

N,N,N',N'-四炔丙基-4,4'-二氨基-二苯甲烷的热固化反应及其固化产物的热稳定性研究

薛 莲 扈艳红 沈学宁 黄发荣 杜 磊

(华东理工大学国防材料工程研究所,上海 200237)

文 摘 初步研究了 N,N,N',N'-四炔丙基-4,4'-二氨基-二苯甲烷 (TPDDM) 的热固化反应, 通过 DSC 分析其固化行为特征。FT-IR 观察了它固化过程中特征官能团变化, 对比了其在空气中和氮气中固化行为的差异, 发现在空气中固化产物出现 1733 cm^{-1} 的峰, 推断是被氧化所致, 并通过 DSC 和 FT-IR 确定了固化条件。利用 TGA 技术考察了该固化产物在空气中和氮气中的热稳定性。结果表明: 在空气中固化产物起始失重率为 5% 的分解温度为 414.4°C , 高于在氮气中的 392.8°C 。TPDDM 的固化产物在氮气中 700°C 残碳率为 53.9%, 在空气中全部分解。

关键词 端炔丙基树脂, 热固化, 热稳定性

The mail Curing of N, N, N', N'-Tetra Propargyl-P, P'-Diamino Diphenyl Methane and Thermal Stability

Xue Lian Hu Yanhong Shen Xuening Huang Farong Du Lei

(Institute of Defence Materials Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237)

Abstract N, N, N', N'-tetra propargyl- p, p'-diamino diphenyl methane (TPDDM) is one of propargyl-terminated compounds. Its thermal curing properties are studied by DSC analysis. The changes of functional groups are traced by FT-IR spectra during curing of TPDDM under air and nitrogen atmosphere respectively. The wavenumbers of 1733 cm^{-1} demonstrate that oxidation has occurred when TPDDM is cured under air. TGA curves of cured TPDDM show that the initial temperature of degradation under air (414.4°C) is a little higher than that under nitrogen (392.8°C). At the same time, char yield of cured TPDDM decomposed in nitrogen is 53.9% at 700°C , while it is near zero in air.

Key words Propargyl resin, Thermal curing, Thermal stability

1 引言

多年来,环氧树脂、双马来酰亚胺等热固性树脂一直用作电子元件、汽车、飞机等的涂层和黏合剂,由于是极性高分子,吸水率比较高,耐湿热性差,已不能满足严酷使用条件的要求。末端带有乙炔基的树脂,虽为疏水性材料,耐湿热温度不低於 232°C ,但因价格贵,限制了其大规模应用。而末端带有炔

丙基的热固性树脂因原料来源广泛,合成容易,价格适中,又具有非常好的热物理性能,且能用于制备复合材料、胶黏剂和特种涂料而引起了人们的关注^[1]。

新型端炔丙基化合物一般采用相转移法制备^[2],制备方法简单,并且价格适中。带有的氨基、苯环结构、亚甲基,赋予了树脂极性、耐热性、柔顺

收稿日期: 2005-10-23

基金项目: 973资助项目 (5131101)

作者简介: 薛莲, 1981年出生, 硕士研究生, 主要从事耐高温材料的研究工作

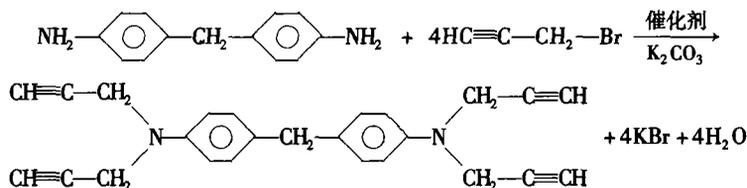
性。单体固化时无需固化剂,无挥发性;固化后的树脂耐湿热性好,显示出优良的电气性能。

本文合成了一种新型端炔丙基化合物 N,N,N,N-四炔丙基-4,4'-二氨基-二苯甲烷(TPDDM),并利用 FT-IR、DSC、TGA 等手段观察其固化特征和固化产物的热稳定性。

2 实验

2.1 设备及原材料

红外光谱在 NICOLET 550 红外光谱仪上测定;核磁共振氢谱在 ADVANCE 500HZ 核磁共振仪(德国



在氮气气氛条件下,将 4.9 g 二氨基二苯甲烷、10.35 g 碳酸钾、15 g 水、15 g 二氯乙烷和 0.4 g 催化剂加入到 100 mL 三口烧瓶中,搅拌加热到 70℃,然后在 2 h 内缓慢滴加完 20.8 g 溴丙炔,在此温度下继续加热反应 6 h,整个过程氮气保护。反应结束后,反应溶液水洗后经分液漏斗分离,除去水相,然后蒸去溶剂,用石油醚萃取,萃取产物用甲醇重结晶,得到淡黄色的晶体,收率为 86.8%,测得其熔点为 50~51℃。高效液相色谱表征其纯度为 98.4%,其红外谱见图 1。

