

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2015.03.019

腰果壳酚改性酚醛树脂固化动力学研究^{*}

刘渊¹, 杜婕¹, 罗军¹, 冯晓琴²

(1. 贵阳学院材料磨损与腐蚀防护贵州省高校工程技术研究中心, 贵阳 550005; 2. 贵州理工学院化学工程学院, 贵阳 550003)

摘要: 在以气质联谱分析腰果壳酚组成的基础上, 以腰果壳酚、苯酚、甲醛为原料制备了腰果壳酚改性酚醛预聚体, 采用不同的升温速率, 利用差示扫描量热 (DSC) 仪将预聚体在 50~380℃ 的范围内进行动态固化行为分析, 并运用 Kissinger 方程和 Ozawa 方程对改性树脂的固化行为进行了动力学研究。结果表明, 实验中所使用的腰果壳酚仅有相对分子量为 300, 302 和 304 的三种结构, 根据质谱结果估算其整体平均相对分子质量为 302; 此外, 通过对改性后的酚醛树脂的 DSC 表征可以看出, 随着升温速率的加快, 树脂固化的峰值温度逐渐向高温方向移动, 从 203.10℃ 移动至 246.73℃; 通过 Kissinger 法拟合直线计算的改性树脂固化反应的活化能约为 11.441 03 kJ/mol; 通过 Ozawa 法计算改性树脂固化活化能约为 15.156 6 kJ/mol, 两种方法计算所得的结果较为相近。

关键词: 酚醛树脂; 腰果壳酚; 固化行为; 动力学

中图分类号: TQ323.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2015)03-0094-04

Curing Kinetics of Cardanol Modified Phenolic Resin

Liu Yuan¹, Du Jie¹, Luo Jun¹, Feng Xiaoqin²

(1. Engineering Technology Research Center for Materials Protection of Wear and Corrosion of Guizhou Province, Guiyang University, Guiyang 550005, China; 2. School of Chemical Engineering, Guizhou Institute of Technology, Guiyang 550003, China)

Abstract: On the basis of analyzing cardanol composition by GC-MS spectrogram, cardanol modified phenolic oligomer was synthesized by using cardanol, phenol, and formaldehyde. Furthermore, the oligomer was cured by DSC at different heat speed rates. Kissinger function and Ozawa function were employed to perform the kinetic analysis of curing behaviors of oligomers. The results show that the selected cardanol contains three components whose relative molecular mass was 300, 302, 304 respectively. Besides, the curing peak temperature of modified phenolic resin moves from 203.10℃ to 246.73℃; the curing reaction activation energy is about 11.441 03 kJ/mol obtained by Kissinger formula, and it is around 15.156 6 kJ/mol calculated by Ozawa formula, and the two results were quite similar with each other.

Keywords: phenolic resin; cardanol; curing behavior; kinetics

酚醛树脂常用于制备摩擦制动材料, 其磨损率和热衰退性能与固化行为密切相关^[1-2]。

腰果壳酚作为腰果壳油的有效成分常用于制备摩擦制动材料用改性酚醛树脂^[3], 但腰果壳酚是一种多种结构的混合物, 如果不经过分析直接投料难以精确控制其加入量, 但关于这方面几乎没有文献报道。此外, 虽然目前对酚醛树脂固化行为的研究日益增多^[4-8], 但关于腰果壳酚改性酚醛树脂固化动力学的研究同样鲜有报道。

笔者尝试首先使用气质联谱对腰果壳酚各分子量组成的含量进行定量分析, 然后进一步通过计算确定其平均分子量, 从而尽可能地实现对投料量的精确控制。随后使用腰果壳酚、苯酚、甲醛在碱性条件下制备腰果壳酚改性酚醛树脂, 利用差示扫描

量热 (DSC) 分析测试手段对改性树脂的固化过程进行了表征, 并分别以 Kissinger 方程和 Ozawa 方程对其固化行为进行了分析, 以期获得关于腰果壳酚改性酚醛树脂固化行为的重要工艺参数。

1 实验部分

1.1 原材料

苯酚: 分析纯, 重庆川东化工 (集团) 有限公司;

