胶，需要较高的固化温度才能使其完全固化[5]。因此，需要加入一些固化剂来加速氰基的交联固化，其中包括可提供活泼氢离子的有机胺、有机酸、酚羟基等，或可提供金属离子的金属盐如氯化铜、氧化铁等[6~8]。

合适的催化剂能有效提升邻苯二甲腈树脂的固化反应速率，并且在固化反应过程中氰基会发生交联形成三嗪环、酞菁环等耐热杂环结构，使得邻苯二甲腈树脂具有优异的综合性能。周恒团队[9~12]、刘孝波课题组[13~18]对邻苯二甲腈树脂做了大量的改性研究。在上述研究中，改性后的邻苯二甲腈树脂都或多或少存在固化时间长、加工工艺复杂等问题。

为此，本文采用3,3'4,4'-联苯四胺（LBS）与联苯型邻苯二甲腈树脂（BPh）通过预聚合制备得到改性联苯型邻苯二甲腈树脂预聚物（BLBS），并采用红外光谱（FT-IR）、差示扫描量热分析（DSC）、旋转流变仪、热重分析（TGA）对BLBS的固化行为、流变性能、耐热性能及其复合材料室温和400 ℃热处理后的力学性能进行分析。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

N-甲基吡咯烷酮（NMP）、四氢呋喃(THF)、N,N-二甲基甲酰胺（DMF）、二甲基乙酰胺（DMAc）、丙酮、甲苯：均为分析纯，上海泰坦科技股份有限公司；3,3',4,4'-联苯四胺（LBS）：分析纯，上海麦克林生化

doi:10.16865/j.cnki.1000-7555.2024.0027
收稿日期：2023-04-11
基金项目：国家自然科学基金资助项目（52173074）；中央高校基本科研业务费专项资金（JKD01231701）
通讯联系人：周权，主要从事耐高温树脂基复合材料研究，E-mail:qzhou@ecust.edu.cn

科技有限公司；联苯型邻苯二甲腈树脂（BPh）：本实验室自制；石英纤维斜纹布(QF)：湖北菲利华石英玻璃股份有限公司。

电子分析天平：ML104，梅特勒-托利多仪器有限公司；电动搅拌机：U450-220，上海微达工贸有限公司电机分厂；鼓风干燥箱：101A-2E，上海蓝豹实验设备有限公司；平板硫化机：CMG50H-18-PX，美国Carver公司；调温电热套：ZNHW，上海予申仪器有限公司。

1.2 制备过程

1.2.1 BPh的制备：在500 mL烘干后的四口烧瓶中通入氮气，同时加装四氟搅拌、冷凝管和温度计，而后加入11.87 g 4,4'-二羟基联苯、54.25 g DMF溶剂，打开冷凝水，待4,4'-二羟基联苯完全溶解后溶液呈浅绿色，随即加入18.50 g碳酸钾，溶液由浅绿色浑浊液再逐渐变为褐黄色浑浊液。水浴加热至70~90 ℃并保持2~4 h，溶液颜色逐渐加深。将反应体系温度降至30~40 ℃后再加入22g NPh，反应液黏度明显增大，再升温至75~95 ℃持续反应6~9 h，在反应过程中体系颜色由褐黄色逐渐呈现为砖红色。反应结束降至室温后，将合成液向缓慢倒入搅拌中的5% HCl溶液并保持约30 min，此时反应液中多余的碳酸钾被除去，过滤，固液分离得到酒红色滤饼。将得到的滤饼倒入装有150~200 g热的去离子水中搅拌洗涤2~4次至滤液为淡红色。再将滤饼用150~200 g的50%丁醇溶液搅拌洗涤1~3次后抽滤。然后直接将带有溶剂的固体树脂放于105 ℃的鼓风干燥箱下干燥6~9 h，得到淡黄色树脂粉末即为BPh树脂，合成产率为95.46%。

1.2.2 BLBS预聚物的制备：将BPh树脂和适量NMP加入到250 mL四口瓶中，通氮气和冷凝水，搅拌。升温至200 ℃，加入3,3',4,4'-联苯四胺（LBS），200 ℃下搅拌反应1~3 h，反应结束后将反应液缓慢倒入高速搅拌的蒸馏水中，搅拌10 min，抽滤，将得到的滤饼在110 ℃烘箱中烘干数小时，最终得到的黑绿色粉末即为BLBS。LBS的添加量按照BPh树脂质量分数的1%，3%和5%制备的BLBS预聚物，分别记作BLBS-1，BLBS-3和BLBS-5，配方见Tab.1所示。

