

磷酸改性酚醛树脂的结构与耐热性能

Structure and Thermal Resistance of Phosphoric
Acid-modified Phenol-formaldehyde Resin

冯利邦^{1,2}, 李 晖¹, 郝相忠², 柴昌盛², 薛向军², 郝学兴²

(1 兰州交通大学 机电工程学院, 兰州 730070;

2 白银市特种碳素新材料工程技术研究中心, 甘肃 白银 730090)

FENG Li-bang^{1,2}, LI Hui¹, HAO Xiang-zhong², CHAI Chang-sheng²,

XUE Xiang-jun², HAO Xue-xing²

(1 School of Mechatronic Engineering, Lanzhou Jiaotong University, Lanzhou 730070, China;

2 Baiyin Engineering Research Center of Special Carbon New Materials,

Baiyin 730090, Gansu, China)

摘要: 通过用磷酸对酚醛树脂进行改性, 得到一种改性酚醛树脂。采用红外光谱、差热分析和热重分析等技术对酚醛树脂改性前后的结构和耐热性进行考察, 并通过测试试样的拉伸剪切强度和抗压强度对改性酚醛树脂的力学性能进行评价。结果表明: 经磷酸改性后, 在酚醛树脂分子中引入了键能较高的 P—O—C 和 P=O 键, 使酚醛树脂形成了热稳定性较高的杂环结构并提高了树脂的芳香性, 降低了树脂在高温下的分解量, 从而使其耐热性和力学性能得到改善。

关键词: 酚醛树脂; 磷酸; 结构; 耐热性

doi: 10.3969/j.issn.1001-4381.2013.09.015

中图分类号: TQ323 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381(2013)09-0075-04

Abstract: A new phenol-formaldehyde resin was prepared by modification of phenol-formaldehyde resin with phosphoric acid. The structure and thermal resistance of the phenol-formaldehyde resin before and after modification were investigated by Fourier transform infrared spectroscopy, differential scanning calorimetry, and thermogravimetric analysis. Meanwhile, the mechanical property of the modified resin was evaluated by measuring the tensile shear strength and compressive strength. Results show that new bonds of P—O—C and P=O with higher bond energy are introduced into phenol-formaldehyde molecules after modified by phosphoric acid. As compared with the unmodified phenol-formaldehyde, the heterocyclic structure with higher thermal stability forms and the aromaticity increases in modified phenol-formaldehyde molecules. Consequently, the low decomposition at elevated temperature is resulted. As a result, the thermal resistance and mechanical properties of the phenol-formaldehyde resin are improved markedly.

Key words: phenol-formaldehyde resin; phosphoric acid; structure; thermal resistance

酚醛树脂是一种传统的性能优异的树脂, 具有较高的炭化收率和粘接性能^[1-3]。随着空间技术的发展, 酚醛树脂在运载火箭、空间飞行器等高技术领域得到了广泛的应用。普通酚醛树脂能够在 200℃ 以下稳定存在, 但是超过 200℃, 由于分子链中的亚甲基与空气中的氧发生反应, 导致酚醛树脂被氧化而失效^[4], 因此, 对酚醛树脂进行改性以提高其耐热性是扩大酚醛树脂应用领域的研究重点^[5]。

由于 B—O 键的键能(774 kJ/mol)大于 C—C 键的键能(332 kJ/mol)^[6], 所以目前对酚醛树脂的改性研究以在酚醛树脂分子中引入硼原子为主, 如 Anikin 等^[7]、王继刚等^[8]在利用硼化合物对酚醛树脂改性方面进行

了深入研究。P—O 键的键能(410 kJ/mol)和 P=O 键的键能(619 kJ/mol)^[9]也大于 C—C 键的键能, 因此, 将磷原子引入酚醛树脂中也一定能够提高酚醛树脂的耐热性能。目前, 有关磷改性酚醛树脂的研究报道则很少^[10]。本工作通过用磷酸对普通酚醛树脂进行改性, 制备得到一种新型改性酚醛树脂, 并对磷酸改性前后的酚醛树脂体系的结构和耐热性进行了研究分析。

