

新型自催化氰基树脂的制备及其初步热性能

周 恒 刘 锋 李小丽 赵 彤

(中国科学院化学研究所,北京 100190)

文 摘 合成了两种分子主链结构上含有氨基和酰亚胺结构的自催化氰基单体,采用 $^1\text{H-NMR}$ 对单体结构进行了表征,运用 DSC 对其固化行为进行研究,并与其他可自催化氰基单体进行对比,运用 FTIR 和 TGA 对固化物的结构和热稳定性进行了初步表征。DSC 测试结果表明,含酰亚胺结构的自催化氰基单体熔融后,250~300 $^{\circ}\text{C}$ 给出明显的固化放热峰。FTIR 验证了氰基固化形成的结构。TGA 测试表明其具有较好的热性能,空气和 N_2 中的 $T_d^{5\%}$ 均高于510 $^{\circ}\text{C}$,且 N_2 中残重高于60%。

关键词 氰基树脂,耐高温,酰亚胺,自催化

Preparation and Thermal Properties of Novel Self-Catalyst Resin With Cyano Group

Zhou Heng Liu Feng Li Xiaoli Zhao Tong

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

Abstract Two kinds of self-catalyst cyano resin with NH_2 -group and imide structure in the main chain were synthesized, whose structure were characterized with $^1\text{H-NMR}$. DSC was used to investigate the curing behavior of the cyano resin and comparison was made with other self-catalyst monomer. The structure and thermal properties of cured resin were studied with FTIR and TGA respectively. The results of DSC show that both of the self-catalyst cyano resins give on exothermic peak from 250 to 300 $^{\circ}\text{C}$ after melting, due to the curing reaction. Furthermore, FTIR spectra demonstrated that the expected structures of cured resins are formed. And the resins have excellent thermal property, $T_d^{5\%}$ of which is above 510 $^{\circ}\text{C}$ not only in nitrogen but also in air, the decomposition residues of which is over 60% in nitrogen at 900 $^{\circ}\text{C}$.

Key words Cyano group resin, High-temperature resistant, Imide structure, Self-catalyst

1 引言

随着航空航天事业的快速发展,对树脂基复合材料基体树脂的热氧稳定性提出了更高的要求,国内外众多研究人员展开了此方面的研究^[1~2]。其中含氰基的树脂从上世纪80年代开始受到极大的关注,它不仅具有优异的耐高温性能,良好的力学性能,而且单体的聚合反应为加成反应,固化过程中无气体副产物生成,最终产品均一,无气泡,更利于树脂在厚壁制件和层压材料中的应用^[3]。纯氰基树脂很难发生聚合反应,即便在很高的温度下放置很长时间也很难发生凝胶反应,因此需要加入一些催化剂来促进氰基聚合的进行,这其中包括有机胺^[4]、强有机酸^[5]、强有机酸和胺形成的盐^[6]、金属盐类^[7]等。但是催化剂的使用有可能影响树脂的某些性能,而且在加工过程中增加了单体熔融后加入催化剂这个步骤,因此自催化氰基树脂的研究是一个很有意义的方向。本文设计合

成了一系列具有自催化功能、含有芳杂环结构的氰基树脂,并用 DSC、TGA 等研究了其固化行为和热性能。

2 实验

2.1 原料

4-硝基邻苯二甲腈,石家庄埃法化学科技有限公司,乙醇重结晶;间氨基酚,对氨基酚,国药集团化学试剂有限公司,直接使用;4-硝基苯酐,常州市武进康达化工有限公司,乙酸酐重结晶;乙腈,天津四友生物医学技术有限公司,直接使用;Fe粉,天津市化学试剂三厂,直接使用;10% Pd/C 催化剂,水合肼, N,N-二甲基乙酰胺,乙酸酐,环己烷,盐酸,乙酸,无水碳酸钾,北京化学试剂厂,直接使用。

2.2 测试仪器和方法

$^1\text{H-NMR}$: Bruker Avance 300 MHz 核磁共振谱仪,以 DMSO 为溶剂, Me_4Si 为内标,其中的 H 原

收稿日期:2009-09-20

作者简介:周恒,1984年出生,博士研究生,主要从事先进复合材料耐高温树脂基体的研究。E-mail:zhouheng@iccas.ac.cn

子化学位移定为 0; DSC: Mettler Toledo 822^o 型, 升温速率为 10^oC/min, N₂ 气氛测试; TGA: Netzsch STA409PC 热分析仪, 升温速率为 10^oC/min, N₂ 或

