

新型高残碳酚醛树脂的性能研究

张 行 王井岗 刘育建 李明伟

(华东理工大学国防材料工程研究所,上海 200237)

文 摘 采用热重和高效液相色谱法对高残碳酚醛树脂的性能进行分析。结果表明,与其它酚醛树脂相比,此树脂具有较高的热分解温度和表观活化能,700℃ 残碳率大于 75%,热性能和耐烧蚀性能优于传统烧蚀酚醛树脂,是良好的耐热、耐烧蚀基体材料;用高效液相色谱(HPLC)初步探讨了树脂的反应机理,得出大分子量组成含量随聚合度变化,应作为树脂质量控制的指标之一。

关键词 高残碳率,酚醛树脂,热重分析,表观活化能,高效液相色谱

A Study of Performance of High Char-yield Phenolic Resin

Zhang Yan Wang Jinggong Liu Yujian Li Mingwei

(Institute of Materials Engineering for National Defense, East China University of
Science and Technology, Shanghai 200237)

Abstract The performance of high char-yield phenolic resin is studied by TG and HPLC. Compared with other phenolics, the resin has high degradation temperature and active energy. Experimental results show that it is a good ablative resistant material with 75% of char-yield at 700℃. Resin reaction mechanism is primarily studied by the HPLC. Macromolecule components changed with degree of polymerization should be one of the resin production quality controls.

Key words Char-yield, Phenolic resin, TG, Active energy, HPLC

1 前言

酚醛树脂从 20 世纪 60 年代起就作为耐高温和耐烧蚀材料得以应用,目前更是被广泛地应用于宇航材料中的耐烧蚀部件。但随着空间技术的迅速发展,对耐蚀烧材料树脂基体的耐热性和耐烧蚀性提出了更高的要求,因此近年来国内外陆续对酚醛树脂进行了改性研究^[1-3]。

本实验在树脂合成时引入苯基苯酚,不仅提高了碳含量,而且芳环的键能较高,结构稳定,烧蚀时不易断裂,从而提高了整个树脂体系的残碳率。利用热重分析法(TG)研究了合成树脂的热性能,并由热降解动力学得到了降解过程中的表观活化能,从

理论上为高残碳酚醛树脂具有较高的热分解温度和残碳率找到依据,说明该树脂确实是一种优良的耐烧蚀材料。同时为了更有效地对树脂质量进行控制,作者根据分子极性、反应机理及文献[4,5]报道,采用高效液相色谱法(HPLC)对高残碳酚醛树脂进行了组成分析,并比较了不同聚合度树脂间的差异,为了解反应过程和控制产品质量提供了依据。

2 实验

2.1 树脂

高残碳酚醛树脂:自制;普通酚醛树脂:自制;氢酚醛树脂:航天材料及工艺研究所提供;钡酚醛树脂:航天材料及工艺研究所提供。

收稿日期:2003-03-11;修回日期:2003-06-19

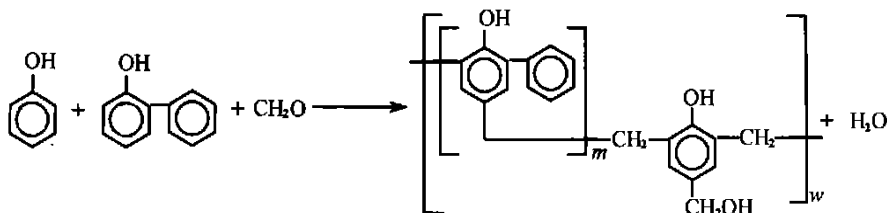
张行,1974 年出生,硕士,主要从事耐烧蚀基体树脂的研究工作

宇航材料工艺 2003 年 第 5 期

— 35 —

2.2 高残碳酚醛树脂合成实验

将一定量的甲醛、苯酚、芳基酚按比例加入到带搅拌的反应器中,搅拌升温,至物料均相后加入催化剂氨水。95 ~ 97 反应 2 h 后,再加入甲醛,90



2.3 材料制备

将 2.1 中各种酚醛树脂先在 120 下预固化,再在 165 下后处理。

2.4 仪器

DuPont 1090 热分析仪;AGILENT-1100 高效液相色谱仪。

2.5 分析测试

以 10 /min 的升温速率升温至 700 ,N₂ 保护下对上述已固化好的高残碳酚醛树脂、氨酚醛树脂、钡酚醛树脂和普通酚醛树脂进行热重分析;同样条件下分别以 5 /min、10 /min、15 /min、25 /min 的升温速率对高残碳酚醛树脂进行热降解动力学研究。

