

PPO 改性线性酚醛树脂的热降解动力学研究

理莎莎 齐暑华 刘乃亮 曹 鹏

(西北工业大学理学院应用化学系, 西安 710129)

摘要 以聚苯醚(PPO)改性线性酚醛树脂。采用热重分析法研究了不同升温速率下 PPO 改性酚醛树脂的热降解过程, 通过非模型拟合法中的 Flynn-Wall-Ozawa 法、Friedman 法和 Kissinger 法计算了降解过程的热降解活化能。结果表明, 该树脂的热降解活化能随转化率的提高呈现先升高后降低再升高的态势, 转化率为 10% 时, 活化能最高, 转化率为 80% 时, 活化能最低。

关键词 聚苯醚 线性酚醛树脂 热降解动力学 非模型拟合

酚醛树脂是世界上最早实现工业化的合成树脂, 迄今已有近百年的历史。通过改变苯酚、甲醛的配比, 使用不同类型的催化剂即可制得不同性能的酚醛树脂^[1]。酚醛树脂具有优良的耐热性、尺寸稳定性、成型加工性, 但由于亚甲基连接的刚性芳环紧密堆砌, 使得树脂基体脆性大; 酚羟基和亚甲基容易氧化, 对树脂耐热性和耐老化性能有所限制^[2]。随着工业的发展, 对酚醛树脂的性能提出了更高的要求, 提高其韧性及耐热性是酚醛树脂的发展方向。

聚苯醚(PPO)不仅具有优良的物理力学性能、电气绝缘性及耐热性, 而且其高温下的耐蠕变性较好。由于分子不含有任何水解基团, 耐水性突出; 分子链极性较弱, 耐化学药品性和电绝缘性能好; 主链中大量的苯环和已被封闭的活性位点使分子链具有较高的刚性和分子间凝聚力, 因而热稳定性较好^[3-4]。以 PPO 改性热塑性酚醛树脂, 不仅可以提高其耐热性, 还能使电绝缘性、力学性能及耐水性有所增强。

笔者合成了 PPO 改性线性酚醛树脂, 研究了其热降解过程, 并通过 Flynn-Wall-Ozawa、Friedman 和 Kissinger 等非线性拟合法分析了不同升温速率下 PPO 改性线性酚醛树脂的热降解活化能的变化情况。

1 实验部分

1.1 原材料

苯酚: 分析纯, 天津大茂化学试剂厂;

甲醛: 分析纯, 西安化学试剂厂;

酸性催化剂: 分析纯, 天津市致远化学试剂有限公司;

六次甲基四胺: 分析纯, 天津市登丰化学有限公司;

PPO: 工业级, 美国 GE 公司。

1.2 仪器、设备

傅立叶变换红外光谱 (FTIR) 仪: WQF-31 型, 北京第二光学仪器厂;

热分析仪: SDT Q600 型, 美国 TA 公司。

1.3 试样制备

将物质的量之比为 1:(0.7~0.9) 的苯酚和甲醛 4 份的 PPO 及 1.5 份的酸性催化剂置于三口烧瓶中, 在 70℃ 搅拌条件下混合, 混合物完全溶解后, 升温至 90℃ 反应 3h, 冷却至室温即可得到 PPO 改性的线性酚醛树脂。

1.4 性能测试

FTIR 分析: 将样品涂覆在 KBr 片上, 扫描范围 500~4000 cm^{-1} , 扫描次数为 32 次, 分辨率为 2 cm^{-1} 。

TG 分析: 称取 5~10 mg 样品, 测试温度范围为室温至 700℃, 升温速率分别为 5、10、15℃/min 和 20℃/min, 测试气氛为空气, 流量为 20 mL/min。

2 结果与讨论

2.1 改性酚醛树脂的 FTIR 分析

图 1 示出改性酚醛树脂的 FTIR 谱图。由图 1 可知, 对于未改性的线性酚醛树脂, 3367 cm^{-1} 处为羟基的伸缩振动吸收峰; 2995 cm^{-1} 处为甲基的不对称伸缩振动吸收峰; 2920 cm^{-1} 处为亚甲基的不对称伸缩振动吸收峰; 1710 cm^{-1} 处为酯键的伸缩振动峰; 1595、1516 cm^{-1} 处为苯环骨架的振动吸收峰; 1145、1105 cm^{-1} 处为脂肪醚的伸缩振动吸收峰; 827 cm^{-1} 处为苯环骨架的弯曲振动吸收峰。由图 1 可见, 改性前后酚醛树脂的 FTIR 谱图基本一致, 说明酚醛树脂主体结构没有改变。但是改性后的酚醛树脂在 3367、2995 cm^{-1} 和 1710 cm^{-1} 处的吸收峰强度

