

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2021.12.008

邻甲苯胺改性酚醛树脂的制备与性能

尹可宁, 彭进, 苗写, 吴琼

(河南工业大学材料科学与工程学院, 郑州 450001)

摘要:以苯酚、甲醛为原料,邻甲苯胺为改性剂,氢氧化钡为催化剂,成功合成出分子结构中含有邻甲苯胺基团的改性酚醛树脂(PF)。对不同邻甲苯胺用量的改性 PF 进行了傅里叶变换红外光谱(FTIR)表征、热重分析,以及弯曲强度、缺口冲击强度和粘结强度测试。结果表明,FTIR 谱图显示,邻甲苯胺基团被成功引入到了 PF 中;当邻甲苯胺物质的量分数为 10% 时,改性 PF 的弯曲强度和缺口冲击强度均达到最大值,分别为 98.9 MPa 和 13.2 kJ/m²,与未改性 PF 相比,分别提高了 103.5% 和 230%;改性 PF 的粘结强度随邻甲苯胺用量的增加而增大,当邻甲苯胺物质的量分数为 30% 时,改性 PF 的粘结强度达到最大值,为 9.4 MPa,与未改性 PF 相比,提高了 42.4%;当邻甲苯胺物质的量分数为 10% 时,改性 PF 具有较好的热稳定性,其失重 10% 的温度为 465.2℃,与未改性 PF 相比提高了 42.1℃。

关键词:酚醛树脂;邻甲苯胺;改性;力学性能;热稳定性

中图分类号:TQ323.1 **文献标识码:**A **文章编号:**1001-3539(2021)12-0045-05

Preparation and Properties of O-toluidine Modified Phenolic Resin

Yin Kening, Peng Jin, Miao Xie, Wu Qiong

(School of Materials Science and Engineering, Henan University of Technology, Zhengzhou 450001, China)

Abstract : Using phenol and formaldehyde as raw materials, o-toluidine as modifier, and barium hydroxide as catalyst, a modified phenolic resin (PF) containing o-toluidine groups in the molecular structure was successfully synthesized. The modified PF with different o-toluidine content were characterized by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), thermogravimetric analysis, bending strength, notch impact strength and bond strength tests. The results show that the FTIR spectrum shows that the o-toluidine group is successfully introduced into the PF. When the amount of substance fraction of o-toluidine is 10%, the flexural strength and notch impact strength of the modified PF reach the maximum values of 98.9 MPa and 13.2 kJ/m², respectively, which are 103.5% and 230% higher than that of the unmodified PF respectively. The bond strength of modified PF increases with the increase of o-toluidine content. When the amount of substance fraction of o-toluidine is 30%, the bond strength of modified PF reaches the maximum value of 9.4 MPa, which is 42.4% higher than that of unmodified PF. When the amount of substance fraction of o-toluidine is 10%, the modified PF has better thermal stability, and the temperature of 10% weightlessness is 465.2℃, which is 42.1℃ higher than that of unmodified PF.

Keywords : phenolic resin ; o-toluidine ; modification ; mechanical property ; thermal stability

酚醛树脂(PF)是世界上最早人工合成和工业化生产的一类合成树脂,其原料易得,生产工艺简单,综合性能优良,可用作模塑料、胶粘剂等,在国防、军工、农业等行业得到广泛应用^[1-3]。PF 的不足之处是分子结构中含有酚羟基和亚甲基,易被氧化,影响其在高温条件下的使用^[4]。如在磨具的高速磨削过程中,磨具会产生大量的热量,如果使用 PF 作

为结合剂则易在高温高速运转过程中发生破裂,引起成本增加、器件受损甚至导致安全事故^[5]。

提高 PF 的耐热性有许多途径,主要途径是对 PF 进行改性,如有机硅改性^[6]、聚酰亚胺改性^[7-8]、硼酸改性^[9]、钼改性^[10]、聚砜改性及胺类改性^[11-13]等。何南峰^[14]利用苯胺作为改性剂,在不加催化剂的条件下对 PF 进行改性,合成制备出热塑性苯胺

通信作者: 彭进, 硕士, 教授, 主要研究方向为耐高温树脂胶粘剂改性

收稿日期: 2021-09-12

引用格式: 尹可宁, 彭进, 苗写, 等. 邻甲苯胺改性酚醛树脂的制备与性能[J]. 工程塑料应用, 2021, 49(12): 45-49.

