

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2018.07.008

新型 Novolac 酚醛树脂合成及应用

胡茂明,李孝揆,朴钟旻

[可隆化工(苏州)有限公司,江苏苏州 215021]

摘要:以大量的磷酸作为催化剂兼作反应介质合成一种新型 Novolac 酚醛树脂,同时以草酸作催化剂合成一种常规的 Novolac 酚醛树脂,通过常规性能分析、凝胶渗透色谱分析、红外光谱分析等对两种树脂进行表征与比较,结果表明新型 Novolac 酚醛树脂具有收率高、分子量分布集中,分子结构中酚环与亚甲基对位连接较多等特征。将两种酚醛树脂溶液分别与环氧树脂配制成浸胶液,并将浸胶液分别制作无卤覆铜板,测试了两种浸胶液的凝胶时间、覆铜板的剥离强度、玻璃化转变温度与热分解温度,经对比检测发现,新型 Novolac 酚醛树脂配制的浸胶液凝胶时间较低,而采用新型 Novolac 树脂制作的无卤覆铜板具有很好的耐高温性和力学性能。

关键词:新型 Novolac 酚醛树脂;无卤覆铜板;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(2018)07-0041-05

Synthesis and Application of New Novolac Phenolic Resin

Hu Maoming, Lee Hyokyu, Park Jongmin

[Kolon (Suzhou) Co. Ltd., Suzhou 215021, China]

Abstract : One new Novolac phenolic resin was synthesized with a large amount of phosphoric acid as catalyst and reaction medium. As a contrast, one ordinary Novolac resin was made with oxalic acid as catalyst, then the characteristics of the two resins were compared by general performances analysis, GPC analysis and FTIR analysis. The results showed that the new Novolac resin had characteristics of high yield, concentrated distribution of molecular weight, and more para-methylene linkage with phenol ring in the structure. Dipping solution with the two resin solution and epoxy resin respectively were prepared and halogen-free copper clad laminates with the two dipping solution were made. The gel time of the two dipping solution, peel strength, glass-transition temperature and thermal decomposition temperature of the two copper clad laminates were analyzed. By comparative analysis, the results showed that dipping solution made of new Novolac resin had lower gel time, and copper clad laminates of new Novolac resin possessed better high temperature resistance and mechanical properties.

Keywords : new Novolac phenolic resin ; halogen-free copper clad laminate ; high temperature resistance ; mechanical property

热塑性酚醛树脂(也称 Novolac 酚醛树脂)通常是以强酸为催化剂,在醛酚物质的量比(以下简称醛酚比)低于 1 的条件下合成的树脂,由于其耐温性优良,生产成本相对较低,Novolac 酚醛树脂在工业领域有着非常广泛的应用,通过与乌洛托品在热熔状态下的交联固化,该类树脂可作为粘接剂应用于铸造用覆膜砂、电木粉、砂轮、刹车片等行业;另外,该类树脂也可作为环氧树脂的固化剂,应用于覆铜板、环氧模塑料等电子材料行业^[1-3]。经过多年

的研究,Novolac 酚醛树脂在理论和实践上都取得长足的发展,诸如合成工艺与分子结构的优化^[4-5],通过氮、硼或硅的改性提高树脂的阻燃耐温性能^[6-8],树脂在各个领域的应用研究^[9-11]等。然而这些 Novolac 酚醛树脂多数以少量的强酸为催化剂,合成的酚醛树脂具有分子量分布宽、小分子组分(包括游离酚、二聚体、三聚体等)含量高等特征,虽然可以通过特殊工艺去除树脂中的游离酚,但是其它小分子组分的含量很难降低,这必然影响到树脂固

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

收稿日期:2018-04-16

引用格式:胡茂明,李孝揆,朴钟旻. 新型 Novolac 酚醛树脂合成及应用[J]. 工程塑料应用,2018,46(7):41-45.

Hu Maoming, Lee Hyokyu, Park Jongmin. Synthesis and application of new Novolac phenolic resin[J]. Engineering Plastics Application, 2018,46(7):41-45.

