

镁酚醛树脂的固化特性

张 阳 曾金芳 薛建毅

(西安航天复合材料研究所,西安 710025)

文 摘 采用差示扫描量热法和傅里叶红外光谱法研究了镁酚醛树脂的固化反应特性,包括反应动力学和固化反应机理,热失重研究树脂固化后的耐热性能。研究表明:镁酚醛树脂表观活化能约为 82.42 kJ/mol,反应级数为 0.913,和普通酚醛树脂固化过程相比反应中有新的结构变化,热失重测试结果表明其耐热性能优异、残碳率较高,在以升温速率为 10 /min 条件下升温至 800 时残碳率可达到 58.57%。镁酚醛树脂加热可快速固化,最佳固化成型温度控制在 150~160 。

关键词 镁酚醛树脂,固化机理,耐热性

Curing Characteristics of Mg-Phenolic Resin

Zhang Yang Zeng Jinfang Xue Jianyi

(Xi'an Aerospace Composite Material Institute, Xi'an 710025)

Abstract The curing characteristics of Mg-PR including curing reaction kinetics and curing mechanism was investigated by DSC and FTIR, and its thermal resistance was studied by TGA. The results show that the apparent activation energy of the curing reaction is about 82.42 kJ/mol and the level of the curing reaction is about 0.913 for this resin. Compared with the curing process of common phenolic resin, there is some new changes of structure. The TGA results indicate that the Mg-PR possesses excellent thermal stability and high carbonation ratio. In the condition of the heating rate of 10 /min, the carbonation ratio is about 58.57% when the temperature comes to 800 . It is concluded that the Mg-PR is capable of rapid curing, and the optimized curing temperature should be controlled between 150 and 160 .

Key words Mg-Phenolic Resin, Curing mechanism, Thermal resistance

0 引言

镁酚醛树脂是苯酚、甲醛在氧化镁作催化剂的条件下,经过苯胺和聚乙烯醇缩丁醛改性的热固性树脂,其模压料具有良好的流动性,成型速度快,其制品有较好的力学性能、良好的电绝缘性和耐热性能。据报道可采用快速模压成型工艺制备一些防热、耐烧蚀、高强度的镁酚醛树脂制品^[1-3],但是有关其固化机理及耐热性表征方面未见有报道。本文采用 DSC 和 FTIR 技术研究镁酚醛树脂的固化特性,用 TGA 研究其耐热性能。

1 实验

1.1 主要原材料

镁酚醛树脂:固含量为 50%,游离酚 12% (质量分数)的棕黄褐色半透明溶液,北京玻璃钢研究设计

院提供。

1.2 测试研究

1.2.1 胶凝速率分析

平板小刀法测试树脂在 150 时的胶凝时间。

1.2.2 DSC 分析

DSC-7 型差示扫描量热 (DSC) 仪 (美国 Perkin-Elmer 公司) 在氮气气氛下,升温速率为 5、10、15 /min,测定 DSC 固化放热曲线。

1.2.3 固化动力学分析

在 DSC 分析的基础上采用 Kissinger^[2] 方法计算了 Mg-PR 的固化动力学参数。其方程如下:

$$\ln(-\dot{T}_p/T_p^2) = \ln(RA/E) - E/(RT_p) \quad (1)$$

在不同的 T_p 下,测定一组镁酚醛树脂的 DSC 曲线,得到固化放热峰值,依据数据以 $\ln(-\dot{T}_p/T_p^2)$ 对 $1/T_p$

收稿日期:2008-07-28;修回日期:2008-09-09

作者简介:张阳,1982年出生,硕士研究生,主要研究树脂基复合材料基体、纤维及界面。E-mail: zhangyang1013@163.com

作图,可得到一条直线,由直线的斜率计算固化反应的 E ,再结合 Grane 方程:

$$d(\ln A) / d(1/T_p) = - E/nR \quad (2)$$

式中, β 为升温速率, T_p 为固化曲线峰值, R 为理想气体常数, A 为指前因子, E 为表观活化能, n 为固化反应级数。

以 $\ln(A/\beta^n)$ 对 $1/T_p$ 作图得一条直线,求其斜率 $K = - E/nR$,结合 Kissinger 方程求出 E ,即可求出该固化反应的反应级数。