Yin Kening, Peng Jin, Miao Xie, et al. Preparation and properties of o-toluidine modified phenolic resin[J]. Engineering Plastics Application, 2021, 49(12): 45-49.

改性 PF 固体,结果表明,改性后的 PF 耐热性能明显提高,但反应体系在 30 min 左右便反应完全,且随着苯胺含量的增加,体系反应速率逐渐加快,并通过反应机理解释了苯胺改性 PF 反应速率过快的原因。任增茂等^[15]用苯胺作为改性剂,合成制备出了耐热性能优异、力学性能突出的热塑性 PF,其状态为固体,粉碎后与固化剂混合使用,是生产摩擦材料的理想胶粘剂。刘艳等^[16]以苯酚、甲醛和苯胺为原料,合成制备出苯胺改性热塑性 PF,其产物为固体,且反应在 10~30 min 内完成,将其用作胶粘剂而制备出的摩擦材料具有良好的摩擦性能和热性能。

热固性 PF 一般为液体,可直接用作胶粘剂使用,具有储存方便、使用简单等诸多优点,工业生产产量占比逐年增加,其改性 PF 的生产规模也相当可观,其中苯胺改性 PF 不仅能有效地改善 PF 的性能,而且相对于其它改性剂来说价格较低,适用于商业化生产。但是由于苯胺基团与甲醛的反应速率过快,导致苯胺改性 PF 几乎全部为固体状的热塑性树脂,限制了苯胺改性 PF 的使用范围。笔者针对国内市场需求,选用邻甲苯胺作为改性剂,在碱性条件下成功合成出一种新型的热固性苯胺类改性 PF 液。可满足工业化生产的可行性。其理论依据为邻甲苯胺苯环上的邻位氢被甲基所取代,与氨基产生空间位阻效应,降低了反应速率,延长了反应时间,避免了凝胶现象的发生。

1 实验部分

1.1 主要原料

苯酚:分析纯,西陇科学股份有限公司;

甲醛:分析纯,洛阳市化学试剂厂;

邻甲苯胺、氢氧化钡:分析纯,阿拉丁试剂(上海)有限公司。

1.2 主要仪器及设备

傅里叶变换红外光谱(FTIR)仪:IR Prestige-21 型,日本岛津仪器公司;

差示扫描量热(DSC)仪:DSC 200 F3 MAIA 型,耐驰科学仪器商贸(上海)有限公司;

综合热分析仪:ZCT-A 型,北京京仪高科仪器有限公司;

电子式万能试验机:WDW-50 型,济南永科试验仪器有限公司;

冲击试验机:TY-4021A 型,江苏天源试验设备有限公司;

真空干燥箱:DZF 型,北京科伟永兴仪器有限

公司;

旋转蒸发器:RE-52AA 型,上海雅容生化设备仪器有限公司。

1.3 邻甲苯胺改性 PF 的制备

表 1 为邻甲苯胺改性 PF 合成配方。按表 1 配方将一定比例的苯酚、甲醛和氢氧化钡加入装有冷凝器、温度计和机械搅拌器的三口烧瓶中,在 65℃, 75℃下各反应 1.5 h,在 85℃下反应至体系中刚好出现透明胶状物时,加入适量邻甲苯胺,继续反应,并每隔 10 min 将体系中的产物用滴管逐滴加入到冰水中,若液滴颜色为淡黄色并呈一条细线状落下时,则表明反应到达终点,停止反应,然后将产物迅速倒入圆底烧瓶中,使用旋转蒸发器在 60℃下进行真空抽水,持续 0.5 h,冷却至室温,即得到红棕色透明的热固性邻甲苯胺改性 PF 液。

