

# 含炔基酚醛树脂的合成与表征

王明存 赵彤

(中国科学院化学研究所高技术材料室,北京 100080)

**文 摘** 研究了普通 Novolac 线性酚醛、氨催化 resol 型酚醛的炔丙基化树脂的简便合成;采用 FTIR、HNMR、GPC 等表征了其分子结构;研究影响热固化过程的因素(分子量、炔基含量、羟甲基含量)和典型树脂的固化动力学。黏度测定、DMA、TGA 等分析结果表明该类树脂具有良好的工艺性,100 的黏度不超过 400 mPa·s;树脂可以在 200~250 进行热固化;热固化物耐热性比传统酚醛树脂有明显改进,DMA 表明树脂固化物具有高达 370 的玻璃化温度,TGA 则表明其初始热分解温度在 400 以上;XRD 结果表明树脂固化物的碳化物是典型的玻璃碳。

**关键词** 炔基,酚醛树脂,结构,热固化,耐热性

## Novel Ethynyl-containing Novolac Resins-synthesis and Characterization

Wang Mingcun Zhao Tong

(Laboratory of High-tech Materials, Institute of Chemistry, The Chinese Academy of Science, Beijing 100080)

**Abstract** This paper reports the convenient synthesis of propargyl modified novolac and resol resins. Molecular structures are characterized by FTIR, HNMR and GPC methods. The effects of molecular weights, ethynyl contents and methylol contents on thermal cure and cure kinetics of typical propargyl resins are also reviewed. The results show that novel resins have excellent processability. The viscosities at 100 are not higher than 400 mPa·s. The resins can be thermally cured at 200 to 250. The cured materials improve thermal stability. DMA analysis shows their  $T_g$  are up to 370 and TGA show initial decomposition temperatures are higher than 400. XRD results of carbon from the cured materials show these carbon materials are typical glass carbon.

**Key words** Ethynyl groups, Novolac resins, Structure, Thermal cure, Thermal stability

### 1 前言

酚醛树脂由于具有阻燃、耐烧蚀等其它低成本树脂不具有的性能,在航天器热结构材料和烧蚀材料上有广泛的应用<sup>[1]</sup>。缺点是固化物脆性大,耐热氧化性差,需要外加催化剂进行高温固化,树脂贮存性差,缩合固化放出大量小分子挥发分,不适用于 RTM 工艺和大尺寸部件的缠绕工艺等。从酚醛分子结构和固化化学着手进行改性,已成为防热复合材料基体树脂研究的热点<sup>[2]</sup>。加成固化型酚醛树

脂在酚醛骨架上引入在热或微量引发剂作用下可以发生加成交联反应的基团(如炔基),在固化时无小分子挥发放出,耐贮存性好,具有良好的工艺性且适用复合材料成型工艺<sup>[3]</sup>。一般以线性酚醛为改性前驱体,在酚氧位或苯环上引入马来酰亚胺基、苯乙炔基、乙炔基、炔丙基等,进行高温交联固化后,表现出良好的耐热分解和热力学性能,适合模压和 RTM 工艺成型热结构及热防护复合材料,同时也是潜在的 C/C 复合材料基体前驱体树脂。

收稿日期:2004-04-27

王明存,1972年出生,博士研究生,主要从事新型耐热树脂的研究工作

本文研究普通 Novolac 线性酚醛、氨催化 resol 型酚醛的炔丙基化树脂的合成、分子结构表征、热固化过程特征和固化物的性能;并指出该类树脂在热结构材料、耐热烧蚀材料、高性能树脂共混组分方面的应用前景。

## 2 树脂合成与测试仪器

### 2.1 树脂合成

线性 Novolac 酚醛、氨催化热固性酚醛均为实验室内合成。

线性 Novolac 酚醛炔丙基化树脂 (PN):按照文献 [4] 合成,以线性酚醛、溴丙炔在 KOH 等强碱作用下,发生 Willamson 成醚反应。

氨酚醛炔丙基化树脂 (PR):按照文献 [4] 合成,以氨催化热固性酚醛、溴丙炔在 KOH 等强碱作用下,发生 Willamson 成醚反应。

含有定量羟甲基的炔丙基化树脂 (MPN):以线性酚醛与甲醛在一定条件下按化学计量发生反应,然后按照文献 [4] 合成。MPN 与 PR 的区别在于前者的分子量可以做到很大、羟甲基的含量可以控制,能够在宽广的范围内调控树脂的工艺性指标和成型材料的性能。

