

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2019.04.006

有机硅改性酚醛树脂合成及应用性能

胡茂明¹, 严兵²

[1. 可隆化工(苏州)有限公司, 江苏苏州 215021; 2. 江苏澳盛复合材料科技有限公司, 江苏苏州 215021]

摘要:以苯酚、甲醛为原料,在碱性条件下合成常规的热固性酚醛树脂,同时以聚甲基苯基硅氧烷(PMPS)为改性剂,在相同的工艺条件下合成一种新型的热固性酚醛树脂,通过常规性能分析、凝胶渗透色谱分析、傅立叶变换红外光谱分析、热重分析等方法对两种酚醛树脂进行表征与比较。结果表明,新型的热固性酚醛树脂中聚硅氧烷与酚醛中的羟基与羟甲基进行了反应,新型热固性酚醛树脂具有分子量大、黏度低、热稳定性高等特点。将两种酚醛树脂分别配制成浸胶液,通过拉挤工艺制成试样,分析比较两组试样的力学性能指标和经过高温处理后的弯曲强度。结果表明,相对于常规的热固性酚醛树脂,PMPS 改性酚醛树脂在常温下及高温处理后弯曲强度分别提高了 18.7% 和 33.8%。

关键词:有机硅改性;拉挤工艺;耐高温性;力学性能

中图分类号:TQ323.1 **文献标识码:**A **文章编号:**1001-3539(2019)04-0030-05

Synthesis and Application Performance of Silicone-Modified Resole Resin

Hu Maoming¹, Yan Bing²

[1. Kolon (Suzhou) Co. Ltd., Suzhou 215021, China; 2. Jiangsu Aosheng Composites Technology Company, Suzhou 215021, China]

Abstract: One ordinary resole phenolic resin was synthesized with phenol and formalin as main raw materials under basic condition, simultaneously one new resole resin was made with polymethylbenzylsiloxane (PMPS) as modifier under same condition, then make the characterization and comparison on the two resins by general performances analysis, GPC, FTIR and TG analysis. The results show that in the new resole resin PMPS react with hydroxyl group and methylol group of phenyl rings, the new resin has characteristics of large molecular weight, low viscosity and high thermal stability. Prepare dipping solution with the two resin respectively and make the specimens by pultrusion process, analyze and compare mechanical performance indexes and flexural strength after high-temperature treatment of the two specimens, the results show that flexural strength of specimen made of PMPS-modified resin increases by 18.7% at room temperature and increases by 33.8% after high-temperature treatment compared with ordinary resole resin.

Keywords: silicone-modified; pultrusion process; high temperature resistance; mechanical property

热固性酚醛树脂通常是以无机碱或有机碱为催化剂,在醛酚物质的量之比大于 1 的条件下合成的树脂,根据聚合程度不同,该类树脂可呈水溶性或醇溶性。由于其良好的粘接性和耐温性,兼具工艺简单、处理方便,热固性酚醛树脂在工业领域有着非常广泛的应用,诸如在耐火材料、研磨布、砂轮、铸造、复合材料等多个行业作为制品的粘接剂使用^[1-3]。经过多年的研究,热固性酚醛树脂在理论和实践上都取得了实足的发展,诸如通过提高树脂中的

苯环含量或引入其它耐热结构单元(硼酸、钼酸、有机硅、双马来酰胺等)进行耐热改性^[4-5],通过与环氧或聚氨酯的共混提高树脂的粘接强度^[6-7],采用碱酚醛-酯固化或热固性酚醛-酸固化工艺实现树脂的常温下固化等^[8-9],其中有机硅改性酚醛树脂一直是行业的亮点,有机硅具有良好的柔韧性、耐热性及较低的表面张力,在酚醛树脂中引入有机硅可提高酚醛树脂的综合性能,然而常规的有机硅(如氨基硅油、环氧基硅油、羟基硅油等)与酚醛树脂的相容

通讯作者: 胡茂明, 硕士, 研究方向为高性能酚醛树脂 E-mail: hu_mm@126.com

收稿日期: 2019-01-13

引用格式: 胡茂明, 严兵. 有机硅改性酚醛树脂合成及应用性能[J]. 工程塑料应用, 2019, 47(4): 30-34.

Hu Maoming, Yan Bing. Synthesis and application performance of silicone-modified resole resin[J]. Engineering Plastics Application, 2019, 47(4): 30-34.