表 1 邻甲苯胺改性 PF 合成配方

配方 编号	苯酚用 量/mol	甲醛用 量/mol	邻甲苯胺 用量/mol	氢氧化钡 用量/g
1 [#]	1.00	1.20	0	4.71
2 [#]	0.95	1.20	0.05	4.71
3 [#]	0.90	1.20	0.10	4.71
4 [#]	0.85	1.20	0.15	4.71
5 [#]	0.80	1.20	0.20	4.71
6 [#]	0.75	1.20	0.25	4.71
7 [#]	0.70	1.20	0.30	4.71

注:苯酚与邻甲苯胺的用量之和为 1.00 mol,当邻甲苯胺用量为 0,0.05,0.10,0.15,0.20,0.25,0.30 mol 时,其占苯酚与邻甲苯胺总用量的物质的量分数分别为 0%,5%,10%,15%,20%,25%,30%;催化剂氢氧化钡的用量为 1 mol 苯酚质量(94.1 g)的 5%。

1.4 性能测试

(1) FTIR 测试。

扫描范围为 400~4000 cm⁻¹,扫描次数为 32 次,样品与 KBr 混合后压片。

(2) 弯曲强度测试。

参照 GB/T 9341-2008 测试,采用三点弯曲法,试验速度为 2 mm/min。

(3) 冲击强度测试。

参照 GB/T 1843-2008 测试,设置冲击速率为 3.5 m/s,摆锤势能为 5.5 J。

(4) 粘结强度测试。

参照 GB/T 7124-2008 测试,将两片钢片用样品粘接,固化后进行测试,试验速度为 2 mm/min。

(5) DSC 测试。

称取 8~10 mg 样品放置于铝坩埚中并进行测试,气体流速为 30.00 mL/min,升温速率 10℃/min,温度范围为 20~300℃,氮气气氛保护。

(6) 热失重 (TG) 测试。

称取 8~10 mg 样品放置于陶瓷坩埚中并进行测试,升温速率为 10℃/min,温度为 20~800℃。

2 结果与讨论

2.1 改性 PF 的合成机理及 FTIR 分析

邻甲苯胺改性 PF 的合成反应分为三步,首先是苯酚与甲醛,以及邻甲苯胺与甲醛的加成反应,生成羟甲基苯酚与羟甲基邻甲苯胺,其次是缩合反应,发生在羟甲基苯酚与苯酚分子之间,以及各个羟甲基苯酚分子之间,随后是羟甲基苯酚与羟甲基邻甲苯胺进行缩聚反应。

改性 PF 主要是由羟甲基苯酚与羟甲基邻甲苯胺之间反应形成的。其反应机理如图 1 所示:

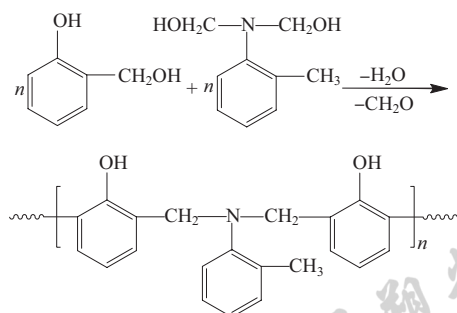
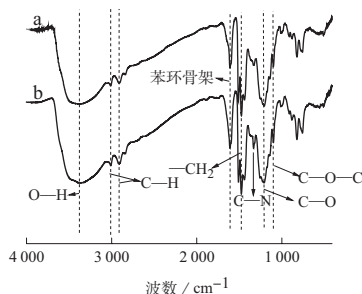


