

新型酚醛树脂固化过程的表征研究

冀克俭^{1,2} 邓卫华² 张银生² 尤瑜升² 刘元俊² 毛如增² 汪 信¹ 陆路德¹ 杨绪杰¹
(1. 南京理工大学, 南京 210094; 2. 中国兵器工业集团第五三研究所, 济南 250031)

摘要 主要利用 DSC、TG 及 IR 技术研究了新型 S157 酚醛树脂体系的固化反应及其动力学、树脂体系中改性剂含量对固化反应的影响及固化过程中树脂体系结构变化规律, 为确定新型 S157 酚醛树脂体系的固化工艺提供依据。新型 S157 酚醛树脂体系的固化反应表观活化能约为 82 kJ/mol, 固化反应级数为 0.91; 有机硅改性剂的加入及其含量对树脂基体固化反应表观活化能、固化反应级数和热分解温度基本无影响, 但失重率有所降低; 在树脂基体等温固化过程中, 活性羟甲基指数逐渐降低, 树脂在高温固化过程中由于受到氧化而产生羰基吸收。

关键词 酚醛树脂 固化 反应动力学 DSC TG IR

酚醛树脂复合材料具有优异的耐热性能和良好的介电性能, 已经在固体火箭发动机上得到广泛应用。为了进一步提高酚醛树脂的耐热性和耐烧蚀性能, 人们对酚醛树脂进行了大量的改性研究^[1~5]。中国兵器工业集团第五三研究所已经成功研制出具有高交联密度、高成碳率的新型 S157 酚醛树脂, 通过使用有机硅化合物对其进一步改性, 可大大提高酚醛树脂的耐烧蚀性能, 具有较好的应用前景。目前, 有关酚醛树脂固化过程研究^[6~8]及热稳定性的研究^[9,10]已有报道。笔者主要利用差示扫描量热 (DSC)、热重分析 (TG) 及红外光谱 (IR) 技术对新型 S157 酚醛树脂体系的固化反应及其动力学、树脂体系中改性剂含量对固化反应的影响及固化过程中树脂体系结构变化规律进行研究, 从而为确定新型 S157 酚醛树脂体系的最佳固化工艺提供依据。

1 实验部分

1.1 材料

酚醛树脂: S157, 固体含量 58.8%, 自制;
有机硅改性剂: 南京大学;
改性酚醛树脂: 按表 1 所列配比在 S157 酚醛树脂中加入适量有机硅改性剂和溶剂, 然后搅拌均匀。将样品置于表面皿中, 放入真空烘箱内, 室温下抽真空干燥至溶剂挥发干净后备用。

表 1 改性酚醛树脂的配方 (质量比) 份

原料	配 方		
	1 [#]	2 [#]	3 [#]
S157 酚醛树脂	100	100	100
有机硅改性剂	0	25	50
溶剂	适量	适量	适量

1.2 测试仪器

差示扫描量热仪: DSC - 2 型, 美国 Perkin-Elmer 公司;

热重分析仪: TG - 2 型, 美国 Perkin-Elmer 公司;

红外光谱仪: Magna 750, 扫描范围 400 ~4 000 cm⁻¹, 分辨率 4 cm⁻¹, 扫描次数 8, 美国 Nicolet 公司。

1.3 测试方法

(1) DSC 测定

称取一定量的改性酚醛树脂样品置于铝坩锅中并加盖 (盖上扎几个小孔), 所有试验均在氮气气氛下进行, 在 5.0、10.0、20.0℃/min 的升温速率下, 测定固化反应的起始反应温度、峰顶温度和反应热。

(2) TG 测定

将改性酚醛树脂样品经 160℃、2 h 固化后, 磨成粉末。称取一定量的粉末样品置于样品皿中, 在氮气流量 40 mL/min 条件下, 以 10℃/min 的升温速率自室温升温至 180℃, 恒温 30 min 后, 再升温至 820℃。测定起始分解温度、400、500、800、820℃ 条件下的热失重。

(3) IR 测定

取少量 S157 酚醛树脂的乙醇溶液, 涂在氯化钠晶体上, 常温下在真空烘箱中挥发除去溶剂。然后将盐片置于样品池中, 从室温快速升温至 160℃, 恒温固化 2 h, 在线测定不同固化时间下的 IR 谱图。