化时的交联密度,从而影响到最终制品的耐热性、强度等使用性能。

在覆铜板领域,随着无铅焊接工艺的普及和电子工业的技术发展,传统工艺的FR-4覆铜板因耐热性较低已不能满足行业发展的需求,覆铜板需要具有更高的耐热性、耐温性、低膨胀率,能够符合RoHS指令。目前行业已普遍采用耐热性高的Novolac酚醛树脂作为环氧树脂的固化剂^[12]。对各种Novolac酚醛树脂在覆铜板上的应用研究也深入开展^[13],笔者探讨了新工艺合成的Novolac酚醛树脂与常规Novolac酚醛树脂的性能差异,以及作为固化剂应用到覆铜板上的性能比较,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;

85% 磷酸:川东化工集团;

草酸:山东振华工业股份有限公司;

甲基异丁基酮、丁酮、丙二醇单甲醚:分析纯,

市售;

多功能环氧树脂、2-甲基咪唑、填料、7628玻纤布:市售。

1.2 仪器及设备

软化点测试仪:FP90型,梅特勒-托利多公司;

气相色谱(GC)仪:GC-2010型,日本岛津公司;

数显黏度计:DV-II+型,美国博勒飞公司;

固化时间测试仪:GT-S1型,韩国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;

剥离强度测试仪:SPPT-120型,珠海精翔电子有限公司;

差示扫描量热(DSC)仪:DSC204型,德国Netzsch公司;

动态机械分析(DMA)仪:TA-Q8000型,美国TA公司;

热重分析仪:TA-Q500型,美国TA公司。

1.3 两种Novolac酚醛树脂的制备

新型Novolac酚醛树脂PF01的制备:按质量比100:60将苯酚与磷酸投入反应釜中,搅拌均

匀,称量好甲醛,当料温达到60℃时开始缓慢滴加甲醛,前期放热剧烈,控制反应温度在100~110℃,甲醛滴加完成后维持在回流温度,反应6h停止,加入甲基异丁基酮,搅拌、静置分层,将下层磷酸水溶液排放,上层的树脂溶液水洗两次,然后进行常压蒸馏至150℃,再转为真空蒸馏至170℃并维持一段时间,取样检测树脂的游离酚含量和软化点,当游离酚含量低于0.1%时停止真空,放料,根据树脂质量计算反应收率。

常规Novolac酚醛树脂PF02的制备:按质量比100:0.5将苯酚与草酸投入反应釜中,搅拌均匀,称量好甲醛,在料温达到80℃时开始缓慢滴加甲醛,前期放热剧烈,控制反应温度在100~110℃,甲醛滴加完成后维持在回流温度,反应6h停止,将树脂溶液水洗两次,以下操作同PF01树脂的工艺。

合成工艺参数见表1。

表1 两种Novolac酚醛树脂的反应工艺参数

样品代号	催化剂	催化剂含量/%	醛酚比	起始反应温度/℃	反应时间/h	树脂得率 ²⁾ /%
PF01	磷酸	60	0.85	60	6	104.3
PF02	草酸	0.5	0.76	80	6	94.2

注:1)占苯酚的质量分数;2)以100份苯酚计。

1.4 酚醛树脂溶液及浸渍胶液的制备

将丁酮与丙二醇单甲醚按照一定比例配制成混合溶剂,分别将PF01和PF02树脂样品溶解在混合溶剂中,配制成固含量为60%的树脂溶液并检测黏度。

将上述树脂溶液作为固化剂,分别与多功能环氧树脂、2-甲基咪唑(促进剂)、填料及丁酮溶剂按照一定比例混合,搅拌均匀并熟化4h,制得浸渍用胶液,分别检测两种浸胶液的凝胶时间(171℃)。

两种树脂及配制的树脂溶液、浸胶液的物性指标见表2。

表2 两种Novolac树脂的物性比较

样品代号	软化点/℃	游离酚含量/%	树脂溶液固含量/%	树脂溶液黏度/(Pa·s)	凝胶时间/s
PF01	110.2	0.08	60.03	0.98	196
PF02	109.5	0.07	59.92	1.13	227

1.5 覆铜板试样制备

将配制好的两种浸胶液分别浸渍7628玻纤布,然后放入170℃烘箱中烘烤一定时间,去除溶剂并使树脂部分交联固化,制成粘结片。将5张粘结片叠加,上下各配上1张35μm的电解铜箔,放入真空热压机中进行层压,在190℃、压力3.5MPa的条件下压制70min,制成覆铜板试样。

