基于原位红外光谱的热固性酚醛树脂固化过程研究

王晓静[1]　李　寅[1]　梁　欢[2]　曹文志[1]　李　毅[1]　邓立松[1]

（1　航天材料及工艺研究所，北京　100076）

（2　北京航天长征飞行器研究所，北京　100076）

文　摘　采用原位红外光谱测试方法，通过对同一样品在连续变温过程中的红外谱图分析研究热固性酚醛树脂在固化过程中的化学结构变化和固化行为。结果表明：该热固性酚醛树脂的固化过程主要存在两种反应，羟甲基与酚环上的氢之间的取代反应、羟甲基与羟甲基间的缩合反应，且取代反应早于缩合反应发生。随红外曲线的实时变化可知，羟甲基的缩合反应过程中有醚键形成，而羰基的出现与醚键的消失有关。通过对酚醛固化过程中基团变化的连续实时监测，可为热固性酚醛树脂的固化工艺的确定提供科学依据。

关键词　热固性酚醛树脂，原位红外光谱，固化过程

中图分类号：TB32　　DOI：10.12044/j.issn.1007-2330.2018.06.014

Study on Curing Process of Thermosetting Phenolic Resin Based on In-Situ Infrared Spectroscopy

WANG Xiaojing[1]　LI Yin[1]　LIANG Huan[2]　CAO Wenzhi[1]　LI Yi[1]　DENG Lisong[1]

（1　Aerospace Research Institute of Materials & Processing Technology，Beijing　100076）

（2　Beijing Aerospace Research Institute of Long-March Aerocraft，Beijing　100076）

Abstract　The chemical structure change and curing behavior of the same thermosetting phenolic resin sample during continuous heating process were studied by in-situ infrared spectroscopy. The results show that there are mainly two reactions during the curing process of the resin，substitution reactions of hydroxymethyl and active hydrogen on benzene ring，condensation reactions between hydroxyl methyl groups，and hydroxyl methyl preferentially reacts with ortho hydrogen on benzene ring. From the continuous changes of infrared spectroscopy curves，condensation reactions between hydroxyl methyl groups build ether bonds，while the occurrence of carbonyl is related to the disappearance of ether bonds.Through continuous real-time monitoring of phenolic group changes during curing process by in-situ infrared spectroscopy，a scientific basis can be provided for the curing procedures of thermosetting phenolic resin.

Key words　Thermosetting phenolic resin，In-situ infrared spectroscopy，Curing process

0　引言

热固性酚醛树脂具有优良的耐热性、瞬时耐高温性能和力学性能，以其为基体的复合材料在火箭、导弹和空间飞行器等航空航天领域有着广泛的应用。目前，有关酚醛树脂固化过程的研究大多集中在利用DSC、TG等手段表征其固化动力学[1-3]，红外光谱测试则是用来表征固化前和固化完成后的化学结构[4-5]，以判断在固化是否完成，而对于酚醛树脂在热固化过程中化学结构变化的研究则较少。通过原位红外光谱对热固性酚醛树脂固化过程中活性基团进行实时监测，可评价树脂的固化反应程度，对设计大厚度、异形复合材料固化工艺、提高产品性能和质量具有指导意义。

吴瑶曼等[6]人在热固性酚醛树脂固化过程中进行间断性取样，用红外光谱法研究了在固化过程中醚键和羰基键的形成过程，参加反应的羟甲基通过缩合反应大部分形成了醚键，而醚键仅有一部分或小部分形成羰基键。杨雪忠[7]以酚醛树脂中羟甲基在红外光谱中1 014 cm^{-1}吸收谱带的强度来表征其固化过程，测定了该谱带在不同温度下随时间的变化研究酚醛树脂的固化动力学，推断120 ℃是经甲基交联反应的热力学最低温度，温度高于170 ℃时氧化

