

多炔基加成固化型高残碳酚醛树脂的制备与性能

罗振华¹ 王明存¹ 杨明^{1,2} 刘峰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,通过间乙炔基苯基重氮硫酸盐和酚醛树脂间的偶合反应,制备了间乙炔基苯偶氮酚醛树脂(EPAN)。树脂的固化由乙炔基的热加成反应实现,无需外加固化剂。该树脂具有固化反应活性高,耐热性好,残碳率高的特点。为了进一步改善该树脂的工艺性,合成了炔丙基基团官能化的乙炔基苯偶氮酚醛树脂(PEPAN),研究了该树脂的工艺性、固化行为以及热性能。研究结果表明,与EPAN相比,树脂的工艺性得到进一步提高,加工窗口明显变宽,树脂固化物的耐热性明显提高,其5%失重温度(T_d^5)约为432,800残碳率约为74%。

关键词 酚醛树脂,加成固化,工艺性,耐热性

Preparation and Properties of Addition-Curable Phenolic Resin Containing Ethynyl Groups

Luo Zhenhua¹ Wang Mingcun¹ Yang Ming^{1,2} Liu Feng¹ Zhao Tong¹

(1 Institute of Chemistry, the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080)

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

Abstract Ethynyl phenyl azo novolac resin (EPAN) was synthesized by coupling reaction between 3-ethynyl phenyl diazonium sulfate and novolac resin in presence of base as catalyst. EPAN resin can cure via thermal polymerization reaction of its ethynyl groups without adding other cure agent. The resin possesses high cure reactivity, good heat-resistant property and high char yield value at high temperature. Propargyl-functional ethynyl phenyl azo novolac resin (PEPAN) was prepared to improve the processability of EPAN resin. Evaluation of processability, cure behavior and thermal properties was performed on PEPAN resin. The results showed that, in comparison with EPAN resin, PEPAN resin possessed better processability and broader processing window. Besides, the cured PEPAN resin had better heat-resistant property, its 5% weight loss temperature is ca 432, residual char yield at 800 is ca 74%.

Key words Phenolic resin, Addition-Curable, Processing ability, Heat-Resistant property

1 前言

酚醛树脂具有耐热、阻燃、成本低、高温残碳率高的优点,因此被广泛用于制作航天器的热结构材料和烧蚀材料^[1],也是C/C复合材料重要的基体炭前驱体之一^[2]。该树脂的主要缺点是缩合固化,释放小分子,制造致密的复合材料必须施加很大的压力,而且在烧蚀的过程中材料内部容易形成高的内压,使材料发生剥离和破裂,导致不稳定烧蚀现象的出现^[3]。另外,树脂固化物脆性大,而且耐热性有待进一步提

高。

加成固化型酚醛树脂是近年来发展起来的一类新型酚醛树脂,由于其克服了传统的缩聚型酚醛加工性差的缺点,同时又赋予树脂更高的耐热性,因此有望成为传统酚醛的替代品种^[4]。设计加成固化型酚醛树脂一般是通过化学反应在酚醛骨架中或主链侧面引入可加成固化的反应性官能团,如烯丙基^[5~6]、炔丙基^[7~8]、环氧基团^[9]、苯并噁嗪环基团^[10]以及氰酸酯基团^[11]等,该基团的引入赋予树脂一系列优异

收稿日期:2007-12-17

作者简介:罗振华,1976年出生,博士,主要从事防热及耐热复合材料基体树脂的研究与开发

的性能。上述工作的共性在于都是针对酚醛树脂中的酚羟基进行修饰。由于酚羟基的作用,酚环上羟基对位和邻位的碳原子电子云密度提高,表现出亲核的性质,容易受到亲电试剂的进攻。

本文首先制备了间乙炔基苯胺的重氮盐,以其为亲电试剂与酚醛树脂偶合制备了乙炔基苯偶氮酚醛树脂 (EPAN);然后对树脂中保留下来的酚羟基进行了Williamson醚化反应,制备了炔丙基官能化的乙炔基苯偶氮酚醛树脂 (PEPAN),评价了上述两种树脂的工艺性、固化反应性以及树脂固化物的热性能。