1.6 性能测试

(1) Novolac 酚醛树脂与浸胶液的常规性能检测与结构表征。

软化点按 GB 4507-1999 检测;

凝胶时间按 IPC TM-650 2.3.18 检测;

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 THF, UV 检测器;

FTIR 分析: 采用 ATR 衰减全反射法, 扫描范围是 $600 \sim 4000 \text{ cm}^{-1}$ 。

(2) 无卤覆铜板力学及耐热性能测试。

铜箔剥离强度按 IPC-TM-650 2.4.8 进行测试;

玻璃化转变温度 (T_g) 测试: DMA 法, 升温速率 $5^\circ\text{C}/\text{min}$, 振动频率 1 Hz ; DSC 法, 升温速率 $10^\circ\text{C}/\text{min}$;

热分解温度 (T_d) 测试: 采用热重分析仪, 升温速率 $10^\circ\text{C}/\text{min}$, 氮气保护。

2 结果与讨论

2.1 不同催化剂的催化反应机理

对于酸催化的 Novolac 酚醛树脂反应, 在反应起始阶段, 反应原理基本相同, 甲醛分子在酸性介质中形成质子化的甲二醇, 然后与苯酚分子在其邻位或对位发生亲电取代反应生成羟甲基酚阳离子 (也称碳鎓离子), 碳鎓离子是瞬时中间产物, 活性很高, 与苯酚分子快速反应生成 H^+ 与二酚基甲烷, 根据取代位置的不同, 二酚基甲烷有三种异构体, 见图 1。由于酚环结构的共轭效应和空间位阻效应, 碳鎓离子更倾向于在苯酚的对位进行亲电取代反应, 酚环上对位氢的活性高于邻位^[14]。

二酚基甲烷与碳鎓离子继续进行取代反应形成线性结构的酚醛齐聚物, 随着反应的进行, 聚合度不断增加, 此时反应介质对酚醛齐聚物结构的影响开始逐渐显现出来。在 PF02 的反应中, 以少量的草酸为催化剂, 甲醛水溶液为反应介质, 齐聚物的各级组分与甲醛水溶液形成均相的溶液, 与碳鎓离子发生碰撞的几率也应相同, 其中大分子组分由于分子链较长、反应活性点多而更易于发生反应, 如果醛酚比过大 (>0.87), 则在反应后期大分子组分很容易形成支链甚至产生凝胶现象。而在 PF01 反应中, 以大量的磷酸作为催化剂, 反应介质为磷酸与甲醛的混合溶液, 溶液的酸性很高且极性很强, 反应生成的酚醛齐聚物随着分子量增大而极性降低, 其中大

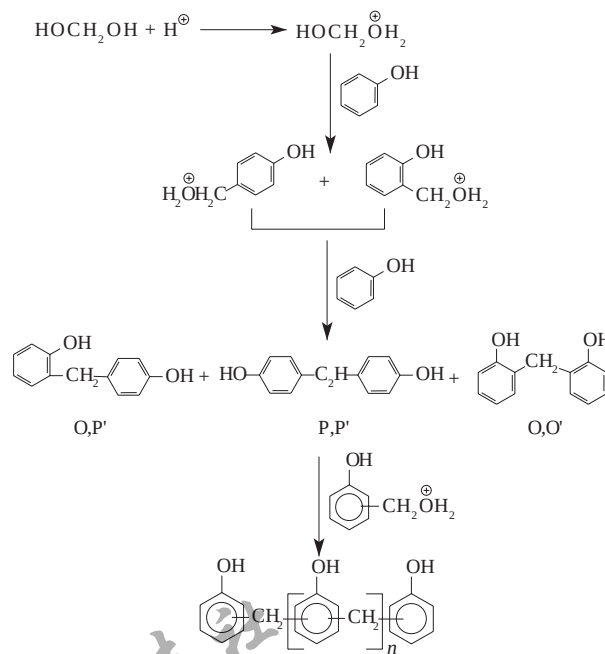


图 1 酸催化 Novolac 酚醛树脂反应历程

分子组分逐渐与反应介质产生相分离, 这些分离出来的组分与碳鎓离子继续发生反应的几率减少, 而小分子组分在介质中与甲醛进行充分的反应, 最终引起 PF01 树脂中小分子组分与高分子组分占比减少, 中间组分的占比增加。

