

新型高残碳酚醛树脂的研究

I. 高残碳酚醛树脂的合成及其残碳率

王井岗 黄晓松

(超细材料制备与应用教育部重点实验室 上海 200237)

刘育建 李明伟

(华东理工大学国防材料工程研究所 上海 200237)

冯志海 余瑞莲

(航天材料及工艺研究所 北京 100076)

文 摘 合成了 DA 系列树脂改性剂和芳基改性酚醛树脂,并以 DA 改性剂改性芳基酚醛树脂。用热重、电子顺磁共振等方法研究了改性酚醛树脂的残碳率。研究表明,用 DA 改性剂来改性酚醛树脂是提高残碳率的有效方法,改性酚醛树脂的残碳率可达 69.87 %。

关键词 改性酚醛树脂,芳基酚,烷基酚,残碳率

Study of High Char Yield Phenolic Resins

I. Syntheses and Char Yield of Modified Phenolic Resins

Wang Jinggang Huang Xiaosong

(Key Laboratory for Ultrafine Materials, Ministry of Education Shanghai 200237)

Liu Yujian Li Mingwei

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

Feng Zhihai Yu Ruilian

(Aerospace Research Institute of Materials and Processing Technology Beijing 100076)

Abstract A series of modifiers (named DA) and arylate modifying phenolic resins were synthesized, and arylphenolic resins were further modified by them. Char yield of these resins was studied using TG and electro paramagnetic resonance (EPR). Test results show that using DA to modify resins is a successful method to improve char yield. The highest char yield is 69.87 % at 900 °C in N₂.

Key words Modified phenolic resin, Arylphenol, Alkylphenol, Char yield

1 前言

酚醛树脂作为航天器热防护复合材料树脂基体,目前在国内外都是不可替代的。新一代热防护

材料对树脂基体提出了更高的技术要求,这是由于它的多功能性以及传统的铺层、缠绕等不同的制作工艺。增强材料先编织成预制织物,再采用真空

收稿日期:2001 - 08 - 26

王井岗,1945 年出生,高级工程师,主要从事耐高温复合材料的研究工作

宇航材料工艺 2001 年 第 6 期

— 47 —

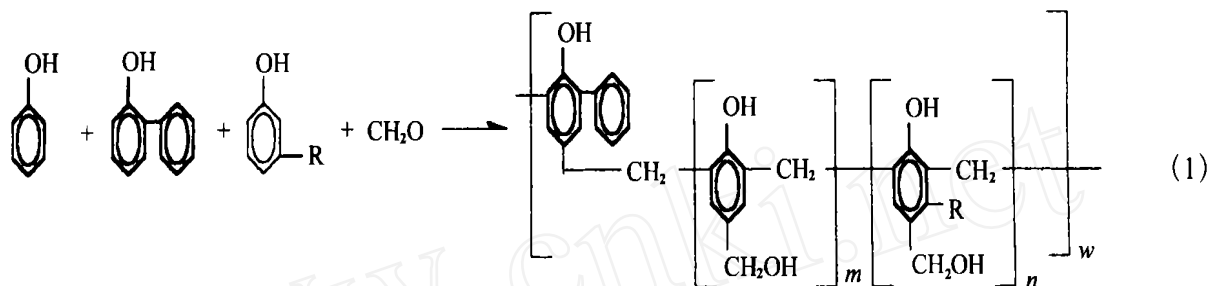
压力浸渍或 RTM 等技术成型^[1],这种整体成型的复合材料要求树脂基体残碳率高,耐烧蚀性能好,还必须具有高纯度、低粘度、低挥发份以及良好的复合材料成型工艺性能。传统的耐热材料酚醛树脂基体残碳率不高,其常规性能和工艺性能很难满足新一代复合材料的要求。

DA 改性剂改性酚醛树脂在提高残碳率的同时,其常规性能和工艺性能有较大突破,是一种新型高纯度高残碳树脂基体^[2]。本文介绍了高残碳酚醛树脂的合成及其残碳率。

2 实验部分

2.1 原材料

DA 改性剂,自制;苯酚、甲醛、芳基酚、烷基酚、



2.3 DA 改性剂改性酚醛树脂的合成

真空脱水前,将 DA 改性剂按一定比例投入反应器,余下步骤均同 2.2 节。

2.4 分析测试

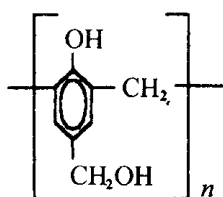
树脂残碳率测定,高温碳化炉,Perkin—Elmer 热分析仪;热解机理分析,ER—2000 电子顺磁共振仪。

