

http://pmse.scu.edu.cn

自催化酚醛型邻苯二甲腈的制备与热性能

高明宇¹, 张钧钧², 陆奇², 徐锦文¹, 刘敏¹, 周权¹, 王晓东³

(1. 华东理工大学材料科学与工程学院特种功能高分子材料及相关技术教育部重点实验室, 上海 200237; 2. 浙江晨诺高分子材料有限公司, 浙江嘉兴314204; 3. 华东理工大学资源与环境工程学院, 上海 200237)

摘要:以热塑性酚醛树脂和4-硝基邻苯二甲腈为原料,通过亲核取代反应合成了3种不同取代度的酚醛型邻苯二甲腈树脂(NPN60, NPN70和NPN85)。采用红外光谱(FT-IR)和核磁共振(¹H-NMR和¹³C-NMR)对其化学结构进行表征;通过差示扫描量热分析、流变分析、FT-IR和热重分析探讨了邻苯二甲腈基团的取代度对NPN树脂自催化、流变行为和热性能的影响。结果表明,NPN树脂可以实现自催化聚合,取代度增加,NPN树脂固化温度升高和加工窗口拓宽;NPN树脂固化形成热稳定的醚菁结构,树脂耐热性良好,NPN85固化树脂在氮气和空气中质量损失5%的温度(T_{d5})分别为511.8 °C和506.9 °C;经250~400 °C长时热氧老化实验,NPN85具有良好的热氧化稳定性,质量保留率为80.6%。

关键词:邻苯二甲腈树脂;酚醛树脂;自催化;热性能

中图分类号: TQ323.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-7555(2025)02-0019-07

耐高温结构功能一体化材料由耐高温聚合物基体和纤维增强体复合构成,由于无机纤维具有优异的耐热性能,因此对承载载荷传递作用的聚合物基体提出了更高的耐热需求和更多样的工艺适应性^[1]。作为典型的耐高温聚合物基体,邻苯二甲腈(PN)树脂具有高交联密度、热氧稳定性、化学稳定性、低吸水性、低介电损耗和优异的力学性能^[2],因此在新一代运载火箭、高速飞行器、海军工业和电子封装等领域应用广泛^[3]。

然而,邻苯二甲腈树脂固化反应活性低、固化温度高,纯树脂在260~290 °C加热数天才出现凝胶趋势。研究表明,在少量固化剂如芳香二胺^[4]、Lewis酸金属盐^[5]、有机质子酸^[6]和酚类有机物^[7]的存在下,固化反应的温度可以显著降低^[8]。但固化剂共混不均、热稳定性差等缺陷会破坏树脂结构完整性。通过在邻苯二甲腈树脂自身结构中引入氨基和酚羟基等活性基团,制备自催化邻苯二甲腈树脂,可以有效避免

树脂/固化剂二元体系所带来的问题。目前,关于自催化邻苯二甲腈的研究侧重于活性基团结构的创新和取代位置的变化。例如,Zeng等^[9]制备了含有氨基的自催化邻苯二甲腈树脂(CPA),CPA树脂固化温度范围位于257~274 °C之间;该团队还合成了一系列含羟基的邻苯二甲腈模型化合物^[10],羟基的质子化能力越强催化活性越高。除了氨基与羟基,还有多种基团如酰胺^[11]、咪唑^[12]、哌嗪^[13]、查尔酮^[14]、烯丙基^[15]和苯并噁嗪^[16]都被引入到邻苯二甲腈的结构中,这些基团能够直接或间接通过活质子氢催化氰基聚合。研究人员还尝试不同取代位置的设计,例如,Zhou等^[17]制备了在邻、间、对位氨基单取代的含氨基自催化邻苯二甲腈树脂(2O, 2M和2P),由于邻位的氨基在催化氰基的固化时具有更高的空间位阻,3种单体的固化反应活性顺序为2P~2M > 2O。

上述自催化邻苯二甲腈均为单体结构,活性基团的含量差异对树脂固化行为和各项性能的影响难

doi: 10.16865/j.cnki.1000-7555.2025.0011

收稿日期:2024-01-16

基金项目:国家自然科学基金资助项目(52173074, 52473075);中央高校基本科研业务费专项资金资助(JKD01231701)