2 实验

2.1 原材料

线性酚醛树脂 (本实验室合成, $M_n = 446$ ($^1\text{HNMR}$)), 间乙炔基苯胺 (工业级, 山东胶州精细化工有限公司), 亚硝酸钠 (分析纯, 北京化学试剂公司), 浓硫酸 (化学纯, 北京化工厂), 氢氧化钠 (化学纯, 天津纵横兴工贸易有限公司), 溴丙炔 (工业级, 80% 甲苯溶液, 扬州扬农化工股份有限公司, 使用前蒸馏收集

79~81 馏分使用), 丁酮 (分析纯, 北京益利化学品有限公司)。

2.2 测试

FTR 谱图测试采用 KBr 盐片涂膜法, 在 Bruker ISF45 型红外光谱仪上进行。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 35。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 N_2 为测试氛围, 流速为 50 mL/min, 升温速率为 10 /min, 测试范围为 30~320。TGA 测试采用 Netzsch STA409PC 热分析仪, N_2 氛围, 流速 50 mL/min, 升温速率为 10 /min, 测温范围 30~850。

2.3 树脂的制备

EPAN 树脂和 PEPAN 树脂的合成过程如图 1 所示。

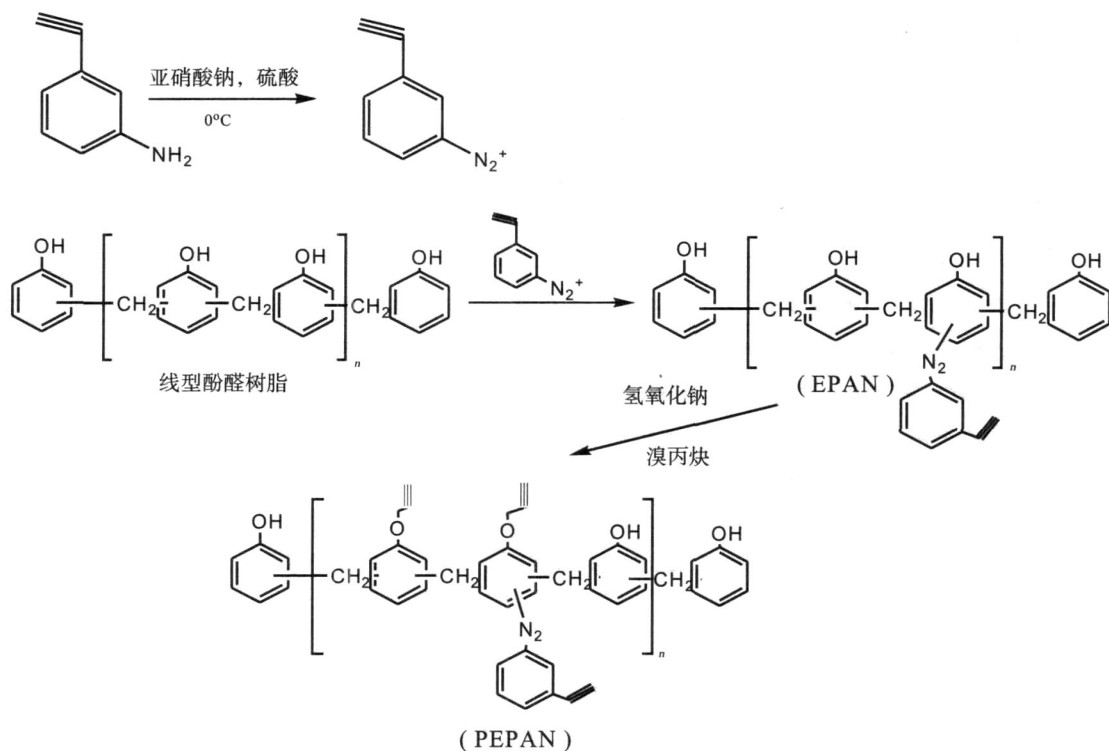


图 1 EPAN 和 PEPAN 树脂的合成路线

Fig 1 Synthesis route of EPAN and PEPAN resin

2.3.1 EPAN 树脂的合成

第一步重氮盐的制备。将 40% 的硫酸溶液 15 g 置于配制好机械搅拌、冷凝管和温度计的 100 mL 四口烧瓶中。取间氨基苯乙炔 6.4 g, 缓慢滴加到酸液中, 边滴加边搅拌。滴加完毕, 将反应体系降温至

