

## 酚醛树脂中亚甲基对热降解的影响<sup>\*</sup>

陈鸯飞<sup>1</sup> 陈智琴<sup>2</sup> 刘洪波<sup>1\*\*</sup>

(<sup>1</sup> 湖南大学材料科学与工程学院 长沙 410082) (<sup>2</sup> 江西科技师范学院江西省材料表面工程重点实验室 南昌 330013)

**摘 要** 将固化后的酚醛树脂在不同温度下进行热处理,对固化后的样品进行热重分析,对热处理后的试样进行傅立叶红外光谱分析.实验结果表明,酚醛树脂的热降解与亚甲基的取代位有关.酚醛树脂中的亚甲基分两个阶段进行热降解,350~450℃的温度区间主要是部分邻-邻(*o-o'*)位亚甲基和邻-对(*o-p*)位亚甲基的分解,400~620℃温度区间为对-对(*p-p'*)位亚甲基的分解,*p-p'*位亚甲基比*o-o'*位亚甲基的起始热分解温度高50℃左右.

**关键词** 酚醛树脂,热处理,热降解,亚甲基的取代位

酚醛树脂作为三大热固性树脂之一,已有100多年的生产历史.近年来越来越多地用作航天航空工业的耐热材料、耐烧蚀材料及复合材料的基体<sup>[1]</sup>,研究工作则集中在改善耐热性,提高成炭率和耐高温烧蚀性能<sup>[2~4]</sup>等方面.其中涉及酚醛树脂热解过程的研究大多沿用 Ouchi<sup>[5]</sup>、Jackson<sup>[6]</sup>和 Parker<sup>[7]</sup>分别提出的3种热降解机理.在这3种机理中,都将酚醛树脂的热解过程分为3个阶段,第一阶段为树脂的进一步交联、未参与固化交联的羟甲基被氧化脱除及醚键的断裂.第二阶段为与苯环相连的酚羟基及苯环之间的亚甲基桥的断裂,热解产物为苯及酚类同系物,并且出现热解中间体氧杂蒽类物质;同时还有少部分亚甲基被氧化成羧基.最后一阶段主要是高温脱氢成炭反应.

由于第二阶段中有关亚甲基的热解机理比较复杂,再加上不同研究者合成的酚醛树脂中亚甲基桥的取代位及其含量存在较大的差别,因此有关酚醛树脂的热解机理仍存在许多不明确的地方.我们在研究中发现,酚醛树脂中不同取代位亚甲基的热降解温度区间不一致,亚甲基的取代位对酚醛树脂的热稳定性起着决定性的作用.为了阐明亚甲基的取代位与酚醛树脂热稳定性的关系,进一步提高酚醛树脂的耐热性能,我们利用热分析和红外光谱分析初步探讨了酚醛树脂结构中不同取代位亚甲基的热降解行为.

## 1 实验部分

### 1.1 主要原料

苯酚,分析纯,长沙湘科精细化工厂;甲醛溶液, HCHO 含量为 37%~40%,分析纯,广东省化学试剂工程技术研究所;氨水, NH<sub>3</sub> 含量为 25%~28%,分析纯,长沙延风化学试剂有限公司;无水乙醇,分析纯,湖南汇虹试剂有限公司.

### 1.2 氨酚醛树脂的合成、固化及炭化

将苯酚和甲醛(摩尔比为 1:1.2),催化剂氨水(苯酚的 5 wt%)加入到装有搅拌器、温度计和回流装置的三口烧瓶内,在水浴中加热使反应液的温度缓慢上升至 85~90℃.在此温度下恒温反应约 90 min,待溶液乳化后,再于此温度下反应约 30 min.然后抽真空,直至反应液体完全透明后,停止抽真空,保温一定时间,即得到橙黄色粘稠状的氨酚醛树脂.

将合成的氨酚醛树脂在 140℃预固化 1 h,再在 170℃固化 3 h,得到暗红色的氨酚醛树脂块状物,粉碎后备用.

将固化好的酚醛树脂块破碎后分别在 300、350、400、450、500、550、600℃的温度下隔绝空气进行热处理,粉碎后备测.

