

高残炭率酚醛树脂的耐热性能研究

陈智琴 刘洪波 何月德 陈鸯飞

(湖南大学材料科学与工程学院, 长沙 410082)

摘要 采用无水乙醇、水杨醛和水杨醛 + Resorcinarenes 杯芳烃分别对自制氨酚醛树脂进行改性处理, 得到 3 种改性酚醛树脂 A、B、C。通过傅立叶变换红外光谱、差示扫描量热法和热重法对 3 种改性酚醛树脂的分子结构、固化行为和耐热性能进行了对比分析, 运用 Ozawa 等转化率法对改性酚醛树脂 C 进行了热降解动力学分析。结果表明, 与改性酚醛树脂 A、B 相比, 改性酚醛树脂 C 具有更好的热稳定性和更高的残炭率, 它在 700℃ 氮气气氛下的残炭率大于 73%; 水杨醛、Resorcinarenes 杯芳烃与氨酚醛树脂相互作用, 形成的芳环含量更高的共轭结构使改性酚醛树脂 C 的热解表现活化能大幅度提高, 这是其具有优良耐热性能和高残炭率的主要原因。

关键词 酚醛树脂 残炭率 乙醇 水杨醛 Resorcinarenes 杯芳烃

酚醛树脂是以酚类和醛类化合物为主要原料, 在催化剂作用下经缩聚反应合成的高聚物。作为三大热固性树脂之一, 酚醛树脂具有原料易得、成本低廉、耐热、耐烧蚀、工艺性良好等优点, 被广泛应用于机械、交通、电子电气和航空航天等领域^[1,2]。但用作耐烧蚀树脂基复合材料的基体或转化为 C/C 复合材料的基体炭时, 传统的酚醛树脂存在固化过程中有大量低分子挥发物生成、固化物的热氧稳定性和残(成)炭率偏低等缺点^[3], 难以满足宇航材料对耐烧蚀性的更高要求。虽然近年来人们通过热稳定性基团的加成反应合成出一系列新型结构的高残炭率酚醛树脂^[4], 但大多存在合成工艺复杂、成本较高等不足。

为了解决这一问题, 笔者试图通过在酚醛树脂分子中引入芳环, 提高交联固化密度的方式改善其热稳定性, 提高其残炭率。在此采用无水乙醇、水杨醛和水杨醛 + Resorcinarenes 杯芳烃对自制氨酚醛树脂进行改性处理, 得到 3 种改性酚醛树脂, 分别称为改性酚醛树脂 A、B、C。采用傅立叶变换红外光谱(FTIR)、差示扫描量热(DSC)法和热重(TG)法对这 3 种改性酚醛树脂的分子结构、固化行为和耐热性能进行了对比分析, 采用 Ozawa 等转化率法对改性酚醛树脂 C 进行了热降解动力学分析。

1 实验部分

1.1 主要原料

苯酚: 分析纯, 长沙湘科精细化工厂;

甲醛溶液: 分析纯, 含量 37% ~ 40%, 广东省化学试剂工程技术研究所;

氨水: 分析纯, 含量 25% ~ 28%, 长沙延风化学试剂有限公司;

间苯二酚: 分析纯, 天津市光复精细化工研究所;

盐酸: 分析纯, 含量 36% ~ 38%, 湖南省株洲开发区石英化玻有限责任公司;

乙醛: 分析纯, 含量 40%, 广东省汕头市西陇化工厂;

甲醇: 分析纯, 湖南汇虹试剂有限公司;

无水乙醇: 分析纯, 湖南汇虹试剂有限公司;

水杨醛: 化学纯, 天津市光复精细化工研究所。

1.2 主要设备、仪器

FTIR 仪: WQF-410 型, 北京第二光学仪器厂;

综合热分析仪: STA449C 型, 德国耐驰公司。

1.3 试样制备

(1) 氨酚醛树脂的合成

将苯酚、甲醛溶液和催化剂氨水按一定配比加入到装有搅拌器、温度计和回流装置的三口烧瓶内, 在水浴中加热使反应液的温度缓慢上升至 85 ~ 90℃。在此温度下恒温反应一段时间, 待乳化后, 再于此温度下反应约 30 min。然后开始抽真空, 待反应液完全透明后停止, 可得到黄色的粘稠状氨酚醛树脂。