减弱,说明酚醛树脂与 PPO 发生反应后的酚羟基、甲基和酯键减少; 1145 cm^{-1} 和 1105 cm^{-1} 处的吸收峰消失,说明酚醛树脂中的长链醚键发生断裂;而在 1233 cm^{-1} 和 1305 cm^{-1} 处出现芳香醚的伸缩振动吸收峰,说明 PPO 连接到酚醛树脂结构中。

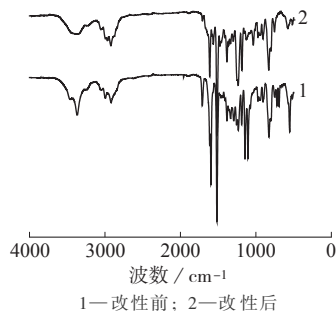
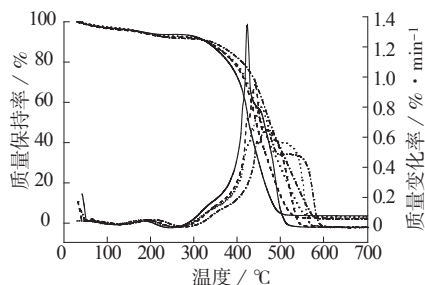


图1 PPO 改性前后线性酚醛树脂的 FTIR 谱图

2.2 PPO 改性线性酚醛树脂的热降解过程分析

图2示出酚醛树脂在不同升温速率下的 TG-DTG 曲线。从图2可以看出,酚醛树脂的热降解过程可以分为三个阶段:在低于 300°C 温度范围内,热降解速率在 200°C 附近出现极大值,这一阶段的质量损失主要是树脂中残存的水分蒸发和未反应的小分子物质分解所引起的^[5];在 $300\sim 500^\circ\text{C}$ 范围内,最大热降解速率出现在 420°C 附近,这一阶段树脂质量的减少主要源于树脂中的羟甲基、醚键和羰基的氧化分解^[6];在温度大于 500°C 以后,酚醛树脂中的酚羟基发生脱水环化成碳反应^[7],酚醛树脂热降解速率降低,质量损失减少。随着升温速率提高,热失重曲线逐渐向高温方向移动,最大热失重速率所对应的温度也向高温方向移动,这是因为升温速率提高使样品在相同温度下受热时间变短,热降解的产物的释放发生滞后所致。



— $5^\circ\text{C}/\text{min}$; --- $10^\circ\text{C}/\text{min}$; $15^\circ\text{C}/\text{min}$; ---- $20^\circ\text{C}/\text{min}$

图2 不同升温速率下 PPO 改性线性酚醛树脂的热降解曲线

2.3 PPO 改性线性酚醛树脂热降解动力学分析

热降解动力学研究的目的在于分析聚合物降解动力学过程,研究聚合物降解过程中的活化能变化,表征聚合物降解的难易程度。通常热分析的研究方

法有等温动力学分析和非等温动力学分析,在分析过程中可以采用模型拟合和非模型拟合两种方法。模型拟合法研究等温动力学可以获得可信度较高的反应动力学结果。非模型拟合法可以在缺乏模型数据的情况下进行计算,所得结果较为稳定,并且通过活化能与转化率的变化曲线可以辨别多步反应,获得反应机理信息^[8-9]。笔者采用非等温动力学分析 PPO 改性线性酚醛树脂的热降解动力学过程,运用非模型拟合法中的等转化率 Flynn-Wall-Ozawa 法^[10-12]和 Friedman 法^[13]进行活化能求解,并通过非等转化率 Kissinger 法^[14]进行验证。

Flynn-Wall-Ozawa 动力学分析方法是一种等转化率积分方法,它避开了反应机理函数的选择而直接求出热降解活化能^[15-16]。其表达式见式(1)。

$$\lg \beta = \lg [AE_a / RF(\alpha)] - 2.315 - 0.4567E_a / RT \quad (1)$$

式中: β ——升温速率, $\text{K} \cdot \text{min}^{-1}$;

