

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2016.07.007

碱溶性聚丙烯酸酯乳液增韧水溶性酚醛树脂的研究^{*}

王潇霜¹, 毕雯倩², 陈慎达¹, 徐桂龙¹, 袁天彪¹, 胡健¹

(1. 华南理工大学制浆造纸工程国家重点实验室, 广州 510640; 2. 中国海诚工程科技股份有限公司, 上海 200031)

摘要: 制备碱溶性聚丙烯酸酯乳液用于增韧水溶性酚醛树脂, 研究不同用量的碱溶性聚丙烯酸酯乳液对共混树脂体系性能的影响, 通过傅立叶变换红外光谱 (FTIR) 和扫描电子显微镜 (SEM) 表征共混树脂体系间的相互作用和树脂断裂面的微观形貌, 采用万能试验机测试共混树脂体系的力学性能。结果表明, 碱溶性聚丙烯酸酯乳液的添加量在 20% 以内, 聚丙烯酸酯乳液的分子链段能够充分展开, 共混树脂体系为完全均相体系。FTIR 分析说明, 聚丙烯酸酯树脂与酚醛树脂之间形成化学键合作用, SEM 微观形貌分析表明, 随着聚丙烯酸酯乳液用量的添加, 纯酚醛树脂的典型脆性断裂逐渐转变为韧性断裂, 起到良好的增韧作用。当酚醛树脂与聚丙烯酸酯乳液的质量比为 8 : 2 时, 共混树脂体系的力学性能达到最佳, 冲击强度为 10.7 kJ/m², 拉伸强度达 12.3 MPa, 压缩强度为 21.2 MPa。

关键词: 水溶性酚醛树脂; 碱溶性聚丙烯酸酯乳液; 增韧; 力学性能

中图分类号: TQ322 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2016)07-0037-04

Study of Alkaline-Soluble Polyacrylate Latex Toughened Water-Soluble Phenolic Resin

Wang Xiaoshuang¹, Bi Wenqian², Chen Shenda¹, Xu Guilong¹, Yuan Tianbiao¹, Hu Jian¹

(1. State Key Lab. of Pulp and Paper Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China;

2. China Haicheng Engineering Science and Technology Co., Ltd., Shanghai 200031, China)

Abstract : Alkaline-soluble polyacrylate latex was prepared and applied to toughen water soluble phenolic resin. Effects of polyacrylate latex content to the properties of blending resin system were studied. FTIR and SEM were used to characterize the interaction and micro-morphology of the blending resin system, respectively. The mechanical properties of the blending resin system were tested. The results show that chemical bond is formed between the two resin systems. When alkaline-soluble polyacrylate latex content is lower than 20%, a homogeneous blending system can be obtained and the rupture mode changes from a brittle rupture to a tough rupture, which is according to the impact fracture test. When the mass ratio of phenolic resin and polyacrylate latex is 8 : 2, the mechanical properties of the blend resin achieve the best impact strength of 10.7 kJ/m², the tensile strength of 12.3 MPa, the compression strength of 21.2 MPa.

Keywords : water-soluble phenolic resin ; alkaline-soluble polyacrylate latex ; toughening ; mechanical property

酚醛树脂是世界上最早实现工业化的热固性合成树脂, 由于其具有优异的力学、耐热、耐溶剂、绝缘、阻燃等性能, 以及生产设备和工艺简单等特点, 被广泛应用于胶粘剂、模塑料、涂料、复合材料等产品, 并在国防、军工、建筑及化工等领域发挥着极其重要的作用^[1-2]。近年来, 随着人们环保意识和要求的提高, 水溶性酚醛树脂的制备和应用受到越来越多的关注。但酚醛树脂本身存在脆性高的缺点, 而水溶性酚醛树脂的这一缺点就更加突出, 导致在很多应用领域受到限制, 因此必须提高水溶性酚醛树脂的韧性^[3]。酚醛树脂的增韧改性主要有内增韧和外增韧两种方法, 内增韧一般是采用含有柔性的长链烷基酚进行改性^[4-5], 但是长链烷基酚水溶性差, 很难用于制备水溶性酚醛树脂; 外增韧一般是采用

