

高残炭硼酚醛树脂的制备

林松竹^a 崔巍^a 贾若琨^a 刘畅^{b*}

(^a东北电力大学 吉林 吉林 132000; ^b中国科学院长春应用化学研究所, 合成橡胶重点实验室 长春 130022)

摘要 酚醛树脂(PF)因其具有良好的耐热性能和机械性能而被广泛应用。但其耐热性能已经满足不了现代航空航天技术的需求,研究发现,采用硼酸对酚醛树脂进行改性,可以制得具有优良耐高温性能的硼酚醛树脂(BPF)。采用硼酸酯法合成硼酚醛树脂, $n(\text{苯酚}):n(\text{甲醛})=1:1.5$ 时耐热性最佳。热分析结果表明,合成的BPF在1000℃条件下的残炭率为78%,其耐热性能明显优于传统的酚醛树脂。同时讨论了不同硼酸含量对BPF耐热性能的影响,当 $n(\text{硼酸}):n(\text{苯酚})>0.33:1$ 时,残炭率趋于稳定。此外,利用差示扫描量热仪(DSC)方法确定BPF预固化温度为160℃,后固化温度为220℃。

关键词 硼酚醛树脂;耐热性;抗烧蚀性;剪切强度

中图分类号:O631

文献标识码:A

文章编号:1000-0518(2017)06-0631-05

DOI:10.11944/j.issn.1000-0518.2017.06.160317

酚醛树脂(PF)具有原材料来源丰富,成本低廉,生产工艺简易等特点,其成品具有良好的力学性能、耐烧蚀性和粘结性等优良性能被广泛应用^[1]。由于酚醛树脂在600~900℃时会释放出苯酚、CO₂、CO和水等小分子产物,使材料可能产生裂纹和孔隙,从而限制了酚醛树脂的应用^[2]。随着宇航事业的发展,要求酚醛树脂具有更优异的耐热性能和抗烧蚀性能。因此,酚醛树脂的耐高温改性是其研究发展的必然方向之一^[3]。硼酚醛树脂(BPF)是目前最成功的酚醛树脂改性品种之一^[4]。在酚醛树脂分子结构中引入硼元素使其具有更优异的抗氧化能力和耐热性能^[5-6]。同时,BPF通过自交联形成含有硼的三维交联网状结构,展现出高氧指数、低毒、低烟和低发热量等性能^[7]。又由于B—O键具有较好的柔顺性,故硼酚醛树脂的脆性降低、力学性能有所提高^[8]。硼酸酯法是合成硼酚醛树脂的其中一种方法,也称固相生成法或多聚甲醛法^[9]。首先,苯酚与硼化物反应生成硼酸苯酯,再与甲醛或多聚甲醛反应生成硼酚醛树脂,通过调节甲醛用量可得到热塑性或热固性硼酚醛树脂。这种改性方法是基于用苯酚中羟基和硼酸反应,将羟基封锁,同时改进直链烷基使之烷基化,从而克服由于羟基所造成的吸水、变色和交联速度过快等缺点。

本文采用硼酸酯法合成硼酚醛树脂,通过硼元素的引入最有效地提高酚醛树脂的耐热性,采用红外光谱、热重分析仪(TG)、剪切测试和差示扫描量热仪(DSC)等技术手段对其结构、热性能、力学性能以及固化行为进行表征和分析,优化出硼酚醛树脂的最佳配方,拓展酚醛树脂的应用领域。

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

VERTEX 70型傅里叶红外光谱仪(布鲁克科技有限公司),测试条件:扫描范围4000~400 cm⁻¹,KBr研磨压片制样;TGA 4000型热重-差热综合热分析仪(珀金埃尔默股份有限公司),测试条件:N₂气氛,升温速率为10℃/min,温度由室温上升至1000℃;DSC7型示差扫描量热仪(珀金埃尔默股份有限公司),测试条件:升温速率为10℃/min,温度由室温上升至230℃;INSTRON-1121型材料试验机(美国英斯特朗公司)。

