

氨催化酚醛树脂的若干特征*

吴瑶曼 喻商英 史美缘 黄志镗

(中国科学院化学研究所,北京)

摘 要

采用核磁共振、元素分析、差热分析以及红外光谱等方法,对在不同反应条件下制备氨催化的酚醛树脂的反应过程、所得树脂的结构特征以及树脂的固化过程进行了研究,并对所得结果进行了讨论。

用氨作催化剂得到的酚醛树脂,氨参与反应,形成各种含氮化合物^[1,2],这些含氮化合物的结构以及它们对苯酚与甲醛反应的催化作用,均有不少报道^[3,4]。我们在制备氨催化酚醛树脂时曾发现苯酚与甲醛的配比不同,在反应过程中甲醛的消耗不随甲醛用量而变^[5]。本文旨在进一步探讨和比较以氨作催化剂在不同反应条件下甲醛与苯酚的反应速度;所制得的酚醛树脂的结构分析以及树脂在固化过程中的差热分析,以说明氨催化酚醛树脂的某些特征。

实 验 部 分

树脂的制备

树脂按表1的条件进行反应,然后在相同条件下脱水制得。

核磁共振分析

树脂溶于氘代丙酮中,TMS为内标,酚醛树脂的谱图例见图1。图中每个基团的氢所对应的化学位移及数据处理见文献[6]。由于氨催化酚醛树脂中没有醚键^[7],因此相应于 $\delta = 4.4-4.6$ 的化学位移处是对位取代的羟甲基酚类的结构。

甲醛在反应过程中的消耗量用盐酸羟胺法测定,见文献[8]。

差热分析在CDR-1型差热分析仪上以5°/分的升温速度进行测定。

结 果 与 讨 论

1. 甲醛与苯酚的反应速度

在催化剂氨水用量相同时,甲醛消耗量随其用量的增加基本不变(图2),这说明随着甲醛用量的增加,反应速度有所下降。当氨用量增加时,甲醛的消耗速度变快,实际消耗量也增加(图3)。

* 本文曾在1983年高分子学术论文报告会(杭州)上宣读;1984年7月20日收到。

表 1 氨催化酚醛树脂的制备

编号	反 应 条 件				pH	脱水后 n_D^{25}
	苯酚:甲醛 (摩尔)	苯酚:氨水 (摩尔)	温度 (°C)	时间 (小时)		
1	1:1.2	1:0.1	70	5	7.75	1.6106
2	1:1.5	1:0.1	70	5	7.66	1.6033
3	1:2.0	1:0.1	70	5	7.63	1.5876
4	1:2.5	1:0.1	70	5	7.62	1.5728
5	1:1.2	1:0.05	70	5	7.43	1.5892
6	1:1.2	1:0.1	70	5	7.75	1.6038
7	1:1.2	1:0.15	70	5	7.79	1.6194
8	1:1.2	1:0.05	70	2	7.55	1.5860
9	1:1.2	1:0.05	80	2	7.48	1.5872
10	1:1.2	1:0.05	90	2	7.31	1.5892
11	1:1.2	1:0.05	100	2	6.38	1.6008

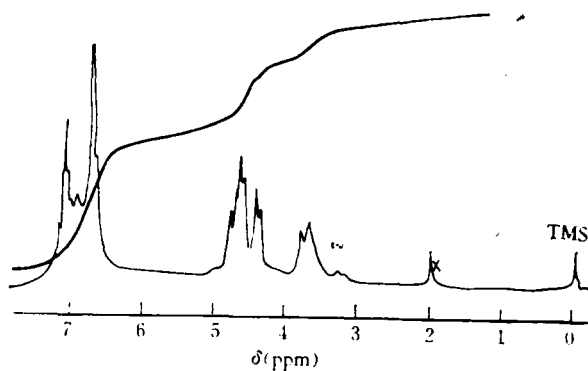
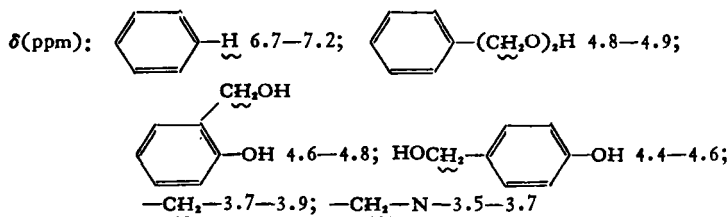


