

Resol 型酚醛树脂热解特征的 TG—MS 研究

徐复铭 周伟良

(南京理工大学化工学院,南京 210094)

文 摘 合成了一种低醛/酚摩尔比(1.3:1)的 Resol 型酚醛预聚物。利用 TG-MS 详细研究了热交联固化后树脂的热分解特征。低于 350 °C 时,主要表现为分子内醚键断裂和脱端羟甲基,并逸出 H₂O、CO₂ 和 CH₃OH 等产物及它们的碎片。在 350 ~ 750 °C 范围内,大分子主链在不同位置发生主链断裂而形成一甲基苯酚、二甲基苯酚和三甲基苯酚等产物及它们的碎片。说明了大分子主链热稳定性的提高是减少和防止 Resol 型酚醛树脂前驱体 C/C 复合材料缺陷的重要组成部分。

关键词 C/C 复合材料,基体前驱体,酚醛树脂,热分解

A TG-MS Study of Resol-type Phenolic Resin Pyrolysis

Xu Fuming Zhou Weiliang

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

Abstract Resol-type phenol/formaldehyde prepolymer is synthesized at lower molar ratio of formaldehyde / phenol (1.3:1). Pyrolysis behavior of the phenolic resin thermally cured is investigated by thermogravimetric-mass spectra (TG-MS). As the pyrolytic temperature is lower than 350 °C, mainly the cleavage of intramolecular ether linkage and the removal of end hydroxymethyl occurs, and some molecules such as H₂O, CO₂, and CH₃OH and their fragments are detected. As the pyrolytic temperature is between 350 to 750 °C, the bond cleavage occurs at different positions of the phenolic resin main chain, and methyl-phenol, dimethyl-phenol, and trimethyl-phenol and their fragments are observed, implying that the improvement of thermal stability of phenolic main chain might be one of the key factors to avoid the defects in Resol-type phenolic resin based C/C composites.

Key words Carbon/carbon composite, Matrix precursor, Phenolic resin, Pyrolysis

1 前言

碳材料设计的关键要素之一是原材料,即碳前驱体的选择。碳前驱体确定后,碳化工艺对碳材料性能起着举足轻重的作用。特别是在 C/C 复合材料的制备中,碳前驱体及其复合材料在惰性气氛的热解过程中,随着温度的不断升高,基体树脂发生后交联,分子间、分子内脱小分子,基体大分子主链的断裂等反应,这些小分子及其它挥发分逐渐逸出,并伴随着体积变化。基体树脂主链的断裂以及这种体

积变化间的相互作用常常导致 C/C 复合材料产生裂纹、翘曲等缺陷^[1~3]。对基体树脂改性和根据特定的基体树脂合理地设计碳化工艺是制备高性能 C/C 复合材料的重要组成部分。基体树脂合成和改性的基本原则是力学性能好、脆性小和残碳率高,工艺要求是粘度低。碳化工艺设计的原则是在基体树脂发生剧烈的热解反应温度区间内降低升温速率,尽可能减少体积变化和热应力相互作用而引起的 C/C 复合材料的缺陷,所以碳前驱体的热解特征是

收稿日期:2002-09-09;修回日期:2002-11-06

徐复铭,1947 年出生,博士生导师,主要从事新型碳材料和含能材料的研究工作

碳化工艺设计的关键要素之一。

王继刚等借助于红外光谱研究了 SiO_2 和 B_4C 改性酚醛树脂热解过程中的结构变化特点^[4]。Grenier-Loustalot 将热脱附冷却法与气相色谱—质谱 (GC—MS) 联用, 鉴别了纯 Resol 型酚醛树脂和填充玻璃纤维酚醛树脂热处理过程中的挥发性有机分子^[5]。Gao 等利用红外光谱和化学分析研究了硼酚醛树脂的固化机理^[6]。Trick 等人利用红外光谱和热失重—质谱 (TG—MS) 详细研究了酚醛树脂/碳复合材料的解机理和动力学, 提出了可预测酚醛树脂/碳复合材料热解反应程度的动力学模型^[7,8]。Chang 等人也借助于 TG—MS 分析了酚醛树脂预聚物固化及其碳化过程的化学反应^[9]。李崇俊等利用 DSC 和 TGA 研究了硼酚醛树脂固化、后固化与热解特征关系。据此合理设计碳化工艺后, 在 550 ~ 750 采取较慢的升温速率, 基本解决了产品制作的分层问题^[3]。Ozaki 最近报道了一种聚乙烯缩丁醛/酚醛树脂共混纤维的 TG—MS 研究方法, 结果表明该共混物在低温区逸出 CH_2O 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^[10]。