1.2.4 FTIR 分析

Magna750 型傅里叶变换红外光谱仪 (美国 Nicolet 公司),测定镁酚醛树脂固化前后的红外光谱,扫描范围 $400 \sim 4000 \text{ cm}^{-1}$,采用 KBr 涂片法制备试样。

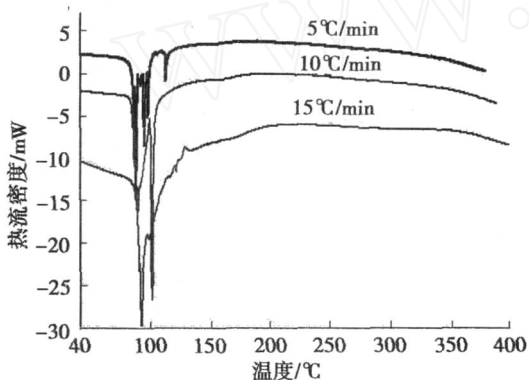
1.2.5 TGA 分析

TGA-7 型热失重测试仪 (美国 Perkin-Elmer 公司)在氮气气氛下,以 $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温速率到 $800 \text{ }^\circ\text{C}$,测定不同固化温度固化试样的热失重曲线。

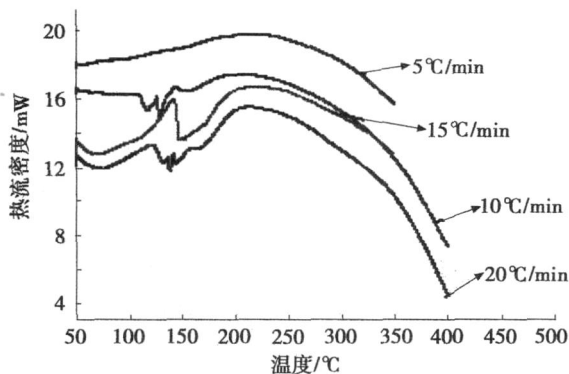
2 结果与讨论

2.1 固化性能

图 1 是除溶剂前、后镁酚醛树脂的 DSC 曲线。



(a) 未除溶剂



(b) 去除溶剂后

图 1 镁酚醛树脂 DSC 曲线

Fig 1 DSC curve of Mg-PR

从图 1(a)可以看出,镁酚醛树脂溶液的非等温 DSC 曲线 (未除溶剂)有明显的吸热峰,而固化放热宇航材料工艺 2008 年 第 6 期

峰则较为平坦。分析原因如下:(1)溶剂和酚醛树脂中的酚羟基、羟甲基之间均可形成氢键,测定镁酚醛树脂 DSC 固化放热曲线时,随着温度升高,氢键破坏以及溶剂挥发,都必然要产生一定的吸热效应;此外引发树脂的固化反应吸收一定的能量也会产生一定的吸热效应,两个吸热效应和树脂固化交联的放热效应相交叠,导致在 DSC 曲线上表现出的树脂放热峰较为平坦;(2)溶剂起到稀释作用,溶液浓度降低,固化反应变缓慢;而且其本身也起一定的阻聚作用,降低了固化反应速率从而使放热现象在 DSC 曲线上体现的不够明显。