Tab. 1 Formulation for preparing BLBS

Samples	Mass ratio	
	BPh	LBS
BLBS-1	100	1
BLBS-3	100	3
BLBS-5	100	5

1.2.3 BLBS固化物的制备：在陶瓷坩埚中放适量的BLBS（包括BLBS-1，BLBS-3和BLBS-5）粉末，而后放置于马弗炉中，按照220 ℃/1 h-260 ℃/1 h-300 ℃/1 h-350 ℃/4 h-380 ℃/2 h的升温程序进行固化，降至室温后分别取出，最终固化物呈现为致密的黑色光滑固体。

1.2.4 石英纤维增强复合材料（QF/BLBS）的制备：将适量的BLBS粉末溶解在THF溶剂中，待充分溶解后，将其均匀浸润在20层10 cm×10 cm石英纤维布上得到预浸料QF/BLBS。将预浸料放在通风橱中晾干，其树脂含量为35%，将除去溶剂的预浸料置于模具中层压成型，层压压强为5 MPa，按照1.2.2节的固化制度进行制备，冷却后脱模，放置于密封袋中，分别标记为QF/BLBS-1，QF/BLBS-3和QF/BLBS-5。

1.3 测试与表征

1.3.1 红外分析：使用美国Nicolet公司的is50型傅里叶红外吸收光谱仪（FT-IR）对BLBS固化物的固化过程进行分析。波长范围为400~4000 cm^{-1}，仪器分辨率0.09 cm^{-1}，扫描32次，采用KBr压片法制样。

1.3.2 差示扫描量热分析：采用德国NETZSCH公司的200 F3型差示扫描量热分析仪（DSC）在氮气气氛下测试BLBS预聚物的吸放热曲线。升温速率为10 ℃/min，测试温度范围为50~400 ℃。

1.3.3 热稳定性能分析：选用德国NETZSCH公司的209 F3热重分析仪在氮气和空气气氛下分析BLBS固化物的耐热性能。升温速率为10 ℃/min，气体流量为20 mL/min，测试温度范围为50~900 ℃。

1.3.4 流变性能分析：利用美国Thermo Hake公司MARS 3流变分析仪对BLBS预聚物的流变性能进行分析。剪切速率为0.01 s^{-1}，升温速率为2 ℃/min，测试温度为50~450 ℃。

1.3.5 动态力学热分析：采用美国TA公司的Discovery DMA 850分析QF/BLBS复合材料的储能

Tab. 2 Solubility of BPh monomers and prepolymers

Samples	Acetone	THF	Toluene	DMF	NMP	DMAc
BPh	-	-	-	+++	+++	+++
BLBS-1	+--	++-	-	+++	+++	+++
BLBS-3	+--	+++	-	+++	+++	+++
BLBS-5	++-	+++	-	+++	+++	+++

+++: soluble; ++–: a little insoluble; +--: a little soluble;–: insoluble

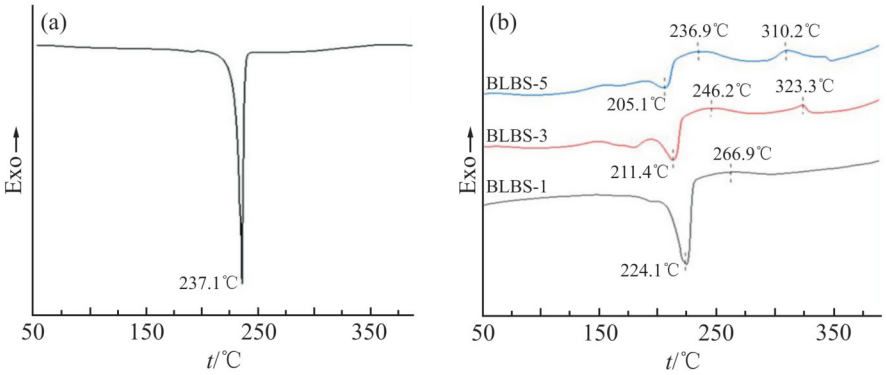


Fig. 1 DSC curves of BPh monomers and prepolymers
(a): BPh; (b): BLBS-1, BLBS-3 and BLBS-5

模量(E')和损耗角正切值(tanδ)。测试方法为三点弯曲法,测试温度范围在50~500 ℃,升温速率为5 ℃/min,频率为1 Hz,样品尺寸为40 m×10 mm×10 mm。

1.3.6 力学性能测试:采用深圳万测试验设备有限公司ETM504C万能试验机对QF/BLBS复合材料在室温和400 ℃热处理后的弯曲强度与层间剪切强度(ILSS)进行测试。弯曲强度测试依据国标GB/T1449-2005进行,ILSS测试依据国标GB/T1450.1-2005进行。

2 结果与讨论

2.1 BLBS的溶解性

Tab.2列出BPh和BLBS的溶解性。BPh仅在DMF,NMP,DMAc等高沸点、强极性溶剂中表现出较好的溶解性,难溶于低沸点溶剂;而催化改性后的BLBS可在丙酮中部分溶解,且随着LBS含量增加,溶解性逐渐变好,BLBS-3在THF溶剂中可以完全溶解。