本文合成了一种低醛/酚摩尔比 (1.3 : 1) 的 Resol 型酚醛树脂, 利用 TG—MS 联机分析研究了这种树脂的热分解特征。试图为 C/C 复合材料基体前驱体的酚醛树脂改性设计和碳化工艺设计提供理论和实践上的指导。

2 实验

2.1 预聚物制备

Resol 型甲阶可溶性酚醛树脂预聚物 (PF) 按下述条件合成。苯酚和甲醛以一定比例加入四颈反应瓶, 然后加入一定量的 KOH 溶液; 该混合物在 60 min 内均匀升温至 90 ~ 94, 在该温度下反应 2 h ~ 2.5 h; 降温至 60, 真空下脱水, 缩聚至所需的固含量; 冷却至室温, 加入甲酸溶液中和至 pH = 5。所得预聚物贮存备用。

2.2 样品制备与测试

热固化 Resol 型酚醛树脂 (C—PF) 是由前述甲阶预聚物在 70 下交联 5 h, 然后在真空下 110 保持 10 h 交联得到。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。

3 结果与讨论

3.1 树脂合成及其结构

碱催化 Resol 型预聚物分三步形成: (1) 碱催化条件下, 首先是苯酚的羟甲基化, 即邻、对-羟甲基苯酚, 二羟甲基酚和少量三羟甲基酚的形成; (2) 羟甲基酚间发生缩合反应; (3) 最后进一步缩合形成甲阶可溶缩聚物, 其形成过程见图 1。