酚醛树脂(工业级,伯马风帆实业有限公司);苯酚,多聚甲醛,硼酸购置于上海麦克林生化科技有限公司,均为分析纯试剂。

1.2 实验方法

采用硼酸酯法合成硼酚醛树脂,第一步酯化反应:将适当比例的苯酚与硼酸在三口烧瓶内搅拌均匀,升温至 120 ~ 140 °C 反应 2 ~ 3 h,减压蒸馏出部分水;第二步缩合反应:将第一步生成的酯化产物冷却至 70 °C 后加入一定量多聚甲醛,升温至 120 ~ 140 °C 进行缩合反应,直至多聚甲醛完全溶解,减压蒸馏出生成的水,产物即为硼酚醛树脂。

1.3 材料的力学性能测试

剪切强度测试依据标准:GB/T 7124-2008 胶粘剂拉伸剪切强度的测定(刚性材料对刚性材料)。将树脂配制成 50% 的丙酮溶液,采用铝片作为粘接物,铝片尺寸:100 mm × 25 mm × 2 mm,胶粘剂搭接长度 12.5 mm。固化条件为:160 °C 固化 2 h,220 °C 固化 2 h。采用材料试验机进行测试,平行子样数量为 5 个。

2 结果与讨论

2.1 硼酚醛树脂红外表征

通过红外谱图表征了普通酚醛树脂(PF)(图 1 谱线 *a*)与硼酚醛树脂(BPF)(图 1 谱线 *b*)的结构特征,如图 1 所示。可见,PF 和 BPF 分别在 3318 和 3384 cm^{-1} 处出现了羟基—OH 的特征峰;PF 和 BPF 均在 1600 和 1500 cm^{-1} 处出现苯环骨架特征峰;PF 和 BPF 分别在 1226 和 1210 cm^{-1} 处出现了酚羟基 C—O 键的特征峰;PF 和 BPF 分别在 1100 和 1095 cm^{-1} 处出现了苯羟基 C—O 键的特征峰。

硼酚醛树脂与酚醛树脂的吸收峰位置基本一致。但在 1385 cm^{-1} 处,硼酚醛树脂图谱出现了一个较强的吸收峰,而普通酚醛树脂的红外图谱中并没有此吸收峰,此峰为 B—O 键的特征峰,说明 B—O 键引入到了硼酚醛树脂中,进一步说明硼酸与苯酚发生了化学反应,并非仅仅发生物理共混。此外,普通酚醛树脂红外图谱在 815 和 755 cm^{-1} 处出现了苯环上的对位和邻位取代基的特征峰,并且强度相似,而硼酚醛树脂红外图谱在 755 cm^{-1} 处出现了较强的特征峰,815 cm^{-1} 处的吸收峰并不明显,说明合成树脂中苯环的邻位取代大于对位取代,合成的硼酚醛树脂为高邻位取代硼酚醛树脂。

2.2 硼酚醛树脂反应机理探究

硼酸酯法合成硼酚醛树脂的反应机理如 Scheme 1 所示:首先,苯酚与硼酸反应生成硼酸苯酯,然后再与多聚甲醛反应生成硼酚醛树脂。Scheme 1A 为苯酚与硼酸反应生成硼酸苯酯的几种可能产物,Scheme 1B 中反应 1 为苯酚与甲醛之间的加成反应,生成多种羟甲基酚,即在酚羟基邻位或对位上接枝羟甲基。反应 2、反应 3 以及反应 4 为羟甲基酚之间的几种缩聚反应,羟甲基酚以这种方式不断进行缩聚反应,使树脂相对分子质量不断增大。Scheme 1C 为推测的硼酚醛树脂三维网状结构局部图。

2.3 硼酸含量和酚醛摩尔比对硼酚醛树脂残炭率的影响

为了进一步研究硼酚醛树脂的反应条件及影响因素,考察了不同硼酸含量对硼酚醛树脂的残炭率的影响。将不同硼含量的树脂样品在 800 °C 马弗炉中煅烧 10 min,并称量计算其残炭率,如图 2 所示。随着硼酸含量增加,硼酚醛树脂的残炭率也在逐渐增加。当 $n(\text{硼酸}):n(\text{苯酚}) > 0.33:1$ 时,产物的残炭率开始趋于稳定,无明显的提高。这是由于 1 个硼酸分子最多可以与 3 个苯酚分子反应生成硼酸酯,过多加入的硼酸分子并不会以化学键的方式引入到结构中,所以残炭率不会有较为明显的提升。