不同的反应介质对树脂的工艺性影响很大, 达到相同的软化点, PF01 树脂的醛酚比为 0.85, 树脂得率是 104.3%, 而常规的 PF02 树脂醛酚比为 0.75, 树脂得率是 94.2%, 采用 PF01 的工艺生产酚醛树脂对提高苯酚的转化率、优化树脂性能意义很大。

2.2 催化剂对 Novolac 树脂结构的影响

通过 FTIR 对两种树脂进行结构表征, 结果如图 2。由图 2 可以看出, 在 PF01 与 PF02 谱图中都出现了苯环 $\text{C}=\text{C}$ 键 ($1600, 1504 \text{ cm}^{-1}$)、苯环 $\text{C}-\text{H}$ 键 (1099 cm^{-1})、酚氧键 ($1207, 1334 \text{ cm}^{-1}$)、亚甲基键 ($1438, 910 \text{ cm}^{-1}$)、酚环上氢的邻位取代 (756 cm^{-1}) 及对位取代 (813 cm^{-1}) 等 Novolac 型酚

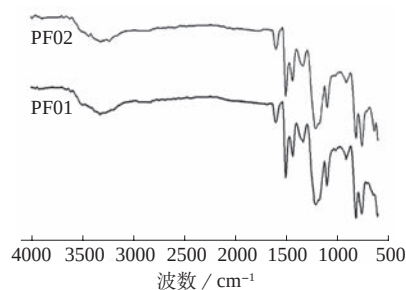


图 2 PF01 和 PF02 树脂的 FTIR 图谱

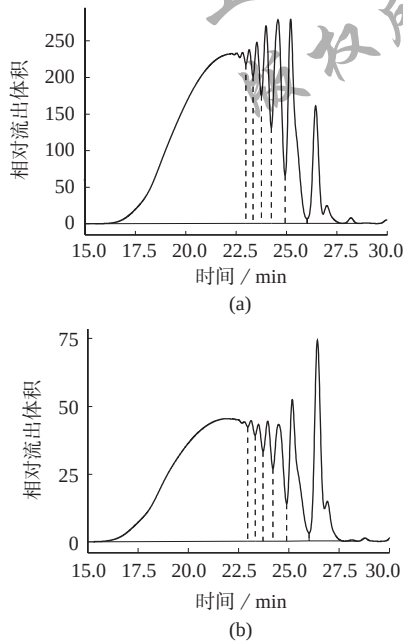
醛树脂的特征吸收峰^[15]。两种树脂的结构差异在于酚环上氢的邻对位取代比例(O/P)的不同,通过峰面积的积分可计算出树脂的O/P值,见表3。从表3可看出,PF01树脂的O/P值低于PF02,即PF01树脂结构中亚甲基与酚环之间有更多的对位连接方式,这表明在强酸性的介质中,甲醛与苯酚在对位发生亲电取代反应的几率增加。

表3 两种树脂O/P值比较

样品代号	O/P值
PF01	0.603
PF02	0.796

2.3 催化剂对酚醛树脂分子量及其分布的影响

图3是两种树脂的GPC曲线,其中典型数据列于表4。可以看出,两个树脂的GPC曲线相似,每个峰的保留时间(RT)大致相同,从后往前分别对应于游离酚(RT=28.1~28.2 min)、二聚体(RT=26.3~27.1)、三聚体,……,多聚体(RT>22.8 min,聚合度在8以上),这表明尽管采用不同的催化剂,但是聚合反应的产物很相近。另外,各图谱中每个峰面积差异较大,其中PF01的二聚体峰面积低于PF02约5.5%,多聚体的峰面积也比PF02低出1.5%,从分子量计算结果看,PF01树脂的 M_w 和 M_n 为2405



a—PF01树脂; b—PF02树脂

图3 PF01和PF02树脂的GPC谱图

表4 两种Novolac酚醛树脂的GPC数据

样品代号	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	0.08	4.37	57.75	1092	2405	2.20
PF02	0.07	9.93	59.27	896	2697	3.01