1 实验

1.1 原料与试剂

酚醛树脂(固含量>70%, 质量分数), 工业级, 无

锡光明化工厂;对甲苯磺酸,工业级,国药集团上海试剂公司;磷酸,分析纯,质量分数 $\geq 85\%$,上海建信化工有限公司试剂厂。

1.2 试样制备

将质量比为 100 : 6 的酚醛树脂和对甲苯磺酸在电动搅拌下匀速混合 0.5h,然后将温度升至 100°C 并保温 2h 后再升温至 180°C 保温 2h。将所得固化物研磨成粉末并过 200 目筛后,制备得到未经改性的酚醛试样。磷酸改性酚醛树脂试样是将酚醛树脂、对甲苯磺酸及磷酸同时进行混合,然后按照同样的程序进行制备和固化,其中,磷酸用量占酚醛树脂质量的 6%。拉伸剪切强度测试试样参照 GB/T 7124—2008,用搭接法粘接炭板,固化后再于 1040°C 进行炭化。抗压强度测试试样参照 GB/T 2567—2008 制备 $20\text{mm} \times 20\text{mm} \times 35\text{mm}$ 的试样并固化。

1.3 测试与表征

红外光谱(FT-IR)用 Avatar370 型智能傅里叶变换红外光谱仪分析,用 KBr 压片法测定;X 射线衍射分析(XRD)用 XRD-7000 型 X 射线衍射仪测定;差热分析(DSC)用 DSC-60 型示差热分析仪测试,升温速率为 $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$;热重分析(TG)用 PE7 型热分析仪在 N_2 气氛下测定,升温速率为 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$,测试温度为室温至 900°C 。拉伸剪切强度测试用 AG-10kN 万能试验机测定。抗压强度测试用 YE-2000 型液压试验仪测试。

2 结果与讨论

2.1 酚醛树脂改性前后的 FT-IR 分析

酚醛树脂经磷酸改性前后的红外光谱如图 1 所示。图 1 中曲线 a 为未经磷酸改性的酚醛树脂的红外谱图,其中 1195cm^{-1} 处的吸收峰为苯羟基的伸缩振动峰, 1480cm^{-1} 和 1645cm^{-1} 处的吸收峰为 $\text{C}=\text{C}$ 的伸缩振动峰, 1700cm^{-1} 处的吸收峰为羰基的伸缩振动峰, 2920cm^{-1} 和 3010cm^{-1} 处的吸收峰为亚甲基的伸缩振动峰,而 3430cm^{-1} 处的吸收峰为酚羟基的吸收峰。相对于曲线 a,经过磷酸改性的酚醛树脂红外光谱图(图 1 中曲线 b)中 1130cm^{-1} 处的峰为 $\text{P}-\text{O}-\text{C}$ 键的特征吸收峰^[10], 1285cm^{-1} 处出现了 $\text{P}=\text{O}$ 的微弱吸收峰。 $\text{P}-\text{O}-\text{C}$ 键和 $\text{P}=\text{O}$ 键特征吸收峰的出现,表明磷酸与酚醛分子之间发生了化学反应,磷原子通过化学键结合进入酚醛树脂体系中并形成了杂环结构,而杂环结构有利于提高酚醛树脂的耐热性。同时,还可以发现,酚醛树脂改性后,位于 1645cm^{-1} 处的 $\text{C}=\text{C}$ 双键的吸收峰变强,表明磷酸能促使酚醛树脂发生环化与缩聚反应而易于形成芳环结构,这也有利于酚醛树脂

成炭性能的改善^[10]。

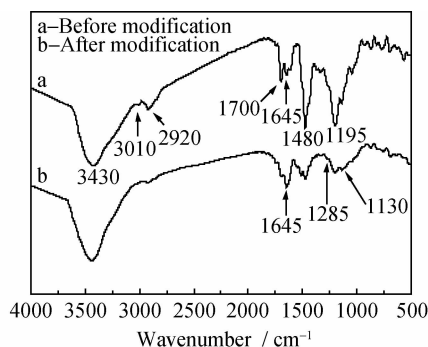


图 1 酚醛树脂经磷酸改性前后的红外光谱
Fig. 1 FT-IR spectra of phenol-formaldehyde resin before and after modified with phosphoric acid

2.2 酚醛树脂改性前后的 DSC 分析

酚醛树脂经磷酸改性前后的差热分析曲线如图 2 所示。酚醛树脂改性前的 DSC 曲线(图 2 中曲线 a)在室温至 100°C 之间出现了几个小的吸热峰,这主要是树脂中残存的水及少量游离酚等小分子挥发吸热所致;在 115°C 左右,出现了一个较大的吸热峰,这是由树脂内吸附水受热挥发所引起。在温度达到 150°C 及以上时,曲线呈缓慢上升趋势,这主要是由于酚醛树脂发生氧化反应而缓慢放热所致。相对于改性前的酚醛树脂,改性酚醛树脂的 DSC 曲线(图 2 中曲线 b)在 85°C 左右出现了较为明显的放热峰,这是由于在升温过程中改性剂磷酸与酚醛分子发生缩合反应放热所致,而在 115°C 左右未出现明显的吸热峰,表明改性后酚醛树脂中吸附水很少。上述结果表明:磷酸能够与酚醛树脂在较低温度下发生反应,从而促使酚醛树脂形成了较为稳定的杂环结构。