从表 1 中可以看出,随着酚醛摩尔比增加,残炭率也得到提高,说明酚醛摩尔比增加,树脂交联程度加大,残炭率提高,耐热性能进一步提高。但是,当 $n(\text{苯酚}):n(\text{甲醛}) = 1:1.6$ 时,残炭率并未显著提高,

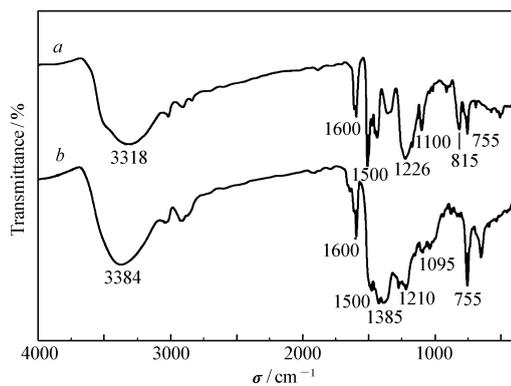
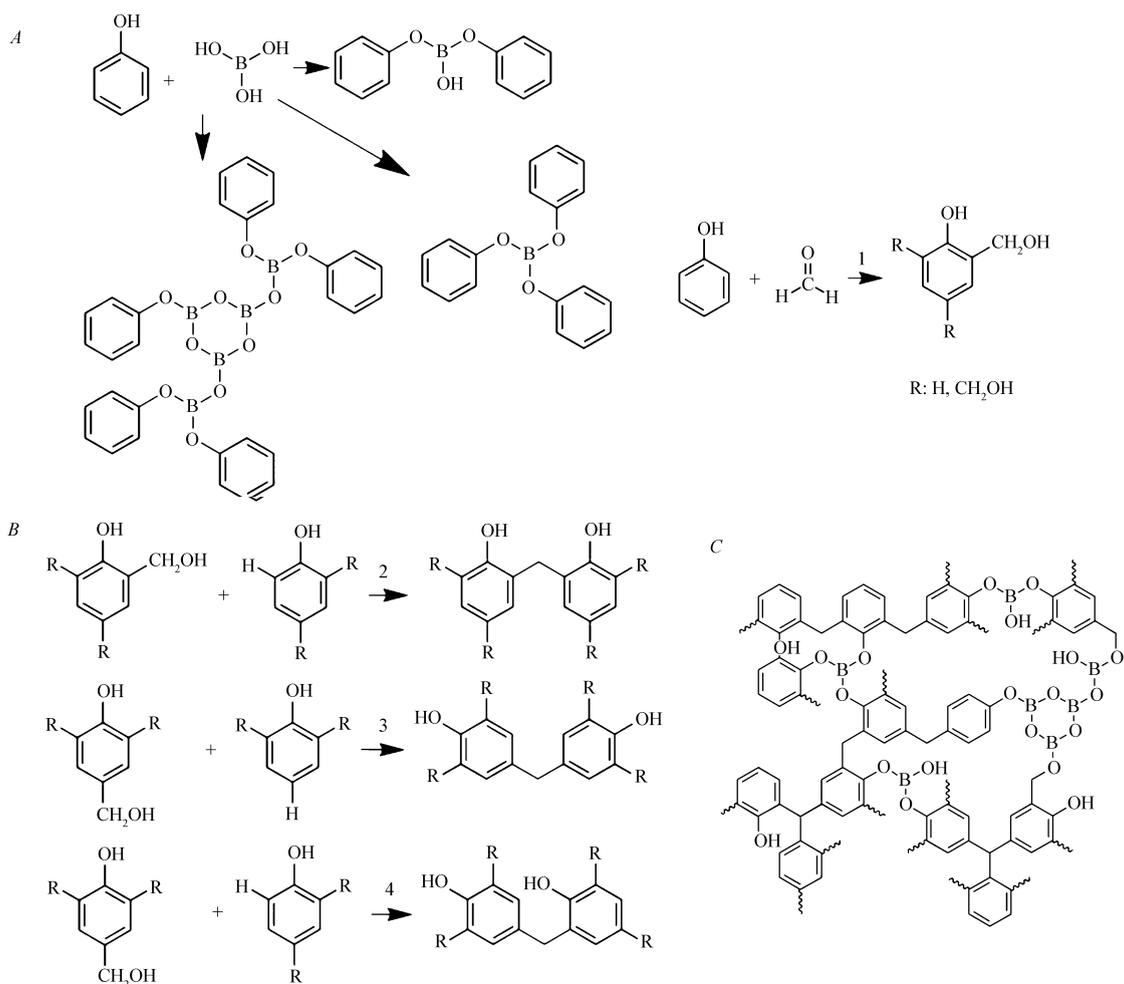