2.2 BLBS的固化行为

2.2.1 BLBS的DSC分析:BPh单体的DSC曲线如Fig.1(a)所示,可以看到,BPh单体熔点为237.1 ℃,未看到有固化放热峰出现。Fig.1(b)为BLBS的DSC曲线,由图可知,BLBS-1熔点为224.1 ℃,较BPh单体下降13 ℃,在266.9 ℃处有固化放热峰产生;BLBS-3熔点较BLBS-1进一步下降至211.4 ℃,且分别在246.2 ℃和323.3 ℃附近有2个固化放热峰存在;BLBS-5较前两者而言,熔点分别降低19 ℃和6.3 ℃,在266.9 ℃和323.3 ℃处的固化峰分别前移至236.9 ℃和310.2 ℃。双固化峰的出现说明BLBS较BPh而言,固化温度得到进一步降低,但在350 ℃之后曲线仍在继续上升,390 ℃时未看到有固化放热峰,这说明BLBS预聚物仍需较高的固化温度才能使所含的氰基反应完全。

2.2.2 BLBS的流变分析:BPh树脂和BLBS的流变曲线如Fig.2所示。可以看出,随着温度增加,BPh树脂在230 ℃左右黏度降至0.1 Pa·s,并持续较长时间,即使当温度高达400 ℃时,黏度仍然未看到有上升的趋势。而BLBS-1预聚物在220 ℃左右时黏度降至0.4 Pa·s,330 ℃时黏度开始增加,表明氰基开

始发生交联反应。随着LBS用量的增加，BLBS预聚物处于低黏度状态下的温度段逐渐缩短。BLBS-3和BLBS-5预聚物分别在220 ℃和210 ℃时黏度降至0.3 Pa·s，在280 ℃和247 ℃时黏度开始增大。总体而言，BLBS预聚物较BPh树脂而言，加工窗口得到进一步优化，更有利于树脂的加工成型。

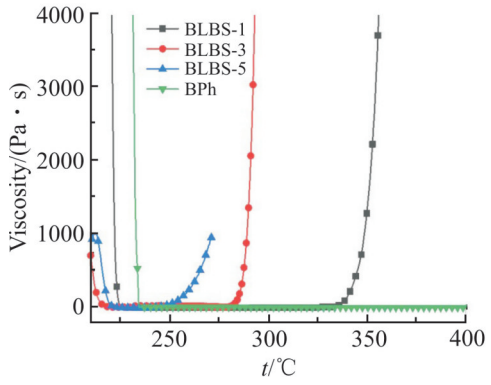


Fig. 2 Rheological curves of BPh monomers and prepolymers

2.2.3 BLBS固化过程的红外分析：为进一步研究在固化反应过程中固化温度对BLBS结构变化的影响，以BLBS-3为例，将其分别固化到270 ℃，320 ℃和380 ℃，固化过程的FT-IR曲线分析如Fig.3所示。由图可知，未固化前，BLBS-3预聚物在2231 cm^{-1}和1715 cm^{-1}处分别对应氰基（—C≡N）和异吲哚啉结构的红外振动吸收峰；在1360 cm^{-1}处分别有三嗪环振动吸收峰出现；在1007 cm^{-1}处有酞菁环的振动吸收峰产生。