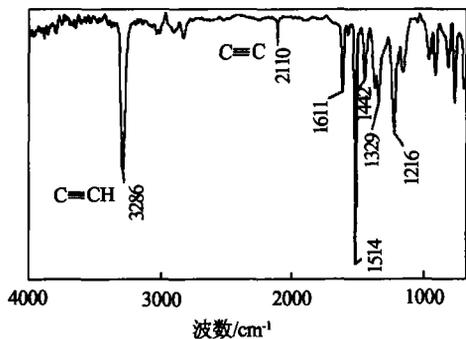


图 1 TPDDM 的红外谱图

Fig 1 ATR spectra of TPDDM

3 286 cm^{-1} 吸收峰是炔基上碳氢振动吸收峰;2 110 cm^{-1} 吸收峰是炔键碳碳骨架振动吸收峰;3 009 cm^{-1} 吸收峰是苯环上碳氢振动吸收峰;2 901 cm^{-1} 和 2 827 cm^{-1} 吸收峰是苯环上亚甲基的吸收峰;1 365 cm^{-1} 和 1 337 cm^{-1} 吸收峰是炔丙基上亚甲基的吸收峰。

以 CDCl_3 为溶剂, TMS 为内标得到 TPDDM 的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图,如图 2 所示。对应峰的分析:宇航材料工艺 2006 年 第 2 期

BRUKA 公司制造)上测得, CDCl_3 为溶剂,以 TMS 为内标;元素分析在德国 Elementarvario EL 元素分析仪上测定;熔点在 SGW X-4 显微熔点仪(上海精密科学仪器有限公司)上测得;热失重分析在 METTLER TOLEDO TGA/SDTA851 上测得,分别在空气和氮气中进行,升温速率为 10 $^\circ\text{C}/\text{min}$ 。p,p'-二氨基二苯甲烷为化学纯试剂;甲醇、二氯乙烷、碳酸钾为分析纯试剂;溴丙炔为工业级,经精馏后使用。

2.2 TPDDM 的合成及表征^[3-4]

TPDDM 的合成反应如下:

2.20 (4H, $-\text{CH}-$), 3.80 (2H, $\text{Ar}-\text{CH}_2-\text{Ar}$), 4.10 (8H, $\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{C}$), 6.80 (4H, $\text{N}-\text{Ar}-\text{H}$), 7.10 (4H, $\text{CH}_2-\text{Ar}-\text{H}$)。

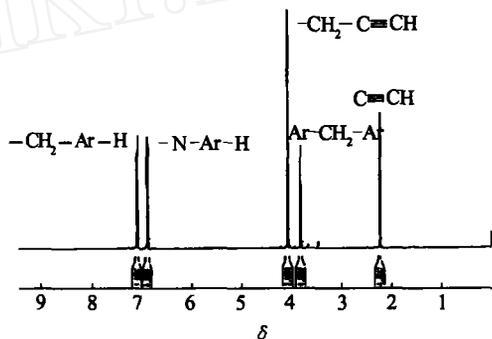


图 2 TPDDM 的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图

Fig 2 $^1\text{H-NMR}$ of TPDDM

3 结果与讨论

3.1 TPDDM 固化反应条件

图 3 为 TPDDM 固化过程的 DSC 图谱。

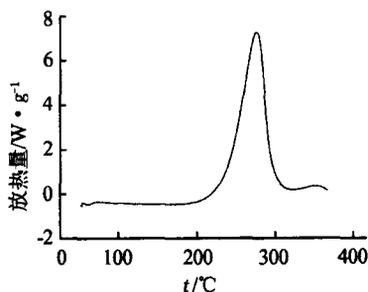


图 3 TPDDM 的 DSC 曲线

Fig 3 DSC curve of TPDDM

可以看出该固化反应的起始温度为 230 , 峰值温度为 276 , 反应终止温度为 295 , 所放热量为 1 665 J/g

图 4 为 TPDDM 在空气中固化时跟踪的红外谱图, 其中在波数 3 286 cm^{-1} 处的吸收峰是炔基上碳氢振动吸收峰, 2 111 cm^{-1} 吸收峰是炔键碳碳骨架振动吸收峰。随着温度的升高, 固化反应开始, 端炔丙基氢的不对称伸缩振动, 炔键骨架振动的吸收峰逐渐降低。可以看出随着固化温度的升高, 反应在持续进行, 230 固化 2 h 后, 波数 3 286 cm^{-1} 处的吸收峰显示出反应还未进行完全。

