

几种酚醛树脂热裂解的研究*

严瑞芳 王和亭 毛祖林 黄志镗

(中国科学院化学研究所)

摘 要

采用热失重、差热分析、热机分析、裂解气体容积分析及组分的色谱分析等方法,对几种热固性酚醛树脂的热裂解进行了研究。结果表明酚醛树脂的热稳定性与二亚甲基醚键的存在很有关系,随着醚键的增多而热稳定性降低。对树脂的热裂解机理进行了讨论。

Conley 等^[1]在研究酚醛树脂的热氧化裂解时,根据红外光谱分析的结果,认为酚环间的亚甲基键先受氧的攻击氧化为酮,是热氧化裂解的起点。这种看法已经经常地被利用^[2,3]。我们在用红外光谱法研究几种酚醛树脂的固化过程时^[4]发现,酚环间的亚甲基键需要在较苛刻的条件下才能被氧化,而在树脂中存在二亚甲基醚键(以后简称醚键)时,在较低温度时即可断裂而形成醛基^[4,5],因而可能是比亚甲基键更不稳定的薄弱环节。为了进一步阐明酚醛树脂裂解的机理,我们采用热失重、差热分析、热机分析、裂解气体容积分析及组分的色谱分析等方法,对几种酚醛树脂的热裂解过程从不同方面进行研究,并对其热裂解机理进行了探讨。

实 验 部 分

样品

所用的酚醛树脂样品的制备见文献^[6],其原料配比及结构特征见表1。除有特别说明者外,所有用于测试的样品皆在80°、4小时;100°、4小时;150°、4小时及200°、4小时空气中固化,粉碎后筛取~100目的粉末。

表1 酚醛树脂的原料配比及结构特征

编 号	原 料 配 比 (克分子)			结构特征
	苯 酚	甲 醛	催 化 剂	
I	1.0	3.0	氢氧化钡	醚键多
II	1.0	1.2	氢氧化钡	有醚键
III	1.0	1.2	氢氧化钡	醚键极少
IV	II 与 III 的等量混合			醚键少

* 1981年8月4日收到。

裂解气体容积分析及组分的色谱分析

裂解气体容积分析系在等速升温 ($4-5^{\circ}/\text{分}$) 下测定热裂解气体的容积, 样品用量为 20 毫克, 方法见文献 [6]。

组分的色谱分析系在测定热裂解气体容积的过程中, 在不同温度取样, 进行气相色谱分析。所用固定相为 TDX-02, 载气为氩气, 柱温及柱长分别为 110° 及 1 米。用标准气体进行标定各组分, 如此均可得一组包含有 H_2 、 CO 、 CH_4 及 CO_2 的四个色谱峰的谱图。用峰高法进行定量, 可得各组分的容积百分数, 结合上述裂解气体容积的测定, 即可得各个气体组分的容积。

恒温热失重是在 280 、 300 、 320°C 的条件下测定。差热分析的升温速约为 $10^{\circ}/\text{分}$ 。热机分析系用直径与高各为 5 毫米的铸塑料为样品, 测定压缩形变, 负荷约为 20 公斤/厘米², 升温速度约为 $3^{\circ}/\text{分}$ 。

结 果 与 讨 论

树脂中醚键的形成及其稳定性

我们用红外光谱法研究酚醛树脂的固化过程时^[4], 已定量地测定了醚键的形成及消失的变化, 结果说明了醚键在 $150-200^{\circ}$ 的范围内, 是相当不稳定的。

为了进一步证实醚键的存在及其不稳定性, 我们将含醚键较多的树脂 I 在 80° 固化一天后的样品进行差热分析, 结果表明(见图 1) 在 180° 附近有一个明显地吸收峰, 这与红外观察到的醚键消失的温度范围是一致的。

