

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2015.11.001

苯并咪唑对邻苯二甲腈树脂固化速度及性能的影响^{*}

孙瑞,胡江淮,姬素春,陈俏竹,袁萍,曾科,杨刚

(四川大学高分子科学与工程学院,高分子材料工程国家重点实验室,成都 610065)

摘要:合成了含苯并咪唑结构的邻苯二甲腈化合物(p-BIPN)以及不含苯并咪唑的邻苯二甲腈化合物(ODPAPN),将 p-BIPN 和 ODPAPN 分别以物质的量比 3:7 和 5:5 共混。通过等温流变测试研究了苯并咪唑含量以及温度对邻苯二甲腈共混树脂固化速率的影响。通过热重和红外测试表征不同热处理程序下固化物的热性能和结构变化。热重分析结果表明,随热处理温度的提高,固化物的热稳定性逐渐提高,两种经 375℃ 高温固化的固化产物均具有较高的热及热氧稳定性,苯并咪唑较好的热性能使得其含量高的 5:5 比例的共混树脂的热性能略高于 3:7 比例的共混树脂。红外测试分析表明,两种共混物在固化过程中均生成了三嗪环的结构,但只在共混比例为 3:7 的共混物中观察到了异吲哚啉的微弱吸收。

关键词:邻苯二甲腈;苯并咪唑;固化速度;热性能;三嗪环

中图分类号: TQ322.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2015)11-0001-05

Effects of Benzimidazole on Curing Rate and Properties of Phthalonitrile Resins

Sun Rui, Hu Jianghuai, Ji Suchun, Chen Qiaozhu, Yuan Ping, Zeng Ke, Yang Gang

(College of Polymer Science and Engineering, State Key Laboratory of Polymer Materials Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065, China)

Abstract : A benzimidazole-containing phthalonitrile compound(p-BIPN) and another benzimidazole-free phthalonitrile compound (ODPAPN) were both synthesized. The p-BIPN / ODPAPN blends were prepared by mixing a stoichiometric ratio of molar ratio 3:7 and 5:5. The effects of various proportions of benzimidazole and temperature on the cure rate of phthalonitrile resins were studied by isothermal rheological tests. The p-BIPN / ODPAPN prepolymers with various proportions and polymerization reaction temperature were performed and characterized by thermogravimetric analysis(TG) and fourier transform infrared spectroscopy(FTIR). The TG analysis results indicate the thermal stability is improved with the increasing of curing temperature, the two kinds post-cured polymer with 375℃ both show excellent thermal and thermal-oxidative stabilities, and the thermal properties of 5:5 blends is higher than 3:7 blends because of the excellent thermal properties of benzimidazole. The FTIR spectra show the formation of triazine ring during the curing process of the two blends, but the peaks of isoindole ring in FTIR spectra is only observed in 3:7 blends.

Keywords : phthalonitrile ; benzimidazole ; curing rate ; thermal property ; triazine ring

邻苯二甲腈树脂是一类具有高的热及热氧稳定性、耐化学腐蚀性、低燃性以及优异的高温力学性能的高性能热固性树脂^[1-2],在航天航空、海洋船舶、微电子等诸多领域展现出广泛的应用前景^[3-4]。传统邻苯二甲腈树脂的制备是在常温或熔融状态下加入酚类、芳胺类等催化剂加快反应速率以改善邻苯二甲腈单体本身固化极其缓慢的特点^[5-6],此类催化剂多为小分子,其在高温条件下易挥发或分解而使材料产生缺陷。为解决这个问题,笔者率先提出将固化基团引入到邻苯二甲腈单体和聚合物上并提出邻苯二甲腈树脂自催化这一概念。笔者前期分别合成了含酚羟基和氨基的自加速聚邻苯二甲腈树脂^[7-9],并在之后的研究中发现含苯并咪唑和邻苯二甲

酰亚胺等结构的邻苯二甲腈单体都可以有效地加速自身的固化反应^[10-13]。笔者在前期研究基础上,更深入探索苯并咪唑催化固化邻苯二甲腈树脂固化行为的影响因素,以及在不同含量的苯并咪唑催化条件下,不同固化程序对邻苯二甲腈树脂材料的结构与性能的影响。

1 实验部分

1.1 主要原材料

4-硝基邻苯二甲腈:工业级,江苏泰兴盛铭精

^{*} 国家自然科学基金项目(51173114)

联系人:孙瑞,硕士,主要从事高性能聚邻苯二甲腈树脂的固化新方法研究

收稿日期:2015-09-03

细化工有限公司;

