

磺化 Resol-Novalak 共聚酚醛树脂 热解特征的 TG—MS 研究

周伟良 徐复铭

(南京理工大学化工学院,南京 210094)

文 摘 合成了一种含磺酸基的热固性 Resol-Novalak 共聚酚醛树脂(C—PF/SPF)。TG—MS(热失重—质谱)的研究结果表明,C—PF/SPF在低于350℃时,主要发生与磺酸基相关的热分解并逸出SO₂等产物;在450~820℃范围,只观察到CO₂(*m/z*=44)、CO(*m/z*=28)和H₂O(*m/z*=18)等产物及其碎片;在110~820℃的测试温度范围未检测到与主链断裂有关的酚类热解产物,显示出优越的热稳定性;这是由于部分磺酸基中的硫在热处理过程中与酚醛树脂的芳环发生交联,从而大大增加了C—PF/SPF的热稳定性。基于TG—MS结果的理论计算表明,C—PF/SPF经350℃热处理后的理论残碳率可达80%,是一种具有应用前景的C/C复合材料用基体先驱体。

关键词 C/C复合材料,基体先驱体,酚醛树脂,热分解

A TG-MS Study of Sulfonated Resol-novalak Phenolic Resin Pyrolysis

Zhou Weiliang Xu Fuming

(School of Chemical Engineering, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094)

Abstract A kind of thermosetting phenolic resin is synthesized by copolymerization of Resol-type phenolic prepolymer with sulfonated Novalak-type phenolic prepolymer (C-PF/SPF). TG-MS analysis is carried out for C-PF/SPF. When pyrolytic temperature is lower than 350℃, the C-PF/SPF gives off SO₂ and H₂O mainly resulted from pendant sulfonic acid groups of the C-PF/SPF. In the range of 450 to 820℃, only CO₂(*m/z*=44), CO(*m/z*=28), H₂O(*m/z*=18) and their fragments are observed. In the whole observed range of 110 to 820℃, no pyrolytic products and fragments of phenols, which might be derived from cleavage of the C-PF/SPF main chain, are detected, implying excellent thermal stability of the C-PF/SPF. This improvement on thermal stability probably is the results of -S- linkages among phenolic aromatic rings during pyrolysis. Upon post-treatment at 350℃, theoretical carbon yield of the C-PF/SPF might reach 80%, showing an attractive possibility as a matrix precursor of C/C composites.

Key words Carbon/carbon composites, Matrix precursor, Sulfonated phenolic resin, Thermal decomposition