图 1 酚醛树脂(PF)(*a*)和硼酚醛树脂(BPF)(*b*)的红外光谱

Fig. 1 FT-IR spectra of phenolic resin(PF)(*a*) and boron phenolic resin(BPF)(*b*)



Scheme 1 Reaction mechanism of BPF

为 66.7%。当酚醛摩尔比继续增加时,多聚甲醛并未完全反应,有白色颗粒沉淀。所以认为 $n(\text{苯酚}):n(\text{甲醛}) = 1:1.5$ 为最佳。

表 1 酚醛摩尔比对 BPF 残炭率的影响

Table 1 Influence of molar ratio of phenol and formaldehyde on the char yield of BPF

Sample	$n(\text{phenol}):n(\text{formaldehyde})$	Char yield/%
1	1:1.1	54.1
2	1:1.3	61.3
3	1:1.5	66.4
4	1:1.6	66.7

2.4 TGA 表征

图 3 为硼酚醛树脂和普通酚醛树脂的 TGA 曲线,普通酚醛树脂(图 3 谱线 a)从 200 °C 开始发生明显的失重,并在 370 °C 左右失重速率迅速上升,800 °C 时残炭率仅为 43.8%,1000 °C 时残炭率为 40.2%。从硼改性酚醛树脂的热失重曲线(图 3 谱线 c)可以看出,其热降解过程大致可分为 3 个阶段:25 ~ 500 °C 为第 1 阶段,此阶段硼酚醛树脂的质量损失较小,这部分损失主要是由于硼酚醛树脂因自身吸水而含有的水分和一些游离小分子的挥发;500 ~ 700 °C 为第 2 阶段,在这一阶段硼酚醛树脂开始发

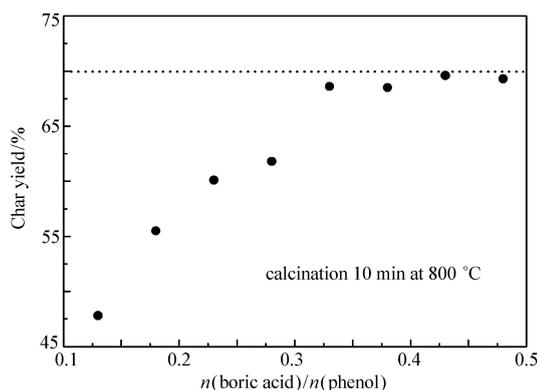


图 2 硼酸与苯酚摩尔比对 BPF 残炭率的影响
Fig. 2 Influence of molar ratio of boric acid and phenol on the char yield of BPF

生分解,释放出水和二氧化碳等小分子物质,为主要的失重阶段;700 ~ 1000 °C 为第 3 阶段,这一阶段硼酚醛树脂发生炭化、裂解,失重速率趋近于零,直至硼酚醛树脂裂解完毕,形成炭化结构。此外,还对硼酚醛树脂固化前后的 TGA 曲线进行了对比(图 3 谱线 *b* 为固化前,图 3 谱线 *c* 为固化后),800 °C 时树脂固化后的残炭率为 79.5%,比固化前提高 7.2%;1000 °C 时残炭率为 78.5%,比固化前提高 8.7%。表明固化前硼酚醛树脂主要为线性结构,而加热固化后进一步交联,形成体形结构,高温残炭率大幅度提高,因此硼酚醛树脂展现出优异的耐热性能。

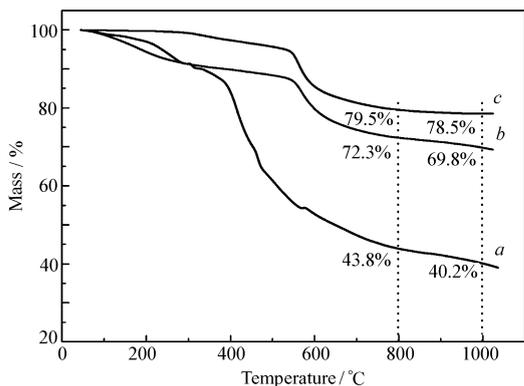


图 3 酚醛树脂与硼酚醛树脂固化前后的热失重曲线
Fig. 3 TG curves of PF after curing(*a*), BPF before(*b*) and after(*c*) curing