2 结果与讨论

2.1 改性酚醛树脂体系固化反应及其动力学

2.1.1 改性剂用量对树脂体系固化过程的影响

表 2 是不同有机硅改性剂用量对酚醛树脂体系固化反应起始温度 T_i 、固化反应外推起始温度 T_o 、固化反应峰值温度 T_p 及固化反应热 ΔH 的影响。

从表 2 可以看出, 相同升温速率下, 随着有机硅改性剂用量的增加, 固化反应起始温度 T_i 、固化反应外推起始温度 T_0 、固化反应峰值温度 T_p 有所提高; 而反应热则随着有机硅改性剂用量的增加明显下降, 这可能是由于有机硅改性剂吸收了一部分酚醛树脂固化反应所释放的热量所造成的。从表 2 还可看出, 对于同一样品, 升温速率对固化反应温度有明显影响, 但对固化反应热 ΔH 的影响相对较小。

表 2 有机硅改性剂用量对酚醛树脂体系固化特性的影响							
样品号	改性剂含量 / 质量份	升温速率 / $^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$	样品量 / mg	$T_i / ^{\circ}\text{C}$	$T_0 / ^{\circ}\text{C}$	$T_p / ^{\circ}\text{C}$	$\Delta H / \text{J} \cdot \text{mg}^{-1}$
1 [#]	0	5	8.65	103.77	142.87	154.00	-169.40
		10	7.21	103.83	152.80	165.77	-151.12
		20	6.90	118.40	157.06	179.69	-152.38
2 [#]	25	5	8.32	100.52	144.70	156.01	-128.98
		10	7.94	110.68	154.20	169.41	-111.71
		20	7.82	134.65	169.41	180.47	-113.88
3 [#]	50	5	8.72	103.77	138.58	158.34	-93.47
		10	7.62	123.68	158.63	171.17	-82.64
		20	7.02	128.15	165.00	183.44	-80.03

2.1.2 改性剂用量对体系固化工序温度的影响

DSC 曲线峰温随升温速率的不同而变化, 可采用温度 T - 升温速率 β 图外推法求得固化工序温度值^[11]。根据表 2 的数据, 可以求得树脂体系的 T - β 的线性回归方程, 表 3 列出树脂体系的 T_0 、 T_p 和 β 的线性回归方程。由表 3 可以看出, 当升温速率 $\beta=0$ 时, 可得到三种配方的改性酚醛树脂的相应的固化工序参数, 它们的近似凝胶温度分别为 140.74、137.10、135.40 $^{\circ}\text{C}$, 固化温度分别为 147.04、150.48、152.21 $^{\circ}\text{C}$ 。由此结果可以看出, 随着改性剂用量增加, 近似凝胶温度有所降低, 而固化温度则有所升高。这些数据可作为固化工序温度确定的依据, 实际固化工序温度还需考虑生产效率、产品形式和模具结构等因素作适当修正。

表 3 树脂体系的 T_0 - β 和 T_p - β 的线性回归方程		
样品号	T_0 - β 线性回归方程	T_p - β 的线性回归方程
1 [#]	$T_0 = 0.8717\beta + 140.74$	$T_p = 1.6669\beta + 147.04$
2 [#]	$T_0 = 1.6293\beta + 137.10$	$T_p = 1.5557\beta + 150.48$
3 [#]	$T_0 = 1.6007\beta + 135.40$	$T_p = 1.6096\beta + 152.21$

2.1.3 改性酚醛树脂体系的固化反应表观动力学

树脂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, 表观活化能的大小直观地反映了固化反应的难易程度。目前, 对于树脂固化反应的表观活化能一般可由 Kissinger^[12] 方程求得:

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

(1)

式中: β —升温速率, K/min ;
 T_p ——峰值温度, K ;
 R ——理想气体常数, $8.31441 \text{ J}/\text{mol} \cdot \text{K}$;
 ΔE ——表观活化能, J/mol 。

对于 1[#]、2[#]、3[#] 改性酚醛树脂体系, 根据不同升温速率的 DSC 曲线所得到的 T_p 值, 按照 Kissinger 方程, 以 $-\ln(\beta/T_p^2)$ 对 $(1/T_p)$ 作图可分别得到一直线, 如图 1 所示, 它们的直线的斜率分别为 0.95×10^4 、 1.01×10^4 、 0.99×10^4 , 由此可求得 1[#]、2[#] 和 3[#] 树脂体系的固化反应表观活化能 ΔE 分别为 79.28、83.68、82.64 kJ/mol 。

