

酚醛树脂固化动力学研究及其耐热性能评价

林景雪 陶 鑫 伊 阳

(中国兵器工业集团第五三研究所, 济南 250031)

摘要 利用差示扫描量热(DSC)法分析了甲醛、苯酚物质的量之比为1.9:1、1.7:1、1.5:1、1.3:1时酚醛树脂(PF)的固化性能,采用Kissinger法计算了4批PF固化反应的表现活化能。用热失重分析(TG)法对4批PF的耐热性能进行了考察。试验结果表明,甲醛、苯酚物质的量之比为1.7:1时,PF的固化反应活化能最低,即固化时需要较少的热量,易固化,其耐热性能最好。

关键词 酚醛树脂 固化动力学 DSC TG 耐热性

由于酚醛树脂(PF)具有绝热性能好、成炭率高等优点,人们已将其作为烧蚀材料的基体树脂用于各种战术导弹的喷管和发动机的热防护。目前国内使用的PF大部分是以苯酚和甲醛为原料合成的。苯酚和甲醛在碱性介质中进行缩聚,生成可溶性的热固性PF,在高温下能快速固化,可用作烧蚀材料的基体树脂。当催化剂一定时,甲醛与苯酚的物质的量之比不同,合成的PF的固化性能不同,导致其耐热性不同。笔者用差示扫描量热(DSC)法对以氧化镁为催化剂合成的4批甲醛、苯酚不同物质的量之比的PF的固化动力学进行了研究^[1-3],并用热失重(TG)法对其耐热性进行了考察^[4]。

1 实验部分

1.1 主要仪器与材料

DSC仪: DSC-2型,美国Perkin-Elmer公司;

TG仪: TGS-2型,美国Perkin-Elmer公司;

1[#]、2[#]、3[#]、4[#]PF: 甲醛、苯酚物质的量之比分别为1.9:1、1.7:1、1.5:1、1.3:1,自制。

1.2 性能测试

DSC测试: 升温速率分别为2.5、5、10、20℃/min; 试样量为8~13 mg; 高纯氮气氛, 气流量为20 mL/min;

TG测试: 升温速率为10℃/min; 试样量为3~5 mg; 高纯氮气氛, 气流量为50 mL/min。

1.3 固化动力学研究方法

溶液树脂固化反应的难易程度取决于固化反应的表现活化能(E), E 小则易固化, 反之则难以固化。在DSC分析的基础上采用Kissinger方法^[2]计算了PF的固化动力学参数。其方程如下:

$$\ln(\Phi/T_p^2) = \ln(RA/E) - E/(RT_p) \quad (1)$$

式中: Φ ——升温速率, ℃/min;

T_p ——固化曲线峰值温度, K;

R ——理想气体常数, $8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$;

A ——指前因子;

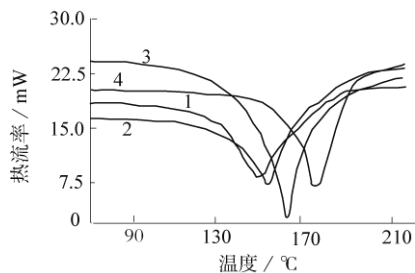
E ——表现活化能, $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

在不同的 Φ 下, 测定一组PF的DSC曲线, 得到相应的一组 T_p , 以 $\ln(\Phi/T_p^2)$ 对 $1/T_p$ 作图可得到一条直线, 由直线的斜率计算固化反应的 E 。

2 结果与讨论

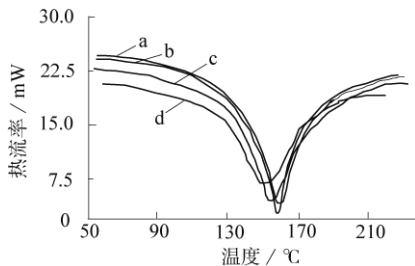
2.1 DSC分析结果

在50~300℃温度范围内以2.5、5、10、20℃/min的升温速率分别对1[#]~4[#]PF进行DSC分析, 得到相应的固化反应曲线。以2[#]树脂为例, 在不同升温速率下的固化反应曲线如图1所示。4批PF在10℃/min升温速率下的固化曲线如图2所示。



1—2.5℃/min; 2—5℃/min; 3—10℃/min; 4—20℃/min

图1 2[#]PF在不同升温速率下的固化曲线



a—1[#]PF; b—2[#]PF; c—3[#]PF; d—4[#]PF

图2 4批PF在10℃/min升温速率下的固化曲线

由上述 DSC 曲线可知, 对同一批树脂而言, 随着升温速率增大, 固化峰向高温处移动; 随着甲醛、苯酚物质的量之比的增大, 固化温度升高, 而且固化峰逐渐变窄, 即固化时间缩短; 在相同的升温速率下, 2[#]数脂的固化放热量最大, 这是因为在合成 PF 时, 甲醛的比例适当增大, 苯环上羟甲基的数量增多, 则固化时羟甲基与苯环上氢的缩合及羟甲基之间的缩合机会增多, 固化程度高, 放热量大; 但若甲醛过量, 易造成支链成分多, 固化交链时位阻增大, 使固化程度降低, 则放热量小。4 批 PF 的固化温度和固化热列于表 1、表 2。