1 前言

C/C复合材料由于其优越的耐高温、抗烧蚀和耐热冲击性能,在火箭发动机喷管、飞机刹车盘、赛

车刹车垫和导弹再入锥等尖端技术领域占有重要地位。尽管各国投入巨资研究各种快速低成本C/C复合材料制造技术,但目前广泛应用的制造工艺主

收稿日期:2002-09-09;修回日期:2002-11-06

周伟良,1963年出生,博士,主要从事新型碳材料及高分子材料的研究工作

要仍然是碳纤维织物浸渍基体树脂后热裂解形成基体碳的浸渍/碳化工艺。应用浸渍/碳化工艺时,高性能、低成本 C/C 复合材料要求基体前驱体的粘度低和残碳率高^[1~3]。基体树脂的脆性、热解过程中主链断裂和体积变化间的相互作用常常导致 C/C 复合材料的裂纹、翘曲等缺陷,为此,为了减少和防止缺陷的出现,还要求交联固化后的基体树脂力学性能好、脆性低。在众多的基体前驱体中,对现有的 C/C 复合材料用基体前驱体如酚醛树脂进行改性以提高残碳率仍然是近期 C/C 复合材料研究的热门。据文献[2,3]报道,提高残碳率的主要方法有:(1)苯酚与硼酸酯化后,再与甲醛合成的硼酚醛树脂具有较高的残碳率;(2)含氰酸酯的酚醛树脂(PT 树脂)1 000 ℃ 时的残碳率为 68%~70%;(3)苯并噁嗪树脂和丙炔基醚化酚醛树脂显示了较高的残碳率。Gao 等利用苯酚、甲醛、硼酸在碱性催化剂下直接合成了含硼酚醛树脂,在静态空气中的热失重试验表明含硼酚醛树脂具有良好的抗氧化性,并利用红外光谱和化学分析研究了硼酚醛树脂的固化机理^[4]。王继刚等采用 SiO₂ 和 B₄C 对酚醛树脂改性获得了一种耐高温粘剂^[5]。Ozaki 最近报道了一种聚乙烯缩丁醛/酚醛树脂共混纤维的热失重—质谱(TG—MS)研究方法,结果表明该共混物在低温区逸出 CH₂O 一类小分子,高温区逸出苯酚、甲基苯酚和二甲基苯酚等裂解产物^[6]。Genier-loustalot 等利用填充玻璃纤维增强酚醛树脂并采用热脱附冷却法与气相色谱—质谱(GC—MS)法分析了热处理过程中的挥发性有机分子^[7]。改善酚醛树脂脆性方面的报道较少,主要有引入弹性相或有机硅低聚物反应形成互穿聚合物网络(IPN)来增韧,但它不利于提高树脂的残碳率和烧蚀性能。

本文利用 Resol 型酚醛预聚物(PF)和磺化 Novalak 型酚醛预聚物(SPF)共聚固化后得到了热固性磺化 Resol-novalak 共聚酚醛树脂(C—PF/SPF),采用 TG—MS 联机分析了这种树脂的热解特征。探讨了一种 C/C 复合材料基体用酚醛树脂改性的新方法。

2 实验

2.1 预聚物制备

PF 根据 Resol 型酚醛树脂热解特征的 TG—MS

研究所述方法制备。SPF 是由对苯酚磺酸与甲醛在低温下聚合得到。

2.2 样品制备与测试

固化的 C—PF/SPF 是用甲醇将 PF 和 SPF 稀释至 30%~40% (质量分数) 的浓度,再以 PF:SPF=45:55 的质量比混合后浇膜;然后于 70 ℃ 干燥 2 h,真空下于 110 ℃ 保持 10 h 交联而得。

红外光谱分析是在 Jasco FT/IR—60 红外光谱仪上完成的。TG—MS 分析是用 Rigaku (理学) TG—8120 与 Shimadzu (岛津) GCMS—QP5050 动态联机测试。TG—MS 的测试条件为:试样以 5 ℃/min 升温至 110 ℃,保持 30 min 除去试样中吸附的水分;然后以 5 ℃/min 升温至 820 ℃。He 流速 100 mL/min,质谱扫描时间间隔为 30 s,扫描质/荷比(*m/z*)范围为 10~350。元素分析由 Perkin—Elmer CHN Coder 测试。

3 结果与讨论

3.1 基体树脂的合成及其结构特征

碱催化 Resol 型酚醛树脂固化后是一种三维交联的体型结构,醛/酚(摩尔比)增加,交联密度增加,固化后树脂的脆性增加。Novalak 型酚醛树脂可由六次甲基四胺交联固化。Novalak 预聚物的线型结构使 Novalak 型酚醛树脂固化后的脆性降低。从分子结构的角度看由于 C—N 键的断裂能比 C—O 键高,用作 C/C 复合材料基体前驱体时,Novalak 型酚醛树脂要优于 Resol 型酚醛树脂。但由于六次甲基四胺为四官能度交联剂,固化后 Novalak 型酚醛树脂仍比较脆。如果降低六次甲基四胺的用量来改善脆性,会使交联速度下降,凝胶时间增加,从而使工艺性变差。

