

硼酚醛树脂固化过程的红外表征

柳洪超 吴立军 尤瑜升 冯典英 毛如增

(中国兵器工业集团第五三研究所, 济南 250031)

摘要 利用傅立叶红外原位在线技术研究了硼酚醛树脂在固化过程中的结构变化情况。研究表明,在升温固化过程中,羟基指数下降,硼氧键指数、酚羟基指数、羰基指数先升高后下降;确定了硼酚醛树脂的固化温度为180℃,固化时间为12~38 min。

关键词 硼酚醛树脂 傅立叶变换红外光谱 固化 表征

酚醛树脂是世界上最先发现并实现工业化生产的合成树脂,广泛用作涂料、耐磨材料、粘合剂、耐烧饰材料等^[1-6]。酚醛树脂复合材料具有优异的耐热性能和良好的介电性能,已经在航空航天领域得到广泛应用。硼酚醛树脂由于在酚醛树脂的分子结构中引入了无机的硼元素,因此,硼酚醛树脂比普通酚醛树脂的耐热性、瞬时耐高温性能和力学性能更为优良,多用于火箭、导弹和空间飞行器等空间技术领域作为优良的耐烧蚀材料。目前,有关硼酚醛树脂的固化过程研究^[7-9]已有报道,但仅限于采用红外光谱进行简单表征。笔者采用傅立叶红外原位在线技术对硼酚醛树脂的固化过程进行了详细研究,初步阐明了硼酚醛树脂在固化过程中的结构变化规律,从而为确定该树脂体系的最佳固化工艺参数提供科学依据。

1 实验部分

1.1 主要原材料

硼酚醛树脂:蚌埠耐高温树脂厂;

普通酚醛树脂:自制。

1.2 测试仪器

傅立叶变换红外光谱(FTIR)仪: Magna750 型,美国 Nicolet 公司;

差示扫描量热(DSC)仪: DSC-2 型,美国 Perkin-Elmer 公司;

超声波清洗机: KT-180W 型,济宁科特超声电子有限公司。

1.3 FTIR 测定

首先采用超声波将硼酚醛树脂溶解在酒精中,然后将所得溶液涂在氯化钠盐片上,真空抽取溶剂后在静态空气中固化。然后分别在温度 100、120、150、180、200、240、270℃ 下进行 FTIR 扫描。检测器 DTGS KBr,分束器 KBr,扫描范围 400~4 000 cm^{-1} ;扫描次数 8,分辨力 2。

1.4 DSC 测定

称取一定量的硼酚醛树脂样品置于压力坩埚里,在氮气气氛、升温速率为 10℃/min 条件下测定。

2 结果与讨论

2.1 室温下硼酚醛树脂的 FTIR 谱图归属

图1、图2分别为室温下硼酚醛树脂及普通酚醛树脂的 FTIR 谱图,表1列出室温下硼酚醛树脂 FTIR 谱图的归属。

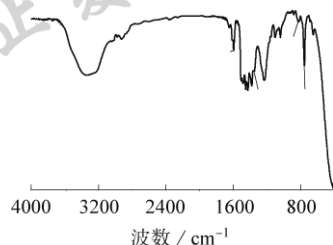


图1 室温下硼酚醛树脂的 FTIR 谱图

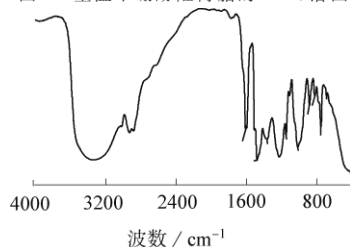


图2 室温下普通酚醛树脂的 FTIR 谱图

表1 室温下硼酚醛树脂 FTIR 谱图的归属

峰位 / cm^{-1}	峰位归属
3 336.3	羟基 O—H 振动
2 975.7, 2 927.5	亚甲基 C—H 伸缩振动
1 646.9	羰基 C=O 振动
1 594.9, 1 500.4, 1 487.9, 1 456.0	苯环 C=C 振动
1 429.0	亚甲基 C—H 变形振动
1 380.8	硼氧键 B—O 伸缩振动
1 226.5	芳环碳氧键 C—O 伸缩振动
1 101.2, 1 039.5	脂肪碳氧键 C—O 伸缩振动
827.3	对位取代苯环 C—H 变形振动
756.0	邻位取代苯环 C—H 变形振动