通讯联系人:周权,主要从事高性能基体树脂及其复合材料研究,E-mail: qzhou@ecust.edu.cn;

王晓东,主要从事功能性树脂基复合材料研究,E-mail: xdwang6@ecust.edu.cn

以研究。而酚醛型邻苯二甲腈 (Novolac phthalonitrile, NPN) 树脂是一种通过邻苯二甲腈基团取代酚醛树脂中部分酚羟基制备的自催化树脂^[18-20]。这种树脂具有高填充的芳香结构,表现出优异的耐热和阻燃性能,同时酚醛主链的柔性赋予其出色的加工性。目前所报道的酚醛型邻苯二甲腈树脂多为单一取代度体系,且作为原料的酚醛树脂需单独合成,合成步骤较为复杂。由于酚醛树脂具有聚合度和大量的酚羟基活性基团,因此可以在酚醛型邻苯二甲腈树脂体系中详细讨论活性基团与邻苯二甲腈基团相对含量对树脂性能的影响。本文以工业中常用的2123型酚醛树脂作为原料之一,简化合成工艺,设计合成了取代度不同的NPN树脂,并对其取代度进行测定,探究了不同取代度对NPN树脂自催化行为、流变行为和耐热性能的影响。

1 实验部分

1.1 主要原料

热塑性酚醛树脂 (NR): 型号2123, 平均分子质量 $\bar{M}_w=2 \times 10^3$, 河南洁洋新材料有限公司; 4-硝基邻苯二甲腈 (NPh): 纯度 $\geq 98.0\%$, 上海毕得医药科技有限公司; 盐酸 (HCl): 质量分数36~38%, 上海国药集团化学试剂有限公司; 无水碳酸钾 (K_2CO_3): 纯度 $\geq 99.0\%$, 上海麦克林生化科技有限公司; N, N-二甲基甲酰胺 (DMF)、乙醇、丙酮、四氢呋喃 (THF): 纯度 $> 99.0\%$, 上海玻尔化学试剂有限公司。

1.2 酚醛型邻苯二甲腈树脂的制备

将NR (21.6 g), NPh (20.8 g)和DMF (80 mL)加入到通有氮气, 装有搅拌器、温度计和冷凝管的四口烧瓶中, 搅拌至溶解。加入 K_2CO_3 (16.6 g), 升温至 $80^\circ C$, 保温反应8 h。将反应液缓慢倒入2000 mL水中, 沉淀产物, 使用稀盐酸调节体系pH至中性, 水洗2次后将抽滤所得固体在 $80^\circ C$ 真空干燥24 h, 得到淡黄色粉末固体NPN60 (31.3 g), 产率81.1%。

根据NR的羟值计算其羟基含量, 设计不同NR/NPh投料比, 使用上述合成方法制备得到具有不同邻苯二甲腈基团取代程度的NPN70和NPN85。经测试, NPN60, NPN70和NPN85的邻苯二甲腈基团取代度分别为60%, 70%和85%。

1.3 NPN树脂固化物的制备

称取部分NPN60, NPN70和NPN85树脂于坩埚中, 置于马弗炉中固化, 固化制度为 $220^\circ C/1\text{ h}+260^\circ C/4\text{ h}+300^\circ C/2\text{ h}+350^\circ C/2\text{ h}$ 。固化物为黑色固体。

1.4 测试与表征

1.4.1 羟值和取代度: 使用乙酸酐-吡啶法结合T960 Basic全自动滴定仪测定NR和NPN的羟值, 试样中的羟基在乙酸酐的吡啶溶液中回流酯化, 过量的酸酐用水水解, 生成的乙酸用氢氧化钠标准滴定溶液滴定。通过试样和空白试样滴定的差值计算羟值(式(1)), 根据羟值计算羟基含量(式(2))和取代度(式(3))。

$$W = \frac{56.1 \times (V_0 - V) \times C}{m} \quad (1)$$

式中: W ——羟值, mg KOH/g; V_0 ——空白滴定时消耗KOH标准溶液的体积, mL; V ——样品滴定时消耗KOH标准溶液的体积, mL; C ——KOH标准溶液的浓度, mol/L; m ——样品的质量, g。