色谱柱:Hypersil,250 mm ×4.6 mm;流动相:甲醇 水=30 70(体积分数);流速:0.5 mL/min;柱温:30 ;检测器为 UV,波长 280 nm。

3 结果与讨论

3.1 高残碳酚醛树脂的热重分析

四种酚醛树脂在 10 /min 的升温速率下的热重曲线见图 1,主要分析参数见表 1。

高残碳酚醛树脂在 350 以下的热失重主要是结构中不带活性基团的小分子链断裂引起的,440 ~ 700 是其主要热解范围,700 时的残碳率高达 76.8%,远远超过普通酚醛树脂,也高于目前航天工业中广泛使用的氨酚醛和钡酚醛树脂,说明该树脂耐热性能优良。另外,高残碳酚醛树脂的热分解温度高于氨酚醛、钡酚醛树脂和普通酚醛树脂,说明高残碳酚醛树脂的热稳定性高;而高残碳酚醛树脂的热解峰值温度又相对较低,说明其成碳温度也较低。600 以后降解速度逐渐减慢,是树脂部分裂解及脱氢焦化、炭化过程。由此可以说明高残碳酚醛树脂

左右反应 0.5 h。真空脱水至 90 左右,当树脂聚合速度达到规定要求时停止反应,加入甲醇,搅拌溶解,冷却出料。主要化学反应方程式如下:

是性能优异的耐烧蚀材料树脂基体。

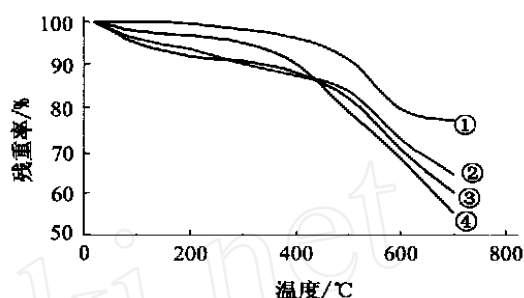


图 1 四种酚醛树脂 700 的热重曲线

Fig. 1 TG curves of four phenolic resins up to 700
①为高残碳酚醛树脂; ②为氨酚醛树脂;
③为钡酚醛树脂; ④为普通酚醛树脂。

表 1 四种酚醛树脂的 TG 分析数据

Tab. 1 TG results of four phenolic resins

树脂	热解点温度 /	热解峰值温度 /	700 残碳率 / %
高残碳酚醛树脂	449.0	544.5	76.8
氨酚醛树脂	405.0	599.0	64.0
钡酚醛树脂	355.7	583.5	60.0
普通酚醛树脂	420.1	483.2	56.8

3.2 高残碳酚醛树脂的热降解动力学研究

评价基体树脂烧蚀性能的好坏有两种方法:(1)直接法,即在模拟的条件下进行直接实际试验考察,此法较可靠,但费用大且耗时耗力;(2)间接法,即采用热重法评价材料的烧蚀性能,此法具有样品用量少、快速简便等优点。用热重法确定树脂热降解动力学参数有 Ozawa 法、Kissinger 法、Freeman-Carroll 法及由极值求解法等。其中 Ozawa 方法较可靠,而且适合于多碳高聚物,因其不涉及反应机理的选择,避免了选择反应机理可能带来的误差。因此本论文采用 Ozawa 法对高残碳酚醛树脂进行热降解动力学分析。

