

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2015.08.023

功能化离子液体对酚醛树脂性能的影响^{*}

郭立颖¹, 张彬¹, 刘亚茹¹, 崔晨¹, 王赫¹, 李承媛²

(1. 沈阳工业大学石油化工学院, 辽宁辽阳 111003; 2. 辽宁石油化工大学石油天然气工程学院, 辽宁辽阳 111003)

摘要: 用四种自制的功能化离子液体氯代 1-(2-羟乙基)-3-甲基咪唑盐 ([HeMIM]Cl)、氯代 1-羧乙基-3-甲基咪唑盐 ([CeMIM]Cl)、溴代 1-乙胺基-3-甲基咪唑盐 ([AeMIM]Br)、溴代 1-丁基-3-甲基咪唑盐 ([BMIM]Br) 改性酚醛树脂 (PF), 并对其化学结构和热性能进行表征测试, 考察不同离子液体对 PF 力学性能及游离醛含量的影响。结果表明, 离子液体的活性功能基团可以与 PF 发生化学反应, 从而更好地增强增韧 PF, 降低游离醛含量。其中, [AeMIM]Br 改性的 PF 性能最好, 其拉伸强度为 9.45 MPa, 冲击强度为 6.89 kJ/m²。热重分析结果说明离子液体改性后的 PF 热稳定性略有降低, 但残炭量增大。

关键词: 功能化离子液体; 改性; 酚醛树脂; 冲击性能; 拉伸性能

中图分类号: TQ323.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2015)08-0103-04

Effect of Functional Ionic Liquid on Properties of Phenolic Resin

Guo Liying¹, Zhang Bin¹, Liu Yaru¹, Cui Chen¹, Wang He¹, Li Chengyuan²

(1. School of Petrochemical Engineering, Shenyang University of Technology, Liaoyang 111003, China;

2. College of Petroleum Engineering, Liaoning Shihua University, Liaoyang 111003, China)

Abstract: Functional ionic liquids of 1-(2-hydroxyethyl)-3-methyl imidazole chloride ([HeMIM]Cl), 1-carboxyethyl-3-methyl imidazole chloride ([CeMIM]Cl), 1-ethylamine-3-methyl imidazole bromide ([AeMIM]Br) and 1-butyl-3-methylimidazolium bromide ([BMIM]Br) were used to modified phenolic resin. Chemical structures and thermal stability of phenolic resin were characterized and the effects of different ionic liquids on the mechanical properties and free formaldehyde content of phenolic resin were studied. The results show that the active functional groups of ionic liquids reacts with phenolic resin. Therefore, the phenolic resin modified shows better impact strength and tensile strength, lower free formaldehyde content. Properties of phenolic resin which modified by [AeMIM]Br is the best, the tensile strength and impact strength increases to 9.45 MPa and 6.89 kJ/m² respectively. TG result shows that thermal stability of phenolic resin which modified by ionic liquids was slightly decreased, but carbon residue increased.

Keywords: functional ionic liquids; modified; phenolic resin; impact strength; tensile strength

离子液体以其特有的优势已经被应用到众多领域^[1-2]。由于离子液体具有结构可设计性, 因此可被设计或修饰成功能型分子, 即功能化的离子液体^[3]。功能化离子液体以其独特的结构和特点备受学者的青睐, 近年来越来越多的功能化离子液体被合成出来, 并广泛应用于催化反应^[4-5]、材料的制备^[6-8]、有机合成及分离^[9-11]等方面。

酚醛树脂 (PF) 是较早被合成出来并被广泛应用的塑料品种, 其性能优化一直是专家学者的研究热点, 以石油为原料制备的 PF 产生过多游离甲醛, 给环境造成了很大危害。因此, PF 的改性研究一直受到很大关注^[12-15]。笔者利用四种已合成的功能化离子液体——氯代 1-(2-羟乙基)-3-甲

基咪唑盐 ([HeMIM]Cl)、氯代 1-羧乙基-3-甲基咪唑盐 ([CeMIM]Cl)、溴代 1-乙胺基-3-甲基咪唑盐 ([AeMIM]Br)、溴代 1-丁基-3-甲基咪唑盐 ([BMIM]Br) 对 PF 进行改性研究, 制备的高性能环保型改性 PF 符合绿色化学发展理念。

1 实验部分

1.1 主要原材料

[HeMIM]Cl, [AeMIM]Br, [CeMIM]Cl, [BMIM]Br: 自制, 合成步骤见文献 [16];