### 1.3 结构与性能测定

采用北京第二光学仪器厂 WQF-410 型傅立叶变换红外光谱仪对酚醛树脂进行结构分析.分

<sup>\*</sup> 2007-05-16 收稿,2007-10-02 修稿 国家重点基础研究发展计划(973 计划,项目号 2006CB600903)资助项目 ;<sup>\*\*</sup> 通讯联系人,E-mail:

hndxliuhongbo@yahoo.com.cn

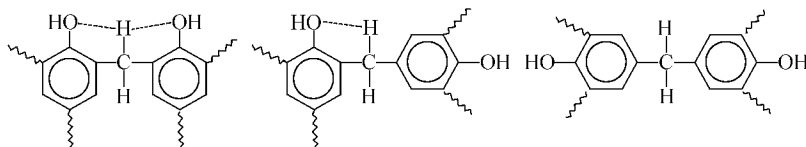
分辨率为  $4\text{ cm}^{-1}$ , 波数范围为  $4000 \sim 400\text{ cm}^{-1}$ . 将样品用 KBr 压片后分析其化学官能团, 采用基线法以特征峰吸光度(分峰后)与苯环( $1610\text{ cm}^{-1}$ )的吸光度之比  $I_x/I_{1610}$  表示各基团的相对含量<sup>[8,9]</sup>.

采用德国耐驰公司(NETZSCH) STA449C 型综合热分析仪, 在  $\text{N}_2$  气氛保护下, 对固化后的酚醛树脂进行热失重(TG)分析, 升温速率为  $10\text{ K/min}$ . 对热重曲线进行微分(DTG)分析以确定失重温度及失重温度区间.

## 2 结果与讨论

### 2.1 亚甲基的取代位及其红外波数

热固性酚醛树脂中酚环主要是通过亚甲基桥交联形成三维网状结构. 根据与酚羟基取代位的关系, 固化后酚醛树脂中的亚甲基存在 3 种取代位<sup>[10,11]</sup>, 其结构式如示意图 1, 分别对应酚羟基的邻-邻位( $o-o'$ ), 邻-对位( $o-p$ )和对-对位( $p-p'$ ). 亚甲基中 C—H 键的变形振动吸收峰在  $1465\text{ cm}^{-1}$  附近<sup>[12]</sup>, 由于受邻近酚羟基吸电子作用的影响,



Scheme 1 Different substitution positions of methylene group in phenolic resin

除了  $1400 \sim 1500\text{ cm}^{-1}$  之间的吸收峰可直接反映亚甲基的取代位以外,  $690 \sim 890\text{ cm}^{-1}$  之间苯环取代结构的吸收峰也可间接反映亚甲基的取代情况, 其中波数为  $760\text{ cm}^{-1}$  的吸收峰代表邻位取代, 波数为  $820\text{ cm}^{-1}$  的吸收峰表示对位取代. 因此, 我们可以以波数范围在  $1400 \sim 1500\text{ cm}^{-1}$  内的吸收峰为主, 波数范围在  $690 \sim 890\text{ cm}^{-1}$  内的苯环取代情况为辅来讨论酚醛树脂热解过程中亚甲基的取代位及其含量的变化.

### 2.2 酚醛树脂中不同取代位亚甲基的固化行为

图 1(a)、(b) 对比列出了酚醛树脂固化前后的傅立叶变换红外光谱. 由图 1(a) 可看出, 酚醛树脂的特征吸收峰十分明显,  $3300\text{ cm}^{-1}$  处较宽峰为酚羟基伸缩振动吸收峰,  $1610\text{ cm}^{-1}$  为苯环的骨架振动吸收峰. 比较图 1(b) 和图 1(a) 可以发现固化前后  $1010\text{ cm}^{-1}$  处代表羟甲基含量的吸收峰的强度发生了较大的变化. 固化过程中, 由于低聚物上大部分的羟甲基通过与苯环上的氢发生脱水缩聚反应生成了大量的亚甲基, 因此  $1400 \sim 1500$