4,4'-氧双邻苯二甲酸酐(ODPA):分析纯,上海有机合成树脂研究所;

4-羟基苯甲酸、邻苯二胺、二环己基碳二亚胺(DCC)、碳酸钾、N,N'-二甲基亚砷(DMSO)和冰乙酸:分析纯,成都市科龙化工试剂厂。

1.2 主要设备及仪器

傅立叶变换红外光谱(FTIR)仪:Nicolet-380型,美国Nicole公司;

热重(TG)分析仪:Q500型,美国TA公司;

流变仪:AR-2000型,美国TA公司。

1.3 样品制备

(1) 苯并咪唑化合物(p-BIPN)的合成。

p-BIPN是按照参考文献[11]合成的,其结构式见图1。

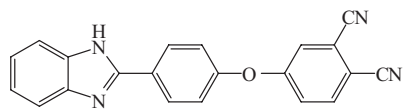


图1 p-BIPN的结构式

(2) 邻苯二甲腈化合物(ODPAPN)的合成。

中间产物的合成:向装有冷凝管和搅拌子的三颈瓶中加入间氨基酚(15.28 g或0.14 mol)、DMSO 160 mL,搅拌至完全溶解后,加入无水碳酸钾(29.02 g或0.21 mol)和4-硝基邻苯二甲腈(24.24 g或0.14 mol)。油浴40℃,N₂保护下反应6 h;升温至60℃,反应2 h。将反应液约按1:5比例倒入大量水中,大量沉淀产生。搅拌、抽滤、收集滤饼,用水洗涤滤饼至中性。滤饼干燥。收率为91.5%,中间产物的结构见图2。

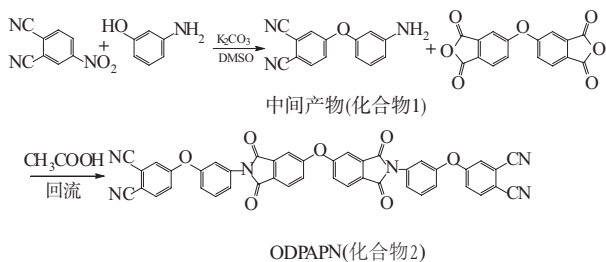


图2 ODPAPN的合成反应式

ODPAPN的合成:将中间产物(28.23 g或0.12 mol)和ODPA(18.61 g或0.06 mol)分别加入到装有冷凝管的单口瓶中,加入冰乙酸190 mL,氮气保护下室温反应5 h后,油浴升温至125℃,回流反应3 h,回流过程中有白色固体大量析出。反应完成后,反应液抽滤,收集滤饼并洗涤至中性,然后甲醇洗涤,干燥,得ODPAPN。收率92%。

(3) ODPAPN/p-BIPN共混物的制备。

分别按照p-BIPN:ODPAPN物质的量比为3:7(标记为3-7)和5:5(标记为5-5)的比例,称取对应的p-BIPN和ODPAPN,将p-BIPN加入到单口瓶中,加入丙酮搅拌至溶解后,加入ODPAPN,室温搅拌12 h。用旋转蒸发器将液体旋干,充分干燥后,研磨均匀。

(4) 固化物的热处理过程。

将ODPAPN/p-BIPN共混物在240~250℃下加热至完全熔融,抽真空脱泡15 min,迅速浇铸至4个模具中,在马弗炉中依次进行如下的热处理过程:

A:(250℃,5 h)/(275℃,4 h)/(300℃,4 h);

B:(250℃,5 h)/(275℃,4 h)/(300℃,4 h)/(325℃,10 h);

C:(250℃,5 h)/(275℃,4 h)/(300℃,4 h)/(325℃,10 h)/(350℃,5 h);

D:(250℃,5 h)/(275℃,4 h)/(300℃,4 h)/(325℃,10 h)/(350℃,5 h)/(375℃,5 h)。

得到固化样品:3-7-A,3-7-B,3-7-C,3-7-D;5-5-A,5-5-B,5-5-C,5-5-D。

1.4 性能测试

采用FTIR仪,KBr压片,对ODPAPN/p-BIPN共混物进行FTIR分析。

采用TG分析仪,氮气/空气氛围,升温速率为10℃/min,对ODPAPN/p-BIPN共混物进行TG分析。

采用流变仪,应变值设为(2.5×10⁻⁴),频率设为1 Hz,以50℃/min的条件快速升温至目标温度,稳定1 min后在该温度长时间等温扫描。

2 结果与讨论

2.1 比例和温度对固化速率的影响

两种比例共混物在325,350,375℃的储能模量随时间变化曲线见图3。图3的数据表明,共混物熔融后在低储能模量状态下可稳定存在较长时间。

图3a中3:7共混物在325,350,375℃分别等温260,90 min和50 min时,储能模量都没有明显上升,这之后储能模量开始迅速上升,即固化反应开始。可以明显看出温度越高,储能模量开始上升时间越早,模量达到最大值的速度越快,即固化速率越快。

