

文章编号: 1000-6893(2004)04-0406-05

改进的酚 - 溴化氰法合成酚醛型氰酸酯及其表征

李文峰¹, 梁国正¹, 王志强², 轩立新², 冯青平³, 陈 淳³

(1. 西北工业大学 理学院应用化学系, 陕西 西安 710072)

(2. 济南复合材料特种结构研究所, 山东 济南 250023)

(3. 北京玻璃钢研究设计院, 北京 102101)

Synthesis and Characterization of a Novolac Cyanate Ester Resin by a Modified Phenol-Cyanogen Bromide Method

LI Weir-feng¹, LIANG Guo-zheng¹, WANG Zhi-qiang²,

XUAN Li-xin², FENG Qing-ping³, CHEN Chun³

(1. Department of Applied Chemistry, School of Sciences, Northwestern Polytechnical University, Xi an 710072, China)

(2. Ji nan Research Institute for Special Aeronautical Composites, Ji nan 250023, China)

(3. Beijing Fiberglass Reinforced Plastics Institute, Beijing 102101, China)

摘 要: 采用改进的酚 - 溴化氰法合成了酚醛型氰酸酯单体树脂,并用红外、凝胶实验及热失重分析(TGA)对其进行了结构和性能的表征。与传统的酚 - 溴化氰法相比,改进的酚 - 溴化氰法得到了性能稳定的合成产物,该产物在 200 时的凝胶时间为 6.5min,在凝胶时无冒烟、发黑现象,固化树脂在 800 时氮气氛下的残碳率为 63.6%。

关键词: 酚醛型氰酸酯树脂; 酚 - 溴化氰合成法; 凝胶时间; 残碳率

中图分类号: TQ323.1 **文献标识码:** A

Abstract: Novolac cyanate ester monomer is synthesized by a modified phenol-cyanogen bromide method. The product is characterized by FTIR, gel-time and TGA analysis. Compared with conventional phenol-cyanogen bromide method, the modified synthesis gives stable product. The gel time of synthesized monomer at 200 is 6.5min. And there is no smoke generated during testing of gel time. The char yield at 800 is 63.6% in N₂ atmosphere.

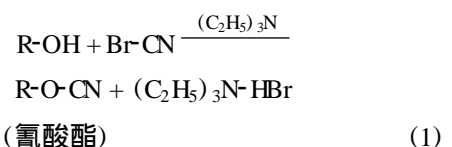
Key words: novolac cyanate ester resin; phenol-cyanogen bromide synthetic method; gel time; char yield

酚醛型氰酸酯是对线性酚醛树脂进行氰酸酯化反应得到的一类新型树脂基体材料。它的单体结构中含有 3 个或 3 个以上-OCN 官能团,经过三嗪环化聚合反应后,在固化树脂中主要存在三嗪环、芳环等稳定结构。因而,酚醛型氰酸酯的固化树脂具有非常高的耐热性($T_g > 350$)和耐热稳定性(1000 下的残碳率大于 60%),同时,与酚醛树脂相比,酚醛型氰酸酯具有更好的介电性能和力学性能等^[1]。由于具有这些优点,酚醛型氰酸酯可以作为耐烧蚀及介电功能材料应用于航空、航天和军事高技术领域,是一种具有战略意义的重要材料^[2,3]。

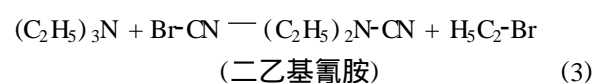
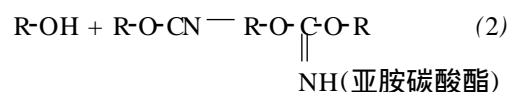
酚醛型氰酸酯的合成始于 1969 年,德国的 E. Gigat 和 R. Puter 在成功合成双酚 A 型氰酸酯之后,发表了第 1 项关于酚醛型氰酸酯的合成专利^[4],此后,美国、日本等也开始对其进行研究。

但由于酚醛型氰酸酯的合成具有较大的困难性,目前只有美国的 Ciba 和 Allied Signal 两家公司能够提供性能稳定的单体产品(产品代号分别为 XU-371 和 Primaset PT)。

