

# 含偶氮邻苯二甲腈基团酚醛树脂的合成与性能

杨 洋 张 敏 雷 毅

(四川大学高分子科学与工程学院,成都 610065)

**文 摘** 利用高邻位酚醛树脂与邻苯二甲腈偶氮盐之间的偶合反应制备了带有邻苯二甲腈基团的新型高邻位酚醛树脂。结构中的腈基在加热条件下可以进行加成固化反应。通过相同方法制备了取代基团含量不同的酚醛树脂并进行了研究。结果表明:最高取代度为 89%,随着取代度的增加树脂的分子量呈现出递减的趋势。固化过程中偶氮键在 160~230 附近分解,腈基的加成固化出现在 260~340 。与传统的酚醛树脂相比,固化后的树脂具有更好的热稳定性和更高的残碳率。

**关键词** 酚醛树脂,高残碳,固化

## Preparation and Characters of Curable Phenolic Resin Based on Nitric Phenyl Azo Functional Novolac

Yang Yang Zhang Min Lei Yi

(College of Polymer Science and Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065)

**Abstract** Novel phenolic novolac resins, with phthalonitrile groups, capable of undergoing curing principally through the addition of polymerization of these groups, are synthesized by coupling reaction between novolac resins and phthalonitrile dizonium salt. Resins with varying relative concentration of the functional groups are synthesized and characterized. The diazo-coupling occurs to a maxm of 89%. The apparent molecule weight shows a downward drift with incese of degree of phthalonitrile substitution. During curing, the azo bond decomposes at 224~249 . The curing of nitrile groups occurs at 270~310 . The cured resins exhibit better thermal stability and higher char-yield rate than a conventional novolac resins.

**Key words** Phenolic resin, High-char polymer, Cure

### 1 引言

随着航天工业的发展,酚醛树脂由于自身的耐热性和高残碳的特性,被作为一种烧蚀材料进行特殊研究<sup>[1~2]</sup>。酚醛树脂的硅、碳复合增强材料在宇航工业中广泛应用<sup>[3]</sup>。在碳复合材料中酚醛树脂对烧蚀材料的性能起决定性的作用<sup>[4]</sup>,在传统的防热复合材料的基体材料中,酚醛树脂具有无可争辩的主导地位<sup>[5~6]</sup>。

为了满足对于树脂性能不断增长的要求,酚醛的一些性能还需要进一步的改善与提高。加成固化型酚醛不但有效克服了缩合固化酚醛加工过程中的不足,并且有利于材料残碳率的提高<sup>[3,7]</sup>。一般的加成固化型酚醛是通过在酚醛分子骨架上引入可进行加成固化反应的基团来实现的。近年来也出现了许多加成固化型酚醛的报道,如带有苯基马来酰亚胺基团<sup>[8]</sup>、苯丙烯基马来酰亚胺基团<sup>[9]</sup>、炔丙基<sup>[10]</sup>

收稿日期:2005-10-23

基金项目:先进功能复合材料技术国防科技重点实验室资助(51469)

作者简介:杨洋,1981年出生,硕士研究生,主要从事热稳定性聚合物及聚合物共混的研究工作

宇航材料工艺 2006年 第2期

— 33 —

以及苯乙炔基偶氮类酚醛树脂<sup>[11]</sup>等。大多数的此类酚醛树脂赋予了复合材料更加优异的热性能和良好的力学性能。基于这种思想,通过重氮偶合反应在酚醛的主链上引入邻苯二甲腈基团,并研究了这种树脂的固化和热性能。

## 2 实验

### 2.1 主要原料

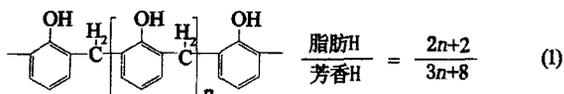
4-硝基邻苯二甲腈,工业品,山东德州埃法化学有限公司;醋酸锌,重庆北碚化工有限公司;氢氧化钠,天津第一化工厂;亚硝酸钠,成都长联化工有限公司;苯酚、酚醛(37%溶液)、硫酸、吡啶、连二硫酸钠,均为成都科龙化工有限公司。