(2) Resorcinarenes 杯芳烃的合成

在配有搅拌器、温度计和回流装置的 250 mL 的三口烧瓶中, 加入 11.01 g 间苯二酚、适量的盐酸和水, 在恒温水浴(15 ~ 20℃)中边搅拌边缓慢滴加 10.8 mL 乙醛溶液。滴加完毕后加热升温, 有淡黄色的沉淀物析出。在 80℃ 下反应 6 h, 冷却至室温后抽滤。滤饼经洗涤、干燥后可得到淡黄色的粉状

固体。再经甲醇重结晶后可得到白色微黄的针状晶体,即 Resorcinarenes 杯芳烃。

(3) 酚醛树脂的改性

改性酚醛树脂 A: 取一定量氨酚醛树脂,在室温下加入适量的无水乙醇后混合均匀;

改性酚醛树脂 B: 取一定量氨酚醛树脂,在室温下加入适量的活性稀释剂水杨醛后混合均匀;

改性酚醛树脂 C: 取一定量氨酚醛树脂,在室温下加入适量的活性稀释剂水杨醛和 Resorcinarenes 杯芳烃后混合均匀。

1.4 分析测试

FTIR 分析: 将样品压片后分析其化学官能团;

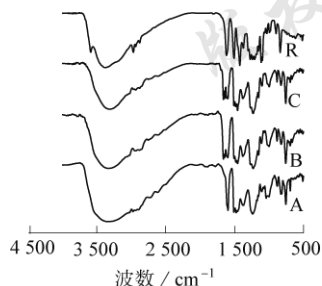
DSC 分析: 氮气保护,以 $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升温速率升温至 $350\text{ }^{\circ}\text{C}$;

TG 分析: 氮气保护,将改性酚醛树脂 A、B 以 $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升温速率升温至 $700\text{ }^{\circ}\text{C}$; 将改性酚醛树脂 C 分别以 5 、 10 、 15 、 $20\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升温速率在相同条件下升温至 $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

2 结果与讨论

2.1 改性酚醛树脂的 FTIR 光谱

图 1 为改性酚醛树脂 A、B、C 和 Resorcinarenes 杯芳烃的 FTIR 谱图。



A—改性酚醛树脂 A; B—改性酚醛树脂 B;
C—改性酚醛树脂 C; R—Resorcinarenes 杯芳烃

图 1 改性酚醛树脂和 R 的 FTIR 图

由图 1 可知,在 Resorcinarenes 杯芳烃中 3369 cm^{-1} 处为酚羟基伸缩振动的特征吸收峰,相应的 3 种改性酚醛树脂 A、B、C 的酚羟基伸缩振动吸收峰分别为 3327 、 3327 、 3313 cm^{-1} ,均低于游离酚羟基伸缩振动特征吸收峰的频率范围 ($3590 \sim 3610\text{ cm}^{-1}$)。这显然是由于分子内氢键的存在,使羟基与苯环共轭体系的电子云密度降低,力常数减小,振动频率降低,因此吸收峰向低频区移动。

Resorcinarenes 杯芳烃的 FTIR 谱图中 1617 、 1509 、 1426 cm^{-1} 处为苯环的骨架振动引起的吸收峰, 2966 、 2932 、 2874 cm^{-1} 处的吸收峰为 C—H 伸缩

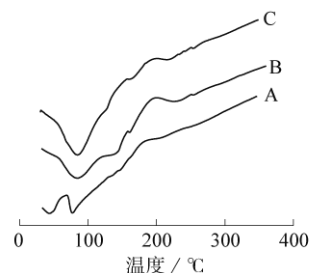
振动引起的。改性酚醛树脂 A 中 2974 cm^{-1} 和 2897 cm^{-1} 处的峰为饱和 C—H 的伸缩振动峰,而 1896 、 1780 cm^{-1} 处的峰则是由 C=O 弯曲振动面外倍频引起的。改性酚醛树脂 B、C 中 2939 cm^{-1} 和 2881 cm^{-1} 处为饱和 C—H 的伸缩振动峰。与 A 不同的是 B、C 的 FTIR 谱图中分别在 1662 、 1641 cm^{-1} 处出现了 C=O 的伸缩振动峰。