酚 - 溴化氰法是合成氰酸酯的最为有效和成功的方法,其基本过程是多元酚和溴化氰在三乙胺催化下,发生酯化反应得到氰酸酯单体(主反应)



与主反应竞争的副反应有



与双酚 A 型氰酸酯相比,酚醛型氰酸酯单体

收稿日期:2003-06-20; 修订日期:2003-11-12

合成存在较大的困难。从已有的资料分析,在酚醛型氰酸酯单体合成中,生成亚胺碳酸酯和二乙基氰胺的副反应式(2)、式(3)很难控制,导致产品纯度不够,从而严重影响树脂的固化行为以及最终性能^[5]。传统的酚-溴化氰法通常采用降低反应温度(-30 ~ -10)、增大溴化氰的量和仔细控制三乙胺催化剂量的方法来减少副反应发生并提高氰酸酯化反应程度,但这种方法费时、耗能且不能完全避免副反应发生。

作者认为,主反应式(1)是一个亲核取代反应,而对产物性能影响较大的副反应式(3)是一个亲电取代反应,可以通过对反应体系性质的调节,使反应有利于亲核取代反应而不利于亲电取代反应,从而抑制副反应发生。

本文通过改进的酚-溴化氰法,即在反应体系中加入助催化剂,促进三乙胺催化氰酸酯化的主反应,从而得到性能稳定的酚醛型氰酸酯单体产品。

1 实验部分

1.1 原材料

电子级线性酚醛树脂 HF(连云港华洁树脂有限公司),平均分子量约为 700;溴化氰(BrCN),按文献[6]方法制备;三乙胺(天津市化学试剂一厂),分析纯;助催化剂,自行配制。实验中所用的溶剂均为分析纯。

1.2 酚醛型氰酸酯的合成与分离

方法:酚-溴化氰法^[6]。

方法:改进的酚-溴化氰法:在 1000ml 配有温度计、搅拌器和滴液漏斗的三口烧瓶中,加入制备好的溴化氰丙酮溶液,并用冰盐浴及干冰浴降温;称取一定量的线性酚醛树脂,在烧杯中用二氯甲烷溶解后,加入到三口烧瓶中;三乙胺和助催化剂加入到滴液漏斗中,待三口烧瓶中溶液的温度降低到 -10 时,开始滴加三乙胺和助催化剂,并将滴速保持在一定的速率;滴加完毕后,继续搅拌一定的时间以使酯化反应完全;然后将反应液体倾倒在大量冰水中,将产物分离出来,并用冰水反复多次洗涤产物;最后将产物真空干燥得到酚醛型氰酸酯单体树脂。

1.3 酚醛型氰酸酯合成产物的表征

傅立叶红外光谱 (FTIR) 表征:北京第二光学仪器厂 WQF-310 傅立叶红外光谱仪,波数 4000 ~

400 cm^{-1} ,溴化钾涂膜法,所得结果如图 1 所示。参照文献[7],产物的纯度可以用杂质(亚胺基碳酸酯)在 1750 ~ 1650 cm^{-1} 处的最大吸收度与氰酸酯官能团(-OCN)在 2265 \pm 5 cm^{-1} 的最大吸收度相比,比值($r_{A_{1710}/A_{2265}}$)越大,杂质含量越高,当比值小于 0.2 时,杂质水平不足以影响氰酸酯的固化行为和最终性能;用类似的方法,合成反应进行的程度可以用 3340 ~ 3360 cm^{-1} 处羟基的吸收与氰酸酯官能团(-OCN)在 2265 \pm 5 cm^{-1} 的最大吸收度相比,比值($r_{A_{3340}/A_{2265}}$)越小,氰酸酯化反应程度越完全(图 1)。吸收度比值为

$$r_{A_x/A_{2265}} = \frac{A_x - A_{\text{baseline}}}{A_{2265} - A_{\text{baseline}}}$$

其中: A_x 为酚羟基在 3340 cm^{-1} 或亚胺碳酸酯在 1711 cm^{-1} 处的红外吸收强度; A_{2265} 和 A_{baseline} 分别为氰酸酯官能团和基线的吸收强度。