Air 气氛测试; FTIR: Perkin-Elmer System 2000 傅里叶变换红外光谱仪, 采用 KBr 粉末研磨制片。

2.3 单体的制备

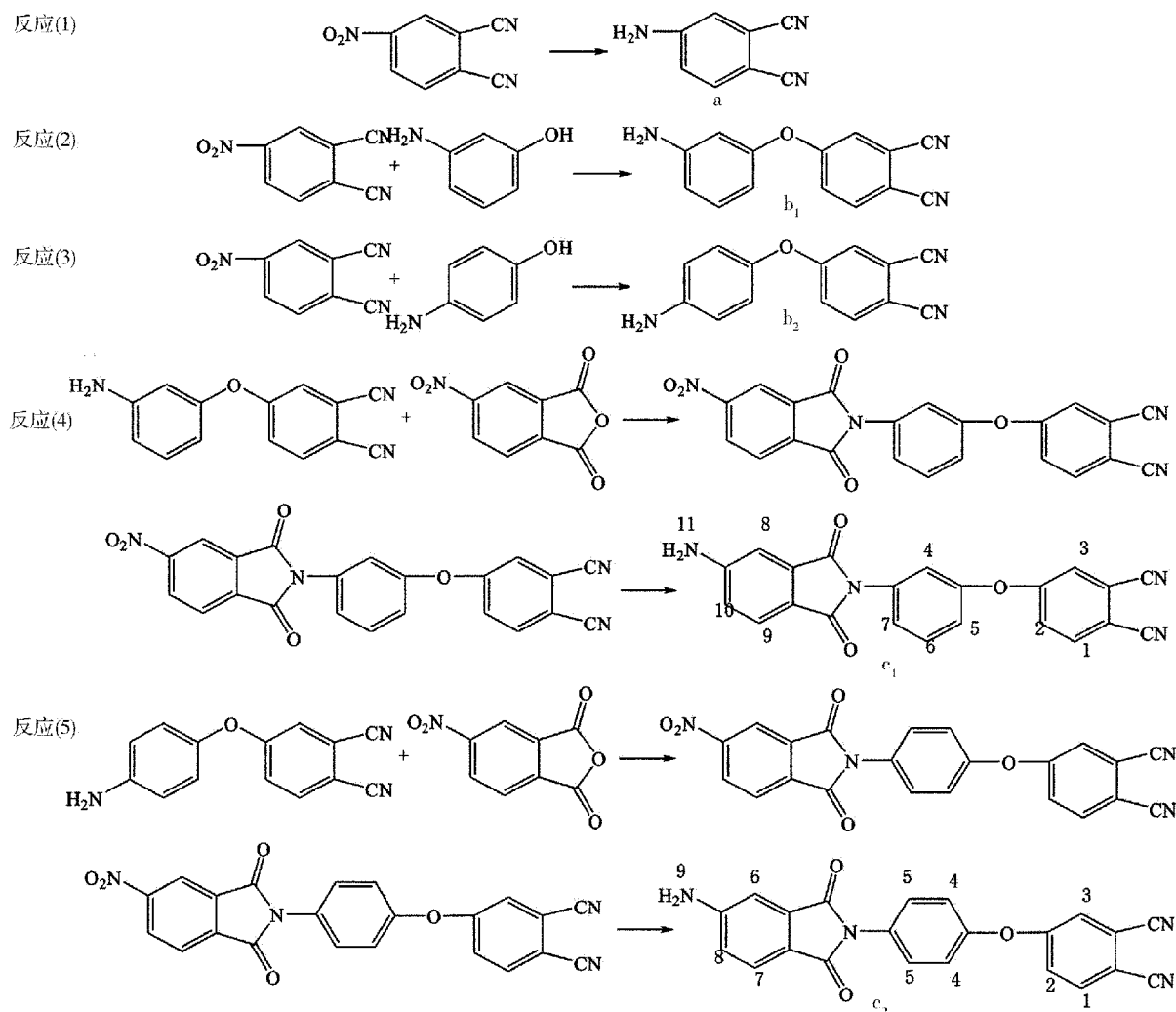


图 1 合成路线

Fig. 1 Synthesis route of monomers

反应(1) 4-氨基-邻苯二甲腈 a 的合成: 向装有机械搅拌、回流冷凝管的 1 000 mL 三口瓶中倒入无水乙醇 200 mL 和蒸馏水 600 mL 作为混合溶剂, 将还原铁粉 30 g 加入三口瓶中开始搅拌, 并向其中缓慢滴加盐酸 5 mL 和醋酸 20 mL, 待反应放热完全后向体系中加入 4-硝基-邻苯二甲腈 25.95 g, 加热到 85^oC 回流反应 5 h。反应完成后, 用铺有 2 cm 硅胶的砂芯漏斗将铁渣过滤掉, 蒸掉溶剂中的乙醇, 得到目标产物盐酸盐的水溶液, 用碳酸钾水溶液中和得到沉淀, 过滤, 蒸馏水充分洗涤, 再过滤得到目标产物 a, 乙醇重结晶, 真空烘箱 50^oC 干燥, 保压冷却一夜, 得到产物 14.5 g, 产率 67.6%。

反应(2) 3-氨基-4-苯氧基-邻苯二甲腈 b₁ 的合成: 在装备有 N₂ 进出导管, 分水器, 回流冷凝管磁力搅拌的 250 mL 三口瓶中加入间氨基酚 16.35

g 无水碳酸钾 41.4 g, DMSO 130 mL, 甲苯 30 mL, 将体系加热到 120^oC 回流反应 6 h, 升温至 130^oC 蒸出甲苯, 然后冷却至 60^oC, 再向体系中加入 4-硝基-邻苯二甲腈 25.95 g, 维持 60^oC 反应 8 h 后, 在冰水中沉淀, 充分洗涤, 过滤, 得到 b₁, 粗产物在甲苯中重结晶后 80^oC 真空烘箱中干燥 4 h, 得到产物 25.6 g, 产率 72.6%。