^{*} 贵州省教育厅产学研基地项目 (黔教合 KY 字 [2013]126 号), 贵州省科技厅联合基金项目 (黔科合 LH 字 [2014]7163 号), 贵州省科技厅工业攻关项目 (黔科合 GY 字 [2012]3038 号), 贵州省教育厅工程中心项目 (黔教合 KY 字 [2012]023 号)

联系人: 刘渊, 讲师, 主要从事高分子材料的合成、改性及成型加工研究

收稿日期: 2014-12-22

甲醛:分析纯,37%,重庆川东化工(集团)有限公司;

氨水:分析纯,25%,重庆江川化工有限公司;

腰果壳酚:工业级,上海渤瑞生物科技有限公司;

无水乙醇:分析纯,重庆川东化工(集团)有限公司。

1.2 仪器及设备

数显增力搅拌:G120-S型,江苏江阴保利科研器械有限公司;

旋转蒸发仪:RE52CS-1型,上海亚荣生化仪器厂;

循环水式多用真空泵:SHB-III型,河南长城科工贸有限公司;

真空干燥箱:DZF-6050型,上海博迅实业有限公司;

DSC仪:Q2000型,美国TA公司;

分析天平:BSA-124S型,赛多利斯科学仪器(北京)有限公司;

气质联谱(GC-MASS)分析仪:ISQ LT型,赛默飞世尔科技(中国)有限公司。

1.3 试样制备

(1)GC-MASS分析。

为精确计算腰果壳酚的加入量,在实验开始之前,采用气质联谱分析仪对腰果壳酚进行分析,分析条件为:进样口温度 250℃,离子源温度 270℃,60℃保持 5 min,以 15℃/min 速率升温至 270℃,再保持 8 min。质谱:70eV, EI 源。

腰果壳酚平均相对分子质量按照式(1)计算。

$$\overline{M} = \frac{\sum_{i=1}^n \omega_i M_i}{\sum_{i=1}^n \omega_i} \quad (1)$$

式中: $\overline{M}$ ——平均相对分子质量;

ω_i ——第 i 组分的百分含量;

M_i ——第 i 组分的相对分子质量。

(2)腰果壳酚改性酚醛预聚体的制备。

将 0.7 mol 预先熔化的苯酚装入带有强力搅拌的四口瓶中,然后加入 1.2 mol 的 37% 甲醛水溶液,打开电动搅拌器,在 50℃ 搅拌 1 h 后开始用恒压滴液漏斗滴加 15 g 的氨水,待氨水滴加完毕后,升温至 60℃ 并保温 1 h;然后一次性加入 0.3 mol 的腰果壳酚,并再次滴加 15 g 氨水,滴加完毕后升温至 65℃,保温反应 1 h,然后升温至 70℃ 反应 1.5 h,停止加热;将产物置于旋转蒸发仪中,在 70℃ 的条件

下进行减压蒸馏,直至无冷凝水流到收集瓶中时停止减压蒸馏;冷却至 50℃,再加入计量的乙醇,调节至适当的固含量,备用。

1.4 性能测试

取一定量的改性树脂体,在真空、80℃ 条件下干燥 1 h,然后取 5 份质量约为 20 mg 的干燥后样品,分别置于不同的铝坩埚中,在 DSC 分析仪上分别采用 5,10,15,20,25℃/min 的升温速率从 50℃ 升温至 380℃,氮气流 (50 mL/min) 保护。