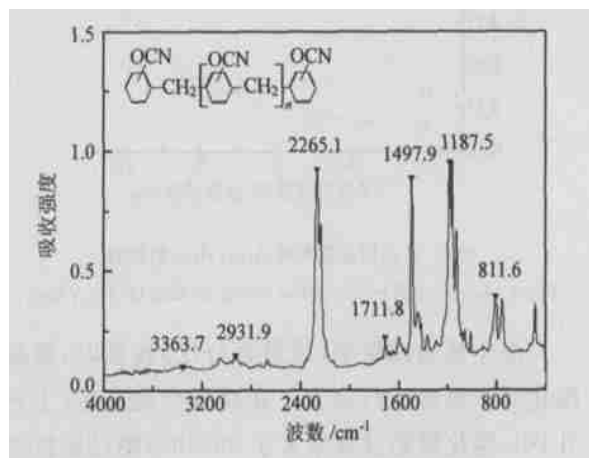


图 1 酚醛氰酸酯的红外图谱

Fig. 1 FTIR spectra of novolac cyanate ester resin

热失重分析 (TGA):设备 Universal V2.4F TA Instruments,升温速率为 10 /min,氮气保护时,流速为 140ml/min。

凝胶实验:称取 1g 树脂,放入试管中,用硅油浴控制温度,测量树脂在某一温度下能够拉丝不断的时间即为凝胶时间。

2 结果与讨论

2.1 反应物的组分比对合成产物的影响

在理论的氰酸酯合成反应中,酚羟基、溴化氰、三乙胺 3 种组分之间的摩尔比为 1 1 1。但在实际合成中,为得到较高氰酸酯化程度和纯度的氰酸酯单体,常使溴化氰和三乙胺过量。本文比较了传统酚-溴化氰法(方法)和改进的酚-溴

化氰法(方法 I)中溴化氰和三乙胺的量对产物纯度的影响,结果见图2和图3。

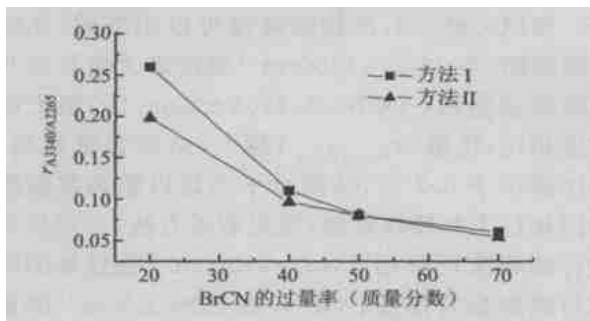


图2 溴化氰的过量率对 A_{3340}/A_{2265} 比值的影响

Fig. 2 Influence of BrCN excess on ratio of IR absorbance A_{3340}/A_{2265}

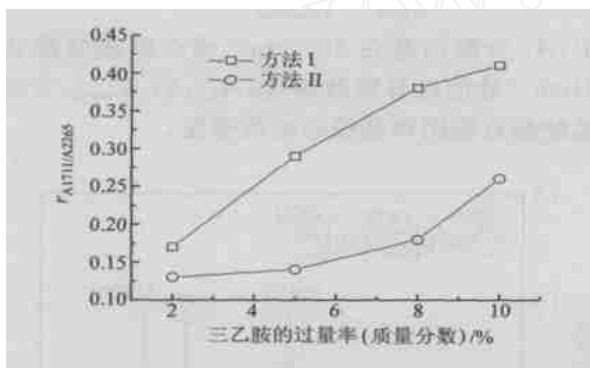


图3 三乙胺过量率对 A_{1711}/A_{2265} 的影响

Fig. 3 Influence of triethylamine excess on ratio of A_{1711}/A_{2265}

溴化氰的过量率(质量百分比)较低时,氰酸酯化反应很难进行完全。在两种合成方法(I 和 II)中,溴化氰的过量率大于40%时,酚羟基红外吸收与-OCN 红外吸收的比值较小,表明氰酸酯化反应程度高。