### 2.2 测试仪器

FTR: PERKIN - ELMER 傅立叶红外仪 (KB r 压片)。

HNMR: BRUKER 400AMX 核磁共振仪 (DMSO - d<sub>6</sub> 为溶剂)。

DSC: METTLER - TOLEDO 热分析仪 (升温速率 10 /min)。

TG: NETZSCH STA409PC 热分析仪 (升温速率 10 /min)。

DMA: NETZSCH DMA242C 热机械分析仪 (升温速率 5 /min)。

黏度: NDJ - 79 旋转黏度计 (在指定温度下恒温 1 h 后测定)。

凝胶时间: 圆孔平板凝胶时间测定仪 (自制)。

## 3 结果与讨论

### 3.1 结构表征

在 PN、PR 和 MPN 树脂的 FTR 谱图 (图 1) 上 2 120 cm<sup>-1</sup> 和 3 298 cm<sup>-1</sup> 处有明显的炔基伸缩振动和炔氢伸缩振动峰,表明改性酚醛中炔基的存在<sup>[5]</sup>;同时 3 435 cm<sup>-1</sup> 处酚羟基强度的明显减弱,也宇航材料工艺 2005 年 第 1 期

表明炔丙基在改性酚醛中的醚化结构。

在 PN 的 HNMR (DMSO - d<sub>6</sub>) 谱图上, 3.5 ~ 3.6 有较强的炔氢峰, 4.6 ~ 4.8 处是炔丙基 —CH<sub>2</sub>— 峰。但在 PR 和 MPN 的相应 HNMR (DMSO - d<sub>6</sub>) 谱图上, 4.6 ~ 4.8 处的强度有非常大的增强,这是由于羟甲基 —CH<sub>2</sub>— 在此位置发生吸收。

GPC 可以表征改性反应对树脂分子量和分布情况的影响。图 2 为 PN 和 MPN 树脂的 GPC 曲线。从图 2 可以看出, PN、MPN 较其前驱体树脂 Novolac 分子量有明显的增加,分布偏向大分子量组分。这反映了反应不仅仅是成醚反应,可能存在分子链间的缩合,这有待进一步研究。

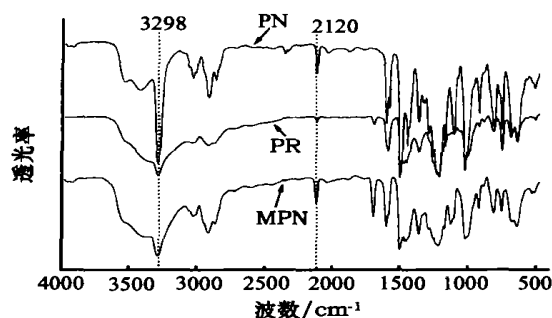


图 1 PN、MPN 和 PR 的 FTR 谱图

Fig 1 FTR spectra of PN, MPN and PR

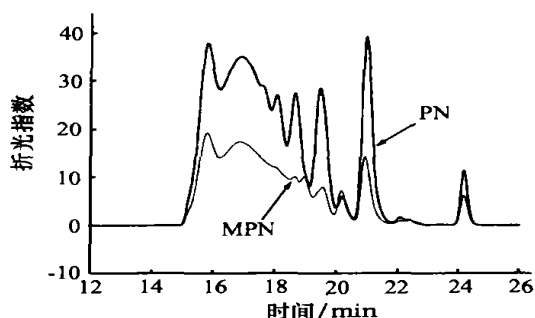


图 2 PN 和 MPN 树脂的 GPC 曲线

Fig 2 GPC profiles of PN and MPN

### 3.2 工艺性

PN、MPN 和 PR 树脂易溶于丙酮等有机溶剂,适于制作预浸胶布;在 100 ~ 120 具有较低的黏度,加上固化不放出小分子、不用外加固化剂等特点,适合用做 RTM 树脂。

PN、MPN树脂的黏度—温度关系和黏度—时间关系见表1和表2(PN线性酚醛分子量578,炔丙基程度80%;MPN线性酚醛分子量421,炔丙基程度80%,羟甲基化程度20%)。