反应(3) 4-氨基-4-苯氧基-邻苯二甲腈 b₂ 的合成: 步骤同反应(2), 将原料间氨基酚换成对氨基酚, 得到产物 23.5 g, 产率 66.7%。

反应(4) 目标产物 c₁ 的合成: 在装备有 N₂ 进出导管, 分水器, 回流冷凝管磁力搅拌的 250 mL 三口瓶中加入 11.75 g b₁, 9.65 g 4-硝基苯酐, 100 mL DMAC, 30 mL 环己烷, 30 mL 乙酸酐, 将体系加热至 80^oC 回流反应 12 h, 升温至 95^oC 蒸出环己烷, 然后

冷却至室温,再向体系中加入 10%Pd/C 催化剂,水合肼,室温反应 12 h,最后沉淀在冰水中,充分洗涤后过滤干燥,乙腈中重结晶,真空烘箱中 50℃干燥 5 h,得到产物 8.4 g,产率 44.2%。¹H-NMR(DMSO 为溶剂,Me₄Si 为内标):8.10-8.13(d,1H,1),7.58-7.60(d,1H,2),7.84(s,1H,3),7.27(s,1H,4),7.43-7.45(d,1H,5),7.55-7.58(t,1H,6),7.20-7.22(d,1H,7),6.97(s,1H,8),7.34-7.36(d,1H,9),6.83-6.85(d,1H,10),6.55(s,2H,11)。

反应(5) 目标产物 c₂ 的合成:步骤同反应(4),将原料 b₁ 换成 b₂,得到产物 7.9 g,产率 41.6%。¹H-NMR(DMSO 为溶剂,Me₄Si 为内标):8.11-8.13(d,1H,1),7.58-7.60(d,1H,2),7.88(s,1H,3),7.52-7.55(dd,2H,4),7.30-7.32(dd,2H,5),7.01(s,1H,6),7.44-7.46(d,1H,7),6.86-6.88(d,1H,8),6.55(s,2H,9)。