图3b中5:5共混物在等温过程中储能模量开始上升的时间分别为90,50 min和20 min,

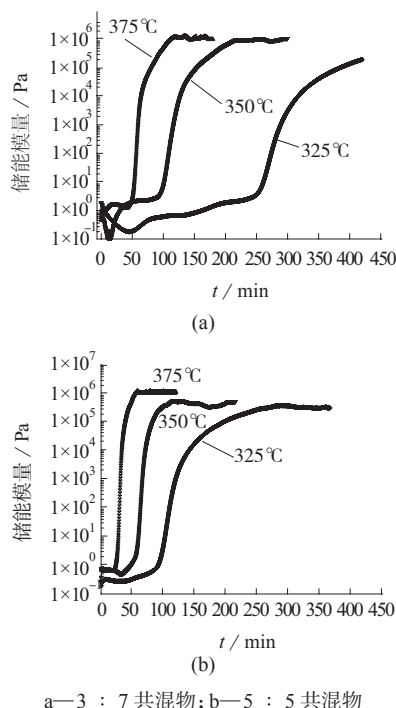


图3 共混物在 325, 350, 375 °C 的等温流变曲线

远快于相同温度下的 3 : 7 共混物, 且储能模量达到最大值的速度也快于 3 : 7 共混物。由此看出, 温度和比例是影响邻苯二甲腈固化速度的重要因素, 温度越高, 苯并咪唑含量越大, 固化速度越快。因此可以通过调整温度和苯并咪唑含量来控制邻苯二甲腈固化速度, 结合反应开始前始终保持低模量稳定状态这一聚合特性, 以便制定合理的材料加工程序。

2.2 固化物的热性能分析

图 4 为两种比例共混物在不同阶段热处理后的 TG 曲线。以 3 : 7 共混物的流变数据为参考, 制定 A, B, C, D 四种温度逐渐升高的热处理程序。由图 4 可看出, 在经过 A 阶段 300 °C 处理后, 开始失重温度变化不大, 但是残炭率由 40% 提高至 60%, 结合流变数据说明虽然在 300 °C 热处理后得到的预聚物的模量还比较低, 但是腈基聚合反应已经开始, 生成的齐聚物使残炭率大大提高。随着热处理温度的提高, 产物热性能逐步提高, 其中在 D 过程 375 °C 热处理过后, 得到的固化物热性能提高非常明显, 这再次证明邻苯二甲腈 (PN) 树脂的后固化需要在 375 °C 以上的温度下进行。5 : 5 共混物在 A, B, C, D 四种过程热处理后, 在热性能变化上表现出和 3 : 7 共混物相同的规律。

图 5 为两种比例共混物在不同阶段热处理后的 TG 曲线。由图 5 可知, 3 : 7 最终阶段固化物在氮气氛围中失重 5% 的温度 ($T_{5\%}$) 为 502 °C, 空气氛围