图 1 氨催化酚醛树脂核磁图谱(9号树脂)



在反应终了时测得的体系 pH 值(表 1)表明, pH 值随甲醛用量的增加略为减少; 随氨用量的增加, 碱性明显增大, 但当反应温度增加, 反应体系的碱性逐渐下降, 趋于中性或偏酸性。

2. 树脂的核磁波谱分析

按表 1 各条件制得树脂的 ^1H 核磁波谱经数据处理后的结果见表 2, 从这些结果中我们可对不同条件下所得树脂结构上的差异作下列的一些推断。

甲醛用量不同时, 邻位及对位羟甲基的含量随甲醛用量增加而增多, 对亚甲基键和含氮化合物的影响很小, 随甲醛用量的增加略有减少。

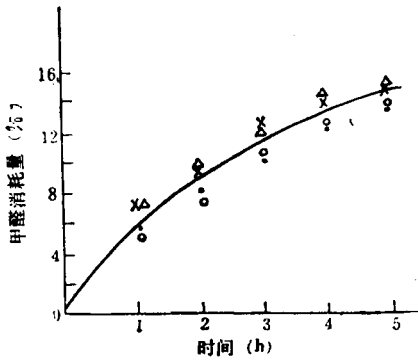


图2 在相同氨水量的催化下甲醛与苯酚的反应速度

甲醛用量: × 0.6 摩尔 1 号树脂;
 △ 0.75 摩尔 2 号树脂;
 ○ 1.0 摩尔 3 号树脂;
 ● 1.25 摩尔 4 号树脂
 苯酚用量: 0.5 摩尔

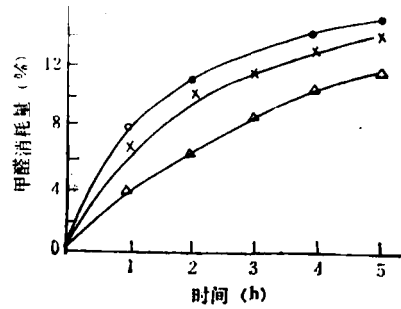


图3 在不同氨水量的催化下甲醛与苯酚的反应速度

氨水用量:
 △ 0.025 摩尔 5 号树脂;
 × 0.05 摩尔 6 号树脂;
 ○ 0.075 摩尔 7 号树脂
 苯酚用量: 0.5 摩尔

表2 氨催化的酚醛树脂的核磁分析结果

编号	苯环上氢的相对数	半缩醛的相对数	苯环上邻位羟甲基的相对数	苯环上对位羟甲基的相对数	苯环间亚甲基的相对数	苯环与氮之间亚甲基的相对数
1	3.49	—	0.42	0.22	0.37	0.50
2	3.01	0.002	0.71	0.37	0.45	0.45
3	2.92	0.14	0.73	0.41	0.38	0.41
4	2.80	0.15	0.90	0.42	0.34	0.39
5	3.63	—	0.52	0.30	0.30	0.24
6	3.54	—	0.43	0.19	0.40	0.44
7	3.39	—	0.45	0.28	0.28	0.59
8	3.84	0.03	0.46	0.27	0.12	0.27
9	3.70	0.06	0.44	0.29	0.22	0.29
10	3.59	0.09	0.43	0.27	0.35	0.28
11	3.47	0.08	0.36	0.30	0.51	0.28

反应温度不同,亚甲基键的含量不同,随着制备树脂时反应温度的增高,亚甲基键明显增多,羟甲基含量略有减少,树脂中含氮化合物的含量不受温度的影响。

氨催化的酚醛树脂中有各种含氮化合物存在,它对苯酚甲醛反应的催化作用以及对酚醛树脂固化的催化作用均有报道^[2-4,9]。实验结果(表2)表明氨用量不同时,含氮化合物在树脂中含量随着氨用量的增大而增加。这与树脂中氮含量的分析结果相一致(见表3)。可是这些含氮化合物在温度较高时,易于分解,200°处理后的树脂,其氮含量均小于0.3%。