图 1 邻甲苯胺改性 PF 的反应机理

PF 改性前后的 FTIR 谱图如图 2 所示。从图 2 可以看出,3383 cm^{-1} 处归属酚羟基的 O—H 伸缩振动^[17],3010 cm^{-1} 和 2915 cm^{-1} 处归属 C—H 伸缩振动,1610 cm^{-1} 和 1509 cm^{-1} 处归属苯环骨架伸缩振动,1475 cm^{-1} 处归属甲基和亚甲基 C—H 弯曲振动,1440 cm^{-1} 处归属 O—H 单键伸缩振动,1330 cm^{-1} 处归属芳香族 C—H 吸收峰,此处改性 PF 的吸收峰强度增大,是由于芳香族 C—H 吸收峰和芳香族叔胺 C—N 伸缩振动峰迭加而形成的,且 3300 cm^{-1} 附近未出现两个分裂峰,同时在 1250~1320 cm^{-1} 及 1280~1350 cm^{-1} 范围内也未发现有强吸收峰出现,故改性 PF 中不含有伯芳胺或仲芳



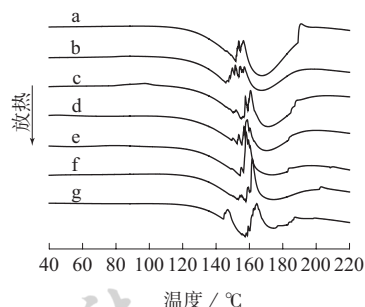
a—未改性 PF ; b—改性 PF

图 2 PF 改性前后的 FTIR 谱图

胺结构,而仅含有芳香族叔胺结构^[18],由此说明邻甲苯胺成功引入到了 PF 分子结构中。1207 cm^{-1} 处归属 C—O 伸缩振动,1099 cm^{-1} 处归属二苄基醚 C—O—C 伸缩振动,823 cm^{-1} 和 758 cm^{-1} 处表明 PF 主要发生邻对位取代。

2.2 DSC 分析

不同邻甲苯胺用量改性 PF 的 DSC 曲线如图 3 所示。



邻甲苯胺物质的量的分数: a—0%; b—5%; c—10%; d—15%; e—20%; f—25%; g—30%

图 3 不同邻甲苯胺用量改性 PF 的 DSC 曲线

从图 3 可看出,改性 PF 有两个放热峰,第一个放热峰为二苄基醚键的形成,其峰形比较杂乱,说明其固化过程比较复杂,第二个放热峰为酚核间亚甲基键的形成^[19]。第一个放热峰峰值温度介于 150~160℃ 之间,第二个放热峰峰值温度介于 165~175℃ 之间,其具体峰值温度见表 2。随着邻甲苯胺含量增加,改性 PF 峰值温度逐渐升高,这归因于随着邻甲苯胺含量的增加,改性 PF 结构中苯环的密度增大,分子相对运动位阻增大,使其放热峰峰值温度升高。但是变化幅度较小,主要是因为 PF 的固化机理是酚核上的羟甲基与另一羟甲基酚的酚核上的氢脱去一分子水而形成亚甲基桥,与苯环上的氨基无太大关系,因此氨基的引入对改性 PF 固化温度的影响不大。

表 2 不同邻甲苯胺用量改性 PF 的放热峰峰值温度

邻甲苯胺物质的量分数 / %	放热峰峰值温度 / °C
0	167.5
5	167.9
10	171.3
15	172.4
20	173.6
25	174.3
30	174.9

2.3 力学性能分析

不同邻甲苯胺用量改性 PF 的弯曲强度和缺口冲击强度如图 4 所示。

从图 4 可以看出,改性 PF 的弯曲强度和缺口

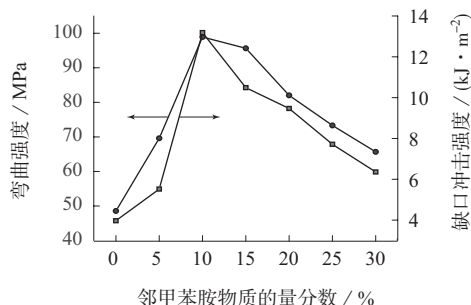


图4 不同邻甲苯胺用量改性PF的弯曲强度和缺口冲击强度

冲击强度均大于未改性PF,且都呈现出先增大后减小的趋势,邻甲苯胺物质的量分数为10%时,改性PF的弯曲强度和缺口冲击强度都达到最大值,分别为98.9 MPa和13.2 kJ/m²,未改性PF的弯曲强度和缺口冲击强度为48.6 MPa和4.0 kJ/m²,前者较后者分别提高了103.5%和230%。