性差,两者难以进行均相反应,选用合适的有机硅材料以及如何让有机硅基团参与酚醛树脂的缩聚反应是必须解决的问题。

在复合材料行业,采用拉挤工艺制作的酚醛格栅具有高阻燃、低烟低毒、轻质高强及耐腐蚀等优点,在轨道交通、海上石油钻井平台等领域有着广泛的应用,随着人类生产生活水平的提高,市场对酚醛格栅性能的要求也愈来愈高,如根据美国海岸警卫队(USCG)认证要求,用于海事建筑及船舶上的玻璃钢(FRP)格栅需要符合ASTM F3059 二级防火标准,其中对格栅的防火性能、力学性能、表面硬度等要求都较以往有很大的提高。酚醛树脂作为格栅的基体材料,直接影响着格栅制品的使用性能,目前采用常规的热固性树脂制作拉挤格栅在性能上很难符合F3059 二级防火要求,改进基体树脂的配方和固化工艺是提高酚醛格栅性能的有效途径。笔者探讨了一种有机硅改性热固性酚醛树脂的合成方法,并通过拉挤工艺制作试样与常规热固性酚醛树脂进行比较,为酚醛树脂的合成与应用提出一种新的思路。

1 实验部分

1.1 主要原材料

苯酚:长春化工(江苏)有限公司;

44% 甲醛:上海泾星化工有限公司;

碱催化剂:自制;

聚甲基苯基硅氧烷(PMPS): $n_{(\text{Ph})}/n_{(\text{CH}_3)}=1$,相对分子质量1000~1200,安徽艾约塔硅油有限公司;

钛酸四异丙酯(TIPT):分析纯,市售;

树脂固化剂:间苯二酚与甲醛的低聚物,浙江安诺化学有限公司;

$\text{Al}(\text{OH})_3$ 、脱模剂、硅烷偶联剂、乙醇:市售;

酚醛拉挤专用玻纤纱:4800tex,300 g/m²表面毡,欧文斯科宁公司。

1.2 仪器及设备

气相色谱(GC)仪:GC-2010型,日本岛津公司;

数显黏度计:DV-II+型,博勒飞公司;

固化时间测试仪:GT-S1型,OSUNG TECH公司;

凝胶渗透色谱(GPC)仪:SCL-20Avp型,日本岛津公司;

傅立叶变换红外光谱(FTIR)仪:FTIR-4100型,日本分光公司;

热重(TG)分析仪:TG208F1型,德国耐驰公司;

电子万能试验机:WDW-20型,上海百若试验仪器有限公司;

简支梁冲击试验机:JH-3002型,扬州精辉试验机械有限公司。

1.3 两种热固性酚醛树脂的制备

常规热固性酚醛树脂PF01的制备:按甲醛与苯酚物质的量之比1.65:1,将苯酚与甲醛投入反应釜中,搅拌均匀,加入自制的碱催化剂,加热升温至80℃并维持(1次反应),反应至凝胶时间(GT)达到180 s时降温并转入真空脱水,当脱水至黏度达到5.0~6.0 Pa·s时停止,投入乙醇,搅拌均匀,升温至75℃并维持(2次反应),反应至GT达到152 s左右时停止,用乙醇调节黏度合格后冷却,检测物理性能。

新型热固性酚醛树脂PF02的制备:按相同的比例投入苯酚甲醛,搅拌均匀后加入碱催化剂,加热升温至80℃进行1次反应,反应至GT达到180 s时降温并转入真空脱水,当脱水至黏度达到5.0~6.0 Pa·s时停止,投入乙醇,PMPS及适量的TIPT搅拌均匀后升温至75℃进行2次反应,当GT达到149 s左右时停止,用乙醇调节黏度合格后冷却,检测物理性能并比较。

以上两种热固性酚醛树脂的合成工艺参数见表1。

表1 两种热固性酚醛树脂的反应工艺参数

试样 代号	醛酚 物质的量 之比	PMPS 占苯酚的 质量分数/%	1次反应 时间/s	2次反应 时间/s	2次反应 GT/s
PF01	1.65	0	180	90	152
PF02	1.65	10	180	65	149

1.4 拉挤用酚醛胶液的配制及拉挤试样的制备

将两种热固性酚醛树脂分别与树脂用固化剂、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 、脱模剂、偶联剂、工业酒精等按照表2的比例混合,高速搅拌、分散均匀后备用。

表2 酚醛拉挤工艺配方

组分名称	含量/质量份
酚醛树脂	100
固化剂	7.5
$\text{Al}(\text{OH})_3$	3.0
脱模剂	1.0
偶联剂	0.5
工业乙醇	适量