从表1、表2可以看出,PN和MPN树脂符合RTM工艺的基本要求;PN树脂比MPN树脂更适合需要长时间的成型工艺过程。

表1 PN、MPN树脂的黏—温关系(每一温度点保温1h)  
Tab 1 Viscosity-temperature relationship of PN and MPN (at each temp 1 h)

温度 /	黏度 /mPa · s	
	PN	MPN
95	400	-
100	260	-
110	170	90
120	95	68
130	-	59
140	-	58

表2 PN、MPN树脂的黏度与时间关系(110 °C)  
Tab 2 Viscosity-time relationship of PN and MPN(at 110 °C)

保温时间 /h	黏度 /mPa · s	
	PN	MPN
1	125	90
2	125	72
3	120	72
4	110	79
5	110	83
6	110	90

图3为PN树脂的典型DSC谱图。从图3看出,该类树脂起始反应温度在170以上,具有较好的工艺窗口。鉴于PN在固化前的黏度极小,不利于成型具有大立面材料和抵抗大的固化放热引起的变形,从分子设计入手在PN分子上引入定量羟甲基而开发的缩合—加成二元固化树脂MPN是解决这一问题的有效方法。图4为MPN树脂的典型DSC谱图。从图4可看到其固化可在更低温度下进行,且固化过程明显分为两个阶段,应该是羟甲基的缩合反应和炔基的加成反应。图5为MPN和PN

树脂碳布预浸胶料的DMA曲线。从图5也可以明显看到这样的固化特点。

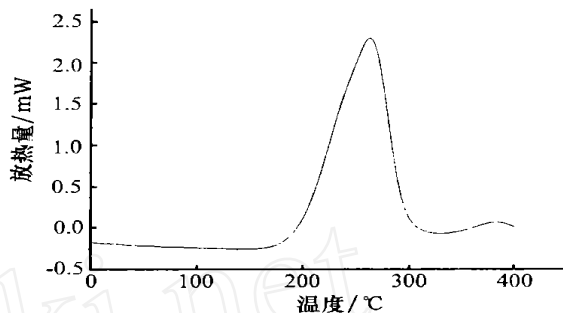


图3 PN树脂的典型DSC谱图  
Fig 3 Typical DSC profile of PN

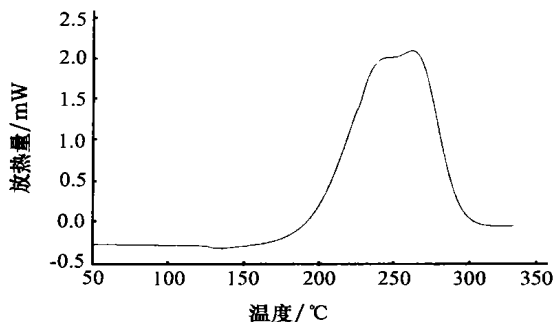


图4 MPN树脂的典型DSC谱图  
Fig 4 Typical DSC profile of MPN

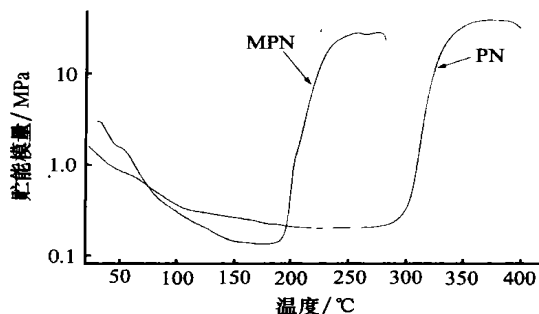


图5 MPN和PN树脂碳布预浸胶料的DMA曲线  
Fig 5 DMA profile of MPN-carbon cloth and PN-carbon cloth of single ply prepreg

在不同升温速率下进行DSC测试,将onset peak和endset外推到0升温速率可得到树脂的固化工艺参数,结果见表3。

表 3 PN、MPN 和 PR 树脂的热固化参数

Tab 3 Thermal cure parameters for PN, MPN and PR

树脂	凝胶温度 /	固化温度 /	后固化温度 /
PN	185	243	266
MPN	160	221	269
PR	140	210	260

从凝胶时间 (表 4) 上也可看出羟甲基的引入缩短了树脂的凝胶时间, 加快了树脂固化反应历程。

表 4 PN、MPN 和 PR 树脂的凝胶时间

Tab 4 Gel time of PN, MPN and PR

树脂	凝胶时间 /min	
	140	200
PN	不固化	17
MPN	约 300	10
PR	30	-

### 3.3 热固化过程的研究

#### 3.3.1 分子量和炔基含量对 PN 树脂热固化过程的影响

从图 6 可以看出分子量对 PN 热固化行为影响不大, DSC 反映了 PN 交联固化时炔基反应的情况, 而与酚醛骨架大小无关; 但分子量大小会影响 PN 固化的速率, 分子量越大, 凝胶时间越短。从图 7 可以看出炔基含量对 PN 树脂热固化过程的影响: 炔基含量减小时, 固化放热减小, 凝胶时间变长, 固化完全需要更长的时间。