由于酚和溴化氰的氰酸酯化反应只有在三乙胺催化下才可能发生,因而三乙胺的过量率对反应进行的程度和产物的纯度有比较强的影响。三乙胺的过量率不足时,氰酸酯化反应进行不完全;三乙胺过量率较大时,副反应式(2)和式(3)的发生机率增大,使杂质含量增大。从图3可以看出,用传统的酚-溴化氰法合成酚醛型氰酸酯时(方法 I),亚胺类杂质的含量随三乙胺的过量率增大而快速增大;本文采用改进的酚-溴化氰法,在三乙胺过量率为2%~8%时,杂质的含量处在一个比较低的水平。

合成反应中各组分的含量应当综合考虑溴化氰和三乙胺的过量率对反应程度、产物纯度、反应速率、反应的收率、产物的分离以及废液的处理等的影响。

2.2 反应温度对合成产物的影响

当组分含量确定时,反应温度对反应速率和杂质含量有较大的影响。氰酸酯化反应是一个强放热反应,它会使反应体系的温度升高。而体系的温度升高时,不仅主反应速率加快,也有利于副反应的发生。为了阻止副反应发生,文献中一般都采用低温的方法^[4,5,8],将反应温度控制在-30~-5。本文采用冰盐浴和干冰浴降温,在-10~-5的范围内研究了某一组分含量下的体系温度对杂质含量的影响,结果如图4所示。

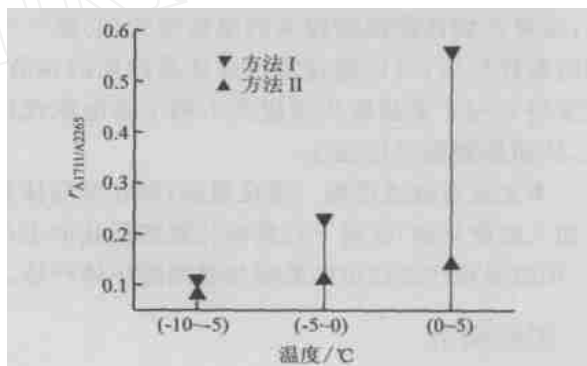


图4 温度对 A_{1711}/A_{2265} 的影响

Fig. 4 Influence of temperature on ratio of A_{1711}/A_{2265}

2.3 其它反应条件对合成产物的影响

反应时三乙胺的滴加速度、滴加完毕后的反应时间、搅拌速度等均会对产物的纯度造成影响,但它们并不是高纯度合成的关键因素。对这些反应条件调节的原则是最大程度地降低反应体系中的三乙胺浓度梯度和温度梯度。

2.4 酚醛氰酸酯的红外表征

酚醛氰酸酯(-OCN)的红外特征吸收峰为 2265cm^{-1} 、 2238cm^{-1} ,由于三乙胺的催化作用,合成得到的氰酸酯还可能三聚成三嗪环(1367cm^{-1} 、 1568cm^{-1});此外,还有苯环的特征吸收峰: 1600cm^{-1} 、 1500cm^{-1} ;C-H 的特征吸收峰: 2924cm^{-1} 、 3050cm^{-1} 等。主要的杂质(亚氨基碳酸酯)吸收峰位于 $1750\sim 1650\text{cm}^{-1}$ 。

由图5可以看出,由改进的酚-溴化氰法合成得到的产物的 FTIR 图谱(b)中杂质含量($r_{A_{1752}/A_{2265}}$)要比用传统的酚-溴化氰法合成得到的产物(a)要低。两种方法合成的酚醛型氰酸酯中三嗪环的吸收(1367cm^{-1} 、 1568cm^{-1})都比较小,说明氰酸酯产物与三乙胺的副反应少。但图5(a)和(b)中都存在羟基(-OH)的吸收峰