和1092,分布系数为2.20, PF02树脂的重均分子量(M_w)和数均分子量(M_n)为2697和896,分布系数为3.01,这进一步表明相对于常规的PF02树脂,PF01树脂的低分子组分和高分子组分都较低,分子量呈集中分布状态。

2.4 催化剂对Novolac树脂性能的影响

通过FTIR与GPC对两个树脂样品的分析比较发现,PF01与PF02在分子结构和分子量分布上存在很大差异,这必然对树脂的物性指标产生影响。两个树脂的软化点几近相同,用溶剂配制成树脂溶液后,在同样的固含量下(约60%),PF01树脂溶液的黏度是0.98 Pa·s,低于PF02树脂溶液的黏度(1.13 Pa·s),这表明树脂溶液的黏度更多地受到树脂中大分子组分的影响,大分子组分增多,黏度随之增长,而小分子组分的含量对黏度影响较小。在与环氧树脂配制成浸胶液后,PF01浸胶液的凝胶时间为196 s,比PF02树脂的凝胶时间227 s低很多,这表明浸胶液的凝胶时间不仅受到酚醛树脂软化点的影响,还与酚醛树脂的分子结构相关,PF01树脂中酚环与亚甲基更多地以对位方式连接,由于空间位阻效应,对位连接的酚羟基更易与环氧基团进行开环聚合反应。较低的树脂溶液黏度和较短的凝胶时间将会对覆铜板生产工艺产生影响,例如较短的凝胶化时间有助于缩短覆铜板的热压时间,但是也使得加工窗口变窄,反应可控性相对下降。

2.5 不同Novolac树脂对覆铜板性能的影响

力学性能和耐热性能是FR-4型覆铜板的两种典型性能。分别检测两组覆铜板样品的剥离强度、 T_g 与 T_d ,数据见表5。从表5可看出,采用PF01树脂制作的覆铜板样品剥离强度高出PF02约7.5%, T_g 与 T_d 分别高出PF02约7℃和5℃。在常规的PF02树脂中,二聚体组分含量较大,由于二聚体分子量小,与环氧基团反应后交联度低,固化后交联不足,从而引起制品的耐热性和力学性能的下降,如果为降低二聚体组分而提高PF02树脂中的醛酚摩尔比,则PF02树脂的软化点和分子量会大幅上升,最终影响到覆铜板的生产工艺。在PF01树脂中,二

表5 两种Novolac酚醛树脂制作的覆铜性能比较

项目	PF01	PF02
剥离强度/(N·mm ⁻¹)	1.85	1.72
T_g /℃(DSC法)	131.6	123.8
T_g /℃(DMA法)	148.5	141.2
T_d /℃(热解2%)	347.8	342.1
T_d /℃(热解5%)	353.4	348.2

聚体和多聚体组分都控制在较低范围,虽然没有提高软化点,但是与环氧基团反应的交联度提高,从而提高了制品的耐热性和力学性能。

3 结论

(1) 以大量的磷酸作为催化剂合成的新型 Novolac 酚醛树脂,在反应中由于强极性介质对树脂大分子组分的影响,树脂的分子量呈集中分布状态,分子结构中酚环与亚甲基以对位方式连接增多,树脂的收率大幅增加。

(2) 酚醛树脂溶液的黏度主要受到大分子组分影响,在同样的软化点和固含量下,新型 Novolac 酚醛树脂溶液的黏度明显低于常规 Novolac 酚醛树脂溶液的黏度。

(3) 采用新型 Novolac 酚醛树脂溶液配制的浸胶液,其凝胶时间相对于常规树脂较短。

(4) 采用新型 Novolac 酚醛树脂制作的覆铜板,其耐热性和力学性能较常规的酚醛树脂明显提高,表明酚醛树脂中较低的二聚体含量有助于提高酚醛与环氧的交联度,从而提高覆铜板的综合性能。