收稿日期：2018-03-06

第一作者简介：王晓静，1990年出生，工程师，主要从事树脂基复合材料方面的研究工作。E-mail：wangxiaojing_1990@163.com

加剧，宜选用120~160 ℃作为酚醛树脂的固化温度范围，固化时间宜选择羟甲基基本消失的时间。冀克俭等[8]利用红外光谱法测定了ZnO催化型酚醛树脂在25 ℃和45 ℃的存储条件下，羟甲基指数随存储时间的变化规律，当存储60 d时，在45 ℃储存条件下，大约有41.1%的羟甲基基团发生化学反应，而在25 ℃储存条件下，仅有18.5%的羟甲基基团发生化学反应。柳洪超等[9]利用红外光谱法测定了硼酚醛树脂在不同温度条件下固化相同时间的化学基团变化，并根据变化规律和DSC曲线确定了该树脂的固化温度和固化时间上限，固化温度为180 ℃，固化时间不超过38 min为宜。

本文利用原位红外光谱对耐烧蚀型酚醛树脂在60~260 ℃的固化过程进行表征，并分析固化过程中的基团变化。

1 实验

1.1 原料及仪器设备

酚醛树脂，河北省高碑店市铜山化工厂；傅里叶变换红外光谱仪，美国Perkin Elmer公司，Stolight 400，分辨率4 cm^{-1}；原位红外反应池，英国Specac公司，温控范围室温~800 ℃；差示扫描量热仪，美国Perkin Elmer仪器公司，Pyris1型。

1.2 样品制备及测试分析

首先将酚醛树脂试样约1 g溶于50 mL无水乙醇中，配制酚醛树脂溶液，采用超声振动使其充分溶解，然后将所得树脂溶液用刮刀多次均匀地涂于溴化钾晶片上，将试样在室温下放置15 min，再放入干燥器中静置30 min，待溶液中的溶剂充分挥发后，溴化钾晶片表面会形成树脂薄膜。将样品片放入光谱仪测试室内，采用红外光谱仪对酚醛树脂进行化学结构表征，扫描区间为650~4 000 cm^{-1}，测试温度范围为40~260 ℃，升温速率为5 ℃/min，为避免前期温度波动造成的影响，从60 ℃开始取样，取样间隔为2 min，每次取样测试时间为20 s，即温度每升高10 ℃，进行一次扫描，实时监测树脂的化学结构变化，并避免了外部升温处理再扫描导致的热历程控制不精确的问题。

将酚醛树脂进行低温抽真空抽取溶剂，称取8~10 mg的树脂样品置于压力坩埚中，然后采用差示扫描量热仪对酚醛树脂进行固化行为分析，测试温度范围为25~270 ℃，升温速率为10 ℃/min，N_2气氛。

2 结果与讨论

2.1 酚醛树脂的峰位归属

在60 ℃对酚醛树脂进行第一次取样，此时酚醛树脂被加热的时间仅为4 min，从图1中可以看出，加热前期的红外光谱曲线变化并不明显，因此可以认为第一条红外曲线（60 ℃）与酚醛树脂未开始固化时红外曲线基本一致。在表1中列出该酚醛树脂的特征吸收峰对应的峰位归属。

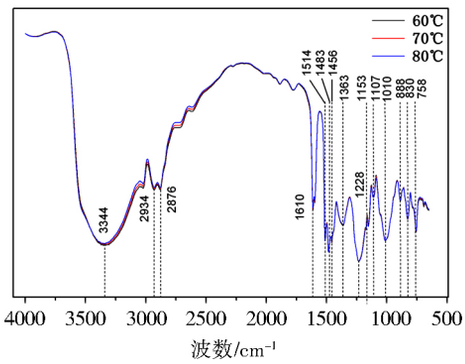


图1 加热区间为60~80 ℃的酚醛树脂红外光谱

Fig.1 Infrared spectroscopy curves of thermosetting phenolic resin during 60 to 80 ℃