表 1 PF 在不同升温速率下的固化温度 /℃				
升温速率 / ℃ · min ⁻¹	PF			
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]
2.5	135.5	132.6	113.0	113.9
5	144.6	143.8	138.0	121.0
10	152.8	152.9	141.7	131.3
20	161.3	168.6	156.6	143.1

表 2 PF 在不同升温速率下的固化热 /kJ · mol ⁻¹				
升温速率 / ℃ · min ⁻¹	PF			
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]
2.5	132.7	165.5	141.9	162.1
5	35.9	83.6	45.6	45.4
10	210.1	285.3	262.5	206.2
20	96.3	101.0	131.4	92.4

2.2 固化动力学参数计算结果

根据 2.1 中的 DSC 曲线得到 1[#]~4[#]PF 在不同升温速率下的 T_p , 列于表 3。

表 3 PF 在不同升温速率下的 T_p /K				
PF	2.5℃ /min	5℃ /min	10℃ /min	20℃ /min
1 [#]	413.6	423.1	437.2	447.0
2 [#]	413.1	424.1	436.9	454.3
3 [#]	412.2	422.0	433.9	446.0
4 [#]	409.0	418.4	432.4	440.0

根据式(1), 以 $\ln(\Phi/T_p^2)$ 对 $1/T_p$ 作图可得到一条直线, 由直线的斜率计算得到 4 批 PF 固化反应的 E , 列于表 4。

表 4 PF 固化反应的 E				
项 目	PF			
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]
E / kJ · mol ⁻¹	85.47	71.47	86.60	88.60
相关系数	0.996 5	0.996 1	0.999 5	0.992 5

由表 3 可以看出, 2[#]PF 固化反应的 E 最小, 说明 2[#]PF 在加热时较容易固化, 这与其反应热最大是一致的。2[#]PF 发生固化反应时, 本身产生的热量多, 则需要外界的能量就小。

2.3 TG 分析结果

为了考察甲醛、苯酚物质的量比不同时 PF 的耐热性能, 在 40℃~800℃ 范围内以 10℃/min 对 4 批 PF 进行了 TG 分析, TG 曲线如图 3 所示。4 批 PF 的热分解温度、500℃ 及 800℃ 失重率列于表 5。

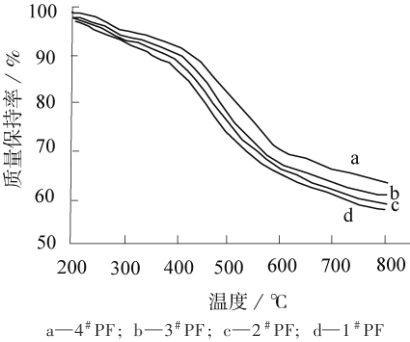


图 3 PF 的热失重曲线

表 5 PF 的分解温度、500℃ 和 800℃ 下失重率			
PF	热分解温度/℃	500℃ 失重率/%	800℃ 失重率/%
1 [#]	423	17.1	38.5
2 [#]	433	16.6	36.8
3 [#]	425	15.2	35.5
4 [#]	424	14.5	34.8

由图 3 和表 5 可知, 2[#]PF 的热分解温度最高, 即耐热性能最好, 而 500℃ 和 800℃ 失重率由高到低的顺序为 1[#]、2[#]、3[#]、4[#]。这是因为随着甲醛、苯酚物质质量比的减小, 即苯酚的物质的量逐渐增加, 含碳量增加, 则高温下成炭率提高, 而 4 批 PF 在 800℃ 下的成炭率均在 60% 以上。

3 结论

(1) 甲醛、苯酚物质的量之比不同, 合成的 PF 其固化性能不同, 2[#]PF 固化放热量最大, 固化 E 最小, 其耐热性能最好。

(2) 合成 PF 时提高苯酚的含量, 800℃ 时失重率低, 成炭率高, 但提高到一定程度后其热稳定性变差。

(3) 利用 DSC 法和 TG 法相结合对 PF 的固化性能和耐热性能进行评价, 对材料筛选具有指导意义。

参考文献

[1] 蔡正千. 热分析[M]. 北京: 高等教育出版社, 1993.
[2] Kissinger H E. Thermal methods of analysis[J]. Anal Chem, 1957, 29: 1702-1704.
[3] 汪晓东, 宁坚林. 覆铜箔层压板专用双酚 A 缩水甘油醚/双氰胺体系的固化反应动力学[J]. 北京化工大学学报: 自然科学版, 2002, 29(2): 40-42.

[4] 林景雪,魏莉萍,马月琴.酚醛树脂热降解动力学研究[J].工程塑料应用,1999,27(8):30-32.