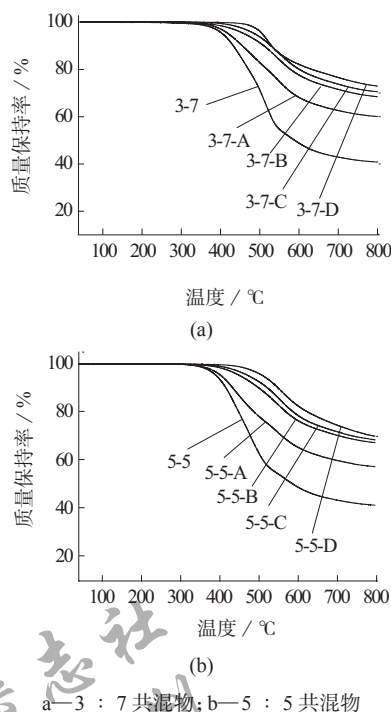


图4 共混物在不同阶段热处理后的 TG 曲线

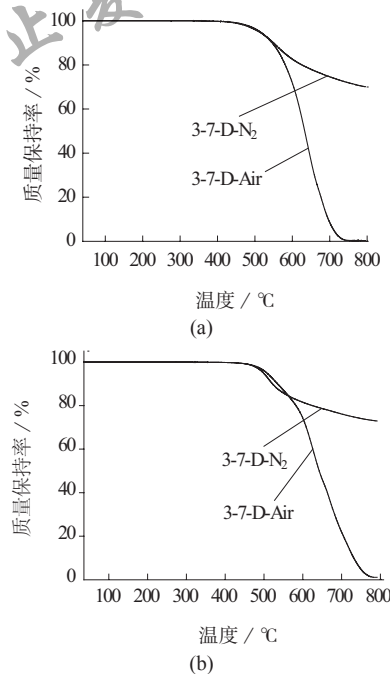


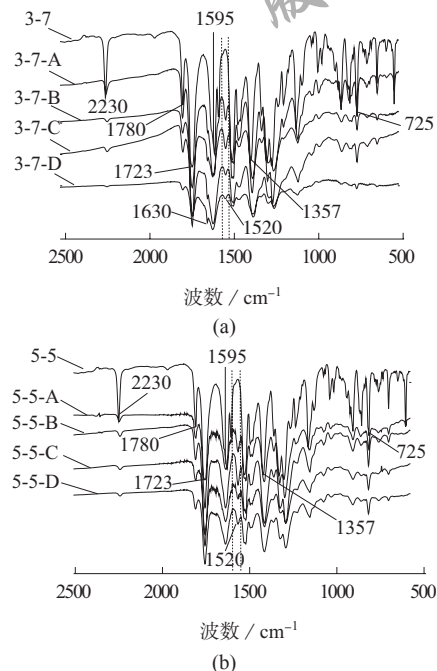
图5 共混物在 D 阶段热处理后的 TG 曲线

中失重 5% 的温度在 510 °C, 5 : 5 固化物在氮气和空气氛围下的 $T_{5\%}$ 分别为 511 °C 和 514 °C。可以看出由苯并咪唑催化固化的邻苯二甲腈树脂具有很高的热及热氧稳定性。一般 PN 树脂的固化会因固化剂含量的增加固化速度加快, 但树脂性能也会降低, 而本文中 5 : 5 比例的热及热氧性能较于 3 : 7 比例反而略微升高, 这归因于苯并咪唑环本身具有较

高的热性能,它的引入不仅加速 PN 树脂的固化速度,还有效地保持 PN 树脂的性能。而且苯并咪唑是和邻苯二甲腈单体结合在一个分子中的自催化, p-BIPN 既作为固化剂又作为热性能较高的单体避免了固化剂在高温下易挥发和分解的缺点,保证了材料的性能。

2.3 固化物的结构分析

图 6 为共混物在不同阶段热处理后的 FTIR 曲线。由图 6 可知,原料 3-7 和 5-5 曲线的 2230 cm^{-1} 处为腈基的吸收峰, 1595 cm^{-1} 是 p-BIPN 上咪唑环 $\text{C}=\text{N}$ 键的特征吸收峰。 1780 cm^{-1} 和 1723 cm^{-1} 左右处亚胺结构的羰基对称和不对称吸收峰, 1357 cm^{-1} 处的 $\text{C}-\text{N}$ 基团伸缩振动吸收峰和 725 cm^{-1} 处的碳氮弯曲振动吸收峰为 ODPAPN 上酰亚胺结构的特征峰。两种共混物热处理后的腈基峰和原料峰相比都明显减弱,随着热处理温度的升高, A, B, C, D 四个阶段的腈基峰强度逐渐减小,虽减小微弱但仍说明聚合程度在增加,在 D 阶段 $375\text{ }^{\circ}\text{C}$ 处理 5 h 后,腈基峰没有完全消失。从 A 阶段开始的所有过程均在 1520 cm^{-1} 处有明显的三嗪环的特征峰生成,这是邻苯二甲腈树脂具有优良的耐高温性能的原因,而 3-7 比例共混物在 1630 cm^{-1} 处还伴随着微弱的异吡啶啉的特征吸收峰^[14]。



a—3 : 7 共混物; b—5 : 5 共混物

图 6 共混物在不同阶段热处理后的 FTIR 曲线

由上述可得,通过固化工艺的控制和固化剂比

例的选取等可实现调控所制备的邻苯二甲腈树脂的各项性能。

3 结论

苯并咪唑催化固化邻苯二甲腈的速度,随着苯并咪唑含量的增加和温度的提高而加快。在热处理制备树脂的过程中,随着热处理温度的提高,固化物的热稳定性提高, $375\text{ }^{\circ}\text{C}$ 热处理后的 3 : 7 和 5 : 5 固化物在空气和氮气氛围下的 $T_{5\%}$ 均达到 $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以上,具有较高的热及热氧稳定性,且 5-5 的热性能略高于 3-7; 固化过程中两种共混物均在 1520 cm^{-1} 处生成了三嗪环的结构,而只有 3 : 7 共混物还观察到了异吡啶啉的微弱吸收。

