

邻苯二甲腈基联苯型酚醛树脂的制备与性能

罗振华¹ 张勃兴^{1,2} 周 恒^{1,2} 韩伟健¹ 赵 彤¹

(1 中国科学院化学研究所,北京 100080)

(2 中国科学院研究生院,北京 100039)

文 摘 以碱为催化剂,通过联苯型酚醛树脂与4-硝基邻苯二甲腈之间的亲核取代反应,制备了邻苯二甲腈基联苯型酚醛树脂(PBN)。流变性能测试结果表明,PBN树脂在180~300℃,黏度<400 mPa·s,表明该树脂具有优良的加工性能。DSC测试结果表明,PBN树脂的固化温度为280~450℃,固化反应峰值温度为377℃,固化放热约为187 J/g。该树脂表现出优良的耐热性,其储能模量起始下降温度高于450℃, $T_d^{5\%}$ 约为529℃,氮气氛围、900℃残碳率约为78%。

关键词 邻苯二甲腈,联苯型酚醛树脂,加成固化,工艺性,耐热性

Preparation and Properties of a Novel Phthalonitrile Functional Biphenyl-Type Novolac Resin

Luo Zhenhua¹ Zhang Boxing^{1,2} Zhou Heng^{1,2} Han Weijian^{1,2} Zhao Tong¹

(1 Institute of Chemistry, the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190)

(2 Graduate School of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039)

Abstract A novel phthalonitrile functional biphenyl-type novolac resin (PBN) was synthesized by nucleophilic substitution reaction between 4-nitrophthalonitrile and biphenyl-type novolac resin using base as catalyst. The results of rheology show that the complex viscosity of PBN resin is below 400 mPa·s at 180 to 300℃, indicating that the resin possesses excellent processing capability. DSC curve of PBN resin reveals that the thermal polymerization reaction occurs between 280℃ and 450℃ with peak temperature of 377℃ and exothermic enthalpy of 187 J/g. PBN resin exhibits excellent thermal stability. The results of TGA shows that $T_d^{5\%}$ and $R_{900^\circ\text{C}}$ are about 529℃ and 78%, respectively.

Key words Biphenyl-type novolac, Phthalonitrile-etherified, Addition-curable, Processing capability, Thermal stability

0 引言

联苯型酚醛树脂(BN)是通过联苯二甲醚与苯酚间的傅-克反应制备的一种酚醛树脂,其分子主链中含有联苯结构,且酚羟基含量大幅降低,赋予树脂低吸湿率、热氧稳定性以及本征阻燃的优点^[1]。其分子结构见图1。邻苯二甲腈聚合物是一类重要的高性能树脂,表现出高 T_g (>450℃)、突出的热稳定性和热氧稳定性、优良的力学性能以及卓越的耐湿、耐火和耐化学腐蚀性能等一系列优点^[2-3]。

借鉴上述两种树脂的性能特点,本文设计了一种新型树脂体系。本文利用BN树脂与4-硝基邻苯二甲腈之间的亲核取代反应,制备了邻苯二甲腈基联苯型酚醛树脂(PBN)并对该树脂的工艺性能、热固化行为及耐热性进行研究,考察该树脂作为烧蚀防热基体树脂的适用性。

1 实验

1.1 原材料

收稿日期:2010-11-17

基金项目:国家自然科学基金支持项目:50903086

作者简介:罗振华,1976年出生,博士,副研究员,主要从事耐高温、烧蚀复合材料基体树脂的设计、制备及性能研究。E-mail:z. h. luo@iccas. ac. cn

BN, 自制, $M_n = 596$; 4-硝基邻苯二甲腈(工业级, 石家庄埃法化学科技有限公司); N,N-二甲基乙酰胺(DMF)、无水碳酸钾、盐酸和六次甲基四胺(化学纯, 北京化工厂)。

1.2 测试

FT-IR 谱图测试采用 KBr 盐片涂膜法, 在 Bruker Tensor 27 型红外光谱仪上进行。 $^1\text{H-NMR}$ 谱图测试在 Bruker Avance 400MHz 核磁共振谱仪上进行, 以 DMSO 为溶剂, Me₄Si 为内标, 其中的 H 原子化学位移定为 0。GPC 测试在 Waters 1515 凝胶渗透色谱仪上进行, 以四氢呋喃为流动相, 聚苯乙烯微球作为固定相, 测试时流动相的流速为 1 mL/min, 温度为