其它柔性高分子物质 (如热塑性树脂或弹性乳胶) 进行物理共混, 该方法操作简单, 工艺稳定性好。其中与弹性乳胶 (如天然橡胶、丁腈乳胶、丁苯乳胶和聚丙烯酸酯乳胶) 共混改性是最为有效和广泛应用的方法之一, 水溶性乳胶类聚合物与水溶性酚醛树脂都是以水作为分散相, 在共混过程中不存在溶剂相容性的问题, 同时胶乳中的活性基团也可以与酚醛树脂中的酚羟基和羟甲基反应, 进一步促使酚醛树脂的硬脆性下降, 强度增强^[6]。但尽管水性乳胶与水溶性酚醛树脂从宏观上具有较好的相容性, 但

^{*} 华南理工大学中央高校基本科研业务费项目 (2015ZM030)

联系人: 王潇霜, 硕士, 主要从事聚丙烯酸酯乳液合成及其在纸基复合材料上的应用研究

收稿日期: 2016-04-19

是从微观角度看,共混树脂体系中乳胶粒与酚醛树脂间是简单的混合体系,即使两相具有较高的相容性,在共混树脂体系成膜或成型过程中,由于两相性质上的差异,还是容易发生微相分离,甚至是宏观上的相分离状态,从而降低增韧效果^[7-8]。笔者制备了碱溶性聚丙烯酸酯乳液,利用碱溶性聚丙烯酸酯乳液在与碱催化酚醛树脂共混过程中,碱溶性聚丙烯酸酯乳液的分子链得到充分扩展,使得聚丙烯酸酯体系与酚醛树脂体系的分子链能够完全互溶,形成均相体系,从而减少共混树脂体系成膜或成型过程中相分离情况的发生,大大提高酚醛树脂的韧性。

1 实验部分

1.1 主要原材料

苯酚、间甲酚、甲醛溶液(37.0%):化学纯,广东光华化学厂有限公司;

NaOH:化学纯,天津市百世化工有限公司;

甲基丙烯酸(MAA)、丙烯酸丁酯(BA)、甲基丙烯酸甲酯(MMA)、过硫酸铵:化学纯,上海凌峰化学试剂有限公司;

十二烷基硫酸钠(SDS)、壬基酚聚氧乙烯醚(NP-10)、 α -(叔丁基过氧甲基)苯乙烯(TPMS):工业级,广州双键贸易有限公司;

去离子水:自制。

1.2 主要仪器与设备

数显恒温水浴锅:HH-1型,常州澳华仪器有限公司;

数显式转速搅拌机:IKA RW20型,德国IKA公司;

电热恒温鼓风干燥箱:DHG-9070B型,上海申贤恒温设备厂;

电子天平:JA2103N型,上海隆拓仪器设备有限公司;

傅立叶变换红外光谱(FTIR)仪:VERTEX 70型,德国Burke公司;

场发射扫描电子显微镜:LEO1530 VP型,德国里奥公司;

电子万能试验机:WSM-5KN型,长春市智能仪器设备有限公司;

悬臂梁冲击试验机:XJU-22型,承德建德检测仪器有限公司。

1.3 实验方法

(1) 水溶性酚醛树脂的制备。

在1000 mL四口烧瓶中加入84.6 g苯酚、

153.0 g去离子水、73.0 g甲醛溶液和6.0 g NaOH,升温至85℃反应2 h,然后再加入24.3 g甲醛溶液,反应1 h。继续加入100 g去离子水、10.8 g间甲酚和24.3 g甲醛溶液,保温反应1.5 h后降温出料,备用。

(2) 碱溶性聚丙烯酸酯乳液的制备。

称取乳化剂(1.0 g SDS和1.0 g NP-10),将其溶解在150.0 g去离子水中,溶解后加入到装有搅拌器、冷凝管、温度计及滴液漏斗的500 mL四口烧瓶中作为釜液。称量0.80 g过硫酸铵,溶解于50 g去离子水中。体系加热到65℃后,分别加入20%的混合单体预乳液(20.0 g MAA,60.0 g BA,20.0 g MMA,2.0 g链转移剂TPMS)和30%的引发剂过硫酸铵水溶液,升温至77℃后保温0.5 h,利用恒压漏斗开始同时滴加剩余混合单体预乳液和引发剂硫酸铵水溶液,控制滴加时间为2 h左右。滴加完后升温到82℃保温,2 h后降温出料,备用。

(3) 试样制备。

在搅拌水溶性酚醛树脂情况下,向其中逐渐滴加计量好的碱溶性聚丙烯酸酯乳液,然后继续搅拌到体系为均相体系为止。制得3组共混溶液,聚丙烯酸酯树脂乳液与水溶性酚醛树脂的质量比分别为1:9,2:8,3:7。将3组共混液分别倒入测试需要的标准模具中,在真空烘箱80℃干燥24 h后,继续于160℃固化30 min,制得测试试样。

