

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2014.06.023

磷酸盐酸性对酚醛树脂性能的影响

苗蔚,程文喜,魏凤春,夏绍灵,彭进

(河南工业大学材料科学与工程学院,郑州 450007)

摘要:分别用3种酸性不同的磷酸盐,即 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 、 CaHPO_4 和 $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ 和含六次甲基四胺质量分数4%的B阶酚醛树脂(PF)共混,热压成型制备磷酸盐改性PF,磷酸盐的质量分数均为10%。研究磷酸盐的酸性对PF性能的影响。红外光谱分析表明, CaHPO_4 和 $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ 与PF反应生成了磷酸酯。热失重分析结果表明,3种磷酸盐均可提高PF的耐热性, $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ 的提高幅度最大,其改性PF失重5%时的温度比纯PF提高了55℃, CaHPO_4 次之。冲击强度测试结果表明, CaHPO_4 和 $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ 改性PF的冲击强度稍有提高,而 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 改性PF的冲击强度有所降低;3种磷酸盐均能够提高PF的硬度。

关键词:酚醛树脂;酸性;磷酸盐;耐热性;力学性能

中图分类号: O632.7+2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2014)06-0103-04

Effect of Phosphate Salt Acidity on Properties of Phenolic Resin

Miao Wei, Cheng Wenxi, Wei Fengchun, Xia Shaoling, Peng Jin

(College of Materials Science and Engineering, Henan University of Technology, Zhengzhou 450007, China)

Abstract: Three kinds of phosphate salt with different acidity, namely $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, CaHPO_4 and $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$, were used to modify B-stage PF containing methenamine mass fraction of 4%, the mass fraction of the phosphate salt is 10%. The effect of the acidity of phosphate salt on the properties of PF were studied. Fourier transform infrared spectroscopy analysis show that phosphate ester between CaHPO_4 or $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ and PF were formed. The thermogravimetric analysis results show that the heat resistance of three kinds of the modified PF all increase, in which $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ modified PF performs best, whose temperature at 5% weight loss is 55℃ higher than that of the pure PF. Impact strength test results show that the impact strengths of CaHPO_4 or $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ modified PF increase slightly, but that of $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ modified PF decreases. The addition of phosphate salts all increase the hardnesses of the modified PF.

Keywords: phenolic resin; acidity; phosphate salt; heat resistance; mechanical property

酚醛树脂(PF)具有良好的耐酸性能、力学性能、耐热性能,广泛应用于防腐蚀工程、胶粘剂、阻燃材料、砂轮片制造等行业。随着工业的不断发展,对PF进行改性,提高其耐热性,以满足实际需要是研究的重点。目前常用的方法有:共聚改性、引入高碳含量官能团、杂原子改性以及纳米改性等^[1]。A. M. Kawamoto等^[2]用水杨醇和硼酸制备硼酚醛树脂(BPF),在傅立叶变换红外光谱(FTIR)谱图上可观察到B—O基团的吸收带,与传统PF相比,BPF具有更优异的力学性能。肖娜等^[3]用硼酸对PF进行改性,制得具有耐高温性能的BPF。通过热分析和强度试验考察其性能。结果表明,BPF的耐热性能明显优于传统的热塑性PF,硼质量分数为8%时的效果较佳,BPF的热失重分解温度比纯PF提高110℃,冲击强度提高120%。齐士成等^[4]制备了热固性碳硼烷PF,结果表明,碳硼烷PF在氮气和空

气氛下900℃时的质量保持率分别为88.9%和92.9%,远高于传统的PF。笔者在文献[5]中用磷酸、硼酸和氢氧化铝改性B阶PF,发现改性剂的酸性对PF具有重要的影响,但是磷酸、硼酸和氢氧化铝三者的酸性跨度大,而且元素组成区别较大。笔者采用元素组成接近、酸性不同的磷酸盐,即 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 、 CaHPO_4 和 $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ 与B阶PF进行共混改性,研究改性剂的酸性对PF性能的影响。

1 实验部分

1.1 主要原材料

$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$:分析纯,天津市科密欧化学试剂有限公司;

CaHPO_4 :食品级,连云港东泰食品配料有限公

联系人:苗蔚,副教授,主要研究方向为功能高分子和工程塑料的制备与应用

收稿日期:2014-03-24

司;

$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$: 食品级,河南金润食品添加剂有限公司;