0。取 35% 的亚硝酸钠溶液 11.4 g, 缓慢滴加到上述体系, 滴加完毕在 0 反应 2 h, 最终得到棕红色透明的重氮盐溶液。该溶液低温保存, 以防分解。

第二步偶合反应。取酚醛树脂 5.2 g 和 1M 的 NaOH 溶液 60 mL, 置于装配好回流冷凝管、机械搅拌

和温度计的 250 mL 的四口烧瓶中,室温搅拌反应 2 h。反应完毕,将体系降温至 0 ,把第一步制备的重氮盐溶液,滴加到反应器中,调整溶液 pH 值至 8~10,反应 4 h。结束反应,用酸液调整溶液至中性,树脂从溶液中沉出,抽滤,干燥,最终得到棕红色固体粉末即为 EPAN 树脂。

2.3.2 PEPAN 树脂的合成

取 EPAN 树脂 5.0 g、丁酮 20 g 和氢氧化钠 0.9 g,置于装配好机械搅拌、回流冷凝管和温度计的 100 mL 的四口烧瓶中,搅拌使其溶解,并加热至 60 ,反应 2 h。降温至 50 ,将 3.6 g 溴丙炔缓慢滴加到上述反应体系中,滴加完毕,于 50 反应 1 h,升温至 70 反应 3 h。结束反应,过滤除盐,水洗,旋蒸除溶剂,最终得到棕黑色黏稠的树脂,即为 PEPAN 树脂。

2.3.3 树脂固化样品的制备

把样品置于烘箱中固化。样品的固化制度为: EPAN 和 PEPAN 树脂 (130 /1 h + 150 /2 h + 180 /2 h + 210 /2 h + 250 /4 h);Novolac 树脂的固化需要加入 12% 的六次甲基四胺 (HTMA), 固化制度为 (120 /2 h + 150 /2 h + 180 /4 h)。

3 结果与讨论

3.1 树脂的合成与表征

采用 FT-IR 对 EPAN 和 PEPAN 树脂的结构进行了表征,结果如图 2 所示。采用 GPC 表征了线型酚醛树脂母体、EPAN 和 PEPAN 树脂的分子量分布特征,结果如图 3 所示,表 1 给出了树脂 GPC 测试曲线的特征参数。

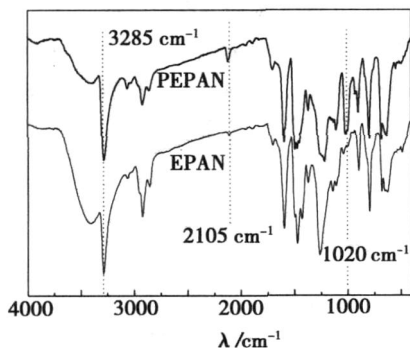


图 2 EPAN 和 PEPAN 树脂的 FT-IR 谱图

Fig 2 FT-IR spectra of EPAN and PEPAN resin

由图 2 可见,EPAN 树脂在 3 285 cm^{-1} 和 2 105 cm^{-1} 处对应于 $-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$ 和 $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 键特征吸收的出现,证实了乙炔基被成功引入到树脂的分子结构中。与 EPAN 树脂相比,PEPAN 在 3 400 cm^{-1} 处酚羟基的相对减弱,2 105 cm^{-1} 处 $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 特征吸收的明显增强以及 1 020 cm^{-1} 处醚键的出现证实了树脂结构中炔丙氧基基团的成功引入。