引入柔性线性链段可以改善聚合物的脆性,但常导致残碳率降低。本文采用 PF 和 SPF 共聚制备 C—PF/SPF 具有下述优点:首先,导入具有酚醛树脂结构的 SPF 预聚物可避免对残碳率的不利影响;其次,SPF 作为线性柔性链段对 Resol 型酚醛树脂具有增韧作用;最后,由于合成 PF 时减少了甲醛用量(低醛/酚摩尔比),所得 PF 是一种低官能度的交联剂,可减少固化后树脂的交联密度从而改善树脂固化后的脆性。PF 和 SPF 在溶液中混合后,由于磺酸基强烈的吸电子作用,其端基酚邻位上的氢极其活泼,缩

合反应将优先在 SPF 的氢原子和 PF 中的羟甲基间发生,形成亚甲基桥(见图 1)。

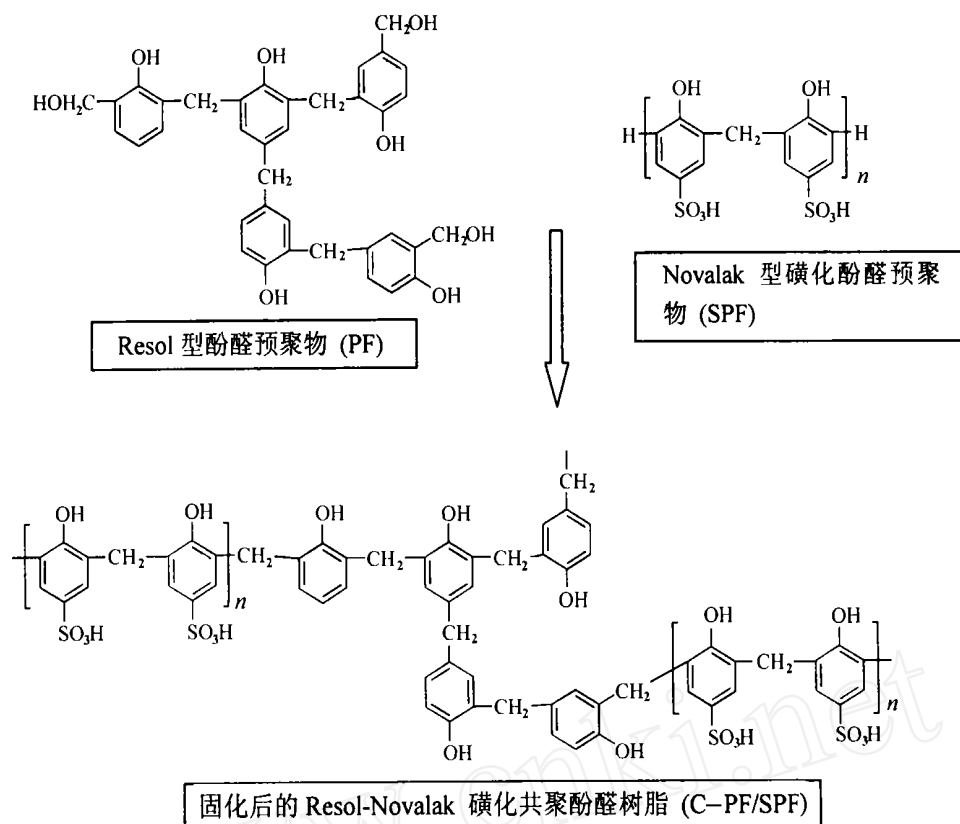


图 1 C-PF/SPF 的化学结构

Fig. 1 Schematic chemical formula of C-PF/SPF

C-PF/SPF 及其在 N_2 中 500 和 800 下热解 1.5 h 后产物的 FTIR 谱图如图 2 所示,与 Resol 型酚醛树脂热解特征的 TG-MS 研究的 C-PF 不同的是,在 C-PF/SPF 中没有发现归属于醚键的吸收峰。从热力学角度来看,C-PF/SPF 中的亚甲基桥比 C-PF 的醚桥稳定得多。另一个显著的差别是 C-PF/SPF 中 1031 cm^{-1} 处归属于 S=O 的不对称伸缩振动,证明了磺酸基的存在。