亚甲基的变形振动吸收峰会因取代位的不同而发生不同程度的位移. 对 3 种取代位亚甲基的红外吸收波数的归属进行归属的文献很少, 文献<sup>[10, 11]</sup> 中将波数范围在  $1400 \sim 1500\text{ cm}^{-1}$  内的吸收峰确定为亚甲基的振动吸收峰, 并指出  $o-o'$ ,  $o-p$  和  $p-p'$  3 种取代位亚甲基中的 C—H 振动吸收峰对应的红外波数分别为  $1460$ 、 $1480$  和  $1450\text{ cm}^{-1}$ . 但从影响红外波数位移的因素来分析<sup>[12]</sup>, 当亚甲基的邻近存在有孤对电子的基团(如酚羟基)时, 由于氢键的作用, 使得亚甲基中 C—H 键之间的力常数减小, 因此波数向低频移动. 从示意图 1 中可以看出,  $o-o'$  位受酚羟基的影响最为显著,  $o-p$  位次之,  $p-p'$  位最小, 因此 3 种取代位亚甲基的振动频率大小顺序应为  $o-o' < o-p < p-p'$ , 即不同取代位亚甲基的红外波数应为  $o-o'$   $1450\text{ cm}^{-1}$ ,  $o-p$   $1460\text{ cm}^{-1}$ ,  $p-p'$   $1480\text{ cm}^{-1}$ . 在自制酚醛树脂的红外光谱中, 3 种取代位的亚甲基对应的波数分别为  $o-o'$   $1437 \sim 1440\text{ cm}^{-1}$ ,  $o-p$   $1452 \sim 1456\text{ cm}^{-1}$ ,  $p-p'$   $1473 \sim 1477\text{ cm}^{-1}$ .

$\text{cm}^{-1}$  波数范围内的吸收峰明显增强. 低聚物上的两个羟甲基之间还可脱水缩合成二亚甲基醚, 对应于  $1060\text{ cm}^{-1}$  处非常微弱的吸收峰. 此外由于空间位阻效应的影响, 还有部分未能参与缩聚反应的羟甲基在空气中氧化成羰基, 对应地在  $1650\text{ cm}^{-1}$  处出现了羰基( $\text{C}=\text{O}$ )的较弱的振动吸收峰. 上述结果说明酚醛树脂固化后主要形成以亚甲基进行交联的三维网络结构.

从图 1 还可以看出固化前后树脂中的亚甲基都只表现为两个吸收峰, 这是由于  $o-o'$  位和  $o-p$  位亚甲基中 C—H 键的变形振动吸收峰的波数仅相差  $10\text{ cm}^{-1}$ , 因此在红外图谱上重叠为一个较宽(半高宽为  $40\text{ cm}^{-1}$ )的  $o-o' + o-p$  吸收峰(P3). 但我们可根据峰顶位置的偏移程度来确定  $o-o'$  位或  $o-p$  位亚甲基相对含量的大小. 从区间  $1400 \sim 1500\text{ cm}^{-1}$  的局部放大图(图 1 a)中可以看出固化前重叠峰的峰顶位置在波数  $1456\text{ cm}^{-1}$  处, 因而主要是  $o-p$  位亚甲基. 从另一局部放大图(图 1 b)中则可以看出固化后重叠峰的峰顶位置向低频方向

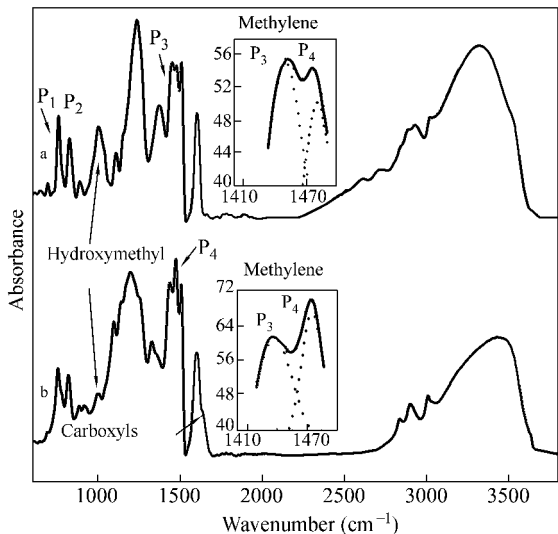


Fig. 1 FTIR spectra of phenolic resins (a) original and (b) cured resin

偏移,峰顶在波数为  $1437\text{ cm}^{-1}$  处,因而主要是  $o-o'$  位亚甲基.而  $p-p'$  位亚甲基的吸收峰( $P_4$ )较尖锐(半高宽仅为  $20\text{ cm}^{-1}$ ),且在固化前后峰位无偏移(波数始终在  $1475\text{ cm}^{-1}$  左右).