图 3 中三种树脂的 GPC 曲线具有类似的外型轮廓,表明乙炔基苯基偶氮基团以及炔丙氧基的引入并没有改变树脂的分子量分布特征,表 1 中三种树脂具有相近的多分散度指数 (M_w/M_n) 也证实了这一点。

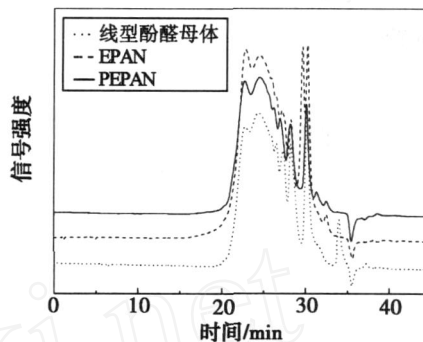


图 3 线型酚醛母体、EPAN 和 PEPAN 的 GPC 曲线

Fig 3 GPC curves of novolac resin precursor, EPAN and PEPAN resins

另外,表 1 的数据表明,与线型酚醛相比,EPAN 树脂的 M_n 明显变小。GPC 为体积排斥色谱,其表征出来的分子量取决于样品分子的流动体积。乙炔基苯基偶氮基团具有很强的刚性,当该基团被引入酚醛树脂形成 EPAN 树脂时,其与酚醛结构中的苯环共平面,赋予了该树脂“梳形”的结构特点,相对规整的分子结构使树脂的流动体积下降,从而导致 GPC 表征的 M_n 值下降^[12]。当在 EPAN 树脂中引入了柔性的炔丙氧基基团时,分子链的柔性增强,引起分子流动体积的增大,因此由 GPC 表征的 PEPAN 树脂的 M_n 重新增大。

表 1 线型酚醛树脂、EPAN 和 PEPAN 树脂的 GPC 曲线的典型参数

Tab 1 Typical parameters of GPC curves for novolac, EPAN and PEPAN resins

树脂名称	M_n	M_w	M_w/M_n
Novolac	732	1495	2.04
EPAN	642	1338	2.08
PEPAN	734	1487	2.02

3.2 树脂的工艺性评价

EPAN 树脂室温下为棕红色固体粉末,易溶于丙酮、丁酮、四氢呋喃等常见的低毒溶剂,可以方便地进行预浸料制备。PEPAN 树脂室温下为黏稠的棕黑色液体,同样易溶于丙酮、丁酮等,而且胶液对玻璃纤维、石英纤维等具有很好的浸润性,适用于溶液浸胶,制备的胶布室温黏性较好,具有很好的铺覆性,适用于模压工艺成型复合材料。

为了进一步评价 EPAN 和 PEPAN 树脂的加工性,对其进行了流变性能测试,结果如图 4 所示。可以看到,与 EPAN 树脂相比,PEPAN 树脂的加工窗口明显变宽,而且加热到 60 该树脂即获得了良好的流动性,该低黏度值一直保持到 160 ,说明该树脂的工艺性得到明显的改善。

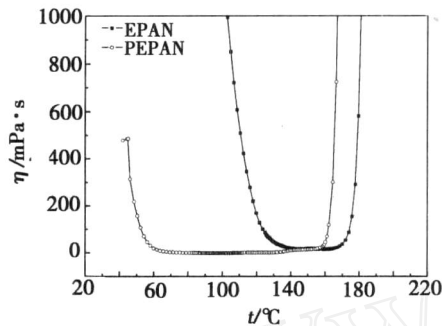


图 4 EPAN 和 PEPAN 树脂的流变曲线

Fig 4 Rheology curves of EPAN and PEPAN resin

3.3 树脂的固化行为

采用 DSC 研究了 EPAN 和 PEPAN 树脂的固化行为,图 5 为该树脂的 DSC 测试曲线。EPAN 树脂为单峰固化,固化反应放热温度范围为 130 ~ 300 ,峰值温度约为 210 ,峰形低而宽,说明树脂固化反应活性高,但放热平缓,易于控制。与 EPAN 树脂相比,PEPAN 树脂呈明显的双峰固化,第一个固化峰来源于乙炔基的热聚合,峰值温度约为 190 ,第二个放热峰来源于炔丙基基团的热聚合,其峰值温度约为 250 。该曲线表现出 PEPAN 树脂的二元固化特点,尽管树脂固化放热变大,但是放热温度范围仍很宽,表明树脂固化反应易于控制。