^{*} 辽宁省教育厅项目 (L2014037)

联系人: 郭立颖, 讲师, 博士, 主要从事离子液体的合成及对工业催化和改性高分子材料的应用

收稿日期: 2015-05-12

甲醛:沈阳市辽中精细化工厂;

苯酚:沈阳试剂一厂;

乙醇、乙酸乙酯:国药集团化学试剂有限公司。

1.2 仪器及设备

傅立叶变换红外光谱 (FTIR) 仪: AGNA-IR750 型,美国尼高力仪器公司;

热重 (TG) 分析仪: TGA4000 型,铂金埃尔默仪器有限公司;

电子万能试验机: CMT4304 型,沈阳兴岛科学仪器有限公司;

动态冲击分析仪: DJF-20 型,长春市智能仪器设备有限公司;

旋转蒸发仪: SFX-2L 型,巩义市予华仪器有限责任公司。

1.3 试样制备

先将苯酚、氢氧化钠和水按物质的量比 1 / 0.5 / 0.05 混合加入到圆底烧瓶中,分别加入四种功能化离子液体 (苯酚与离子液体质量比是 5 / 1),施以机械搅拌并升温至 42 ~ 45 °C,保持 10 min 后加入占甲醛总量 80% 的第一批甲醛,在 15 min 内升温至 70 °C,加入余下的 20% 甲醛,保持 20 min 后将温度缓慢升至 92 ~ 95 °C,保持 60 ~ 90 min 后,待体系颜色变为棕红色,将体系降温至 70 °C,减压脱水,加入乙醇调节黏度,当黏度达到要求范围 350 ~ 450 mPa · s 后,立即冷却至 40 °C,即为目标产物。其固化产品是在真空干燥箱内 100 ~ 140 °C 分阶段加热固化 4 h。

1.4 性能测试

红外结构表征:将固化后的样品研磨成固体粉末,与溴化钾压片,用 FTIR 仪分析;

热性能在 TG 分析仪上进行测定,温度范围 50 ~ 750 °C;

游离醛测定方法参考文献 [17];

拉伸性能和冲击性能测试先用平板硫化机制备相应的样条,再分别在电子万能试验机和动态冲击仪上进行测定;

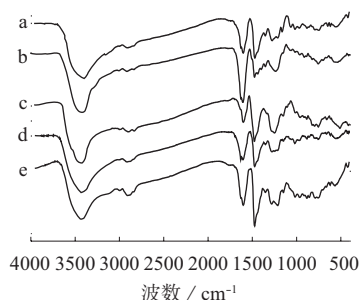
相对硬度采用邵氏硬度仪测定。

2 结果与讨论

2.1 改性 PF 的红外结构表征

图 1 示出未改性的原 PF 和四种离子液体改性后 PF 的 FTIR 谱图。

在曲线 a 中,3417 cm^{-1} 处是 PF 中羟基的伸缩峰,1625 cm^{-1} 和 1459 cm^{-1} 处是 PF 结构的芳环骨



a—原 PF ; b—[CeMIM]Cl 改性 PF ; c—[AeMIM]Br 改性 PF ;
d—[HeMIM]Cl 改性 PF ; e—[BMIM]Br 改性 PF

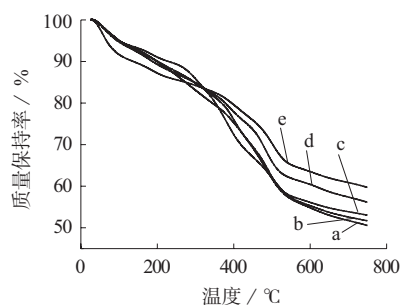
图 1 原 PF 与离子液体改性 PF 的 FTIR 谱图

架振动峰,1221 cm^{-1} 处是芳香族醚键伸缩振动峰,631 cm^{-1} 处是苯环上—CH—的面外弯曲振动峰,这些都是 PF 的典型特征峰。

曲线 b, c, d 和 e 均具有以上所有 PF 的典型特征峰,但因离子液体的活性基团,如羧基、氨基、羟基等已与 PF 发生化学反应,只有曲线 e 的亚甲基不能参与反应,因此曲线 e 的亚甲基特征峰很明显,而带有活性基团的离子液体特征峰不明显。以上分析说明了功能化离子液体的活性端基具有较高活性,可能与 PF 发生缩合反应,得到改性 PF 的目标产物。