3 结果与讨论

3.1 芳基酚、烷基酚改性酚醛树脂

3.1.1 芳基酚、烷基酚改性对酚醛树脂残碳率的影响

酚醛树脂作为烧蚀耐热复合材料树脂基体,其中一个重要技术指标是必须具有较高的残碳率,一般希望达 60% 以上。传统热固性酚醛树脂的结构式如下:



氨水、甲醇均为工业品,经离子交换或分离,脱除碱金属和碱土金属。

DA 改性剂是一类无机含氧化合物,本文研究的五种 DA 改性剂的编号及所含元素如下:DA1 为含钨及稀土元素;DA2 为含钼;DA3 为含磷;DA4 为含硅;DA5 为含钨、磷。

2.2 芳基酚、烷基酚改性酚醛树脂的合成

将部分甲醛、苯酚、芳基酚、烷基酚按比例加入到带搅拌的反应器中,搅拌升温,至物料均相后投入催化剂氨水。95 ~ 97 反应 2 h 后,投入二次甲醛,90 左右反应 2 h,真空脱水,待物料温度升至 90 时,取样测定聚合速度及粘度,达到要求后出料。化学反应式如下:

其理论碳含量为 70% 左右,碳含量不高,其固化物含有较多的醚键(-O-)及次甲基键(-CH2-),在高温下醚键和次甲基键均易断裂而使聚合物裂解,形成小分子物逸出,导致质量损失,因此传统酚醛树脂的残碳率一般不会高于 50%。

对酚醛树脂进行结构改性,引入热稳定的化学基团,提高树脂碳含量,有利于提高残碳率。本课题在传统酚醛树脂的结构中引入了热稳定性较高的芳基酚、烷基酚,化学结构式见式(1),其碳含量约为 77%。表 1 列出了几种酚醛树脂的残碳率。

表 1 几种酚醛树脂的残碳率(高温碳化炉法)

Tab.1 Char yield of several phenolic resins (using carbonizing stove)

树脂	900 残碳率/ %
芳基酚、烷基酚改性酚醛	58.6
氨酚醛	56.6
钡酚醛	54.2
2127 酚醛	49.3

表 1 中 2127 酚醛为普通酚醛树脂。可见,酚醛树脂经芳基酚、烷基酚结构改性后,残碳率提高了

宇航材料工艺 2001 年 第 6 期

9%,但尚未达到60%。

3.1.2 芳基酚、烷基酚用量对改性树脂残碳率的影响

表2列出了仅用芳基酚作结构改性的改性树脂残碳率的试验结果。表3则是在芳基酚改性酚醛树脂结构中再引入烷基酚所得的两组份改性酚醛树脂残碳率的试验结果。

表2 不同芳基酚用量改性树脂的残碳率
(高温碳化炉法)

Tab.2 Char yield of resins modified by different quantities of arylphenol (using carbonizing stove)

苯酚 ³	芳基酚 (摩尔比)	900 残碳率/ %
0.7	0.3	56.7
0.8	0.2	58.5
0.9	0.1	58.6
0.95	0.05	58.3

表3 不同芳基酚、烷基酚用量改性树脂的残碳率
(高温碳化炉法)

Tab.3 Char yield of resins modified by different quantities of arylphenol and alkylphenol (using carbonizing stove)

苯酚 ³	芳基酚 ³	烷基酚 (摩尔比)	900 残碳率/ %
0.9	0.1	0	58.6
0.85	0.1	0.05	58.8
0.8	0.1	0.1	58.3

由表2、表3可见,在酚醛树脂结构中引入芳基酚、烷基酚可以提高树脂的残碳率,而芳基酚的影响更为明显。改性剂的添加量影响树脂残碳率,较佳的比例为苯酚 芳基酚 烷基酚 = 0.85 0.1 0.05 (摩尔比)。添加量过多将使树脂残碳率下降,这是因为芳基酚的官能度为2,过多引入会降低活性交联点密度,使改性酚醛树脂固化度下降,容易发生热裂解而降低残碳率。