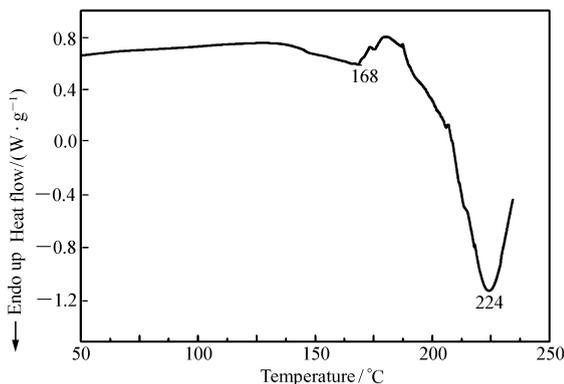


图 4 硼酚醛树脂 DSC 曲线
Fig. 4 DSC spectrum of BPF

2.5 DSC 表征

对于硼酚醛树脂,其固化工艺会直接影响最终产品的各项性能,采用 DSC 方法来确定硼酚醛树脂的最佳固化工艺,如图 4 所示。可见,硼酚醛树脂在 168 °C 有一个较小的热吸收峰,在 224 °C 有一个较大的热吸收峰,可以预测硼酚醛树脂的预固化温度在 168 °C 左右,后固化温度在 224 °C 左右。经过进一步的试验验证,排除树脂粘度的性能、设备的准确度以及操作人员的熟练程度等因素。硼酚醛树脂的最佳固化流程设定为:160 °C,预固化 2 h;220 °C,固化 2 h,固化完成后于烘箱中自然冷却。

2.6 力学性能

为了探究硼酚醛树脂的粘接性能,将酚醛树脂和硼酚醛树脂剪切强度进行了测试,结果列于表 2。可见,在室温条件下,硼酚醛树脂的剪切强度为 6.13 MPa,比酚醛树脂高。这是因为硼的引入对酚醛树脂的粘接性能有一定的影响。B—O 键的引入,提高了树脂的交联度,形成了较为致密的三维网状结构,提高了 BPF 样品的剪切强度。同时,在 200 °C,加热 10 min 条件下,测试了酚醛树脂和硼酚醛树脂的剪切强度。酚醛树脂粘接的铝片试样开裂,无法完成剪切测试,有可能是在此条件下酚醛树脂软化导致。但硼酚醛树脂剪切强度并未大幅度降低,进一步说明硼酚醛树脂优良的耐热性能。

表 2 酚醛树脂与硼酚醛树脂剪切强度
Table 2 Shear strength of PF and BPF

Sample	Shear strength at room temperature/MPa	Shear strength at 200 °C/MPa
PF	3.95	—
BPF	6.13	5.86

3 结 论

本文通过硼酸酯法合成了高邻位取代硼酚醛树脂。通过红外图谱证明了硼确实以 B—O 键的方式接入树脂中。研究了不同硼酸含量和酚醛摩尔比对硼酚醛树脂残炭率的影响,当 $n(\text{硼酸}):n(\text{苯酚}) = 0.33:1$ 和 $n(\text{苯酚}):n(\text{甲醛}) = 1:1.5$ 时,硼酚醛树脂的残炭率达到最高并趋于稳定。硼酚醛树脂的耐热性能明显优于酚醛树脂,1000 °C 条件下,硼酚醛树脂残炭率为 78.5%,比酚醛树脂高 38.3%。硼酚醛树脂的固化工艺为:预固化温度为 160 °C;后固化温度为 220 °C。硼酚醛树脂的粘接性能优于普通酚醛树脂,并且具有优于酚醛树脂的耐热性能。

