

用红外光谱法对热固性酚醛树脂 固化过程的研究*

吴 瑶 曼 黄 志 镗

(中国科学院化学研究所)

摘 要

用红外光谱法研究了四种热固性酚醛树脂在固化过程中的化学变化。结果表明热固性酚醛树脂的固化过程,首先是羟甲基发生缩合反应,缩合反应形成醚键是主要的。热固性酚醛树脂在进一步固化时(150—200°)出现了羰基,它的出现不是亚甲基氧化所致,而是部分醚键断裂形成了醛羰基。对热固性酚醛树脂的固化过程的机理进行了讨论。

固化了的酚醛树脂不溶不熔,难以用一般方法进行研究。近年来已报道了^[1-3]不少用红外光谱法研究酚醛树脂或其模型化合物在固化过程中化学结构的变化和某些基团消长的情况,但缺乏对这些基团变化的定量关系。我们用含有某些基团的标准化合物作出红外标准曲线来观察酚醛树脂固化过程中这些基团变化的定量关系,进而对热固性酚醛树脂的固化机理进行了探讨。

实 验 部 分

酚醛树脂的制备

1. 热固性酚醛树脂 (1) 苯酚:甲醛 = 1:3 (克分子), 氢氧化钡为催化剂, 80° 反应 2 小时, 磷酸中和, 脱水至 $n_D^{25} = 1.5970 \sim 1.6000$ 。(2) 苯酚:甲醛 = 1:1.2 (克分子), 氢氧化钡为催化剂, 80° 反应 2 小时, 磷酸中和, 脱水至 $n_D^{25} = 1.6115 \sim 1.6120$ 。(3) 苯酚:甲醛 = 1:1.2 (克分子), 氨水为催化剂, 70° 反应 2 小时, 脱水至 $n_D^{25} = 1.6050 \sim 1.6080$ 。(4) 以 (2) 树脂:(3) 树脂 = 1:1 (重量比)。

2. 线型酚醛树脂 苯酚:甲醛 = 1:0.8 (克分子), 草酸为催化剂, 分子量 770。

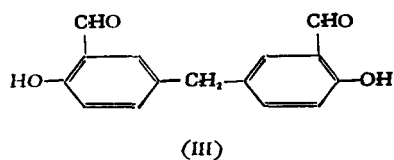
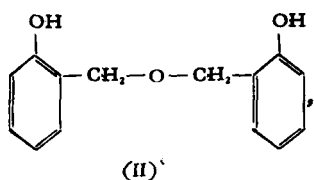
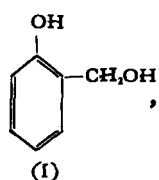
标准化合物的制备