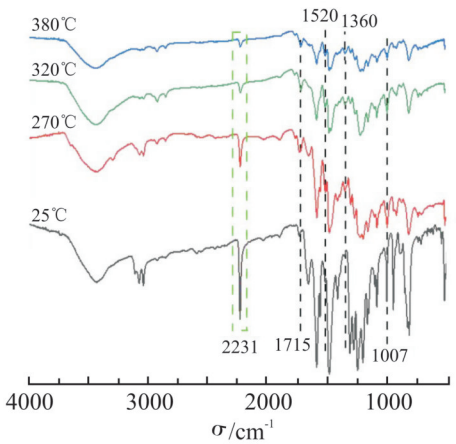


Fig. 3 Infrared analysis of BLBS-3 curing process

当树脂固化到270 ℃后，BLBS-3固化物中在氰基（2231 cm^{-1}）处的红外吸收峰强度明显减弱，但依然存在，表明在此温度下固化可使预聚物中的大量氰基聚合交联，但仍会有部分氰基剩余；在异吲哚啉结构（1715 cm^{-1}）处吸收峰增强。当固化到320 ℃后，氰基（2231 cm^{-1}）的特征吸收峰进一步变弱，表明其固化效果在不断提升，此外，在异吲哚啉结构（1715 cm^{-1}）处的特征峰减弱；在1520 cm^{-1}和1360 cm^{-1}处的三嗪环振动吸收峰增强，这说明BLBS-3预聚物在固化反应过程中产生的异吲哚啉结构逐渐转变成三嗪环或酞菁环。当固化到380 ℃后，BLBS-3固化物在异吲哚啉结构（1715 cm^{-1}）处的特征峰逐渐减弱，在1007 cm^{-1}处依然有酞菁环振动吸收峰产生，在1520 cm^{-1}和1360 cm^{-1}处的三嗪环吸收峰进一步增强。此外，在2231 cm^{-1}处存在微弱振动吸收峰，这主要是由于氰基自身难以完成固化，剩余的少量氰基无法继续发生固化反应。结合BLBS-3的DSC曲线，发现在246.2 ℃附近的放热峰可能与异吲哚啉结构的形成有关，而三嗪环和酞菁环结构的形成温度随着LBS用量的增加从338.2 ℃也逐渐前移至323.3 ℃附近，因此引入LBS可显著加快氰基的固化反应速率。综合来看，BLBS固化产物主要以酞菁环和三嗪环为主，并伴有少量的异吲哚啉结构产生，并推测其固化反应过程如Fig.4所示。

2.3 BBLS固化物的耐温性能

Fig.5为BLBS固化物在空气和氮气氛下的TGA曲线，Tab.3为其TGA测试的具体数据。随着LBS含量的提升，BLBS固化物在2种气氛下的T_{d5}呈现出先增加后降低的趋势，BLBS-1~BLBS-5在空气氛围中的T_{d5}分别为540.2 ℃，555.6 ℃和528.0 ℃，氮气气氛中的T_{d5}分别为536.3 ℃，549.4 ℃和526.3 ℃，可以看出BLBS-3在空气和氮气氛围下的T_{d5}要优于其它两者。

T_{d5}的先增加后降低主要是因为LBS催化剂中本身含有较多的活泼氢离子，在催化氰基交联后形成含有三嗪环和酞菁环等耐热环状结构，从而使得BLBS固化物的耐温性能得到进一步的增强，但当引入的活性氢离子数过多时，则会导致树脂在聚合反应过程中形成的中间体大幅度增加，最终造成固化物结构的致密性有一定程度的降低。此外，在空气气氛下，BLBS固化物900 ℃的质量保留率也由BLBS-1的14.6 %提升到了BLBS-5的22.1 %，说明