$$M_{OH} = \frac{1000 \times 56.1}{W} \quad (2)$$

式中: M_{OH} ——羟基相对分子质量; 56.1——KOH相对分子质量; W ——羟值, mg KOH/g。

$$DS_{PN} = \frac{W_0 - W_1}{W_0} \quad (3)$$

式中: DS_{PN} ——邻苯二甲腈基团取代度, %; W_0 ——未取代样品的羟值, mg KOH/g; W_1 ——取代后样品的羟值, mg KOH/g。

1.4.2 傅里叶变换红外光谱分析: 使用美国Thermo Nicolet Corporation公司的Nicolet 6700型傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR)对NPN树脂及其固化物进行分析。样品采用KBr压片涂膜制备, 波长范围为 $400\sim 4000\text{ cm}^{-1}$ 。

1.4.3 核磁共振波谱分析: 采用瑞士BRUGG GROUP的AVANCE III 400型核磁共振波谱仪表征核磁共振氢谱(1H -NMR)和碳谱(^{13}C -NMR)以分析NPN树脂的结构。树脂溶于氘代DMSO中, 内标为四甲基硅烷(TMS), 扫描频率为600 MHz。

1.4.4 差示扫描量热分析: 使用德国NETZSCH公司200 F3型差示扫描量热分析仪(DSC)分析NPN固化过程的吸放热曲线。升温速率为 $10^\circ C/\text{min}$, 测试温度为 $50\sim 350^\circ C$ 。

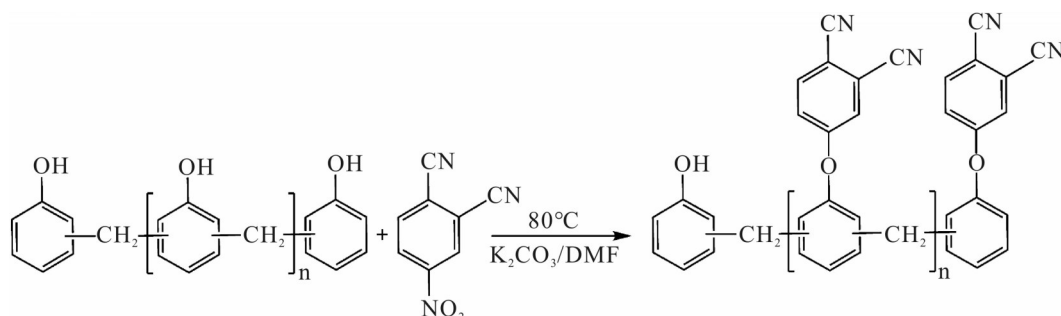


Fig. 1 Synthetic scheme for NPN resins

1.4.5 流变性能分析:采用美国TA公司Discovery H-1式流变仪分析NPN树脂的黏度随温度的变化。测试温度为140~260 °C,升温速率为2 °C/min。

1.4.6 热重分析:选用德国NETZSCH公司TGA 209F3热重分析仪(TGA)测试在空气和氮气中NPN树脂固化物的质量损失。升温速率为10 °C/min,测试温度为50~1000 °C。

2 结果与讨论

2.1 NPN树脂的合成与表征

NPN树脂的合成路线如图1所示。在碱性条件下,酚醛树脂中酚羟基与4-硝基邻苯二甲腈进行亲核取代反应制备酚醛型邻苯二甲腈树脂。NPN树脂在低沸点溶剂中,如丙酮、四氢呋喃,均具有良好的溶解性,可用于湿法制备复合材料用预浸料。