与 C、O 相连接的 C—O 伸缩振动谱带一般出现在 1715 、 1735 cm^{-1} [5]。在改性酚醛树脂 B、C 中由于水杨醛和 Resorcinarenes 杯芳烃与氨酚醛树脂相互反应,生成了具有更多苯环的交联物,苯环的共轭效应会使共轭体系中的电子云密度平均化,使得 C—O 伸缩频率向低频区移动。结果使 C—O 伸长,即电子云密度降低,力常数减小,所以振动频率降低。而分子内氢键的存在也会使电子云密度平均化, C—O 的双键性减小,因此 C—O 的频率下降 [5],从而使 C—O 的伸缩振动峰进一步向低频区移动。

上述结果表明,水杨醛和 Resorcinarenes 杯芳烃已分别被引入氨酚醛树脂中,并与氨酚醛树脂作用形成新的共轭体系。水杨醛为含芳环的醛类化合物, Resorcinarenes 杯芳烃是由酚类和醛类化合物经缩聚反应生成的一类由多个苯环构成的环状芳香族化合物 [6]。由于芳环具有结构稳定、键能较高、烧蚀过程中不易断裂等优点,因此通过向酚醛树脂中引入水杨醛和杯芳烃可提高酚醛树脂的芳环含量,进而提高其热稳定性和残炭率。

2.2 改性酚醛树脂的热固化行为

改性酚醛树脂 A、B、C 在 $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温速率下的 DSC 曲线如图 2 所示。



A—改性酚醛树脂 A; B—改性酚醛树脂 B;
C—改性酚醛树脂 C

图 2 改性酚醛树脂的 DSC 曲线

由图 2 可看出,加入活性稀释剂水杨醛的改性酚醛树脂 B 与以无水乙醇为溶剂的改性酚醛树脂 A 相比,DSC 曲线有较大的差异,这是由于水杨醛中的反应性官能团参与固化反应的结果。在以无水乙醇

$$\frac{d(\lg \beta)}{d(\frac{1}{T})} = -0.4567 \frac{E}{R}$$

式中: β ——升温速率;

T ——在同一转化率下,与升温速率 β 相应的温度;

R ——气体常数;

E ——热解表观活化能。

不同升温速率下,当转化率一定时,以 $\lg \beta - 1/T$ 作图,可得到一系列平行直线即 Ozawa 图。根据各直线的斜率可计算出改性酚醛树脂 C 在不同转化率下的热解表观活化能。

取转化率分别为 5%、10%、15%、20%、25%、50% 和 95%,相应地可得到 7 条不同转化率下的平行直线,根据 Ozawa 公式即可求出在不同转化率下改性酚醛树脂 C 的热降解表观活化能 E ,结果见图 5 和表 2。

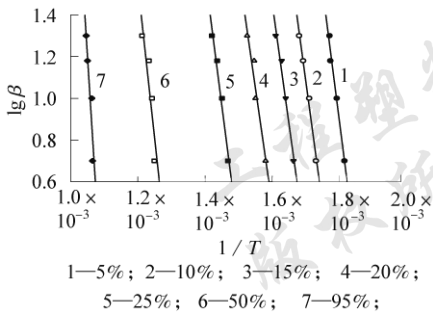


图 5 改性酚醛树脂 C 在不同转化率下的 $\lg \beta - 1/T$ 曲线

表 2 改性酚醛树脂 C 在不同转化率下的热解动力学参数

转化率/%	相关系数	热解表观活化能/ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
5	0.9801	229.1
10	0.9883	216.5
15	0.9772	211.2
20	0.9470	204.0
25	0.9682	228.3
50	0.8088	269.5
95	0.8459	464.1

从表 2 可看出,改性酚醛树脂 C 具有较高的热解表观活化能,而且在转化率为 5% ~25% 的范围内,热解表观活化能相当接近,说明该改性酚醛树脂 C 初期的热解速度很接近,热解很均匀。当转化率 达到 50% 时,热解表观活化能增加至 269.5 kJ/mol,此时一些更强的化学键开始断裂,但活化能量增加不大,说明此时改性酚醛树脂 C 仍是以较均匀的速度进行裂解,有利于形成稳定的炭化层结构,提高残炭率。当转化率高达 95 % 时,热解表观活化能增至 464.1 kJ/mol,说明该树脂在裂解后期有更为复杂