2 结果与讨论

2.1 腰果壳酚的 GC-MASS 分析

腰果壳酚是腰果壳油的重要成分,其可以代替苯酚与甲醛发生聚合反应,但其自身并不是纯净物,而是多种结构相似化合物组成的混合物,其结构式见图 1。

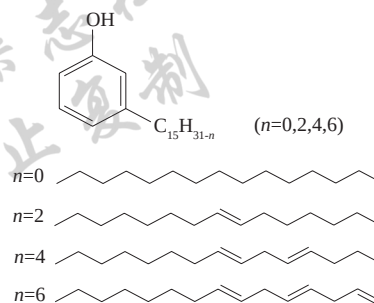


图 1 腰果壳酚结构简式

从图 1 可以看出,腰果壳酚在苯环的间位有一条碳原子数为 15 的饱和或不饱和的脂肪族碳链。

对腰果壳酚进行 GC-MASS 分析后的谱图及部分数据见图 2 及表 1。

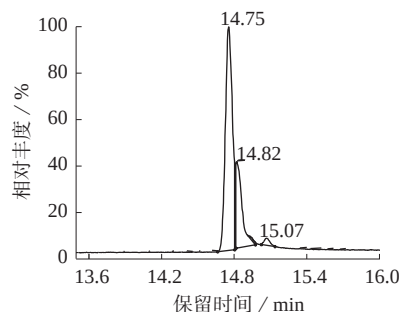


图 2 腰果壳酚 GC-MASS 保留时间

表 1 GC-MASS 部分分析数据

峰值保留时间/min	质核比	峰面积	峰面积百分比/%
14.75	302.3340	623 014 891.906	72.57
14.82	300.3367	218 816 885.43	25.49
15.07	304.3383	16 671 856.492	1.94

从腰果壳酚的质谱分析数据可以看出,实验中所使用的腰果壳酚仅有三种不同分子量的成分,即

只有 $n=0,2,4$ 的三种结构。根据式 (1), 计算得到腰果壳酚的平均相对分子量 $\bar{M} = 301.863\ 777 \approx 302$ 。

2.2 腰果壳酚改性酚醛树脂的 DSC 分析

图 3 是腰果壳酚改性酚醛树脂分别在升温速率为 5, 10, 15, 20, 25 °C/min 条件下的固化 DSC 曲线。

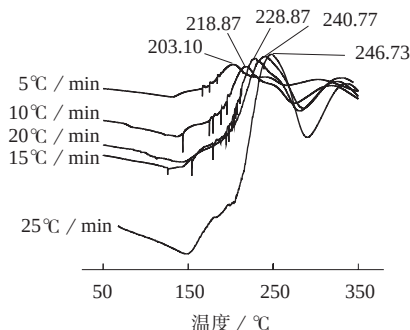


图 3 改性酚醛树脂的 DSC 曲线

从图 3 可以看出, 随着升温速率的加快, 改性树脂固化过程的反应热逐渐减小, 而固化峰值温度 (T_p) 则逐渐升高, 从 203.10 °C 移动至 246.73 °C。

2.3 Kissinger 法对固化行为的动力学分析

Kissinger 方程是分析物质在不同速率下升温 DSC 曲线的常用方法, Kissinger 法又称为等转化率法, 其优点在于可以避免因模型参数选择不适当而引起的误差, 可以较为准确地计算树脂固化的活化能, 其计算方法见式 (2)^[9]。

$$-\ln\left(\frac{\beta}{T_p^2}\right) = -\ln\left(\frac{AR}{E_a}\right) + \left(\frac{1}{T_p}\right) \cdot \left(\frac{E_a}{R}\right) \quad (2)$$

式中: β ——升温速率, K/min;

T_p ——固化峰值温度, K;

R ——理想气体常数, 8.314 J·mol/K;

A ——前置因子;

E_a ——活化能, J·mol。

利用 Kissinger 公式, 在不同的升温速率下, 以 $-\ln(\beta/T_p^2)$ 对 $1/T_p$ 作图可得到一条直线, 见图 4, 利用该直线的斜率可求得固化反应的活化能 E_a 。

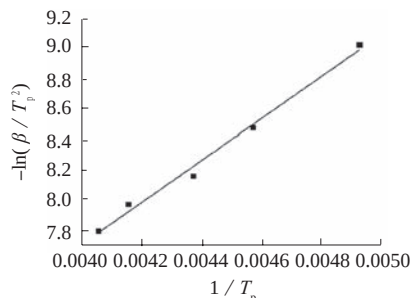


图 4 $-\ln(\beta/T_p^2)$ 对 $1/T_p$ 拟合直线

利用 Kissinger 方程拟合直线的斜率计算得腰果壳酚改性酚醛树脂固化反应活化能 E_a 为 11.441 03 kJ/mol。

2.4 Ozawa 法对固化行为的动力学分析

树脂固化过程中, 其升温速率 β 同 DSC 曲线中的固化反应峰值温度 T_p 有密切关系, 其具体关系见式 (3)^[7]:

$$\beta = A \exp[-E_a/(RT_p)] \quad (3)$$

Ozawa 方程通过对式 (3) 两边取对数得到:

$$\ln \beta = \ln A - \frac{E_a}{RT_p} \quad (4)$$

由 Ozawa 方程可以看出, 以 $\ln \beta$ 对 $1/T_p$ 作图可以得到一条直线, 见图 5, 其中斜率为 $-E_a/R$, 通过斜率可以求得固化反应的活化能。