3 结果与讨论

3.1 固化反应研究

采用 DSC 对自催化氰基单体的固化行为进行研

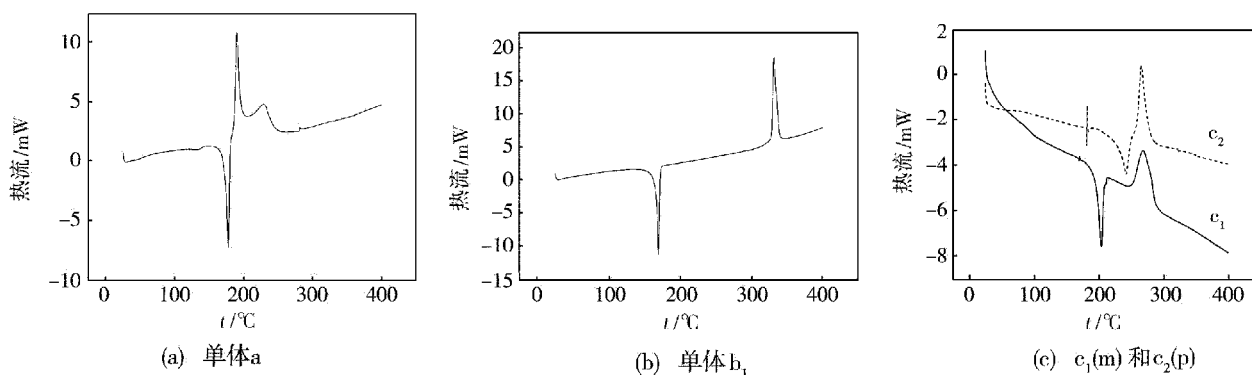


图2 单体 a、b₁、c₁(m)和 c₂(p)的 DSC 曲线

Fig.2 DSC curves of monomer a, b₁, c₁(m) and c₂(p)

3.2 固化物结构表征

由 DSC 曲线可知,单体 c₁ 和 c₂ 均在 250℃附近开始固化,并在 300℃附近固化放热结束,所以将 c₁ 和 c₂ 按照 250℃/5 h+315℃/5 h+375℃/5 h(后固

化)的程序进行固化,并对固化物做红外光谱研究,如图 3 所示。根据文献[8],邻苯二甲腈固化有可能形成四种结构,如图 4 所示,其中三嗪环机构和酞菁结构的耐热性优良。

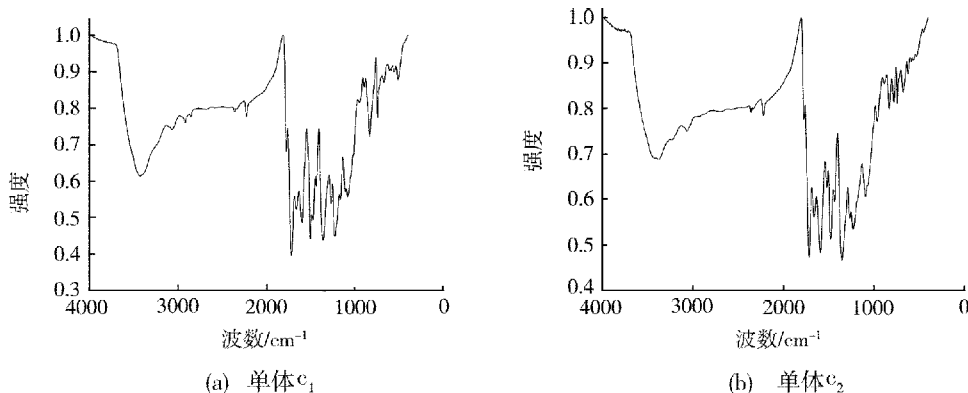


图3 单体 c₁ 和 c₂ 固化后的红外光谱

Fig.3 FTIR spectra of cured c₁ and c₂

从图 3 中可知, 固化后 2 223~2 226 cm^{-1} 处的氰基吸收峰几乎消失, 没有完全消失是因为形成三嗪环后仍有氰基作为侧基没有参与聚合而剩余下来。1 522、1 359 和 1 018 cm^{-1} 处的吸收峰证明了三嗪环和酞菁结构的生成。