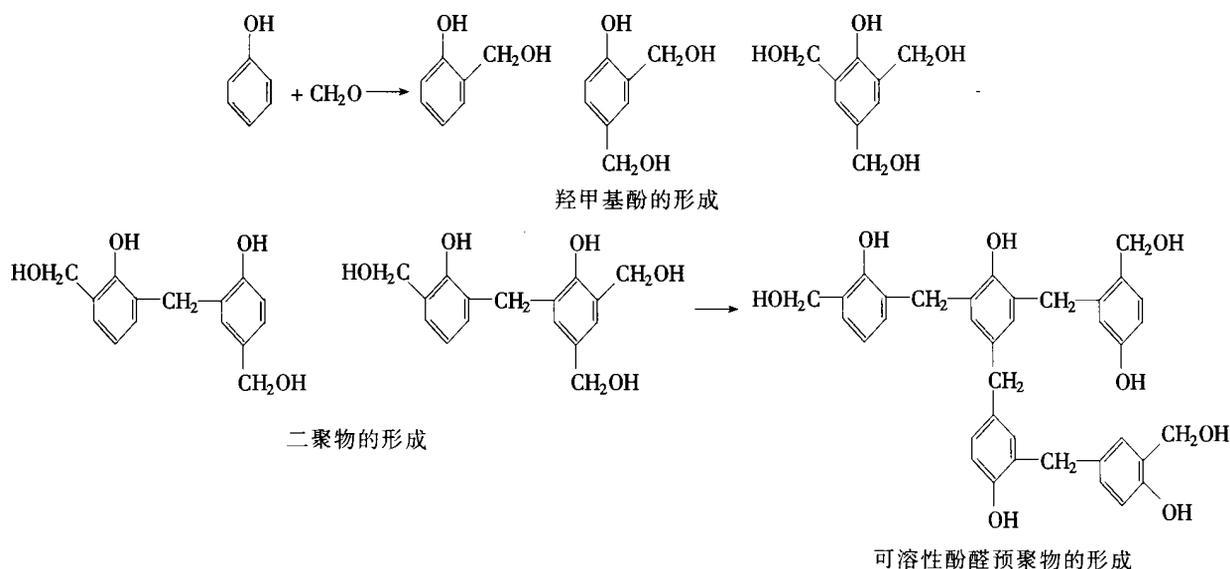


图 1 Resol 型酚醛预聚物的合成

Fig. 1 Formation of Resol-type phenolic prepolymer

甲阶预聚物经交联、固化形成三维网状的不溶不熔物,这种三维交联结构一方面赋予聚合物热稳定性,另一方面由于交联抑制了聚合物链的运动,表现出脆性。这种脆性结合热解过程中的体积收缩容易使复合材料形成裂纹、空隙等缺陷。通常通过减少交联密度和引入柔性的线性结构来降低聚合物的脆性。对于碱催化的 Resol 型酚醛树脂,可通过降低醛/酚比来降低树脂的交联密度。为了尽可能改善 Resol 型酚醛树脂的脆性,本文选择醛/酚的摩尔比为 1.3:1。C-PF 的 FTIR 谱图如图 2 所示。C-PF 图谱中 1148 cm^{-1} 和 1072 cm^{-1} 吸收峰归属于 C-O-C 的不对称和对称伸缩振动,说明甲阶预聚物在中性和弱酸性条件下热固化产物主要以醚键形式存在,与文献[11]报道的结果一致。C-PF 的结

构如图 3 所示。

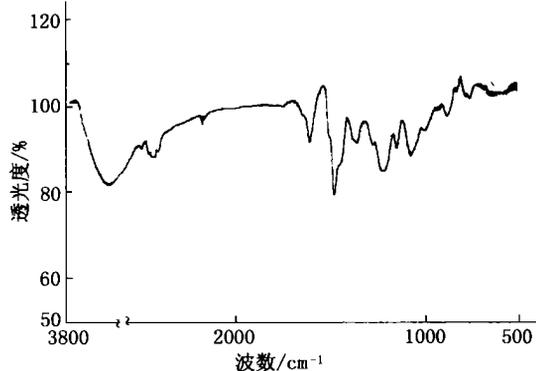


图 2 C-PF 的红外光谱
Fig. 2 FTIR spectra of C-PF

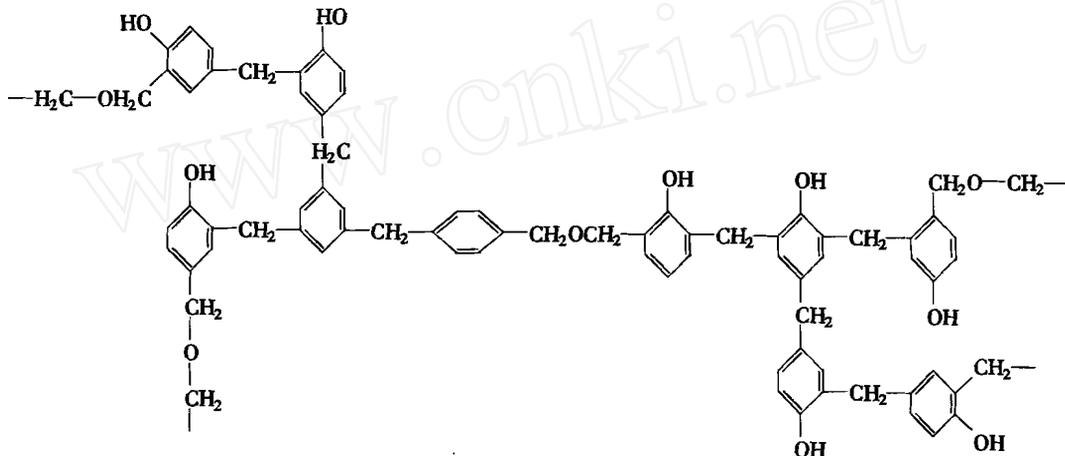


图 3 C-PF 的化学结构
Fig. 3 Schematic structure of C-PF

3.2 C-PF 的热解特征

C-PF 在 He 气保护下的 TG/DTG 曲线如图 4 所示,由质谱仪动态联机测得的主要热解产物随热解温度的变化关系如图 5 所示。由图 4 可见,C-PF 的第一个热解峰发生在 $110 \sim 350$ 区间内,热失重为 15.0% 左右。微分热失重峰值的温度为 270°C ,对应于该温度的热解产物及碎片的 m/z 谱如图 6 所示。 $m/z = 18$ 的产物为 H_2O , $m/z = 17$ 为 $m/z = 18$ 的碎片。 $m/z = 28$ 的产物可能为 CO 和 N_2 ,但根据所用岛津质谱仪提供的 N_2 的质谱图,如为 N_2 其 $m/z = 14$ 的碎片大致等于 $m/z = 28$ 产物丰度的 13.6%,而实测谱图 6 中 $m/z = 14$ 的碎片丰度远小于该值,所以对应于 $m/z = 28$ 的产物主要应