将上述配制的胶液倒入浸胶槽,浸胶槽恒温在30℃,以4800 tex专用纱和表面毡为增强材料,通过粗砂排布、浸胶、预成型、固化、牵引、切割等一系列工序制得拉挤试样,其中固化阶段是在玻纤纱通

过拉挤模具时完成,模具分三段加热:一区为 170 ~ 190 ℃,二区为 210 ~ 230 ℃,三区为 180 ~ 200 ℃,拉挤速率为 20 mm/min。根据性能测试的要求制作不同尺寸的试样。

1.5 性能测试

(1) 热固性酚醛树脂的性能测试与结构表征。

凝胶时间按 GB/T 33315-2016 测试;

黏度按 GB/T 30773-2014 测试;

游离酚含量按 GB/T 30773-2014 测试;

分子量测试:采用 GPC 仪测试树脂的分子量及其分布,流动相为四氢呋喃,UV 检测器;

FTIR 分析:采用 ATR 衰减全反射法,扫描范围 600 ~ 4000 cm⁻¹;

TG 分析:升温速率为 10℃/min,氮气保护。

(2) 拉挤试样力学及耐热性能测试。

试样密度按照 GB/T 1463-2005 测试;

弯曲强度与弯曲弹性模量按照 GB/T 1449-

2005 测试,测试速率为 2 mm/min;

层间剪切强度按照 JC/T 773-2010 测试;

冲击强度按照 GB/T 1451-2005 测试;

巴氏硬度按照 GB/T 3854-2005 测试;

高温处理后弯曲强度:将试样在 280℃ 高温下放置 0.5 h,自然冷却后检测弯曲强度。

2 结果与讨论

2.1 PMPS 改性热固性酚醛树脂催化反应机理

对于常规的 PF01 树脂,在反应起始阶段,苯酚和甲醛分子在碱催化剂的作用下生成邻位或对位羟甲基苯酚,在碱性条件和加热状态下羟甲基苯酚进一步缩聚,形成苯环之间以亚甲基或亚甲基醚键相连的大分子结构(见图 1),随着聚合程度的增加,

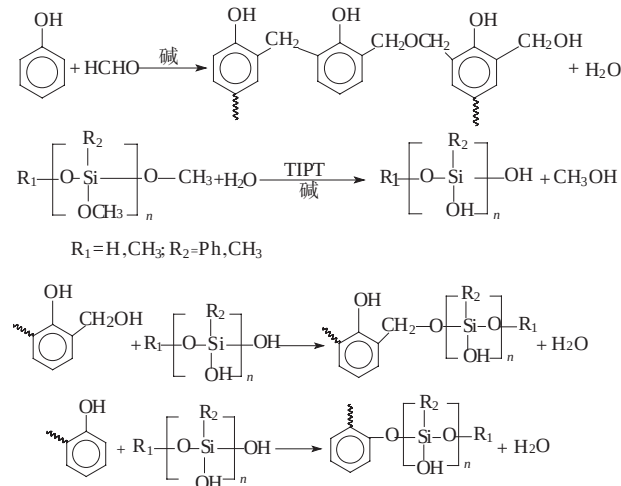


图 1 PF01 与 PF02 树脂反应历程

PF01 树脂的水溶性下降,大分子组分会从树脂中析出,因此反应一定程度后进行真空脱水并加入乙醇溶剂,使得树脂呈均相溶液,然后再升温继续进行缩聚反应,直至树脂的聚合度(以凝胶时间表征)达到拉挤工艺的要求。

为提高 PF01 树脂的耐热性及固化后的力学性能,在反应后期引入 PMPS 进行共聚^[10-11],PMPS 是含有适量苯基和活性甲氧基的聚甲基苯基硅氧烷,由于含有苯基和甲氧基,极性增强,能在醇类溶剂与热固性树脂互溶。在 TIPT 的催化下,PMPS 中 Si—OCH₃ 键先水解生成 Si—OH 键, Si—OH 键的反应活性很高,与热固性酚醛树脂中的羟甲基和酚羟基进行缩聚反应,形成新型的硅氧烷 PF02 树脂。