3.2 DA 改性剂改性酚醛树脂

3.2.1 DA 改性剂用量对改性树脂残碳率的影响

将不同量的五种 DA 改性剂分别引入本文 2.2 所述的改性酚醛树脂中,制得一系列 DA 改性剂改性酚醛树脂,固化后用高温碳化炉法测定树脂残碳率,实验结果见图 1。

图 1 表明,向芳基酚、烷基酚改性酚醛树脂中引入 DA 改性剂后,树脂残碳率大幅度提高,而不同的 DA 改性剂对提高残碳率的贡献表现出明显差异。图中每条曲线均有最大值,无论是何种 DA 改性剂,它们在树脂中的质量分数有一最佳值,约为 0.2%。

宇航材料工艺 2001 年 第 6 期

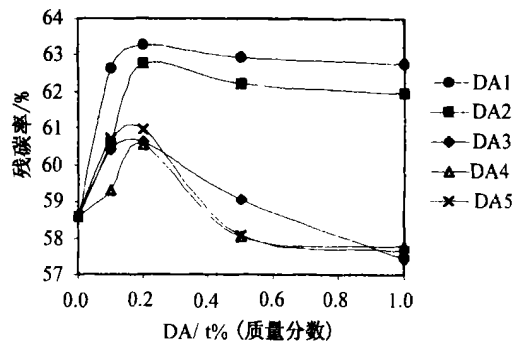


图 1 不同 DA 改性剂及不同用量改性树脂的残碳率(900)

Fig.1 Char yield of resins modified by different quantities of DA modifiers(900)

DA 改性剂改性酚醛树脂具有较高残碳率,可能是因为树脂在高温下发生裂解,形成大量自由基,自由基吸收氢原子,使高分子链进一步断裂,裂解反应持续不断。构成 DA 改性剂阴离子的元素具有显著的缺电子性,能捕获裂解反应中产生的自由基,抑制断链,使树脂在高温下具有较高的质量保留率。电子顺磁共振(EPR)试验证实了以上推测^[3-6]。图 2 是不同 DA 改性剂用量改性树脂固化物的电子顺磁共振谱图。