(3415cm^{-1}),这一方面可能是残留的酚羟基未反应完全,另一方面可能是产物干燥不完全含有少量水份引起的。

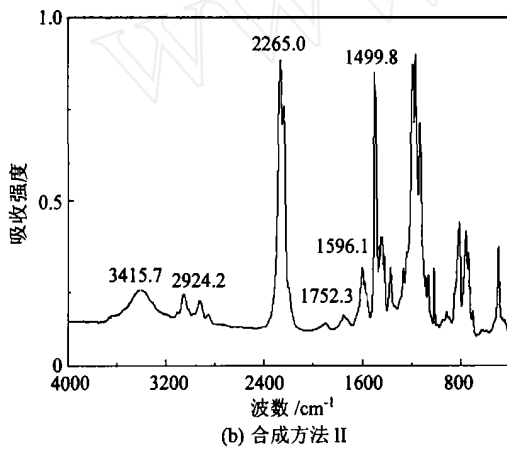
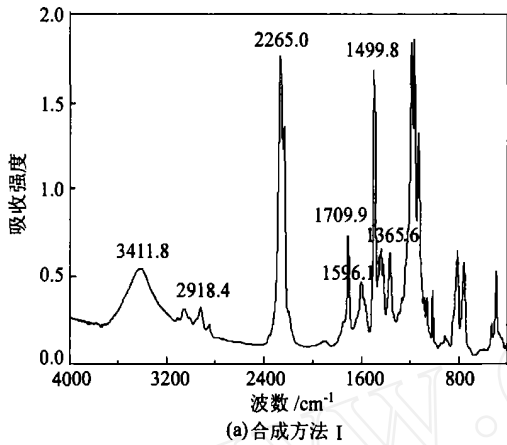


图5 酚醛型氰酸酯的FTIR图谱

Fig. 5 FTIR spectras of novolac cyanate ester reins

2.5 酚醛氰酸酯的凝胶特性

氰酸酯树脂对杂质十分敏感^[9],单体合成中残留的未反应酚羟基、反应中生成的亚氨基碳酸酯、三乙胺、水分等都可以催化氰酸酯的聚合反应,使单体的凝胶时间缩短。因此,测定某一温度下的凝胶时间可以作为表征酚醛氰酸酯单体纯度的一种方法。此外,单体在凝胶时是否冒烟、发黑可以作为二乙基氰胺杂质含量的一个简单方法,如果二乙基氰胺的含量很低,单体在凝胶时就不会冒烟和变黑。

用方法 I 合成的酚醛氰酸酯在常温下是浅黄色透明树脂状半固体,凝胶时间较短,凝胶时产生气泡,在高温固化的情况下有发黑现象;方法 II 合成的酚醛氰酸酯在常温下是浅黄色透明树脂状半固体,凝胶时间较长,凝胶时不冒烟、不发黑。

