

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2015.01.023

二恶唑啉改性酚醛树脂固化动力学研究^{*}

胡玉静, 邹文俊, 彭进

(河南工业大学材料科学与工程学院, 郑州 450001)

摘要: 采用非等温差示扫描量热 (DSC) 法探讨了固化剂为六次甲基四胺的酚醛树脂 (PF2828) 和二恶唑啉 (1, 3-PBO) 固化酚醛树脂 (PF) (1, 3-PBO 与 PF 质量比为 40 : 60) 在不同量 α , α -二溴对二甲苯 (质量分数分别为 0.5 份, 1.5 份) 作用下的固化行为, 运用 Kissinger 法和 Ozawa 方法对其固化动力学进行研究, 得到了固化反应活化能。结果表明, 二恶唑啉和催化剂 α , α -二溴对二甲苯的使用, 可以加速 PF 的固化反应, 降低了 PF 固化反应的活化能; 当催化剂量为 1.5 份时, 最易于改性 PF 固化反应的进行。

关键词: 酚醛树脂; 二恶唑啉; 差示扫描量热法; 固化动力学

中图分类号: TQ323.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2015)01-0101-04

Study on Curing Kinetics for Bisoxazoline-Modified Phenolic Resin

Hu Yujing, Zou Wenjun, Peng Jin

(School of Materials Science and Engineering, Henan University of Technology, Zhengzhou 450001, China)

Abstract : The non-isothermal differential scanning calorimetry (DSC) program was used to study the curing phenomenon of PF2828 (cured by hexamethylenetetramine) and the bisoxazoline (1, 3-PBO) modified phenolic resin (PF) (mass ratio of 1, 3-PBO and PF is 60 : 40) of different amount of α , α -dibromo-p-xylene (mass fraction is 0.5 phr, 1.5 phr). The Kissinger method and Ozawa method were used to research the curing kinetics of them, the curing reaction activation energy was calculated. The results show that the use of bisoxazoline and α , α -Dibromo-p-xylene can accelerate the curing reaction and reduce the curing reaction activation energy. The curing reaction is the most easy when the amount of catalyst is 1.5 phr.

Keywords : phenolic resin ; bisoxazoline ; differential scanning calorimetry ; curing kinetics

酚醛树脂 (PF) 因其制备工艺简单, 具有良好的尺寸稳定性、耐热性、耐燃性和力学性能等, 已广泛应用于航空航天、军事、化工、电气仪表等工业领域。但是在长期的应用中发现, PF 磨具在存放 1~3 个月, 其力学性能下降 30% 甚至更多, 这是由于 PF 在合成过程中, 酚羟基不参与合成反应, 仅仅改变了电子状态; 酚羟基不稳定, 在一定温度下容易生成醌; 且酚羟基容易吸收水分, 导致 PF 存放周期短, 易潮湿和老化^[1-3]。

六次甲基四胺是 PF 最广泛采用的固化剂, 其优点是固化快速、固化时不放出水等。用六次甲基四胺固化 PF 的反应历程目前仍不十分清楚, 一般认为是六次甲基四胺提供了 PF 交联所需的次甲基, 在高温下分解成胺, 适量的胺进一步促进了树脂的固化^[4,5]。但其在固化 PF 的过程中并未对酚羟基进行封锁。用二恶唑啉 (1, 3-PBO) 固化 PF, 既能达到固化 PF 的目的, 又能起到保护酚羟基、减少不稳定的酚羟基氧化的可能性的作用, 从而改善 PF 耐湿热老化性能, 兼具 PF 改性剂的作用^[6-7]。

笔者应用差示扫描量热 (DSC) 法研究了 1, 3-PBO 改性 PF2801 与已固化的固化剂为六次甲基四胺的 PF2828 在不同升温速率下的固化行为, 并用 Kissinger 法和 Ozawa 法确定了固化动力学参数, 探讨了其固化反应机理。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PF : 2801, 山东圣泉化工股份有限公司;

PF : 2828, 山东圣泉化工股份有限公司;

1, 3-PBO : 中昊 (大连) 化工研究设计院有限公司;

α , α -二溴对二甲苯: 郑州阿尔法化工有限公司。

1.2 主要设备及仪器

DSC 仪: WCT-2C 型, 北京光学仪器厂;