### 2.2 主要表征仪器

红外光谱采用美国 Nicolet 560 型傅里叶红外仪, KBr 压片制样;核磁共振氢谱分析采用瑞士 Bruker AVANCE 300 MHz 核磁共振波谱仪,用氘代丙酮作溶剂;高效凝胶色谱(GPC)采用 Agilent Hoolc GPC 仪,四氢呋喃作为淋洗剂,流速为 1 mL/min;热分析采用杜邦公司的 TA2910 DSC 分析仪,升温速度为 10 /min,氮气氛;热失重分析(TGA)采用上海天平仪器厂 WRT-2 分析仪检测,升温速度为 10 /min,氮气氛。

### 2.3 高邻位酚醛树脂的合成

将苯酚(500 g, 1.07 mol)和甲醛(37%的溶液, 60 mL)、1.3 g 醋酸锌加入三颈烧瓶中,在油浴中加热至 100~102 ,搅拌 4 h,升温至 140 ,搅拌 90 min。将得到的黄色酚醛沉淀冷却至室温,研磨成粉末。收率为 87%。红外检测: 3 240  $\text{cm}^{-1}$  为  $-\text{OH}$  特征吸收峰;产品的苯环对位取代特征吸收峰(808  $\text{cm}^{-1}$ )很弱,在指纹区 752  $\text{cm}^{-1}$  处有一个强度很大的邻位取代特征吸收峰表明合成了高邻位酚醛树脂。产物的核磁共振氢谱也证明了其结构。酚羟基上的化学位移为 9.34;芳环上的氢的化学位移为 7.00;亚甲基上的氢的化学位移为 3.80;根据核磁共振氢谱可得到酚醛树脂的平均官能度  $f$  和数均分子量  $M_n$ 。



根据式(1)中的芳香族氢和脂肪氢的比例关系

可以算出酚醛树脂的  $f=4.3$ ,  $M_n=447$ 。

### 2.4 4-氨基邻苯二甲腈的合成

将 47.5 g 连二硫酸钠和 270 mL 蒸馏水加入三颈瓶中,在室温下冷凝回流。将 10 g 4-硝基邻苯二甲腈溶于 40 mL 吡啶,将溶液滴加入三颈瓶中,滴加完毕搅拌 1 h,加入 100 mL 蒸馏水并冷却至 4 ,过滤得到白色晶体,用热水重结晶得到 4-氨基邻苯二甲腈。收率为 31.4%。红外检测:  $-\text{CN}$  特征吸收峰为 2 252  $\text{cm}^{-1}$ ;  $-\text{NH}_2$  的特征吸收峰为 3 419  $\text{cm}^{-1}$  和 3 450  $\text{cm}^{-1}$ ;苯环的骨架振动吸收峰出现在 1 598  $\text{cm}^{-1}$ , 1 513  $\text{cm}^{-1}$  和 1 477  $\text{cm}^{-1}$ ,在 1 355  $\text{cm}^{-1}$  附近的硝基峰已经消失。

### 2.5 含偶氮邻苯二甲腈酚醛树脂的合成

含偶氮邻苯二甲腈酚醛树脂(ADAN)的合成通过 4-氨基邻苯二甲腈与高邻位酚醛树脂的重氮偶合反应实现,如图 1 所示。将 1.5 g 高邻位酚醛溶于 15 mL 1 mol/L 的 NaOH 溶液中。将 2.5 g 4-氨基邻苯二甲腈溶于 20 mL 70% 的硫酸溶液,充分搅拌冷却至 0~5 。将 10 mL 溶有 2.7 g 亚硝酸钠的溶液滴加到上述溶液中。将所得溶液滴加入制备的酚醛溶液中。滴加过程中用碱溶液调节体系的 pH 值保持在 6~7。得到红色沉淀,抽滤,热水洗涤,干燥。收率为 87.7%。

