

一种高耐热酚醛树脂的合成及表征

牛永安, 王超, 陈泽明, 赵鑫刚

(黑龙江省石油化学研究院, 黑龙江 哈尔滨 150040)

摘要: 合成了一种新型高耐热酚醛树脂, 并对其结构和性能进行了分析。研究发现, 这种高耐热酚醛树脂对金属有良好的粘接性能, 通过增韧改性可以进一步提高粘接强度; 通过 TG/DTA 热分析手段, 对合成过程中催化剂的加入量进行定量研究发现, 当催化剂为树脂质量的 12.5% 时, 合成树脂的耐热性能达到最佳, 其粘接性能也非常优良。而且, 用红外吸收光谱对这种新型高耐热酚醛树脂进行了表征, 并确定了树脂的基本结构。

关键词: 高耐热; 酚醛树脂; 粘接; 合成; 表征

中图分类号: TQ323.1 文献标识码: A 文章编号: 1004-2849(2008)01-0008-04

0 前言

酚醛树脂是最早实现工业化的树脂, 一百年来, 酚醛树脂以其原料易得、价格低廉和耐热性能优异, 在航空航天等领域得到广泛应用^[1]。为了克服酚醛树脂脆性大、固化收缩率大和吸水性强等缺点, 进一步提高酚醛树脂的综合性能, 以满足高新技术发展的需要, 人们对酚醛树脂进行了大量改性研究, 开发出一系列高性能酚醛树脂^[2], 如钼改性酚醛树脂、硼改性酚醛树脂、芳烷基醚改性酚醛树脂、含酰亚胺型的酚醛树脂、酚三嗪树脂和开环聚合型酚醛树脂等^[3-5]。本文介绍了一种用特殊催化剂合成的高性能酚醛树脂, 并对其性能进行了研究, 发现与目前市场上的高性能树脂相比, 该酚醛树脂具有更高的性价比和更好的耐热性能。

1 实验部分

1.1 实验原料

苯酚, 分析纯, 莱阳市双双化工有限公司; 甲醛, 分析纯, 哈尔滨化工化学试剂厂; 催化剂, 自制。

1.2 实验仪器

JB50-D 型增力电动搅拌器, 上海标本模型厂; 501 型水浴恒温器, 上海实验仪器厂; Nicolet-Nexus670 红外光谱仪, 美国 Nicolet 公司; Diamond TG/DTA 6300 热分析仪, 美国 TA 公司; Instron4457

万能拉力机, 美国 Instron 公司。

1.3 实验合成

将一定比例的苯酚和甲醛混合均匀, 装入三口烧瓶中, 打开电动搅拌器, 水浴加热, 待药品融化后一次性加入催化剂; 65℃ 反应 2 h, 再升温至 85℃ 反应 3 h 后, 停止加热; 然后, 在高真空条件下进行减压蒸馏, 最终减压到 120Pa, 停止减压蒸馏; 待温度冷却至 50℃ 左右, 再加入乙醇溶剂, 使其溶解, 配成 50% 的溶液, 待用。

1.4 性能测试

1.4.1 剪切强度

采用 Instron 4457 万能拉力机进行测定。样品为 C40 钢试片, 采用搭接方式, 涂敷高耐热酚醛树脂后, 80℃ 加热 20 min, 以除去乙醇溶剂, 然后合拢试片, 加压 0.01 MPa, 并固化。

1.4.2 红外吸收光谱分析

采用 Nicolet-Nexus670 红外光谱仪进行分析。固化后的样品红外透射光谱为每个样品扫描 32 遍, 扫描范围 4 000~500 cm⁻¹, 采用 KBr 压片, 样品质量约为 5 mg, KBr 约为 200 mg。