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, Pilato L A, Knop 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] 朱平华,罗璋. 正交试验优化热塑性酚醛树脂合成工艺[J]. 塑料工业, 2009(7):9-10.
Zhu Pinghua, Luo Zhang. Optimization of synthesis technology of thermoplastic phenolic resin by orthogonal test[J]. China Plastics Industry, 2009(7):9-10.
- [5] 任蕊,党江敏,刘春玲,等. 高邻位高分子量热塑性酚醛树脂研制[J]. 高分子通报, 2011(7):82-89.
Ren Rui, Dang Jiangmin, Liu Chunling, et al. Study on high-ortho and high molecular weight thermoplastic phenolic resin[J]. Polymer Bulletin, 2011(7):82-89.
- [6] 康富春,林东恩. 一种特殊结构含氮酚醛树脂的制备、表征及应用[J]. 高分子材料科学与工程. 2016(10):18-22.
Kang Fuchun, Lin Dongen. Preparation, characterization and application of a special nitrogen-containing phenolic resin[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2016(10):18-22.
- [7] 朱苗森,王汝敏,向薇. 硼酚醛树脂的合成及其模塑料的表征[J]. 塑料工业, 2011(8):26-29.
Zhu Miaomiao, Wang Rumin, Xiang Wei. Synthesis and moulding compound characterization of phenolic resin modified by boron[J]. China Plastics Industry, 2011(8):26-29.
- [8] 周重光,李桂芝,巩爱军. 有机硅改性酚醛树脂热稳定性的研究[J]. 高分子材料科学与工程, 2000(1):164-165.
Zhou Chongguang, Li Guizhi, Gong Aijun. Study on the thermal stability of organic silicon-phenolic resin[J]. Polymer Material Science & Engineering, 2000(1):164-165.
- [9] 李荣启,李远才,张浩然,等. 壳法用热塑性酚醛树脂的不同合成工艺对聚合速度和软化点的影响[J]. 热加工工艺, 2003(5):8-12.
Li Rongqi, Li Yuancai, Zhang Haoran, et al. The influence of different synthetic procedures of novolac for shell process on gelation speed and soft point[J]. Hot Working Technology, 2003(5):8-12.
- [10] 方红霞,吴强林,丁运生,等. 高软化点低游离酚热塑性酚醛树脂的合成与表征[J]. 工程塑料应用, 2011(11):40-43.
Fang Hongxia, Wu Qianglin, Ding Yunsheng, et al. Preparation and characterization of novolac PF with high softening point and low free phenol[J]. Engineering Plastics Application, 2011(11):40-43.
- [11] 梁铄,潘艳平,冯卓星,等. 热塑性酚醛树脂结构对覆膜砂壳型性能的影响[J]. 热固性树脂, 2012(3):32-37.
Liang Xian, Pan Yanping, Feng Zhuoxing, et al. Effect of molecular structure of novolac phenolic resin on the tensile strength of coated sand shell[J]. Thermosetting Resin, 2012(3):32-37.
- [12] 李雪,黄钱亮,陈诚,等. 酚醛固化体系 FR-4 型覆铜板流变特性研究[C]. 第十二届中国覆铜板技术·市场研讨会论文集, 2011.
Li Xue, Huang Qianliang, Chen Cheng, et al. Study on rheological behavior of FR-4 copper clad laminate with phenolic curing system[C]. 12th China Copper Clad Laminate Technology & Market Symposium, 2011.
- [13] 刘耀,李枝芳,刁兆银,等. 线性苯酚甲醛树脂和双酚 A 甲醛树脂在覆铜板中的应用研究[C]. 第十五届中国覆铜板技术·市场研讨会论文集, 2014.
Liu Yao, Li Zhifang, Diao Zhaoyin, et al. Study on phenol Novolac resin and BPA Novolac resin's application on copper clad laminate[C]. 15th China Copper Clad Laminate Technology & Market Symposium, 2014.
- [14] Pilato L. Phenolic resins: A century of progress[M]. Berlin:Springer-Verlag, 2010.
- [15] 张衍,王井岗,刘育建. 红外光谱对苯基苯酚改性酚醛树脂的研究[J]. 玻璃钢/复合材料, 2003(6):27-29.
Zhang Yan, Wang Jinggang, Liu Yujian. Study on phenylphenol-modified phenolic resin with FTIR method[J]. FRP / Composite, 2003(6):27-29.