A ——指前因子, min^{-1} ;

E_a ——表观活化能, $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$;

R ——气体常数,其值为 $8.314\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$;

α ——转化率, %;

T ——转化率为 α 时的温度, K ;

$F(\alpha)$ —— α 的函数, α 一定时 $F(\alpha)$ 、 A 为常数。

根据式(1),以 $\lg \beta$ 对 $1/T$ 作拟合直线,其斜率即为 $-0.4567E_a/R$,进而可求得 E_a 。

Friedman 法是一种等转化率微分方法,在计算过程中没有假设,计算结果较为精确。其表达式见式(2)。

$$\ln(d\alpha/dt) = \ln A + \ln f(\alpha) - E_a / RT \quad (2)$$

式中 $d\alpha/dt$ 为热失重的变化率, $f(\alpha)$ 是 α 的函数,当 α 一定时 $f(\alpha)$ 为常数,其余同式(1)。根据式(2),以 $\ln(d\alpha/dt)$ 对 $1/T_a$ 作拟合直线,其斜率即为 $-E_a/R$,即可求得 E_a 。

Kissinger 法是一种微分法,该法不涉及到 TG 曲线始点和终点的判断,也不受基线漂移带来的影响,取微分热失重(DTG)曲线中重现性较好的峰值温度作为主要的求解基础数据,其求解的数据较为可靠。该方法假定热降解曲线的峰值处的反应速率最大,且反应服从动力学方程,其表达式见式(3)。

$$\ln(\beta/T_p^2) = \ln(AR/E_a) - E_a / RT_p \quad (3)$$

式中 T_p 为热降解速率最大时的温度,其余同式(1)。根据式(3),由 $\ln(\beta/T_p^2)$ 与 $1/T_p$ 的拟合直线斜率即可求出反应活化能 E_a 。

图3、图4分别为PPO改性酚醛树脂热降解过程中 $\lg \beta$ 与 $1/T$ 和 $\ln(d\alpha/dt)$ 与 $1/T$ 的拟合直线。由图3、图4可以看出, $\lg \beta$ 、 $\ln(d\alpha/dt)$ 与 $1/T$ 呈现出较好的线性关系。在转化率为5%和10%时的拟合直线斜率与转化率大于10%时稍有不同,说明在不同的转化率阶段反应机理是不同的^[17],即PPO改性酚醛树脂的热降解过程是一个复杂的动力学反应过程。

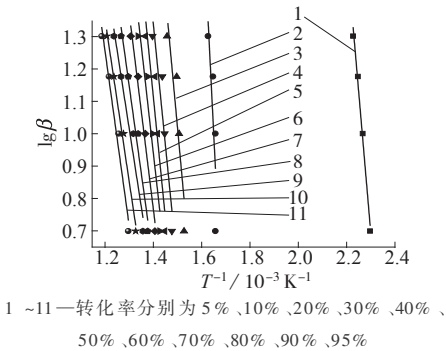


图3 $\lg \beta$ 与 $1/T$ 的拟合直线

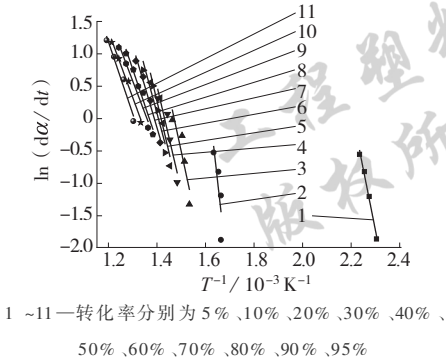


图4 $\ln(d\alpha/dt)$ 与 $1/T$ 拟合直线

Flynn-Wall-Ozawa 法和 Friedman 法计算得到的活化能 E_a 与转化率 α 的关系如表1所示。由表1可知,活化能 E_a 呈现先升高后降低又升高的态势。在反应的初始阶段,反应活化能急剧升高,当转化率为10%时,活化能最高。此后,反应活化能又急剧降低,在转化率达到20%时基本平稳,然后缓慢降低,直至转化率为80%时达到最低,后又稍有上升。由图2可知,当转化率为10%时,温度在328~340℃之间,酚醛树脂进入热降解阶段,由表1可知,此时的热降解活化能最高,说明PPO改性线性酚醛树脂需要较多的能量才能开始进行热降解,这也说明了PPO有助于提高酚醛树脂的耐热性。随着树脂热降解过程的进行,树脂中的羟甲基、醚键和羰基逐渐减少,活化能逐渐降低。当转化率为80%时,温度在462~534℃之间,酚醛树脂进入碳化反应阶