表1 该酚醛树脂的特征吸收峰和峰位归属

Tab.1 The phenolic resin IR absorption bands

吸收峰/cm^{-1}	峰位归属
3300~3500	O-H的伸缩振动
2800~2950	亚甲基的C-H伸缩振动
1610	苯环上-C=C-伸缩振动
1514	苯环上-C=C-伸缩振动
1483	亚甲基弯曲振动
1456	亚甲基弯曲振动
1363	亚甲基变角振动
1228	O-H变角振动，C-O伸缩振动
1153	O-H变角振动，C-O伸缩振动
1107	脂肪醚键-O-伸缩振动
1010	羟甲基C-O的伸缩振动
888	苯环上的C-H面外振动
830	苯环上的C-H面外振动
758	苯环上的C-H面外振动
690	游离苯酚的苯环上被取代的C-H振动

2.2 连续升温过程中酚醛树脂红外光谱分析

将酚醛树脂随温度连续变化的红外光谱曲线列于图2中，可以看出随着温度升高，曲线发生明显的连续变化。从羟基峰的局部放大图（图3）中可以看出随着温度的升高，3 300~3 500 cm^{-1}区域的红外峰的峰面积逐渐减小，说明在酚醛树脂固化时体系中的羟基不断地参与反应并被消耗。

在酚醛树脂固化反应中，主要的活性基团为羟甲基，羟甲基可以和苯环以及羟甲基上的活泼氢进行反应，因此基团变化主要集中在羟甲基的显著减

少和苯环上活泼氢被取代。为研究酚醛树脂的固化过程，首先需要研究羟甲基的变化过程，因此在图4中将羟甲基吸收峰(1 010 cm^{-1})附近的红外谱图进行放大显示。

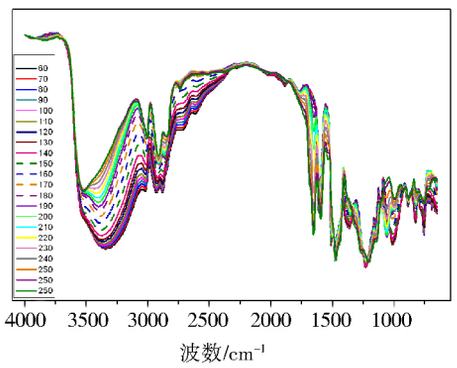


图2　酚醛树脂随温度变化的红外谱图

Fig.2　Infrared spectroscopy curve of thermosetting phenolic resin during 60 to 260 ℃

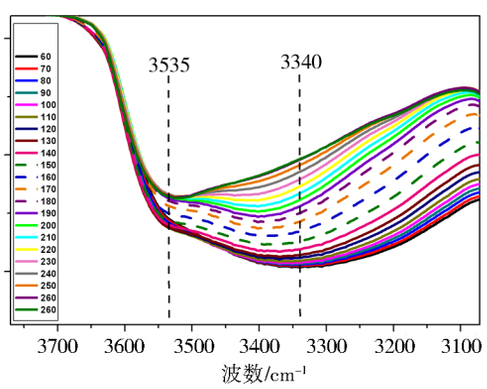


图3　随温度变化的羟基特征峰红外谱图

Fig.3　Infrared spectrum of hydroxyl peak with temperature variation

从图1和图4中可以看出，在固化未开始时，酚醛树脂在1 010 cm^{-1}处有明显的吸收峰，在1 060 cm^{-1}(醚键的C-O伸缩振动)处无吸收峰，说明在初期树脂体系中存在一定量的羟甲基(图5)，醚键基本不存在。从在图4中可以看出，随着温度的升高，在140 ℃红外曲线上，1 010 cm^{-1}处的峰强开始减弱，且此时1 060 cm^{-1}处开始出现吸收峰，当温度升至180 ℃时，红外曲线上1 010 cm^{-1}处吸收峰基本消失，1 060 cm^{-1}处吸收峰达到最强，说明随着固化反应的进行羟甲基参与反应，过程中有醚键的形成。但随着温度升高，固化反应的继续，1 060 cm^{-1}处吸收峰逐渐减弱，最后消失，说明在高温的作用下，醚键并不能稳定存在。从1 010 cm^{-1}处吸收峰和1 060 cm^{-1}处吸收峰的同步变化来看，在酚醛树脂固化过程中羟甲基消失的同时醚键生成，由此可见羟甲基的缩合反应的第一步有醚键的形成，如图6所示。