镁酚醛树脂在 $50 \text{ }^\circ\text{C}$ 真空烘箱处理 5 h 后,于不同升温速率下进行 DSC 测试。如图 1(b)所示,镁酚醛树脂的固化反应在 $110 \sim 150 \text{ }^\circ\text{C}$ 出现小的放热峰,主要是树脂中的游离甲醛和游离酚、存在空位的酚环上的活泼氢或者其它存在活泼氢的低聚物之间所发生的反应放出热量所致。在 $150 \sim 220 \text{ }^\circ\text{C}$ 出现馒头状放热峰,则是树脂中各低聚物之间的缩合交联固化反应放热所致^[8],此反应为镁酚醛树脂固化的主导性反应。随着升温速率的增加,放热峰值向高温移动,而树脂为热的不良导体,其固化反应相对温度速率的升高有一定的滞后效应。树脂基体和测试环境之间的温度变化频率的不一致性加剧,使放热和吸热峰的信号强度更高,但是仍然保持了馒头状放热峰型,整个固化过程放热相对平缓。

2.2 固化动力学分析

根据 DSC 测试结果 (表 1),对在不同升温速率下表征出的固化反应放热峰值进行线性外推 (图 2),得到理论上实际生产中应该控制的固化温度。依据不同升温速率所得的 DSC 数据进行固化反应动力学计算。

表 1 不同升温速率 (β) 下的放热峰值

Tab 1 Curing peak temperature of Mg-PR at different heating rates

$\beta / \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$	$T_p / \text{ }^\circ\text{C}$
5	184.4
10	197.5
15	206.2
20	212.8

溶液树脂固化反应的难易程度取决于固化反应的表观活化能 E , E 小则易固化,反之则难以固化。在 DSC 分析的基础上采用 Kissinger 方法计算了镁酚醛树脂的 E ,计算方法如下。

以 $\ln(A/\beta^n)$ 对 $1/T_p$ 作图可得到一条直线 (图 2),由直线的斜率计算固化反应的 E ,反应的级数则可由 Grane 方程计算得出:

$$d(\ln \tau) / d(1/T_p) = -E/nR$$

以 $\ln(\tau)$ 对 $1/T_p$ 作图得一条直线, 求其斜率 $K = -E/nR$, 结合 Kissinger 方程求出 E 为 82.42 kJ/mol, 即可求出该固化反应的反应级数 n 为 0.913。

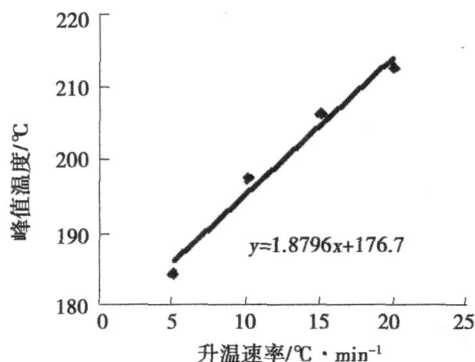


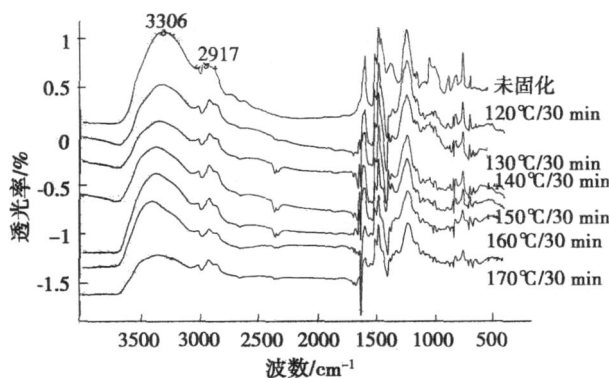
图 2 T_p 外推曲线

Fig 2 Relationship between curing peak temperature and heat rates

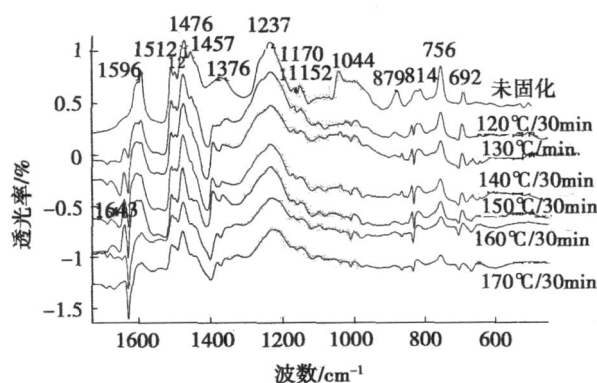
通过固化动力学外推到 $\tau = 0$ 可得其放热峰值为 176.7, 镁酚醛树脂在 150 时的凝胶时间 114 s, 生产中的最佳固化温度往往要低于峰值温度 10~20^[9], 延长固化时间可使树脂充分固化。依据 DSC 研究, 可初步推测其固化温度应控制在 150~160。