1.4.3 TG/DTA 热分析

采用 Diamond TG/DTA 6300 热分析仪器进行分析, 温度范围为 30~800℃, 升温速率 10℃/min, 空

收稿日期: 2007-09-15; 修回日期: 2007-10-03。

作者简介: 牛永安(1983-), 山西省交城县人, 在读研究生, 研究方向为复合材料基体树脂和界面现象等。E-mail: carlfte@163.com
通讯作者: 王超。

气氛。

2 结果与讨论

2.1 合成树脂的红外吸收光谱分析

根据所确定的最佳合成条件, 合成一种高耐热的酚醛树脂, 用红外吸收光谱分析该树脂的结构, 如图 1 所示。

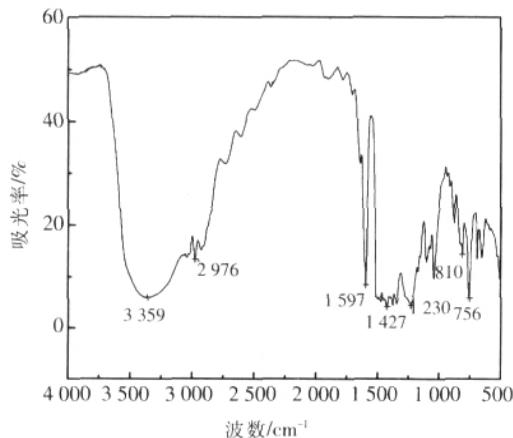


图 1 高耐热酚醛树脂的 FT-IR 光谱图

Fig.1 IR spectrum of highly-heat-resistant phenolic resins

从图 1 可知, 3359 cm^{-1} 处为羟甲基特征峰, 该特征峰较宽是由于羟甲基和酚羟基重叠所致。羟甲基特征峰强度高, 表明酚醛树脂中含有大量的羟甲基, 说明这是一种以羟甲基为固化基团的热固性酚醛树脂, 对金属等极性材料具有良好的粘接性能。 2976 cm^{-1} 处为甲基特征峰, 1427 cm^{-1} 处为羟甲基弯曲振动特征峰, 1230 cm^{-1} 处为羟基碳氧键特征峰, 1597 cm^{-1} 处为苯环骨架特征峰, 756 cm^{-1} 和 810 cm^{-1} 处是取代苯环指纹区的特征峰, 其中前者比后者吸收更强, 说明该树脂中邻位结构比对位结构所占的比例更大, 所以树脂具有优良的固化工艺性能。

2.2 高耐热树脂的固化行为研究

为了进一步研究树脂的固化行为^[6], 优化使用工艺, 对样品进行了 DSC 分析(见图 2), 以确定其最佳固化温度条件^[7]。

由图 2 可知, 在 102°C 时存在一个吸热峰, 这是树脂固化吸热最明显的温度, 也是该树脂固化的最佳温度条件。一般认为, 树脂固化温度在 $95\sim140^\circ\text{C}$ 的范围内。这比一般的酚醛树脂固化温度要低很多^[8], 说明该树脂工艺性能要优于普通的酚醛树脂, 可以广泛用于复合材料 RTM(树脂传递模塑)成型、模压成型和干湿法缠绕等复合材料工艺以及中温固化耐高温胶粘剂等领域^[9]。

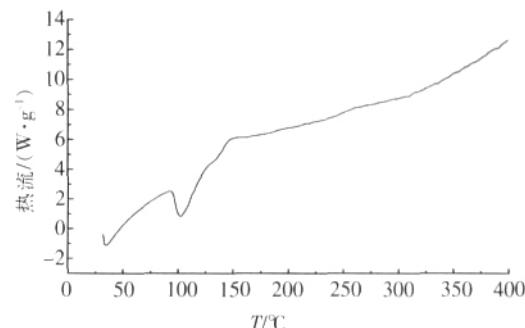


图 2 高耐热酚醛树脂的 DSC 曲线

Fig.2 DSC curves of highly-heat-resistant phenolic resins

2.3 合成树脂的力学性能

在高耐热酚醛树脂体系中分别加入丁腈-40 橡胶 10 份^[10-11], 聚乙烯醇缩丁醛 15 份, 并用纯树脂作对比试验, 分别制成钢-钢搭接标准试件, 测试其常温和高温条件下的剪切强度, 结果见表 1。