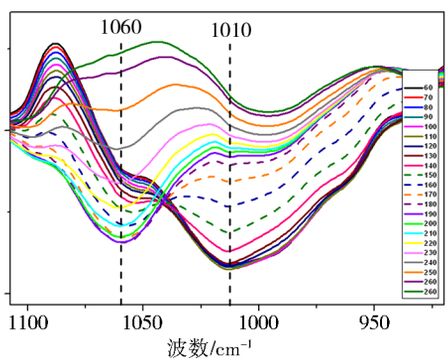


图4　随温度变化的羟甲基C-O键和醚键特征峰红外谱图

Fig.4　Infrared spectra of C-O bonds in hydroxyl groups and ether bonds with temperature variation

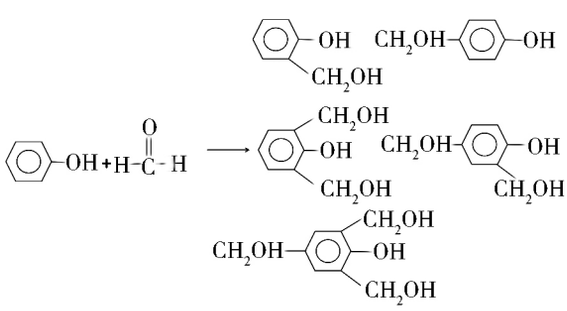
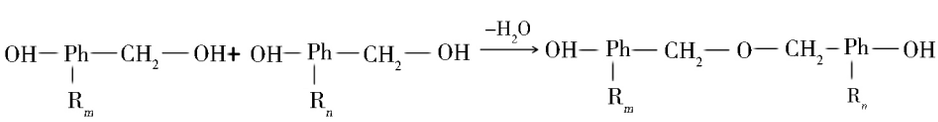


图5　苯酚和甲醛间的初始反应

Fig.5　Origin reactions between phenol and formaldehyde



Ph:苯基

R:羟甲基

m、n:苯环上羟甲基个数，m或n=0,1,2

图6　羟甲基间的缩合反应

Fig.6　Condensation reactions between hydroxyl methyl groups

在文献[5,9-11]的研究中，在酚醛树脂固化过程的后期会出现羰基，羰基的出现有两种可能，一种是亚甲基在高温的作用下发生氧化，另一种是醚键发生歧化反应，生成羰基和甲基。黄志镗等人[5]对线性酚醛树脂进行热处理，其红外谱图中并没有羰基峰的出现，即从侧面验证在相同的实验条件下亚甲基并不能被氧化形成羰基，同时他们在氩气条件下对热固性酚醛进行热处理，其红外谱图中出现了羰基峰，即验证了羰基的出现与亚甲基的氧化无关，从而推测羰基的出现与醚键的消失有关。

为从正面验证羰基的出现与醚键的消失有关，在图7中列出1 800~1 500 cm^{-1}的红外谱图，其中1 654 cm^{-1}处吸收峰为羰基峰。从谱图中可以看出，在温度低于180℃的对应曲线中均没有羰基峰出现，而醚键峰在此阶段呈现逐渐增强的趋势，并在180℃曲线中达到最强，说明在醚键生成的阶段并无羰基的出现；但在温度高于180℃的对应曲线中，随温度的升高，固化反应持续进行，羰基峰逐渐增强，而醚键峰在此阶段呈现逐渐减弱的趋势，说明羰基峰的出现、增强与醚键的消失、减弱均同步发生。从以上分析可以证实羰基并非亚甲基氧化形成，而是由醚键转化形成。

酚醛树脂中的羟甲基除了发生缩合反应外，还可以和苯环上的活泼氢发生取代反应，如图8所示。根据文献[12]显示，在指纹区，820 cm^{-1}与760 cm^{-1}处吸收峰的强弱可以表征酚醛树脂苯酚芳环的取代位置，其中760 cm^{-1}处吸收峰表示苯环上被邻位取代的C-H振动，820 cm^{-1}处吸收峰表示苯环上被对位取代的C-H振动。因此在图9中列出900~650 cm^{-1}波数段的红外谱图放大图，以便更清晰地显示苯环上活泼氢被取代的变化规律。