在酚醛树脂中半缩醛结构的形成已有报导^[6]。我们发现不是所有的酚醛树脂中都有这一结构,它的存在与苯酚甲醛的配比,反应温度及反应时间均有关系。实验证明(见表2)当甲醛用量较小时,不出现半缩醛结构,当甲醛用量增加,不仅出现这种结构,而且随甲醛比例增加半缩醛结构亦增多。半缩醛结构的形成与反应时间和时间的关系更为复杂,一般来说温度升高,有利于它的形成,但反应温度过高(如100℃),半缩醛结构易于分解,

表 3 氨催化酚醛树脂的元素分析结果

编号	树脂中的氮含量(%)	编号	树脂中的氮含量(%)	编号	树脂中的氮含量(%)
1	1.18; 1.36	5	0.44; 0.47	8	0.56; 0.40
2	0.87; 0.99	6	1.17; 1.21	9	0.55; 0.30
3	0.82; 0.81	7	1.56; 1.48	10	0.47; 0.39
4	0.78; 0.68			11	0.43; 0.44

致使它的含量又变少。反应时间的长短也明显地影响半缩醛结构,反应时间短的 8 号树脂有半缩醛结构,反应时间长的 5 号树脂就不存在这种结构,这都说明这种结构是不稳定。

3. 氨催化酚醛树脂在固化过程中的差热分析

酚醛树脂在固化过程中会出现放热反应,究竟在哪一温区会出现这种放热反应,以及不同的树脂对此放热反应温区的影响,这对酚醛树脂的成型工艺过程是亟需了解的,也可作为酚醛树脂的一种表征方法。但酚醛树脂中也存在少量水及游离酚等以及在固化时产生的水、甲醛和其它小分子,它们在固化过程中则被释放出来,又出现了吸热现象。这两种热效应同时存在,因而酚醛树脂固化的差热分析图(如图 4)较为复杂。我们现作如下的处理:即将放热曲线外延至形成一个完整的放热峰形(虚线部分)而消去吸热峰对放热峰的掩盖,并由此比较各种酚醛树脂在固化过程中的热行为。

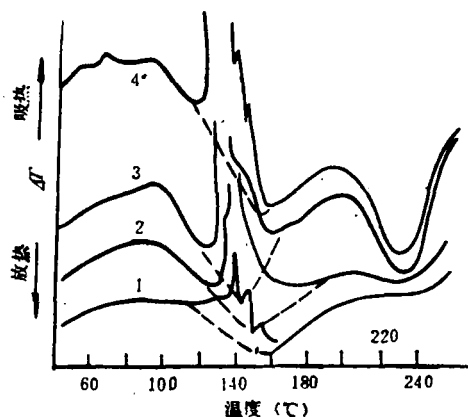


图 4 不同甲醛用量所制备的氨酚醛树脂的差热分析图

1, 2, 3, 4 分别为 1 号树脂, 2 号树脂, 3 号树脂, 4 号树脂

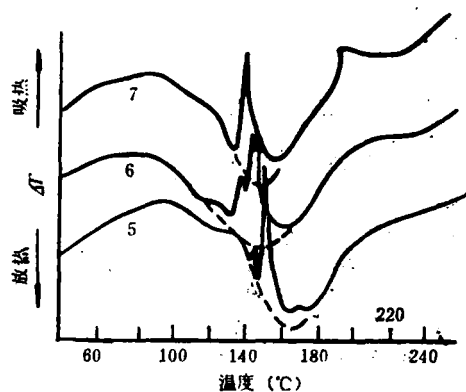


图 5 不同氨用量所制备的氨酚醛树脂的差热分析图

5, 6, 7 分别为 5 号树脂, 6 号树脂, 7 号树脂

从图 4 中看到甲醛用量不同时,酚醛树脂的反应放热峰均出现在 140—150°C 的范围内。除上述的放热峰外,还在 180—200°C 出现吸热峰及在 220—230°C 出现第二个放热峰,且随着甲醛在制备树脂时用量的增加,这些峰形更明显,这些热效应的出现是与二亚甲基醚键的存在和断裂有关。表 4 的红外光谱分析羰值的数据也说明由于甲醛用量大,树脂中的羟甲基组份多,在固化过程中生成的醚键结构也增多,而在较高的温度时它们裂解亦增多的结果;而甲醛用量少时,这些热效应就不明显,羰值就少。