在指纹区, 827.3 cm^{-1} 与 756.0 cm^{-1} 处的吸收峰的强弱可以表征酚醛树脂中苯酚芳环的取代位置。线性的高邻位酚醛树脂仅在 750 cm^{-1} 左右出现一个强的吸收峰, 而普通的线性酚醛树脂则在 820 cm^{-1} 和 750 cm^{-1} 处显示两个强度几乎相等的吸收峰。本次试验所采用的硼酚醛树脂在 756.0 cm^{-1} 处的吸收峰强度远大于 827.3 cm^{-1} 处的吸收峰, 这显示出高邻位树脂的特点。但由于其为热固性树脂, 醛与酚的物质的量之比大于 1, 在反应过程中有少部分甲醛和苯酚的对位发生反应。该硼酚醛树脂与普通酚醛树脂在 FTIR 谱图上的最大差别是在 1000 cm^{-1} 附近处的峰强度很小, 这可能是由于羟甲基与硼酸发生了反应, 1100 cm^{-1} 处的峰强度较小则说明树脂中脂肪醚键的含量很少, 这与文献 [7] 所述相符。

2.2 硼酚醛树脂的固化

FTIR 是表征酚醛树脂的常用手段, 运用原位在线变温 FTIR 可以跟踪树脂固化过程中基团的变化情况。图 3 为不同温度条件下硼酚醛树脂固化 5 min 的原位 FTIR 谱图, 图 4 为不同温度下 FTIR 的二阶导数光谱。

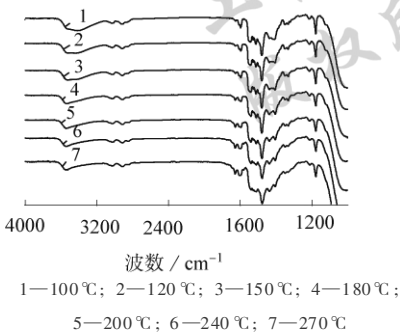


图 3 不同温度条件下固化 5 min 的 FTIR 谱图

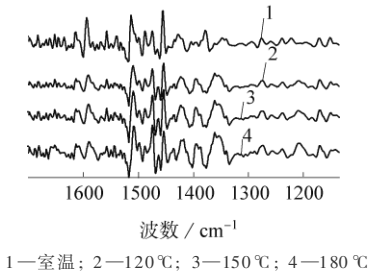


图 4 不同温度下 FTIR 的二阶导数光谱

由室温下硼酚醛树脂的 FTIR 谱图可知, 硼酚醛树脂的红外吸收峰较复杂, 从图 3 看不到 B—O—H 的振动吸收峰, 很难对其进行全部归属。导数光谱可分辨谱图中重叠的峰, 其中最常用的导数光谱是二阶导数光谱, 二阶导数光谱的吸收峰方向与

谱图相反。由图 4 可看出, 在室温下 1195.7 cm^{-1} 处为 B—O—H 键的振动吸收峰(FTIR 谱图很难直接显示)。随着温度的升高和时间的延长, 1378 cm^{-1} 处的吸收峰向高位(1396.2 cm^{-1}) 偏移, 这说明硼酸的羟基参与了固化反应。

羰基指数、羟甲基指数、酚羟基指数、硼氧键指数可以定量表征硼酚醛树脂在固化过程中羰基、羟甲基、酚羟基、硼氧键的相对浓度变化情况。羰基指数、羟甲基指数、酚羟基指数、硼氧键指数分别定义为羰基特征吸收峰(1646.9 cm^{-1}) 面积、羟甲基特征吸收峰(1039.5 cm^{-1}) 面积、酚羟基特征吸收峰(1226.5 cm^{-1}) 面积、硼氧键振动吸收峰(1380.8 cm^{-1}) 面积与苯环特征吸收峰(1594.9 cm^{-1}) 面积的比值。表 2 列出硼酚醛树脂在固化过程中化学基团的变化情况。