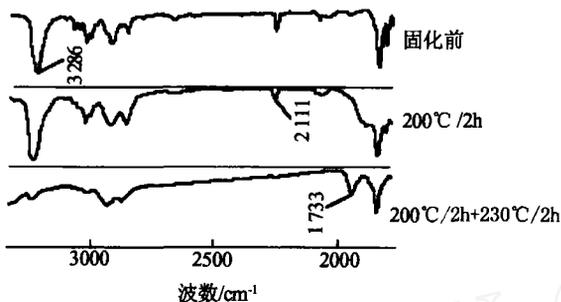


图 4 TPDDM 在空气中固化的红外谱图

Fig 4 FTIR spectras for TPDDM curing in air

图 5 为 TPDDM 在空气和氮气中固化后红外谱图。端炔丙基氢的不对称伸缩振动 (3 286 cm^{-1}), 炔键骨架振动的吸收峰 (2 111 cm^{-1}) 基本已消失, 说明反应进行得较完全。还有一点值得说明的是: 图 5 典型线 上出现 1 733 cm^{-1} 波数的吸收峰在图 5 曲线 上没有出现, 这可能是 TPDDM 的 C—N 键在空气中被氧化形成了新的结构。

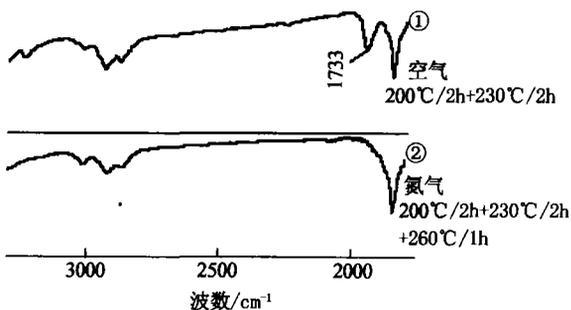


图 5 TPDDM 在空气和氮气中的固化产物红外谱图

Fig 5 FTIR spectras for TPDDM curing in air and N_2

通过以上对 TPDDM 固化过程的 DSC 分析和红外跟踪, 可知 TPDDM 在氮气气氛中按 200 / 2 h + 230 / 2 h + 260 / 1 h 固化可获得较好的固化产物。对于该炔的固化产物结构还在进一步研究。

3 2 TPDDM 固化产物热稳定性

TPDDM 固化产物的热失重曲线见图 6。

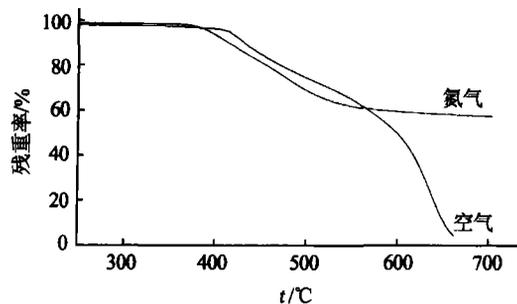


图 6 TPDDM 固化产物的热失重曲线

Fig 6 TG curves of TPDDM resin

可以看出在空气中固化产物起始失重率为 5% 的分解温度为 414.4 , 高于在氮气中的 392.8 , 随着温度的进一步升高, 在空气中的失重率一直低于同温度下在氮气中的失重率, 直到在 570 后, 在空气中固化产物的热分解速率才超过了在氮气中形成的固化产物的热分解速率, 在氮气中 700 残碳率为 53.9%, 在空气中全部分解。TPDDM 固化产物可能易被空气氧化, 进一步氧化交联, 使得分解速率降低。在氮气中的 TPDDM 固化产物在高温下分解的产物重新形成新的碳化物, 结构稳定, 保留了较高的残碳率^[5]。

4 结论

(1) TPDDM 固化反应的起始温度为 230 , 峰值温度为 276 , 反应终止温度为 295 , 所放热量为 1 665 J/g; (2) TPDDM 在氮气气氛中按 200 / 2 h + 230 / 2 h + 260 / 1 h 固化可获得较好的固化产物; (3) TPDDM 的固化产物在氮气中 700 残碳率为 53.9% , 在空气中全部分解。

参考文献

- 1 王晓红, 冯增国. 端炔丙基化合物的聚合反应研究进展. 化学通报, 1999; (7): 17 ~ 24
- 2 王乃兴. 有机合成中相转移催化作用. 化学世界, 1994; 35 (9): 450 ~ 453
- 3 Yamada Mitsuo et al Propargyl compounds and preparation thereof EP 0431700A2, 1990
- 4 罗永红, 扈艳红等. 炔丙双酚 A 基醚和 N,N,N',N'-四炔丙基 - 4,4'-二氨基 - 二苯甲烷树脂单体的合成与表征. 见: 陈祥宝. 第十三届全国复合材料学术会议论文集, 航空工业出版社, 2004: 355 ~ 360
- 5 Giorgio Montaudo, Concetto Puglisi et al Thermal degradation processes in poly(xylylene sulfides). Macromolecules, 1996; 29: 6 466 ~ 6 474

(编辑 李洪泉)

宇航材料工艺 2006年 第 2 期