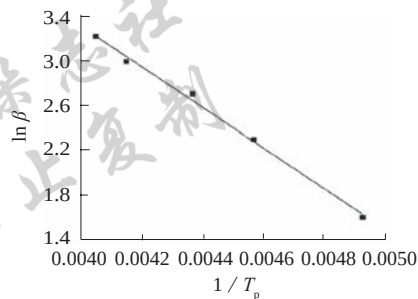


图 5 $\ln \beta$ 对 $1/T_p$ 拟合直线

利用 Ozawa 方程拟合直线斜率计算腰果壳酚改性酚醛树脂固化反应的活化能为 15.156 6 kJ/mol, 其计算结果同 Kissinger 法计算所得结果较为相近。

3 结论

(1) 气质联谱测试表明, 实验中所使用的腰果壳酚仅有相对分子量为 300, 302 和 304 的三种结构。

(2) DSC 测试表明, 随着升温速率的加快, 树脂固化的峰值温度逐渐向高温方向移动, 其数值从 203.10 °C 移动至 246.73 °C。

(3) 通过 Kissinger 法拟合直线计算的改性树脂固化反应的活化能约为 11.441 03 kJ/mol。

(4) 通过 Ozawa 法计算改性树脂固化活化能约为 15.156 6 kJ/mol, 其计算结果同 Kissinger 法计算的结果较为相似。

参考文献

- [1] Gurunath P V, Bijwe J. Friction and wear studies on brake-pad materials based on newly developed resin[J]. Wear, 2007, 263 (12): 1212-1219.

- [2] 朱永茂,殷荣忠,刘勇,等.2003-2004 年国外酚醛树脂及其塑料市场现状和技术进展[J].热固性树脂,2005,20(2):36-39.
Zhu Yongmao, Yin Rongzhong, Liu Yong, et al. Market situation and technological development of phenolic resin and phenolics abroad from 2003 to 2004[J]. Thermosetting Resin, 2005, 20(2):36-39.
- [3] 胡茂名,华一鸿,李雪,等.催化剂对 Resole 酚醛树脂结构与性能的影响[J].热固性树脂,2011,26(6):20-23.
Hu Maoming, Hua Yihong, Li Xue, et al. Effect of different catalysts on the structure and properties of resole phenolic resin[J]. Thermosetting Resin, 2011, 26(6):20-23.
- [4] 刘芝芳,吴志贤.酚醛环氧树脂固化动力学研究[J].南华大学学报:自然科学版,2006,20(4):108-110.
Liu Zhifang, Wu Zhixian. Curing kinetics of epoxy / phenol-formaldehyde resin[J]. Journal of Nanhua University: Science and Technology, 2006, 20(4):108-110.
- [5] 季庆娟,刘胜平,刘敏,等.酚醛树脂/木粉复合体系的固化动力学[J].高分子材料科学与工程,2008,24(3):41-43.
Ji Qingjuan, Liu Shengping, Liu Min, et al. Curing behaviors for phenolic resin / wood flour system[J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2008, 24(3):41-43.
- [6] 陈孝飞,李树杰,闫联生,等.硼改性酚醛树脂的固化及裂解[J].复合材料学报,2011,28(5):89-95.
Chen Xiaofei, Li Shujie, Yan Liansheng, et al. Curing and pyrolysis of boron-modified phenolic resin[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2011, 28(5):89-95.
- [7] 吴小晶,高俊刚,田丛.水性酚醛/环氧树脂的非等温固化动力学及性能[J].热固性树脂,2013,28(5):41-45.
Wu Xiaojing, Gao Jungang, Tian Cong. Non-isothermal cure kinetics and properties of waterborne phenolic / epoxy resin[J]. Thermosetting Resin, 2013, 28(5):41-45.
- [8] 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 Shengping. Study on curing kinetics for phenolic resins[J]. Thermosetting Resin, 2006, 21(5):10-12.
- [9] 叶晓川,曾黎明,张超,等.酚醛树脂固化的非模型拟合动力学研究[J].武汉理工大学学报,2012,34(1):36-40.
Ye Xiaochuan, Zeng Liming, Zhang Chao, et al. Model-free kinetic study of phenol formaldehyde resin cure[J]. Journal of Wuhan University of Technology, 2012, 34(1):36-40.