表 2 硼酚醛树脂在固化过程中化学基团的变化情况

温度 / °C	羰基指数	硼氧键指数	酚羟基指数	羟甲基指数	羰基指数
20	21.44			0.27	0.13
100	13.57	4.69	0.11	0.02	0.11
120	13.17	6.00	0.20		0.16
150	12.79	6.32	0.22		0.20
180	12.23	8.27	0.32		0.60
200	11.24	8.83	0.25		0.83
240	8.31	5.90	0.15		0.56
270	6.51	4.12	0.09		0.44

由表 2 可知, 随着温度的升高, 羟基指数下降, 硼氧键指数、酚羟基指数、羰基指数先升高后下降。这主要是由于硼酚醛树脂是自固化树脂, 随着温度的升高, 羟基参与固化反应, 生成硼氧键及碳氧键。当温度高于 $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, 硼氧键指数下降, 原因是部分硼氧键氧化断裂。羰基指数的变化是由于羟基的热氧化和醚键的氧化断裂共同决定的, 在固化的前期主要是羟基的热氧化, 而在固化的后期主要是醚键的氧化断裂。

比较普通酚醛和硼酚醛树脂的 FTIR 谱图可以发现, 普通酚醛树脂中含有大量的羟甲基, 在固化过程中羟甲基迅速减少; 而硼酚醛树脂中的羟甲基很少, 在固化过程中主要是酚羟基、硼酸羟基参与反应, 脂肪醚键含量相对减少。醚键高温下易被氧化断裂形成醛基或羧基, 醚键的减少对硼酚醛树脂的耐高温性有利。 $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, 醚键(酚羟基指数) 就开始减少, 而硼氧键指数还是上升的, 这说明硼氧键的耐热性比醚键的耐热性好。如果说醚键断裂是普通酚醛树脂氧化裂解引起的, 那么硼酚醛树脂有较好的耐热性则是由于硼氧键代替了醚键造成的。

2.3 硼酚醛树脂固化工艺的确定

酚醛树脂在固化过程中生成水,水的生成速度过慢对生产效率不利,生成速度过快对制品的质量不利。从表2可知,在150~200℃羟基指数降低比较平缓,这样水的生成速度也比较平缓,初步确定固化温度为150~200℃。在180℃硼氧键生成速度较快,而此时醚键还没有断裂,这样可最终确定固化温度为180℃。

热分析技术也是确定酚醛树脂固化工艺的常用手段。通常采用DSC所得到的温度-升温速率曲线进行外推求得固化工艺温度^[10],但这种做法较难理解。分峰技术是用数学统计对重叠峰进行技术处理,得到完整的峰以便于分析。笔者采用分峰技术对DSC谱图进行技术处理,采用吸热峰结束的温度作为固化温度。固化反应固然是放热反应,但根据化学反应能量碰撞理论,要使固化反应进行必须提供一定的能量,也就是说要使固化反应进行必须吸收一定的能量。图5为升温速率为10℃/min的DSC分峰处理谱图。由图5可知,第二个吸热峰结束温度为180℃,这与采用FTIR得到的试验结果相符。

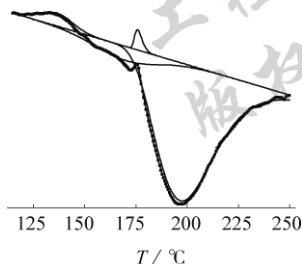


图5 DSC分峰处理谱图

为了确定硼酚醛树脂固化时间,计算了恒温180℃条件下不同时间时的原位FTIR谱图的硼氧键指数,并将其作为确定固化时间的依据,结果示于图6。由图6可知,在12~38 min,硼氧键指数几乎没有变化,38 min后硼氧键指数降低,这表明在热的作用下硼氧键开始氧化断裂,由此可以判定固化时间至少12 min但不要超过38 min。上面所确定的固化温度和时间对实际固化参数的确定只能是个参

考,因为试验过程中的试样状况与实际产品制造过程的差别很大,但该参数可以对实际工艺的确定提供借鉴。

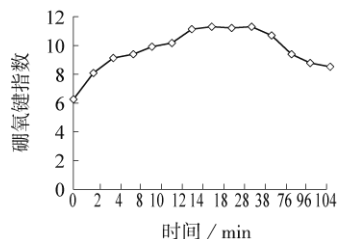


图6 180℃不同固化时间的硼氧键指数

3 结论

随着硼酚醛树脂固化温度的升高,羟基指数下降,硼氧键指数、酚羟基指数、羰基指数先升高后下降。通过对原位FTIR的分析,确定了硼酚醛树脂的固化温度为180℃,固化时间不超过38 min。

