

酚醛树脂/木粉复合体系的固化动力学

季庆娟, 刘胜平, 刘敏, 马源, 赵春秋

(华东理工大学材料科学与工程学院, 上海 201512)

摘要:采用非等温 DSC 技术研究了不同升温速率下热固性酚醛树脂/木粉复合体系的固化行为。用 Kissinger 法进行 DSC 数据处理, 获得了其固化反应动力学参数, 并建立了酚醛树脂/木粉复合体系的固化动力学模型。结果表明:木粉的加入加速了酚醛树脂固化反应, 同时也降低了酚醛树脂固化反应活化能。酚醛树脂/木粉复合体系固化动力学模型为合理研究该体系固化工艺参数提供了依据。

关键词:酚醛树脂; 木粉; 固化行为; 差热分析

中图分类号: TQ323.1

文献标识码: A

文章编号: 1000-7555(2008)03-0041-03

酚醛树脂至今已有约百年的使用历史, 因其原材料来源丰富, 工艺简单, 成本低, 同时又具有优异的力学性能、电绝缘性和热稳定性等特点, 因此仍被广泛应用。但酚醛树脂由于自身结构的特点而导致其脆性大, 人们不得不通过各种途径改善其缺陷。添加木粉是最普通的方法之一。目前国内 80% 的模塑料是使用木粉作填料, 主要是因为其成本低, 分散性好, 而制出的塑料成型加工性、压缩强度、冲击强度都好^[1]。

国内外对于酚醛树脂/木粉复合体系固化行为的研究还不是很多^[2~4]。为了进一步了解酚醛树脂的固化条件及有关工艺参数, 保证产品质量, 研究其固化行为是十分必要的。本文应用 DSC 技术研究热固性酚醛树脂/木粉复合体系在不同温度条件下的固化行为, 用 Kissinger 法确定固化动力学参数, 并建立其固化动力学模型。

1 实验部分

1.1 原材料

甲醛: 37%~40%, 凌峰化学试剂有限公司; 苯酚: 凌峰化学试剂有限公司; 醋酸锌: 金山县兴塔化工厂; 草酸: 上海精化科技研究所; 木

粉: 上海欧亚合成材料有限公司。

1.2 酚醛树脂/木粉复合体系的制备

将苯酚、甲醛和醋酸锌加入装有搅拌器、温度计、冷凝管的 500 mL 四口烧瓶中, 加热至沸腾回流状态反应, 反应 5 h, 最后减压脱水, 出料。木粉经干燥后与已制备好的液体酚醛树脂以质量比为 50/50 进行机械混合制样后进行 DSC 测试。

1.3 非等温 DSC 测试

采用 DSC CDR-4P 型差动扫描仪, 对酚醛树脂/木粉复合体系的固化行为进行研究。将酚醛树脂/木粉样品置于标准铝坩埚内, 用量约 20 mg, 从 50 ℃~300 ℃, 选择 5 ℃/min、10 ℃/min、15 ℃/min、20 ℃/min 四个升温速率对酚醛树脂进行动态固化行为扫描。

2 结果与讨论

2.1 酚醛树脂/木粉复合体系的 DSC 曲线

酚醛树脂/木粉复合体系分别在不同升温速率下的 DSC 曲线见 Fig. 1。

从 Fig. 1 可以看出, 酚醛树脂/木粉固化体系的非等温 DSC 曲线在较低温度 150 ℃左右出现了一个较小的放热峰。据文献记载^[4], 这是由于木粉吸收了酚醛树脂固化反应产生的水

收稿日期: 2006-10-20; 修订日期: 2007-03-06

联系人: 刘胜平, 主要从事高性能酚醛树脂及其模塑料研究, E-mail: spliu5253@126.com

使得反应物浓度增加而加速了酚醛树脂固化反应,也可能是木粉对反应的催化作用而导致此峰的出现,这与木粉对自缩合反应具有催化作用相类似^[5]。

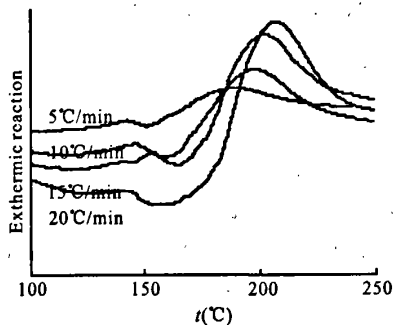


Fig. 1 The DSC curves of phenolic resins/wood-flour system with different heating rate

2.2 酚醛树脂/木粉复合体系动态 DSC 固化行为的动力学分析

2.2.1 Kissinger 方程确定固化活化能:

Kissinger 方程^[6,7]是对多个升温速率下的 DSC 曲线进行动力学处理的方法。方程如下:

$$-\ln(\beta/T_p^2) = -\ln(AR/E_a) + (1/T_p)(E_a/R) \quad (1)$$

式中: T_p ——热固性树脂固化反应放热峰的峰顶温度, β ——升温速率。

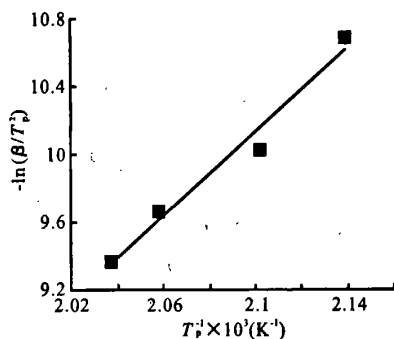


Fig. 2 Plot of $-\ln(\beta/T_p^2)$ versus $1/T_p$ for liquid phenolic resins/wood-flour system