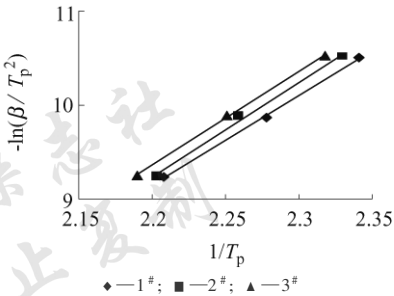


图 1 改性酚醛树脂体系的 $-\ln(\beta/T_p^2) - (1/T_p)$ 关系图

树脂体系的固化反应级数可由 Crane^[13] 方程求得:

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

(2)

式中: n ——反应级数。

当 $\Delta E/nR \gg 2T_p$ 时, $2T_p$ 可以忽略。以 $\ln \beta$ 对 $(1/T_p)$ 作图可分别得一直线, 如图 2 所示, 其直线的斜率分别为 -1.0443×10^4 、 -1.0969×10^4 、 -1.085×10^4 , 由此可求得 1[#]、2[#] 和 3[#] 树脂体系的固化反应级数为 0.913、0.917、0.916。

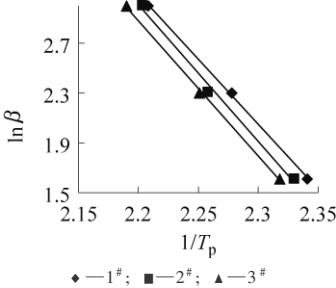


图 2 改性酚醛树脂体系的 $\ln \beta - (1/T_p)$ 关系图

从以上对改性酚醛树脂体系的固化反应表观动力学研究可知, 有机硅改性剂用量对酚醛树脂体系固化反应的表观活化能和固化反应级数没有影响。

2.1.4 改性剂用量对树脂体系热稳定性的影响

有机硅改性剂用量对酚醛树脂体系热稳定性的

影响见表 4。从表 4 可以看出, 有机硅改性酚醛树脂与酚醛树脂相比, 其热分解温度基本相同, 失重率略有降低。

表 4 有机硅改性剂用量对酚醛树脂体系热稳定性的影响						
样品号	改性剂含量/质量份	热分解温度/℃	失重率/%			
			400℃	500℃	800℃	820℃
1 [#]	0	425	11.9	26.0	43.9	44.3
2 [#]	25	424	11.6	24.0	41.5	41.7

2.2 改性酚醛树脂在固化过程中的活性基团变化

用羟甲基指数和羰基指数可以定量表征 S157 酚醛树脂在固化过程中未反应的羟甲基的相对浓度变化和生成的羰基相对浓度变化。羟甲基指数定义为羟甲基特征吸收峰(1020 cm⁻¹) 与苯环特征吸收峰(1610 cm⁻¹) 峰高的比值, 而羰基指数则以羰基伸缩振动吸收峰(1 650 cm⁻¹) 与苯环特征吸收峰(1610cm⁻¹) 峰高的比值来表示。S157 酚醛树脂在 160℃等温固化过程中, 羟甲基指数随固化时间的变化如表 5 所示。由表 5 可以看出, 随着固化过程的进行, 羟甲基指数不断减小。另外, 在树脂等温固化过程初期, IR 谱图上未见羰基吸收峰出现, 但随着固化时间的延长, 在 1 650 cm⁻¹ 处出现了新的吸收峰, 这是由于树脂高温固化过程中受到氧化而产生的羰基伸缩振动吸收峰, 其羰基指数变化见表 5。由表 5 可知, 羰基指数随着时间的延长不断增大。

表 5 S157 酚醛树脂基体在 160℃ 固化过程中的羟甲基指数和羰基指数		
固化时间/min	羟甲基指数	羰基指数
0	1.56	
5	1.28	
10	0.98	0.32
20	0.79	0.45
40	0.68	0.64
80	0.57	0.91
120	0.51	1.13