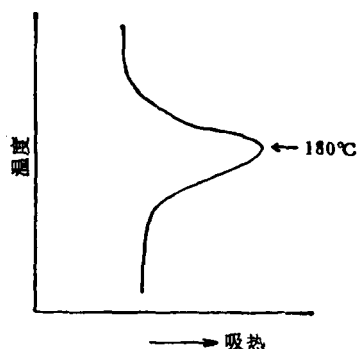


图 1 树脂 I 的差热分析

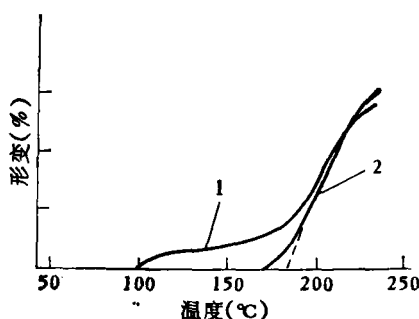


图 2 树脂 I 的热机曲线

1. 80° 固化一天; 2. 80° 、一天, 130° 、4 小时。

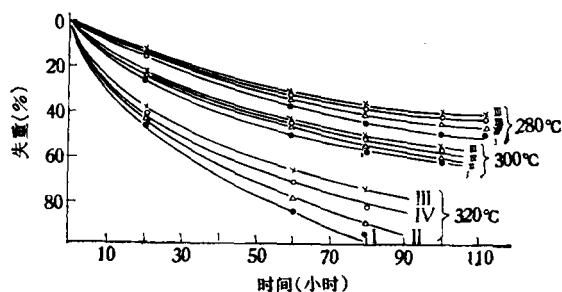


图 3 几种酚醛树脂的恒温热失重

同时, 我们也将树脂 I 进行热机分析, 结果见图 2。从图 2 中可看出不管固化条件如何, 亦即树脂的交联度有所不同, 都在 180°C 附近出现不可逆形变, 这种在受力状态下出现的宏观的不可逆形变, 不仅说明了在这个温度下链段结构发生了变化, 而且还应该是一种键断裂行为, 这与红外分析的结果部分醚键断裂为醛基是可以互相印证的。

测定了树脂 I—IV 在空气中不同温度下的恒温热失重, 结果见图 3、从图中可以看出它们的热稳定性次序是: $\text{III} > \text{IV} > \text{II} > \text{I}$, 且随着温度的提高, 差别愈趋显著, 这种次序恰与树脂中形成醚键的多少是一致的, 亦即醚键最多的, 稳定性最差。虽然红外光谱分析结果表明树脂经 200° 处理后醚键基本消失, 但树脂中醛基的多少与固化过程中醚键形成的多少是密切有关的, 因此醚键的多少对酚醛树脂的热稳定性产生了很大的影响。

热裂解气体容积及气体组分的测定结果分别见图 4。从图 4 的结果可以看出不同的酚醛树脂在热裂解时气体总容积的变化是不一样的, 树脂 I 产生的气体最多, 树脂 II 次之, 树脂 IV 最少。而不同的树脂在低温区, 热裂解气体量的差别主要是 CO 及 CO_2 的差别。将 CO