在PF分子结构中,适度引入邻甲苯胺基团,可增加交联点数目,使固化后的PF交联密度增加,交联结构更加稳定,所以改性PF的弯曲强度及缺口冲击强度提高。但是过度引入邻甲苯胺基团,会使改性PF分子结构发生分相现象,导致改性PF的力学性能下降,但仍高于普通未改性PF。

不同邻甲苯胺用量改性PF的剪切强度如图5所示。

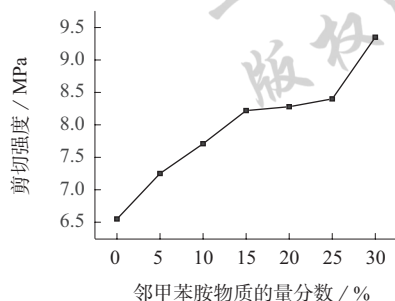


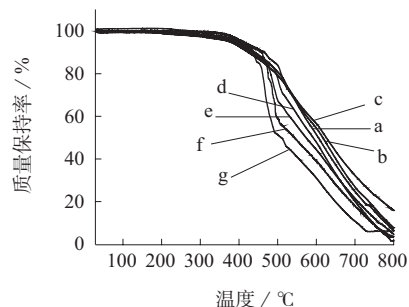
图5 不同邻甲苯胺用量改性PF的剪切强度

从图5可以看出,改性PF的粘结强度随邻甲苯胺含量的增加而提高,普通未改性PF的粘结强度为6.6 MPa,当邻甲苯胺物质的量分数为10%时,改性PF的粘结强度为7.7 MPa,与未改性PF相比提高了16.7%;当邻甲苯胺物质的量分数为30%时,改性PF的粘结强度达到9.4 MPa,与未改性PF相比提高了42.4%。PF本身具有良好的粘结性能,在分子结构中引入邻甲苯胺基团后,使体系的极性增强,用作胶粘剂时,可与被粘接材料形成高表面张力粘结层,从而提高粘结强度。而且邻甲苯胺属于芳香族化合物,固化后形成三维网状结构,使PF交联网络结构分布更加均匀,改性PF与被粘接材料

的接触面积变大,在受到外力作用时,产生更多的微裂纹,减缓冲击能,使粘结强度提高。

2.4 耐热性分析

不同邻甲苯胺用量改性PF的失重温度如图6所示,相应的失重温度见表3。



邻甲苯胺物质的量的分数: a—0%; b—5%; c—10%;

d—15%; e—20%; f—25%; g—30%

图6 不同邻甲苯胺用量改性PF的TG曲线

表3 不同邻甲苯胺用量改性PF的失重温度 / °C

失重率 / %	邻甲苯胺用量 / %					
	0	5	10	15	25	30
10	423.1	435.4	465.2	440.4	428.5	458.6
20	495.3	504.6	509.6	498.0	482.9	475.2
50	605.0	616.7	626.1	592.1	573.6	543.3

从图6和表3可看出,在不同邻甲苯胺用量改性PF中,以邻甲苯胺物质的量分数为10%改性PF的耐热性能最为优异,尤其是初始分解温度(失重10%)提高最为明显,与未改性PF相比提高42.1℃。改性PF在350℃之前主要发生分解反应,如二苄基醚发生歧化反应,以及亚甲基转化成氢过氧化物,最后形成醇和酮,这一阶段树脂质量损失情况不明显;树脂在350~400℃范围内会释放出游离酚和醛等;树脂在400~600℃范围内会发生深度氧化分解反应,释放出大量副产物,如氢气、水、一氧化碳、二氧化碳、苯、苯酚和烷基酚等,这一阶段的分解伴随密度大大减少,但有少量收缩;树脂在温度高于600℃时,伴随着收缩加大、导电性增加,会再一次释放出二氧化碳、水、甲烷、芳香烃化合物和苯酚等^[20]。