应用同样的方法制备了偶氮邻苯二甲腈基团含量不同的 ADAN 酚醛树脂。

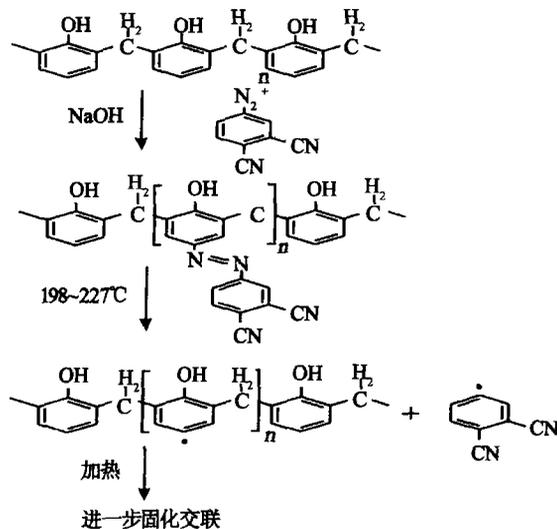


图 1 ADAN 的合成与固化

Fig 1 Synthesis and curing of ADAN

### 3 结果与讨论

#### 3.1 树脂的表征

由图 2 可看出,图中  $2217\text{ cm}^{-1}$  出现  $-\text{CN}$  的特征吸收峰; $3300\sim 3600\text{ cm}^{-1}$  出现酚羟基特征吸收峰; $1530\text{ cm}^{-1}$  出现偶氮双键的特征吸收峰; $1632\sim 1491\text{ cm}^{-1}$  为苯环的呼吸振动特征峰。ADAN 的核磁共振氢谱显示亚甲基上的氢的化学位移为 3.81; 偶氮邻苯二甲腈基团中芳香氢的化学位移为 7.89~8.39。ADAN 中邻苯二甲腈基团的取代程度可以从其核磁共振氢谱的亚甲基氢与芳香氢的相对强度计算得到。取代度见表 1。取代度为 23%~89%。虽然采用过量的重氮盐参与反应,最大的取代度只能达到 89%。

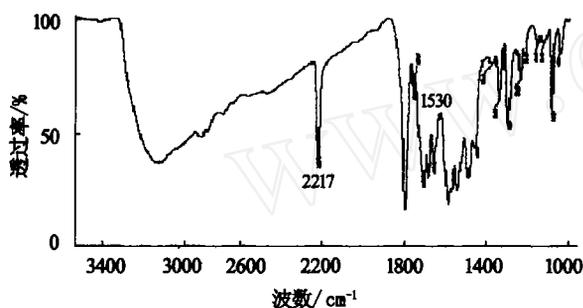


图 2 ADAN 的红外光谱

Fig 2 IR spectrum of ADAN

表 1 ADAN 体系的分子特性

Tab 1 Molecular characteristics of ADAN systems

树脂	取代度 / % (摩尔分数)	$\eta / 10^{-3} \text{ dL} \cdot \text{g}^{-1}$ (30 °C)	$M_n$	$M_w$
高邻位酚醛	0	96	1 014	3 021
ADAN - 1	23	100	786	1 140
ADAN - 2	46	99	703	872
ADAN - 3	71	79	608	768
ADAN - 4	89	66	621	847

注: 1) 在四氢呋喃中测得。

重氮盐的偶合反应一般情况下发生在苯环的对位。在苯环对位没有取代的情况下偶合反应通常不会在邻位发生<sup>[12-13]</sup>。当反应中重氮盐的用量增加时,树脂的取代度也随之增加,但最高只达到 89%,这可能是偶氮邻苯二甲腈基团较大的空间位阻效应引起的。树脂的分子量由 GPC 测出,见表 1。随着取代度的增加,体系的  $M_n$  和  $M_w$  呈现下降趋势。随着取代度从 0 增加到 89%,体系的  $M_n$  从 1 014 下降

到 621; $M_w$  从 3 021 下降到 847。这种现象是大分子流体力学体积随着取代基增多而减小的结果。邻苯二甲腈基团与酚醛树脂相比刚性较强且与酚醛分子结构不共平面。这样的基团使酚醛树脂形成一种类似于梳型的分子结构,从整体上减小了树脂的体积。这种现象在树枝状大分子中很普遍<sup>[14]</sup>。