高残碳酚醛树脂在 N_2 气氛下的 5 /min、10 /min、15 /min、25 /min 升温速率的热重分析谱图见图 2。

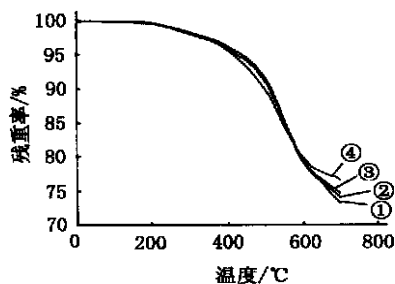


图 2 高残碳酚醛树脂的热重谱图

Fig. 2 TG curves of high char-yield phenolic resin
为 5 /min; 为 10 /min; 为 15 /min; 为 25 /min。

根据 Ozawa 法^[6]:

$$\frac{d(\ln K)}{d\left(\frac{1}{T}\right)} = \frac{E}{R}$$

式中, K 为升温速率; T 为在相等质量损失时, 与升温速率 K_1 、 K_2 、 K_3 相应的温度 T_1 、 T_2 、 T_3 ; E 为表观活化能; R 为气体常数。

以 $\ln K - 1/T$ 作图, 由斜率可计算出树脂在不同转化率下的表观活化能。

以树脂在 700 °C 时的热失重为 1, 其余温度下的失重与之比较得到树脂裂解过程的转化率, 取转化率 分别为 5 %、10 %、15 %、20 %、25 %、50 % 和 95 %, 求高残碳酚醛树脂的热降解活化能, 并与普通酚醛树脂活化能比较, 结果见图 3 和表 2。

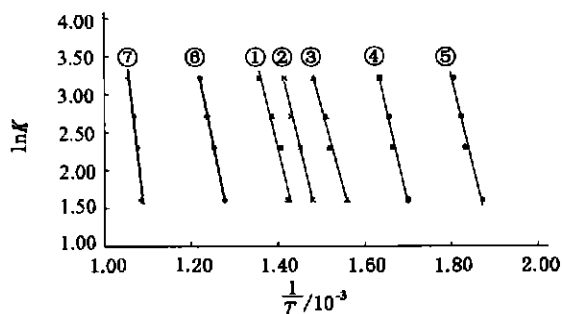


图 3 高残碳酚醛树脂 $\ln K$ 与 $1/T$ 关系图

Fig. 3 Relationship between $\ln K$ and $1/T$ of high char-yield phenolic resin

为 5 %; 为 10 %; 为 15 %; 为 20 %;
为 25 %; 为 50 %; 为 95 %。

表 2 高残碳酚醛树脂在不同转化率下的热降解活化能

Tab. 2 Thermal degradation active energies of high char-yield phenolic resin at different conversion rates

转化率 / %	相关系数	$E / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	
		高残碳酚醛树脂	普通酚醛树脂
5	0.9590	202.65	-
10	0.9816	214.41	157.74
15	0.9744	181.94	162.14
20	0.9927	206.39	169.12
25	0.9498	202.88	167.31
50	0.9981	241.96	156.16
95	0.9203	437.67	263.92

从图 3、表 2 可以看出, 高残碳酚醛树脂在转化率为 5 % ~ 25 % 时, 其活化能非常接近, 说明树脂在裂解初期, 裂解速度接近, 裂解均匀, 而裂解初始活化能较高则表明树脂结构稳定, 键能较弱的键少。当转化率达 50 % 时, 活化能增大到 241.96 kJ/mol, 此时一些更强的键也开始断裂, 但活化能提高幅度不大, 说明此时树脂仍是以较均匀的速度裂解, 此种方式将十分有利于形成好的、稳定的碳化层结构, 有利于残碳率的提高。当转化率达到 95 % 时, 活化能更高至 437.67 kJ/mol, 说明此时是树脂在裂解后期形成的更为复杂的结构键断裂, 如更复杂的芳杂环, 因此裂解更加困难, 而且此时树脂结构也更加稳定。

高残碳酚醛树脂与普通酚醛树脂相比, 裂解初期活化能要高出很多, 这说明高残碳酚醛树脂结构中所含的弱键少, 比普通酚醛难裂解; 裂解后期, 高残碳酚醛树脂的活化能更是比普通酚醛树脂高出近两倍, 使后期裂解更加困难; 而且在 700 °C 时, 高残碳酚醛树脂残碳率 > 75.0 %, 远高于普通酚醛的 56.8 %, 说明此时已大量成碳, 结构稳定, 即使温度进一步升高, 残碳率也下降不大, 从而保证了其最终仍能具有较高的残碳率。