2.3 FTIR 研究

树脂固化前后的红外光谱见图 3。



(a) 固化前



(b) 固化后

图 3 镁酚醛树脂固化前后的 FTIR

Fig 3 IR spectra of uncured and cured Mg-PR

树脂中残余的溶剂、树脂和溶剂以及树脂分子基团间的氢键作用, 导致有些红外吸收峰的频率位置和标准图谱相比发生了一定的偏移。依据文献 [4~7], 对树脂谱峰的吸收判定见表 2。

表 2 酚醛树脂 FTIR 谱带分子结构与谱峰对应表

Tab 2 IR spectra of Mg-PR molecular structure and corresponding absorbing peak

吸收峰 / cm^{-1}	分子结构判别
3306 ~ 3370	酚羟基 —OH 伸缩振动
2917, 1475	亚甲基的 C—H 伸缩振动
~ 1643	羰基 C=O 伸缩振动
1595	苯环 C=C 伸缩振动
1376	亚甲基的 C—H 剪式振动
~ 1236	酚 C—O 反对称伸缩振动
~ 1043	羟甲基 C—O 伸缩振动
995 ~ 1000	二亚甲基醚桥 C—O—C 伸缩振动
~ 879	单独氢酚环间位 C—H 伸缩振动
~ 836	苯环上只有两个相邻氢
~ 820	苯环上有两个相邻氢
~ 755	苯环上有 3~5 个相邻氢
~ 694	苯环单取代; 1,3-二取代; 1,3,5-基 1,2,3-三取代

观察图 3 中不同固化温度下固化的试样的红外吸收峰的差异, 推测可能的相关原因如下。

(1) 3306 cm^{-1} (酚羟基 O—H 和羟甲基的 O—H) 处的峰强度显著降低, 1043 cm^{-1} (—CH₂OH) 峰在固化后则几乎消失, 这主要是由于羟甲基在固化反应中被消耗; 879 cm^{-1} (酚环间位 C—H) 和 755 cm^{-1} (酚环邻位 C—H) 的峰强度也明显降低, 这是酚环上的活泼氢和羟甲基反应的结果; 813 cm^{-1} (可能为 4-取代与 2,4-二取代峰重叠) 分化为 820 cm^{-1} (芳环外 4-位取代) 和 836 cm^{-1} (1,3-二取代), 但峰的强度变化较微弱; 755 cm^{-1} (酚环邻位 C—H) 较 879 cm^{-1} (酚环间位 C—H) 和 813 cm^{-1} (可能为 4-取代与 2,4-二取代峰重叠) 峰强度较高, 表明该酚醛树脂可能具有高邻位酚醛树脂一些性质。

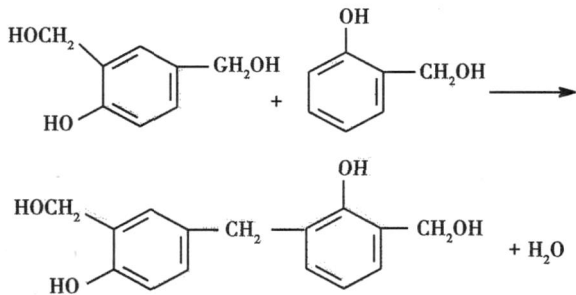
(2) 1043 cm^{-1} (—CH₂OH) 吸收峰在固化反应消失后, 998~1023 cm^{-1} 出现的新峰可能是二亚甲基醚桥的 C—O—C 振动的红外吸收峰或者未反应的羟甲基 C—O 的振动的红外峰; 1643 cm^{-1} (羰基伸缩振动) 出现新峰是固化反应生成的部分醚键发生歧化反应生成羰基、醛基和甲基所致; 1376 cm^{-1} (亚甲基 C—H 剪式振动) 则先减弱后分裂为两个峰, 可能是由于亚甲基上的氢也可以与羟甲基发生反应。

