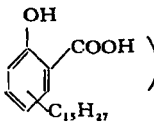


研究简报

改性酚醛树脂溶液性质的研究*

许承威 朱永群
(杭州大学化学系)

酚醛 Novolak 树脂的溶液性质已有不少研究^[1-4],但对由桉如坚果壳液 (Cashew Nut Shell liquid CNSL, 主要成分为 ) 改性的酚醛树脂溶液性质研究得不多。本文

用粘度、气相渗透压和红外光谱法等研究了 CNSL 改性酚醛树脂在丙酮中的溶液性质,订定了 Mark-Houwink 方程中的参数 K 和 a ,以及根据 a 和 Huggins 常数 K' 讨论了 CNSL 改性酚醛树脂在丙酮中的形态。

实验与结果

树脂

CNSL 改性酚醛树脂是苯酚,桉如坚果壳液和甲醛以 5:1:4 (重量比)在 60℃ 时以 H_2SO_4 为催化剂一步缩聚而成的棕黑色松香状固体。

分级

CNSL 改性酚醛树脂溶于丙酮 (重量浓度为 2.7%),加几滴盐酸,以水为沉淀剂在 25℃ 时进行沉淀分级,共分六个级分,见表 1。

表 1 CNSL 改性酚醛树脂的分级、粘度及数均分子量

级 分	重 量 (g)	特 性 粘 数 [η] (ml/g)	Huggins 常数 K'	数均分子量 $\bar{M}_n \times 10^{-3}$	表观第二维利系数 $A_{2,v} \times 10^3$
P ₁	1.4035				
P ₂	0.7204				
P ₃	1.1625	8.357	1.034	2.74	0.64
P ₄	1.7522	6.192	1.303	2.06	0.90
P ₅	2.1767	4.608	1.460	1.29	1.70
P ₆	1.9267	3.704	2.100	0.71	0.67

粘度

除 P₁, P₂ 外其余各级分均以丙酮为溶剂,在 25 ± 0.05℃ 时用 Ubbelohd 稀释粘度计测定粘度,流出时间均经动能校正,以 $\frac{\eta_{sp}}{c} \sim c$ 作图得各级分的 [η] 和 Huggins 常数 K' ,见表 1。

* 曾在中国化学会 1980 年全国高分子学术会议上宣读,本刊于 1980 年 1 月 30 日收到。

气相渗透压

用 QX-08 型气相渗透计在 25℃ 时以丙酮为溶剂, 测定了 $P_3 \sim P_6$ 的数均分子量, 见表 1。仪器常数为 8253, 由联苯酰标定。

溶解性能试验

为了比较不同组成的酚醛树脂和 CNSL 改性酚醛树脂分级后各级分的溶解性能, 分别用丙酮、四氯化碳、环己酮、甲酰胺和二甲基甲酰胺对它们进行了溶解性能试验, 见表 2。

表 2 酚醛 Novolak 树脂, CNSL 改性酚醛树脂及其分级样品的溶解性能

样 品	溶 剂						备 注	
	丙 酮	四氯化碳		环 己 酮		甲 酰 胺		二甲基甲酰胺
P_1	几 乎 不 溶					只 能 溶 胀		新 合 成
P_2	几 乎 不 溶					只 能 溶 胀		新 合 成
P_3	几 乎 全 部 溶					解		新 合 成
P_4	几 乎 全 部 溶					解		新 合 成
P_5	几 乎 全 部 溶					解		新 合 成
P_6	几 乎 全 部 溶					解		新 合 成
改性酚醛	有 部 分 不 溶					解		新 合 成
改性酚醛	几 乎 不 溶					解		常温放置半年
酚醛 Novolak	全 部 可 溶					解		常温放置半年

红外光谱分析

以 Perkin Elmer 559 B 型红外光谱仪, 用等量样品与 KBr 压片法测定了 CNSL、酚醛树脂以及由 CNSL 改性酚醛树脂的 P_1 级分(丙酮中不溶)和 P_5 级分(丙酮中可溶)等样品的红外光谱图, 见图 1、2。扫描方式 12, 狭缝为 N。