的结构键断裂,裂解更为困难,同时也说明了该树脂非常稳定。

由表 2 还可得出改性酚醛树脂 C 在转化率为 5% ~25% 范围内的平均热解表观活化能为 217.8 kJ/mol,而普通酚醛树脂在同一条件下的平均热解表观活化能为 164.1 kJ/mol^[12],这是因为改性酚醛树脂 C 结构中所含的弱键较少,比普通酚醛树脂难于裂解;在裂解后期,普通酚醛树脂在转化率为 95% 时的热解表观活化能为 263.9 kJ/mol^[12],改性酚醛树脂 C 的热解表观活化能比普通酚醛树脂高出近 1 倍,也就是说该改性酚醛树脂 C 的耐热性明显优于普通未改性的酚醛树脂,从而从理论上说明了其具有优异的热稳定性。

3 结论

(1) 在氨酚醛树脂中同时加入水杨醛和 Resorcinarenes 杯芳烃,得到的改性酚醛树脂 C 具有较高的热解温度,700℃ 热处理后的残炭率大于 73%。

(2) 水杨醛、Resorcinarenes 杯芳烃和氨酚醛树脂相互作用,形成芳环含量更高的共轭结构使改性酚醛树脂 C 的热解表观活化能大幅度提高,这是其具有优良耐热性能和高残炭率的主要原因。

参考文献

1 Knop A, Pilato L A. Phenolic Resins: Chemistry, Application and Performance, Future Directions. Heidelberg: Springer, 1985.

2 Reghunadhan Nair C P, Bindu R L, Ninan K N. Thermal characteristics of addition-cure phenolic resins. Polymer Degradation and Stability, 2001, 73: 251

3 Kim H J, Brunovska Z, Ishida H. Synthesis and thermal characterization of polybenzoxazines based on acetylene-functional monomers. Polymer, 1999, 40: 6565

4 沈红,雷毅,王海静.新型耐烧蚀酚醛树脂.热固性树脂,2004, 19 (2): 30

5 王培铭,许乾慰.材料研究方法.北京:科学出版社,2005. 274

6 洪学传,冯严青,李熙凤,等.杯芳烃——新型有机材料抗氧化剂.合成材料老化与应用,1999(2): 19

7 沈红.杯芳烃改性低粘度高残炭酚醛树脂的研究:[硕士论文].成都:四川大学,2004.

8 黄发荣,焦杨声.酚醛树脂及其应用.北京:化学工业出版社,2003. 433

9 纪凤龙,顾宜,谢美丽,等.苯并恶 树脂烧蚀性能的初步研究.宇航材料工艺,2002(1): 27

10 刘振海,崑山立子.分析化学手册(第八册):热分析.北京:化学工业出版社,2000. 46

11 林景雪.酚醛树脂热降解动力学研究:[硕士论文].南京:南京理工大学,1998.

12 张衍,王井岗,刘育建,等.新型高残炭酚醛树脂的性能研究.宇航材料工艺,2003(5): 36

THERMAL CHARACTERISTICS OF HIGH CHAR YIELD PHENOLIC RESIN

Chen Zhiqin, Liu Hongbo, He Yuede, Chen Yangfei

(College of Materials Science and Engineering, Hunan University, Changsha 410082, China)

ABSTRACT The ammonia catalyzed phenolic resin was modified by ethanol, salicylaldehyde and salicylaldehyde + resorcinarenes, and the modified products were called A, B, C respectively. The molecular structure, cure characteristics and heat resistance of three modified phenolic resins were researched by FTIR, DSC and TG. The thermal degradation kinetics of modified resin C was analyzed by using the equal degree of conversion of Ozawa. The results showed that the thermal stability and char yield of modified resin C were considerably superior to those of the other two modified resins. The char yield of modified resin C at 700 °C and in nitrogen atmosphere was over 73%. The reaction between salicylaldehyde, resorcinarenes and ammonia phenolics formed the conjugate structure in favor of improving the thermal stability and increasing the char yield.