PF: 工业级,含质量分数为 4% 的六次甲基四胺,郑州裕华化工有限公司。

1.2 主要仪器与设备

万能粉碎机: FW-100, 北京中兴仪器有限公司;

电热鼓风干燥箱: 101-2ABS 型, 北京市光明医疗器械厂;

平板硫化机: XLB-D/Q400×400 型, 郑州鑫和机器制造有限公司;

FTIR 仪: IRprestige-21 型, 日本岛津公司;

硬度计: PTC-511A 型, 美国 PTC 公司;

冲击试验机: XJ-300A 型, 吴忠市材料试验机有限公司;

热失重 (TG) 仪: WCT-2C 型, 北京光学仪器厂。

1.3 试样制备

改性 PF 的配方见表 1。将 PF 粉和磷酸盐用万能粉碎机直接混合, 然后放入自制试样模具中, 在平板硫化机中于 30 MPa 压力、170℃ 下固化 30 min, 制备 80 mm×10 mm×4 mm 的试样, 试样脱模后在鼓风干燥箱中于 180℃ 下固化 60 min。

表 1 改性 PF 配方

试样编号	磷酸盐种类	磷酸盐质量分数 / %	PF 质量分数 / %
PF		0	100
PF310	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	10	90
PF210	CaHPO_4	10	90
PF110	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$	10	90

1.4 性能测试与表征

FTIR 分析: 将试样在研钵中研磨成粉末状, 取少量粉末放入 KBr 中制成压片, 将压片放入 FTIR 仪中进行测试。

TG 分析: 温控范围为 0~650℃, 空气气氛, 升温速率为 10℃/min, 以 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 作参比样。

冲击强度按 GB/T 1043-1993 测试, 试样尺寸为 80 mm×10 mm×4 mm, 冲击速率为 2.9 m/s。每个配方测试 3 次, 取其平均值。

球压硬度按 GB/T 3398.1-2008 测试, 每个配方测 10 次, 取其平均值。

2 结果与讨论

2.1 FTIR 分析

磷酸盐、纯 PF 及磷酸盐改性 PF 的 FTIR 谱图如图 1 所示。

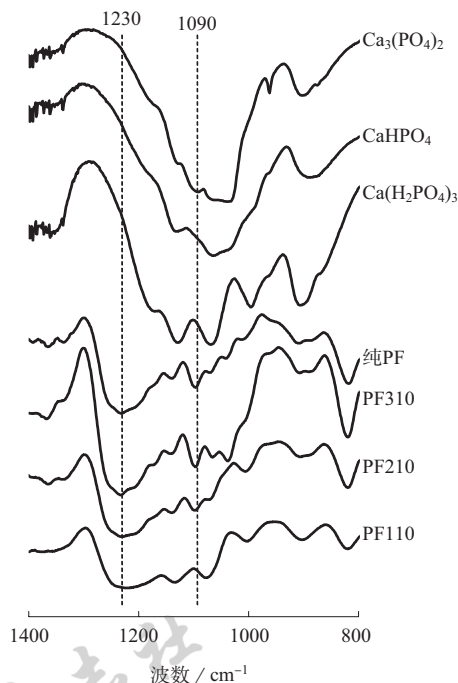


图 1 磷酸盐、纯 PF 及磷酸盐改性 PF 的 FTIR 谱图

由图 1 可以看出, 纯 PF 结构中酚羟基的振动吸收峰出现在 1230 cm^{-1} 处, 醇羟基的振动吸收峰出现在 1090 cm^{-1} 处。当用 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 改性 PF 后, PF310 在这两处的峰依旧存在, 而且强度基本不变, 说明 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 与 PF 的酚羟基基本不发生化学反应。但是, 当 PF 分别用 CaHPO_4 和 $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ 改性后, 随着磷酸盐中氢含量的增加, PF210, PF110 在 1230, 1090 cm^{-1} 处的峰强度依次减弱, 说明改性剂的酸性对于 PF 的酚羟基有重要的影响。这是因为 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 中不含磷羟基, 与 PF 中的酚羟基没有反应活性; 而 CaHPO_4 和 $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ 中含有磷羟基, 它们与 PF 中的酚羟基反应生成磷酸酯, 降低了改性 PF 中的酚羟基含量, 而且 $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ 中的磷羟基含量高, 酸性大, 更加容易与 PF 中的酚羟基反应生成磷酸酯, 从而明显降低了改性 PF 中的酚羟基含量。