2.2 改性 PF 的热稳定性分析

图 2 示出未改性的原 PF 和四种离子液体改性后 PF 的 TG 曲线。



a—原 PF ; b—[BMIM]Br 改性 PF ; c—[CeMIM]Cl 改性 PF ;
d—[HeMIM]Cl 改性 PF ; e—[AeMIM]Br 改性 PF

图 2 原 PF 与离子液体改性 PF 的 TG 曲线

由图 2 可知,原 PF 在 400 °C 左右时达到最大失重率,当温度达到 530 °C 左右时失重较缓慢;[BMIM]Br 改性 PF 在 310 °C 左右时达到最大失重率,当温度达到 554 °C 左右时失重较缓慢;[CeMIM]Cl 改性 PF 在 390 °C 左右时达到最大失重率,当温度达到 600 °C 左右时失重较缓慢;[HeMIM]Cl 改性 PF 在 380 °C 左右时达到最大失重率,当温度达到 510 °C 左右时失重较缓慢,失重率较小;[AeMIM]Br 改性

PF 在 392℃左右时达到最大失重率,当温度达到 535℃左右时失重趋于平稳。此外,图 2 曲线还说明了原 PF 残炭量最小,经离子液体改性后的 PF 残炭量均被不同程度增大,其中最大的是 [AeMIM]Br 改性的 PF,其残炭量可达 60% 左右。

2.3 离子液体种类对 PF 性能的影响

利用四种离子液体改性 PF,考察离子液体的种类对 PF 性能的影响,结果见表 1。

表 1 离子液体种类对 PF 性能的影响

材料	拉伸强度 / MPa	冲击强度 / (kJ·m ⁻²)	相对硬度 / %	游离醛含量 / %
原 PF	3.28	0.93	92	3.64
[BMIM]Br 改性 PF	6.42	4.83	92	2.81
[HeMIM]Cl 改性 PF	8.46	5.78	94	2.69
[CeMIM]Cl 改性 PF	9.01	6.03	95	2.53
[AeMIM]Br 改性 PF	9.45	6.89	96	2.46

由表 1 可知,离子液体明显提高了 PF 的冲击性能和拉伸性能,并降低了游离醛含量。除 [AeMIM]Br 改性的 PF 外,其余 PF 的硬度稍有降低。比较四种离子液体可知, [AeMIM]Br 改性的 PF 力学性能最好,其拉伸强度为 9.45 MPa,冲击强度为 6.89 kJ/m²,游离醛含量被降低到 2.46%,硬度变化不大。而 [BMIM]Br 改性的 PF 的性能是最差的,但也较原 PF 有很大提高。以上数据分析说明离子液体对 PF 起到了增强增韧作用,游离醛释放量也被降低,但硬度稍有下降。这是因为离子液体的活性端基与 PF 发生了化学反应,形成了更稳定的极性共轭结构,降低了游离醛释放量,增强了分子间的作用力,从而提高了拉伸强度和冲击强度。相比之下,端氨基离子液体 [AeMIM]Br 改性后的 PF 极性更强,且固化时偶联效果更佳。

3 结论

功能化离子液体对 PF 具有很好的增韧增强作用,且其结构特点对 PF 的性能有很大影响。其中,含有氨基基团的离子液体 [AeMIM]Br 改性的 PF 的力学性能最好,其拉伸强度为 9.45 MPa,冲击强度为 6.89 kJ/m²,游离醛含量被降低到 2.46%,硬度变化不大。红外分析结果说明离子液体的活性基团与 PF 发生了化学反应,使 PF 的极性增强,分子间作用力增大,从而提高了 PF 的力学性能。TG 结果说明经功能化离子液体改性 PF 的热稳定性略有降低,但残炭量增大。

参考文献

[1] Scruto A M, Leitner W. Expanding the useful range of ionic liquids:melting point depression of organic salts with carbon dioxide

for biphasic catalytic reactions[J]. Chemistry Communication, 2006,35:3681-3683.