在固化过程中,酚醛树脂中酚羟基对位上的自由氢较邻位上的自由氢活泼,故羟甲基优先与自由对位上的氢发生脱水缩聚反应并形成  $p-p'$  位和  $o-p$  位亚甲基,所以固化过程中将优先形成大量的对位取代亚甲基,固化后  $p-p'$  位亚甲基的吸收峰( $P_4$ )和苯环对位取代峰( $P_2$ )的强度明显增大(固化前  $I_{820}/I_{1610} = 0.595$ ,  $I_{1475}/I_{1610} = 1.486$ ;固化后  $I_{820}/I_{1610} = 0.778$ ,  $I_{1475}/I_{1610} = 1.944$ )就说明了这一变化过程.随着交联程度的加深,对位上的自由氢数目逐步减少,将由邻位上的自由氢与羟甲基继续发生脱水缩聚反应并形成  $o-p$  位和  $o-o'$  位亚甲基,相比固化前就出现了一定数量的  $o-o'$  位亚甲基( $P_3$  变宽且向低频移动),固化后  $o-o'$  位亚甲基的吸收峰( $P_3$ )和苯环邻位取代峰( $P_1$ )的相对强度(固化前  $I_{760}/I_{1610} = 0.784$ ,  $I_{1450}/I_{1610} = 1.514$ ;固化后  $I_{760}/I_{1610} = 0.861$ ,  $I_{1450}/I_{1610} = 1.722$ )的稍微有所增加也说明了这一变化过程.

### 2.3 固化后酚醛树脂中不同取代位亚甲基的热降解行为

图2是酚醛树脂固化物在  $700^\circ\text{C}$ 、 $\text{N}_2$  气氛下的热重(TG)曲线及其热重微分(DTG)曲线.在DTG曲线上则明显地出现3个失重峰,失重温度区间为  $210\sim 270^\circ\text{C}$ 、 $350\sim 450^\circ\text{C}$  和  $400\sim 620^\circ\text{C}$ ,相

应的失重峰顶温度分别为  $230.2^\circ\text{C}$ 、 $405.0^\circ\text{C}$  和  $542.5^\circ\text{C}$ .

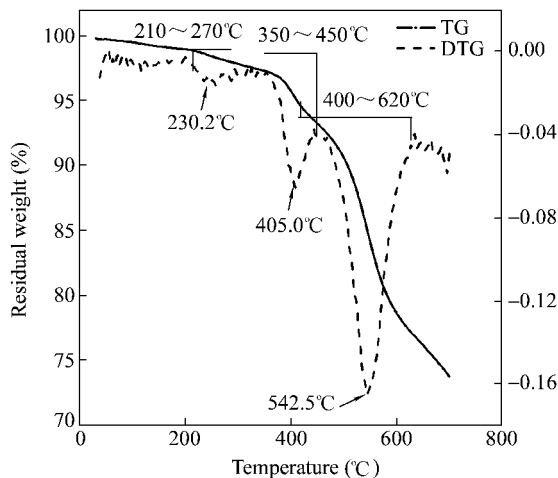


Fig. 2 TG and DTG curves of phenolic resin

前人<sup>[13]</sup>已经证明热重曲线  $210\sim 270^\circ\text{C}$  温度区间为树脂进一步交联固化或者羟甲基等端基脱除的失重峰,这一阶段的热解产物主要是  $\text{H}_2\text{O}$  及  $\text{CH}_3\text{OH}$  等小分子,失重率非常小(约为  $2\%$ ),因此一般以亚甲基的热分解作为树脂热分解的起点.亚甲基的热分解温度区间为  $300\sim 650^\circ\text{C}$ , $650^\circ\text{C}$  以后则是脱氢炭化阶段.

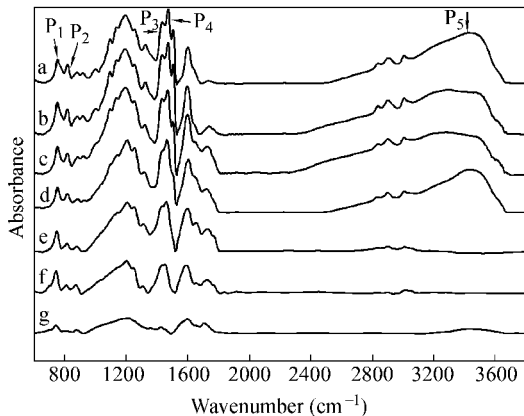


Fig. 3 FTIR spectra of phenolic resins heated at various temperatures a)  $300^\circ\text{C}$ ; b)  $350^\circ\text{C}$ ; c)  $400^\circ\text{C}$ ; d)  $450^\circ\text{C}$ ; e)  $500^\circ\text{C}$ ; f)  $550^\circ\text{C}$ ; g)  $600^\circ\text{C}$ ;  $P_1$ :Orth-substituted aromatic ring;  $P_2$ :Para-substituted aromatic ring;  $P_3$ :Orth-para methylene;  $P_4$ :Para-para methylene;  $P_5$ :Phenolic hydroxyl

