

N-(4-羟基苯基)马来酰亚胺改性酚醛树脂的制备与表征

肖娜 徐三魁 彭进 张琳琪 邹文俊

(河南工业大学材料学院, 郑州 450007)

摘要 采用 *N*-(4-羟基苯基)马来酰亚胺(4-HPM)改性酚醛树脂(PF),改性后PF的耐热性能明显优于传统的热塑性PF。质量分数2%的4-HPM改性PF的热分解温度比纯PF提高104.6℃,冲击强度提高130%。改性PF的固化过程分为两个固化阶段:第一阶段是少量羟甲基的缩合;第二阶段为马来酰亚胺的双键打开进行自交联。

关键词 酚醛树脂 耐热改性 *N*-(4-羟基苯基)马来酰亚胺

酚醛树脂(PF)是最早合成并实现工业化生产的树脂,已在电器、铸造、机械、电子、航空、航天、军事等领域得到了广泛的应用。但PF存在脆性大、吸水性高等缺点,同时PF结构中酚羟基与亚甲基易受高温热氧化降解,使其耐热性受到影响^[1-3]。普通PF在200℃以下能够稳定使用,若超过200℃,便明显地发生氧化,热失重较高。而科学技术的发展,对PF及其复合材料在高温领域的应用和发展提出了更高的要求^[4-6]。因此,改善PF的耐热性能成了国内外研究的热点^[7-9]。目前,国内外对PF的改性研究非常活跃,主要有硼酸改性、钼改性、双马来酰亚胺改性、聚砜改性、酚三树脂改性、腰果壳油改性及桐油改性等^[10-16]。改性虽使PF的耐热性能有一定程度的提高,但同时也使一些力学性能有所下降。*N*-(4-羟基苯基)马来酰亚胺(4-HPM)含有较活泼的双键,能够进行自聚和共聚,所生成的共聚物具有良好的力学性能、电性能和耐热性能。目前国内尚未见有关4-HPM改性PF方面的文献报道,国外关于这方面的文献报道也很少。笔者拟采用4-HPM来改性PF,以期在提高其耐热性能的同时保证其力学性能不降低。

1 实验部分

1.1 原材料

苯酚、甲醛、盐酸:分析纯,洛阳昊华化学试剂有限公司;

顺丁烯二酸酐、二甲基甲酰胺(DMF):分析纯,天津市化学试剂一厂;

对氨基苯酚:分析纯,安徽八一化工股份有限公司;

对甲苯磺酸:分析纯,上海试一化学试剂有限公司。

1.2 仪器、设备

热分析仪:WCT-2C型,日本Shimadzu公司;

傅立叶变换红外光谱(FTIR)仪:IRprestige-21型,日本岛津制作所;

摆锤式冲击试验机:CHARPYXCT-500型,河北承德试验机厂。

1.3 4-HPM改性PF的制备

(1) 4-HPM的制备

在装有温度计、搅拌器、分水器及冷凝器的250 mL三口烧瓶中加入适量的顺丁烯二酸酐、甲苯和少量的DMF,搅拌溶解后,慢慢加入计量的对氨基苯酚,室温下反应1.5~2 h后,再加入一定量的对甲苯磺酸,加热回流3~4 h,减压蒸馏,除去大部分溶剂后,冷却、水析、抽滤、水洗,异丙醇中重结晶,在70℃下真空干燥,得到4-HPM^[17-19]。

(2) 4-HPM改性PF的制备

在250 mL三口烧瓶上装置机械搅拌器、回流冷凝管和Y形管,Y形管上口分别连接温度计和滴液漏斗。将苯酚、甲醛、盐酸加入三口烧瓶中,开动搅拌器,控制pH为1.9~2.3。反应30 min后将4-HPM加入反应器中缓慢升温至90℃,反应30 min后升温至95℃,保持沸腾约30 min。然后缓慢滴加剩余盐酸,控制反应温度105~107℃,反应完成后抽真空,最终温度达到145℃,而后快速出料即得改性PF。

1.4 性能测试

FTIR测试:采用KBr压片法,分辨率4.0 cm⁻¹,扫描范围400~4000 cm⁻¹,扫描速度60次/s;

热分析采用空气气氛,升温速率10℃/min;

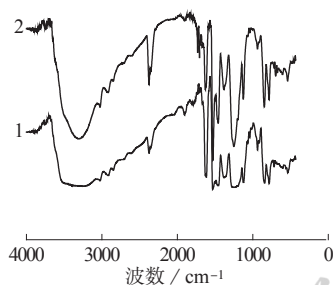
冲击性能按GB/T 1043-1993测试。

2 结果与讨论

2.1 FTIR分析

图1示出纯PF及经4-HPM改性的PF的FTIR

谱图。从图1可以看出,纯PF、4-HPM改性PF的谱图中同时存在 1780 、 1704 cm^{-1} 处C=O的振动吸收峰, 690 cm^{-1} 处C=C的振动吸收峰, 823 、 754 cm^{-1} 处PF的亚甲基特征吸收峰, 1004 cm^{-1} 处羟甲基的特征吸收峰。4-HPM改性PF谱图中在 1230 cm^{-1} 处出现C—N—C的振动吸收峰。在苯环特征吸收峰处,4-HPM改性PF谱图中在 1610.53 、 1595.42 cm^{-1} 两处出现了振动吸收峰,而纯PF只在 1595.33 cm^{-1} 处存在一个特征吸收峰。这说明4-HPM已通过化学键引入PF主链中,使得4-HPM改性PF上苯环的化学环境发生了变化,从而导致其特征峰发生了变化。