#### 3.2 ADAN 的固化

ADAN 的典型 DSC 固化曲线如图 3 所示。图中两个放热峰说明树脂为两步固化。第一个放热峰在 200~250,第二个放热峰在 260~340。ADAN 体系与零取代的高邻位酚醛的第一步固化的数据见表 2。

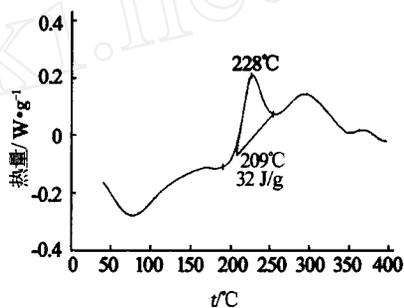


图 3 ADAN - 2 的 DSC 固化曲线

Fig 3 DSC thermogram of ADAN - 2

表 2 ADAN 体系 DSC 固化特性<sup>1)</sup>

Tab 2 DSC cure characteristics of ADAN systems

聚合物	$T_i /$	$T_{max} /$	$T_e /$	$H / \text{J} \cdot \text{g}^{-1}$
ADAN - 1	198	224	267	67.8
ADAN - 2	206	227	270	69.0
ADAN - 3	213	232	274	85.9
ADAN - 4	225	249	275	104.1
高邻位酚醛	157	162	254	30.0

注 1):  $T_i$  起始温度;  $T_{max}$  峰值温度;  $T_e$  终止温度。

在早期的报道中证明了一些加成固化型酚醛树脂的固化反应动力学主要依赖于取代基在酚醛主链上的分布程度<sup>[15]</sup>,取代的程度越大就越有利于固化。ADAN 起始的固化温度比没有取代的酚醛要高。其主要原因是因为第一步固化反应中,偶氮双键断裂需要一定的能量。

如图 4 所示,树脂固化反应的热焓随着取代程度的增加而大致呈线性增加。ADAN 体系所有的 DSC 曲线都出现了两个固化峰。第一个固化峰的峰值温度在 224~249;第二个固化峰峰值温度在

270 ~ 310 。分别对应着树脂偶氮结构中 N=N 双键的断裂引起的交联固化反应和由腈基所引起的固化反应。

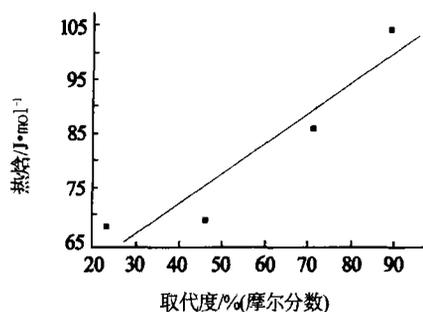


图 4 ADAN体系的热焓变化

Fig 4 Variation of heat extent with phthalonitrile substitution

通过红外跟踪分析树脂的固化过程。因为酚醛树脂的固化过程中结构中的亚甲基并不参加反应, 所以将  $2900\text{ cm}^{-1}$  处的亚甲基特征吸收峰作为内标, 将树脂在  $220^\circ\text{C}$  恒温 2 h。原来  $1530\text{ cm}^{-1}$  处的偶氮键的特征吸收峰完全消失, 表示偶氮双键全部分解;  $2315\text{ cm}^{-1}$  处的  $-\text{CN}$  特征吸收峰大幅度减小, 与亚甲基吸收峰比较有 93% 的  $-\text{CN}$  进行了反应。进一步证明了固化反应分别由偶氮双键的断裂和腈基反应两步完成。

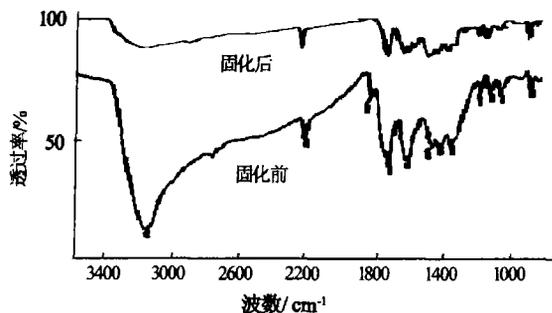


图 5 ADAN固化前后的红外光谱

Fig 5 IR spectrums of cured and uncured ADAN

### 3.3 ADAN的固化机理

曾经有报道证明酚醛的网状交联结构依赖于最终的固化温度<sup>[11]</sup>, 实验中所有的树脂在  $220^\circ\text{C}$  经过 2 h 都可以得到充分固化。

