

高碳含量低模量的酚醛树脂*

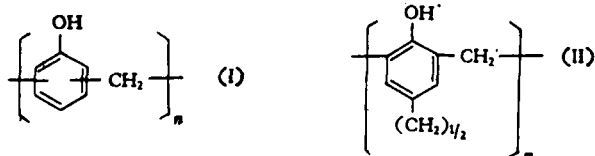
喻商英 史美缘 吴瑶曼 黄志镗

(中国科学院化学研究所)

摘 要

用线型酚醛树脂与甲醛作用制得一种热固性酚醛树脂,与一般热固性酚醛树脂比较,它的碳含量较高,模量较低,热稳定性相似,可以用于制备复合材料。

固化后的酚醛树脂的结构一般认为是苯酚环间由亚甲基键连接而成,因此线型酚醛树脂与充分交联的酚醛树脂的通式应分别为 (I) 及 (II):



它们的碳含量应分别为 79.22% 及 80.33%, 因此固化后的酚醛树脂的碳含量应在这二者之间。我们曾在相当大的范围内改变酚醛树脂的制备条件, 但所得的固化后的酚醛树脂的碳含量都在 76% 以下^[1]。最近我们用红外光谱法研究酚醛树脂固化过程中的化学反应发现, 酚醛树脂中的羟甲基部份缩合形成醚键 ($-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-$), 在进一步固化的过程中, 醚键不全变为亚甲基键, 而部份形成了羰基^[2], 这就解释了一般热固性酚醛树脂的碳含量较低的原因。若在酸催化的线型酚醛中引入适量的羟甲基, 则在固化交联过程中可大大减少醚键的形成, 从而减少羰基的含量, 因此应能提高最后所得酚醛树脂的碳含量。此外对引入的交联基团羟甲基的量可适当的控制, 如此可降低固化后酚醛树脂的交联度, 以降低它的模量。本文即报导这方面的工作。

实 验 部 分

树脂的合成

线型酚醛树脂系以草酸为催化剂, 使苯酚与甲醛作用而得, 尽量除去游离苯酚, 其分子量为 770。

取线型酚醛树脂 10 克, 溶于 7 毫升乙醇中, 按表 1 的配比加入甲醛水溶液及氨水, 在 70° 反应 1 小时即得树脂。

* 1979 年 12 月 4 日收到。

表 1 树脂合成的配比

编 号	H-1	H-2	H-3	H-4	H-5
线型酚醛树脂(克)	10	10	10	10	10
36% 甲醛水溶液(克)	1.0	1.5	2.0	7.0	8.2
25—28% 氨水(毫升)	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7

热重分析

系在氩气气氛中进行, 样品用量为 50 毫克, 细度为 100~120 筛孔, 等速升温速度为 3℃/分。树脂的固化条件为 80℃, 4 小时; 100°, 4 小时; 150°, 1 小时; 200°, 4 小时。作元素分析用的树脂样品固化条件亦同此。

模量的测定

用扭辫分析仪进行测定。玻璃丝辫浸树脂的酒精溶液后, 在真空下处理 2 小时以去净溶剂。测定时先在 130° 恒温 200 分钟, 并在此温度下测定相对刚度随时间的变化。然后将此样品以 5℃/分的等速升温速度测定其温度谱。

红外光谱分析

用 UR-10 型红外光谱仪测定。将树脂涂于氯化钠片上, 去溶剂后或按一定固化条件处理后进行测定。

结 果 与 讨 论

原料配比及合成条件对树脂合成的影响

不同配比对树脂合成的影响见表 2, 从表 2 结果可知反应 1 小时后, 反应物的 pH 值及树脂的凝胶时间变化较小, 特别对甲醛用量大的配方来说, 为避免反应物的凝胶化, 我们认为反应 1 小时即已足够。表 3 为不同配比的树脂的凝胶时间, 从这里可明显的看出, 随着制备树脂配比中甲醛用量的增加, 凝胶化时间随之缩短, 这显然由于甲醛用量的增多提供了更多交联的机会。甲醛用量较多的树脂其凝胶时间与钡酚醛相似。

表 2 甲醛用量及反应时间对树脂合成的影响

编 号	反应时间 (小时)	pH 值	凝胶时间(秒) (160℃ 测定)
H-1	0	6.90	
	1	7.25	358
	2	7.40	350
	3	7.45	334
H-2	0	6.72	
	1	7.15	225
	2	7.20	199
	3	7.25	185
H-4	0	7.25	
	1	7.38	85
	2	7.40	78
	3	凝胶	—