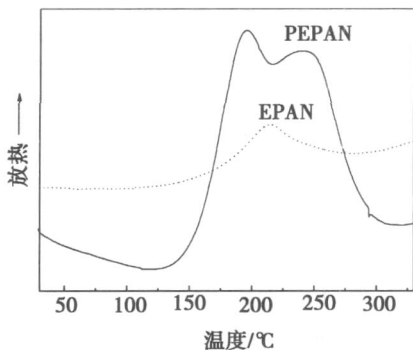


图 5 EPAN 和 PEPAN 树脂的 DSC 曲线

Fig 5 DSC diagrams of EPAN and PEPAN resin

3.4 树脂固化物的热性能评价

图 6 为固化树脂的 TGA 测试曲线,表 2 给出了 TGA 曲线的特征参数。结合图 6 和表 2 可以看到,与

传统的酚醛树脂相比,通过引入乙炔基基团,EPAN 和 PEPAN 树脂固化物的 T_d^{5} 分别提高了约 40 和 80 ,炔基固化物残碳率高的特点使树脂固化物的 800 残碳率分别提高了约 10% 和 13%。EPAN 和 PEPAN 树脂耐热性的提高,归因于活性炔基的引入提高了树脂固化物的交联密度。另外,可以看到,相对于传统酚醛树脂而言,EPAN 和 PEPAN 树脂的最大热分解温度向低温方向移动,而且 PEPAN 树脂的最大热分解温度较 EPAN 树脂下降了约 50 ,这可能是由于炔丙基基团的引入使树脂固化物中脂肪链型的固化结构增多,该结构的耐热性使固化的 PEPAN 树脂表现出相对低温的分解。但是,总体与传统酚醛相比,EPAN 和 PEPAN 树脂具有更好的耐热性,结合其高温残碳率高的特点,这使该树脂有望在热结构材料和烧蚀材料领域获得应用。

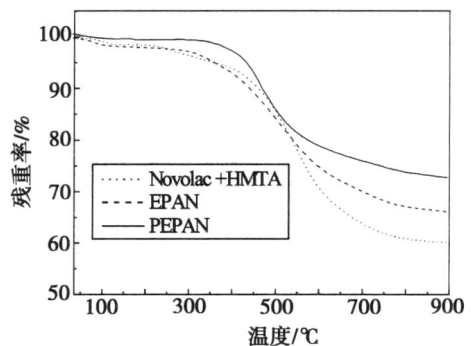


图 6 树脂固化物的 TGA 曲线

Fig 6 TGA curves of cured novolac, EPAN and PEPAN resin

表 2 Novolac, EPAN 和 PEPAN 树脂固化物的 TGA 曲线的典型参数

Tab 2 Typical parameters of TGA curves for cured novolac, EPAN and PEPAN resins

树脂	T_d^{5} /	热分解最大速率 温度 /	800 残碳率 / %
EPAN	394.5	525.7	70.5
PEPAN	432.4	484.0	73.8
Novolac + HMTA	355.6	551.9	60.8

4 结论

成功制备了含炔基的加成固化型酚醛树脂 EPAN 和 PEPAN。两种树脂都易溶于丙酮、丁酮和四氢呋喃等常见低毒溶剂,适用于溶液浸胶工艺。通过炔丙基的引入,PEPAN 树脂表现出很好的流动性,工艺性得到明显改善。EPAN 和 PEPAN 树脂都具有良好的固化反应活性,固化放热缓和,易于控制,其中 PEPAN 呈现二元固化的特点。与传统酚醛相比,

EPAN和PEPAN树脂的耐热性和高温残碳率得到明显提高,其 $T_d^{5\%}$ 分别为394和432,800残碳率分别约为70%和74%,表明该树脂有望用作热结构材料和烧蚀耐热材料。