三维混炼机: SYH-5 型, 常州市皖苏干燥设备

^{*} 河南省教育厅自然科学基金项目 (12A430005)

联系人: 彭进, 教授, 主要从事有机磨具、陶瓷磨具等方面的研究

收稿日期: 2014-10-27

有限公司。

1.3 改性 PF 的制备

按表 1 所列配比在 PF2801 中加入一定比例的 1,3-PBO 和适量催化剂 α, α -二溴对二甲苯,在三维混料机中混合均匀。

表 1 改性 PF 的配方

编号	PF2801	1,3-PBO	α, α -二溴对二甲苯
1 [#]	60	40	0.5
2 [#]	60	40	1.5

1.4 非等温 DSC 测试

将 PF2828、改性 PF 样品置于标准干锅内,样品质量约 10 mg,采用 DSC 仪在 10~300℃ 范围内,选择 5 个升温速率 (5, 10, 15, 20, 25℃/min) 扫描 PF 动态固化行为。

2 结果与讨论

2.1 PF 体系的固化反应

(1) 催化剂用量对 PF 体系固化过程的影响。

图 1~图 3 分别为 1[#] 和 2[#] 改性 PF 和 PF2828 在不同升温速率下的 DSC 曲线。

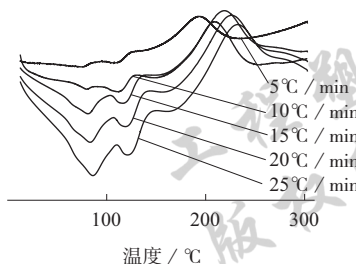


图 1 1[#] 改性 PF 的 DSC 曲线

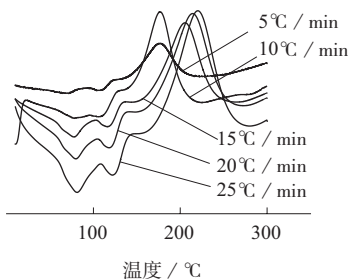


图 2 2[#] 改性 PF 的 DSC 曲线

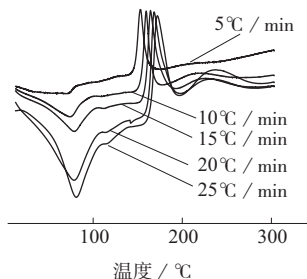


图 3 PF2828 的 DSC 曲线

从图 1~图 3 可以看出,随着升温速率的提高,PF 体系的固化峰向高温方向推移;固化剂为六次甲

基四胺的 PF2828 固化峰只有一个,而 1,3-PBO 固化的 PF 中基本都有两个固化峰,说明其固化反应相对较复杂。其中,1[#] 有两个明显的固化峰,认为第一个峰为 1,3-PBO 环的打开;第二个峰为 C=N 双键的打开、醚键的生成^[6,8,9]。

表 2 为不同催化剂 α, α -二溴对二甲苯用量对 PF 体系、PF2828 固化反应起始温度 (T_i)、固化外推起始温度即近似凝胶温度 (T_0) 和固化反应峰值温度 (T_p) 的影响。从表 2 可以看出,在相同升温速率下,改性 PF 的 T_p 均比 PF2828 高;但 2[#] 比 1[#] 有所降低,说明随着催化剂剂量的增加,固化反应温度明显降低。

表 2 改性 PF、PF2828 的固化特性

试样编号	升温速率 / (°C · min ⁻¹)	T_i / °C	T_0 / °C	T_p / °C
1 [#]	5	144.8	156.2	190.9
	10	152.1	174.4	206.5
	15	216.1	170.8	216.1
	20	159.6	178.2	223.9
	25	171.2	187.9	230.2
2 [#]	5	128.8	144.9	176.5
	10	134.9	151.3	176.9
	15	146.0	167.3	205.8
	20	150.1	172.7	214.3
	25	153.7	177.5	220.4
PF2828	5	133.0	144.3	150.1
	10	142.2	151.2	156.6
	15	148.7	156.2	161.4
	20	153.9	159.7	165.4
	25	154.8	162.3	169.1