归属于 O-H 伸缩 (3399 cm^{-1}), S=O 不对称伸缩 (1031 cm^{-1}) 和 O-H 弯曲 (581 cm^{-1}) 振动的吸收峰,经 500 热解处理后消失了,表明了磺酸基的分解。而归属于 Ar-OH 伸缩 (1206 cm^{-1}) 和 C=C 伸缩 (1593 cm^{-1} 和 1434 cm^{-1}) 振动的峰尽管变宽了仍然十分清晰,表明基体仍然具有聚合物的特征。而这些吸收峰在 800 处理的样品完全消失了,表明实质的碳化过程在 500 ~ 800 内发生了。

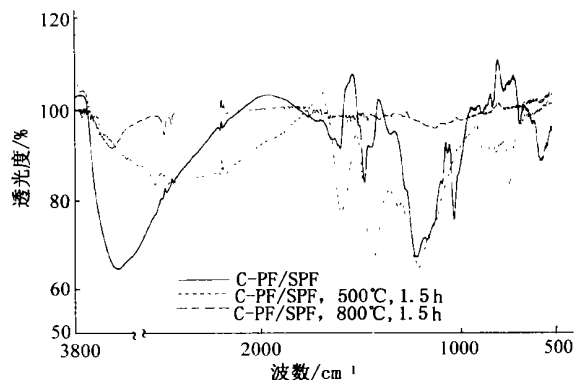


图 2 C-PF/SPF 及其热解后的红外光谱

Fig. 2 FTIR spectra of C-PF/SPF and pyrolyzed C-PF/SPF

3.2 C-PF/SPF 的热解特征

图 3 和图 4 分别给出了 C-PF/SPF 从 110 ~ 820 的热失重/微分热失重 (TG/DTG) 曲线和对应的热解产物随热解温度的变化关系。

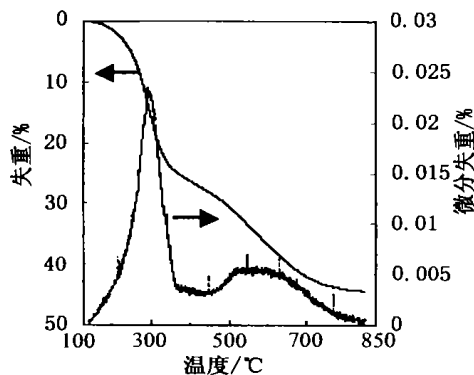


图3 C—PF/ SPF的TG/DTG曲线

Fig.3 TG/DTG curves of C—PF/ SPF

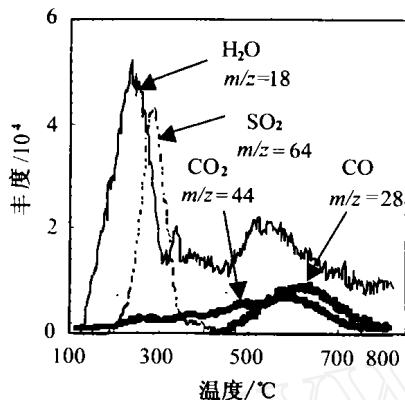
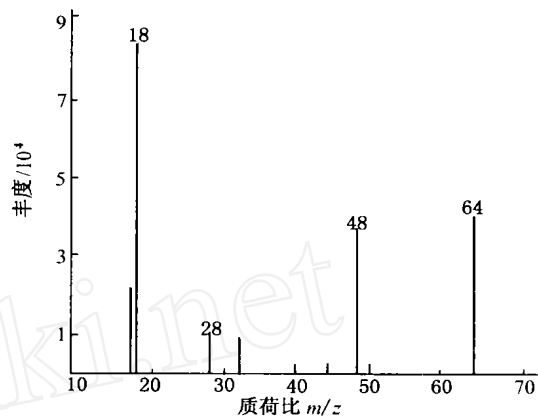