为 CO。 $m/z = 32$ 的可能产物为 CH_3OH 和 O_2 。同样道理,如为 O_2 , $m/z = 16$ 的碎片丰度约为 $m/z = 32$ 产物丰度的 22%,与实测谱(图 6)不一致。另一方面,纯 CH_3OH 的质谱图(图 7)与图 6 中 $m/z = 29, 30, 31, 32$ 的分布十分相似,其中 $m/z = 29, 30, 31$ 是 CH_3OH 的碎片。Ozaki 等认为 $m/z = 29$ 是酚醛树脂热解过程中释出的 CH_2O 。但纯 CH_2O 的质谱图[图 7(b)]显示,对于 CH_2O , $m/z = 30$ 的丰度应达到 $m/z = 29$ 丰度的 58%,则 $m/z = 29$ 主要应为 CH_3OH 的碎片,所以 $m/z = 32$ 对应的主要产物应为 CH_3OH 。据此,我们推测 C-PF 在测试温度范围内的热分解机理如图 8。也就是说,C-PF 在 350°C 以下的热分解反应主要为醚桥断裂形成自由基,遇活泼氢形

成 CH_3OH 和另有部分未充分交联的苯环上羟甲基的脱羟甲基化所形成。

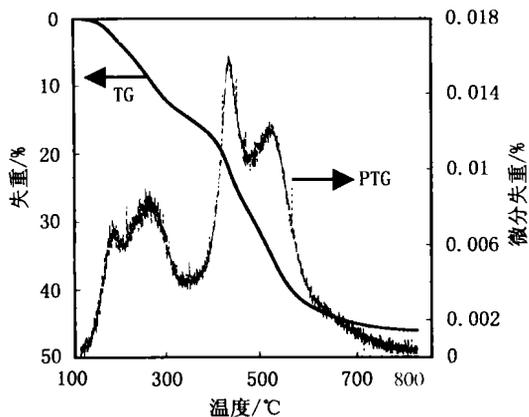
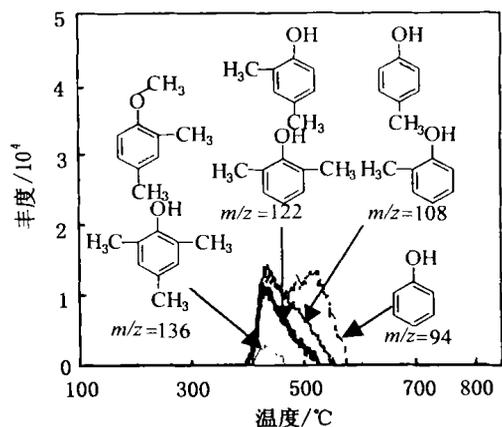


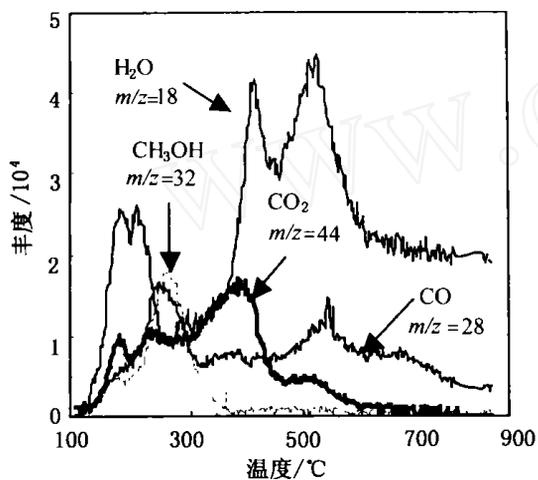
图4 C-PF的TG DTG曲线
Fig. 4 TG/DTG curves of C-PF