邻羟甲基酚 (I), 按文献 [6] 制备, 用苯重结晶, 熔点 81—82°。

邻, 邻二羟基二苄基醚 (II), 按文献 [7] 制备, 用苯重结晶, 熔点 117—119°。

5, 5' 亚甲基-双水杨醛 (III), 按文献 [8] 制备, 用丙酮重结晶, 熔点 141—142°。

* 1980 年 8 月 4 日收到。



红外光谱分析

酚醛树脂样品涂于氯化钠晶片上,固化条件为: 80°, 4 小时; 100°, 4 小时; 150°, 1 小时

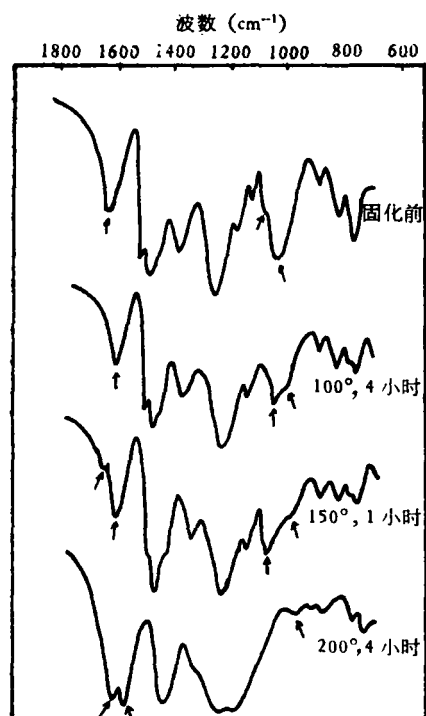


图 1 2 号树脂的红外光谱图

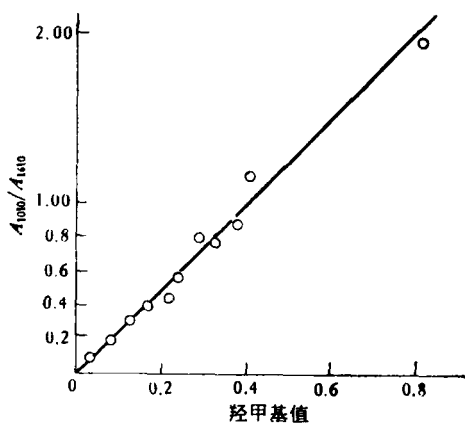


图 2 羟甲基值与相对吸光度 A_{1030}/A_{1610} 之关系

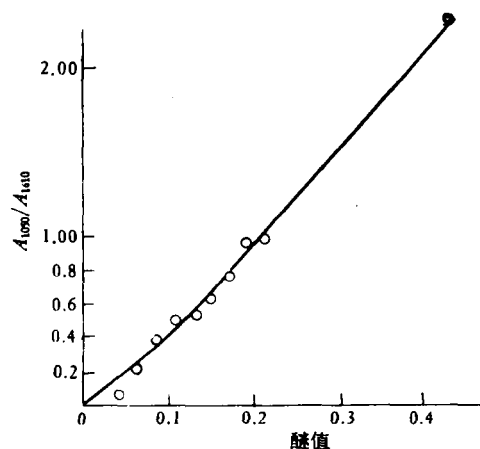


图 3 醚值与相对吸光度 A_{1030}/A_{1610} 之关系

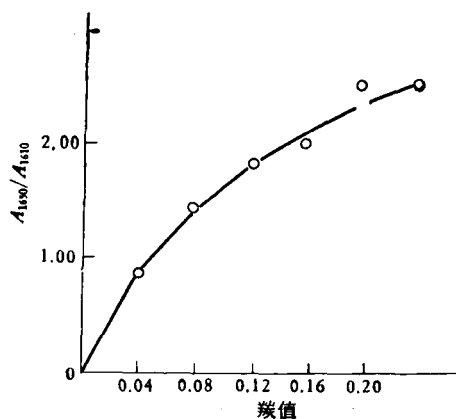


图 4 碳值与相对吸光度 A_{1030}/A_{1610} 之关系

小时; 200°, 4 小时。每隔 1 小时作一次红外扫描。用 UR-10 红外光谱仪进行实验, 条件如下: 扫描范围: 700—1800 cm^{-1} ; 狭缝: 8; 扫描速度: 150 cm^{-1} /分; 透过率: 30—80%。酚醛树脂的红外光谱分析举例如图 1。几个主要的结构与谱带的对应关系^[3]如下: 羟甲基 C—O 键的伸缩振动——1010 cm^{-1} ; 醚键 C—O 键的伸缩振动——1050 cm^{-1} ; 苯环的伸缩振动——1610 cm^{-1} ; 羰基 C=O 的伸缩振动——1650 cm^{-1} 。

定量分析: 谱带的吸光度 A 用峰高法求出 $A = \lg I/I_0$, 以苯环的 1610 cm^{-1} 吸收峰为内标, 可计算出 A/A_{1610} 。

标准曲线的制作分别以化合物 I、II 及 III 为含羟甲基、醚键及羰基的标准化合物, 混以一定量的线型酚醛树脂, 以溶剂溶后, 涂于氯化钠晶片上, 去除溶剂后, 作红外谱图, 不溶于溶剂的固体粉末用溴化钾压片, 作红外谱图, 分别求出 A_{1010}/A_{1610} , A_{1050}/A_{1610} 及 A_{1650}/A_{1610} , 将所含的 I、II 及 III 分别以羟甲基值 (每 100 克所含的羟甲基数, 下类同), 醚值及羰值表示, 即可得标准曲线图, 见图 2—4。

结 果 与 讨 论

醚键的形成

从一系列红外谱图中可以看到热固性酚醛树脂在固化过程中一些基团所对应的谱带随固化的温度而变 (见图 1)。如 1010 cm^{-1} 的谱带随着温度升高, 逐渐减少至消失; 又如 1050 cm^{-1} 的谱带经由最大值 (150°) 至消失 (200°)。由此可见, 热固性酚醛树脂的固化过程, 即羟甲基的缩合反应在第一步有醚键的形成, 这与很多文献的报道是一致的^[1, 5, 9, 10]。表 1 列出了四种酚醛树脂的羟甲基及醚键在固化过程中变化的定量关系。从表 1 可以看出, 随着制备树脂时甲醛用量的增多, 羟甲基含量亦随着增多; 而在中性的树脂 (1 及 2) 中且有相当多量的醚键存在。一般在弱碱性的树脂中 (3 及 4) 羟甲基含量较少, 醚键则更少。而在固化过程中由于生成一个醚键要消耗二个羟甲基, 因此即使不考虑醚键此时可能已有少量开始分解, 所列数据也说明了参加反应的羟甲基大部分形成了醚键, 这些结果更充分地说明热固性酚醛树脂在固化过程中有醚键的存在。