2.2 TG 分析

纯 PF 及磷酸盐改性 PF 的 TG 曲线如图 2 所示。

由图 2 可以看出, 在 PF 中加入磷酸盐后, 改性 PF 的 TG 曲线向高温方向移动, 说明改性 PF 的耐热性能得到提高, 例如纯 PF 在失重 5% 时的温度 ($T_{5\%}$) 为 205℃, PF310 的 $T_{5\%}$ 为 210℃, 与纯 PF 的 $T_{5\%}$ 相比, 温度提升幅度不大; 而 PF210 的 $T_{5\%}$ 为 230℃, 与纯 PF 的 $T_{5\%}$ 相比, 温度提升 25℃; PF110 的 $T_{5\%}$ 为 260℃, 相比纯 PF 的 205℃, 提高了 55℃,

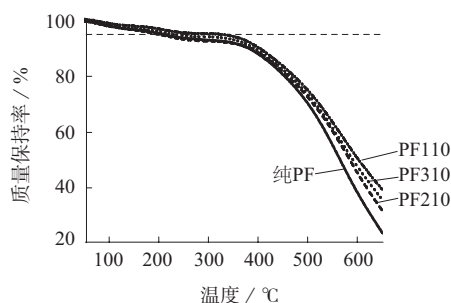


图2 纯PF及磷酸盐改性PF的TG曲线

效果显著。这是因为在PF中,酚羟基是其耐热性能的薄弱环节,影响其耐热性能,当用磷酸盐改性PF后, $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ 与PF生成了较多的磷酸酯,大大降低了PF110中的酚羟基含量,其耐热性能最好; CaHPO_4 与PF生成的磷酸酯次之,使PF210的耐热性能次之;而 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 基本不与PF反应,只是因为PF中加入了耐热性更好的 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$,从而使PF310的耐热性能稍有提高。

2.3 冲击强度分析

纯PF及磷酸盐改性PF的冲击强度如图3所示。

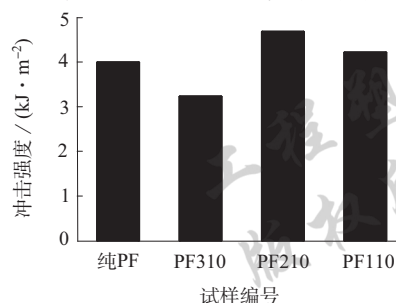


图3 纯PF及磷酸盐改性PF的冲击强度

由图3可看出,纯PF的冲击强度为 3.99 kJ/m^2 ; 当加入 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 后,PF310的冲击强度降到 3.23 kJ/m^2 ; 当加入 CaHPO_4 后,PF210的冲击强度提高到 4.68 kJ/m^2 ,与纯PF的冲击强度相比提高17.3%; 当加入 $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ 后,PF110的冲击强度提高到 4.22 kJ/m^2 ,与纯PF的冲击强度相比仅提高5.8%。这可能是因为PF中加入 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 后,阻断了PF分子的网络结构,从而降低了PF310的韧性,而 CaHPO_4 和 $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ 能与PF反应生成化学键,从而较好地结合到PF中,有利于力的传递,因而PF210,PF110的韧性得到提高,但是由于 $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ 的酸性较大,催化PF的固化反应,使得改性PF的交联度显著增加,反而降低了PF110的韧性,综合两方面的作用, $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ 对PF韧性的提高不大。

2.4 硬度分析

纯PF及磷酸盐改性PF的硬度如图4所示。

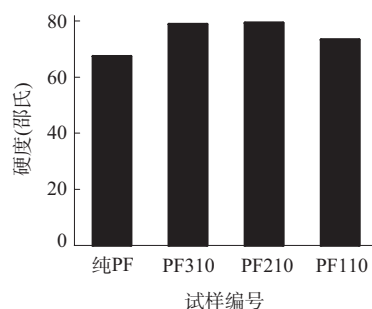


图4 纯PF及磷酸盐改性PF的硬度

由图4可以看出,加入磷酸盐后,改性PF的硬度均得到提高,其中,PF310和PF210的硬度得到较明显的提高,而PF110的硬度提高较小。由于磷酸盐的硬度比纯PF的高,因而改性PF的硬度均比纯PF的高,同时,由于 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, CaHPO_4 与PF的相容性较 $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ 差, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, CaHPO_4 在PF310,PF210的表层富集较多,使PF310,PF210的硬度提高幅度较大,而 $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ 在PF110的表层富集较少,使PF110的硬度提高幅度较小^[2]。