KEYWORDS phenolic resin, char yield, ethanol, salicylaldehyde, resorcinarenes

高性能的聚苯醚树脂材料

随着欧盟 RoHS 和 WEEE 指令的颁布执行, 一场环保风暴即将席卷全球电子业。为了保证产品能符合 RoHS 指令, 很多家电制造企业要求原材料供应商必须书面承诺产品符合 RoHS 指令, 并具备权威检测机构的检测证书。更有厂商与材料供应商签订了绿色供应链协定, 以保证“绿色采购”, 确保出口欧盟的产品达到要求。显然, 欧盟指令的颁布执行引发了全球原材料供应商设计、生产绿色环保的新型材料这一世界发展趋势。

在电线电缆生产领域, 目前已有厂家用高性能聚苯醚树脂材料取代传统的聚氯乙烯材料制造线缆护套, 如香港乐庭实业有限公司使用 GE 塑料集团提供的柔性聚苯醚 Noryl 材料生产平板电视的音响线绝缘护套就是其中最典型的例子。使用这种柔性 Noryl 树脂材料完全可以达标, 因为这是一种高性能的环保材料。它顺应了市场摒弃卤化阻燃剂的潮流, 其次这种材料本身就具有出色的阻燃特性, 以及比 PVC 更好的耐化学药品性和较小的密度, 其柔韧性能够保证线材具有很好的完整性和外观。另外, 由于柔性 Noryl 树脂容易加工、生产周期短, 而且其本身预着色而不需要喷漆等二次加工。

基于同样的原因, 在汽车电子领域, 德尔福派克电子公司也选用了柔性 Noryl 树脂用作汽车电线的护套, 用来替代传统的 PVC 电线材料。由于质量轻、线壁薄等特点, 使用柔性 Noryl 材料还可以帮助节省车内空间、减重和增加车辆的燃油经济性。

值得一提的是, 由于具有优异的环保特性和提升产品综合性能的特点, GE 的柔性 Noryl 树脂材料被 GE 公司列为“绿色创想”产品。

(工塑网)

道恩研发导电塑料系列产品

隶属山东道恩集团的山东省塑料工程技术研究中心最近成功开发出多种导电塑料系列材料。

导电塑料一般分为结构型和复合型两大类。复合型导电塑料具有较好的性价比, 可以满足各种成型要求, 是已被广泛应用的功能性高分子材料。该研究中心经过潜心研发, 目前已成功开发出复合型导电塑料, 包括抗静电系列、炭黑

填充系列及阻燃抗静电、导电系列, 并已经推向市场。其产品可广泛应用于电子电气生产过程中使用的防静电周转箱、IC 及 LCD 托盘、IC 封装、晶片载体、薄膜袋等。据介绍, 该中心还将继续开发碳纤维、金属纤维类导电塑料, 应用于电子产品和高档电器及结构件中。

(中塑机网)

巴斯夫公司开发 PHB 生物聚合物新技术

巴斯夫公司日前开发出使用基于氧化硅、钴和氮的特制催化剂系统从环氧丙烷和一氧化碳制取聚羟基丁酸酯 (PHB) 生物聚合物的新方法。

这项技术与以前的实验室制取 PHB 的途径相比具有更好的经济性。研究人员称, 新技术可克服利用酶法途径生产 PHB 的一些缺陷, 生产出的聚合物与 PP 性质相近。采用不同催化剂可得到软硬不同的 PHB, 可用于购物袋甚至是汽车部件等领域。德国大众汽车公司表示, PHB 在汽车应用领域如仪表板、中心支柱、侧面防护板、电池箱和空气导管等具有替代 PP 的潜力。

(中塑机网)

全球茂金属聚乙烯前景乐观

分析显示, 全球茂金属聚乙烯 (PE) 市场发展前景非常乐观。据统计, 2005 年全球茂金属 PE 消费量超过 300 万 t。预计到 2010 年世界 PE 的年生产能力将达 8300 万 t, 其中约有 37% 的 LDPE 和 LLDPE, 25% 的 HDPE 将采用茂金属催化剂, 届时茂金属 PE 的生产能力将达 700 万 t。今后茂金属 PE 的需求将以年均 25% 的速度增长, 成为十分重要的 PE 品种。

(国际塑料网)

美医疗设备领域对热塑性工程塑料需求增加

据预测, 到 2008 年美国塑料医疗器械制造领域对热塑性工程塑料的年需求增长率将达到 4.3%, 比普通塑料品种的需求增长率还高。

热塑性工程塑料应用在医疗器械部件中至少占全部塑料消耗总量的 20%。其主要应用于临床医学研究及诊断用的仪器如注射器、手术刀等各种治疗仪器设备及其外壳中。在制造修正矫正治疗器材和外科微型探测仪上, 热塑性工程塑料将逐渐成为替代金属的加工用材。

到 2008 年, 预计美国对应用于医疗器械部件的塑料原材料的需求总量将达到 195 万 t。

(国际塑料网)