表 1 热固性酚醛树脂在固化至 150° 时羟甲基及醚键的变化

编 号	羟 甲 基 值			醚 值		
	固 化 前	150° 后	参与反应的	固 化 前	150° 后	固化时增加的
1	0.65	0.18	0.47	0.196	0.37	0.174
2	0.42	0.15	0.27	0.096	0.202	0.106
3	0.285	0.09	0.195	—	0.056	0.056
4	0.36	0.08	0.28	—	0.096	0.096

羰基的出现及由来

热固性酚醛树脂在固化过程中, 表征羰基吸收峰的谱带 (1650 cm^{-1}) 经 150° 处理后即出现肩峰 (见图 1), 经 200° 处理则出现很强的吸收谱带, 它表明热固性酚醛树脂在固化过程中有羰基的出现。

Conley 等^[3]对羰基的出现认为是亚甲基键在高温下氧化的结果。我们将线型酚醛树

脂放在空气中,经 200° 1 小时处理,得到的红外谱图,不出现羰基峰,又经 200° 4 小时的处理,在红外谱图中 1650cm^{-1} 处只见到较原来略宽一点的谱带,又经 250° 3 小时处理,在红外谱图中也只是看到有较宽的氧化谱带,明显的羰基峰不出现。因此说明酚醛树脂中的亚甲基键必须在相当苛刻的条件下,才有氧化的可能性,在我们实验的所属温度范围由亚甲基键氧化成羰基则难以进行。我们又将树脂 1 与 2 在前述的温度条件下,在氩气气氛中进行实验,发现经 150° 及 200° 处理后分别得到的红外谱图中,均同样出现羰基吸收峰,与在空气中基本一致。由上所述,羰基的出现不是氧化而来,而与醚键的消失有密切的关系。山尾等^[6]的工作中曾提到过这一点。

表 2 热固性酚醛树脂在固化过程中醚键及羰基的变化及其碳含量

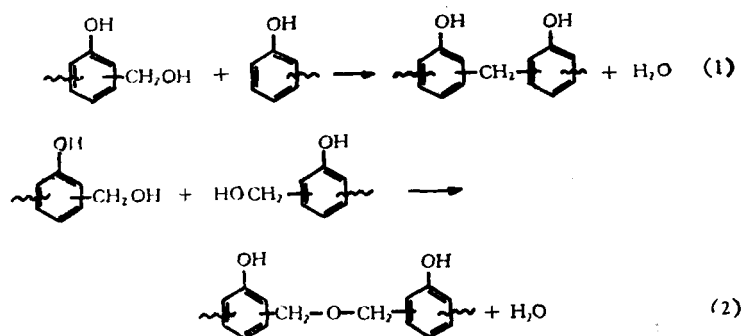
编 号	醚 值			羰 值			碳 含 量	
	150°后	200°后	参与反应的	150°后	200°后	固化时形成的	150°后	200°后
1	0.37	—	0.37	0.008	0.08	0.072	67.10	71.19
2	0.202	0.038	0.164	0.009	0.056	0.047	75.05	75.92
3	0.056	—	0.056	0.008	0.036	0.028	75.82	76.83
4	0.096	—	0.096	0.010	0.050	0.040	—	—

表 2 列出了树脂进一步固化时醚键及羰基含量的变化。从表中可以看出醚键多的,形成的羰基也多,但从固化时形成的羰值和参与反应的醚值来看,则仅有一部份或小部份形成了羰基。

再从表 2 的酚醛树脂的碳含量的结果也表明,热固性酚醛树脂不管是以醚键 (150°) 的形式存在,还是以羰基 (200°) 的形式出现,均是降低酚醛树脂的碳含量的原因所在^[11]。醚值越大,碳含量越低,从实验结果来看醚键是降低碳含量的主要因素。