(b) 高 m/z 产物

图5 C-PF热解过程中逸出的主要产物

Fig. 5 Major products evolved during pyrolysis of C-PF



(a) 低 m/z 产物

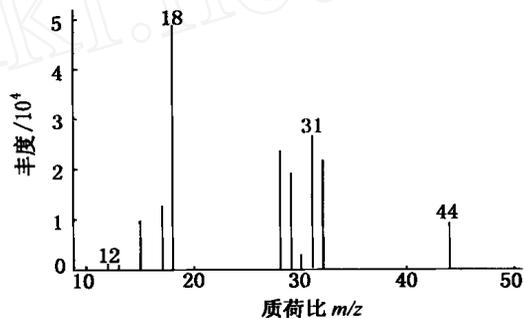


图6 C-PF热解过程中在80 min(270)时扫描的质谱图

Fig. 6 Mass spectra scanned at 80 min (270) during pyrolysis of C-PF

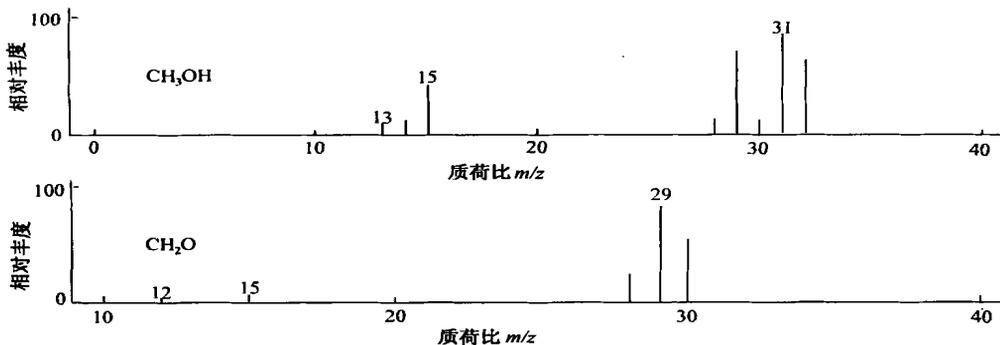


图7 CH_3OH 和 CH_2O 的质谱图

Fig. 7 Mass spectra of CH_3OH and CH_2O

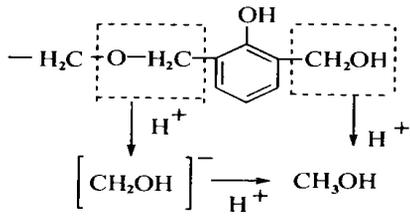


图 8 C-PF 在 110 ~ 350 范围内的热解机理
Fig. 8 Possible decomposition mechanism of C-PF in the range of 110 ~ 350

图 4 中第二 DTG 峰发生在 350 ~ 750 范围内, 该区间的热失重为 29.8%。除 H_2O ($m/z = 18$)、 CO_2 ($m/z = 44$) 和 CO ($m/z = 28$) 外, 还检测到大量 m/z 较大的产物及碎片。此区间内第一个 DTG 峰值的温度是 450, 对应于此温度的热解产物及碎片的质谱如图 9 所示。第二个 DTG 峰值的温度为 540, 该点的质谱图与 450 的类似, 但丰度减小且没有检测到 $m/z = 136$ 的产物峰。

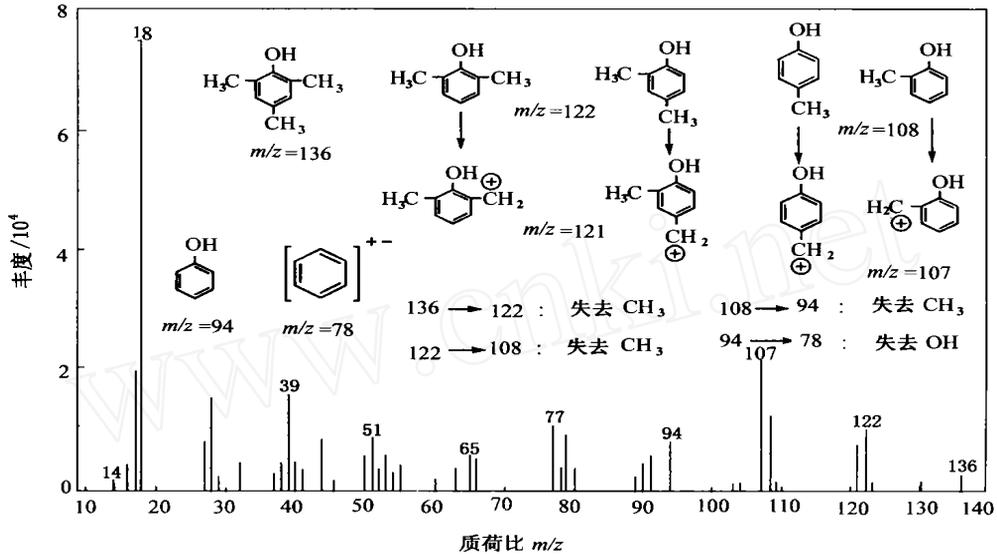


图 9 C-PF 热解过程中于 113 min (450 °C) 时扫描的质谱图
Fig. 9 Mass spectra scanned at 113 min (450 °C) during pyrolysis of C-PF