图 5 是氨用量不同时所得到的酚醛树脂的差热分析图。结果表明氨用量大时,碱性

表 4 酚醛树脂经差热分析后,用红外光谱分析的羰值^[7]

编号	羰 值	编号	羰 值	编号	羰 值
1	0.060	5	0.050	8	0.024
2	0.087	6	0.052	9	0.031
3	0.108	7	0.054	10	0.034
4	0.130			11	0.034

大,树脂的固化速度快,7号树脂的第一个反应放热峰出现在145℃,随着氨用量的减少,此反应放热峰逐渐移向较高的温度,5号树脂为162℃。第二个放热峰均未明显地出现,表4的红外分析数据也指出羰值较小。

图6的结果表示反应放热峰出现的温度随着制备树脂时的反应温度的升高而增高。从核磁和红外分析树脂中的羟甲基含量(见表2及表5)指出,随着反应温度升高,树脂中羟甲基含量是减少的;核磁分析数据指出反应温度升高,树脂中亚甲基键含量增多,说明树脂中活性基团减少,因而树脂固化时在差热分析图中所出现的反应放热峰移向较高的温度。图6中无明显的第二个反应放热峰,这与羰值分析的数值是一致的。

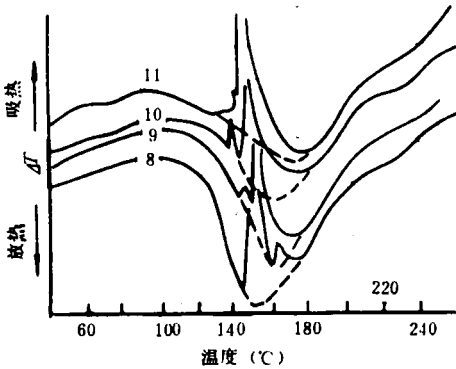


图 6 不同温度条件下所制备的氨酚醛树脂的差热分析图

8, 9, 10, 11 分别为树脂编号

表 5 制备酚醛树脂时不同的反应温度对树脂中羟甲基含量的影响^[7]

编号	反应温度	羟甲基值
8	70	0.30
9	80	0.25
10	90	0.25
11	100	0.225

参 考 文 献

- [1] Zinke, A., Zigeuner, G., Weiss, G., *Monatsh. Chem.* **1949**, 80, 146.
- [2] 井本英二, *工化*, **1949**, 52, 242.
- [3] 庄野唯卫, 高桥秋水, *工化*, **1954**, 57, 569.
- [4] 井本英二, *工化*, **1949**, 52, 188.
- [5] 吴瑶曼, 黄志镗, 未发表工作.
- [6] Woodbrey, J. C., Higginbottom, H. P., Culbertson, H. M., *J. Polym. Sci., Part A*, **1965**, 3, 1079—1106.
- [7] 吴瑶曼, 黄志镗, *高分子通讯*, **1981**, (6), 403.
- [8] Haslam, J., Soppet, W. W., *J. Appl. Chem.*, (London), **1953**, 3, 328.
- [9] 黄志镗, *中国科学院高分子学术会议会刊*, **1962**, 44—46.

SOME CHARACTERIZATION OF AMMONIA-CATALYZED PHENOLIC RESIN

WU Yaoman, YU Shangying, SHI Meiyuan and HUANG Zhitang

(Institute of Chemistry, Academia Sinica, Beijing)

ABSTRACT

The ammonia-catalyzed phenolic resins were prepared in different conditions (mole ratio of phenol (P) to formaldehyde (F), amount of ammonia catalyst and reaction temperature). The reaction process, the structure characterization of obtained resins and the curing process of these resins were studied by chemical analysis, ^1H NMR, IR, and DTA.

It was shown that the consumption of F was not changed with increasing the mole ratio of F to P when the amount of ammonia was identical. It was also shown that the reaction rate and the nitrogen containing compound was increased with increasing the amount of ammonia. The other results were also discussed.