由于固化中存在多种聚合途径, 目前检测手段还十分有限, 所以酚醛树脂真实的固化机理依然很模糊<sup>[11,15]</sup>。但是初步认为: 邻苯二甲腈基可与酚羟基发生固化反应<sup>[16]</sup>, 酚羟基进攻腈基基团形成环状结构, 而后与另一个腈基进一步反应形成大分子结

构 (见图 6)。ADAN 的第二步固化过程属于类似的反应。

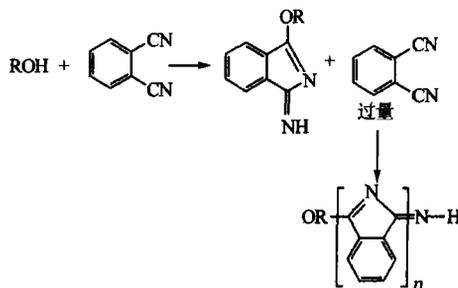


图 6 邻苯二甲腈树脂的固化机理

Fig 6 Curing mechanism of phthalonitrile resin

偶氮双键是非常弱的化学键, 在热的作用下容易分解而产生自由基。ADAN 中偶氮键的分解过程如图 7 所示。

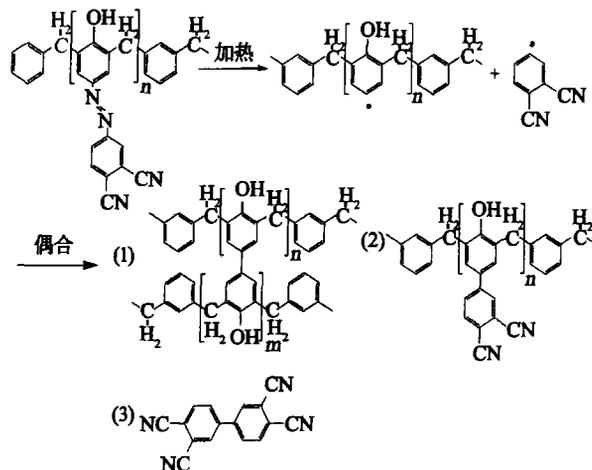


图 7 ADAN的偶氮键的固化反应

Fig 7 Curing reaction of ADAN

由偶氮键断裂产生的自由基可能发生三种反应: (1) 两个酚醛主链上的自由基发生偶合。这种情况两个酚醛的主链由一个联苯的结构交联在一起, 有利于结构的稳定。(2) 酚醛主链上的自由基与邻苯二甲腈结构上的自由基相互偶合。形成了稳定的联苯结构。(3) 两个邻苯二甲腈结构上的自由基相互偶合, 之后腈基进一步发生交联形成稳定的网状结构。

### 3.4 ADAN的热性能

树脂在  $220^\circ\text{C}$  恒温固化 1 h。以未取代的高邻位酚醛树脂作为参照, 热失重数据见表 3。热失重曲线见图 8。

表 3 ADAN 的热解特性

Tab 3 Thermal decomposition characteristics of ADAN

聚合物	$T_i /$	$T_{max} /$	$T_c /$	残碳率 <sup>1)</sup> / % (质量分数)
Novolac	350	420	700	37.01
ADAN - 1	250	560	700	78.07
ADAN - 2	240	580	700	80.10
ANAN - 3	230	540	700	80.45
ADAN - 4	240	570	700	58.21