表 3 不同配比的树脂的凝胶化时间

编 号	H-1	H-2	H-3	H-4	钡酚醛*
凝胶时间(秒) (160℃ 测定)	320—420	190—270	155	75—100	60—70

* 氢氧化钡为催化剂的热固性酚醛树脂。

树脂的碳含量

将固化后的树脂进行元素分析,结果见表4,从表 4 可知随着甲醛用量的减少,碳含量有所增加,最高的可达 79% 左右。在甲醛用量较小时,这种树脂的碳含量皆明显的高于钡酚醛。仅在甲醛用量大大增加时(如 H-4 及 H-5),其碳含量才下降。这从红外光谱

表 4 各种酚醛树脂的元素分析

编 号	C (%)	H (%)	N (%)
H-1	79.23; 78.75	5.79; 5.75	0
H-2	78.74; 78.68	5.98; 5.86	0
H-3	78.37; 77.70	5.87; 5.84	<0.30
H-4	75.50; 75.43	5.91; 5.83	0.37; 0.34
H-5	74.11; 73.79	5.93; 5.92	0.48; 0.43
钡 酚 醛	75.36; 74.99	5.65; 5.62	0

图亦可得到说明,图 1 和图 2 表明,在固化前树脂中分别属于 $\text{—CH}_2\text{OH}$ 基及 $\text{—CH}_2\text{—O—CH}_2\text{—}$ 键的 C—O 伸缩振动吸收峰 1010 厘米^{-1} 及 1050 厘米^{-1} [13], 在固化后基本消失,但在 1650 厘米^{-1} 处都出现羰基的吸收峰,而钡酚醛在 1650 厘米^{-1} 处的吸收峰明显的大于 H-1 及 H-2。若以苯环在 1610 厘米^{-1} 处的吸收峰作为内标,则可以比较它们之间羰基的相对含量。钡酚醛的这二个吸收峰的吸光度之比 A_{1650}/A_{1610} 为 1.033, 而 H-1 及 H-2 分别为 0.468 及 0.515, 前者远大于后者。

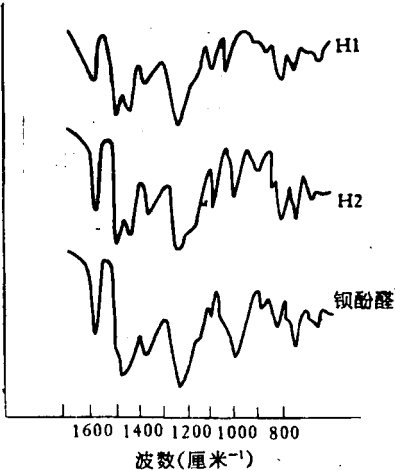


图 1 固化前树脂的红外光谱图

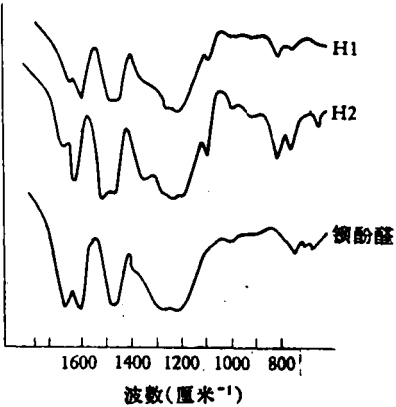


图 2 固化后树脂的红外光谱图

树脂的热稳定性

树脂的热重分析曲线见图 3, 并与钼酚醛进行比较。从图中可看出不同甲醛用量所得树脂的热稳定性虽稍有差别, 但基本上是相类似的, 并与钼酚醛亦相类似。

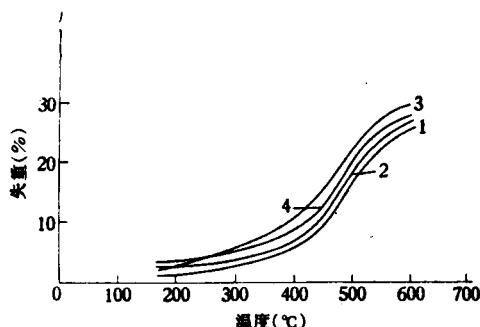


图 3 树脂的热重分析曲线 (在 Ar 气氛下)
1——H1; 2——钼酚醛; 3——H2; 4——H4

树脂的模量

用扭摆法不能测得模量的绝对值, 但由相对刚度可比较其模量的相对大小。树脂在 130° 恒温时固化, 其相对刚度随时间的变化见图 4。这种在固化过程中刚度的变化一方面是由于树脂固化速度的快慢, 另一方面是由于固化后树脂交联度的大小, 这两者在我们所用的树脂体系中是不矛盾的, 随着甲醛用量的增多, 树脂的固化速度增快, 而所得固化后的树脂的交联度亦随着增加, 图 4 的结果明显的证明了这一点。随着制备树脂时甲醛用量增加, 其相对刚度亦随着增大。