25℃。流变性能测试采用 TA 公司的 AR2000 型流变仪, 测温范围 40 ~ 250℃, 升温速率 3℃/min。DSC 测试采用 Mettler Toledo DSC 822 型差示扫描量热分析仪, 以 N₂ 为测试氛围, 流速为 50 mL/min, 升温速率为 20℃/min, 测试范围为 30 ~ 450℃。DMA 测试采用德国 Netzsch DMA 242c 型动态热分析仪, 测温范围为 30 ~ 450℃, 升温速率为 5℃/min, N₂ 氛围, 流速为 50 mL/min。TGA 测试采用 Netzsch STA409PC 热分析仪, N₂ 氛围, 流速 50 mL/min, 升温速率为 10℃/min, 测温范围 30 ~ 900℃。

1.3 树脂的制备

PBN 树脂的合成过程如图 1 所示。

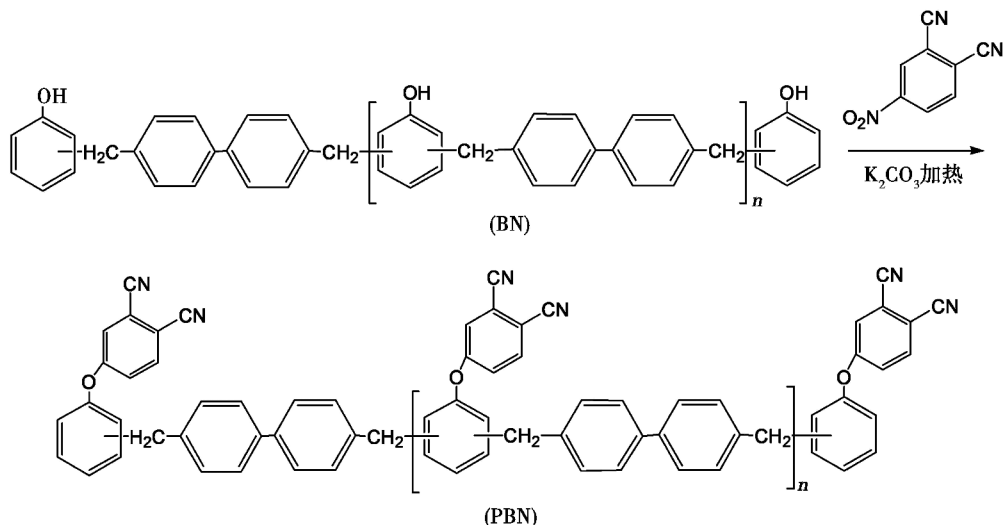


图 1 PBN 树脂的合成路线

Fig. 1 Synthesis protocol of PBN resin

树脂具体的合成步骤如下:

取 BN 树脂 17 g、DMF 溶剂 80 mL, 加入到装配有搅拌器、温度计、冷凝管的 250 mL 三口瓶中。边搅拌边溶解, 待树脂完全溶解, 加入 5 g 的无水 K₂CO₃, 搅拌均匀, 溶液呈棕黑色。称取 4-硝基邻苯二甲腈 11.6 g, 加入到反应瓶中, 搅拌至完全溶解, 加热至 80℃, 保温反应 16 h。反应结束, 冷却至室温, 边搅拌边缓慢把反应液倒入 500 mL 水中产物从水中析出, 经干燥, 最终制备 PBN 树脂 21.7 g, 产率 84.2%。

1.4 树脂固化样品的制备

PBN 树脂固化物的制备: 把 PBN 树脂样品置于烘箱中固化, 其固化条件为 180℃/4 h + 220℃/4 h + 250℃/4 h + 280℃/6 h + 300℃/10 h + 375℃/5 h。

线型酚醛树脂固化物的制备: 取线型酚醛树脂 (M_n 为 636) 21.6 g 溶于 40 mL 乙醇, 向其中加入 2.95 g HTMA, 搅拌至溶解完全。旋蒸除去乙醇溶剂, 最终获得加有六次甲基四胺的线型传统酚醛树脂 (Novolac+HMTA)。该树脂的固化条件为: 120℃/2 h + 140℃/2 h + 160℃/2 h + 180℃/4 h。