(3) 879 cm^{-1} (酚环间位 C—H 振动) 峰固化后强度显著降低。有关红外酚醛树脂的固化反应报道中酚环的间位一般不会参与固化反应, 而镁酚醛树脂

固化前后的红外谱图则显示有明显的变化,说明其参与了固化反应,也显示了镁酚醛树脂的固化和普通酚醛树脂的不同之处。

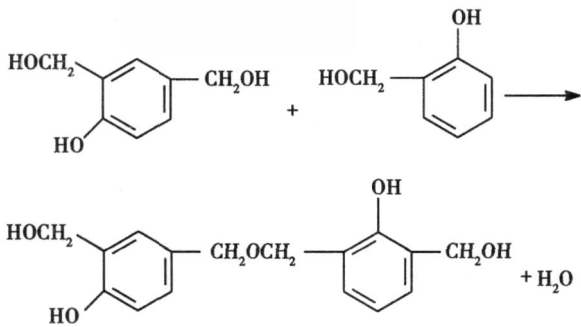
依据镁酚醛树脂的红外吸收峰的变化,结合以往有关酚醛树脂固化的研究,推理镁酚醛树脂可能的固化反应机理,主要有以下3种反应方式。

(1) 酚环上的羟甲基与其他酚环上的邻位或对位的活泼氢反应,失去1分子水,生成次甲基键,反应过程如下:

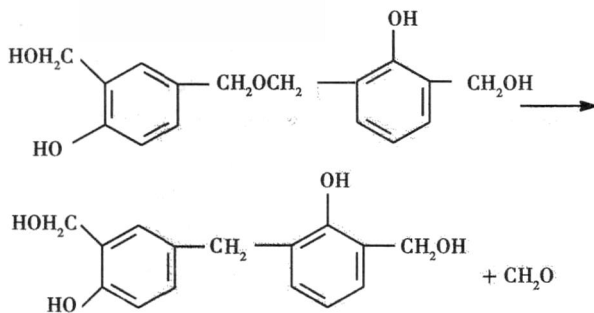


以上反应是镁酚醛树脂固化过程中的主导的固化反应方式。

(2) 2个酚环上的羟甲基相互反应,失去1分子水,生成二苄基醚。



随着固化温度升高,二苄基醚分解生成次甲基键,并逸出甲醛。

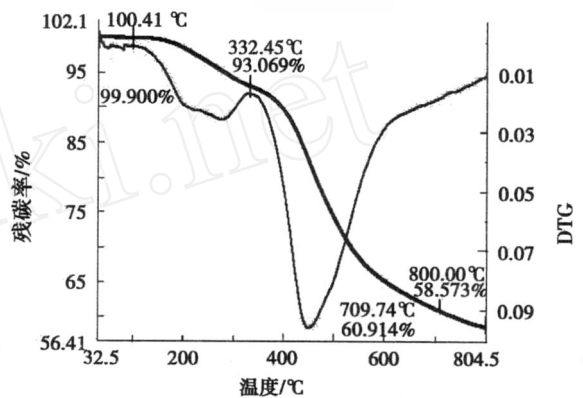


(3) 如 2,4,6-三羟甲基苯酚结构类单体或者低聚物的间位氢的振动在 FTIR 谱图中峰的强度明显降低,推断可能是由于在该类结构中酚环的邻、对位已为羟甲基所占据,只剩间位还有活泼氢可能和羟甲