2.2 聚硅氧烷改性对热固性树脂结构的影响

通过 FTIR 对 PMPS, PF01 及 PF02 树脂进行结构表征,其 FTIR 谱图如图 2 所示。

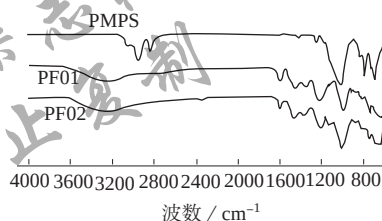


图 2 PMPS 及 PF01, PF02 树脂的 FTIR 谱图

由图 2 可以看出, PMPS 谱图中在 2838 cm⁻¹ 处有 Si—OCH₃ 键的特征吸收峰^[12],在 PF02 谱图中,该吸收峰完全消失,表明 PMPS 与酚醛树脂并非物理共混,而是发生了缩聚反应。另外,3 个谱图在 1000 cm⁻¹ 附近处均有很强的吸收峰,其中 PMPS 谱图在此处的峰(1026 cm⁻¹)为 Si—O—Si 键的伸缩振动峰, PF01 在此处的峰(995 cm⁻¹)为酚环上羟甲基的特征吸收峰,而 PF02 在此处的峰(1018 cm⁻¹)相对于 PF01 明显向右偏移,此应为羟甲基吸收峰与 PMPS 中 Si—O—Si 键吸收峰、以及 PMPS 与酚醛树脂缩聚产生的 Si—O—C 键(1100 ~ 1000 cm⁻¹)吸收峰相互叠加而形成的。FTIR 图谱的分析表明, PMPS 与热固性酚醛树脂发生了缩聚反应。

2.3 聚硅氧烷改性对热固性酚醛树脂的分子量及其分布的影响

采用 GPC 方法探讨 PF02 与 PF01 两种树脂分子量及其分布的差别。图 3,图 4 分别是两种树脂的 GPC 曲线,其中典型数据列于表 3 中。可以看出,两种树脂的 GPC 曲线相似,从右往左分别对应

于游离酚[保留时间(RT)=36.4~36.6 min]、单羟甲基苯酚(RT=35.1~35.3 min)、二羟甲基苯酚、三羟甲基苯酚、二聚体(RT=33.0~33.1 min),多聚体(RT<32 min,聚合度在3及以上)。其中PF02二聚体峰面积比PF01低约2.4%,而多聚体峰面积比PF01高出约8.2%,从分子量计算结果看,PF01树脂的 M_w/M_n 为520/207,分布系数为2.51,PF02树脂的 M_w/M_n 为859/314,分布系数为2.74,这些数据表明PMPS更易与热固性酚醛树脂中二聚体及多聚体组分进行缩聚反应,反应使得大分子组分快速增加。从二次反应的时间和GT的测得值看(见表1),达到相同的GT值,PF02树脂要比PF01树脂快得多,表明PMPS与热固性树脂反应速率要快于热固性自缩聚反应。

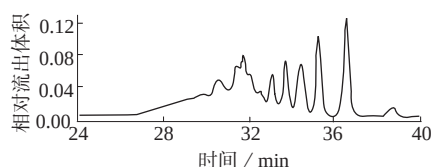


图3 PF01树脂的GPC图谱

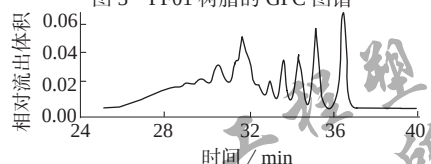


图4 PF02树脂的GPC图谱

表3 两种酚醛树脂的GPC数据

试样代号	游离酚峰面积/%	二聚体峰面积/%	高聚体峰面积/%	M_n	M_w	M_w/M_n
PF01	10.74	6.23	54.63	207	520	2.51
PF02	9.38	3.87	62.87	314	859	2.74

2.4 PMPS改性对热固性酚醛树脂物理化学性能的影响

通过FTIR与GPC对两个树脂样品的分析比较,PF01与PF02在分子结构和分子量分布上存在很大差异,这必然对树脂的理化指标产生影响。表4为两种热固性酚醛树脂的常规物理性能比较。从表4的数据看,在相同的水分含量下,PF02树脂固含量高于PF01约1.1%,而黏度却比PF01树脂低,这是由于PMPS的引入降低了热固性树脂的极性,PF02树脂低黏度高固含量的特性有助于提高树脂与玻纤的浸润性,在高温固化阶段能够减少溶剂的挥发;另外,两种树脂具有相近的凝胶时间,但是PF02树脂的分子量比PF01要高得多,分子量的增加以及热固性树脂中Si—O键的引入必然对PF02树脂的应用性能带来影响。

表4 两种热固性酚醛树脂的常规物理性能比较

试样代号	固含量/%	黏度/(Pa·s)	水分含量/%	GT/s(150℃)	游离酚含量/%
PF01	76.1	2.05	5.97	148	8.2
PF02	77.2	1.91	5.83	1.45	7.3