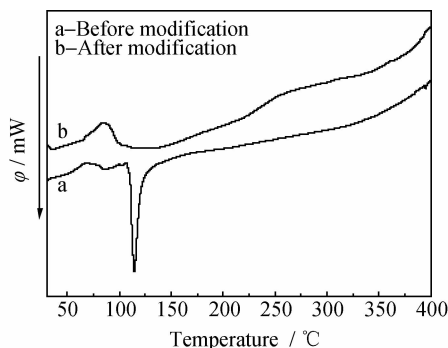


图 2 酚醛树脂经磷酸改性前后的 DSC 曲线
Fig. 2 DSC curves of phenol-formaldehyde resin before and after modified with phosphoric acid

2.3 酚醛树脂改性前后的 TG 分析

酚醛树脂经磷酸改性前后的热重分析曲线如图 3

所示。从改性前酚醛树脂的 TG 曲线(图 3 中曲线 a)可以看出,酚醛树脂在受热过程中存在两个明显的失重过程^[11]:第一阶段,40~400℃,酚醛树脂中的酚羟基和亚甲基、苯环上的氢之间发生缩合而脱水,从而酚醛树脂进一步交联;第二阶段,400~800℃,酚醛树脂发生炭化反应,分解放出 CO、CO₂、CH₄、H₂ 等小分子物质,形成玻璃状的炭化物^[12]。由于此过程大量失去小分子物质,所以,失重现象明显加剧。而当温度高于 800℃时,失重基本稳定。改性酚醛树脂的 TG 曲线(图 3 中曲线 b)的失重趋势与改性前基本相同,而与图 3 中曲线 a 不同的是:改性酚醛树脂在 260℃以前失重较多,而在温度高于 260℃时其失重明显减少。造成这一结果的原因是:磷酸能够促使脂肪烃在较低温度下断链而重新连接成更稳定、残炭率更高的芳香族聚合物,使酚醛树脂在前期就生成大量的水而脱出^[10]。而在炭化阶段,磷酸通过与酚醛树脂分子发生缩聚和环化反应来参与键的交联,使磷酸以化学键形式进入酚醛树脂大分子中并形成高稳定性的杂环结构,且提高了树脂的芳香性,减少了 CH₄、H₂、CO 和 CO₂ 等小分子的逸出量,从而降低酚醛树脂在高温下的分解量,使得酚醛树脂的残炭率得到有效提高^[10,13]。同时,由于新生成的 P—O 键和 P=O 键的键能均大于 C—C 键的键能^[6,9],在同样的温度下, P—O、P=O 更不容易断裂。于是,在高温下,经磷酸改性的酚醛树脂的分解量降低而释放出的小分子物质质量减少,因此,其质量损失率就减小。改性前酚醛树脂在 900℃时的残炭率为 59.5%,而经磷酸改性后其在 900℃时的残炭率为 66.8%,残炭率提高了大约 7.3%。可见经磷酸改性后酚醛树脂的耐热性明显改观。

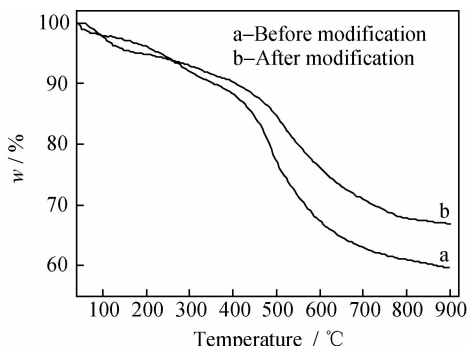


图3 酚醛树脂经磷酸改性前后的 TG 曲线

Fig. 3 TG curves of phenol-formaldehyde resin before and after modified with phosphoric acid

2.4 磷酸改性酚醛树脂的力学性能

通过测定试样的拉伸剪切强度和抗压强度,对改

性酚醛树脂的力学性能进行评价。用普通酚醛树脂制备的胶黏剂粘接的炭板试样炭化前的拉伸剪切强度为 2.36MPa,炭化后胶层发生开裂。而用磷酸改性酚醛树脂制备的胶黏剂粘接的炭板试样炭化前后其拉伸剪切强度分别达到了 4.93MPa 和 2.57MPa。这说明经磷酸改性后,酚醛树脂的拉伸剪切强度得到明显改善,其中炭化前强度提高了约 87.5%,而炭化后胶层未开裂且具有较高的强度。另外,普通酚醛树脂的抗压强度为 23.5MPa,而经磷酸改性的酚醛树脂的抗压强度达到了 30.5MPa,增加了约 30%。这主要是由于改性剂参与化学反应后提升了酚醛树脂的交联度和热稳定性,从而使酚醛树脂的力学性能得到显著改善。