2 结果与讨论

2.1 树脂的合成与表征

采用 FT-IR 和 $^1\text{H-NMR}$ 对 PBN 树脂的结构进行表征, 结果分别如图 2 和图 3 所示。

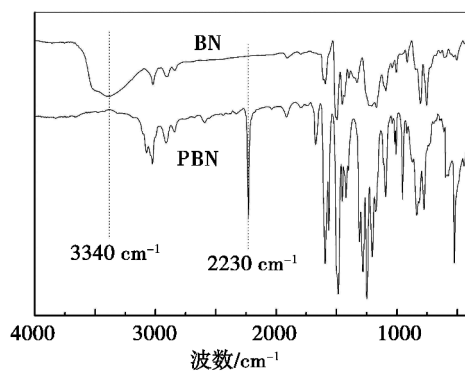


图 2 PBN 和 BN 树脂的 FT-IR 谱图

Fig. 2 FT-IR spectra of PBN and BN resin

由图 2 可以看到, PBN 树脂的红外谱图中 2 230 cm^{-1} 处对应于 $-\text{C}\equiv\text{N}$ 键特征吸收的出现证实了邻苯二甲腈基团被成功引入到树脂的分子结构中; 3 340 cm^{-1} 处

对应酚羟基的消失,表明酚羟基已经发生了取代反应。

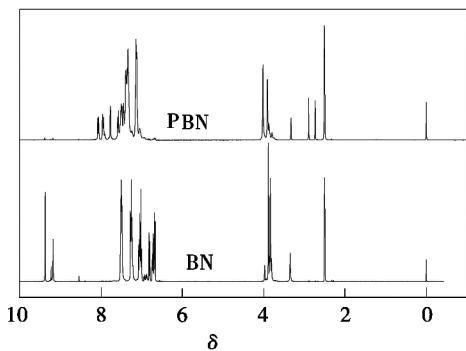


图3 PBN和BN树脂的¹H-NMR谱图

Fig. 3 ¹H-NMR spectra of PBN and BN resin

PBN树脂¹H-NMR谱图中化学位移8.5~10处对应于酚基质子氢的共振信号消失,而在8.0~8.5出现了邻苯二甲腈基团的苯环质子氢的新的共振信号。该结果也证实了取代反应的发生。

采用GPC表征了PBN树脂和BN树脂的分子量分布特征,结果如图4所示,表1给出了树脂GPC曲线的特征参数。

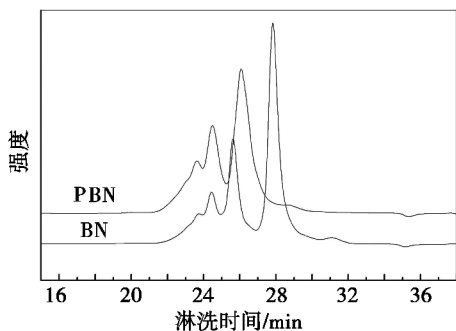


图4 PBN和BN树脂的GPC曲线

Fig. 4 GPC curves of PBN and BN resin

表1 BN和PBN树脂的GPC曲线的典型参数

Tab.1 Typical parameters of GPC curves for BN and PBN resins

树脂	M_n	M_w	M_w/M_n
BN	596	761	1.28
PBN	833	1048	1.26

图4中酚醛母体和PBN树脂的GPC曲线具有类似的外型轮廓,表明二者的分子量分布特征相似;相对于BN母体而言,PBN树脂的淋洗时间缩短,表明其分子量较大。由表1可以看出,邻苯二甲腈基团的引入的确使PBN树脂具有较高的分子量,但是它与其母体BN树脂的分散度指数(M_w/M_n)相近,说明取代反应并未改变树脂的分子主链结构,二者的分子量分布特征相似。

2.2 树脂的工艺性评价

PBN树脂易溶于丙酮、丁酮、乙酸乙酯、四氢呋喃等常见的低毒溶剂,胶液对玻璃纤维、石英纤维等

具有很好的浸润性,可以方便地进行预浸料制备。制备的胶布室温黏性较好,具有良好的铺覆性,适用于模压工艺成型复合材料。

对PBN树脂进行了流变性能测试(图5)。可以看到,温度升至约175℃时,PBN树脂的黏度已小于1 Pa·s;温度约为195℃时,黏度值达到约400 mPa·s,此低黏度的状态可以保持到约305℃,表明PBN树脂具有约110℃的加工窗口,此结果也说明该树脂有望满足RTM对树脂加工工艺性能的要求,适用于RTM工艺制备复合材料^[4]。当温度升高到310℃时,树脂的黏度开始快速增大,表明树脂在此温度下可以较快地进行交联固化。