(2) 催化剂用量对体系固化工艺温度的影响及 PF2828 的固化工艺温度。

DSC 曲线峰温随升温速率的变化而变化,可采用温度 (T_p)—升温速率 (β) 图外推法求得固化工艺温度值^[10]。根据表 2 的数据,可以求得 2[#] 改性 PF 和 PF2828 的 T_p — β 的线性回归方程,如表 3 所示。从表 3 可以看出,当升温速率 $\beta=0$ 时,2[#] 改性 PF 和 PF2828 的固化工艺参数:2[#] 和 PF2828 的近似凝胶温度分别为 136.76, 141.39℃;固化峰温度分别为 161.22, 146.48℃。

表 3 改性 PF 和 PF2828 的 T_p — β 的线性回归方程

试样编号	T_0 — β 线性回归方程	T_p — β 线性回归方程
2 [#]	$T_0=1.732\beta+136.76$	$T_p=2.504\beta+161.22$
PF2828	$T_0=0.89\beta+141.39$	$T_p=0.936\beta+146.48$

2.2 改性 PF 体系和 PF2828 固化反应表观动力学

PF 体系的固化反应是否能够进行是由固化反应的表观活化能来决定的。固化反应的进行需要满足一个条件,即反应物的能量大于表观活化能^[11-13]。反应复杂与否由反应级数进行宏观表征,由反应过

程中各个化学反应的类型及各个反应间的相互影响决定,通过固化反应级数可以粗略地估计固化反应的机理^[8]。

目前有许多不同的方法对非等温固化反应动力学的数据进行处理,其中主要是 Kissinger 法和 Ozawa 法。Kissinger 法是利用微分曲线的峰温值与升温速率的关系来进行动力学计算,不涉及机理函数的选择,从而避免了选择反应机理可能带来的误差。Ozawa 法也不涉及反应机理的选择,此法也比较简单可靠。所以,笔者选用 Kissinger 法和 Ozawa 法对 1,3-PBO 改性 PF 体系、PF2828 树脂的非等温固化动力学进行研究。

(1) Kissinger 法计算固化反应活化能。

Kissinger 方程^[14]可用于不同升温速率下的 DSC 曲线动力学处理的方法。它假设固化反应的最大速率发生在固化反应放热峰的峰顶温度,反应级数 n 在固化过程中保持不变。Kissinger 方程如下:

$$\frac{d \ln[(\beta/T_p^2)]}{d(1/T_p)} = \frac{-\Delta E}{R} \quad (1)$$

式中: β —升温速率, $^{\circ}\text{C}/\text{min}$;

T_p —峰值温度, K;

R —理想气体常数, 8.3144 J/mol ;

ΔE —表观活化能, kJ/mol 。

对于 1[#], 2[#] 改性 PF, PF2828, 根据不同升温速率得到的 T_p 值, 得到 $-\ln(\beta/T_p^2)$ 与 $(1000/T_p)$ 的关系图如图 4 所示, 它们的直线的斜率分别为 8.6504×10^3 , 5.2581×10^3 , 15.0604×10^3 , 可以计算出它们的表观活化能 ΔE 分别为 71.92, 43.72, 125.22 kJ/mol 。

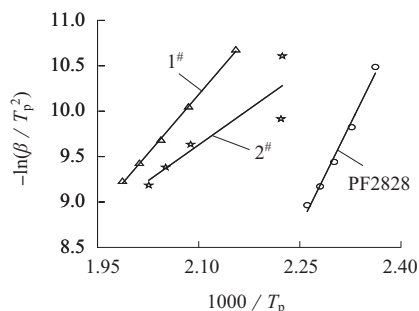


图 4 改性 PF, PF2828 的 $-\ln(\beta/T_p^2)$ 与 $(1000/T_p)$ 关系图

由图 4 可知, 1,3-PBO 改性 PF 体系的固化反应活化能小于普通树脂 PF2828 的固化反应的活化能。对比 1[#], 2[#] 可以看出, 催化剂量为 1.5 份时的活化能最小, 说明这个催化剂量是合适的, 易于固化反应的进行。

(2) Ozawa 法计算固化反应级数。

根据 Crane 方程^[15]:

$$\frac{d(\ln\beta)}{d(1/T_p)} = -\left(\frac{\Delta E}{nR} + 2T_p\right) \quad (2)$$