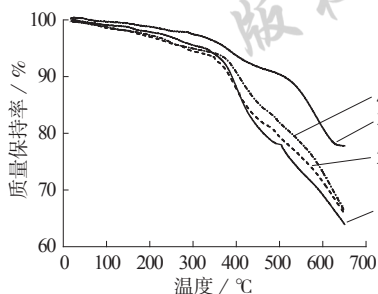


1—纯PF; 2—4-HPM改性PF

图1 纯PF、4-HPM改性PF的FTIR谱图

2.2 热重(TG)分析

图2示出纯PF、4-HPM改性PF的TG曲线。



1—纯PF; 2—1%的4-HPM改性PF;

3—2%的4-HPM改性PF; 4—3%的4-HPM改性PF

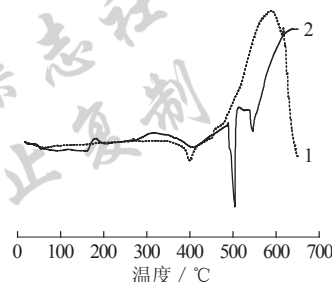
图2 纯PF、4-HPM改性PF的TG曲线

由图2可知,纯PF的耐热性能较差,起始分解温度在 300°C ,并在 $350\sim 500^\circ\text{C}$ 加速分解,切线法得到的热失重温度为 343°C ,质量保持率80%时的温度为 460°C , 600°C 时质量保持率为68%。而经质量分数1%的4-HPM改性PF的耐热性能比纯PF稍好,起始分解温度为 307°C ,切线法得到的热失重温度为 376°C ,质量保持率80%时的温度约为 480°C , 600°C 时质量保持率为73.5%。而经质量分数2%、3%的4-HPM改性的PF的耐热性能比纯PF明显提高。经质量分数2%的4-HPM改性的PF的热失重

温度比纯PF提高 37.8°C , 300°C 时质量保持率为97.5%, 600°C 时质量保持率为82.5%。经质量分数3%的4-HPM改性的PF的热失重温度比纯PF高 34.3°C 。该4-HPM改性PF与文献[20]报道的马来酰亚胺改性PF 300°C 失重12%~15%相比,具有更好的耐热性能。

2.3 差示扫描量热(DSC)分析

图3示出纯PF、4-HPM改性PF的DSC曲线。由图3可知,4-HPM改性PF在 180.8°C 有明显的自固化现象,纯PF则没有自固化现象出现。纯PF的热分解温度为 398.7°C ,而4-HPM改性PF的热分解温度为 503.3°C ,比纯PF高 104.6°C 。这说明改性PF耐热性能的提高主要是因为马来酰亚胺双键打开并进行自交联,提高了PF的交联密度。



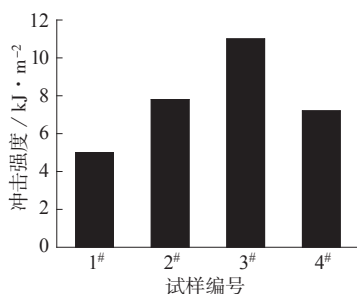
1—纯PF; 2—质量分数2%的4-HPM改性PF

图3 纯PF、4-HPM改性PF的DSC曲线

从图3还可知,4-HPM改性PF的固化主要经历两个阶段:第一阶段是少量羟甲基的缩合;第二阶段为马来酰亚胺的双键打开并进行自交联。第一阶段的温度为 $307\sim 430^\circ\text{C}$,与纯PF相比,此阶段的温度后移约 100°C ,说明经过4-HPM改性后的PF其耐热性能提高很大。第二阶段为缓慢热降解阶段,其温度为 $430\sim 648^\circ\text{C}$,此阶段的温度也比纯PF的温度高。

2.4 冲击强度分析

图4示出纯PF、4-HPM改性PF的冲击强度。



1#—纯PF; 2#—1%的4-HPM改性PF;

3#—2%的4-HPM改性PF; 4#—3%的4-HPM改性PF

图4 纯PF、4-HPM改性PF的冲击强度

由图4可以看出,4-HPM改性PF的冲击强度明显提高,且随4-HPM的用量发生变化,在4-HPM质量分数为2%时达到最大值,比纯PF提高了130%。继续增加4-HPM的用量,冲击强度有所降低,这可能是由于酰亚胺环的引入大幅度增加了PF分子链之间的交联度,致使改性PF的韧性有所下降。