1.4 性能测试表征

FTIR分析:将测试试样研磨成粉末状,与KBr混合后压片,进行FTIR测试。

SEM分析:观察测试试样冲击断裂截面的微观形貌,放大倍数均为3000倍。

冲击强度按照GB/T 1843-2008测试,试样尺寸为10 mm×10 mm×100 mm,每组实验测试5次,取平均值。

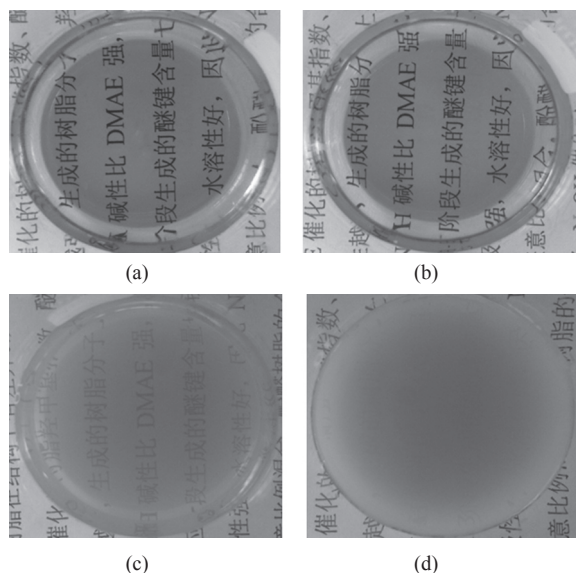
压缩强度按照GB/T 1041-2008测试,试样尺寸为50 mm×100 mm×100 mm,每组实验测试5次,取平均值。

2 结果与讨论

2.1 共混树脂体系的外观

当碱溶性聚丙烯酸酯乳液加入到NaOH催化的水溶性酚醛树脂体系中时,酚醛树脂体系中游离的NaOH与聚丙烯酸酯乳液分子链段中的羧基发生中和作用,羧基电离诱导出带电荷的—COO—,界面相互排斥,使分子链得到充分伸展,从而与酚醛

树脂形成微观上的均相体系^[9]。添加不同碱溶性聚丙烯酸酯乳液的共混树脂体系的外观如图1所示。



碱溶性聚丙烯酸酯乳液含量: a—0%; b—10%; c—20%; d—30%

图1 不同碱溶性聚丙烯酸酯乳液含量的共混树脂体系的表现现象

从图1a可以看出,纯酚醛树脂是透明的匀相体系。这是因为酚醛树脂体系是真溶液状态,分子链是溶解在水相中的;当体系中加入10%的碱溶性聚丙烯酸酯乳液时,共混树脂体系还是呈现透明的状态(见图1b),说明乳胶粒能够被酚醛树脂中的碱中和溶胀,乳胶粒的分子链几乎完全展开;当体系中加入20%的碱溶性聚丙烯酸酯乳液时,可以发现体系出现了一定程度的不透明性(见图1c),说明共混树脂体系的乳胶粒处于完全溶胀的临界点,这是由于体系的碱量不足以中和碱溶性聚丙烯酸酯乳胶粒,乳液碱溶程度逐渐降低。当继续提高碱溶性聚丙烯酸酯乳液的含量时,共混树脂体系呈现浑浊不透光状态(见图1d),说明乳胶粒不能完全溶胀。

2.2 FTIR 分析

图2是酚醛树脂/碱溶性聚丙烯酸酯乳液共混树脂体系和纯酚醛树脂的FTIR谱图。

从图2可以看出,两条曲线均具有以下吸收峰:3225 cm^{-1} 处对应的是苯环上酚羟基—OH的伸缩振动收缩峰,2930 cm^{-1} 处对应的是亚甲基—CH₂—的伸缩振动收缩峰,1608 cm^{-1} 和1477 cm^{-1} 处是苯环碳碳双键的振动吸收峰,1148 cm^{-1} 处是醚键的对称伸缩振动峰,883 cm^{-1} 处是苯环面外间位C—H弯曲振动吸收峰,825 cm^{-1} 处是苯环面外对位C—H弯曲振动吸收峰,755 cm^{-1} 处是苯环面外邻位C—H弯曲振动吸收峰,这些特征吸