式中 n 为反应级数。由于 $\Delta E/nR \gg T_p$, 则式

(2) 简化为:

$$\frac{d(\ln\beta)}{d(1/T_p)} = -\frac{\Delta E}{nR} \quad (3)$$

得到改性 PF, PF2828 的 $\ln\beta$ 与 $(1000/T_p)$ 关系图如图 5 所示。

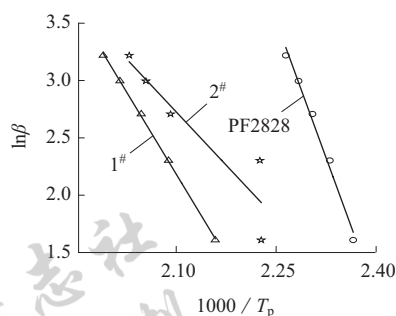


图 5 改性 PF, PF2828 的 $\ln\beta$ 与 $(1000/T_p)$ 关系图

将 Kissinger 方程中的活化能带入式 (3), 计算出改性 PF, PF2828 树脂的直线斜率分别为 -0.9613×10^4 , -0.6197×10^4 , -1.5928×10^4 , 由此可求得反应级数 n 分别为 0.8998, 0.8485, 0.9455。反应级数非整数, 说明改性 PF 体系和 PF2828 的固化反应过程比较复杂。

3 结论

(1) 改性 PF 体系的固化峰温度随着催化剂的增多向低温方向移动, 其固化温度均高于 PF2828 树脂。

(2) 改性 PF 的活化能均小于 PF2828 树脂, 说明 1,3-PBO 和 α, α -二溴对二甲苯的使用, 提高了 PF 的固化反应速率。

(3) 当催化剂 α, α -二溴对二甲苯用量为 1.5 份时, 改性 PF 的活化能最低为 43.72 kJ/mol , 最易于固化反应的进行。

(4) 改性 PF 和 PF2828 固化反应均为复杂反应, 固化级数分别为 0.8998, 0.8485, 0.9455。

参考文献

- [1] Hirano K, Asami M. Phenolic resins-100 years of progress and their future[J]. Reactive & Functional Polymers, 2013, 73(2):256-269.
- [2] Pilato L. Phenolic resins: 100 Years and still going strong[J]. Reactive & Functional Polymers, 2013, 73(2):270-277.
- [3] Grenier Loustalot M F, Raffin G, Salino B, et al. Phenolic resins Part 6. Identifications of volatile organic molecules during thermal

- treatment of neat resols and resol filled with glass fibers[J]. Polymer, 2000, 41(19):7 123-7 231.
- [4] 陈平. 高分子合成材料学[M]. 北京: 化学工业出版社, 2010.
- Chen Ping. Synthetic polymer material science[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2010.
- [5] 黄丽. 高分子材料[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005.
- Huang Li. Polymer materials[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2005.
- [6] Tong Yuhua, Gao Feng, Huang Yongqing. Synthesis of ether-linked bisoxazolines and their use in step-growth polymerization reactions with phenolics[J]. Poly Adv Technol, 2002, 13(5):311-319.
- [7] Dekar A, Stretz H, Koo J. Flame retardant properties of novolac phenolic / bisoxazoline amended with an epoxyterminated siloxane and clay nanocomposites[J]. Polym Mater Sci Eng, 2000, 83:105-106.
- [8] Cao Hongwei, Xu Riwei, Yu Dingsheng. Synthesis and characterization of 2-oxazoline-benzoxazine compound and its polymer[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2008, 110:1 501 508.
- [9] Nery L, Lefebvre H, Fradet A. Reaction of phenol-and thiophenol-terminated compounds with bisoxazolines[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2009, 113:628-636.
- [10] 冀克俭, 邓卫华, 张银生, 等. 新型酚醛树脂固化过程的表征研究[J]. 工程塑料应用, 2003, 31(4):44-46.
- Ji Kejian, Deng Weihua, Zhang Yinsheng, et al. Study on the characterization on the curing process of the new phenolic resin[J]. Journal of Engineering Plastics Application, 2003, 31(4):44-46.
- [11] Mimura K, Ito H, Fujioka H. Improvement of the thermal and mechanical properties by control of morphologies in PES modified epoxy resins[J]. Polymer, 2000, 41(15):44-51.
- [12] 宋超, 刘胜平, 徐世爱. 硼改性酚醛树脂固化动力学研究[J]. 玻璃钢 / 复合材料, 2010(6):45-47, 34.
- Song Chao, Liu Shengping, Xu Shiai, et al. Study on the curing kinetics of boron modified phenolic resin[J]. Fiber Reinforced Plastics / Composites, 2010(6):45-47, 34.
- [13] 季庆娟, 刘胜平. 酚醛树脂固化动力学研究[J]. 热固性树脂, 2006, 21(5):10-12.
- Ji Qingjuan, Liu Shengpin. Study on curing kinetics for phenolic resins[J]. Journal of Thermosetting Resin, 2006, 21(5):10-12.
- [14] Kissinger H E. Variation of peak temperature with heating rate in differential thermal analysis[J]. Journal of Research Natl Bur Standards, 1957, 57(4):217-221.
- [15] Crane L W. Analysis of curing kinetics in polymer composites[J]. Journal of Polymer Science, 1973, 11(8):533-539.