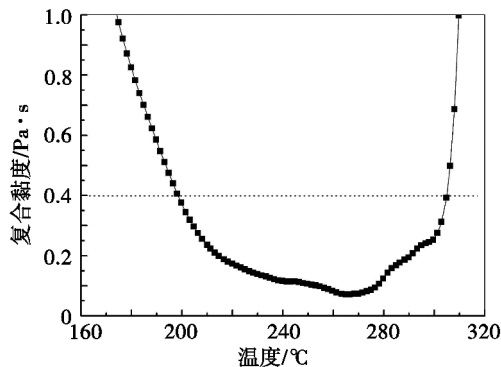


图5 PBN树脂的流变曲线

Fig. 5 Rheology curve of PBN resin

2.3 树脂的固化行为

图6为该树脂的DSC测试曲线。可以看到,在300~450℃,出现了一个明显的放热峰,其峰值温度约为386.24℃,固化放热为187.57 J/g。此固化放热峰对应于PBN树脂的热聚合反应,该聚合反应的放热温度范围较宽,且固化放热量较小,表明PBN树脂的固化反应温和易于控制。根据DSC曲线,大体确定了BN树脂的固化条件如下:180℃/4 h+220℃/4 h+250℃/4 h+280℃/6 h+300℃/10 h+375℃/5 h。另外,对经过375℃/5 h的后处理的样品进行了DSC测试,可以看到,该样品的DSC曲线呈直线状态,无固化放热峰出现,说明树脂已经基本固化完全。

美国海军实验室的Keller等^[5-6],采用不同类型的二元酚制备了一系列邻苯二甲腈单体,并通过加入二元胺实现了树脂的固化。但是,DSC结果表明,该研究报道的树脂仍呈现出结晶性的特点,这对于加工性是不利的,而且尽管其固化放热峰的峰值温度较低(约为270℃),但其固化放热峰非常小,表明其固化反应非常缓慢,因此即使经过高温长时间处理(325℃/8 h+350℃/16 h+375℃/16 h)仍无法固化完全。相比较而言,PBN树脂无需外加催化剂,不存在结晶性的问题,其固化放热峰明显,放热可达187.57 J/g,表明其固化反应明显加快,这对于获得高交联密

度的固化结构非常有利。分析其原因为 PBN 树脂以大分子的 BN 树脂为母体,本身为大分子链,且其分子结构中邻苯二甲腈基团密度较高,根据 Carothers 方程,PBN 树脂可以通过较低程度的交联反应即可实现 PBN 树脂的凝胶固化,这对于树脂获得优良的性能是非常有利的。