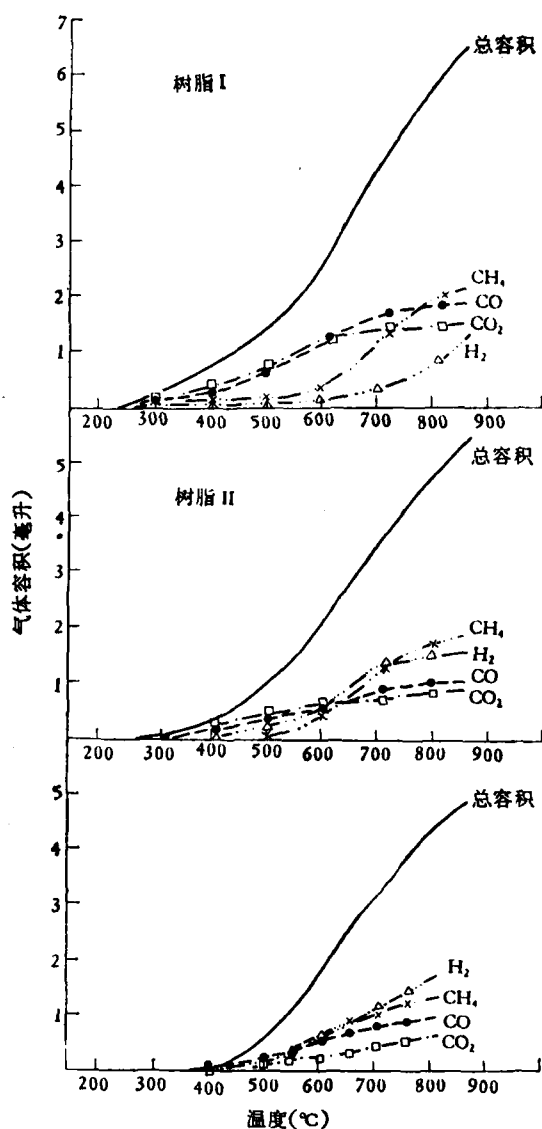


图 4 酚醛树脂 IV 热裂解气体各组分的分布曲线

表 2 酚醛树脂在等速升温下 CO 及 CO_2 的起始检出温度

树脂编号	起 始 检 出 温 度 ($^{\circ}\text{C}$)	
	CO	CO_2
I	~250	~300
II	~300	~350
IV	~350	~500
线型酚醛树脂	~450	无

及 CO_2 的起始检出温度列于表 2, 则更可清楚地看出随着树脂中形成醚键的减少, 在热裂解气体中 CO 及 CO_2 的起始检出温度随着增加, 而不含醚键的线型酚醛树脂至 ~ 450 。

才有 CO 放出。因此我们认为在较低温度时产生的 CO 及 CO₂ 是醛基或其氧化产物所裂解而产生的,这与文献^[7]曾报道苯甲醛在 200° 左右即可分解并放出 CO 的结果是一致的。

酚醛树脂热裂解机理的探讨

热固性酚醛树脂在固化过程中大部分羟甲基缩合成醚键,随着固化温度的提高,部分醚键分解而形成醛基^[4]。而 Conley 等^[1]认为酚醛树脂的酚环间只有亚甲基键的联接,忽视了醚键的存在,因而用红外光谱法研究酚醛树脂的热氧化裂解,在 1650 厘米⁻¹附近出现吸收峰,将它归至于亚甲基氧化为酮基,以此为出发点,引出了他所认为的酚醛树脂热氧化裂解机理。我们认为在较高温度时亚甲基氧化为酮基,并由此而产生裂解是可能的。但实际上一般热固性酚醛树脂皆有醚键的存在,在这种情况下,首先应该考虑醚键是引起酚醛树脂热裂解更其薄弱的环节。这在我们所研究的几种酚醛树脂的热裂解中,也得到了说明,醚键的多少对树脂的稳定性起很重要的作用。

因此我们认为热固性酚醛树脂的热裂解机理应该是: 首先部分醚键断裂为醛基,醛基在较低温度下即可分解放出 CO 或氧化成为羧酸基而分解放出 CO₂, 随着温度的增高,然后才有可能按 Conley 等提出的机理,即亚甲基氧化为酮基,再发生断裂。

致谢 由吴瑶曼、喻商英等同志提供酚醛树脂;翟文慧、梁恩芳等同志参与部分测试工作。

参 考 文 献

- [1] Conley, R. T., Bieron, J. F., *J. Appl. Polym. Sci.*, 7(1), 103, 171 (1963); 8, 2163 (1964); 9, 1117 (1965).
- [2] Shulman, G. P., Lochte, H. W., *J. Appl. Polym. Sci.*, 10, 619 (1966).
- [3] 栗原福次,塑料的老化(中译本,吴三硕译),国防工业出版社,第 289 页(1977).
- [4] 吴瑶曼,黄志镛,待发表工作。
- [5] 山尾正義,贯井繁雄,田中诚之,工化, 74, 2571(1971).
- [6] 梁恩芳,化学通报, 1979(6), 52.
- [7] 大谷杉郎等,炭素,(日) No. 51, 2(1967).

THE STUDY OF THE THERMAL DEGRADATION OF RESOLE TYPE PHENOL-FORMALDEHYDE RESIN

Yan Ruifang, Wang Heting, Mao Zulin and Huang Zhitang
(Institute of Chemistry, Academia Sinica)

ABSTRACT

The thermal degradation of resole type phenol-formaldehyde resin was studied by thermal gravimetric analysis, differential thermal analysis, thermal mechanical analysis, thermal volumetric analysis and gas chromatography. The results indicated that the thermal stability of phenol-formaldehyde resin was related to the presence of dimethylene ether linkage. The thermal stability decreased as the ether linkage increased. The mechanism of the thermal degradation of the resole type phenol-formaldehyde resin was discussed.