参考文献

- 1 Kopf P W, Little A D. Phenolic resins In: Encyclopedia of polymer science and engineering New York: John Wiley, 1988
- 2 Fitzer E, Geigl K H, Huettner W. The influence of carbon fiber surface treatment on the mechanical properties of carbon/carbon composites Carbon, 1980; 18(4): 265 ~ 271
- 3 闫联生,傅立坤,刘晓红. 树脂基耐热材料烧蚀性能表征的探索. 固体火箭技术, 2003; 26(2): 53 ~ 56
- 4 Reghunadhan Nair C P. Recent developments in phenolic resins, addition-cure phenolics In: Proceedings of polymers 99, International symposium on polymers Beyond AD 2000, 1999: 972 - 983
- 5 Gu A J, Liang G Z, Lan L W. Modification of polyaryl-phenolic resin and its copolymer with bismaleimide Journal of Applied Polymer Science, 1996; 59(6): 975 ~ 979
- 6 Gouri C, Reghunadhan Nair C P, Ramaswamy R. Reactive alder-ene blend of diallyl bisphenol A novolac and bisphenol A bismaleimide: Synthesis, cure and adhesion studies Polymer

International, 2001; 50(4): 403 ~ 413

- 7 Reghunadhan Nair C P, Bindu R L, Ninan K N. Bispropargyl ether resins: synthesis and structure thermal property correlations European Polymer Journal, 1999; 35(2): 235 ~ 246
- 8 Wang M C, Wei L H, Zhao T. Addition-curable propargyl-containing novolac-type phenolic resin: Its synthesis, characterization, cure, and thermal properties Journal of Applied Polymer Science, 2006; 99(3): 1 010 ~ 1 017
- 9 Ambika D K, Reghunadhan C P, Ninan K N. Dual cure phenol epoxy resins, characterisation and properties Polymer and Polymer Composites, 2003; 11(7): 1 ~ 8
- 10 Ishida H, Low H Y. A study on the volumetric expansion of benzoxazine-based phenolic resin macromolecules Polymer, 1997; 30(4): 1 099 ~ 1 105
- 11 Das S, Prevorsek D C, Bona B T D. Phenolic-triazine, a versatile high performance thermoset for composite applications In: 21st International SAMPE Technology Conference, 1989: 972 ~ 983
- 12 Reghunadhan Nair C P, Bindu R L, Ninan K N. Addition curable phenolic resins based on ethynyl phenyl azo functional novolac Polymer, 2002; 43(9): 2 609 ~ 2 617

(编辑 任涛)

《宇航材料工艺》编辑部 论文著作权转让书

(范本)

论文中文文题:

论文英文文题:

作者(代表)联系电话:

电子邮箱:

全体作者姓名:

遵照《中华人民共和国著作权法》,上述论文全体作者同意将该论文之著作权中的财产权(含各种介质、媒体,以各种语言、各种形式出版的使用权),在全世界范围内转让给《宇航材料工艺》编辑部。本转让书自作者签字之日起生效。

若从《宇航材料工艺》编辑部收到本转让书之日起,作者在90日之内没有收到上述论文的修改意见或录用通知,则本转让书自动失效。

在签署本转让书时作者作如下保证并对其负全部责任:

- (1)上述论文是作者独立创作的原创性作品,未曾国内外书刊上公开发表过;
- (2)该论文符合国家有关保密的规定(航天系统作者须同时附作者单位的保密审查证明);
- (3)该论文不侵犯任何第三方的著作权及其他合法权利。

同时承诺:

- (1)《宇航材料工艺》没有向作者做出修改、录用或退稿通知之前(在前述限定的时间内),不将上述论文投往其他刊物;
- (2)签字作者保证其本人具有签署本转让书并做出各项承诺之全权;
- (3)有证据能证明未签字之作者授权签字作者代表其签署本转让书;本转让书对全体作者均有约束力。

作者(代表)签字:

年 月 日于 (地点)