用上述同样的方法对图 9 解析这些大 m/z 的产物为: $m/z = 136, 2, 4, 6$ —三甲基苯酚和 1—甲氧基—2,3—二甲基苯; $m/z = 122, 2, 4$ —二甲基苯酚和 2,6—二甲基苯酚; $m/z = 108$, 邻甲基苯酚和对甲基苯酚; $m/z = 94$, 苯酚。其他质谱峰主要为这些产物的碎片峰 ($m/z = 18, 28, 44$ 除外)。形成上述混合酚产物的可能热解机理如图 10 所示。

C-PF 在低温区主要发生醚桥的断裂, 到中温区其三维交联结构中主链同时发生许多亚甲基桥的断裂形成各种甲基苯酚。作为 C/C 复合材料基体先驱体使用时, 因主链断裂、体积变化引起的裂纹、孔隙最易在该温度区间出现, 因此该温度区间的升温速率应尽可能减小。

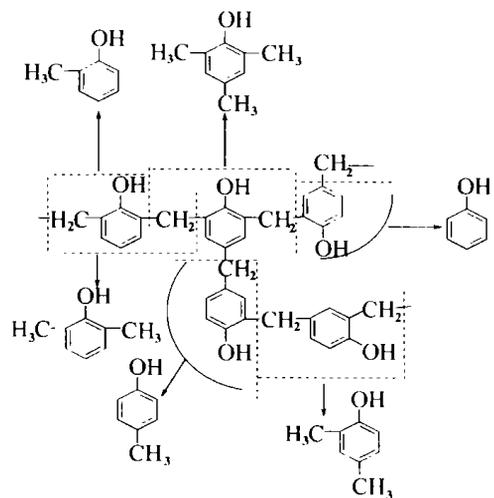


图 10 C-PF 在 110 ~ 350 范围内的热解机理
Fig. 10 Possible pyrolysis mechanism of C-PF between 350 to 750

4 结论

Resol 型预聚物在中性和弱酸性条件下热固化时预聚物间主要以醚键链接。在热解过程中的低温区, C—PF 分子内醚键断裂和脱羟甲基, 逸出 H₂O 和 CH₃OH 及其碎片。在 350 ~ 750 范围内, 主链在芳环—亚甲基间发生大量的键断裂而逸出多种酚类热解产物, 这是导致 C/C 复合材料制备中产生裂纹等缺陷的主要原因。

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 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;20(5): 6~9
- 3 李崇俊, 马伯信, 金志浩. 酚醛树脂先驱体 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
- 4 王继刚, 郭全贵, 刘朗, 宋进仁. 白炭黑、B₄C 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
- 5 Genier-Loustalot M F, Raffin G, Salino B, Paisse O. Phenolic resins, Part 6. Identification of volatile organic molecules during thermal treatment of neat resols and resol filled with glass fibers. Polymer, 2000;41(19): 7 123~7 132

(编辑 李洪泉)

(上接第 5 页)

- 28 人造地球卫星环境手册. 工业出版社. 1971: 43
- 29 都亨, 叶宗海. 低轨道航天器空间环境手册. 北京: 国防工业出版社, 1996: 402
- 30 Bowles D E, Tompkins S S, Sykes G F. Electron radiation effects on the thermal expansion of graphite resin composites. Journal of Spacecraft and Rockets, 1986; 23(6): 625~629
- 31 Seehra S, Benton D, Rosen J et al. Effects of space environmental condition on graphite epoxy composites. In: 29th National SAMPE Symposium, 1984: 157~168
- 32 Mauri R E, Crossman F W. Space radiation effects on structural composites. In: AIAA 21st Aerospace Sciences Meeting, 1983: 8, 83 - 0591
- 33 张建可, 冀勇夫, 李智华等. 粒子辐照对碳纤维复合材料力学性能影响. 中国空间科学技术, 1998;18(1): 56~59
- 34 曾一兵, 张廉正, 于翹. 空间环境下的有机热控涂层. 宇航材料工艺, 1997;27(3): 18~20
- 35 Klein III T F, Lesieutre G A. Space environment effects on damping of polymer matrix carbon fiber composites. Journal of

(编辑 任涛)