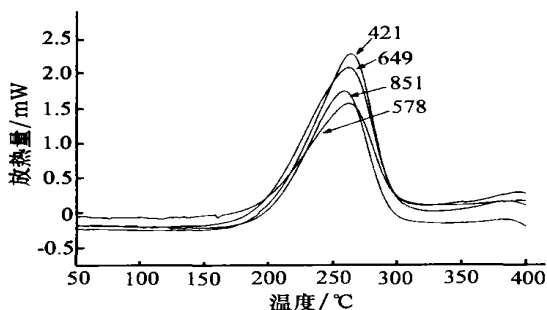


图 6 不同分子量 PN 树脂的热固化行为

Fig 6 Cure behavior of PN with various molecular weights

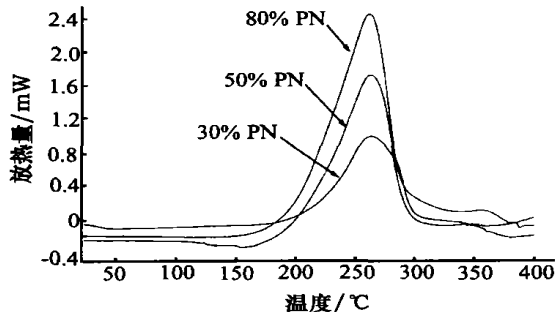


图 7 不同炔丙基化程度 PN 的热固化行为

Fig 7 Cure behavior of PN with various propargyl contents

#### 3.3.2 羟甲基含量对 MPN 树脂热固化过程的影响

从图 8 可以看出, 随着羟甲基含量的增大, 缩合固化峰逐渐成为主峰, 固化可以在更低温度下进行; 且固化峰温有向低温端偏移的趋势。

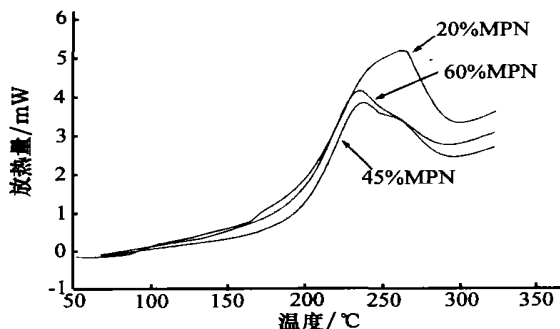


图 8 不同羟甲基含量的 MPN 树脂的热固化行为

Fig 8 Thermal cure behavior of MPN with various methoxy extents

#### 3.3.3 典型树脂的固化过程动力学

利用不同扫描速度的动态 DSC 谱图, 采用 Kissinger<sup>[6]</sup> 处理方法, 可以求解固化反应的活化能  $E$  和频率因子  $A$ ; 采用 Crane<sup>[7]</sup> 处理方法, 可以求解固化反应的反应级数  $n$ 。

$$\ln(-dT_p^2) = \ln(AR/E) - E/R(1/T_p) \quad (\text{Kissinger 等式})$$

$$d(\ln(-dT_p) / d(1/T_p)) = -E/nA + 2T \quad (\text{Crane 等式})$$

从表 6 可以看出, PN 和 PR 树脂几乎具有相同的活化能, 但后者频率因子要大得多, 因此 PR 比 PN 树脂固化速率快得多。该类树脂的固化接近一级反应。

表 6 PN和 PR树脂固化反应动力学参数  
Tab 6 Kinetic parameters of curing reactions  
for PN and PR

树脂	$E/kJ \cdot mol^{-1}$	$A/10^{14} s^{-1}$	$n$
PN	151	3.56	0.943
PR	154.2	46.6	0.973