3.3 反应不同阶段树脂的 HPLC 分析

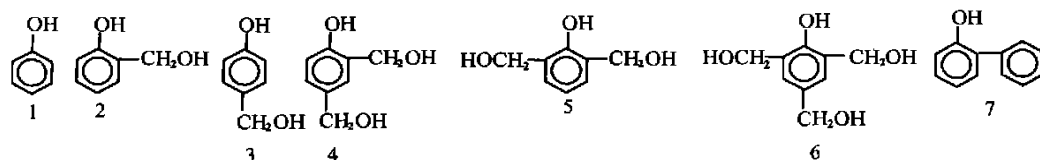
在高残碳酚醛树脂反应过程中, 随反应进行依次取样 1[#]、2[#]、3[#]、4[#]。溶解在甲醇中制成极稀的溶液, 用 0.5 μm 微孔过滤膜过滤后作 HPLC, 结果见表 3。

表3 不同反应阶段高残碳酚醛树脂的 HPLC 分析数据

Tab. 3 HPLC analysis data of high char-yield phenolic resin at different reaction stages

样品	反应时间 /min	含量/ %						
		峰1	峰2	峰3	峰4	峰5	峰6	峰7
1 [#]	0	93.64	-	-	-	-	-	6.26
2 [#]	50	35.24	23.18	12.90	11.47	4.27	几乎没有	1.24
3 [#]	260	31.32	21.45	12.01	12.69	3.39	几乎没有	1.04
4 [#]	440	27.84	20.97	11.86	13.85	2.94	1.45	1.04

根据反应机理、分子极性及其保留时间^[4,5],推测峰1~7对应的物质依次为:



选取 280 nm 波长的紫外光进行检测,只有结构中含苯环的分子可被检测出,甲醛则无响应,且响应值与分子结构对应。酚醛树脂中的各个分子结构相近,而且是对试样作平行比较,此法有借鉴价值。

在酚醛树脂合成时,酚环上的羟甲基位置及活性与反应的类型有关。加成反应中,酚羟基对位的活性较邻位的大,但由于酚环上有两个邻位,所以在实际反应中邻羟甲酚较对羟甲酚生成速率要大得多^[7]。由表3可以看出,随着反应的进行苯酚被逐渐消耗,峰2、峰3含量逐渐下降,峰4含量仍随反应进行上升,峰6慢慢生成。而且峰2含量远大于峰5,验证了上述反应机理。另外从总体上可以看出,一阶酚醛树脂中含有大量的一元酚醇和多元酚醇,且反应结束时体系中仍残留有一定量的原料苯酚和苯基苯酚。

3.4 不同聚合度酚醛树脂的 HPLC 分析

虽然从表3中可以看出反应中一些生成物的变化,但这些生成物仅为稀溶液中可溶的小分子物,而不溶于稀溶液的大分子物对树脂的力学性能、贮存稳定性、残碳率起的作用更大,因此解读含有大分子的 HPLC 谱图,并分析其含量变化更为重要。实验发现,加入极少量的甲酸可使树脂在极稀的甲醇中完全溶解,且甲酸在进样分析的极短时间里不会破坏树脂的分子结构。为了更准确的将大分子部分分离,并观察含量变化,做 HPLC 测试时采用线性梯度淋洗法。其他条件不变,在反应 260 min、400 min 时依次取样 3a、3b,溶解在极稀的甲醇溶液中,并加入少量甲酸使其完全溶解后作 HPLC 分析,结果见表4。

表4 不同聚合度高残碳酚醛树脂中组分含量变化

Tab. 4 Component change in high char-yield phenolic resins

样品	凝胶时间/s (150)	含量/ %							
		峰1	峰2	峰3	峰4	峰5	峰8	峰9	峰10
3a	284	20.61	14.74	6.70	6.10	2.40	27.84	1.38	7.25
3b	86	16.72	12.97	5.34	3.72	1.33	35.06	2.66	8.30