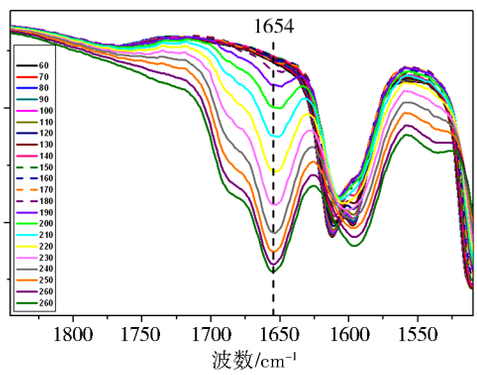
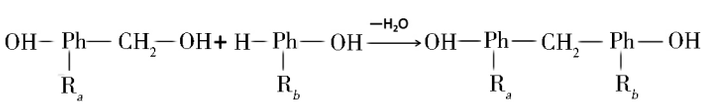


图7　随温度变化的羰基特征峰红外谱图

Fig.7　Infrared spectra of carbonyl characteristic peaks with temperature variation



Ph:苯基

R：羟甲基

a、b：苯环上羟甲基个数，a=0、1、2，b=1、2

图8　羟甲基与苯环活泼氢的取代反应

Fig.8　Substitution reactions of hydroxymethyl and active hydrogen on benzene ring

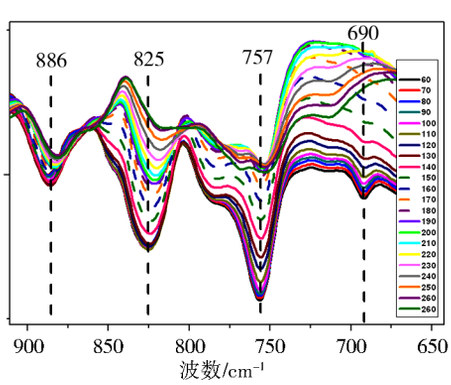


图9　随温度变化的苯环C-H键特征峰红外谱图

Fig.9　Infrared spectra of C-H bonds on benzene rings with temperature variation

在图9中显示出在固化过程中，757 cm^{-1}和825 cm^{-1}两处吸收峰有明显的强度降低，690 cm^{-1}处吸收峰逐渐消失。在温度低于140 ℃的对应曲线中，825 cm^{-1}处吸收峰基本没有发生变化，而757 cm^{-1}处吸收峰峰强则在缓慢减弱，说明在此阶段羟甲基首先和苯环上的邻位氢发生了取代反应；在温度为140~180 ℃对应的曲线范围内，757 cm^{-1}和825 cm^{-1}两处吸收峰的峰强均明显减弱，说明在此阶段过程中羟甲基和苯环上的邻、对氢均发生了取代反应；在温度高于180 ℃的对应曲线中，825 cm^{-1}处吸收峰的峰强仍在缓慢减弱，但757 cm^{-1}处吸收峰基本无变化，说明在此阶段羟甲基主要和苯环上的对位氢发生反应。从以上分析可得知，羟甲基与苯环上的活泼氢反应时具有先后级顺序，优先与邻位活泼氢反应，再与对位活泼氢反应。690 cm^{-1}处吸收峰表示树脂体系中游离苯酚中苯环被取代的C-H振动，在温度高于140 ℃的光谱曲线上此吸收峰消失，表示游离苯酚中的氢消失，即随固化反应进行体系中游