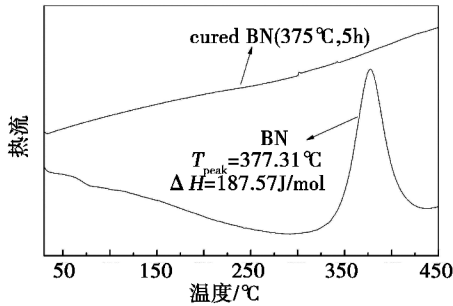


图6 PBN树脂及其固化物的DSC曲线

Fig.6 DSC diagrams of PBN resin and cured BN resin

2.4 树脂固化物的热性能评价

PBN树脂固化物强度高、硬度大,采用DMA和TGA评价了其耐热性和热稳定性,其结果见图7和图8,表2给出了TGA曲线的特征参数。

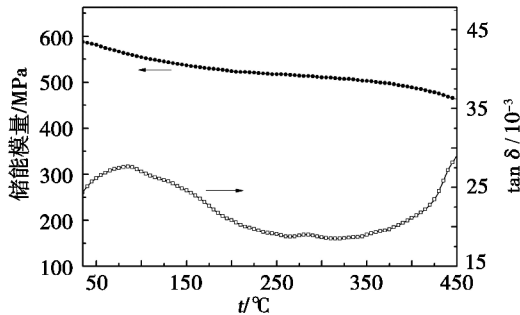


图7 PBN树脂浇注体的DMA曲线

Fig.7 DMA curves of cured PBN resin

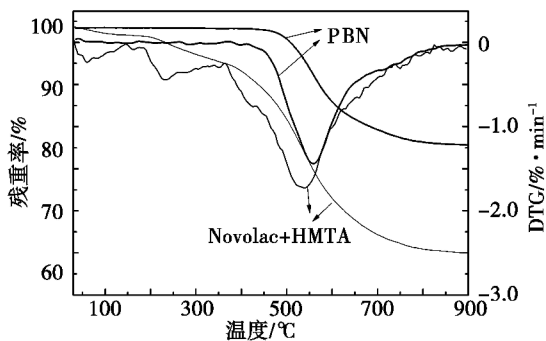


图8 PBN和线型酚醛树脂固化物的TGA曲线

Fig.8 TGA curves of cured PBN and novolac resin

由图7可以看到,当温度达到450 °C时,PBN树脂固化物的储能模量还未表现出明显下降的趋势,tanδ峰值还未出现,表明该树脂具有优异的耐热性。

图8表明PBN树脂固化物的热稳定性相对传统酚醛树脂大幅提高。表2表明,PBN树脂固化物 $T_d^{5\%}$ 宇航材料工艺 <http://www.yhclgy.com> 2011年 第4期

和 $R_{900^\circ\text{C}}$ 比传统酚醛树脂分别提高了约174 °C和18%。PBN树脂通过对BN树脂结构中的酚羟基进行亲核取代反应,把酚羟基转变为二苯醚结构,既提高了树脂的热氧稳定性,又提高了树脂结构中芳环的含量,赋予了树脂耐高温、高残碳率的优点。

由图8中的DTG曲线可以看到,PBN树脂的最大热失重速率为1.44%/min,该值明显低于传统酚醛树脂(1.73%/min)。该测试结果表明BN树脂在热解过程中分解量少,且分解速率低,烧蚀过程中在复合材料内部产生的内压会相对较小,这对于提高材料的烧蚀性能非常有利。

表2 PBN和线型酚醛树脂固化物TGA曲线的典型参数

Tab.2 Typical parameters of TGA curves for cured PBN and Novolac resin

树脂	$T_d^{5\%}/^\circ\text{C}$	热分解最大速率温度/ $^\circ\text{C}$	900 °C残碳率/%
PBN	529.1	558.0	78.0
Novolac+HMTA	355.6	551.9	60.8

3 结论

PBN具有优良的溶解性,易溶于乙酸乙酯、丙酮、四氢呋喃等常见溶剂。流变性能测试结果表明,BN树脂在180~300 °C黏度值 $<400\text{ mPa}\cdot\text{s}$,表明该树脂加工性能优良。DSC测试结果表明,PBN树脂的固化温度为280~450 °C,固化反应峰值温度为377 °C,固化放热约为187 J/g,说明该树脂固化反应温和容易控制,具有优良的固化性能。PBN树脂的固化物表现出优良的耐热性,其储能模量起始下降温度高于450 °C, $T_d^5\%$ 约为529 °C, $R_{900^\circ\text{C}}$ 约为78%。

参考文献

- [1] 朱其仁,李锦春,王丽娟,等. 苯酚亚联苯型酚醛树脂的合成与表征[J]. 化工学报,2009,60(4):1052-1056
- [2] Dominguez D D, Keller T M. Properties of phthalonitrile monomer blends and thermosetting phthalonitrile copolymers [J]. Polymer,2007(48):91-97
- [3] 郑劲东. 舰船用新型耐高温阻燃结构材料-聚邻苯二甲腈复合材料[J]. 材料导报,2002,16(10):63-66
- [4] Yan Y H, Shi X M, Liu J G, et al. Thermosetting resin system based on novolak and bismaleimide for resin-transfer molding[J]. Journal of Applied Polymer Science,2002(83):1651-1657
- [5] Keller T M, Sastri S B. Phthalonitrile polymers; cure behavior and properties[J]. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry,1999(37):2105-2111
- [6] Sastri S B, Keller T M. Phthalonitrile cure reaction with aromatic diamines [J]. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry,1998,36(11):1885-1890

(编辑 吴坚)