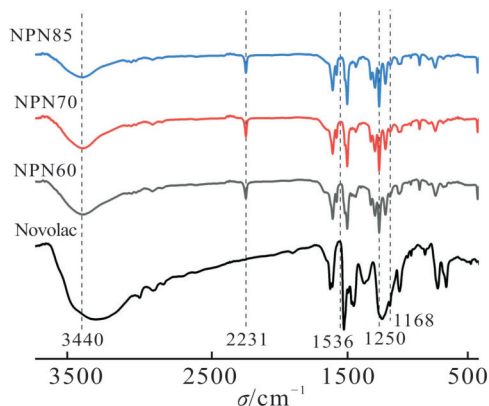
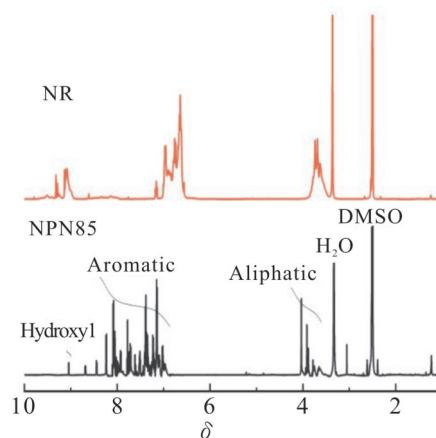
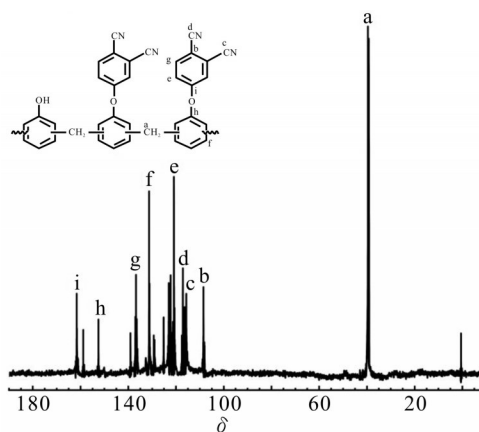


Fig. 2 FT-IR spectra of NR and NPN resins

Fig.2为NR和NPN树脂的红外分析光谱图。3440 cm^{-1} 处的宽峰为—OH的特征峰,2231 cm^{-1} 处为—CN的伸缩振动吸收峰,1250 cm^{-1} 和1168 cm^{-1} 是C—O—C的特征峰,1536 cm^{-1} 处没有出现—NO₂的特征峰,说明NPh反应完全。在红外光谱中,

NPN60,NPN70和NPN85特征峰的位置一致,与反应前的NR相比,NPN树脂的谱图中出现了一CN的特征峰。

Fig. 3 ¹H-NMR spectra of NR and NPN85Fig. 4 ¹³C-NMR spectrum of NPN85

NPN树脂的¹H-NMR图谱如图3所示, δ 3.5~3.9和 δ 6.4~7.3的共振峰分别归属于亚甲基的脂肪结构氢和苯环上的芳香结构氢, δ 8.7~9.5的共振峰归属于酚羟基,NPN树脂中酚羟基氢的峰积分强度有所减弱,并且出现了来自邻苯二甲腈基团的芳香结构氢的新峰(δ 7.2~8.2)。在¹³C-NMR图谱(Fig.4)中使

用字母 a~i 表示 NPN 树脂不同 C 原子的化学位移, a 为酚醛中亚甲基上的 C 原子, δ 为 39.6; c 和 d 为氰基官能团上的 C 原子, δ 分别为 115.7 和 116.8; b 为与氰基相连苯环上的 C 原子, 其 δ 为 108.5; e~i 为苯环上其他 C 原子, δ 在 120.6~161.2 之间。结合 FT-IR, $^1\text{H-NMR}$ 和 $^{13}\text{C-NMR}$ 的分析结果, 证明成功合成了酚醛型邻苯二甲腈树脂 NPN。

2.2 NPN 树脂的自催化行为

NPN 树脂 DSC 曲线如图 5 所示, DSC 数据列于 Tab.1。由图可知, NPN 树脂呈现单一放热峰, NPN60, NPN70 和 NPN85 的固化峰值温度分别为 237.8 °C, 251.8 °C 和 259.1 °C, 随着取代度增加, 固化峰向高温方向移动, 固化反应的焓变 (ΔH) 减少, 这是由于活性基团减少, 固化反应活性降低, 证明 NPN 树脂结构中的酚羟基对氰基有催化作用, NPN 树脂体系具有自催化的效果。在 88.7~96.1 °C 的范围内, 不同取代度的 NPN 树脂均出现非晶相的软化, 邻苯二甲腈基团数量的增加使聚合物相对分子质量增大, NPN85 具有更高的软化温度 (96.1 °C)。