参 考 文 献

- [1] HUANG Farong. Phenolic Resin and Its Application[M]. Beijing:Chemical Industry Press,2011(in Chinese).
黄发荣. 酚醛树脂及其应用[M]. 北京:化学工业出版社,2011.
- [2] Erich F. The Future of Carbon-Carbon Composites[J]. *Carbon*,1987,**25**(2):163-190.
- [3] YIN Rongzhong. Phenolic Resin and Its Application[M]. Beijing:Chemical Industry Press,1990(in Chinese).
殷荣忠. 酚醛树脂及其应用[M]. 北京:化学工业出版社,1990.
- [4] NIU Guoliang. Modified Phenolic Resins for Ablative Materials[J]. *J Solid Rocket Technol*, 1998, **21**(4):64-67(in Chinese).
牛国良. 烧蚀材料用改性酚醛树脂[J]. 固体火箭技术,1998,**21**(4):64-67.
- [5] QIU Jun,WANG Guojian,LI Yan,*et al.* Studies on Synthesis Technology of Boron Modified Phenolic Resin(BPR) and Properties of CF/BPR Composites[J]. *J Build Mater*,2007,**10**(2):183-187(in Chinese).
邱军,王国建,李岩,等. 硼改性酚醛树脂的合成及其复合材料的性能[J]. 建筑材料学报,2007,**10**(2):183-187.
- [6] XIAO Na,XU Sankui,PENG Jin,*et al.* Boron Modified Phenolic Resin Heat of Synthesis and Characterization[J]. *Chem World*,2010,**51**(9):538-540(in Chinese).
肖娜,徐三魁,彭进,等. 硼酸改性酚醛树脂的制备与表征[J]. 化学世界,2010,**51**(9):538-540.
- [7] WANG Xiaowei,YI Xinlong,SHAO Wenrao,*et al.* Synthesis and Thermal Stability of Boron Modified Phenolic Resin[J]. *J Xiamen Univ:Nat Sci*,2013,**52**(2):226-231(in Chinese).
王晓威,易新龙,邵文尧,等. 硼改性酚醛树脂的合成及其热性能研究[J]. 厦门大学学报:自然科学版,2013,**52**(2):226-231.
- [8] ZHU Miaomiao,WANG Rumin,WEI Xiaoying. Research Progress of Synthesis and Modification for Boron Phenolic Resin [J]. *China Adhes*,2011,**20**(06):60-63(in Chinese).
朱苗淼,王汝敏,魏晓莹. 硼酚醛树脂的合成及改性研究进展[J]. 中国胶粘剂,2011,**20**(6):60-63.
- [9] ZHAO Min,SUN Junli. Boron Phenolic Resin and Its Application[M]. Beijing:Chemical Industry Press,2015(in Chinese).
赵敏,孙均利. 硼酚醛树脂及其应用[M]. 北京:化学工业出版社,2015.

Preparation of Boron Phenolic Resin with High Char Yield

LIN Songzhu^a, CUI Wei^a, JIA Ruokun^a, LIU Chang^{b*}

(^aNortheast Dianli University, Jilin, Jilin 132000, China;

^bKey Laboratory of Synthetic Rubber, Chinese Academy of Sciences, Changchun Institute of Applied Chemistry, Changchun 130022, China)

Abstract Phenolic resin (PF) is widely used due to its excellent heat resistance and mechanical properties. But its heat resistance cannot meet the demand of modern science and technology. Preparation of boron phenolic resin (BPF) with excellent high temperature resistance through borate esterification method, and when $n(\text{phenol}):n(\text{formaldehyde})$ is 1:1.5, the corresponding BPF exhibits the best heat resistance. The thermal analysis results show that the char yield of BPF is 78% at 1000 °C, which is better than those of traditional phenolic resin and commercially available boron phenolic resin. The influence of boric acid content on the heat resistance of BPF was also discussed. When $n(\text{boric acid}):n(\text{phenol})$ is more than 0.33:1, the char yield of BPF tends to be constant. In addition, the pre-curing and the post curing temperatures of BPF determined by DSC analysis are 160 °C and 220 °C, respectively.

Keywords boron phenolic resin; heat resistance; ablation resistant ability; shear strength

Received 2016-08-11; Revised 2016-09-29; Accepted 2016-11-28

Supported by the National Natural Sciences Foundation of China(No.21404100)

Corresponding author: LIU Chang, assistant professor; Tel: 0431-85262679; Fax: 0431-85262312; E-mail: liuchang1010@ciac.ac.cn;

Research interests: high-temperature resistance adhesives