3 结论

(1) 用质量分数为10%的 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 改性PF, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 不含磷羟基,不与PF中的酚羟基发生反应,其对PF的耐热性提高幅度不大,它的加入降低了PF的冲击强度,但提高了其硬度。

(2) 用质量分数为10%的 CaHPO_4 改性PF,由于 CaHPO_4 含有磷羟基,能与PF中的酚羟基发生反应,生成磷酸酯,提高了PF的耐热性,PF210的 $T_{5\%}$ 比纯PF提高了 25°C ,同时提高了其冲击强度和硬度。

(3) 用质量分数为10%的 $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ 改性PF,由于 $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ 含有磷羟基,而且酸性较强,能够与PF中更多的酚羟基发生反应,生成磷酸酯,大幅度提高了PF的耐热性,PF110的 $T_{5\%}$ 比纯PF提高 55°C ,同时提高了其冲击强度和硬度。

参考文献

- [1] 蒋海云,杭祖圣,王继刚,等. 酚醛树脂的热改性方法及研究进展[J]. 材料工程,2011(10):91-96.
Jiang Haiyun, Hang Zusheng, Wang Jigang, et al. Thermal modifying methods and progress of phenol-formaldehyde resin[J]. Journal of Materials Engineering, 2011(10):91-96.
- [2] Kawamoto A M, Pardini L C, Diniz M F, et al. Synthesis of a boron modified phenolic resin[J]. Aerosp Technol Manag, São José dos Campos, 2010, 2(2):169-182.
- [3] 肖娜,徐三魁,彭进,等. 硼酸改性酚醛树脂的制备与表征[J]. 化学世界,2010,51(9):538-540.
Xiao Na, Xu Sankui, Peng Jin, et al. Boron modified phenolic resin

heat of synthesis and characterization[J]. Chemical World, 2010, 51(9):538-540.

- [4] 齐士成,汪尧双,王红睿,等. 碳硼烷酚醛树脂的合成及性能研究[J]. 航空材料学报, 2014, 34(1):46-51.
- Qi Shicheng, Wang Yaoshuang, Wang Hongrui, et al. Synthesis and properties of m-carbonrane-based bisphenol-type phenolic resin[J].

Journal of Aeronautical Materials, 2014, 34(1):46-51.

- [5] 程文喜,苗蔚,张猛. 改性剂的酸性对酚醛树脂的影响[J]. 化工新型材料, 2010, 38(6):74-76.
- Cheng Wenxi, Miao Wei, Zhang Meng. The effect of the additive acidity on phenolic resins[J]. New Chemical Materials, 2010, 38(6):74-76.

纳米碳材料的研发为无汞催化剂开辟了新思路

不久前,清华大学魏飞教授和中国科学院金属研究所苏党生教授研究团队发现,作为非金属碳材料,掺氮碳纳米管比金属催化剂(触媒)更绿色、更环保,且对乙炔氯化反应具有显著的催化活性。

业内专家认为,纳米碳材料为无汞催化剂的研究开辟了新的思路。其作为一类重要的非金属催化剂材料具有广阔的应用前景,尤其是为高效、绿色生产聚氯乙烯开辟了新的研究方向。

清华大学和中国科学院金属研究所研究发现,在碳纳米管催化剂中掺杂氮原子是催化剂具有优异催化活性的关键。通过氮掺杂,碳纳米管催化剂表现出了和传统金属催化剂(例如铜)相近的催化能力,掺氮碳纳米管的反应转换频率高达 $2.3 \times 10^3 \text{ s}^{-1}$ 。更为重要的是,经 500 min 的乙炔氯化反应评价,掺氮碳纳米管催化剂的稳定性显著优于铜、铋等催化剂,且不像汞催化剂那样存在高温失活现象,因而碳材料催化剂具有很好的工业应用潜力。