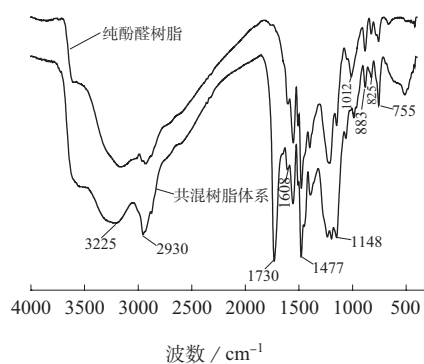


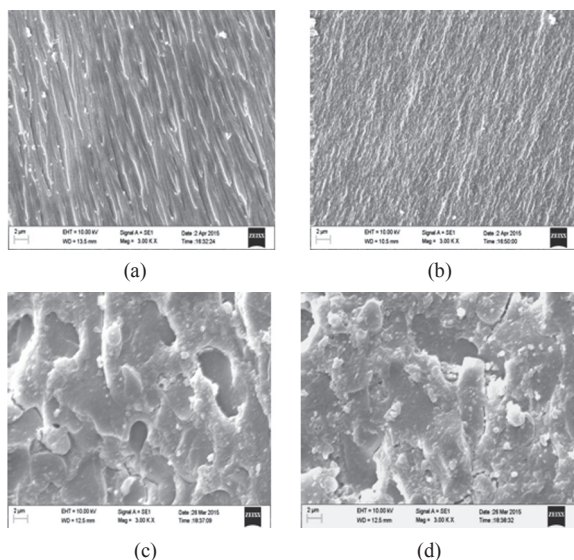
图2 纯酚醛树脂和共混树脂体系固化后的FTIR谱图

收峰都是源于酚醛树脂。此外,对于共混树脂体系,在1730 cm^{-1} 处还可以看到C=O的伸缩振动峰。对比两种体系的红外吸收峰发现,纯酚醛树脂在1012 cm^{-1} 处的吸收峰强度比共混树脂体系强很多,共混树脂体系在此处的吸收峰很弱,而1012 cm^{-1} 处对应的是羟甲基(—CH₂OH)上的C—O振动吸收峰,说明在共混树脂体系中,羟甲基的含量比纯酚醛树脂中的羟甲基含量明显减少。这是因为碱溶性聚丙烯酸酯乳液中的羧基(—COOH)与酚醛树脂中的羟甲基反应^[10],导致共混树脂体系中羟甲基含量明显减少,说明共混树脂体系中碱溶性聚丙烯酸酯乳液可以与酚醛树脂发生化学键合反应。

2.3 SEM 分析

通过SEM对纯酚醛树脂和不同共混比的共混树脂体系的冲击断裂面进行观察,结果如图3所示。

从图3a可以看出,纯酚醛树脂的冲击断裂面裂纹较规整,断裂方向单一,因此断裂行为属于典型的脆性断裂特征;当共混树脂体系中加入10%的碱溶性聚丙烯酸酯乳液后,整个共混树脂体系的断裂面形貌均一,出现粗糙和轻微弯曲的裂纹(见图3b),原因可能是当碱溶性聚丙烯酸酯乳液含量比较低时,酚醛树脂的碱足以把碱溶性聚丙烯酸酯乳液完全溶解,乳胶粒扩展成完全舒展的分子链分散于酚醛树脂分子链中,两种树脂体系分子链相互扩散而形成互穿网络结构,但是可以看到裂纹的弯曲断面不明显,没有韧窝出现,因此断裂行为仍为脆性断裂的特征;当加入20%的碱溶性聚丙烯酸酯乳液后,共混树脂体系的断裂面呈现出明显的韧窝形貌(见图3c),这时共混树脂体系的断裂方式开始转变为韧性断裂;当体系中加入30%时的碱溶性聚丙烯酸酯乳液时,共混树脂体系的断裂模式与加入20%碱溶性聚丙烯酸酯乳液的情况类似(见图3d),但是断裂面的界面面积明显增大,因此树脂断裂时需要吸



碱性聚丙烯酸酯乳液含量: a—0%; b—10%; c—20%; d—30%

图3 不同碱性聚丙烯酸酯乳液含量的共混树脂体系冲击断面的SEM图

收更多的能量,能够分散更多的应力,同时也可以观察到体系出现微相分离现象。这是由于酚醛树脂体系中的碱无法将聚丙烯酸酯乳液完全碱溶导致的,在共混树脂体系中形成第二相聚集导致的相分离现象。