### 3.4 固化物耐热性

#### 3.4.1 高温力学性能

DMA可以表征树脂热固化物的高温力学性能。从图 9可以看出固化 PN的力学损耗峰高达约 370 ,而固化 PR也有 340 以上;与传统的酚醛树脂相比,PN类改性酚醛树脂具有良好的高温力学性能。

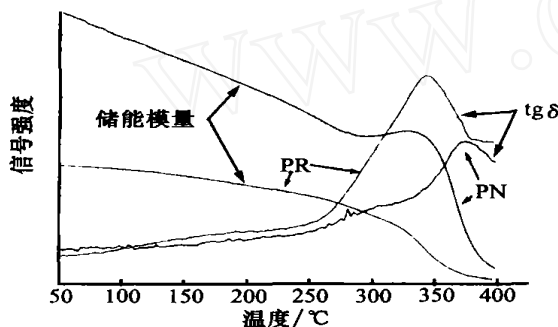


图 9 固化 PN和 PR树脂的 DMA曲线

Fig 9 DMA profiles of cured PN and PR

#### 3.4.2 热分解性能

图 10给出 PN、MPN、PR热固化物在  $N_2$ 中受热降解的 TGA曲线。从图 10可以看到:在 400 以前PN固化物具有比传统酚醛好得多的耐热分解性,但其高温分解温度低;而羟甲基的引入有效改进了纯炔基酚醛的高温烧蚀特性,MPN固化物既继承了PN优良的耐热性,又具有酚醛良好的高温烧蚀性。

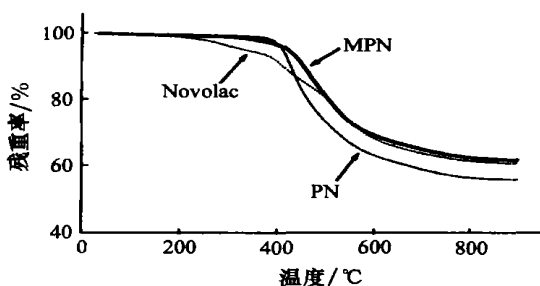


图 10 热固化炔基酚醛树脂及固化普通酚醛树脂的 TGA曲线

Fig 10 TGA curves of cured ethynyl-containing resins together with cured novolac

### 3.4.3 PN固化物碳化产物的结构

图 11给出 PN固化物 900  $N_2$ 气氛碳化产物的 XRD谱图。很明显,PN碳化物呈现明显的无定形碳结构的特征,属于典型的酚醛型玻璃碳结构。这种碳结构强度高、热导率小、与碳纤维亲和力强,适宜用作耐热结构材料。

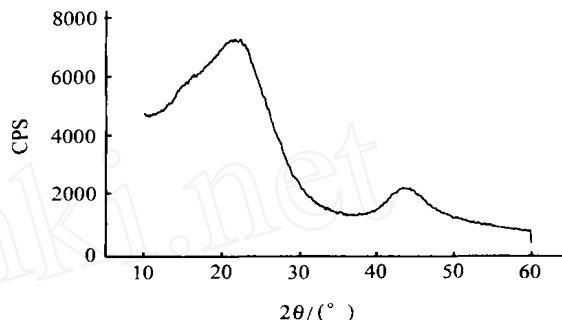


图 11 PN固化物热解产物的 XRD谱图

Fig 11 XRD profile for pyrolytic product of cured PN

### 3.5 与其它树脂的相容性

PN、PR和 MPN树脂与 PAA芳基乙炔树脂完全互溶,可以进行共固化。研究表明:PN、PR或 MPN的混入有效改善了难控制的 PAA固化过程和固化物的结构强度。可以与 BM (双马树脂通过 ene反应得到耐高温的加成固化型高性能树脂。

## 4 结论

合成了新型自固化型含炔基酚醛树脂,流变性、DSC、DMA、凝胶时间、TGA和 DMA等测试结果表明:该类树脂具有良好的工艺性,100 的黏度不超过  $400 mPa \cdot s$ ;炔丙基含量对 PN树脂的热固化、羟甲基含量对 MPN树脂的热固化过程影响明显;树脂可以在 200~250 进行热固化;树脂热固化反应级数接近 1;树脂热固化物耐热性比传统酚醛树脂有明显改进,DMA表明树脂固化物具有高达 370 的玻璃化温度,TGA则表明其初始热分解温度在 400 以上;XRD结果表明树脂热固化物的碳化产物是典型的玻璃碳。该类新型含炔基酚醛树脂有望在热结构材料、耐热烧蚀材料、高性能树脂共混组分方面具有很好的应用前景。