参考文献

- [1] Dominguez D D, Keller T M. Properties of phthalonitrile monomer blends and thermosetting phthalonitrile copolymers[J]. Polymer, 2007(48):91-97.
- [2] Laskoski M, Neal A, Keller T M, et al. Improved synthesis of oligomeric phthalonitriles and studies designed for low temperature cure[J]. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem, 2014, 52:1 662-1 668.
- [3] Keller T M, Dominguez D D, et al. High temperature resorcinol-based phthalonitrile polymer [J]. Polymer, 2005, 46: 4 614-4 618.
- [4] Augustine D, Mathew D, Reghunadhan Nair C P. Mechanistic and kinetic aspects of the curing of phthalonitrile monomers in the presence of propargyl groups[J]. Polym, 2015, 60:308-317.
- [5] Xu Mingzhen, Liu Mengdie, Dong Shihua, et al. Design of low temperature self-cured phthalonitrile-based polymers for advanced glass fiber composite laminates [J]. Mater. Sci, 2013(48):8 108-8 116.
- [6] Zhao Fenghua, Yu Xiaoyan, Zhang Qingxin, et al. A novel high-temperature naphthyl-based phthalonitrile polymer: synthesis and properties[J]. RSC Adv, 2014(4):8 383-8 390.
- [7] Zeng Ke, Zhou Ke, Yang Gang, et al. Synthesis and characterization of a novel amino-containing phthalonitrile derivative[J]. Chinese Chemical Letters, 2007, 18: 523-526.
- [8] 周柯, 曾科, 杨刚, 等. 带羟基邻苯二甲腈衍生物的自加速热聚合行为研究 [J]. 热固性树脂, 2008, 23(2):1-6.
- [9] 洪海兵, 周韶鸿, 杨刚, 等. 含氧基二元芳胺固化的酞菁预聚物的合成及表征 [J]. 热固性树脂, 2009, 24(2):1-6.
- [10] Hu Haibing, Zhou Shaohong, Yang Gang, et al. Synthesis and characterization of phthalonitrile prepolymers cured with 2, 6-bis(4-aminophenoxy)benzonitrile[J]. Thermosetting Resin, 2009, 24(2):1-6.

- [10] Wu Dimeng, Zeng Ke, Yang Gang. A novel benzimidazole-containing phthalonitrile monomer with unique polymerization behavior[J]. J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem., 2012, 50(23):4977-4982.
- [11] 赵永超, 曾科, 杨刚, 等. 含咪唑的自加速固化邻苯二甲腈化合物的性能研究[J]. 热固性树脂, 2012, 27(4):1-4.
Zhao Yongchao, Zeng Ke, Yang Gang, et al. Performance study of benzimidazole — containing self-accelerating curing phthalonitrile[J]. Thermosetting Resin, 2012, 27(4):1-4.
- [12] Hu Jianghuai, Sun Rui, Zeng Ke, et al. Self-promoted phthalimide containing phthalonitrile resins with sluggish curing process and excellent thermal stability[J]. RSC Advances, 2015(5):16 199-16 206.
- [13] Yuan Ping, Liu Yancui, Zeng Ke, et al. Synthesis and characterization of a new imide compound containing phthalonitrile and phenylethynyl end-groups[J]. Des. Monomers Polym., 2015(4):343-349.
- [14] Chen Zhiran, Liu Xiaobo, et al. Preparation and properties of bisphenol a-based bis-phthalonitrile composite laminates[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2013, 129(5):2 621-2 628.