离苯酚基本消失。

2.3 酚醛树脂固化过程中的化学基团变化规律

在酚醛树脂的连续升温红外光谱曲线中(图2)可以看出,随着固化反应的进行,酚醛树脂中各个化学基团的变化与温度密切相关,呈现一定的规律性。按照红外光谱曲线的温度区间进行划分,将各化学基团的变化规律列于表2中。酚醛树脂中存在着大量羟基和羟甲基,随着温度的逐渐升高,羟基峰和羟甲基峰逐渐减弱,苯环上的邻、对氢的吸收峰也呈现先后减弱的趋势,且在温度介于140~180 ℃时两者减弱均最为明显,而在相同区间内,醚键峰则迅速增强,说明酚醛树脂在固化过程中优先存在羟基、羟甲基与苯环上活泼氢的取代反应,且邻位取代先于对位取代;在温度较高条件下则同时存在取代反应和羟基间的缩合反应;随固化反应的继续进行,醚键峰达到最强后开始减弱,此时羰基峰开始出现,说明在较高温度下,醚键并不能稳定存在,而是会发生歧化反应形成羰基。

表2 酚醛树脂固化过程中化学基团变化规律

Tab.2 The chemical structure change regulation during curing process

曲线对应的温度/℃	羟甲基	醚键	羰基	苯环的邻位取代	苯环的对位取代
60-140	基本不变	无	无	100℃后开始出现	无
140	开始减弱	开始出现	无		开始出现
140-180	迅速减弱	持续增强	无	持续增加	持续增加
180	微量	强度最大	开始出现	无	缓慢增加
190-260		持续减弱	持续增强		

2.4 酚醛树脂固化温度范围的确定

在热固性酚醛树脂的固化反应中,羟甲基的浓度变化可反应出树脂的固化反应程度。在图4中,因60 ℃对应的曲线可认为是树脂未开始固化的红外光谱,可将此条曲线中羟甲基峰高可作为固化程度为0时峰高基线,根据不同温度条件下的羟甲基峰峰高可算得羟甲基峰高比,即为羟甲基随温度的浓度变化,将计算得到的羟甲基峰高比列于表3中,将羟甲基峰高比与温度的关系曲线列于图10中。

表3 酚醛树脂固化过程中羟甲基的浓度变化

Tab. 3 Change of hydroxymethyl concentration during curing process

温度/℃	羟甲基峰高	羟甲基峰高比/%	温度/℃	羟甲基峰高	羟甲基峰高比/%
60	0.2684	100.00	170	0.1611	60.02
70	0.2683	99.96	180	0.1407	52.42
80	0.2657	98.99	190	0.1286	47.91
90	0.2646	98.58	200	0.1235	46.01
100	0.2634	98.14	210	0.121	45.08
110	0.2623	97.73	220	0.1184	44.11
120	0.2616	97.47	230	0.1114	41.51
130	0.2598	96.80	240	0.1025	38.19
140	0.2459	91.62	250	0.0922	34.35
150	0.2217	82.60	260	0.0801	29.84
160	0.1905	70.98	260	0.0744	27.72

从图10中可以看出,随着固化反应的进行,羟甲基浓度呈现基本不变(60~130 ℃)、急剧下降(140~200 ℃)和缓慢下降(210~260 ℃)三个过程,说明140~200 ℃可初步作为该酚醛树脂的固化温度范围。由于在高温条件下酚醛树脂中会出现羰基,而羰基会影响酚醛树脂的成碳率[13],在固化中应尽量避免羰基的出现,根据红外谱图显示(图7),当温度超过180 ℃时羰基峰开始增强,因此固化温度范围应为140~180 ℃。

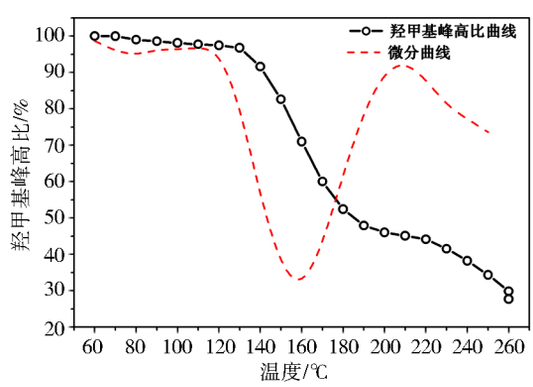


图10 酚醛树脂羟甲基峰高比与温度关系曲线

Fig.10 Curves of hydroxymethyl concentration with different temperatures

对该酚醛树脂低温抽真空除溶剂后,进行DSC谱图分析,如图11所示,消除热历史后的曲线为蓝色线,表示树脂的放热情况。从DSC曲线中可以看出,该树脂的反应起始温度在135 ℃附近,放热峰位置在180 ℃附近,与上文中的分析结果相符。