参考文献

- [1] 殷荣忠. 酚醛树脂及其应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 1990: 37~39.
- [2] 余刚. 桐油改性酚醛树脂的研究[J]. 中国胶粘剂, 1994, 6(4): 125~129.
- [3] 车剑飞, 肖迎红, 陆怡平, 等. 纳米粒子改性硼酚醛树脂的研究[J]. 塑料工业, 2001, 29(6): 24~25.
- [4] Trick K A, Saliba T E. Mechanisms of the pyrolysis of phenolic resin in a carbon/phenolic composite[J]. Carbon, 1995, 33(11): 1509~1513.
- [5] 甘朝志. 硼酚醛树脂的研制. 贵州化工, 1998(3): 17~18.
- [6] 夏立娅. 双酚-F硼酚醛树脂的结构、固化机理和热性能研究[D]. 石家庄: 河北大学, 2004.
- [7] 高俊刚. 硼酚醛树脂的合成与固化机理的研究[J]. 化工学报, 1990, 48: 411~414.
- [8] Liu Yangfang, Gao Jungang, Zhang Rongzhen. Thermal properties and stability of boron-containing phenol-formaldehyde resin formed from paraformaldehyde[J]. Polymer Degradation and Stability, 2002, 77: 495~501.
- [9] Mohamed O Abdalla, Adriane Ludwick, Temisha Mitchell. Boron-modified phenolic resins for high performance applications[J]. Polymer, 2003, 44: 7353~7355.
- [10] 高家武. 高分子材料热分析曲线集[M]. 北京: 科学出版社, 1990.

INFRARED CHARACTERIZATION OF CURING PROCESS OF BORON MODIFIED PHENOLIC RESIN

Liu Hongchao, Wu Lijun, You Yusheng, Feng Dianying, Mao Ruzeng

(CNGC Institute 53, Jinan 250031, China)

ABSTRACT The configuration change in curing process of boron-modified phenolic resin was investigated by using online Fourier transform infrared spectroscopy(FTIR). During the curing process from room temperature to 270℃, hydroxy index decreased,

B—O bond index, phenolic hydroxy, carbonyl index increased first and then decreased. The optimum curing temperature was 180 °C, and the optimum curing time was 12 – 38 minutes.

KEYWORDS boron-modified phenolic resin, fourier transform infrare, curing, characterization

烟台道平化工特种增塑剂项目正式投产

日前,烟台道平化工材料有限公司特种增塑剂项目首次开车成功,正式投入生产。

该增塑剂项目采用江南大学增塑剂专家蒋平平教授最新研究成果,运用最先进的生产技术和生产设备,产品质量达到国内同行业先进水平,是目前国内规模最大的特种增塑剂企业,增塑剂品种主要有:对苯二甲酸二辛酯(DOTP),偏苯三酸三辛酯(TOTM),己二酸二辛酯(DOA),癸二酸二辛酯(DOS),其技术指标能够满足 105℃以上级高档电缆,军工电线、电缆及冰箱,车窗耐低温密封条等的要求,为国内电线、电缆行业提高产品档次、达到国际电工委标准要求提供了可靠的保证。

(中化网)

神华包头煤化工公司采用陶氏技术建聚丙烯工厂

日前,中国煤基化工与塑料生产领域的领先制造企业神华包头煤化工公司已选择陶氏 UNIPOL™ 聚丙烯技术建造一座全新的 30 万 t 聚丙烯工厂。该工厂将建于内蒙古自治区的神华包头煤制烯烃项目中,预计 2010 年投产。曾在世界许多 UNIPOL™ 聚丙烯技术方面与陶氏技术转让部合作的工程公司阿克克瓦纳将负责基础设计。

神华包头将成为使用 UNIPOL™ 聚丙烯技术的第 47 条生产线,这种气相工艺可广泛用于生产不同的聚丙烯树脂。其使用的流化床反应器和高性能 SHAG™ 催化剂系统使厂家能够灵活生产各类均聚物、无规共聚物和抗冲共聚物等聚丙烯树脂产品。最近,中国大唐集团公司的 50 万 t 项目以及中石油广西石化公司的 20 万 t 项目都采用了 UNIPOL™ 聚丙烯技术,该技术可以多方面满足聚丙烯客户和市场的不同需求。