2.4 力学性能

测试共混树脂体系的力学性能,结果见表1。

表1 共混树脂体系的力学性能

酚醛树脂 含量/%	碱性聚丙烯酸 酯乳液含量/%	冲击强度/ (kJ·m ⁻²)	拉伸强度/ MPa	压缩强度/ MPa
100	0	5.3	7.5	14.5
90	10	8.6	9.6	16.7
80	20	10.7	12.3	21.2
70	30	9.9	12.1	20.3

从表1可以看出,随着碱性聚丙烯酸酯乳液用量的增加,共混树脂体系的冲击强度、拉伸强度和弯曲强度均明显提高。可以明显看出,当碱性聚丙烯酸酯乳液为一定含量时,碱性聚丙烯酸酯乳液能够被完全溶胀,共混树脂体系为均相体系,因此共混树脂体系的增韧作用明显;但是当碱性聚丙烯酸酯乳液含量过高时,聚丙烯酸酯乳液未能充分溶胀,导致体系处在相分离状态,因此增韧作用明显下降,这与SEM的观察结果一致。

3 结论

制备碱性聚丙烯酸酯乳液用于共混增韧水溶性酚醛树脂体系,当共混树脂体系中碱性聚丙烯酸酯乳液含量在20%以内时,碱性聚丙烯酸酯乳液可以完全被酚醛树脂体系中的碱中和而溶胀,分子链充分展开,与水溶性酚醛树脂形成均相体系。

FTIR分析说明,共混树脂体系在固化过程中发生了化学键合作用。对不同碱性聚丙烯酸酯乳液含量的共混树脂体系的SEM分析和力学性能测试结果表明,在共混树脂体系中碱性聚丙烯酸酯乳液能够完全溶胀情况下,碱性聚丙烯酸酯乳液的加入可以明显起到增韧作用,当碱性聚丙烯酸酯乳液过量时,部分碱性聚丙烯酸酯乳液分子链无法充分展开,导致体系出现微相分离现象,增韧效果明显降低。

参考文献

- [1] 陈瑞瑞. 改性酚醛树脂的研究进展[J]. 化工管理, 2015(20):119.
Chen Ruirui. Progress in modified phenolic resin[J]. Chemical Enterprise Management, 2015(20):119.
- [2] Jiang Haiyun, Wang Jigang, Wu Shenqing, et al. The pyrolysis mechanism of phenol formaldehyde resin[J]. Polymer Degradation & Stability, 2012, 97(8):1527-1533.
- [3] 杜郢, 周太炎, 王哲, 等. 环氧改性酚醛树脂的合成与研究[J]. 石油化工, 2012, 41(5):583-587.
Du Ying, Zhou Taiyan, Wang Zhe, et al. Synthesis of phenol-formaldehyde resin modified with epoxy resin[J]. Petrochemical Technology, 2012, 41(5):583-587.
- [4] Anad M L, Zhao Lihua, Shen Hongbin, et al. Flammability properties and mechanical performance of epoxy modified phenolic foams[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2007, 104(3):1399-1407.
- [5] 杨玮, 殷荣忠, 杨小云, 等. 腰果酚/腰果壳油改性酚醛树脂的合成及其应用研究[J]. 热固性树脂, 2010, 25(5):21-25.
Yang Wei, Yin Rongzhong, Yang Xiaoyun, et al. Study on synthesis and application of cardanol/cashew nut shell liquid modified phenolic resin[J]. Thermosetting Resin, 2010, 25(5):21-25.
- [6] Fang Zucheng, Suo Jinping. Synthesis and characterization of phenolic resol resin blended with Silica Sol and PVA[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2011, 119(2):744-751.
- [7] Parameswaran P S, Bhuvaneswary M G, Thachil E T. Control of microvoids in resol phenolic resin using unsaturated polyester[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2009, 113(2):802-810.
- [8] Kuo Shiao-Wei, Chen Chi-Jen. Using hydrogen-bonding interactions to control the peptide secondary structures and miscibility behavior of poly(L-glutamate) with phenolic resin[J]. Macromolecules, 2011, 44(18):7315-7326.
- [9] Zhang Xiaoyan. Study on the copolymer properties of phenolic resin-epoxy resin[J]. Key Engineering Materials, 2012, 531-532:73-78.
- [10] 冀克俭, 邓卫华, 尤瑜升, 等. 红外光谱法测定酚醛树脂的羟甲基指数[J]. 化学分析计量, 2002, 11(5):21-23.
Ji Kejian, Deng Weihua, You Yusheng, et al. Determination of the hydroxymethyl index for phenolic resin by infrared spectroscopy[J]. Chemical Analysis and Meterage, 2002, 11(5):21-23.