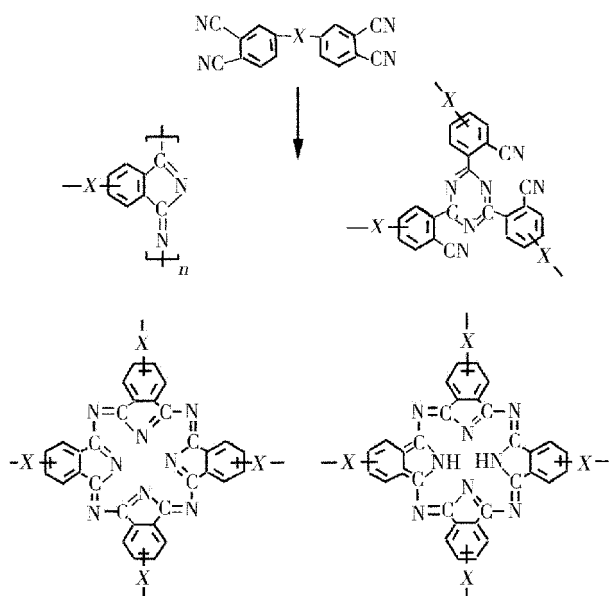


图 4 邻苯二甲腈固化后可能形成的结构
Fig. 4 Possible polymeric linking structures from phthalonitrile functional group

3.3 固化物热性能

c_1 和 c_2 固化过程中无小分子放出, 固化物为致密的黑绿色块体。为了表征固化物的耐热性, 对其进行了 N_2 和空气气氛中的 TGA 测试(图 5)。

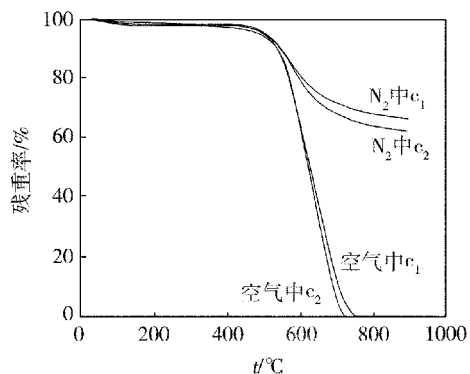


图 5 单体 c_1 和 c_2 固化物的热失重曲线
Fig. 5 TGA curves of cured c_1 (m) and c_2 (p) in air and N_2

可以看出, 含酰亚胺自催化氰基树脂固化后具有较好的热性能, N_2 中 $T_d^{5\%}$ 均高于 520°C , 900°C 残重均高于 60%, 且含有间位结构的 c_1 固化物 $T_d^{5\%}$ 和残重率略高于含有对位结构的 c_2 固化物, 空气中 $T_d^{5\%}$ 均高于 510°C , 同样是 c_1 固化物略高, 这可能是由于 c_2 熔融后马上发生聚合反应, 固化物结构不完善所致。该自催化氰基树脂空气中起始失重温度和 N_2 中接近, 有可能具有较好的热氧化稳定性。

4 结论

合成了两种分子主链结构上含有氨基和酰亚胺结构的自催化氰基单体, 采用 $^1\text{H-NMR}$ 对单体结构进行了表征, 采用 DSC、FTIR 和 TGA 测试方法对其固化行为、固化方式和热性能进行了初步表征。结果表明, 含酰亚胺结构的自催化氰基单体熔融后, $250\sim 300^\circ\text{C}$ 给出明显的固化放热峰。FTIR 验证了氰基固化形成的结构。TGA 测试表明其具有较好的热性能, 空气和 N_2 中的 $T_d^{5\%}$ 均高于 510°C , 且 N_2 中残重率高于 60%。

参考文献

- 1 Critchley J P, Knight G J, Wright W W. Heat-resistant polymer. Plenum Press: New York, 1983
- 2 Cassidy P E. Thermally Stable Polymers. Marcel Dekker: New York, 1980
- 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. 材料导报, 2002; (16~10): 63
- 4 Dominguez D D, Jones H N, Keller T M. The effect of curing additive on the mechanical properties of phthalonitrile-carbon fiber composites. Polymer Composites, 2004; 25(5): 554
- 5 Keller T M. Curing Phthalonitriles With Acid. US005247060A
- 6 Burchill P J, Keller T M. Curing Phthalonitriles Resins With Acid and Amine. US005237045A
- 7 Keller T M, Griffith J R. Phthalonitriles Resins. US004304896
- 8 Snow A W, Griffith J R. Syntheses and characterization of heteroatom-bridged metal-free phthalocyanine network polymers and model compounds macromolecules. Macromolecules, 1984; 17: 1 614

(编辑 李洪泉)