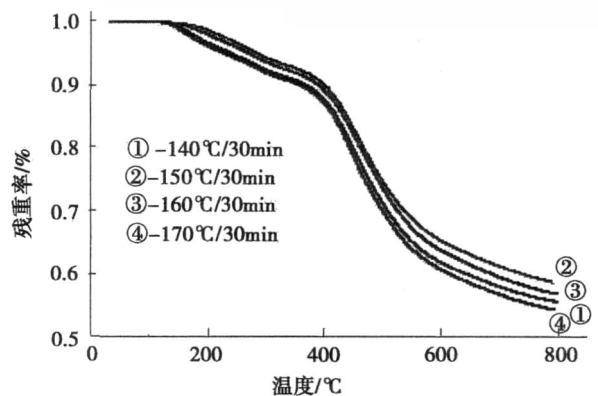
基发生加成反应。此外,镁酚醛树脂是以二价金属盐 MgO 为催化剂合成的,树脂中残留的 MgO 也可能和酚羟基产生了络合作用,使整个苯环各位置的活性相对钝化,而苯环间位的则相对被活化。另外还有可能是 2,4,6-三羟甲基取代酚环的羟基转化为 $C=O$,使整个苯环钝化,但是间位相对活化。以上三方面的原因促使酚环间位和羟甲基 ($-CH_2OH$) 能够发生间位的加成反应。酚醛树脂的固化反应相当复杂,也可能是酚环的羟基由于某方面的作用或者其它未知的原因致使此种反应的发生。镁酚醛树脂树脂能够快速固化,有关其固化反应机理有待进一步研究。

2.4 TGA 分析

在不同的温度下将镁酚醛树脂固化,测定其热失重曲线及对比见图 4,各曲线所得残碳率比较见表 3。



(a) 150 固化样的 TG和 DTG曲线



(b) 不同固化温度固化样的 TGA 曲线

图 4 镁酚醛树脂度固化样的热失重曲线

Fig 4 TGA curves of cured Mg-PR sample

表 3 镁酚醛树脂不同固化温度固化 30 min 的残碳率
Tab 3 Carbonation ratio of Mg-PR after curing for 30 min at different temperature

固化温度 /	800 残碳率 / %
140	56.80
150	58.57
160	57.89
170	54.78

从图 4 可得出, 镁酚醛树脂固化样在 200 ~ 300 热失重速率有明显变化, 镁酚醛树脂能够快速固化, 但是同时固化速率过快可能导致的是固化的不够均匀、不够充分, 因此在进行 TGA 升温时树脂会发生进一步固化反应并放出小分子, 在 DTG 曲线上显示为 100 ~ 330 的较为平缓的峰; 整个热失重曲线显示在 430 ~ 450 热失重速率出现热失重峰值 (a 图), 主要由于在此温度区间树脂开始大量的热解所致。在经过 150 固化 30 min 后的试样的残碳率要高于其他温度下固化相同时间试样高达 58.57%, 主要原因是固化温度太低, 固化时间不够, 则固化不够充分; 固化温度太高, 则固化速率太快, 固化不够充分均匀, 一些小分子可能没有及时排出, 导致残碳率偏低, 因此可看出固化温度对于树脂耐热性能有很大影响, 镁酚醛树脂的最佳固化成型温度可确定在 150 ~ 160 。

3 结论

(1) 酚醛树脂的 DSC 热分析表明溶剂对于 DSC 酚醛树脂放热曲线测定的有极大的影响, 测试前应尽量除掉溶剂。

(2) 镁酚醛树脂的 E 为 82.42 kJ/mol, 反应级数是 0.913, 表观活化能较低, 固化反应容易进行。

(3) 在有关酚醛树脂固化的研究报道中, 酚环间位一般不会参与固化反应, 但是镁酚醛树脂的 FTIR 研究表明羟甲基取代单体或者低聚物的酚环中的间位氢也可能在固化反应中和羟甲基发生反应, 其具体固化机理还有待进一步研究。