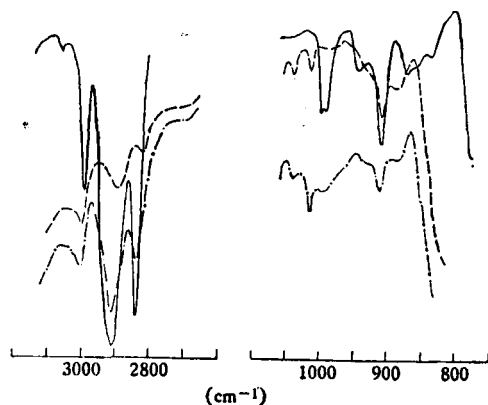


图 1 枋如坚果壳液 (CNSL) 酚醛树脂和改性酚醛树脂红外图谱

—— 枋如坚果壳液; - - - - 改性酚醛树脂; - - - - 酚醛树脂

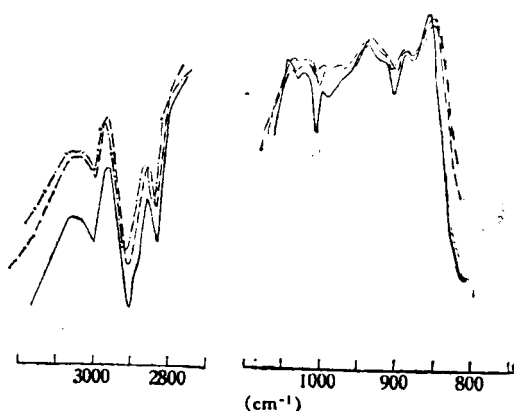


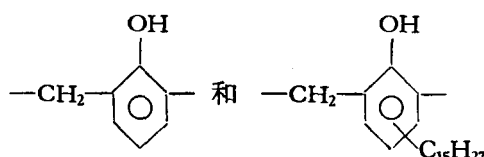
图 2 改性酚醛树脂及改性酚醛树脂的 P_1 和 P_5 级分红外图谱

—— 改性酚醛树脂; - · - · P_1 级分; - - - P_5 级分

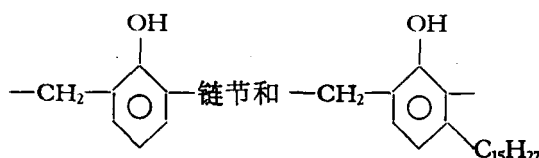
讨 论

一、溶解在 500 毫升丙酮中的 11.0008 克改性酚醛树脂, 经分级后只沉淀出 9.1118 克, 尚有 1.8890 克溶在分级体系中, 又因其分子量不高 ($10^2 \sim 10^3$) 和有游离酚存在, 容易形成胶体很难分级, 加几滴盐酸破坏胶体, 则分级效果甚好。另外从表 1、2 可以看到 CNSL 改性酚醛树脂的 P_1 , P_2 级分和久放的改性酚醛树脂溶解性能均很差, 主要是因为样品分子链上有较长的不饱和侧链 $-\text{CH}_2(\text{CH}_2)_5\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)-\text{CH}_3$, 久放会引起交联, 而失去使用价值。

二、从图 1 看出 CNSL 改性酚醛树脂与 CNSL 一样在 2922 cm^{-1} (2952 cm^{-1}) 处有明显的 $-\text{CH}_2-$ 吸收峰, 在 3010 cm^{-1} 和 910 cm^{-1} 处有明显的 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 吸收峰, 而酚醛 Novolak 树脂则不明显, 因此可以证明改性酚醛树脂中确有 CNSL 存在。CNSL 在酚醛树脂中如果



是共混, 则久放的 CNSL 改性酚醛树脂和 P_1 , P_2 中应有一半以上可溶解的 (因为  和 CH_2O 的重量占总配比重一半以上), 但实际上它们大部分不溶解, 可见不溶解的改性树脂分子链中应同时含有



链节是可能的, 所以我们认为 CNSL 改性酚醛树脂是一种共缩聚物而不是共混物。另外, P_1 的分子量大, 含有 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 应多于 P_2 , 而从图 2 的红外光谱图可以看出, P_1 的 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 吸收峰与 P_2 差不多, 据此我们认为 P_1 在丙酮中不溶是因为 P_1 中一部分 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 已发生交联, 以致 P_1 和 P_2 的 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 吸收峰的强度差不多。