俄罗斯企业新增 BOPP 膜生产设备生产线

作为俄罗斯大型 BOPP 薄膜生产商, BIAXPLEN 在科尔斯克、巴拉瑞纳、莫斯科、托木斯克等地均设有 BOPP 膜生产设备基地。

近期, 石化巨头西布尔集团在新闻发布会上宣布, 其子公司 BIAXPLEN 在俄罗斯 Novokuybyshevsk 地区新增一条 BOPP 膜生产设备生产线。

据悉, 新设生产线总耗资 19 亿卢布。待正式投产运营后, 将有助于西布尔 Novokuybyshevsk 工厂的产能由此前的 30 500 t/a 增至 55 500 t/a。

市场分析数据显示, 2013 年俄罗斯 BOPP 薄膜总消耗量为 130 000 t, 其需求年增长率为 4%~5%。业内人士指出, 新生产线的建立, 不但使 BIAXPLEN 为俄罗斯及欧洲市场(意大利、波兰、德国、法国、土耳其等)提供 5 层创新型薄膜的愿望得以实现, 还有助于西布尔聚丙烯产品的深加工。

对于西布尔 BIAXPLEN 公司的入驻, 俄罗斯萨马拉省省长 Nikolay Merkushevsk 表示热烈欢迎。他说道: “这一新生产线的建立具有里程碑式的重要意义。不但能解决 Novokuybyshevsk 当地就业问题, 还能带动整个萨马拉省经济的发展。”

西布尔集团董事长 Leonid Mikhelson 则表示, 新 BOPP 膜生产设备生产线的建立有利于进一步巩固公司在包装材料市场上领导者的地位, 同时帮助俄罗斯减少对高附加值产品的进口依赖程度。(中国聚合物网)

2014 年 1~11 月俄罗斯 EPS 进口量下降 15%

根据 MRC Scan Plast, 2014 年 1~11 月, 俄罗斯可发性聚苯乙烯(EPS)进口量降至 56 500 t, 同比下滑 15%。

2014 年, 随着俄罗斯国内 EPS 产量的增加, 整个市场倾向于采购国产料, 减少进口料。卢布的大幅贬值导致进口料价格上涨, 当地买家更倾向于以本国货币结算的国产料。但同时, 俄罗斯生产商并不能完全满足国内市场需求。

台湾见龙化学工业股份有限公司仍是俄罗斯最大的 EPS 供应商。尽管 2014 年 1~11 月, 俄罗斯从国外市场采购的 EPS 数量整体下降, 但是从见龙公司采购了 25 000 t EPS, 同比上涨 7%。

2014 年 11 月份, 俄罗斯 EPS 进口量为 3 830 t, 相比 10 月份下降 12%。自 2014 年 8 月份起, 俄罗斯贸易商就已下调 EPS 采购量。

进口料价格的高涨导致俄罗斯国内 EPS 市场需求暗淡。在 2014 年 12 月份, 俄罗斯对 EPS 进口料的需求骤跌。根据卢布汇率, 贸易商继续提高价格。

据市场人士称, 相比进口料, 俄罗斯国产 EPS 因价格较低, 市场需求强劲, 供应出现短缺。EPS 由于具有优异持久的保温隔热性、独特的缓冲抗震性、抗老化性和防水性, 在日常生活、农业、交通运输业、军事工业、航天工业等方面都得到了广泛的应用, 特别在建筑、包装、电子电器产品、船舶、车辆和飞机制造等领域更受到了极大的青睐。(中国聚合物网)