2.5 PMPS改性对热固性酚醛树脂热性能的影响

图5为PF01与PF02树脂在800℃,N₂气氛下的TG曲线。从图5可以看出,PF02与PF01树脂具有相近的热分解曲线,首先在100~250℃区间出现了快速失重区,此为热固性树脂在加热状态下交联固化、水分蒸发,以及苯环上羟甲基的脱除造成的^[13],热解产物包括H₂O及HCHO等小分子;在250~400℃区间为平台区,质量变化较小;当温度继续升高,在400~650℃区间为第二个快速失重区,此为亚甲基和酚羟基的热解失重,对于PF02树脂,还包括Si—C键的热解失重;在650℃以后则是脱氢炭化阶段。整体上看,PF02树脂的TG曲线在每个区间都低于PF01树脂,在800℃时,PF02树脂的残炭率为61.28%,比PF01树脂的残炭率53.41%高出约7.8%。在PF02树脂中,由于采用PMPS改性,硅氧键取代部分碳氧键,硅氧键的键能比碳氧键大得多,并且硅氧键的极性大,对所连接基团起到屏蔽作用,从而提高PF02树脂的热稳定性与氧化稳定性。

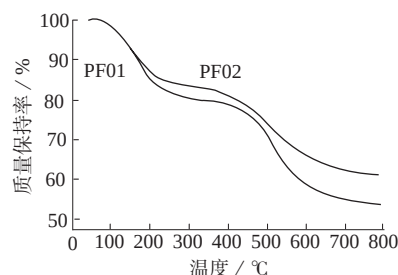


图5 PF01与PF02树脂的TG曲线

2.6 两种热固性酚醛树脂对拉挤制品典型性能的影响

按1.4制作两组酚醛拉挤试样,分别检测两组试样的力学性能,并将试样在280℃/30 min条件下进行高温处理^[14],对比检测高温处理后试样的弯曲强度,检测数据见表5。从检测数据看,采用PF02树脂制作的拉挤试样在密度、巴氏硬度上与PF01树脂相差不大,但是弯曲强度、层间剪切强度与冲击强度比PF01树脂分别高出18.7%,23.8%,19.1%,经过高温处理后PF02试样的剪切强度比PF01高出33.8%。在PF02树脂中,由于引入Si—O键,分子链柔顺性增加,另外,PMPS中水解后形成的未反应的Si—OH也增加了树脂与玻纤的粘接性能,因

此 PF02 试样的弯曲强度、冲击强度以及层间剪切强度相比 PF01 试样提高了很多。此外, PF02 树脂中的 Si—O 键具有很高的键能,树脂的耐热性增加,因此 PF02 试样经过高温处理后弯曲强度较 PF01 试样高很多。通过试样的性能比较可知, PMPS 改性能有效提高热固性树脂的力学性能与耐热性能。

表 5 PF01 及 PF02 拉挤试样性能比较

性能	试样代号	
	PF01	PF02
试样密度 / (g · cm ⁻³)	1.80	1.78
弯曲强度 / MPa	358	425
弯曲弹性模量 / GPa	13.9	16.5
层间剪切强度 / MPa	23.5	29.1
冲击强度 / (kJ · m ⁻²)	193	230
巴氏硬度	47	46
高温处理后弯曲强度 / MPa	213	285

3 结论

(1) PMPS 与热固性酚醛树脂在钛酸酯催化下可以发生缩聚反应,在均相状态下, PMPS 中 Si—OCH₃ 键先水解生成 Si—OH 键,然后与热固性树脂中酚羟基或羟甲基进行缩聚反应,形成 PMPS 改性的热固性酚醛树脂。

(2) 在相同的凝胶时间下, PMPS 改性热固性酚醛树脂相对于常规的热固性树脂具有高固含量、低黏度以及更大的分子量。

(3) PMPS 改性热固性酚醛树脂在 800℃ 下的残炭率要高于常规热固性树脂约 7.8%,表明 PMPS 改性热固性酚醛树脂具有高热稳定性。

(4) 采用相同拉挤工艺制作的酚醛试样,其中 PMPS 改性酚醛树脂试样的弯曲强度相对于常规的热固性酚醛试样在常温下提高了 18.7%,在高温处理后提高了 33.8%。