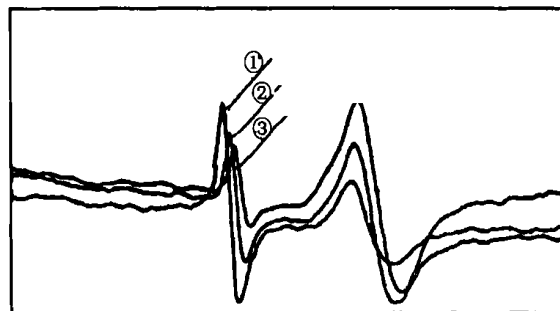


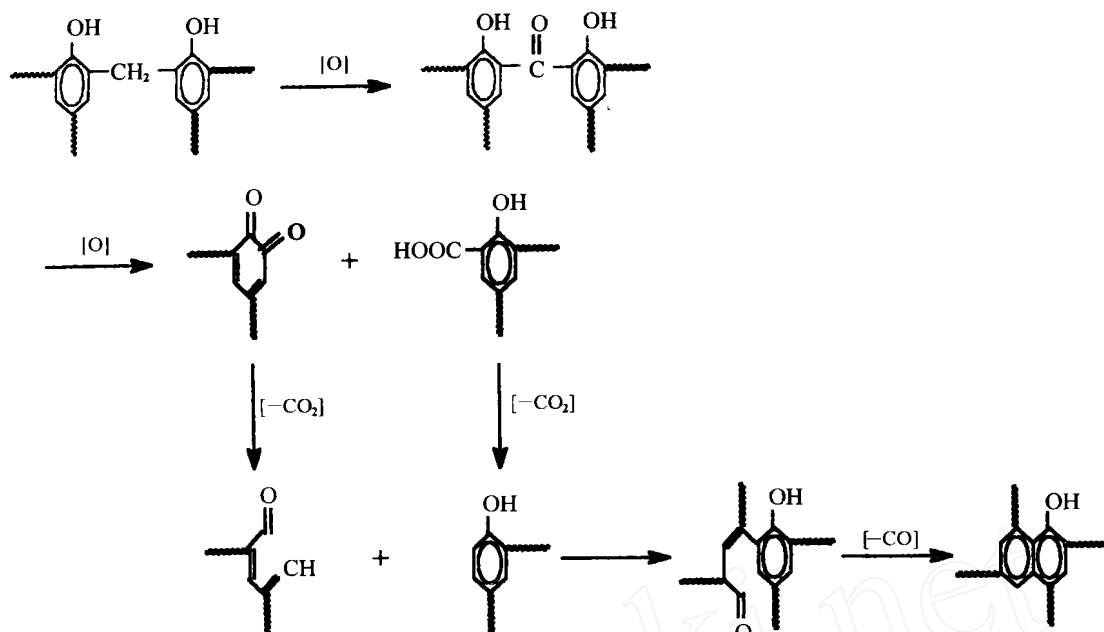
图 2 DA1 改性酚醛树脂的电子顺磁共振谱图

Fig.2 EPR spectra of phenolic resins modified by DA1

图中曲线 1、2、3 分别是 DA 改性剂质量分数为 0.1%、0.3%、0.5% 的改性酚醛树脂的电子顺磁共振吸收谱线。吸收谱线均出现两个吸收峰,左边的吸收峰 g 因子约为 2.002,是典型的自由基吸收峰^[3],右边的吸收峰 g 因子约为 1.930,是含有未成对 d 电子的过渡元素的电子顺磁共振吸收峰,由树脂所含 DA1 改性剂中的过渡元素钨所产生。由图 2 可见,树脂中的 DA1 含量越高,过渡元素的吸收越

强,而自由基的吸收越弱,说明 DA1 改性剂能消灭树脂中的自由基,DA1 的含量越大,消灭的自由基越

多。但是,另一方面,酚醛树脂的热降解发生如下反应^[7,8]:



降解过程需要大量的氧,而 DA 改性剂是一个富氧源,它在高温下分解产生的氧会促进裂解反应的进行,随着 DA 改性剂用量的增加,树脂中的氧含量也增大,小分子裂解物增多,使树脂残碳率下降。图 1 中曲线越过峰顶后的下降清楚地说明了这一点,因此,DA 改性剂的添加量应有一个合理的限度。

3.2.2 不同 DA 改性剂对改性树脂残碳率的影响

图 3 是不同 DA 改性剂改性酚醛树脂 TGA 谱图,DA 改性剂用量均为 0.2% (质量分数)。表 4 列出了图 3 中 900℃ 时树脂质量保留率(残碳率)数据。

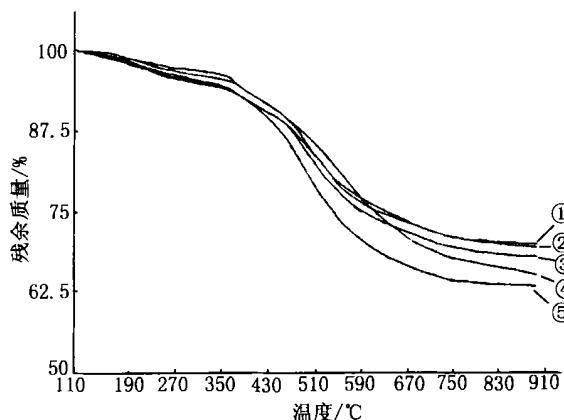


图 3 DA 改性剂改性酚醛树脂的 TGA 谱图

Fig. 3 TGA spectra of phenolic resins modified by DA

—DA1; —DA5; —DA3; —DA2; —DA4。

表 4 DA 改性剂改性酚醛树脂的残碳率(900℃)

Tab. 4 Char yield of phenolic resins modified by DA (900℃)