表 1 酚醛树脂粘接钢-钢试件的剪切强度 (MPa)
Tab.1 Shear strength of phenolic resins (steel-steel)

测试温度/	25	250	300	350	400
纯酚醛树脂	14.7	14.8	11.2	8.2	5.8
酚醛树脂/丁腈橡胶	22.4	13.8	8.4	6.4	5.1
酚醛树脂/聚乙烯醇缩丁醛	20.5	12.4	7.9	5.6	4.3

由表 1 可知, 纯酚醛树脂体系胶粘剂本身对钢就有很好的粘接强度, 达到通用胶粘剂的粘接水平; 在加入丁腈橡胶和聚乙烯醇缩丁醛增韧之后, 在常温条件下, 不仅其韧性有一定的提高, 而且其粘接强度也分别提高了 52% 和 39%。所以, 在常温条件下丁腈橡胶和聚乙烯醇缩丁醛的增韧效果更好。在大于 250°C 条件下, 加入增韧剂后, 强度会有一定程度的降低, 但仍比一般的耐热胶粘剂高。这是因为在高温条件下增韧剂耐热性远不及该高耐热的树脂, 导致对剪切强度有一定程度的降低, 丁腈橡胶由于有更好的活性, 与酚醛树脂发生一定程度的交联^[12], 使其增韧效果比聚乙烯醇缩丁醛的好。所以, 对这种高耐热的酚醛树脂而言, 使用丁腈橡胶的增韧效果更明显。

2.4 合成树脂的耐热性分析

为了确定催化剂加入的最佳比例和表征该高耐热酚醛树脂的耐热性能, 对不同催化剂加入量合成的酚醛树脂进行了热重(TG)分析, 测试结果如图 3 所示。

由图 3 可知, 用质量分数为 10% 的催化剂合成的高耐热酚醛树脂, 在 350°C 时大分子支链基团开始发生分解, 主链则在 430°C 时开始发生分解, 直

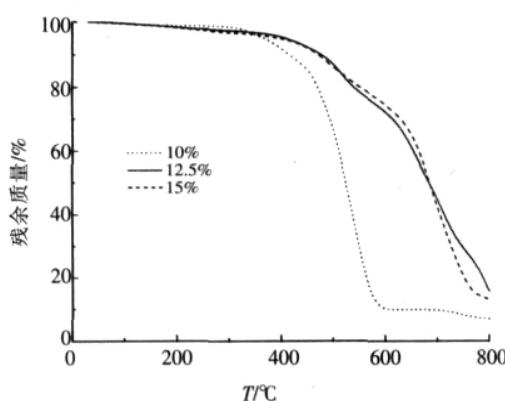


图 3 不同催化剂含量合成高耐热酚醛树脂的 TG 谱图

Fig.3 TG curves of highly-heat-resistant phenolic synthesis of different content catalyst

到 590 ℃时分解结束, 树脂 5% 分解量在 435 ℃, 10% 分解量则位于 510 ℃, 与一般的酚醛树脂相比, 耐热性有明显提高, 可见, 该催化剂对酚醛树脂的性能有很好的作用。而用 12.5% 的催化剂合成的高耐热酚醛树脂, 在 410 ℃时大分子支链基团开始发生分解, 主链则在 450 ℃时开始分解, 直到 680 ℃时第一次热分解终止, 树脂 5% 分解量在 435 ℃, 10% 分解量则位于 515 ℃; 用 15% 的催化剂合成的高耐热酚醛树脂, 在 430 ℃时大分子支链基团开始发生分解, 主链则在 460 ℃时开始分解, 直到 590 ℃时主链的热分解结束, 树脂 5% 分解量在 455 ℃, 10% 分解量则位于 550 ℃。