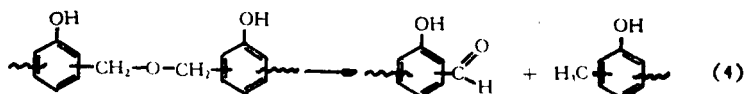
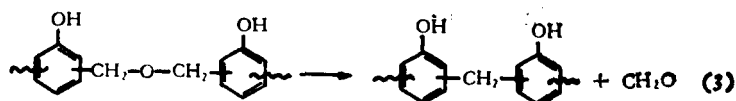
热固性酚醛树脂的固化机理

热固性酚醛树脂的固化过程,首先是羟甲基发生缩合反应,此中有两种缩合方式,一为与酚环上的活泼氢缩合形成亚甲基键(反应 1); 另为羟基本身缩合形成醚键(反应 2)。从我们的结果看来,认为在中性介质中,甚至是弱碱性介质中,缩合形成醚键是主要的。



关于在固化过程中羰基的产生,在我们所用的固化温度范围内 (200° 以下),我们认

为不是由于亚甲基键的氧化所致, 而是与醚键的断裂有关。我们曾将化合物 II 作为模型化合物在氩气保护下在 150° 处理, 结果在红外谱图中可以看到 1650cm^{-1} 的羰基吸收峰, 而它的氢核磁共振波谱图中在 $\delta = 9.28\text{ppm}$ 处有醛基氢的吸收峰。因此我们认为形成的醚键在提高温度进一步固化时, 一部分转变为亚甲基键(反应 3), 而一小部分则裂解为醛基(反应 4)。



由于 Conley 等^[3]的工作中忽视了醚键的存在, 将 1650cm^{-1} 的吸收峰归至于亚甲基氧化为酮基的结果, 因此在推导酚醛树脂的热氧化裂解机理时得出一些片面的结论, 关于这一点, 我们将在另文^[12]中报道。同时也难以解释经不同热处理的样品, 氧化速度(实际上是 1650cm^{-1} 吸收峰增大的速度)相差 33 倍之多^[3]的原因, 这用我们上述的机理即很易解释, 即低温处理的样品中存有醚键, 继续加热时部分断裂为醛基 (1650cm^{-1}), 它形成的速度要远快于氧化的速度。

致谢 元素分析由曲冠芝等同志测定; 胡昌同志作氢核磁共振谱分析; 沈德言同志对本工作进行讨论, 谨此致谢。

参 考 文 献

- [1] 阿部勤, 堤和生, 吉村贡, 木材学会志, **20**(6), 277(1974).
- [2] 吉田直喜, 山尾正义, 田中诚之, 工化, **66**, 286(1963); **66**, 1601(1963).
- [3] Conley, R. T., Bieron, J. F., *J. Appl. Polym. Sci.*, **7**, 103(1963); **7**, 171(1963); **8**, 2163(1964); **9**, 1117(1965).
- [4] Katovic, P. Z., *J. Appl. Polym. Sci.*, **11**, 89 (1967); **11**, 95(1967).
- [5] 山尾正义, 贯井繁雄, 田中诚之, 工化, **74**, 2571(1971); 日化, No. 5, 914(1972).
- [6] 瀬户正二, 堀内光, 工化, **57**, 689(1954).
- [7] Martin, R. W., *Anal. Chem.*, **23**, 883 (1951).
- [8] Marvel, C. S., Tarköy, N., *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 6000 (1957).
- [9] Zinke, A., *J. Appl. Chem.*, **1**, 257 (1951).
- [10] 井本稔, 大岩正芳, 黄庆云, 工化, **61**, 1646(1958).
- [11] 喻商英, 史美缘, 吴瑶曼, 黄志镗, 高分子通讯, No. 6, 341 (1980).
- [12] 严瑞芳等, 待发表。

STUDY OF CURING PROCESS OF RESOLE TYPE PHENOL-FORMALDEHYDE RESINS BY INFRA-RED SPECTROSCOPY

Wu Yaoman and Huang Zhitang

(*Institute of Chemistry, Academia Sinica*)

ABSTRACT

The chemical change of four resole type phenol-formaldehyde resins in curing process was studied by infra-red spectroscopy. It was shown that the curing process of resoles, at first, proceeded by condensation reaction of methylol groups, and the formation of dimethylene ether linkage was predominant. During further curing process (150—200°) carbonyl group appeared. The formation of carbonyl group was not caused by the oxidation of methylene group, but was a result of splitting of dimethylene ether linkage. The mechanism of curing process of phenolic resole resins was discussed.