- [2] Zhao W, He G H, Zhang L L, et al. Effect of water in ionic liquid on the separation performance of supported ionic liquid membrane for CO₂ / N₂[J]. Journal of Membrane Science, 2010, 350(1-2):279-285.
- [3] 王强,梁洪泽,包伟良. 功能化离子液体的制备及其在合成中的应用 [J]. 应用化学, 2007, 24(2):117-123.
Wang Qiang, Liang Hongze, Bao Weiliang. Preparation of task-specific ionic liquids and their application in organic synthesis[J]. Chinese Journal of Applied Chemistry, 2007, 24(2):117-123.
- [4] 李满,杨磊,韩峰,等. 功能化离子液体催化碳-杂键形成反应 [J]. 化学进展, 2013, 25(6):940-958.
Li Man, Yang Lei, Han Feng, et al. Task-specific ionic liquids catalyzed carbon-heteroatom bond formation reactions[J]. Progress in Chemistry, 2013, 25(6):940-958.
- [5] 甄彬,黎汉生,李原,等. 磺酸功能化离子液体催化制生物柴油的性能 [J]. 化工学报, 2011, 62(s2):80-84.
Zhen Bin, Li Hansheng, Li Yuan, et al. Catalytic performance of sulfonic acid functionalized ionic liquids on preparation of biodiesel[J]. CIESC Journal, 2011, 62(s2):80-84.
- [6] 李继新,刘金麟,郭立颖,等. 功能化离子液体的合成及对环氧树脂的改性 [J]. 高分子材料科学与工程, 2014, 30(11):10-14.
Li Jixin, Liu Jinlin, Guo Liying, et al. Synthesis of functionalized ionic liquid(PIIL) and its application for modifying epoxy resin[J]. Polymer Materials Science And Engineering, 2014, 30(11):10-14.
- [7] 赵明明,王少君,卢阳,等. 离子液体改性无机材料制备橡胶导热助剂 [J]. 化工进展, 2014, 33(8):2130-2133.
Zhao Mingming, Wang Shaojun, Lu Yang, et al. Research on modification of inorganic materials by ionic liquid and preparation of rubber additives enhancing thermal conductivity[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2014, 33(8):2130-2133.
- [8] 申作利,类延达,唐征海,等. 双离子型功能离子液体改性白炭黑 / 丁苯橡胶复合材料的研究 [J]. 橡胶工业, 2012, 59(1):5-12.
Shen Zuoli, Lei Yanda, Tang Zhenghai, et al. Study on silics / SBR composite modified by gemini ionic liquid[J]. China Rubber Industry, 2012, 59(1):5-12.
- [9] Yang Q W, Xing H B, Cao Y F. Selective separation of tocopherol homologues by liquid-liquid extraction using ionic liquids[J]. Ind Eng Chem Res, 2009, 48(13):6417-6422.
- [10] 侯玉翠,彭威,杨春梅,等. 咪唑基离子液体萃取分离模拟油酚混合物 [J]. 化工学报, 2013, 64(s1):118-123.
Hou Yucui, Peng Wei, Yang Chunmei, et al. Extraction of phenolic compounds from simulated oil with imidazolium based ionic liquids[J]. CIESC Journal, 2013, 64(s1):118-123.
- [11] 田玉奎,邓晋,潘涛,等. 离子液体中 Lewis 酸催化葡萄糖和果糖脱水制备 5-羟甲基呋喃甲醛 [J]. 催化学报, 2011, 32(6):997-1002.

- Tian Yukui, Deng Jin, Pan Tang, et al. Dehydration of glucose and fructose into 5-hydroxymethylfurfural catalyzed by lewis acid in ionic liquids[J]. Chinese Journal of Catalysis, 2011, 32(6):997-1002.
- [12] Martinez J D, Velasquez J A. Effect of six technical lignins of thermo-mechanical properties of Novolac type phenolic resins[J]. Macromolecular Symposia, 2013, 333(1):197-205.
- [13] Etemadi H, Shojaei A. Characterization of reinforcing effect of alumina nanoparticles on the novolac phenolic resin[J]. Polym Compos, 2014, 35(7):1285-1293.
- [14] Nesrine H, Cristol A L, Najjar D. Influence of hot molding parameters on tribological and wear properties of a friction material[J]. Tribology Trans, 2014, 57(3):387-395.
- [15] 王晓威,易新龙,邵文尧,等. 硼改性酚醛树脂的合成及其热性能研究[J]. 厦门大学学报:自然科学版, 2013, 52(2):226-231.
- Wang Xiaowei, Yi Xinlong, Shao Wenyao, et al. Synthesis and thermal stability of boron modified phenolic resin[J]. Journal of Xiamen University:Natural Science, 2013, 52(2):226-231.
- [16] 郭立颖,张彬,王志明,等. 功能化离子液体的合成及其溶解稻草体系对酚醛树脂的改性研究[J]. 材料研究学报, 2015, 29(2):149-154.
- Guo Liying, Zhang Bin, Wang Zhiming, et al. Synthesis of functional ionic liquids as solvent for straw and application in modification of phenolic resin[J]. Chinese Journal of Materials Research, 2015, 29(2):149-154.
- [17] 郭立颖,史铁钧,李忠,等. 离子液体与杉木粉对酚醛胶粘剂性能的影响[J]. 材料研究学报, 2009, 23(3):311-316.
- Guo Liying, Shi Tiejun, Li Zhong, et al. Influence of ionic liquid and fir powder on properties of phenol-formaldehyde adhesive[J]. Chinese Journal of Materials Research, 2009, 23(3):311-316.