参考文献

- [1] 黄发荣,万里强. 酚醛树脂及其应用 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2003.
Huang Farong, Wan Liqiang. Phenolic resin and application[M]. Beijing: Chemical Industrial Press, 2003.
- [2] Gardziella A, Louis A, Knop P A. Phenolic Resins: Chemistry, applications, standardization, safety and ecology [M]. Berlin: Springer-Verlag, 2000.
- [3] 唐路林,李乃宁,吴培熙. 高性能酚醛树脂及其应用技术 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2009.
Tang Lulin, Li Naining, Wu Peixi. High performance phenolic resin and application technology [M]. Beijing: Chemical Industrial Press, 2009.
- [4] 林松竹,崔巍,贾若琨,等. 高残炭酚醛的制备 [J]. 应用化学, 2017(6):18-21.
Lin Songzhu, Cui Wei, Jia Ruokun, et al. Preparation of boron phenolic resin with high char yield [J]. Chinese Journal of Applied Chemistry, 2017(6):18-21.
- [5] 胡平,刘锦霞,张鸿雁,等. 酚醛树脂及其复合材料成型工艺的研究进展 [J]. 热固性树脂, 2006(1):36-41.
Hu Ping, Liu Jinxia, Zhang Hongyan, et al. Research development of phenolic resin and molding technologies [J]. Thermosetting Resin, 2006(1):36-41.
- [6] 荣立平,刘晓军,李欣,等. 环氧改性酚醛树脂乳液性能研究 [J]. 化学与粘合, 2006(1):27-31.
Rong Liping, Liu Xiaojun, Li Xin, et al. The study on the performance of epoxy phenolic emulsion [J]. Chemistry and Adhesion, 2006(1):27-31.
- [7] 曾黎明,朱泉晓. 反应型阻燃聚氨酯改性酚醛胶粘剂的研究 [J]. 化工新型材料, 2001(3):17-19.
Zeng Liming, Zhu Quanyao. Study on phenolic resin adhesive modified by flame retardant polyurethane [J]. New Chemical Materials, 2001(3):17-19.
- [8] 韩文,何龙,杨洋,等. 铸造用改性酯固化碱酚醛树脂工艺的研究 [J]. 铸造, 2014(9):954-956.
Han Wen, He Long, Yang Yang, et al. Study on formulation technology of modified ester-cured alkaline phenolic resin for foundry [J]. Foundry, 2014(9):954-956.
- [9] 马玉峰,张伟,王春鹏,等. 酸固化剂对酚醛泡沫材料性能的影响 [J]. 工程塑料应用, 2012, 40(11):77-81.
Ma Yufeng, Zhang Wei, Wang Chunpeng, et al. Effect of acid curing agents on properties of phenolic foams [J]. Engineering Plastic Application, 2012, 40(11):77-81.
- [10] 李因文,沈敏敏,马一静,等. 有机硅改性环氧树脂的合成与性能 [J]. 精细化工, 2008(11):1 041-1 044.
Li Yinwen, Shen Minmin, Ma Yijing, et al. The synthesis and properties of silicone modified epoxy resins [J]. Fine Chemicals, 2008(11):1 041-1 044.
- [11] 常金,李茂源,洪义强,等. 甲基苯基有机硅低聚体改性环氧树脂的韧性及热残重 [J]. 高分子材料科学与工程, 2018(8):42-46.
Chang Jin, Li Maoyuan, Hong Yiqiang, et al. Toughness and solid residue of epoxy resins modified by methyl phenyl silicone oligomer [J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2018(8):42-46.
- [12] 邓莲丽,沈敏敏,于静,等. 有机硅改性松香环氧树脂的制备及阻燃性能 [J]. 化工学报, 2012(1):307-313.
Deng Lianli, Shen Minmin, Yu Jing, et al. Preparation and flame retardancy of siloxane modified epoxy resins based on acrylic acid rosin [J]. CIESC Journal, 2012(1):307-313.
- [13] 陈鸳飞,陈智琴,肖绍懿,等. 酚醛树脂热降解过程中的结构变化 [J]. 热固性树脂, 2008(4):4-8.
Chen Yuanfei, Chen Zhiqin, Xiao Shaoyi, et al. The structural changes of phenolic resin during thermal degradation [J]. Thermosetting Resin, 2008(4):4-8.
- [14] 田谋峰,谈娟娟,王雷,等. 新型拉挤酚醛树脂及其复合材料的性能研究 [J]. 玻璃钢 / 复合材料, 2015(9):77-82.
Tian Moufeng, Tan Juanjuan, Wang Lei, et al. Study on performance of new pultruded phenolic resin and composites [J]. FRP / Composites, 2015 (9):77-82.