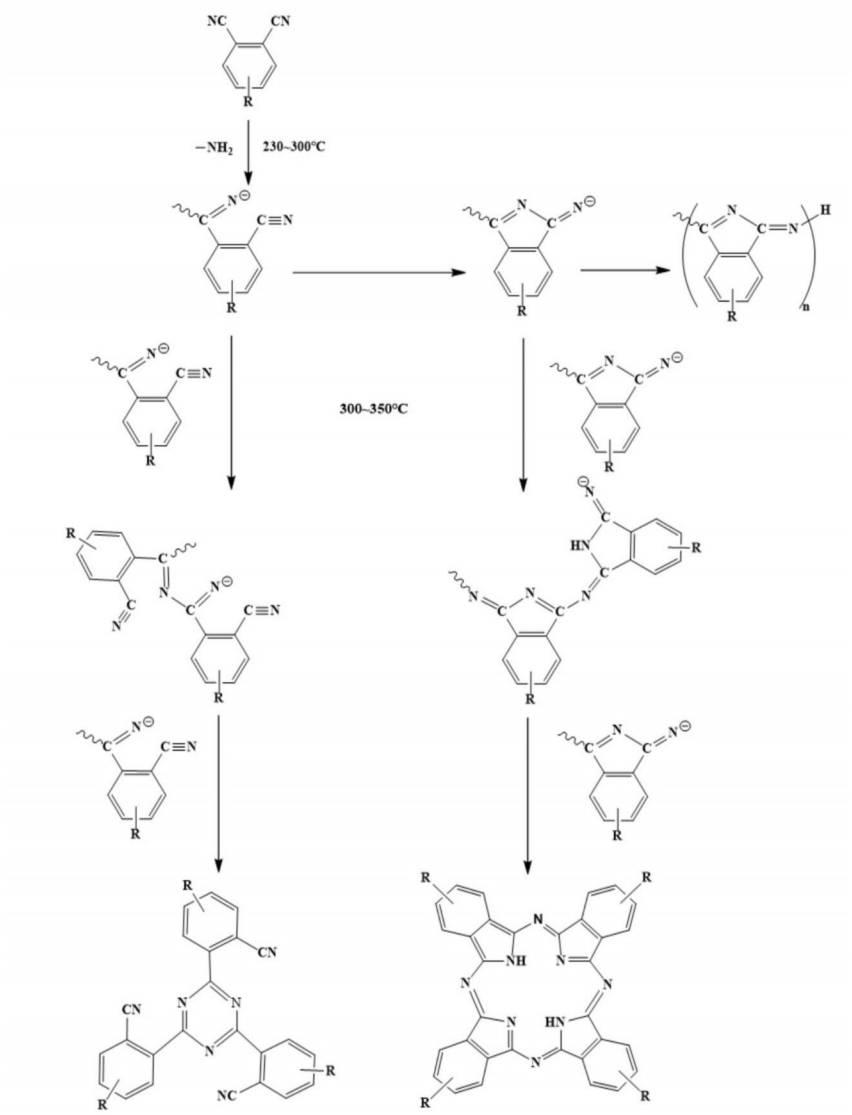


Fig. 4 Curing reaction mechanism of BLBS

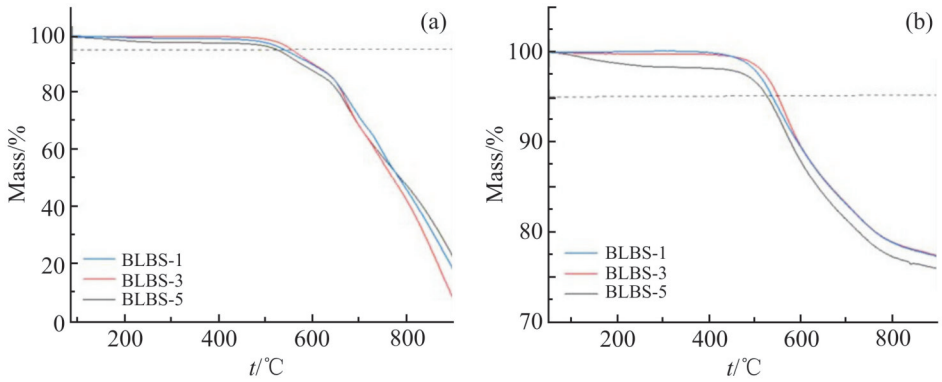


Fig. 5 TGA curves of cured BLBS
(a): air atmosphere; (b): N_2 atmosphere

Tab. 3 TGA data of BLBS curing compound

Sample	T_{d5}/℃		Mass residue/%	
	N_2	Air	N_2	Air
BLBS-1	536.3	540.2	87.1	14.6
BLBS-3	549.4	555.6	77.4	8.2
BLBS-5	526.3	528.0	75.9	22.1

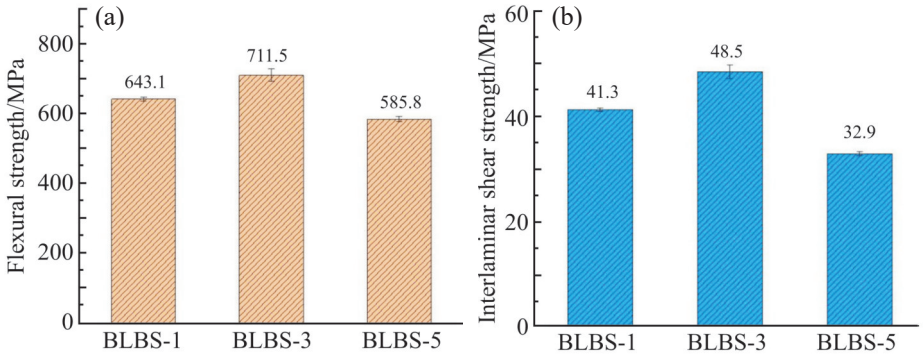


Fig. 6 (a) Flexural strength and (b) interlaminar shear strength of QF/BLBS composites at room temperature