根据 Kissinger 方程可知, A 和 E_a 的值可由 $-\ln(\beta/T_p^2)$ 对 $1/T_p$ 作图得到。

实验中酚醛树脂/木粉复合体系的 $-\ln(\beta/T_p^2) \sim 1/T_p$ 的关系如图 2 所示呈线性关系,由直线的斜率求得酚醛树脂/木粉复合体系试样的活化能与相关系数见 Tab. 1。从 Tab. 1 看出,纯酚醛树脂在固化过程中具有的活化能比酚醛树脂/木粉体系的活化能高,这就意味着木粉的加入降低了酚醛树脂固化反应的活化

能。

Tab. 1 Kinetic parameter E_a of phenolic resin/wood-flour (obtained by Kissinger's analysis)

Sample	β (°C/min)	T_p (°C)	E_a (kJ/mol)	R^2
Phenolic resin/wood-flour	5	194.3	101.79	0.9752
	10	202.6		
	15	212.8		
	20	217.2		
Neat phenolic resin	5	192.5	105.53	0.9836
	10	205.2		
	15	212.2		
	20	214.6		

2.2.2 反应动力学参数——频率因子 A 值的确定:按照 Kissinger 方程,由 $-\ln(\beta/T_p^2)$ 对 $1/T_p$ 作图可得一直线, y 轴上的截距就是 $-\ln(AR/E_a)$ 。根据固化体系的反应活化能 E 值,就可求得频率因子 A 值。

$$A = \frac{E_a e^{15.587}}{R} = 7.20 \times 10^7 \quad (2)$$

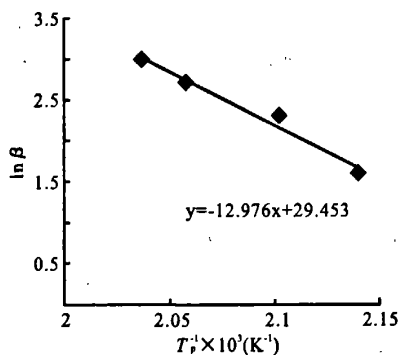


Fig. 3 Plot of $\ln \beta$ versus $1/T_p$

2.2.3 反应级数的确定:由 Crane 方程^[8],按照下式:

$$\frac{d \ln \beta}{d \left[\frac{1}{T_p} \right]} = -\frac{E}{nR} + 2T_p \quad (3)$$

$$\text{由于 } E/nR \gg 2T_p, \text{ 故 } \frac{d \ln \beta}{d \left[\frac{1}{T_p} \right]} = -\frac{E}{nR} \quad (4)$$

以 $\ln \beta$ 对 $1/T_p$ 作图并进行线性拟合,见图 3,通过斜率可求出反应级数 n 。

$$n = E/(R \times 12.976) = 0.9432$$

由此得到酚醛树脂/木粉体系的固化反应动力学模型为:

$$da/dt = 7.20 \times 10^7 \exp(-10179/RT)(1-\alpha)^{0.9432} \quad (5)$$

为了便于处理数据,可将式(5)转化为对数形式:

$$\ln(da/dt) = 18.092 - \frac{1224}{T} + 0.9432\ln(1-\alpha) \quad (6)$$

3 结论

(1) 酚醛树脂/木粉体系 DSC 曲线在温度 150 ℃ 左右出现了一个较平坦的放热峰。木粉的加入加速了酚醛树脂的固化反应。

(2) 纯酚醛树脂在固化过程中具有的活化能比酚醛树脂/木粉复合体系的活化能高,木粉的加入降低了酚醛树脂固化反应的活化能。

(3) 采用 Kissinger 方法得到了酚醛树脂/木粉复合体系的固化反应动力学参数:表观活化能 E_a 为 101.79 kJ/mol; 反应级数 n 为 0.9432; 频率因子 A 为 7.20×10^7 。

参考文献:

- [1] 黄发荣 (HUANG Fa-rong), 焦杨声 (JIAO Yang-sheng). 酚醛树脂及其应用 (Phenolic Resins and the Application). 北京: 化学工业出版社 (Beijing: Chemical Industry Press), 2003.
- [2] Chow. S. Journal of Applied Polymer Science, 1974, 18 (9): 2785~2796.
- [3] Pizzi A, Mtsweni B, Parsons W. Journal of Applied Polymer Science, 1994, 52 (13): 1847~1856.
- [4] He G B, Yan N. Journal of Applied Polymer Science, 2005, 95: 185~192.
- [5] Pizzi A, Stephanou A. Journal of Applied Polymer Science, 1994, 51(13): 1351~1352.
- [6] Kissinger H E. Anal. Chem., 1957, 29: 1702~1706.
- [7] 陆振荣 (LU Zhen-rong). 无机化学学报 (Chinese Journal of Inorganic Chemistry), 1998, 14 (2): 119~126.
- [8] Crane L W. Journal of Applied Polymer Science: Polymer Letters Edition, 1973, 11(8): 533~544.

Curing Behaviors for Phenolic Resin/Wood Flour System

JI Qing-juan, LIU Sheng-ping, LIU Min, MA Yuan, ZHAO Chun-qi
(School of Materials Science and Engineering, East China University
of Science and Technology, Shanghai 201512, China)

ABSTRACT: Differential scanning calorimetry (DSC) was used to study the thermal behavior of phenolic resin/wood flour system by dynamic method. Curing reaction kinetic parameters was obtained by data processed by means of Kissinger method and set up a model for phenolic resin/wood flour system. DSC analysis shows that the addition of wood to the resin moves two separated peaks in the DSC curves. It also accelerates the addition reaction in the curing process of phenolic resin and reduced the activation energies for phenolic resin. The model is important for determining the curing parameters.

Keywords: phenolic resin; wood flour; curing behaviors; DSC