通过分析, 发现当催化剂的使用量达到树脂的 12.5% 时, 其主链的热分解时间持续较长, 其主链结构的耐热基团要比其他两种更多。但是, 10% 的催化剂合成的高耐热酚醛树脂第二次热分解非常快, 持续时间也短, 说明其耐热基团接枝到树脂上的较少; 而 15% 的催化剂合成的高耐热酚醛树脂第二次热分解一直持续到 750 ℃, 说明已经有较多的耐热基团与树脂反应, 并且已经接枝到树脂的主链上; 特别对于 12.5% 的催化剂合成的高耐热酚醛树脂, 其第二次热分解一直持续到 800 ℃以上, 说明对于 15% 的催化剂用量而言, 较少的用量更容易发生侧链的接枝反应, 合成的树脂耐热性更佳。

由图 3 的 TG 谱图分析结果, 可以确定 12.5% 的催化剂用量为最佳用量(笔者实验中合成的其他高耐热酚醛树脂, 都是使用 12.5% 的催化剂用量进行合成的^[13])。

2.5 树脂的热历史分析

对于树脂在不同温度下的热历程^[14], 选用耐热

条件最好的合成酚醛树脂, 使用差热分析方法来研究树脂在不同温度条件下的状态, 其 DTA 谱图如图

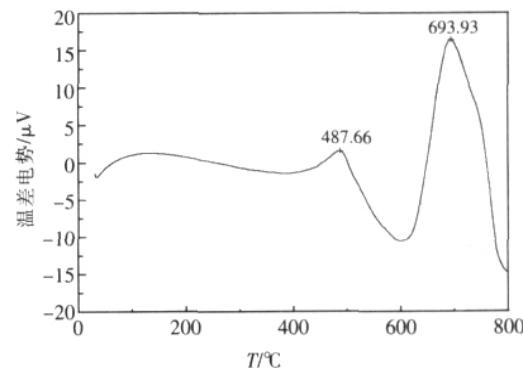


图 4 高耐热酚醛树脂的 DTA 谱图

Fig.4 DTA picture of highly-heat-resistant phenolic

4 所示。

从图 4 中可以看出, 该高耐热树脂在 487.66 ℃有一个吸热峰, 这是树脂分解最快时的吸热值, 在 600 ℃时, 树脂有一个放热峰, 主要是此时树脂分子间晶体结构排列更加致密。之后在 693.93 ℃时出现吸热峰, 说明该分子中存在着更加耐热的结构^[15], 需要在更高的温度条件下才能发生分解。综上所述, 该高耐热酚醛树脂比通常的酚醛树脂耐热的原因是生成了更加耐热的结构。

3 结 论

根据大量实验研究, 发现了一种复合催化体系, 合成了一种高耐热的酚醛树脂, 该树脂具有较高的热分解温度, 并且在 500 ℃以上仍有 80% 的质量保留; 同时, 该树脂对金属有很好的粘接作用, 增韧改性后的粘接强度则更佳; 通过热分析手段确定了催化剂的最佳用量为 12.5%, 此时其耐热性达到最优; 通过红外吸收光谱分析, 进一步证实了该树脂含有耐热的支链结构。

参 考 文 献

- [1] 胡平, 刘锦霞, 张鸿雁, 等. 酚醛树脂及其复合材料成型工艺的研究进展[J]. 热固性树脂, 2006, 21(1): 36-41.
- [2] 马榴强, 周秀民, 李晓林, 等. 酚醛树脂改性研究进展[J]. 塑料, 2004, 33(5): 39-43.
- [3] 田建团, 张炜, 郭亚林, 等. 酚醛树脂的耐热改性研究进展[J]. 热固性树脂, 2006, 21(2): 44-47.
- [4] 袁新华, 邵美秀, 陈敏, 等. 亚麻油改性酚醛树脂制备及其耐热性能[J]. 江苏大学学报, 2006, 27(3): 234-236.
- [5] 王冬梅, 赵献增. 有机硼改性酚醛树脂的合成[J]. 中国胶粘剂, 2006, 15(1): 15-17.
- [6] YAMAGISHI T A, OZAWA M, NAKAMOTO Y, et al.