DA 改性剂	残碳率/ %
DA1	69.87
DA5	69.40
DA3	68.06
DA2	65.46
DA4	63.10

由图 3、表 4 可见,DA 改性剂改性酚醛树脂具有相当高的残碳率,而不同 DA 改性剂改性树脂的残碳率有较大差异。DA1、DA5 改性的酚醛树脂,残碳率均高达 69% 以上,这可能与它们的分子结构更有利于消灭裂解中产生的自由基有关。尤其是 DA1 改性剂改性的树脂不仅残碳率高,且成碳结构紧密,孔隙率小,硬度高,为酚醛树脂的最佳改性剂。

4 结论

(1) 以芳基酚、烷基酚合成了芳基改性酚醛树脂,残碳率比普通酚醛树脂提高约 9%。酚的最佳比例为苯酚:芳基酚:烷基酚 = 0.85:0.10:0.05 (摩尔比)。

(下转第 66 页)

明达标的程度越高。因此,根据优化系数可以对满足设计要求的涂层设计按性能进行排序。利用 Excel 等数据处理软件可以对设计结果进行后期处理,例如可以排序、作图等。图 6 是涂层优化设计结果实例,该涂层显示了各满足设计要求的涂层反射率与频率的关系以及设计要求。

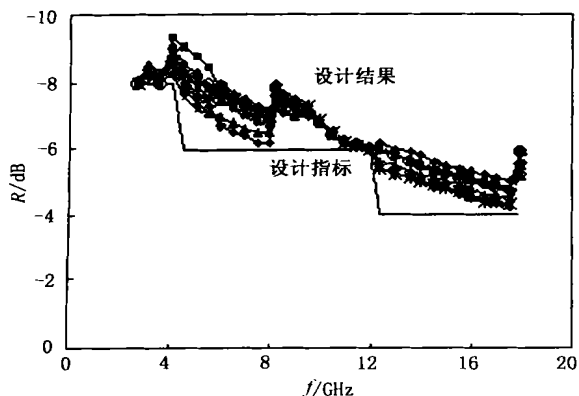


图 6 涂层优化设计结果实例
Fig. 6 Examples of design results

4 结论

多目标规划法是多层隐身涂层材料结构优化设计极为有效、便捷的方法。通过建立涂层材料的介电及磁性参数数据库,利用计算机在该数据库的基础上,对涂层构成进行组合,然后对所构成的结构进行各层厚度优化设计,从而多层隐身涂层的选材、排列、层厚设计可以完全由计算机来实现。该计算机软件为多层隐身涂层材料的研制提供强有力的设计工具。

参考文献

- 1 王相元,钱鉴,陆怀先等. 多层微波吸收材料的等效介质原理. 航天隐身技术. 航空航天工业部,1991:170
- 2 王相元,钱鉴,陆怀先等. 微波吸收材料的第二代计算机辅助设计概论. 航天隐身技术. 航空航天工业部,1991:176
- 3 廖绍彬,尹光俊. 吸波体的优化设计. 航天隐身技术. 航空航天工业部,1991:179
- 4 Gembicki F W. Vector optimization for control with performance and parameter sensitivity indices. Ph. D. Dissertation, Case Western Reserve Univ., Cleveland, OH, 1974

(上接第 50 页)

(2) 以 DA 改性剂改性芳基酚醛树脂,合成了新型高残碳酚醛树脂,其中以 DA1 改性剂的改性效果最佳,残碳率达 69.87%。DA 改性剂的最佳用量约为 0.2% (质量分数)。

参考文献

- 1 黄家康,岳红军,董永祺. 复合材料成型技术. 北京:化学工业出版社,1999:339~531
- 2 张衍,荆建芬,王井岗等. 高碳酚醛树脂的结构改性. 玻璃钢/复合材料,2001;(1):10
- 3 北京大学电子学教研组. 顺磁共振译文集,北京:科

学出版社,1975:67~68,74~89,139~146

- 4 张建中,孙存普. 磁共振教程. 合肥:中国科学技术大学出版社,1996:112~127
- 5 [日]石津和彦编,王者福,穆运转译. 实用电子自旋共振简明教程. 天津:南开大学出版社,1992:2~16,81,128~131
- 6 冯蕴深. 磁共振原理. 北京:高等教育出版社,1992:159~161,174~176
- 7 Landel R F. Chemistry in Space Research, American Elsevier Publishing, New York, 1972: 279
- 8 Lasic Z R.J. Thermophysics, 1992;6(1):55