研究人员通过比较不同氮物种的作用发现,季氮物种的含量和反应活性呈现较好的正比关系。结合密度泛函理论计算,证明了季氮物种是主要催化活性位点。更进一步的理论计算揭示了在碳材料催化剂上的反应路径,证明乙炔吸附是反应中最重要的步骤,掺杂氮原子增强了乙炔分子在活性位上的吸附,进而提高了催化活性。通过电子结构分析发现,乙炔分子在碳材料上的吸附机理和在金属催化剂上是截然相反的。这是因为氮掺杂改变了催化剂的酸碱性从而影响了反应分子和催化剂之间的作用形式。不仅仅是氮原子,纳米碳材料上其它几种杂原子对于调节和控制碳材料催化剂的性质也起着重要作用。

目前,清华大学已经掌握了千吨级碳纳米管制备的工艺,正在研究用于氯乙烯工业的低成本掺氮碳纳米管基催化剂,有望为高效、绿色生产聚氯乙烯提供新途径。

(环球塑化网)

英添加剂生产商禾大收购西普

英国特种添加剂生产商禾大收购了位于四川省绵阳市的非上市天然特种化学品生产商四川西普化工股份有限公司 65% 的股份,收购价约为 5810 万美元。

禾大除在英国的总部工厂外,还在美国、荷兰、新加坡、印度和日本建有工厂,该交易是其在亚洲迈出的重要一步。

行政总裁说,这是禾大公司扩大在快速发展的市场和新兴市场业务这一战略向前迈出的重要一步。该公司将在利基市场和可再生技术领域拥有更强势的平台,帮助他们开拓客户群和推动亚洲的销售增长。

在今年举行的中国国际橡塑展上接受采访时,该公司的业务开发经理补充说,此次收购很明显地反映了禾大迎合亚洲客户的趋势。总体来看,禾大公司在亚太地区的增长迅猛,他们希望大幅扩张特种化学品市场份额。

该公司下属聚合物添加剂业务部的市场营销经理说道,中国是禾大的核心市场,此次交易将让公司更快响应本地客户需求。禾大将专注于中国的聚合物添加剂和润滑剂市场。

(环球塑化网)

SABIC 与 SK 化学合资共建 PE-mLLD 工厂

SABIC(沙特基础工业公司)与韩国 SK 化学日前共同对外宣布,双方拟将投资 5.96 亿美元合资共建一座茂金属线型低密度聚乙烯(PE-mLLD)生产工厂。

新建工厂坐落于新加坡,SK 与 SABIC 各持 50% 股份。待工程项目正式完工后,该合资工厂将采用 SK 专利 Nexlene 技术进行 PE-mLLD 的生产。此外,新建工厂还负责为全球各大市场提供聚烯烃塑料、聚烯烃弹性体等产品。

据悉,此前 SK 在韩国蔚山已建有一座 PE-mLLD 生产工厂,产能为 23 万 t/a。待合资工厂正式投产运营后,双方还可能在沙特阿拉伯再建第二座新工厂。

采用 Nexlene 技术生产的 PE-mLLD 产品将成为两家公司业绩的增长引擎。与此同时,为保持市场竞争力,生产出更多高端聚乙烯(PE)产品,新建合资工厂将会不断对 Nexlene 技术进行升级换代。

全球 PE-mLLD 市场一直被日本、美国等国家的公司垄断。近几年来,韩国、中国以及沙特阿拉伯的企业对 PE-mLLD 的生产及研究取得了很多突破性进展,进一步增强了市场主体的多样化。

(中塑在线)

SABIC 新型透明导电聚碳酸酯薄膜面世

SABIC 与新加坡 Cima Nano Tech 公司合作开发了一种透明导电聚碳酸酯薄膜。两家公司称,此举首开行业先河。

SABIC 表示,此次合作为一系列新型智能技术在消费电子和家用品以及汽车、建筑和医疗保健应用中的使用开启了大门。

SABIC 消费电子营销总监 Matt Gray 说,透明导电聚碳酸酯是一种突破性的材料,是消费电子和其它重要行业的客户一直在寻找的。Cima Nano Tech 公司高层管理者 Jon Brodd 表示,该研究结合了 SABIC 公司的 Lexan 聚碳酸酯薄膜和 Cima Nano Tech 公司的 Sante 纳米颗粒技术,带来了透明度极佳、具有卓越导电性和高度柔韧性的导电材料。

他说,除了能够达到显示器和触摸屏应用的光学级规格外, Sante 纳米颗粒技术还更具成本效益,因为其通过湿涂和卷式工艺进行涂覆,取代了单张式工艺。(中国聚合物网)