如图6所示,方法 I 合成的酚醛氰酸酯在200℃时的凝胶时间为6.5min,与文献[8]的结果

相近,说明通过方法 I 合成的酚醛氰酸酯具有很高的纯度。

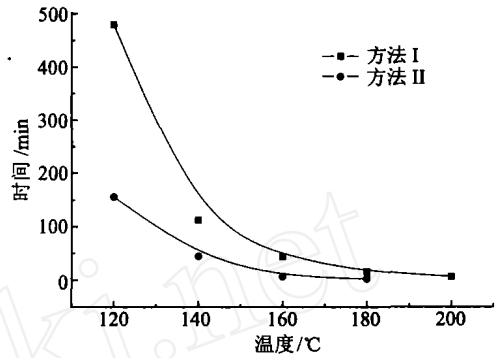


图6 酚醛型氰酸酯的凝胶曲线

Fig. 6 Curves of gel time vs temperature

2.6 TGA 分析

酚醛型氰酸酯具有很高的耐热性,特别是它具有很高的烧蚀残留率。图7(a)是酚醛型氰酸酯在空气气氛中的TGA曲线,图7(b)是在氮气气氛中的TGA曲线。

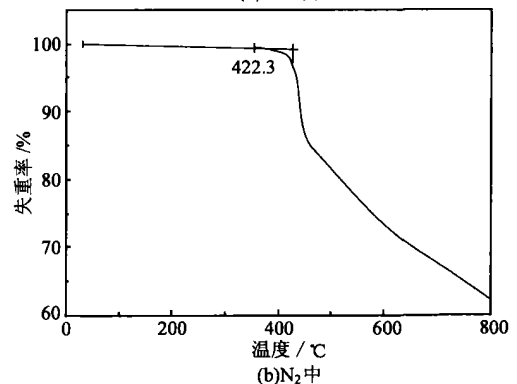
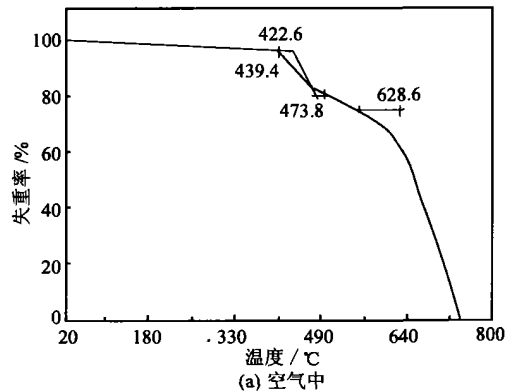


图7 酚醛型氰酸酯的TGA曲线

Fig. 7 TGA plots of novolac cyanate ester resin

由资料知^[10],酚醛型氰酸酯在空气气氛中的热分解可以分为3个基本过程:(1)碳氢主链在400~450℃之间无规断裂和交联;(2)在450~500℃之间三嗪环热分解,释放出小分子挥发物,

并形成初级残留物;(3)在 500~750 之间初级残留物分解,形成含氧和氮次级残留物,放出烯烃和氢气。可以看出,图 7(a)的 TGA 曲线与资料一致。在惰性气体(N₂)条件下,所合成的酚醛型氰酸酯在 800 时 N₂ 气氛中的烧蚀残留率为 63.6%。

3 结 论

通过改进的酚-溴化氰法,即在合成反应的体系中加入助催化剂的方法,可以有效地促进合成的主反应,并抑制副反应的发生,从而得到纯度较高的酚醛型氰酸酯单体产品。通过实验发现,改进的酚-溴化氰法对反应条件(如反应物的配比、反应温度、搅拌速率等)的要求比传统的酚-溴化氰法低。用该方法合成的酚醛型氰酸酯单体在 200 时的凝胶时间为 6.5min,在凝胶时无冒烟和发黑现象,固化树脂在 800 时的残碳率为 63.6%,这些性能已接近国外同类产品的性能。

参 考 文 献

- [1] Hamerton I. Chemistry and technology of cyanate esters[M]. Glasgow: Blackie Academic & Professional, 1994.
- [2] Facciano A. High-temperature organic composite applications for supersonic missile airframes[J]. SAMPEJ, 2000, 36: 9-23.

- [3] Nair C P R, Mathew D, Nian K N. Cyanate ester resins, recent developments[J]. Adv Polym Sci, 2001, 155: 1-99.
- [4] Grigat E, Stammheim C, Schminke H D, et al. Phenolic resins containing cyanic ester groups[P]. USP 3,448,079, 1969.
- [5] Das S, Ridge B. Process for making cyanate containing phenolic resins[P]. USP 5,137,989, 1992.
- [6] 阎福胜. 氰酸酯树脂研究[D]. 西安:西北工业大学化工系, 1999.
(Yan F S. Study of cyanate ester resins[D]. Xi'an:Northwestern Polytechnical University, 1999.)
- [7] 渡部久,林利明,柴田充弘. 含卤素的氰酸酯,其制造方法和含有其的热固性树脂组合物[R]. CN 1140706A, 1996.
- [8] Roth D W H, Das S. Process for production of multicyanate esters [P]. USP 5,504,186, 1996.
- [9] Snow A W. The synthesis, manufacture and characterization of cyanate ester monomers, in: Chemistry and Technology of Cyanate Esters[M]. Glasgow:Chapman and Hall, 1994.
- [10] Ramirez M L, Walters R, Lyon R E, et al. Thermal decomposition of cyanate ester resins[J]. Polymer Degradation and Stability, 2002, 78: 73-82.

作者简介:



李文峰(1971-) 男,陕西县人,西北工业大学理学院应用化学系在读博士。研究方向为高性能树脂基复合材料。E-mail:liwefe@263.net, 联系电话:029-8474080。

(责任编辑:蔡 斐)