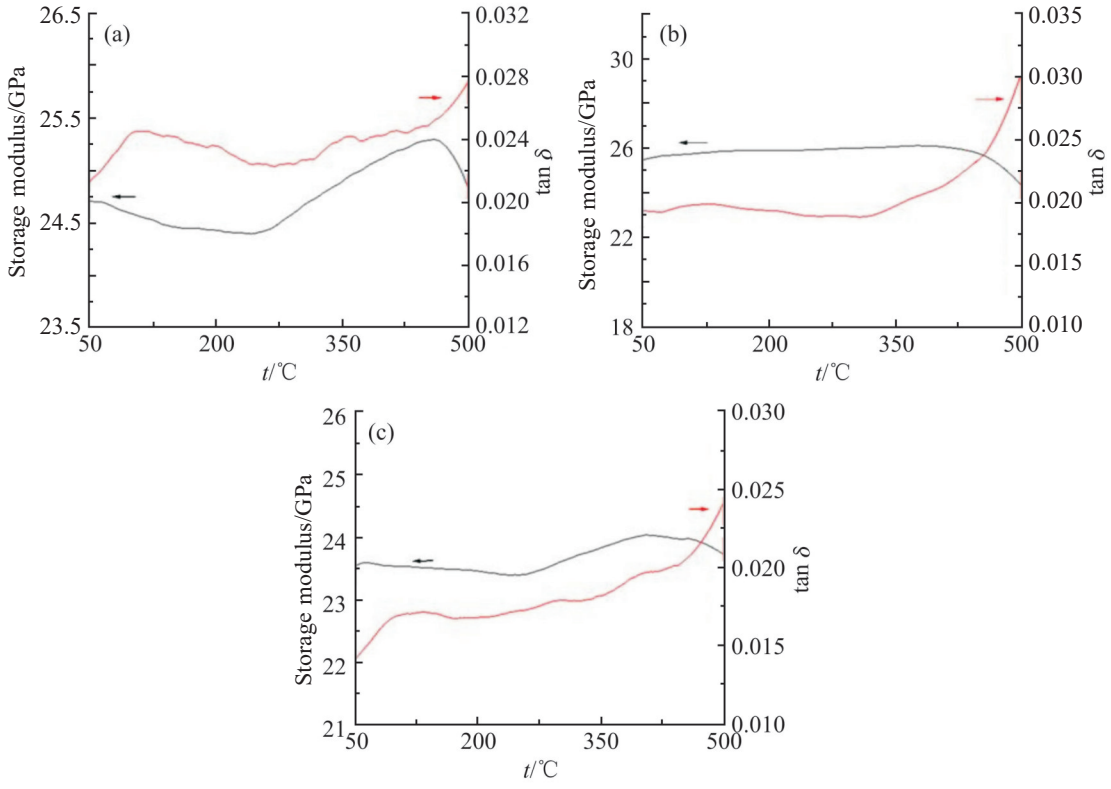


Fig. 7 DMA curves of QF/BLBS composites
(a): QF/BLBS-1; (b): QF/BLBS-3; (c): QF/BLBS-5

LBS的引入在一定程度上减缓了固化物内部结构的氧化速率，进一步提高了邻苯二甲腈树脂在空气中的耐热氧化性。

2.4　QF/BLBS复合材料的性能

2.4.1　QF/BLBS复合材料室温力学性能：QF/BLBS复合材料室温下的力学性能测试数据如Fig.6所示。从Fig.6中可以看到，随着LBS含量提升，QF/BLBS复合材料的弯曲强度和层间剪切强度呈现出先增加后降低的趋势。其中，QF/BLBS-3复合材料具有较佳的力学性能，弯曲强度高达711.5 MPa，层间剪切强度为48.5 MPa。综合来看，QF/BLBS复合材料具有良好的力学性能，这主要是由于LBS的加入进一步加速氰基的固化交联，在固化反应过程中产生三嗪环和酞菁环的数量增多，使得树脂体系拥有更高的交联密度，有效提高QF/BLBS复合材料力学性能，但LBS含量过多则使复合材料的力学性能会有较大幅度的降低。

2.4.2　QF/BLBS复合材料的DMA分析：高性能树脂基复合材料的最高使用温度很大程度上取决于其动态力学性能。Fig.7为QF/BLBS复合材料的DMA曲线，可以看到，3种复合材料的tanδ曲线在500 ℃前均未看到有峰值的转变，说明QF/BLBS复合材料的玻璃化转变温度均大于500 ℃，具有较佳的耐温性能。此外，QF/BLBS-3复合材料的储能模量曲线则趋于平缓，基本稳定在26 GPa左右。在230~400 ℃范围内，QF/BLBS-1和QF/BLBS-5复合材料的储能模量逐渐上升，可能是由于温度的不断升高氰基开始了进一步的固化。

2.4.3　QF/BLBS复合材料热处理后的力学性能：Fig.8为QF/BLBS复合材料400 ℃热处理2 h后的力学性能测试数据。可以看出，热处理后的QF/BLBS复合材料强度出现不同程度的损失。其中，QF/BLBS-3复合材料表现较佳，弯曲强度和层间剪切强度分别为680.5 MPa和31.3 MPa，强度损失率分别约为4 %和35 %。

2.4.4　QF/BLBS复合材料热处理前后外观及质量变化：本文将QF/BLBS复合材料放置在400 ℃的环境中分别热处理6 h和12 h，探究复合材料热处理前后外观及质量变化情况。QF/BLBS复合材料热处理前后外观形貌的变化如Fig.9所示，其热处理后的质量