STUDY ON THE CURING KINETICS OF PHENOLIC RESINS AND EVALUATION OF HEAT RESISTANCE

Lin Jingxue, Tao Xin, YiYang

(CNGC Institute 53, Jinan 250031, China)

ABSTRACT The curing properties of phenolic resins which had different ratio of substance amount of phenol to formaldehyde were analysed by using DSC method. Apparent energies of curing reaction of four phenolic resins were calculated according to Kissinger method. The heat resistance of four phenolic resins were researched by using TG method. Experiment results showed that when the ratio of substance amount of phenol to formaldehyde was 1.74, the curing reaction energy of phenolic resin was the lowest, it cured easily and its heat resistance was the best.

KEYWORDS phenolic resin, curing kinetics, DSC, TG, heat resistance

欢迎订阅 2008 年《汽车工艺与材料》杂志

《汽车工艺与材料》杂志是由中国汽车工程学会和长春汽车材料研究所共同主办的国内外公开发行的汽车制造类月刊,依托中国强大的汽车技术研究中心的强力资源,是一本全面报道汽车先进制造工艺与材料应用研究的专业性杂志。《汽车工艺与材料》杂志创刊于 1986 年,20 多年来始终服务于汽车整车及配套产业(OEM),其覆盖领域包括汽车工程、设计、材料、制造和采购。《汽车工艺与材料》杂志关注领先的整车及零部件企业,材料、装备等供应商和 OEM。每期的《汽车工艺与材料》杂志均及时报道最新的设计、工程、制造、材料、加工技术及管理方面的新进展和成功案例。

《汽车工艺与材料》杂志主刊报道汽车四大工艺、车用材料、生产物流、工厂自动化、机器人、生产与整厂管理、数字化、厂房工程、电子电气。此外还包括两个副刊。《汽车工艺与材料》杂志金属加工副刊介绍以金属切削和成型加工为主的汽车零部件加工。《汽车工艺与材料》杂志汽车塑料副刊介绍车用塑料与汽车塑料件的加工。

《汽车工艺与材料》杂志为月刊,每月 20 日出版,国内外公开发行。国内统一刊号 CN22-1187/U。邮发代号 12-101,定价 10 元/期。全国各地邮局均可订阅,也可直接向编辑部订阅。

地址:长春市创业大街 1063 号 邮编:130011

电话/传真:0431-85789860/85789810

邮箱:qcgycyl@163.com

欢迎订阅《塑料工业》杂志

《塑料工业》创刊于 1970 年,是国内外公开发行的全国性专业技术期刊,全国中文核心期刊,美国化学文摘(CA)收录核心期刊,中国科学引文数据库来源期刊,中国工程塑料工业协会会刊。2005 年获第三届国家期刊奖提名奖。2006 年获第六届全国石油和化工行业优秀期刊一等奖。《塑料工业》以促进塑料工业的发展,提供最前沿的相关技术与最新信息,准确报道国内外塑料工业的发展趋势为办刊宗旨,全面、快速、翔实地报道有关塑料原料、塑料改性、相关助剂、成型加工、合成工艺、新技术、新产品的生产及应用等领域的技术动态及发展方向,每年提供一篇有关国外塑料工业发展的

最新动态的文章。《塑料工业》每期刊载数十页印刷精美,信息丰富的彩色、双色广告,为各企业和科研院所进一步实现科技成果产业化架起了一座桥梁。

《塑料工业》为月刊,每月 20 日出版。国内出版统一刊号 CN 51-1270/TQ,国外刊号 ISSN 1005-5770,国内邮发代号 62-71,全国各地邮局均可订阅,也可直接汇款到本刊编辑部订阅,2008 年定价 13 元/本,全年定价 156 元。

地址:四川省成都市人民南路四段 30 号 邮编:610041

电话:028-85558516,85570801

传真:028-85562962

网址:www.plast-ind.com.cn

E-mail:office@plast-ind.com.cn

欢迎订阅《机械工程材料》杂志

《机械工程材料》杂志创刊于 1977 年,由上海材料研究所主办,为中国机械工程学会材料分会会刊,是公开发行的有关工程材料的应用类技术期刊,为《中国科学技术论文统计与分析数据库》、《中国科学引文数据库》、《中国学术期刊综合评价数据库》、《中国期刊网》、《中国学术期刊(光盘版)》全文收录期刊,2000 年再次入选《中文核心期刊要目总览》,并被国际 EI、CA、SA 和 PJK 所收录。本刊内容包括了工程材料的三大板块——金属材料、无机非金属材料 and 有机高分子材料及其复合材料、功能材料和智能材料的综合评述,试验研究,新材料新技术,材料性能及其应用,材料生产加工工艺及其设备,材料检测仪器设备、方法,材料数据、评价和标准化,材料失效分析及预测,材料科技信息以及相关商品广告等。为了适应纳米材料发展的需要,从 2004 年开辟了“纳米材料”专栏。可供材料生产、研究相关的企业、大专院校和研究单位的科研与技术人员、管理人员、师生阅读参考。本刊为大 16 开,从 2007 年页码增至 80 页以上,月刊,各地邮局均可订阅,订阅代号:4-221,也可向本刊编辑部订阅;定价:10 元/期,120 元/年,可以破季破年订阅。

地址:上海市邯郸路 99 号 邮编:200437

电话:021-65556775-368 或 65541496

传真:021-65544911

E-mail:mem@mat-test.com