注: 因 1650 cm⁻¹ 与 1610 cm⁻¹, 1056 cm⁻¹ 与 1020 cm⁻¹ 峰互相重叠, 无法使用峰面积计算, 故采用峰高法计算。

3 结论

(1) 改性酚醛树脂基体中, 随着有机硅改性剂含量的增加, 总的趋势是固化反应热不断下降, 固化

反应峰值温度升高。

(2) 采用 $T \sim \beta$ 图可求得不同配方树脂体系相应的固化工艺温度参数, 它可作为固化工艺温度确定的依据。

(3) 改性酚醛树脂体系固化反应的表现活化能约为 82 kJ/mol, 固化反应级数约为 0.91, 为复杂固化反应。

(4) 有机硅改性剂的加入及其含量对树脂基体固化反应表现活化能、固化反应级数和热分解温度基本无影响, 但失重率略有降低。

(5) 在酚醛树脂基体等温固化过程中, 活性羟甲基指数逐渐降低; 羰基指数随着时间的延长而增加。

(6) 改性酚醛树脂基体的固化特性研究对于防热耐烧蚀复合材料的配方设计和固化工艺选择具有一定的指导意义。

参考文献

1 高俊刚. 氨改性硼酚醛树脂的研究. 塑料工业, 1994(2): 59

2 吕联生. 硼酚醛烧蚀材料的研究. 固体火箭技术, 2000(2): 69

3 陈祥宝. 高性能树脂基体. 北京: 化学工业出版社, 1999.

4 高良倡. 芳烷基醚-酚醛树脂的改性研究. 玻璃钢/复合材料, 1994(1): 14

5 张衍, 荆建芬, 王井岗, 等. 高碳酚醛树脂的结构改性. 玻璃钢/复合材料, 2001(1): 10

6 张光复. 钼酚醛的热性能和烧蚀性能研究. 高分子材料科学与工程, 1999, 15(5): 37

7 高月静, 李郁忠, 寇晓康, 等. 高固体含量酚醛树脂的固化特征及动力学. 高分子材料科学与工程, 1999, 15(3): 45

8 冀克俭, 张银生, 张淑芳. 钨酚醛树脂固化反应动力学研究. 工程塑料应用, 1992, 20(4): 40

9 周重光, 李桂芝, 巩爱军. 有机硅改性酚醛树脂热稳定性的研究. 高分子材料科学与工程, 2000, 16(1): 164

10 谢德民, 侯婉玲, 王荣顺. 对甲基酚醛树脂热裂解产物的研究. 高等学校化学学报, 1991, 12(11): 1551

11 高家武. 高分子材料热分析曲线集. 北京: 科学出版社, 1990.

12 Kissinger H E. Variation of peak temperature with heating rate in differential thermal analysis. Journal of Research Natl Bur Standards, 1956, 57: 217

13 Crane L W. Analysis of curing kinetics in polymer composites. Journal of Polymer Science: Polymer Letter Edition, 1973, 11: 533

STUDY ON THE CHARACTERIZATION ON THE CURING PROCESS OF THE
NEW PHENOLIC RESIN

Ji Kejian^{1,2}, Deng Weihua², Zhang Yinsheng², You Yusheng², Liu Yuanjun², Mao Ruzeng², Wang Xin¹,
Lu Lude¹, Yang Xujie¹

(1. Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China;
2. Institute 53 of China's Ordnance Industry Group, Jinan 250031, China)

ABSTRACT The curing reaction and curing kinetics, the effect of modifying agent content on the curing reaction and the struc-

ture changes in the curing process of S157 phenolic resin system are studied by using differential scanning calorimetry (DSC), thermogravimetry (TG) and infrared spectroscopy (IR). The curing process parameters of S157 phenolic resin system are obtained. The apparent activation energy of the curing reaction of the resin system is about 82 kJ/mol, the level of the curing reaction is about 0.91. There is little effect of modifying agent content on the apparent activation energy, the level of curing reaction and the decomposing temperature of the resin system. The ratio of weight loss is slightly decreased with the increasing of modifying agent content. During the curing process at 160 °C, the hydroxymethyl index is gradually reduced, the carbonyl index is increased with the curing time due to oxidation.

KEYWORDS phenolic resin, curing, curing kinetics, DSC, TG, IR

深圳纳米聚酯包装新材料通过鉴定

深圳纳诺材料技术研究所完成的“高阻隔纳米聚酯(PET)啤酒(饮料)容器、包装新材料”项目日前在深圳通过鉴定。

以中国工程院院士、纳米技术专家闻立时为主任委员的鉴定委员会,在听取了深圳纳诺材料技术研究所的技术总结报告,经过现场考察后认为,新研制的高阻隔纳米聚酯(PET)啤酒(饮料)容器、包装新材料具有高阻隔和抗菌功能,生产工艺符合环保要求,其在啤酒包装上的应用有利于节约原料和能源,可回收多次使用,废瓶还可作纺织原料使用,其技术达到国际先进水平,市场应用前景十分看好。