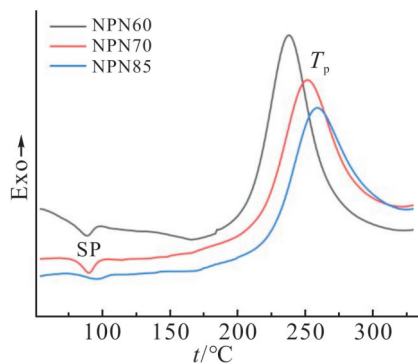


Fig. 5 DSC curves of NPN resins

2.3 NPN 树脂的流变行为

NPN 树脂具有 100 °C 以下的软化温度, 但由于其为聚合物, 温度低时分子链段的迁移与活动能力较差, 其实际加工窗口小于固化温度与软化温度的差值。NPN 树脂在 140~260 °C 范围内的流变曲线如

Fig.6 所示。随温度的升高, NPN 树脂的黏度逐渐降低, 在 140~180 °C 之间, 黏度从大于 5000 Pa·s 降至 10~25 Pa·s, 并在 180 °C 开始保持低黏度状态。当温度高于 210 °C 时, NPN60 的黏度开始有增大的趋势, 表明凝胶现象的发生, 并且随取代度增大, 发生凝胶的温度点逐渐后移, 这与 DSC 分析结果一致。其中 NPN60 开始凝胶的温度点为 210 °C, NPN70 为 225 °C, NPN85 为 240 °C。流变分析表明, NPN 树脂在 210~240 °C 范围内可固化成型, 且随取代度增大, 固化反应速度变慢, 相应的加工温度窗口拓宽, 在一定条件下具有较好的加工性。

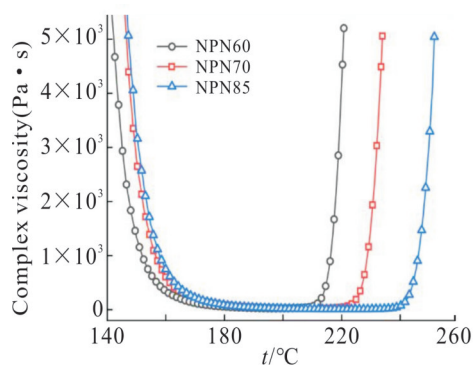


Fig. 6 Rheological curves of NPN resins

2.4 NPN 树脂的固化机理

如图 7 所示, 通过 FT-IR 分析 NPN 树脂升温固化过程中的结构变化。与未固化的树脂相比, 高温聚合后的 NPN 树脂中 3440 cm^{-1} 处酚羟基的红外特征峰消失, 2231 cm^{-1} 处—CN 基团的红外特征峰强度逐渐降低, 证明酚羟基参与催化氰基交联。但固化至 350 °C 后, —CN 的红外特征峰仍有一定强度, 这是因为形成体型结构后, 空间位阻增大导致—CN 难以完全反应。图中 1664 cm^{-1} 处为异吡啶啉的红外特征峰, 1005 cm^{-1} 处为酞菁环的红外特征峰。在固化至 260 °C 时, 异吡啶啉和酞菁结构出现, 从 NPN 树脂的 DSC 曲线得知, 260 °C 靠近 NPN 树脂的固化峰位置, 对应的是异吡啶啉和酞菁结构的生成。由图中

Tab. 1 Curing parameters of DSC curves

Sample	SP/°C	T/°C	T _p /°C	T _g /°C	$\Delta H(\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$
NPN60	88.7	212.0	237.8	262.1	240.9
NPN70	90.1	221.9	251.8	281.3	215.0
NPN85	96.1	228.7	259.1	292.6	204.3

结构式可以看出,异吡啶啉的重复单元四聚环化进而形成酞菁结构,由此推测异吡啶啉为生成酞菁环的中间体结构。酞菁环结构具有比苯环结构更高的共振能,热降解所需的活化能更高,这种结构为树脂提供了优异的耐热性。