图4 C—PF/ SPF热解过程中逸出的主要产物

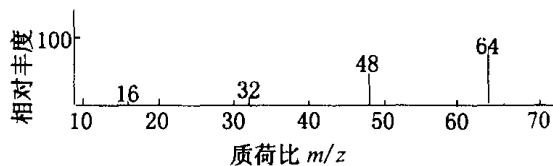
Fig.4 Main products evolved during pyrolysis of C—PF/ SPF

C—PF/ SPF的大部分质量损失发生在低温区(110 ~ 350 ,25.3%);然后在350 ~ 430 内出现一个DTG平台,最后从430 ~ 750 出现15.3%的质量损失。第一个DTG峰值温度是275 ,观察到的质谱如图5(a)所示。纯SO₂的质谱如图5(b)所示,可见 $m/z=64$ 的产物是SO₂, $m/z=48$ 是 $m/z=64$ 的碎片峰。有趣的是,C—PF/ SPF在该区只观

察到少量的CO₂($m/z=44$)和CO($m/z=28$),没有酚醛树脂热解中常见的CH₃OH一类产物及碎片被检测到^[6,7],说明C—PF/ SPF在低温时的热分解主要发生在磺酸基上。逸出的H₂O($m/z=18$)丰度比较大,这主要是由于磺酸基的亲水性所吸附的水和磺酸基的水合水所致。温度升至450 以后,未检测到 $m/z=64$ 和 $m/z=48$ 的产物和碎片峰。至此磺酸基是否完全分解或者S元素是否尚有残留,仅凭质谱仪的结果仍无法下结论。为此,对C—PF/ SPF在N₂气中500 下的热解产物进行了元素分析,结果列于表1。



(a) C—PF/ SPF(81 min,275)



(b) 纯SO₂

图5 C—PF/ SPF和纯SO₂的质谱图

Fig.5 Mass spectra of C—PF/ SPF and pure SO₂

表1 在不同制备条件下C—PF/ SPF的元素分析结果¹⁾

Tab.1 Elemental analysis results of C—PF/ SPF and C—PF/ SPF pyrolyzed at 500

%(质量分数)

试样	制备条件	C	H	S	O	K
C—PF/ SPF		56.42	3.97	9.70	29.22	0.69
C—PF/ SPF—	500 ,N ₂ ,1.5 h ×1	81.99	3.64	3.03	10.65	0.69
C—PF/ SPF—	500 ,N ₂ ,1.5 h ×2	84.20	3.35	2.72	9.04	0.69
C—PF/ SPF—	500 ,N ₂ ,1.5 h ×3	84.24	3.37	2.56	9.14	0.69

注:1) K元素以树脂合成中加入的量计算而得;S元素为从总质量中减去C、H、O、K的和得到。

由表 1 可见,C—PF/SPF 即使经过三次共 4.5 h 的热处理,仍有 26.4% 的 S 元素(相对于热处理前的 S)存在,也就是说 SO_3H 并未完全分解为 SO_2 逸出。那么,S 元素是以游离态存在还是以—S—桥的形式参与了交联反应,下面的讨论或许能说明 S 在 C—PF/SPF 热稳定化中的作用。

随着温度的继续升高,DTG 从 470 ~ 650 出现一个宽峰,但绝对值较小。对应于 CO 逸出峰值 630 处的质谱见图 6,该区间测得的产物及碎片的质谱和图 6 的相同,但质谱峰的丰度随温度而变化。在 450 ~ 850 内没有检测到 $m/z > 44$ 的产物及碎片峰,而且在整个测试温度区间没有检测到因主链断裂形成的酚类热解产物及其碎片,说明在检测温度范围内没有发生严重的主链裂解。主链的稳定性和结构完整性远远优于传统的酚醛树脂。这可以解释为,大部分 SO_3H 在低温区分解,部分 S 发生分子内、分子间交联形成—S—桥,从而大大提高了 C—PF/SPF 的热稳定性。这与翟高红的理论计算结果是一致的,其理论计算结果指出裂解键的断裂顺序(从易到难)为 C—H 取代基上的 A—H(O—H 及 S—H) 芳环—甲基间的 C—C C—A(C—SH 及 C—CN)^[8]。