(4) 镁酚醛树脂在 200 ~ 300 的失重速率转折主要是由于树脂固化过快导致固化不充分、不均匀,

而在进行 TGA 测试升温时会进行进一步固化放出小分子所致; 固化试样在 430 ~ 450 开始大量热解, 热失重速率达到最大, 其中 150 固化 30 min 的固化样 800 的残碳率为 58.57%。

(5) 综合 DSC 和 TGA 研究表明: 镁酚醛树脂可以快速固化成型, 且具有优异的耐热性能, 其最佳的固化成型温度可控制在 150 ~ 160 。

参考文献

- 1 黄发荣, 焦杨声. 酚醛树脂及其应用. 北京: 北京化学工业出版社, 2003
- 2 Kissinger H E. Thermal methods of analysis Anal Chem., 1957; 29: 1 702 ~ 1 704
- 3 朱超. 钡酚醛树脂的固化行为研究. 石化技术与应用, 2007; 25 (2): 124 ~ 126
- 4 柳洪超, 吴立军. 硼酚醛树脂固化过程的红外表征. 工程塑料应用, 2007; 35 (7): 51 ~ 57
- 5 冀克俭, 张银生. 酚醛树脂固化的红外光谱分析. 分析测试学报, 1993; 12 (2): 45 ~ 48
- 6 Alonso M V, Olliet M. Determination of curing kinetic parameters of lignin-phenol-formaldehyde resin by several dynamic differential scanning calorimetry methods. Thermochimica Acta, 2004; 419: 161 ~ 167
- 7 郭昕昕, 刘永琪. 拉挤用酚醛树脂固化过程的研究. 纤维复合材料, 1999; 39 (4): 60 ~ 64
- 8 Astarba-Aierbe G. Kinetics of phenolic resin formation by HPLC. Polymer, 1998; 39 (14): 3 147 ~ 3 153
- 9 Zhao Lei, Hu Xiao. A variable reaction order model for prediction of curing kinetics of thermosetting polymers. J. Polymer 2007; 67 (7): 6 125 ~ 6 133

(编辑 吴坚)

(上接第 35 页)

参考文献

- 1 Shyan Bob Shen, Hastuo Ishida. Development and characterization of high-performance polybenzoxazine composites. Polymer Composites, 1996; 17 (5): 710 ~ 719
- 2 马云柱, 范景莲, 黄伯云等. 超细 纳米颗粒在水介质中的分散行为. 矿冶工程, 2003; 23 (5): 43 ~ 46
- 3 于伯龄, 姜胶东. 实用热分析. 北京: 纺织工业出版社, 1990
- 4 王德中. 环氧树脂生产与应用. 北京: 化学工业出版社, 2001: 10 ~ 11
- 5 郝元恺, 肖加余. 高性能复合材料学. 北京: 化学工业出版社, 2004: 93 ~ 94
- 6 王国全, 王秀芬. 高性能复合材料学. 北京: 中国轻工业出版社, 2004: 85 ~ 86
- 7 常铁军, 祁欣. 材料近代分析测试方法. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学出版社, 2003: 115 ~ 116

- 8 Ning X, Ishida H. Phenolic materials via ring-opening polymerization of benzoxazines: effect of molecular structure on mechanical and dynamic mechanical properties. Polym. Sci, Part B. Polym. Physics, 1994; 32: 921 ~ 927
- 9 陈桥. 苯并噁嗪树脂基纳米复合材料的制备、结构与性能研究. 北京化工大学博士学位论文, 2006
- 10 Vanlandingham M R, Edujee R F, Gillepise J W. Relationships between stoichiometry, microstructure and properties for amine cured epoxies. Polymer, 1999; 71 (5): 699 ~ 712
- 11 Zhang J, Richardson M O W. Micro-Heterogeneity of urethane vinyl ester resin networks. Polymer, 2000; 41 (18): 6 843 ~ 6 849
- 12 信春玲. 聚苯并噁嗪的非均相结构及其碳纤维复合材料的固化动力学和界面性能研究. 北京化工大学博士学位论文, 2005: 62 ~ 66

(编辑 任涛)