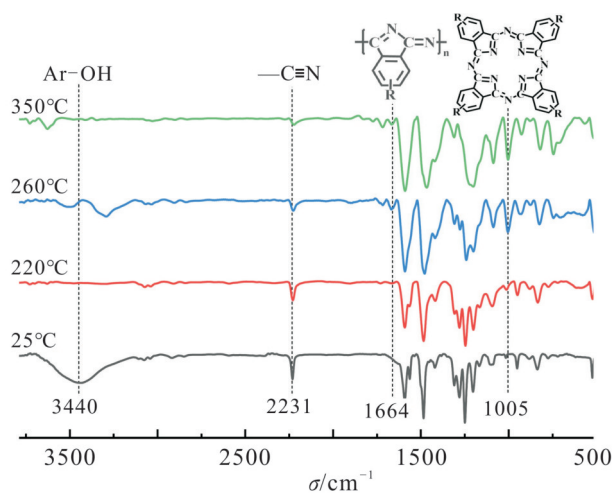


Fig. 7 FT-IR spectra of NPN cured at different temperature

2.5 NPN树脂的热稳定性和热氧化稳定性

热稳定性对耐高温聚合物基体至关重要, Fig.8 (a)和Fig.8(b)分别为氮气和空气中不同取代度NPN固化树脂的热重曲线(TGA)和热重微分曲线(DTG), Tab.2为TGA曲线的相关数据。TGA曲线

(Fig.8实线部分)显示, NPN固化树脂的 T_{d5} , T_{d10} 和1000 °C残碳率随着取代度的增加而增加, NPN85固化树脂在氮气和空气中的 T_{d5} 分别为511.8 °C和506.9 °C, T_{d10} 分别为566.6 °C和555.0 °C, 1000 °C残碳率分别为77.7%和1.1%, 在3种取代度的NPN固化树脂中具有最佳的耐热性能。DTG曲线(Fig.8虚线部分)显示, 氮气条件下NPN固化树脂在560 °C附近出现最大失重率, 空气条件下在676~718 °C范围发生剧烈失重, 且空气中最大失重率(6.4%~8.0% min⁻¹)远高于氮气中(0.9%~0.95% min⁻¹), 这是氧化作用所致, 在高温下固化树脂中C元素和N元素会与O元素结合生成气体氧化物脱离样品从而造成更严重的分解现象。空气氛围中NPN固化树脂取代度的增加, 其最大失重率降低并且最大失重率对应的温度有向更高温移动的趋势, 因此热分解过程需要更高的温度条件。TGA和DTG曲线的分析结果表明, 在取代度为60%~85%的范围内, 邻苯二甲腈基团含量的提高, 使树脂在固化后形成更为致密的交联网络, 从而提升其热稳定性和热氧化稳定性。

根据热重分析结果, 高温有氧环境对固化树脂的耐热性能有较大的影响, 因此对NPN固化树脂在空气环境中的热氧老化情况进行长时阶梯升温研

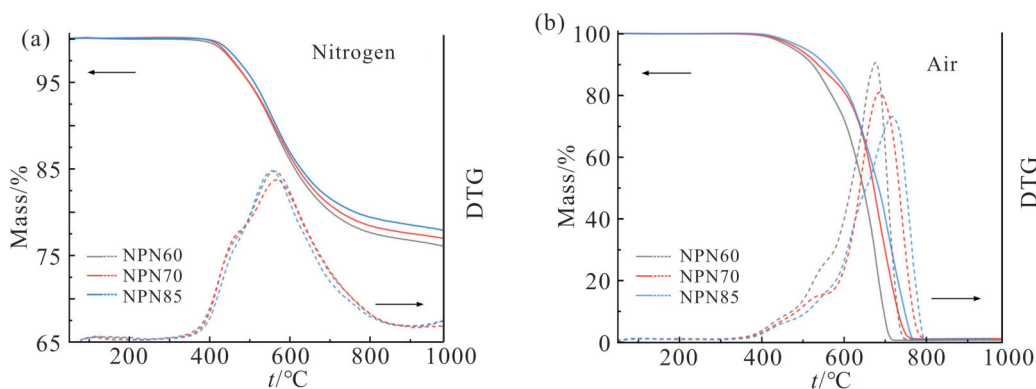


Fig. 8 TGA and DTG curves of the cured NPN resins in (a) nitrogen and (b) air

Tab. 2 TGA data of the cured NPN resins

Sample	In nitrogen			In air		
	$T_{d5}/^{\circ}\text{C}$	$T_{d10}/^{\circ}\text{C}$	$C_{y1000}/\%$	$T_{d5}/^{\circ}\text{C}$	$T_{d10}/^{\circ}\text{C}$	$C_{y1000}/\%$
NPN60	498.1	556.6	75.9	478.8	523.2	0.7
NPN70	498.8	560.7	76.9	490.7	536.4	1.0
NPN85	511.8	566.6	77.7	506.9	555.0	1.1