索尔维宣布收购 Epic 公司的 LFT 技术

索尔维在 Fakuma 展会上宣布收购 Epic 聚合物公司旗下的长纤维热塑性塑料 (LFT) 技术, 以完善其汽车及其它交通应用的高性能轻质材料。

Epic 聚合物公司自主开发了用长玻璃纤维增强高性能热塑性聚合物的创新技术。这些精密定制聚合物材料可提供优异的机械性能和热性能, 并且在高温下具备高抗冲击性、高强度和刚度。随着人们对减少燃油消耗和降低二氧化碳排放的需求日益增加, 这些材料的市场需求也不断增长。

本次技术收购对拓展索尔维特种聚合物品牌至关重要。我们将能为我们的重点市场汽车行业提供半结构部件, 并且将 LFT 技术应用于 KetaSpire PEEK、AvaSpire PAEK 等核心聚合物上, 进一步推动在交通运输等市场上金属置换金属的可能性。索尔维特种聚合物全球事业部总裁 Augusto Di Donfrancesco 先生说。

索尔维特种聚合物的产品可在要求严苛的汽车引擎盖部件, 如热风管道、动力系统、引擎控制单元、油和水模块及导管中替代金属, 而 LFT 则通常用于内外半结构部件的制造。

除了 PEEK 和 PAEK 聚合物之外, LFT 技术还可用于索尔维的 Amodel PPA 和 Ryton PPS 产品以及 Technyl polyamide 66 (PA66)。(慧聪塑料网)

2015 年前三季度中国塑料制品出口数据报告

据中国海关总署最新统计, 2015 年前三季度, 中国进出口总额为 178 698.04 亿元人民币, 同比下降 7.9%。其中出口额为 102 364.50 亿元人民币, 同比下降 1.8%; 进口额为 76 333.54 亿元人民币, 同比下降 15.1%, 顺差 26 030.95 亿元人民币, 约合 4241 亿美元。

统计显示, 9 月中国出口额为 13 001.41 亿元人民币, 同比下降 1.1%, 出口跌幅收窄, 连续三个月负增长。进口额为 9 239.82 亿元人民币, 同比下降 17.7%, 连续 11 个月负增长, 进口跌幅进一步扩大, 为 2008 年金融危机以来持续时间最长的连跌。9 月贸易顺差 3 761.59 亿元人民币, 刷新历史最高记录。

出口方面:

1~9 月, 中国出口塑料制品 721 万 t, 与去年同期相比

增长 2.7%; 出口金额达 1 702.1 亿元, 同比增长 1.9%。9 月当月出口塑料制品 82 万 t, 环比下降 14.6%; 出口金额为 210.3 亿元, 环比增长 3.5%。

进口方面:

1~9 月, 中国进口初级形状的塑料 1 960 万 t, 同比增长 2.1%, 进口金额为 2 121.2 亿元, 同比下降 12.0%。9 月当月进口量为 224 万 t, 环比增长 8.7%; 进口金额为 242.8 亿元, 环比增长 8.3%。

1~9 月, 中国进口天然及合成橡胶 (包括乳胶) 323 万 t, 同比增长 5.8%; 进口金额为 346.6 亿元, 同比下降 18.3%。9 月当月进口 40 万 t, 环比增长 15%; 进口金额为 47.6 亿元, 环比增长 11.7%。

中国海关总署发言人黄颂平表示, 9 月中国出口跌幅收窄, 显示好的势头, 8 月份的人民币贬值对出口产生了正面作用。第三季度出口降幅收窄归因于政府政策; 进口下降主要归因于大宗商品价格下跌。

中国贸易依然面临困难。第四季度进口跌幅可能收窄, 贸易形势可能改善。TPP 对中国贸易有一些影响。劳动力成本上升影响了中国的竞争力。(慧聪塑料网)

鸿利达在中国内地建造第二座工厂

总部位于香港的注塑商和模具生产商鸿利达塑胶制品有限公司正在中国内地建造第二座生产厂。

新厂目前正在建设中, 位于广东中山, 距离其深圳的现有工厂不远。鸿利达已在为中山工厂培训工作人员, 该厂预计将在 2016 年下半年投产。

鸿利达专营多组分产品和模具, 并具有液体硅胶生产能力, 主要供应电子、汽车和健康保健行业。该公司有能力在内部生产多组分旋转板式注塑系统。

鸿利达的高级项目经理 Milford Choi 说, 公司此次扩张受到了汽车和保健行业预期增长的推动。

Choi 看到了汽车行业持续增加使用更轻巧的新型零部件所带来的机会, 同时老龄化进程使得人们对于医疗保健及相关产品的需求不断增长, 特别是医疗保健器械和消费电子之间存在着模糊的界限。

新厂一阶段投产后, 将把鸿利达的产能增加大约一倍。

(慧聪塑料网)