3 结论

(1) FTIR分析表明,邻甲苯胺被成功接枝到PF分子结构中;由DSC升温曲线可以确定,在工业化生产中应使固化温度高于175℃,使其完全固化。

(2) 力学性能分析表明,邻甲苯胺物质的量分数为10%时,改性PF的弯曲强度和缺口冲击强度均达到最大值,分别为98.9 MPa和13.2 kJ/m²,与未改性PF相比分别提高了103.5%和230%;随着邻甲苯胺用量的增加,改性PF的粘结强度呈现逐渐

增大的趋势,当邻甲苯胺物质的量分数为 10% 时,改性 PF 的粘结强度为 7.7 MPa,与未改性 PF 相比提高了 16.7%。

(3) TG 分析表明,邻甲苯胺物质的量分数为 10% 时,改性 PF 具有最佳的热稳定性能,尤其是初始分解温度提高最为明显,与未改性 PF 相比提高了 42.1℃。由此可见,邻甲苯胺物质的量分数为 10% 的改性 PF 具有更加优异的热稳定性能。

参考文献

- [1] 伊廷会. 高性能酚醛树脂改性研究进展[J]. 化工进展, 2001(9):13-16.
Yi Tinghui. Advance in the modifying research of high performance phenolicresin[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2001(9):13-16.
- [2] Tang Kaihong, Zhang Ailing, Ge Tiejun, et al. Research progress on modification of phenolic resin[J]. Materials Today Communications.Prepublish, 2021, 26.doi.org/10.1016/j.mtcomm.2020.101879.
- [3] Abdalla M O, Ludwick A, Mitchell T, et al. Boron-mod-ified phenolic resins for high perfor-mance applications[J]. Polymer, 2003, 44.(24).doi:0.1016/j.polymer.2003.09.019.
- [4] 袁天顺,简亚溜,邹文俊,等. 超硬磨具用耐高温树脂结合剂的性能研究[J]. 金刚石与磨料磨具工程, 2020, 40(2):32-35.
Yuan Tianshun, Jian Yaliu, Zou Wenjun, et al. Study on properties of heat re-sistant resin binder for superhard abrasive tools[J]. Diamond & Abrasives E-ngineering, 2020.40(2):32-35.
- [5] 王作堯,彭进,张琳琪,等. 聚酰胺改性酚醛树脂的制备与性能[J]. 工程塑料应用, 2018, 46(9):24-28.
Wang Zuoyao, Peng Jin, Zhang Linqi, et al. Preparation and properties of BPF modified by PA[J]. Engineering Plastics Application, 2018, 46(9):24-28.
- [6] 袁天顺,邹文俊,彭进,等. 环氧改性硅酚醛树脂的制备与性能[J]. 工程塑料应用, 2019, 47(11):19-24.
Yuan Tianshun, Zou Wenjun, Peng Jin, et al. Preparation and properties of silicon phenolic resin modified by epoxy resin[J]. Engineering Plastics Applica-tion, 2019, 47(11):19-24.
- [7] 张璇,刘扬,罗丹妮,等. 腰果酚、三聚氰胺改性酚醛树脂的制备[J]. 胶体与聚合物, 2012, 30(2):78-80.
Zhang Xuan, Liu Yang, Luo Danni, et al. Preparation of phenolic resin mod-ified by cardanol and melamine[J]. Chinese Journal of Colloid & Polymer, 2012, 30(2):78-80.
- [8] 傅深渊,程书娜,马灵飞,等. 三聚氰胺-苯酚-甲醛共缩聚合成机理及性能研究[J]. 北京林业大学学报, 2008(3):107-112.
Fu Shenyuan, Cheng Shuna, Ma Lingfei, et al. Copolymerization mechanism and properties of melamine-phenol-formaldehyde resin[J]. Journal of Beijing Forestry University, 2008(3):107-112.
- [9] 朱小兰,唐建君. 酚醛树脂增韧及耐热改性研究进展[J]. 合成材料老化与应用, 2019, 48(6):119-122, 127.