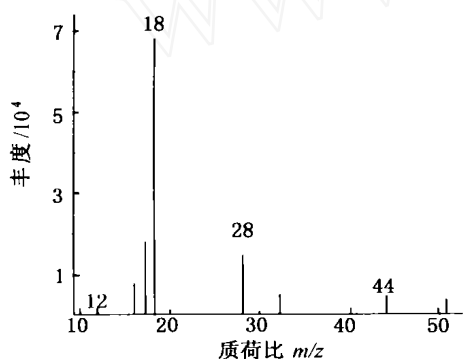


图 6 C—PF/SPF 热解过程中于 150 min(630 °C) 时扫描的质谱图

Fig. 6 Mass spectra scanned at 150 min (630 °C) during pyrolysis of C-PF/SPF

综上所述,由于低醛/酚比合成的 PF 降低了基体树脂的交联密度和 SPF 改善了基体树脂的脆性,C—PF/SPF 作为 C/C 复合材料前驱体可提高基体

树脂力学性能。采用 C—PF/SPF 作为复合材料浸渍用基体树脂的碳化工艺可以设计如下:浸渍后首先于 110 °C 固化;然后可于 350 °C 以下后固化处理 1 h ~ 2 h,形成—S—桥;最后热解成碳。由于 350 °C 以下未检测到主链断裂形成的热解产物,这种后固化处理不应导致裂纹等缺陷。基于前述 TG—MS 结果(图 3)的理论计算表明,C—PF/SPF 经 350 °C 后固化热处理后的理论残碳率可达 80%,因此 C—PF/SPF 是一种值得深入研究的 C/C 复合材料基体用前驱体。

4 结论

C—PF/SPF 在 110 ~ 820 °C 的测试范围内仅观察到 H_2O ($m/z = 18$)、 SO_2 ($m/z = 64$)、 CO ($m/z = 28$)、 CO_2 ($m/z = 44$) 和这些产物的碎片峰。未检测到因主链断裂形成的酚类热解产物,显示出优越的主链热稳定性。C—PF/SPF 是一种具有深入研究价值和前景的 C/C 复合材料用基体前驱体。

参考文献

- 1 李贺军. 炭/炭复合材料. 新型炭材料, 2001;16(2):79 ~ 80
- 2 李崇俊,马伯信,金志浩. 酚醛树脂前驱体 C/C 复合材料研究:硼酚醛树脂理化性能分析及固化热解过程研究. 新型炭材料, 2001;16(1):19 ~ 24
- 3 雷毅,王俊山. 碳/碳复合材料用基体先驱体研究进展. 宇航材料工艺, 2000;30(5):6 ~ 9
- 4 Jungang Gao, Yanfang Lin, Liting Yang. Thermal stability of boron-containing phenol formaldehyde resin. Polymer Degradation and Stability, 1999;63(1):19 ~ 22
- 5 王继刚,郭全贵,刘朗,宋进仁. 白炭黑、 B_4C 改性酚醛树脂热解过程的红外分析. 材料科学与工程, 2000;18(3):73 ~ 76
- 6 Jurrich Ozaki, Wataru Ohizumi, Asao Oya. A TG-MS study of poly(vinyl butyral)/phenol-formaldehyde resin blend fiber. Carbon, 2000;38(10):1499 ~ 1524
- 7 Genier Ioulatot M F, Raffin G, Salino B, Paisse O. Phenolic resins, Part 6. Identification of volatile organic molecules during thermal treatment of neat resins and resin filled with glass fibers. Polymer, 2000;41(19):7123 ~ 7132
- 8 翟高红等. 碳前驱体热解机理的量子化学理论研究:几何结构、反应焓变、化学键和热反应活性. 材料科学与工程, 2000;18(4):10 ~ 15

(编辑 马晓艳)