(沈镇平)

恩平嘉维化工纳米碳酸钙年生产能力达9万t

业内人士指出:目前国内外塑料行业对纳米碳酸钙产品的需求量很大,我国对纳米碳酸钙的需求年均增长率高达15%。

广东省恩平市嘉维化工实业有限公司自主研发和设计的第三条年产3.6万t纳米碳酸钙生产线已于日前正式投入生产运转。至此,恩平市嘉维化工实业有限公司已形成了年产9万t纳米碳酸钙的生产规模,正式跨入世界级纳米碳酸钙专业制造厂商行列。恩平嘉维化工扩产项目的竣工投产,可望有效缓解我国市场纳米碳酸钙供不应求的状况。

(沈镇平)

拜耳公司推出热成型聚酰胺板材

拜耳美国公司在不久前举行的美国塑料工程师协会(SPE)2002年年度塑料热成型展览会上第一次推出了热成型聚酰胺(PA6)板材,应用目标为运输(汽车)工业。

热成型在小型汽车部件的生产上有成本优势,另外,制品外观和性能也是人们考虑的出发点。这种热成型板材的原料含15%玻纤增强材料,可作为金属和其它玻纤增强塑料的替代物,用作汽车发动机护罩和部件、机罩和侧板、货车和卡车板。这种新型热成型PA6板长期使用耐热温度可达140 °C,短期能耐170 °C高温。

(唐伟家)

美国研制出玻璃塑料

美国研制成功一种具有玻璃性质的塑料。这种玻璃塑料是在制备玻璃过程中加入20多种有机聚合物,并使这些聚合物的分子链与玻璃在近似于分子级上结合在一起。采

用这种技术制成的塑料,固化时体积不收缩、不变形,性能类似玻璃,但不易破碎,而且其密度仅为玻璃的1/4,不仅可用来制作各种器皿,也是一种良好的建筑材料。(新文)

三井推出新型热塑性聚酰亚胺

日本三井化学公司在原有的热塑性聚酰亚胺(PI)(商品名为Aurum)的基础上开发出性能更好的产品Super Aurum,并已在市场上销售,但目前尚未公开其化学结构。

美国杜邦公司最早开发的非热塑性PI——Vesel是特种高性能工程塑料中耐高温品种,后来,三井化学公司向市场推出了热塑性PI——Aurum。Aurum的玻璃化温度高达250 °C,在常温至240 °C范围内具有优良的力学性能、抗蠕变性、耐磨性,且能注射成型,生产效率高,与非热塑性PI比,制品设计自由度大。

目前,半导体及电子电气、机械、汽车等领域的耐高温材料大多为金属和陶瓷,不如塑料容易成型,且金属含杂质,设计自由度小。Aurum是熔点为388 °C的结晶型聚合物,但结晶速率慢,实际注塑制品为非晶型结构,热变形温度在240 °C左右。为此,三井公司开发出结晶速率非常快的Super Aurum,在结晶型工程塑料(PET、PPS、PEEK)中,熔点和玻璃化温度均最高。注射成型冷却时成为高结晶性PI,使其热变形温度超过Vesel,达359 °C,可用于耐高温要求达250 °C以上甚至300 °C以上的制品。

(唐伟家)

日本推出新型高热导性塑料

日本科学冶金公司与大阪市立工业研究所共同开发了比一般材料热导率高100倍的塑料制造技术。

据介绍,用该技术制备的塑料与一般塑料一样,可以注射成型,生产复杂形状的制品,降低电子设备、办公自动化设备的发热,防止机器误操作。日本科学冶金公司计划在2003年推出工业化产品,应用目标为电机生产厂。

新技术以PPS(聚苯硫醚)粒料和高热导率的陶瓷粉末为原料,先在200~240 °C的温度下熔融混合成合金粉末,再加热成型。由于加热,合金粉末成液态,在PPS内部与陶瓷粉末相互间形成网状的回路。这种合金材料无环境问题、无铅。从热导率指标看,新材料比金属钛高100倍以上,可应用于包括要求良好散热效果的半导体和激光制品等电子领域和家电、办公自动化设备、车用电子部件等。据称,工业化生产后的成本仅为金属的一半左右,目前正加快在CD-RW驱动装置部件中推广应用。

(唐伟家)