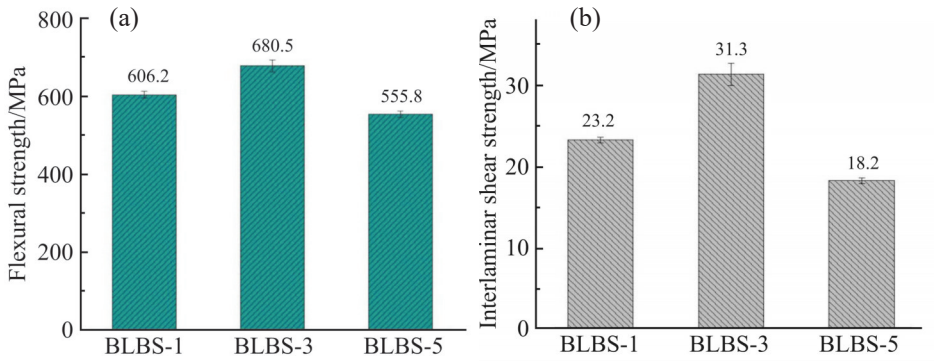


Fig. 8 (a)Flexural strength and (b)interlaminar shear strength of QF/BLBS composites after heat treatment

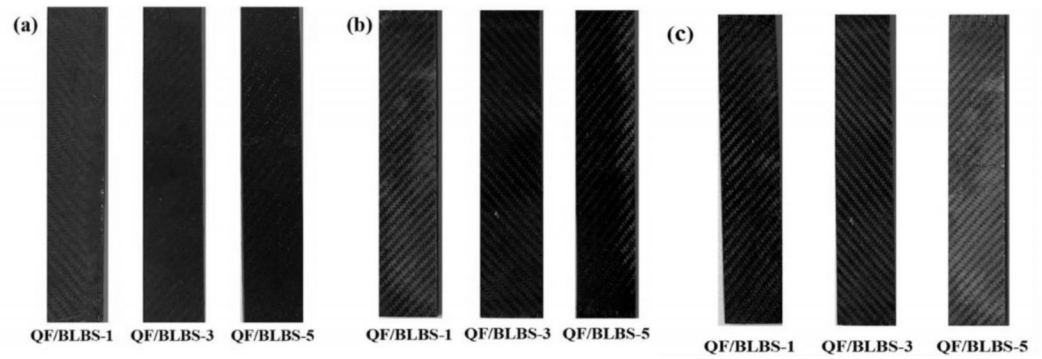


Fig. 9 Morphological changes of QF/BLBS composites before and after thermal aging

(a): without heat treatment; (b): for 6 h; (c): for 12 h

Tab. 4 Thermal aging of QF/BLBS composite material

Samples	Mass retention/%	
	400 ℃/6 h	400 ℃/12 h
QF/BLBS-1	99.1	98.2
QF/BLBS-3	99.6	98.8
QF/BLBS-5	98.6	97.6

保留率如Tab.4所示。可以看到，热处理前QF/BLBS复合材料表面带有金属光泽，结构较为紧密，层间结合牢固。热处理6 h后，QF/BLBS-3复合材料的质量保留率为99.6 %，QF/BLBS-1和QF/BLBS-5复合材料质量保留率均保持在98.5 %以上；热处理12 h后，QF/BLBS复合材料的外部颜色有向褐色变化的趋势，质量损失率有一定程度上的差异，其中QF/BLBS-3复合材料的质量损失率为1.2 %。

3 结论

本文采用LBS与联苯型邻苯二甲腈树脂进行预聚合制备了改性联苯型邻苯二甲腈树脂预聚物（BLBS）。其中，BLBS较BPh单体熔点明显下降，其中，BLBS-3熔点为211.4 ℃，双固化峰峰值温度分别为246.2 ℃和323.3 ℃，但在323.3 ℃之后继续放热，说明树脂仍需较高的固化温度才能使其固化完全。此外，BLBS-3固化物具有良好的耐热性能，在空气和氮气气氛下，T_{d5}分别为555.6 ℃和549.4 ℃，900 ℃质量保留率分别为8.2 %和77.4 %。QF/BLBS复合材料的力学性能和热性能良好，室温弯曲强度和层间剪切强度（ILSS）分别为711.5 MPa和48.5 MPa，400 ℃热老化2 h后，弯曲强度和层间剪切强度（ILSS）分别为680.5 MPa和31.3 MPa；400 ℃热处理12 h后，QF/BLBS-3复合材料质量保留率为98.8 %，QF/BLBS复合材料T_g均高于500 ℃，具有较高的使用上限温度，对探究耐高温树脂在某些特定高温条件下的耐热以及耐热氧化性能有着重要的意义。

参考文献:

[1] Keller T M. Phthalonitrile-based high temperature resin[J]. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 1988, 26: 3199-3299.

[2] Keller T M. Imide- containing phthalonitrile resin[J]. Polymer, 1993, 34: 952-955.

[3] Keller T M, Griffith J R. The synthesis of highly fluorinated phthalonitrile resins and cure studies[J]. Journal of Fhtorine Chemistry, 1979, 13: 312-324.