不同的热解机理在解释  $300\sim 650^\circ\text{C}$  温度区间内的热解历程时存在一定分歧.从自制酚醛树脂的热重微分(DTG)曲线来看,在  $300\sim 650^\circ\text{C}$  温度区间内存在两个明显的失重峰,说明酚醛树脂在这一温度区间内发生了复杂的热解反应.为了深

入系统地考察酚醛树脂中不同取代位亚甲基在上述温度区间的热解过程,阐明酚醛树脂的热解机理,我们将酚醛树脂固化物分别在 300、350、400、450、500、550 及 600℃ 下热处理后进行了红外光谱分析(图 3),并以苯环吸收峰为内标,采用基线法计算出苯环邻、对位取代结构以及不同取代位亚甲基的含量随热处理温度的变化(图 4)。

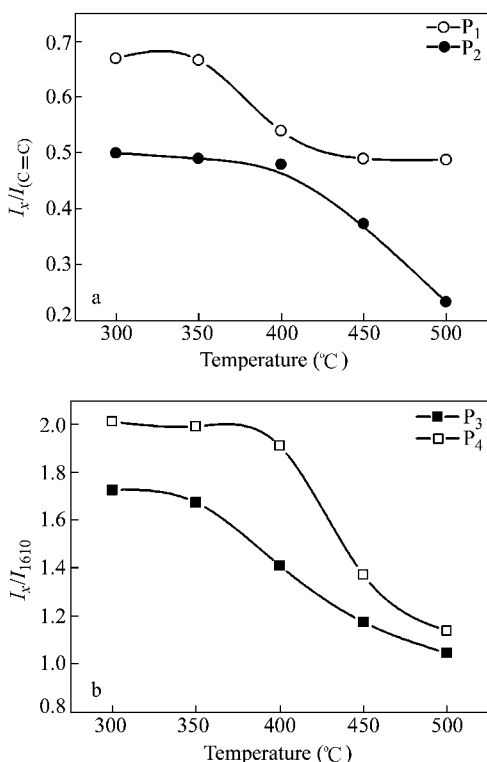


Fig. 4 Relative absorbance changes in FTIR spectra with temperature

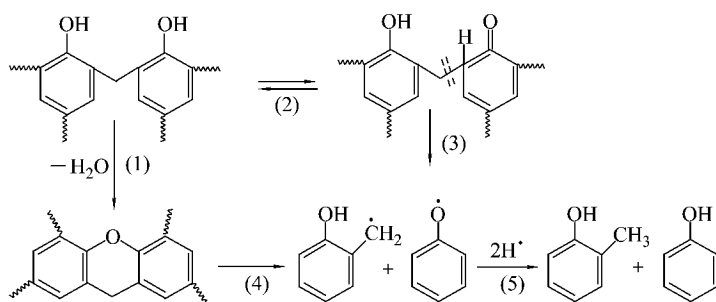
a) Substituted rings; b) Methylene bridges

由图 3 和图 4 可以看出,随着热处理温度的提高,树脂中苯环的邻位取代吸收峰( $P_1$ )的强度从 350℃ 时开始降低,同时( $o-o'$  +  $o-p$ )亚甲基吸收峰( $P_3$ )也从 350℃ 时开始降低并逐步向  $o-p$  位( $1456\text{ cm}^{-1}$ )偏移,在经过 450℃ 热处理后的试样