### 参考文献

- 1 Kopf PW, Little AD. In: Mark HF, Bikales NM, Overberger C G, Meenges G eds Phenolic Resin in Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, 2nd New York: John Wiley & Sons, 1998: 45

(下转第 48 页)

## 4 结论

(1)喉衬热环境下碳/碳复合材料的烧蚀受复杂燃气环境众多因素共同作用,主要的烧蚀效应有碳的升华、表面异相化学反应以及机械侵蚀等。

(2)从材料本体特性出发,碳/碳复合材料烧蚀性能的影响因素有纤维特性、预制件结构、材料密度、孔隙、基体碳的种类、石墨化度、杂质等,部分因素存在交互作用。

(3)全面分析喉衬热环境下碳/碳复合材料的烧蚀需结合喷管结构设计、推进剂类型与组分、发动机实际工作参数等共同进行。

### 参考文献

- 1 Schmidt D, Dewidson K, Theibert L S. Evolution of carbon-carbon composites(CCC). SAMPE, 1999; 32(4): 44 ~ 45
- 2 王铮,胡永强. 固体火箭发动机. 北京:宇航出版社, 1993: 238 ~ 283
- 3 陈汝训. 固体火箭发动机设计与研究. 北京:宇航出版社, 1992: 117 ~ 223
- 4 王茂章. 碳的多样性及碳质材料的开发. 见:第二届全国新型碳材料学术研讨会论文集, 1995: 1 ~ 12
- 5 高桥洋一. 碳的热性质. 新型炭材料, 1987; (2): 67 ~ 74
- 6 刘叔涓. 碳/碳复合材料的烧蚀计算. 推进技术, 1987; (2): 14 ~ 21
- 7 张德雄译. 固体火箭发动机碳/碳喷管喉部表面销蚀的气热化学分析. 固体火箭技术, 1989; (3): 59 ~ 71
- 8 欧阳琪译. 固体火箭发动机喷管的入口和喉部区域的粒子冲刷侵蚀作用. 国外固体火箭技术, 1984; (1): 49 ~ 56
- 9 李志明. 电子扫描显微镜在喷管研究中的应用. 固体火箭推进, 1985; (3): 34 ~ 44
- 10 许正辉,朱良杰,王俊山. 3D C/C材料用碳纤维选择. 见:第二届全国新型碳材料学术研讨会论文集, 1995
- 11 贺福,王茂章. 碳纤维及其复合材料. 北京:科学出版社, 1997: 23 ~ 31
- 12 丘哲明主编. 固体火箭发动机材料与工艺. 北京:宇航出版社, 1995: 285 ~ 343
- 13 Bahlo P等. 高密度 C/C复合材料的发展. 新型炭材料, 1987; (1): 53 ~ 55
- 14 Peebles JR L H, Meyer R A, Jortner J. Interfaces in polymer, ceramic and metal matrix composites Elsevier Science Publishing Co, 1988: 1 ~ 15
- 15 储双杰. 毡基 C/C复合材料氧化动力学研究. 复合材料学报, 1994; 11(1): 9 ~ 11

(编辑 吴坚)

---

(上接第 34页)

- 2 Fukada A. Phenolic resins In: Salamone J C ed. Polymeric Materials Encyclopedia Florida: CRC press, 1996: 5 035
- 3 Reghunadhan Nair C P. Non-conventional phenolic resin-an overview on recent advances. J. of sci & industrial Research, 2002; 61: 17 ~ 33
- 4 Bindu R L, Reghunadhan Nair C P, Ninan K N. Addition cure phenolic resins based on propargyl ether functional novolacs: synthesis, curing and properties. Polym. Int., 2001; 50: 651 ~ 658
- 5 徐积功. 有机化学. 北京:高等教育出版社, 1990: 380 ~ 383
- 6 Kissinger H E. Reaction kinetics in differential analysis. Anal. Chem., 1957; 29(11): 1 702 ~ 1 706
- 7 Crane L W, Dynes P J, Kaelble D H. Analysis of curing kinetics in polymer composites. Journal of Polym. Sci Polym. Letter Edn., 1973; 11: 533

(编辑 李洪泉)