[4] Keller T M, Dominguze D D. High temperature resorcinol-based phthalonitrile polymer[J]. Polymer, 2005, 46: 4614-4618.

[5] Xu M, Ren D, Chen L, *et al.* Understanding of the polymerization mechanism of the phthalonitrile - based resins containing benzox－azine and their thermal stability[J]. Polymer, 2018, 143: 28-39.

[6] Keller T M. Synthesis and polymerization of multiple aromatic ether phthalonitriles[J].Chemistry of Materials, 1994, 6: 302-305.

[7] Laskoski M, Dominguze D D, Keller T M. Synthesis and properties of aromatic ether phosphine oxide containing oligomeric phthalonitrile resins with improved oxidative stability [J]. Polymer, 2007, 48: 6234-6240.

[8] Keller T M, Price T R. Amine- cured bisphenol- linked phthalonitrile resins[J]. Journal of Macromolecular Science: Part A-Chemistry, 2006, 18: 931-937.

[9] Amir B, Zhou H, Liu F, *et al*. Synthesis and characterization of self-catalyzed imide-containing pthalonitrile resins [J]. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 2010, 48: 5916-5920.

[10] Zhou H, Badashah A, Luo Z, *et al*. Preparation and property comparison of ortho, meta, and para autocatalytic phthalonitrile compounds with amino group[J]. Polymers for Advanced Technologies, 2011, 22: 1459-1465.

[11] Badshah A, Kessler M R, Heng Z, *et al.* Synthesis and characterization of phthalonitrile resins from ortho- linked aromatic and heterocyclic monomers[J]. Polymer International, 2014, 63: 465-469.

[12] Wang G, Guo Y, Li Z, *et al*. Synthesis and properties of phthalonitrile terminated polyaryl ether nitrile containing fluorene group[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2018, 135: 46606.

[13] Zuo F, Liu X. Synthesis and curing behavior of a novel benzoxazine- based bisphthalonitrile monomer[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2010, 117: 1469-1475.

[14] Yang X, Lei Y, Zhong J, *et al.* Preparation and thermal properties of novel phthalonitrile oligomer containing biphenyl ethernitrile/ bisphthalonitrile blends[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2011, 119: 882-887.

[15] Tong L, Jia K, Liu X. Novel phthalonitrile- terminated polyarylene ether nitrile with high glass transition temperature and enhanced thermal stability[J]. Materials Letters, 2014, 128: 267-270.

[16] Zou X, Xu M, Jia K, *et al.* Synthesis, polymerization, and properties of the allyl- functional phthalonitrile[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2014, 131: 10-13.

[17] Zou Y, Liu X. Morphology, thermal and mechanical properties of glass fiber-reinforced crosslinkable poly(arylene ether nitrile)[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2013, 129: 130-137.

[18] Xu X, Xu M, Liu T, *et al*. Understanding the curing behaviors and properties of phthalonitrile containing benzoxazine with a new type of aniline curing agent[J]. Polymer Testing, 2022, 107: 107487.

3,3',4,4'-Biphenyltetramine Modified Phthalonitrile Resin and Its Composite Properties

Junyu Dong, Xingnuo Zhao, Yulin Zhang, Xiaotong Liu, Wenbei Wang, Quan Zhou, Xiao Wu

（*1. Key Laboratory of Specially Functional Polymeric Materials and Related Technology*(*Ministry of Education*), *School of Material Science and Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China;* 2. *AVIC Research Institute for Special Structure of Aeronautical Composite, Jinan 250023, China*）

ABSTRACT: Modified biphenyl phthalonitrile resin prepolymer(BLBS) was prepared by prepolymerization reaction of 3,3',4,4'- biphenyltetramine (LBS) with biphenyl phthalonitrile resin(BPh). The curing behavior, rheological properties and temperature resistance of BLBS were studied by infrared spectroscopy(FT- IR), differential scanning calorimetry(DSC), rotational rheometer and thermogravimetric analysis(TGA). The results show that BLBS can start curing before 240 ℃ at the lowest, but still requires a higher temperature to fully cure; the temperature(T_{d5}) at which the mass loss of BLBS-3 cured product is 5 % in nitrogen and air atmospheres is 549.4 ℃ and 555.6 ℃, respectively. The quartz fiber reinforced BLBS composite (QF/BLBS) has excellent mechanical properties and heat resistance. The glass transition temperature (T_g) is greater than 500 ℃, the room temperature bending strength and interlaminar shear strength are 711.5 MPa and 48.5 MPa, respectively, and the bending strength and interlaminar shear strength are 680.5 MPa and 31.3 MPa respectively after heat treatment at 400 ℃ for 2 h.

Keywords: phthalonitrile; 3,3',4,4'-biphenyltetramine; thermal properties; mechanical property; composite material