意大利企业推出再生 PET 食品包装

总部位于意大利 Bologna 的热塑性塑料包装生产商 ILIP SRL 公司宣布准备开始生产 100% 再生 PET 制成的食品包装产品。

ILIP 是 ILPA 集团主要的业务部门,最近新增了一项再生 PET 净化工艺。该公司表示,该系统在 2014 年通过了欧洲食品安全局的批准,是生产符合直接食品接触类规定的包装产品不可缺少的先决条件。

该公司称其可在企业内部管理塑料回收:包括清洗和研磨消费后产品,挤出再生 PET 材料以及生产最终成品。

(中塑在线)

全球生物基材料和化学品产能将跃升

产业情报机构 Lux Research 近日发布报告称,受美国 and 巴西市场增长带动,2018 年全球生物基材料和化学品 (BBMC) 产能将跃升至 740 万 t 以上。

该报告指出,原料方面,糖和淀粉仍将据主导地位(占总产能的 58%),但由木质纤维素(如稻壳和玉米秸秆)生产的生物基化学品的产能增长最为迅猛,复合年增长率将高达 85%。产品方面,中间体、聚合物将占据主导地位。乳酸和乙二醇等中间化学品产能达 294 万 t,将占总产能近 40% 的份额。聚合物如聚乳酸和聚乙烯的产能达 239 万 t,将占总产能的 32%。生物质油及衍生物的增长最快,其增幅将高达 38%,2018 年产能有望超过 100 万 t。专用化学品增速将有所减缓。乙酸乙酯、乙酸丁酯、增塑剂、金合欢烯等专用化学品,2010 年产能还几乎为零,而 2014 年产能已迅速扩增至 58.2 万 t;不过,由于计划扩产的厂商数量有限,该领域 2018

年前的增长相对较为缓慢,复合年增长率仅为 4%。

(工程塑料网)

新技术可用玉米芯高效制备 PET 树脂

日本群馬大学一个研究小组最新公布的成果显示,他们开发出利用农业废弃物玉米芯高效制作工业生产常用的 PET 树脂技术,这一技术有望为缓解全球气候变暖做出贡献。

PET 可用于制作薄膜片材、包装瓶、电子电器、汽车配件等。通常的 PET 树脂以对苯二甲酸为主要原料,而对苯二甲酸则是从石脑油中提炼出来。

玉米脱粒后,剩下的玉米芯通常被视为农业废弃物。群馬大学助教橘熊野率领的研究小组利用玉米芯内含有的半纤维素制作出糖醛,然后利用催化剂将其转变为对苯二甲酸。研究小组检测后发现,对苯二甲酸的碳元素完全来自生物质。

接下来,他们将对苯二甲酸与用于石油脱硫等的 6 种催化剂组合在一起,实现了化学反应,最终制成 PET 树脂。

目前,虽然存在利用可食用生物质资源制造 PET 树脂的技术,但会大量消耗粮食。此外,也有利用转基因微生物、以植物的茎等为原料制作出生物燃料和化学品的技术,但是生产效率很低,而上述新研发技术则很容易实现工业化生产。

研究小组表示,利用生物质资源制作出 PET 树脂,将有助固定二氧化碳,从而为解决气候变暖做出贡献。这一方法达到实用化后,日本每年可固定约 97 万 t 二氧化碳,如在全球应用,将可能完全改变 PET 树脂的生产方法。(慧聪网)