据此可以推断,磷酸对酚醛树脂的改性按照图 4 所示的反应进行。经过磷酸改性后,酚醛树脂的活性基团酚羟基被酯化,活性点减少,并且磷元素以 P—O—C 和 P=O 等形式键接入酚醛大分子中形成杂环结构。由于 P—O 键和 P=O 键的键能均大于 C—C 键的键能,因此,改性后酚醛树脂的耐热性和强度得以提升。

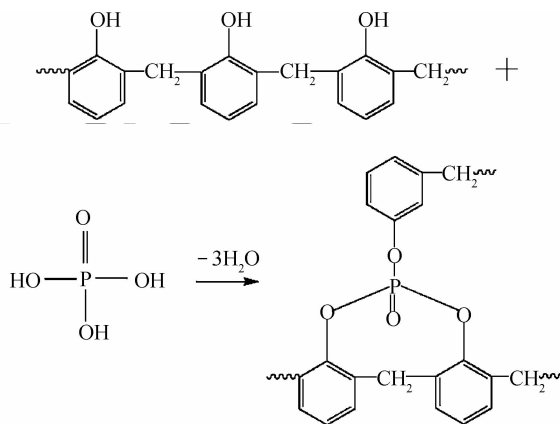


图4 磷酸改性酚醛树脂的反应及结构示意图

Fig. 4 Reaction procedure and structure of phenol-formaldehyde resin modified with phosphoric acid

3 结论

(1)用磷酸对酚醛树脂进行了化学改性,在酚醛树脂分子中引入了键能较高的 P—O—C 和 P=O 键,从而在酚醛树脂分子中形成了热稳定性较高的杂环结构并提高了树脂的芳香性。

(2)相对于未改性酚醛树脂,900℃时改性酚醛树脂的残炭率大约提高了 7.3%,使得酚醛树脂的耐热性得以提升。

(3)经磷酸改性后,酚醛树脂的拉伸剪切强度和抗压强度分别提高了约 87.5%和 30%。

参考文献

- [1] 蒋海云, 杭祖圣, 王继刚, 等. 酚醛树脂的热改性方法及研究进展[J]. 材料工程, 2011, (10): 91—96.
JIANG Hai-yun, HANG Zu-sheng, WANG Ji-gang, et al. Thermal modifying methods and progress of phenol-formaldehyde resin [J]. Journal of Materials Engineering, 2011, (10): 91—96.
- [2] PARK B D, KADLA J F. Thermal degradation kinetics of resole phenol-formaldehyde resin/multi-walled carbon nanotube/cellulose nanocomposite[J]. Thermochimica Acta, 2012, 540(1): 107—115.
- [3] PEREZ J M, FERNANDZE A. Thermal stability and pyrolysis kinetics of lignin-phenol-formaldehyde resins[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2012, 123(5): 3036—3045.
- [4] WANG J G, JIANG N, JIANG H Y. Effect of the evolution of phenol-formaldehyde resin on the high-temperature bonding[J]. International Journal of Adhesion and Adhesives, 2009, 29(7): 718—723.
- [5] GAO J G, LI X, WU W H, et al. Octa(aminophenyl) polyhedral oligomeric silsesquioxane/boron-containing phenol-formaldehyde resin nanocomposites: synthesis, cured, and thermal properties [J]. Polymer Composites, 2011, 32(5): 829—836.
- [6] ABDALLA M O, LUDWICH A, MITCHELL T. Boron modified phenolic resins for high performance applications[J]. Polymer, 2003, 44(24): 7353—7359.
- [7] ANIKIN L T, KRARETSKII G T. Heat-resistant adhesive for joining of carbon materials[J]. Plaste Kautsch, 1992, 39(2): 54—56.
- [8] 王继刚, 郭全贵, 刘朗, 等. 白炭黑、B₄C 改性酚醛树脂粘接石墨高温性能研究[J]. 材料工程, 2001, (9): 14—17.