注 1): 残碳率数值为 700 时所测。

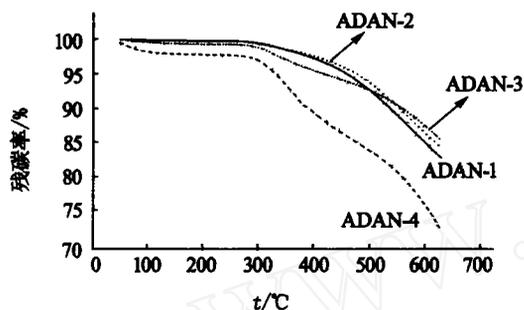


图 8 ADAN 体系的热失重曲线

Fig 8 TGA curves of ADAN system

热分解明显分为两个部分。一个小的热失重峰出现在 230 ~ 250 。对应着偶氮双键的分解。失重约为 2% ,与树脂中氮的含量大体一致。大的失重峰出现在 540 ~ 700 。对应着聚合物的分解。与高邻位酚醛 350 的起始分解温度相比大大降低。温度的降低主要是该体系中的偶氮双键引起的。同时,起始分解温度随着体系中取代度的增加而逐渐升高。

与高邻位酚醛树脂相比 ADAN 体系的残碳率较高。其中 ADAN - 1、ADAN - 2 和 ADAN - 3 在 700 时的残碳率约为 80%。而未取代的高邻位酚醛树脂在 700 时的残碳率仅仅为 37%。但是当体系的取代度提高到 89%时,700 时的残碳率却下降到 58.21%。这种现象有待于进一步的研究。

#### 4 结论

通过 4 - 氨基邻苯二甲腈与高邻位酚醛之间的重氮偶合反应制备了带有偶氮邻苯二甲腈结构的加成固化型酚醛树脂。由于取代基中苯环结构的空位阻效应该 ADAN 体系中邻苯二甲腈结构的最大取代度只能达到 89%。通过 DSC 分析,ADAN 体系表现了相对较高的固化温度。固化呈现两个步骤, 宇航材料工艺 2006 年 第 2 期

分别为偶氮分解后的自由基偶合和腈基的固化反应。当取代度为 20% ~ 50%时,树脂 700 的残碳率最高可达到 80%。ADAN 树脂的高残碳率使其可以作为耐高温及烧蚀材料应用。

#### 参考文献

- Knop A, Pilato L A. Phenolic resins, chemistry, application and performance, future directions Heidelberg: Springer, 1985
- Kopf P W, Little A D. Phenolic resins In: Kirk-Othmer encyclopedia of chemical technology, New York: John Wiley, 1991; 18: 603
- John Wiley In Encyclopaedia of Polymer Science and Engineering Vol 11, 2nd ed 1988: 45
- L Yongkang Thermosetting polymeric materials In: 36<sup>th</sup> Internal SAMPE Symp., 1991: 1 128
- Salamone J C ed Polymeric materials encyclopaedia Vol 2 CRC Press: Boca Raton, FL, 1996: 946
- Fitzer E, Geigl K H et al Thermal characterization of phenolic resins Carbon, 1980; 18: 265
- Reghunadhan Nair C P. In: Ghosh A K ed Proceedings of "polymers 99", International symposium on polymers beyond AD, 2000
- Bindu R L, Reghunadhan Nair C P, Ninan K N. J. Phenolic resins bearing maleimide groups: synthesis and characterization Appl Poly Chem., 2000; 38: 641
- Bindu R L, Reghunadhan Nair C P, Ninan K N. J. Thermal characteristics of addition-cure phenolic resins Appl Polym. Sci., 2000; (80): 1 664
- Bindu R L, Reghunadhan Nair C P, Ninan K N. Polym. Intmat. Vol 50, 2001
- Reghunadhan Nair C P, Ninan K N. Addition curable phenolic resins on ethynyl phenyl azo functional novolac Polymer, 2002; 43: 2 609 ~ 2 617
- Szele I, Zollinger H. Azo coupling reactions, structures and mechanisms In: Top Curr Chem., 1983; 112: 1
- Hegarty A F. In: Patai S ed The Chemistry of Diazonium and Diazo Groups, Part 2 New York: Wiley, 1978: 545
- Burchard W. Advance in Dendritic Macromolecules Polym. Sci., 1999; 143: 113
- Sastri S B, Keller T M, Jones K M, Armstrong J P. Macromolecules, 1993; 26: 6 171
- Ting R Y, Keller T M, Price T R et al Characterization of the cure of diether-linked phthalonitrile resins In: American Chemical Society, 1982: 337 ~ 350

(编辑 吴坚)