中则成为  $p-p'$  位亚甲基吸收峰( $P_4$ )的一个肩峰,表明  $o-o'$  位亚甲基从 350℃ 就开始热解(对应于图 2 中 300 ~ 450℃ 的失重温度区间)。而酚醛树脂中  $p-p'$  位亚甲基吸收峰( $P_4$ )和苯环对位取代吸收峰( $P_2$ )的强度都是在 400℃ 左右才开始降低,即  $p-p'$  位亚甲基开始热解的温度为 400℃ 左右(对应于图 2 中 400 ~ 620℃ 的失重温度区间)。因此  $p-p'$  位亚甲基的热解温度至少比  $o-o'$  位亚甲基高 50℃ 左右。

从图 3(a ~ d)还可以看出经 450℃ 热处理后的试样仍基本保留了酚醛树脂的结构特征,说明部分  $o-o'$  位亚甲基的热解并不会导致树脂整体结构的变化。经过 500℃ 热处理(图 3e)后的试样中酚羟基吸收峰( $P_5$ )已经消失,树脂结构发生了很大的变化,因此在图 4 中没有列出热处理温度高于 500℃ 时各吸收峰的数据。经过 600℃ 热处理后的试样大部分特征峰已经消失(图 3g),说明此温度下酚醛树脂树脂中亚甲基的热解过程已经完成,开始进入热解第三阶段即炭化脱氢阶段。

$p-p'$  位亚甲基的起始热分解温度比  $o-o'$  位亚甲基高 50℃ 左右,这种现象的产生可由示意图 2 进行解释。以  $o-o'$  位亚甲基相连的两个酚环受热时可经分子内脱水后烷化成氧杂蒽环,如示意图 2(1)所示,许多文献<sup>[13-15]</sup>中都提及酚醛树脂在热解过程中会有这一结构的出现。但在固化的酚醛树脂中,由于存在空间位阻, $o-o'$  位亚甲基不可能全部参与成环反应。随着热处理温度的提高酚羟基易转化为醌酮结构<sup>[13]</sup>,如示意图 2(2)所示,这一结构使得与苯环相连的亚甲基键能降低 168 kJ/mol 左右<sup>[13]</sup>,酚醛树脂中  $o-o'$  位(或  $o-p$  位)亚甲基由于邻近氧原子的醌酮化而变得十分不稳定,受热时易发生如示意图 2(3)所示的反应,因此酚醛树脂中未参与成环反应的  $o-o'$  位亚甲基将优先热解断裂, $o-o'$  位亚甲基的存在会降低酚醛



Scheme 2 Two kind's reactions of  $o-o'$  methylene bridges

树脂的起始热分解温度. 但 *o-o'* 位亚甲基烷化成环时与其相连的苯环中的碳元素得以保留, 因而有利于炭化成焦, 可以在一定程度上提高其高温成炭率. 这与文献 [9] 中由对甲基酚合成的酚醛树脂 (主要为 *o-o'* 位亚甲基) 的起始热分解温度比其它酚醛树脂低 50℃ 左右, 但在高温下的成炭率最高是一致的.

综上所述, (1) 在酚醛树脂制备过程中, 较活泼的酚羟基对位优先形成以对位为主的 *p-p* 位和

*o-p* 位亚甲基. 随着交联程度的加深, 对位的数目逐步减少, 将在酚羟基的邻位发生脱水缩聚反应形成以邻位为主的 *o-p* 位和 *o-o* 位亚甲基. (2) 从红外分析的结果来看, 酚醛树脂中的亚甲基分两个阶段进行热解, 350 ~ 450℃ 温度区间主要是部分 *o-o'* (包括 *o-p* 位) 位亚甲基的热解; 400 ~ 620℃ 温度区间为 *p-p'* 位亚甲基的热解, *p-p'* 位亚甲基的起始热分解温度比 *o-o'* 位亚甲基高 50℃ 左右.

REFERENCES

1 Huang Farong(黄发荣), Jiao Yangsheng(焦杨生). Phenolic Resins and It's Application(酚醛树脂及其应用). Beijing(北京): Chemistry Industry Press(化工出版社), 2003. 1 ~ 3

2 Wei Huazhen(魏化震), Wang Chengguo(王成国), Wang Haiqing(王海庆). Materials Engineering(材料工程), 2003, (3) 31 ~ 34

3 Ma Hengyi(马恒怡), Wei Genshuan(魏根拴), Zhang Xiaohong(张晓红), Liu Yiqun(刘轶群), Huang Fan(黄帆), Qiao Jinliang(乔金梁). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2005, (3) 467 ~ 471