(上接第 74 页)

- [4] LIM C T, SHIM V P W, NG Y H. Finite-element modeling of the ballistic impact of fabric armor[J]. Int J Impact Eng, 2003, 28(1): 13—31.
- [5] DUAN Y, KEEFE M, BOGETTI T A, et al. Modeling the role of friction during ballistic impact of a high-strength plain-weave fabric[J]. Composite Structures, 2005, 68(3): 331—337.
- [6] DUAN Y, KEEFE M, BOGETTI T A, et al. Modeling friction effects on the ballistic impact behavior of a single-ply high-strength fabric[J]. Int J Impact Eng, 2005, 31(8): 996—1012.
- [7] DUAN Y, KEEFE M, BOGETTI T A, et al. Finite element modeling of transverse impact on a ballistic fabric[J]. International Journal of Mechanical Sciences, 2006, 48(1): 33—43.
- [8] RAO M P, DUAN Y, KEEFE M, et al. Modeling the effects of yarn material properties and friction on the ballistic impact of a plain-weave fabric[J]. Composite Structures, 2009, 89(4): 556—566.
- [9] 李裕春, 徐全军, 刘强, 等. 平头弹冲击作用下平纹织物的动态响应分析[J]. 材料科学与工程学报, 2010, 28(3): 379—384.
LI Yu-chun, XU Quan-jun, LIU Qiang, et al. Dynamic response of plain-woven fabric subjected to ballistic impact of flat-nosed projectile[J]. Journal of Materials Science & Engineering, 2010, 28(3): 379—384.
- [10] CHOCRON S, FIGUEROA E, KING N, et al. Modeling and

WANG Ji-gang, GUO Quan-gui, LIU Lang, et al. Research on adhesion between the adhesives consisting of phenol-formaldehyde resin mixed with white carbon black and B₄C powders and graphite at high temperatures[J]. Journal of Materials Engineering, 2001, (9): 14—17.

- [9] 罗渝然. 化学键能数据手册[M]. 北京: 科学出版社, 2005. 224—225.
- [10] JAGTOYEN M, DERBYSHIRE F. Activated carbons from yellow poplar and white oak by H₃PO₄ activation[J]. Carbon, 1998, 36(7—8): 1085—1097.
- [11] 李忠, 史铁钧, 郭立颖. 高残炭热固性酚醛树脂的合成与表征[J]. 高分子材料科学与工程, 2009, 25(1): 8—11.
LI Zhong, SHI Tie-jun, GUO Li-ying. Synthesis and characterization of phenolic resin with high char yield[J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2009, 25(1): 8—11.
- [12] YAMASHITA Y, OUCHI K. A study on carbonization of phenol-formaldehyde resin labelled with deuterium and ¹³C[J]. Carbon, 1981, 19(2): 89—94.
- [13] MOLINA-SABIO M, CATORRAL F, RODRIGUEZ-REINOSO F. Influence on the atmosphere used in the carbonization of phosphoric impregnated peach stones[J]. Carbon, 1995, 33(8): 1180—1182.

基金项目: 科技型中小企业技术创新基金项目(11C26216206129)

收稿日期: 2012-06-25; 修订日期: 2013-06-28

作者简介: 冯利邦(1971—), 男, 博士, 副教授, 主要从事特种碳素新材料的研究工作, 联系地址: 甘肃省兰州市安宁西路 88 号兰州交通大学 406 信箱(730070), E-mail: fenglb@mail.lzjtu.cn

validation of full fabric targets under ballistic impact[J]. Composites Science and Technology, 2010, 70(13): 2012—2022.

- [11] NILAKANTAN G, KEEFE M, WETZEL E D, et al. Computational modeling of the probabilistic impact response of flexible fabrics[J]. Composite Structures, 2011, 93(12): 3163—3174.
- [12] SUN B Z, WANG Y X, WANG P, et al. Investigations of puncture behaviors of woven fabrics from finite element analyses and experimental tests[J]. Textile Research Journal, 2011, 81(10): 992—1007.
- [13] BARBERO E J, TROVILLION J, MAYUGO J A, et al. Finite element modeling of plain weave fabrics from photomicrograph measurements[J]. Composite Structures, 2006, 73(1): 41—52.
- [14] NILAKANTAN G, KEEFE M, BOGETTI T A, et al. Multi-scale modeling of the impact of textile fabrics based on hybrid element analysis[J]. Int J Impact Eng, 2010, 37(10): 1056—1071.

基金项目: 天津市重点基金项目(11ZCKFSF00500, 10SYSYJC27800)

收稿日期: 2012-06-28; 修订日期: 2013-07-04

作者简介: 王东宁(1985—), 男, 博士研究生, 研究方向: 纺织复合材料的防弹性能和有限元分析, 联系地址: 天津市河东区成林道 63 号天津工业大学复合材料研究所(300160), E-mail: wangdongning1980s@163.com