究。如图9所示,经过40 h的热氧环境模拟,NPN60,NPN70和NPN85的固化样品的质量保留率分别为65.5%,78.9%和80.6%。在热氧化环境中,NPN85固化物更为紧密的交联结构可以降低热流和氧气对树脂结构的破坏作用,从而提升其长期热氧化稳定性。

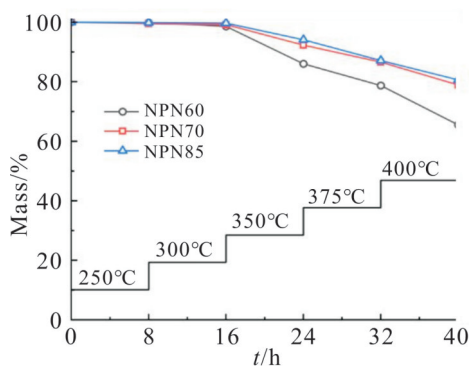


Fig. 9 Thermal-oxidative aging of the cured NPN resins

3 结论

本文合成并表征了不同邻苯二甲腈基团取代度的NPN树脂,探究了不同取代度对NPN树脂固化过程和热性能的影响,聚合物的固化活性及热性能受酚羟基含量和邻苯二甲腈基团含量的共同作用。DSC分析表明,NPN树脂具有自催化功能,NPN85的固化峰值温度(259.1 °C)高于NPN60和NPN70;NPN85的加工温度窗口为180~240 °C;树脂耐热性能的结构来源是固化后形成酞菁环结构;热重结果表明,NPN85在氮气和空气中的 T_{d5} 和1000 °C残碳率分别为511.8 °C,77.7%和506.9 °C,1.1%,耐热性优于NPN60和NPN70;经250~400 °C长时热氧化环境模拟,NPN85具有80.6%的质量保留率,NPN树脂的耐热性能随取代度的增加而提升。

综上,不同取代度的NPN树脂可以满足不同的应用需求,高取代度的NPN树脂具有成为耐高温聚合物基体的应用潜力,低取代度的NPN树脂由于其固化活性和耐热基础,可以作为固化剂应用于其他耐高温基体树脂。

参考文献:

[1] Bulgakov B A, Morozov O S, Timoshkin I A, *et al.* Bisphthalonitrile-based thermosets as heat-resistant matrices for fiber reinforced plastics[J]. *Polymer Science Series C*, 2021, 63:

64-101.

- [2] 吉贝贝, 吴楠, 刘姣, 等. 高性能邻苯二甲腈树脂分子结构调控研究进展[J]. *材料导报*, 2023, 37(S1): 20230102.
Ji B B, Wu N, Liu J, *et al.* Research progress on molecular structure regulation of high performance phthalonitrile resin[J]. *Materials Reports*, 2023, 37(S1): 20230102.
- [3] Gu H, Gao C, Du A, *et al.* An overview of high-performance phthalonitrile resins: fabrication and electronic applications[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2022, 10: 2925-2937.
- [4] Sastri S B, Armistead J P, Keller T M, *et al.* Phthalonitrile-glass fabric composites[J]. *Polymer Composites*, 2004, 18: 48-54.
- [5] He X H, Huang Z T. The aromatic and heterocyclic dinitriles and their polymers. IX. The polymerization kinetics of 4, 4'-biphenyldicarbonitrile[J]. *Chinese Journal of Polymer Science*, 1984, 2: 97-102.
- [6] Ranganathan A, Heisen B C, Dix I, *et al.* A triazine-based three-directional rigid-rod tecton forms a novel 1D channel structure[J]. *Chemical Communications*, 2007, 35: 3637-3639.
- [7] Snow A W, Griffith J R, Marullo N P. Syntheses and characterization of heteroatom-bridged metal-free phthalocyanine network polymers and model compounds[J]. *Macromolecules*, 1984, 17: 1614-1624.
- [8] Hu J, Pu Y, Zhou R, *et al.* Self-curing phthalonitrile resin with disulfide bond as the curing group[J]. *ACS Applied Polymer Materials*, 2023, 5: 9027-9036.
- [9] Zeng K, Zhou K, Tang W R, *et al.* Synthesis and curing of a novel amino-containing phthalonitrile derivative[J]. *Chinese Chemical Letters*, 2007, 18: 523-526.
- [10] Zeng K, Zhou K, Zhou S, *et al.* Studies on self-promoted cure behaviors of hydroxy-containing phthalonitrile model compounds [J]. *European Polymer Journal*, 2009, 45: 1328-1335.
- [11] Guo X, Liang B, Chen M, *et al.* Study on pyrolysis behavior of bio-based adenine containing phthalonitrile resin obtained by powder metallurgy-like process[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2021, 188: 109569.
- [12] Yang W, Qi J, Tan W, *et al.* Study on aromatic nitrile-based resins containing both phthalonitrile and dicyanoimidazole groups[J]. *Polymer*, 2022, 255: 125118.
- [13] Li J, Wu M, Rong J, *et al.* Synthesis and properties of phthalonitrile polymer with a novel piperazine structural curing agent[J]. *ChemistrySelect*, 2022, 7: e202104467.
- [14] 罗廷福, 李罕, 黄梦瑶, 等. 查尔酮型双邻苯二甲腈树脂的合成与性能[J]. *塑料工业*, 2019, 47(4): 15-20.
Luo T F, Li H, Huang M Y, *et al.* Synthesis and properties of chalcone-type phthalonitrile resin[J]. *China Plastics Industry*, 2019, 47(4): 15-20.