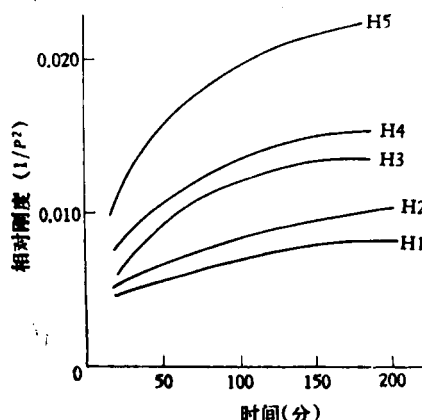


图 4 树脂固化时 (130°C) 相对刚度的变化

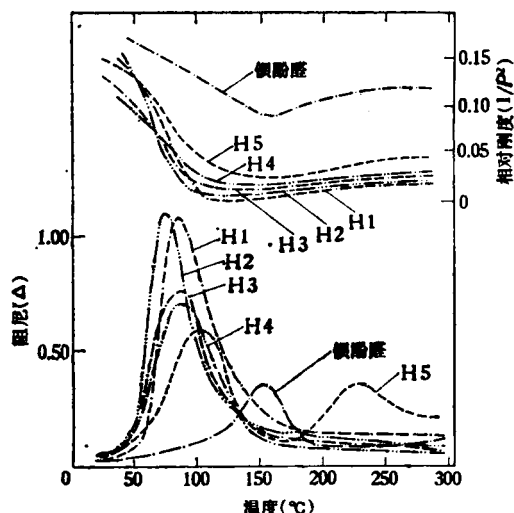


图 5 树脂的相对刚度和阻尼的温度谱

图 5 系树脂在 130° 经 200 分钟固化后在等速升温下的相对刚度和阻尼的变化。从图中内耗峰的出现可求得树脂的玻璃化转变温度, 随着甲醛用量的增加玻璃化转变温度有所增高, 如 H-1 为 85° 而至 H-5 逐渐增至 105° , H-5 在 230° 左右又出现一峰可能是由于原样品未固化完全而在测试过程中继续固化所致。随着内耗峰的出现, 相对刚度皆

急剧下降,但其数值仍与甲醛用量有关,甲醛用量大的相对刚度值亦高。综合图 4 及图 5 的结果,无论在固化过程中还是在不同温度下 H-1—H-5 树脂的相对刚度皆比钡酚醛要小得多,这说明我们所得树脂的模量确实是较小的,而且可以改变甲醛的用量在一定范围内加以调节。

制备复合材料的工艺及性能

以这种酚醛树脂制备复合材料时,其工艺条件没有特殊的要求,仍能用低压成型。例如用 H-2 树脂以玻璃布为增强剂,在 160° 以 4 公斤/厘米² 压制 1 小时所得增强塑料的抗弯强度为 3500 公斤/厘米²。而用钡酚醛制得的增强塑料的抗弯强度为 3500 公斤/厘米² 左右。

致谢: 元素分析系由陈慧娥,曲冠芝等同志测定;热重分析系由翟文慧等同志测定;扭辫分析系由孙慕瑾等同志协助,谨此致谢。

参 考 文 献

- [1] 吴瑶曼,李家泽等,未发表工作。
- [2] 吴瑶曼等,待发表。
- [3] 山尾正义,贯井繁雄,田中诚之,日化, 1972 (5), 914. (日本)
- [4] 山尾正义,贯井繁雄,山田忠和,田中诚之,工化, 74 (12), 2571 (1971). (日本)

A PHENOLIC RESIN WITH HIGHER CARBON CONTENT AND LOWER MODULUS

Yu Shangying, Shi Meiyuan, Wu Yaoman and Huang Zhitang

(Institute of Chemistry, Academia Sinica)

ABSTRACT

A kind of thermosetting phenolic resin was prepared by the condensation of linear phenolic resin (Novolak) with formaldehyde. It exhibits higher carbon content lower modulus and similar thermal stability as compared with ordinary thermosetting phenolic resin, and can be used for preparation of composites.