段,随着降解机理的改变,活化能又稍有提高。两种方法的计算结果基本吻合,说明两种方法确定的PPO改性酚醛树脂热降解反应过程是相同的,并且通过活化能与转化率之间的变化关系可知PPO改性线性酚醛树脂的热降解过程分为三个阶段。Flynn-Wall-Ozawa 法和 Friedman 法计算得到的PPO改性酚醛树脂的热降解过程的平均反应活化能分别为132.66 kJ/mol 和 129.89 kJ/mol。

表1 不同方法计算得到的活化能

转化率 / %	活化能 / kJ · mol ⁻¹	
	Flynn-Wall-Ozawa 法	Friedman 法
5	158.38	157.68
10	274.01	279.57
20	147.54	145.90
30	136.31	134.30
40	136.30	133.71
50	120.99	117.29
60	110.34	106.04
70	98.17	93.20
80	88.00	82.72
90	91.08	85.52
95	98.17	92.85

图5为PPO改性酚醛树脂热降解过程中 $\ln(\beta/T_p^2)$ 与 $1/T_p$ 的拟合直线。Kissinger 法计算得到的PPO改性酚醛树脂的热降解反应活化能为115.89 kJ/mol,线性相关性为0.99288。与其它两种方法相比,Kissinger 法得到的活化能低,但是介于其它两种方法得到的最高和最低活化能之间,说明该树脂热降解速度最快时,表观活化能并不是最高。Kissinger 法只能计算降解反应最快时的活化能,不能显示PPO改性线性酚醛树脂热降解过程中活化能的变化趋势。

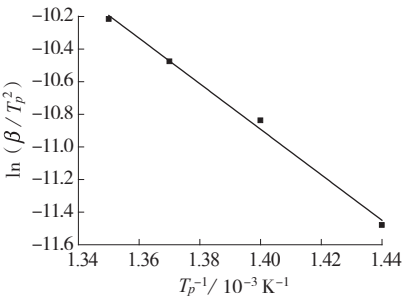


图5 $\ln(\beta/T_p^2)$ 与 $1/T_p$ 的拟合直线

3 结论

- (1) FTIR 分析表明, PPO 成功接枝到线性酚醛树脂的分子结构中。
- (2) TG - DTG 分析表明, PPO 改性线性酚醛树脂的热降解过程分为三个阶段: 在低于 300℃ 时主

要是树脂中残存的水分蒸发和未反应的低分子物质分解;在 300 ~ 500℃时,主要是树脂中的羟甲基、醚键和羰基的氧化分解;温度大于 500℃时,酚醛树脂中的酚羟基发生脱水环化成碳反应。