- [15] Sreelal N, Sunitha K, Balachandran N, *et al.* Synthesis and characterization of low temperature curable phthalonitrile containing propargyl- novolacs through click-chemistry approach [J]. *Journal of Polymer Research*, 2022, 29: 376.
- [16] Wang T, Wang Z L, Dayo A Q, *et al.* Synthesis and properties of a novel autocatalytic phthalonitrile monomer and its copolymerization with multi - functional fluorene - based benzoxazine monomers[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2022, 139: 52193.
- [17] Zhou H, Badashah A, Luo Z, *et al.* Preparation and property comparison of ortho, meta, and para autocatalytic phthalonitrile compounds with amino group[J]. *Polymers for Advanced Technologies*, 2011, 22: 1459-1465.
- [18] Zhang B, Luo Z, Zhou H, *et al.* Addition-curable phthalonitrile-functionalized novolac resin[J]. *High Performance Polymers*, 2012, 24: 398-404.
- [19] Zhang D, Liu X, Bai X, *et al.* Synthesis, characterization and properties of phthalonitrile-etherified resole resin[J]. *e-Polymers*, 2020, 20: 500-509.
- [20] Zhang H, Wang B, Wang Y, *et al.* Novolac/phenol- containing phthalonitrile blends: curing characteristics and composite mechanical properties[J]. *Polymers*, 2020, 12: 126.

Preparation and Thermal Properties of Self-Catalyzed Novolac Phthalonitrile

Mingyu Gao¹, Junjun Zhang², Qi Lu², Jinwen Xu¹, Min Liu¹, Quan Zhou¹, Xiaodong Wang³

(1. Key Laboratory of Specially Functional Polymeric Materials and Related Technology (Ministry of Education), School of Material Science and Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China; 2. ZheJiang ChenNuo Polymer Incorporated Co., Ltd., Jiaying 314204, China; 3. School of Resources and Environmental Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China)

ABSTRACT: The self-catalyzed novolac phthalonitrile with varying degrees of substitution (NPN60, NPN70 and NPN85) were synthesized by nucleophilic substitution reaction, using novolac resin and 4- nitrophthalic as raw materials. The chemical structure was characterized by FT-IR, ¹H-NMR and ¹³C-NMR. The effects of the degree of substitution on curing, rheological behavior and thermal properties of NPN resins were studied by DSC, rheometer, FT-IR and thermogravimetric analysis. The results show that NPN resin can realize self-catalyzed polymerization. The curing temperature of NPN resin increases and the processing window is broadened with the increase of substitution degree. The cured NPN resins form a thermally stable phthalocyanine structure. The temperature of 5% mass loss (T_{d5}) of NPN85 cured resin in nitrogen and air is 511.8 °C and 506.9 °C respectively. After long-term thermal oxidation aging environment simulation at 250~400 °C, NPN85 has mass retention rate of 80.6% and thermal oxidation stability.

Keywords: phthalonitrile; novolac resins; self-catalyzed; thermal properties