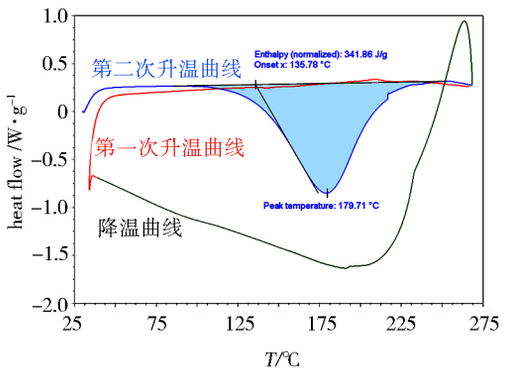


图 11　酚醛树脂的 DSC 曲线

Fig.11　DSC curves of resin with different temperatures

3　结论

根据连续升温的原位红外光谱曲线可知，在酚醛树脂的固化过程中，基团变化具有同时性或顺序性。当温度较低时树脂的固化过程缓慢，当达到一定温度后树脂的固化反应进入快速期。

（1）在固化过程前期，酚醛树脂中存在羟甲基与苯环上活泼氢的取代反应，且优先发生邻位取代，对位取代相对滞后。

（2）当固化温度较高时，羟甲基间的缩合反应与取代反应同时存在，并生成醚键和次甲基键，且体系中的醚键在高温条件下发生歧化反应，转化为羰基和甲基。

（3）根据连续升温的红外谱图中羟甲基峰峰高的突变温度范围和羰基峰出现的临界温度可以判断出该树脂的固化范围应为 140~180 ℃。

参考文献

[1] 季庆娟，刘胜平．酚醛树脂固化动力学研究[J]．热固性树脂，2006，21(5)：10-12.

[2] 刘洋，刘诗薇，李志强，等．烯丙基酚醛树脂的固化动力学[J]．东北大学学报，2012，33(4)：551-554.

[3] 陈孝飞，李树杰，闫联生，等．硼改性酚醛树脂的固化及裂解[J]．复合材料学报，2011，28(5)：89-95.

[4] 朱超，李建，许培俊，等．钡酚醛树脂的固化行为研究[J]．石化技术与应用，2007，25(2)：124-130.

[5] 曹莲亿．红外光谱研究酚醛树脂[J]．合成树脂及塑料，1990(1)：48-51.

[6] 吴瑶曼，黄志镗．用红外光谱法对热固性酚醛树脂固化过程的研究[J]．高分子通讯，1981(6)：403-408.

[7] 杨雪忠．红外光谱法研究酚醛树脂热固化动力学[J]．光谱学与光谱分析，1987，8(5)：13-15.

[8] 冀克俭，邓卫华，尤瑜升，等．红外光谱法测定酚醛树脂的羟甲基指数[J]．化学分析计量，2002，11(5)：21-23.

[9] 柳洪超，吴立军，尤瑜升，等．硼酚醛树脂固化过程的红外表征[J]．工程塑料应用，2007，35(7)：51-54.

[10] 王正熙．聚合物红外光谱分析和鉴定[M]．成都：四川大学出版社，1989：159-170.

[11] CONLEY R T，BIERON J F. Examination of the oxidative degradation of polyacrylonitrile using infrared spectroscopy [J].J.Appl.Polymer.Sci.，1963，7(5)：1757-1773.

[12] 杜杨，吉法祥，刘祖亮．含硼硅酚醛树脂BSP的合成和性能[J]．高分子材料科学与工程，2003，19(4)：44-47.

[13] 陈鸳飞，陈智琴，刘洪斌．酚醛树脂结构对其热解成炭特性的影响[J]．高分子材料科学与工程，2009，25(5)：71-78.