三、根据表 1 P_3-P_6 级分的 $[\eta]$ 和 $\bar{M}_n$ 数据用最小二乘法计算了 Mark-Houwink 方程中的参数 K 和 a , $[\eta]$ 和 $\bar{M}_n$ 的关系是:

$$[\eta] = 6.93 \times 10^{-2} \bar{M}_n^{0.59}$$

(25°C , 丙酮, 分子量 $0.71 \times 10^3 \sim 2.7 \times 10^3$)

从上式所得的 a 值看, 它比 θ 条件时 a 值 (0.5) 大的不多; 再根据 Voeks^[5] 一维溶胀因子 α 和 M-H 方程中指数 a 的关系 ($a = \frac{4\alpha - 3}{5\alpha - 3}$) 计算所得的 α 为 1.082, 比 θ 条件时的 $\alpha(1.000)$ 大得很少, 所以我们认为这种分子量不高 ($10^2 \sim 10^3$) 的 CNSL 改性酚醛树

脂在丙酮中不是一种充分扩张的无规线团,而是一种接近未扰动的结构。

四、从表 1 还可看出 CNSL 改性酚醛树脂-丙酮体系的 Huggins 常数 K' 特别大 (1.034~2.100)。我们^[6]曾讨论过 K' 是受热力学因素和流体力学因素的影响,因此 K' 的大小和高分子在溶液中的形态有关。钱人元等^[7-10]认为当高分子的分子量比较小时它在溶液中是一种刚硬的球状,则 K' 值会异常的大;程镗时等^[10]认为如果高分子链上具有支链,则链密度和刚性均增大, K' 值也会异常的增大。因此我们认为分子量不高又具有支链的 CNSL 改性酚醛树脂在丙酮中 K' 很大,这可能和 Kamide 等^[3]认为酚醛 Novolak 树脂在丙酮中是一种刚硬的球状一样,CNSL 改性酚醛树脂在丙酮中也是一种刚硬的球状。

致谢: CNSL 改性酚醛树脂由杭州汽车摩擦材料研究所沈仲英提供;联苯酰由中科院化学所高玉书提供,并对 VPO 测定提出有益的意见;红外光谱由浙江丝绸工学院徐辉、吴子婴、吕瓦代测,一并致谢。

参 考 文 献

- [1] 石田真一郎,中川幹夫,隅田弘,金子曾政,高分子化学,28,250(1971).
- [2] Tobiason, F. L., Chandler, C., Schwarz, F. E., *Macromol.*, 5, 321(1972).
- [3] Kamide, K., Miyakawa, Y., *Makromol. Chem.*, 179, 359(1978).
- [4] Ciernik, Jan., Tazlar, A., *Chem. Prum.*, 29, 197(1979); *Chem. Abstr.*, 90, 204771v.
- [5] Voeks, J. F., *J. Polym. Sci.*, 36, 333(1959).
- [6] 许承威,高分子通讯,1979(2),88.
- [7] 钱人元,施良和,史观一,化学学报,21, 50(1955).
- [8] 钱人元,贺智端,程镗时,化学学报,21, 357(1955).
- [9] 钱人元,施良和, *Z. Physik. Chem.*, 207, 60(1957).
- [10] 程镗时,阮梅娜,钱人元,化学学报,24, 217(1958).

THE STUDY OF THE SOLUTION PROPERTIES OF A MODIFIED PHENOL-FORMALDEHYDE RESIN

Xu Chengwei and Zhu Yongqun

(Department of Chemistry Hangchow University)

ABSTRACT

The structure of cashew nut shell liquid in the modified phenol-formaldehyde resin has been investigated by infrared spectroscopy. The Mark-Houwink expressions for the modified phenolformaldehyde resin in acetone at 250°C were found to be $[\eta] = 6.93 \times 10^{-2} \bar{M}_n^{0.59}$ for fractionated samples with a molecular weight range of 710--2740 by viscometry and vapor pressure osmometry.

The parameter a of Mark-Houwink equation and Huggins constant K' were discussed.