从表4中可以看出,随聚合度的增大,峰1~5含量下降,峰8~10含量上升。说明小分子量的一元酚醇、二元酚醇仍继续反应。受实验条件限制,还无法将峰8~10表征出来,但根据液相色谱分离条件,极性小的分子后出峰。在结构相近的条件下,分子量大的,极性一般来说也相应下降,所以峰8~10

应为大分子物质,其含量随反应进行而上升。而且根据热固性酚醛树脂的反应机理,反应后期主要是羟甲基本身缩合形成醚键或羟甲基与苯环上活泼氢间脱水生成亚甲基,所以在90℃保温后应主要生成两元环以上的预聚分子。从表4可以看出,峰8~10为主要分子,因而在对树脂质量进行监控时,应将重

点放在这部分分子含量的变化上。

4 结论

(1) 热重分析表明高残碳酚醛树脂热解温度较高,具有较高的残碳率,700℃下大于75.0%。

(2) 热降解动力学研究表明,高残碳酚醛树脂的热解表观活化能远高于普通酚醛树脂,耐热性能极为优良。

(3) 树脂合成反应后期生成的主要预聚分子,其含量随聚合度变化,对质量监控时应注意此部分变化。

参考文献

- 1 Pesin L A, Baitinger E M. A new structural model of glass-like carbon. Carbon, 2002;40(3):295~306
- 2 Kang Doo Whan, Yoon Dong Kuk, Ji Sung Hwan. Synthesis and characterization of rosinester modified with p-nonylphenol

lic resole. J Ind. Eng. Chem., 2000;6(4):256~261

3 Bindu R L, Reghunadhan Nair C P, Ninan K N. Phenolic resins with phenyl maleimide functions: thermal characteristics and laminate composite properties. J. Appl. Polym. Sci., 2001;80(10):1664~1674

4 Marie-Florence, Grenier-Loustalot. Phenolic resins: 3. Study of the reactivity of the monomers formaldehyde at constant PH, temperature and catalyst type. Polymer, 1996;37(6):939~953

5 Astarloa-Aierbe G, Echeverria J M. Kinetics of phenolic resin formation by HPLC. Polymer, 1998;39(14):3147~3153

6 刘振海, 昌山立子. 分析化学手册 第8分册: 热分析. 北京: 化学工业出版社, 2000: 46~47

7 赵玉庭, 姚希曾. 复合材料聚合物基体. 武汉: 武汉大学出版社, 1996: 106

(编辑 马晓艳)

锂亚硫酰氯高能电池

本成果研制的 ER14505、ER14250、ER14250/P 型电池均为外形尺寸符合 IEC 标准的高能量锂亚硫酰氯电池。具有工作电压高而平稳(90%容量范围内,电压变化小于0.2V),工作温度范围宽(-45~75℃),低温特性好,贮存寿命长,比能量高,安全性好等特点。

电池采用电化当量高的金属锂为负极,强氧化剂液态亚硫酰氯作为正极活性物质,同时兼作电解质溶液,高纯的四氯铝酸锂作电解质盐。在电池中,金属锂紧贴不锈钢壳体内壁,提高金属锂的利用率,用碳黑与聚四氟乙烯作为正极,电池放电反应式:

负极: $\text{Li} - e \longrightarrow \text{Li}^+$

正极: $2\text{SOCl}_2 + 4e \longrightarrow \text{S} + \text{SO}_2 + 4\text{Cl}^-$

总反应: $4\text{Li} + 2\text{SOCl}_2 = 4\text{LiCl} + \text{S} + \text{SO}_2$

用玻璃纤维纸作为正负极间的隔膜。

该电池比能量高,但短路电流受到控制,具有很高的安全性,不需外加安全措施。

采用特种玻璃材料为绝缘体,用专门的玻璃-金属封接工艺烧制成电池盖组,可耐受电化学腐蚀,强度高,可耐100N~200N的过载冲击。用TIG技术将盖组与不锈钢壳焊成一体,形成电池全密封。产品性能指标达到国际同类产品水平。

本成果可广泛用于卫星导航设备、电子计算机RAM后备电源、工业PC机电源、各种CMOS记忆支撑电源以及各种军民特殊用途电源,电池技术附加值高,经济效益好,可出口创汇。

(电子工业总公司752厂,武汉市34002信箱,430034)

·李连清·