- Phase separation of phenolic resins[J]. Polymer Bulletin, 1998, 40(1) : 69- 74.
- [7] RAO M R, ALWAN S, SCARIAH K J, et al. Thermochemical characterization of phenolic resins [J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 1997, 49(1) : 261- 268.
- [8] WANG F Y , MA C C M, WU W J . Thermal degradation of polyethylene oxide blended with novolac type phenolic resin[J]. Journal of Materials Science, 2001, 36(4) : 943- 947.
- [9] OLIVEIRA H M, SEGUNDO M A, REIS S, et al. Multi-syringe flow injection system with in-line pre-concentration for the determination of total phenolic compounds[J]. Microchimica Acta, 2005, 150(2) : 187- 196.
- [10] 崔杰, 沈时骏, 刘长丰, 等. NBR 改性硼酚醛树脂的性能研究[J]. 橡胶工业, 2005, 52(5) : 288- 290.
- [11] NIDHI, BIJWE J. NBR-modified resin in fade and recovery module in non-asbestos organic (NAO) friction materials[J]. Tribology Letters, 2007, 27(2) : 189- 196.
- [12] 李新明, 李晓林, 苏志强, 等. 丁腈橡胶共聚改性酚醛树脂[J]. 热固性树脂, 2006, 17(3) : 11- 14.
- [13] HSU K C, LEE Y F. The material properties of sulphonated phenolic resin reinforced cement mortars[J]. Journal of Materials Science, 1996, 31(21) : 5787- 5790.
- [14] MOTTRAM J T, GEARY B, TAYLOR R. Thermal expansion of phenolic resin and phenolic-fibre composites[J]. Journal of Materials Science, 1992, 27(18) : 5015- 5026.
- [15] 陈智琴, 刘洪波, 何月德, 等. 高残炭率酚醛树脂的耐热性能研究[J]. 工程塑料应用, 2006, 34(11) : 56- 60.

Synthesis and characterize a new type highly-heat-resistant phenolic resin

NIU Yong-an, WANG Chao, CHEN Ze-ming, ZHAO Xin-gang

(Heilongjiang Institute of Petrochemistry, Harbin 150040, China)

Abstract: A new type highly-heat-resistant phenolic resin was synthesized, and structure and properties were analyzed, the result showed that the highly-heat-resistance phenolic resin has the well bonding properties for the metal to metal, further, it could increase better bonding strength via toughening. Through thermal analysis tools, just like TG/DTA, the catalyst quantitative study on synthesis process was found that when mass fraction of catalyst were 12.5% for the resin, the heat-resistant synthetic resin could acquire the best performance and also excellent adhesion properties. Furthermore, the new type of high-heat-resistant phenolic resin was characterized with the infrared absorption spectra, the basic structure of resin was determined.

Keywords: high-heat-resistant; phenolic resin; adhesive; synthesis; characterization

>>>>>>>>>>>>>>>>>>>>>>>>>>>>>>>>>>

(上接第 3 页)

Study on synthesis of flexible polyurethane curing agent and toughening epoxy resin

XIU Yu-ying, WANG Qing, LUO Zhong-yu

(Research Institute of Materials Science, SCUT, Guangzhou 510641, China)

Abstract: Flexible polyurethane curing agent with the structure of amino-terminated polyurethane(ATPU) was synthesized by molecular designing. The molecular structure of ATPU and the property of ATPU/EP curing process as well as curing product were characterized by FT-IR, DSC and TG. The mechanical properties show that the flexibility and impact strength of ATPU/EP curing product was increased largely and showed better heat resistance at later phase of heat decomposition compared with the system that was not modified.

Keywords: flexible curing agent; amino-terminated polyurethane; toughening; epoxy resin