德国 TER 集团推出专为电镀工艺定制的 PA6

德国 TER 塑料聚合物集团日前推出了为电镀工艺的需求量身定制的为 Terez Galvano 的全新聚酰胺 (PA)6 产品,特点是高表面光洁度和强度。

电镀产品近年来被广泛应用于包括汽车内饰、把手、家具、卫浴和日用品等领域,电镀工艺要求材料表面和电镀以后的金属化表面要有良好的粘合性,同时也可以体现出产品的审美和质量。此外,电镀塑料还有一个特点具有冷感的触摸效果。

Terez Galvano PA 产品线是专门针对电镀工艺量身定制,并对于金属化层拥有着优异的粘合性。此外,该系列产品还具有良好的流动性,机械强度和表面质量。该生产线适合于高光和亚光表面以及镀铬表面。(中国塑料橡胶)

普立万 TPE 材料用于创新可穿戴智能设备

普立万公司近日宣布,其与菲利普科技共同合作推出创新的第二代儿童可穿戴智能设备——FiLip2。这款智能设备能够帮助家长即使与孩子分开后,仍可保持联系并确定孩子的所在位置。据菲利普科技称,FiLIP2 利用手机发射塔位置及 WiFi 三角定位来增补 GPS 数据,能在 GPS 有限的情况下更准确地定位儿童,将位置信息回传给一个智能手机应用程序 APP,帮助父母定位到自己孩子所在的位置。此外,为进一步增强产品功效,FiLip2 还具有蜂窝技术,可通过利用双向通话功能放置或接收电话,使父母和孩子彼此进行交流。

这一新设备利用了普立万具有柔软触感的热塑性弹性体 (TPE) 材料,使产品具有光滑、丝质的舒适质感。此外,普立万的着色剂也给材料添上了充满活力的各种颜色如超人蓝、西瓜红、酸橙绿和鲜橙色等,赋予了材料生命力。普立万特有的热塑性弹性体和着色剂确保 FiLip2 的产品材料即使历经孩子们户外运动和游玩考验也仍能保持鲜艳色彩与出色品质。

“我们与菲利普技术在这款令人惊叹的新产品上紧密合作,我们也为 FiLip2 和他年轻的顾客们倍感激动,”普立万热塑性弹性体部门副总裁及总经理 Walter Ripple 说道,“这一革命性的新产品展示出了一个结合舒适性、耐用性、审美性的整合材料解决方案对于成就重要产品创新的价值。”

(中塑在线)

宝洁拟使用再生塑料瓶以支持环保

宝洁公司推出了一种新的环保举措,计划在其旗下几个旗舰品牌如碧浪、领莱、Dash 和 Unstoppables 中使用 2.3 亿个消费后可回收 (PCR) 的再生塑料瓶。

2.3 亿个 PCR 再生塑料瓶连起来的长度相当于从南极到北极的距离。宝洁公司的首个使用再生塑料瓶的产品预计将于明年年初开始零售。据悉,这已经是该公司在短短 18 个月内第四次环保举措,这也标志着宝洁公司在对环境保护和可持续发展方面的努力。

宝洁全球织物及家居护理集团总裁 Gianni Ciserani 说:“对于环境的可持续发展,我们认为行动比言语更响亮。在我们的各大品牌的产品包装中使用再生塑料是我们朝着正确的方向迈进的一大步。我们希望让消费者更容易接受使用再生材料包装的产品,同时继续为客户提供卓越的产品性能。此外,为了把这一良好势头继续保持下去,我们还将和全球范围内的再生材料供应商合作,以保证我们能够有更多数量的环保包装用于更多的品牌和地域。最后我们还希望更多的企业可以加入到我们的行动中,以消除无处不在包装废弃物。”

通过这一举措,宝洁公司每年使用的再生材料将增加 3 800 t。宝洁公司的愿景是未来所有旗下品牌中 100% 的产品包装都使用再生材料,这也意味着在未来几年的塑料行业中,保护环境,保护自然资源将是最为重要的环节。

(中塑在线)