4 Zhang Yan(张衍), Wang Jinggang(王井岗), Liu Yujian(刘育建), Li Mingwei(李明伟). Aerospace Materials & Technology(宇航材料工艺), 2003, (5) 35 ~ 39

5 Quchi K, Hond H. Fuel, 1959, 38 429 ~ 431

6 William M. Jackson, Robert T. Journal of Applied Polymer Science, 1964, (8) 2163 ~ 2193

7 Traick K A, Saliba T E, Sandhu S S. Carbon, 1997, 35 (3) 393 ~ 401

8 Young J K, Kim M, Chang H Y, Ji Y Ch, Chong R P, Michio I. Journal of Colloid and Interface Science, 2004, 274 555 ~ 562

9 Costa L, Rossidi L, Camino G, Weil E D, Pearceb E M. Polymer Degradation and Stability, 1997, 56 23 ~ 35

10 Krystyna R, Teresa B, Maciej J. Journal of Applied Polymer Science, 1983, 28 531 ~ 542

11 Manfredi L B, Osa O, Fernandez N G, Vazquez A. Polymer, 1999, 40 3867 ~ 3875

12 Wang Peiming(王培铭), Xu Qianwei(许乾慰). Technique of Materials Research(材料研究技术). Beijing(北京): Science Press(科学出版社), 2005. 273 ~ 275

13 Cohen Y, Aizenshtat Z. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 1992, 22 153 ~ 178

14 Marta S, Jacek H. Journal of Chromatography A, 2003, 993 131 ~ 135

15 Hetper J, Sobera M. J Chromatogr A, 1997, 776 337 ~ 341

## EFFECT OF METHYLENE SUBSTITUENTS ON THE THERMAL DEGRADATION OF PHENOLIC RESIN

CHEN Yangfei<sup>1</sup>, CHEN Zhiqin<sup>2</sup>, LIU Hongbo<sup>1</sup>

(<sup>1</sup> College of Materials Science and Engineering, Hunan University, Changsha 410082)

(<sup>2</sup> Jiangxi Key Laboratory of Surface Engineering, Jiangxi Science and Technology Normal University, Nanchang 330013)

**Abstract** The phenolic resin was synthesized by condensation of formaldehyde and phenol, with a molar ratio of 1.2, in aqueous solutions containing ammonia at 90°C for 1.5 h under vacuum dehydration. The synthesized resin was cured at 170°C for 3 h and then characterized by using TG under nitrogen. The cured resin was heat-treated at 300, 350, 400, 450, 500, 550 and 600°C, respectively and then characterized with FTIR. In the FTIR spectra of the cured samples, the absorption bands of the methylene groups for orth-orth (*o-o'*), orth-para (*o-p*) and para-para (*p-p'*) substituents were at 1437 ~ 1440 cm<sup>-1</sup>, 1452 ~ 1456 cm<sup>-1</sup> and 1473 ~ 1477 cm<sup>-1</sup>, respectively. The variations of the individual absorbance with heat-treatment temperature were compared in terms of the relative absorbance, *i. e.*  $I_x/I_{1610}$ , where  $I_{1610}$  is the absorbance of aromatic ring backbone stretching at 1610 cm<sup>-1</sup>.

The experimental results show that the thermal degradation of the phenolic resin is significantly related to the substitution position of the methylene groups. The para-substitution of methylene groups was suddenly transferred to the orth-one in some content during the condensation. Otherwise, in the cured process, para-substitution was prior formed because its activity is higher than that of the ortho-one. According to the TG and FTIR spectra, the decomposition process of methylene groups could be divided into two stages. The bond cleavages of *o-o'* and *p-p'* substituents occurred at 350 ~ 450°C and 400 ~ 620°C, respectively. It means the *o-o'* substituent is thermally unstable and then partially cyclized to form xanthene by intramolecular etherification. Also, the benzylic-bonded keto-intermediates could be formed through keto-enol tautomerism. The benzylic bond energy in the keto-form is at least 168 kJ/mol less than that of the original aromatic structure. Therefore, at higher temperatures, the *o-o'* substituent of the methylene groups was prior decomposed. For the *p-p'* substituents, the hydroxyl groups are distant from each other, and the benzylic-bonded keto-intermediate formation is hindered. Finally, the decomposition temperature is higher than that of the *o-o'* substituents.

**Keywords** Phenolic resin, Substitution position of methylene group, Heat treatment, Thermal degradation