(芳)

米拉克龙推出新型挤出系统

辛辛那提米拉克龙挤出系统公司在广州举行的中国国际塑料展上推出一款新型“即插即用型”挤出系统。

新型挤出系统将为木纤维复合材料挤出设备应用商提供一种完全的交钥匙解决方案,使用辛辛那提米拉克龙验证的挤出技术,能够保证快速的市场进入以及迅速的在线生产。

以米拉克龙公司的 TC86 为例,该机器采用了先进的大型圆锥形双螺杆技术,能够产生独特的压缩和低剪切混合能力,从而达到无与伦比的材料加工范围。TC86 主要用于木纤维/塑料复合材料加工,其纤维填充可以高达 70%,再加上高输出率,可对天然和合成纤维、热/剪切敏感热塑性材料、再生材料、偶联和成核剂、颜料机其它材料等各种不同的混合材料产生均匀熔融的共混性能。

TC86 专利的挤出系统软件提供完全的生产控制,包括 SPC 监控和分析、过程报警、从属的共挤出速度控制以及具

有唤醒功能的工艺“配方”。操作人员使用提供瞬时访问信息屏幕的屏幕菜单式控制面板,屏幕具有全彩图形和多语言能力。

TC86 是由米拉克龙在美国制造的新系统,它的大直径螺杆(176 mm 锥度变化到 86 mm,长径比为 27:1)优化了喂料区的表面积,保证了螺杆到材料的快速、均匀热传递。锥形螺杆设计使得喂料区变大,适合“蓬松”的低密度材料,并且在加工过程中可以简单自然的压缩材料,这就使得在排气之前木粉被进行“润湿”,塑料聚合物被很好的混合。这种先进螺杆技术的深螺槽在降低剪切力的同时优化了混合。低速时的高扭矩保证了缓和的低剪切熔融和混合,并在乙烯基挤出过程中提供超高效塑化作用。TC86 的特点是一个小的出口直径,它可以在提高口模挤出效率的同时,降低旋转剪切和螺杆推力。锥形双螺杆动作对于粘性硬质聚氯乙烯和木塑复合材料的高品质挤出产生实际的挤出压力,这也是更高的机头压力所必需的,而这种机头压力正是壁厚更薄、小口模开口的工程型材挤出所要求的。

“即插即用”系统优势:①相比于较大的复杂挤出系统,“即插即用”系统可显著降低基建投资;②提供一个可以每小时生产 1 ~ 2 t 材料的系统;③比更为复杂的系统提供更快、提供快速设置和开始实际生产的能力;④生产能力极好的系统低于 75 万美元(USD),而更大的系统可以拥有显著的输送问题,并且费用上从 2 百万美元变化到 250 万美元;⑤提供简化的、容易操作的控制系统;⑥可以建立一条或者多条挤出生产线,并且在销售增加的时候,具有可以扩大产能的能力;⑦简化的系统设计使得维护成本更低。

(聚合物网)

美国 Metabolix 推出天然塑料新牌号 Mirel

日前,美国从事生物塑料研发的 Metabolix 公司宣布,由该公司和生产 Mirel 的 Archer Daniels Midland 公司组成的合资公司 Telles 推出了三种 Mirel 树脂新牌号。这些牌号为注塑级 Mirel P1001 和 P1002、纸张涂层级 Mirel P2001。Mirel 是一组生物基、可持续和可生物降解、半结晶的天然塑料。

注塑级 Mirel P1001 专门用于替代苯乙烯类产品如聚苯乙烯等,Mirel P1002 可替代聚丙烯等聚烯烃材料。据 Telles 的销售和营销副总裁 Bob Findlen 介绍,Mirel 注塑级可以很容易地使用常规的注射成型设备进行加工。此外,Mirel 具有很高的耐热性能,能够生产适用于高温纸杯和可用于微波包装的高性能生物基和可生物降解的涂层材料。

Mirel 是利用可再生资源如玉米糖等生产的天然塑料通用牌号,是很好的替代传统石油基塑料的材料。Mirel 和常规的塑料不同,在土壤、堆肥、河流和海洋等各种环境中可以生物降解。

(中工网)