Zhu Xiaolan, Tang Jianjun. Study on the toughening and heat resistance mo-dification of phenolic resin[J]. Synthetic Materials Aging and Application, 2019, 48(6):119-122, 127.
- [10] 刘佳宁,侯秋飞,胡若飞,等. 酚醛树脂改性及应用概述[J]. 科技创业月刊, 2016, 29(11):134-136.
Liu Jianing, Hou Qiufei, Hu Ruofei, et al. Overview of modification and application of phenolic resin[J]. Pioneering With Science & Technology Monthly, 2016, 29(11):134-136.
- [11] 姚姗姗,郑翔,尹志强. 酚醛树脂的耐热改性研究进展[J]. 黑龙江科技信息, 2015(33):155.
Yao Shanshan, Zheng Xiang, Yin Zhiqiang. Research progress of heat-resistant modification of phenolic resin[J]. Heilongjiang Science and Technology Information, 2015(33):155.
- [12] 肖娜,徐三魁,彭进,等. 酚醛树脂的耐热改性研究进展[J]. 化工新型材料, 2009, 37(10):11-13, 28.
Xiao Na, Xu Sankui, Peng Jin, et al. Research progress of heat-resistant modification of phenolic resin[J]. New Chemical Materials, 2009, 37(10):11-13, 28.
- [13] 钟亚兰. 改性酚醛树脂的研究进展[J]. 广东化工, 2009, 36(10):225-227.
Zhong Yalan. Research progress on the modified phenolic resin[J]. Guangdong Chemical Industry, 2009, 36(10):225-227.
- [14] 何南峰. 苯胺-酚醛树脂的合成研究[J]. 河南大学学报:自然科学版, 1995(1):44-48.
He Nanfeng. Study on the synthesis of phenylamine-phenolic resin[J]. Journal of Henan University:Natural Science, 1995(1):44-48.
- [15] 任增茂,叶润喜. 苯胺改性酚醛树脂胶粘剂的研究[J]. 中国胶粘剂, 1994(4):31-34.
Ren Zengmao, Ye Runxi. Study on the phenylamine modified phenolic[J]. China Adhesives, 1994(4):31-34.
- [16] 刘艳,金丙实,许红娟. 苯胺改性酚醛树脂在摩擦材料中的应用[J]. 非金属矿, 1993(2):52-53.
Liu Yan, Jin Bingshi, Xu Hongjuan. Application of aniline modified phenolicresin in friction materials[J]. Non-Metallic Mines, 1993(2):52-53.
- [17] Liu Shuheng. Study of phenyl phenol formaldehyde resin and its curing perf-ormance of aniline[J]. Advanced Materials Research 2014, 887-888:665-668.
- [18] 杨光,唐传林. 苯胺衍生物改性酚醛树脂的性能和结构表征[J]. 复合材料学报, 2003(3):52-56.
Yang Guang, Tang Chuanlin. Phenolic resin modified with aniline derivative[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2003(3):52-56.
- [19] 董会娟,彭进,张琳琪,等. 酚醛树脂/磷酸铝复合材料的制备及性能[J]. 工程塑料应用, 2015, 43(5):29-33.
Dong Huijuan, Peng Jin, Zhang Linqi, et al. Preparation and performances ofphenolic resin / aluminium phosphate composite[J]. Engineering Plastics Application, 2015, 43(5):29-33.
- [20] 黄发荣,焦杨声. 酚醛树脂及其应用[M]. 北京:化学工业出版社, 2011:29-31.
Huang Farong, Jiao Yangsheng. Phenolic resin and its application[M]. Beijing:Chemical Industry Press, 2011:29-31.