(3) PPO 改性线性酚醛树脂的热降解活化能随着转化率的提高呈现先升高后降低再升高的态势。

参考文献

- [1] 黄发荣,焦杨生. 酚醛树脂及其应用[M],北京:化学工业出版社,2003:62-89.
- [2] Nair C P R. Advances in addition-cure phenolic resins[J]. Progress in Polymer Science, 2004, 29(5): 401-498.
- [3] 张剑,齐暑华,李春华. 聚苯醚对环保型酚醛树脂的改性研究[J]. 塑料工业, 2007, 35(2): 13-16.
- [4] 李春华,齐暑华,张剑,等. 聚苯醚改性环保型玻纤增强酚醛塑料的研究[J]. 现代塑料加工应用, 2006, 18(5): 22-24.
- [5] Nair C P R, Bindu R L, Ninan K N. Thermal characteristics of addition-cure phenolic resins[J]. Polymer Degradation and Stability, 2001, 73(2): 251-257.
- [6] Costa L, Rossi M L, Camino G, et al. Structure-charring relationship in phenol-formaldehyde type resins[J]. Polymer Degradation and Stability, 1997, 56(1): 23-35.
- [7] Liu Y F, Gao J G, Zhang R Z. Thermal properties and stability of boron-containing phenol-formaldehyde resin formed from paraformaldehyde[J]. Polymer Degradation and Stability, 2002, 77(3): 495-501.
- [8] Vyazovkin S, Sbirrazzuoli N. Isoconversional kinetic analysis of thermally stimulated processes in polymers[J]. Macromolecular Rapid Communications, 2006, 27(18): 1515-1532.
- [9] Brown M E, Maciejewski M, Vyazovkin S, et al. Computational aspects of kinetic analysis (Part A): The ICTAC kinetics project-data, methods and results[J]. Thermochimica Acta, 2000, 355(1-2): 125-143.
- [10] Flynn J H, Wall L A. A quick, direct method for the determination of activation energy from thermogravimetric data[J]. Journal of Polymer Science (Part B): Polymer Letters, 1966, 4(5): 323-328.
- [11] Ozawa T. Non-isothermal kinetics and generalized time[J]. Thermochimica Acta, 1986, 100(1): 109-118.
- [12] Ozawa T. Kinetic analysis of derivative curves in thermal analysis[J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 1970, 2(3): 301-324.
- [13] Friedman H L. Kinetics of thermal degradation of char-forming plastics from thermogravimetry. Application to a phenolic plastic[J]. Journal of Polymer Science (Part C): Polymer Symposia, 1964, 6(1): 183-195.
- [14] Kissinger H E. Reaction kinetics in differential thermal analysis[J]. Analytical Chemistry, 1957, 29(11): 1702-1706.
- [15] Popescu C. Integral method to analyze the kinetics of heterogeneous reactions under non-isothermal conditions a variant on the Ozawa-Flynn-Wall method[J]. Thermochimica Acta, 1996, 285(2): 309-325.
- [16] Budrugeac P. The evaluation of the non-isothermal kinetic parameters of the thermal and thermo-oxidative degradation of polymers and polymeric materials: Its use and abuse[J]. Polymer Degradation and Stability, 2000, 71(1): 185-187.
- [17] 陈鸞飞,陈智琴,肖绍懿,等. 酚醛树脂热降解过程中的结构变化[J]. 热固性树脂, 2008, 23(4): 4-8.

THERMAL DEGRADATION KINETICS OF NOVOLAC RESIN MODIFIED BY PPO

Li Shasha, Qi Shuhua, Liu Nailiang, Cao Peng

(Department of Applied Chemistry, School of Science, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710129, China)

ABSTRACT Novolac resin modified by PPO was prepared. The thermal degradation of novolac modified by PPO was studied at different heating rates using TGA. The thermal degradation activation energies were calculated by Flynn-Wall-Ozawa, Friedman and Kissinger which belong to model-free. The results indicated that the thermal degradation activation energies increased at first, decreased later and increased at last with the increasing of weight loss rates. When the conversion rate was 10%, the activation energy was the highest, while the conversion rate was up to 80%, the activation energy was the lowest.

KEYWORDS PPO, novolac resin, thermal degradation kinetic, model-free

提前布局生物降解塑料产业占领市场份额

我国 2010 年塑料的产量 4305 万 t。大量塑料制品给环境带来沉重负担,特别是农用薄膜、包装用塑料膜、一次性塑料袋和一次性塑料餐具,是造成“白色污染”的四个主要来源。

治理“白色污染”的根本途径是生物降解塑料,焚烧、卫生填埋和再回收都不能从根本上解决“白色污染”问题。

各国政府相继制订和出台了有关法规,通过局部禁用、限用、强制收集以及收取污染税等措施限制不可降解塑料的

使用,大力发展全生物降解新材料。预计国内市场在政策推动下即将进入爆发式增长。

市场规模超 2000 万 t, PBS 系列未来市场空间最大。2010 年我国塑料薄膜的产量已达到 799 万 t, 农用薄膜产量 157 万 t, 并处于高速增长阶段。全球塑料薄膜需求保守估计在 2000 万 t。未来发展前景最好的三种产品分别是 PLA、PBS 系列和 PHA 系列及其复合材料,将满足不同的下游应用需求。其中 PBS 系列以其优异的加工成膜性能未来预计占据最大的市场份额。(广西新闻网)