3 结论

(1) FTIR分析表明,4-HPM已通过化学键引入PF主链中。

(2) 4-HPM能明显提高PF的耐热性能。4-HPM的质量分数为2%时,改性PF的耐热性能最好,热分解温度比纯PF提高了104.6℃。

(3) 经2%的4-HPM改性的PF的热失重温度比纯PF提高37.8℃,300、600℃时的质量保持率分别为97.5%、82.5%。

(4) 改性PF的冲击强度有所增加,在4-HPM质量分数为2%时达到最大值,比纯PF提高了130%。

参考文献

- [1] 马榴琪,周秀民,李晓林. PF改性研究进展[J]. 塑料, 2004, 33(5): 39-42.
- [2] 伊延会. 高性能PF改性研究进展[J]. 化工进展, 2001, 9(3): 13-16.
- [3] 裴顶峰. 高性能PF的合成和改性[J]. 化工新型材料, 1994(10): 12-17.
- [4] Mallet M A J. New industrial polymers[J]. ACS Symp Ser, 1974(4): 1-14.
- [5] 张琳琪,彭进,张书森. 酚醛树脂的高温改性研究[J]. 郑州纺织工学院学报, 1998, 9(2): 39-42.
- [6] 杜艳芬,韩卿. PF的改性及应用[J]. 黑龙江造纸, 2003(1): 33-35.
- [7] Matsumoto A, Hasegawa K, Fukuda A, et al. Study on modified phenolic resin. I. Modification with homopolymer prepared from p-hydroxyphenylmaleimide[J]. J Appl Polymer Science, 1991, 43

(1): 365-372.

- [8] Matsumoto A, Hasegawa K, Fukuda A, et al. Study on modified phenolic resin. II. Modification with p-hydroxyphenylmaleimide/styrene copolymer[J]. J Appl Polymer Science, 1992, 44(2): 205-212.
- [9] Matsumoto A, Hasegawa K, Fukuda A, et al. Study on modified phenolic resin. III. Modification with p-hydroxyphenylmaleimide/acrylic ester copolymer[J]. J Appl Polymer Science, 1992, 44(9): 1547-1556.
- [10] 何筑华. 硼改性PF在摩擦材料上的应用[J]. 贵州化工, 1999(3): 11-12.
- [11] 刘晓洪, 荀筱辉, 王远亮. 铜PF的结构与耐热性研究[J]. 化学世界, 1998(6): 314-316.
- [12] Park S J, Seo M K. The effects of MoSi₂ on the oxidation behavior of carbon/carbon composites[J]. Carbon, 2001, 39(8): 1229-1235.
- [13] Coleman M M, Seman C J, Painter P C. Effect of cross-linking on the degree of molecular level mixing in a polymer blend[J]. Macromolecules, 1987, 20: 226-232.
- [14] Hyung Kim, Pearce E M, Kwei T K. Miscibility control by hydrogen bonding in polymer blends and interpenetrating networks[J]. Macromolecules, 1989, 22: 3374-3380.
- [15] Yang T P, Kwei T K, Pearce E M. Blends and interpenetrating networks of phenolic resins and polyamides[J]. Journal of Applied Polymer Science, 1990, 41: 1327-1332.
- [16] Yang T P, Pearce E M, Kwei T K, et al. Complexation of poly(N, N-dimethylacrylamide) and phenol-formaldehyde resins[J]. Macromolecules, 1989, 22: 1813-1818.
- [17] 胡春弟, 张旭玲. N-(4-羟基苯基)马来酰亚胺的合成研究[J]. 广东化工, 1999(2): 66-67.
- [18] 乐治平, 李凤仪. N-(4-羟基苯基)马来酰亚胺的催化合成研究[J]. 南昌大学学报, 1999, 23(2): 120-122.
- [19] 张东亮, 蒋必彪, 方建波, 等. N-(4-羟基苯基)马来酰亚胺合成研究[J]. 江苏工业学院学报, 2003, 15(4): 8-10.
- [20] Reghunadhan Nair C P, Dona Mathew, Ninan K N. Imido-phenolic-triazine network polymers derived from maleimide-functional novolac[J]. European Polymer Journal, 2001, 37: 315-321.

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF 4-HPM MODIFIED PHENOLIC RESIN

Xiao Na, Xu Sankui, Peng Jin, Zhang Linqi, Zhou Wenjun

(School of Materials Engineering, Henan University of Technology, Zhengzhou 450007, China)

ABSTRACT 4-HPM was adopted to modify phenolic resin(PF) and the modified PF had thermo-stable performance. The heat-resistant property of the modified PF was superior to that of the traditional PF. When using 2% 4-HPM modified PF, the thermal degradation temperature increased 104.6℃ than that of pure PF, in addition, the impact strength of modified PF increased by 230% than that of the pure PF. The modified PF had two curing stages: the first stage was a small amount of condensation of hydroxymethy, and the second stage was a double bond of maleimide opened to form self-crosslinking.

KEYWORDS phenolic resin, heat-modification, 4-HPM

欢迎订阅、欢迎投稿、欢迎刊登广告