

有机硅改性酚醛树脂热稳定性的研究

周重光 李桂芝 巩爱军

摘要：用热失重法研究了有机硅改性酚醛树脂的热稳定性和烧蚀成碳率。结果表明,各种因素的影响程度依次为甲醛补加量,苯酚/甲醛比值及有机硅用量。用动态力学性能分析仪考察了树脂的固化条件。改进后的酚醛树脂在氮气中820 的烧蚀成碳率可超过70%。

关键词：有机硅;酚醛树脂;热稳定性

分类号：O632.7+2 **文献标识码**：A

文章编号：1000-7555(2000)01-0164-02

STUDY ON THE THERMAL STABILITY OF ORGANOSILICON-PHENOLIC RESIN

ZHOU Chong-guan

(Shandong University, Department of Chemistry, Jinan 250100, China)

LI Gui-zhi

(Shandong University, Department of Chemistry, Jinan 250100, China)

GONG Ai-jun

(Shandong University, Department of Chemistry, Jinan 250100, China)

ABSTRACT : The phenolic resin with excellent mechanic properties, thermal stability and burning carbonization at high temperature was used for the burning resin. For improving the heat resistance and burning carbonization of phenolic resin, in this paper, the linear phenolic resin was grafted with organosilicon oligomer, then transformed into thermosetting resin in the presence of the alkaline catalyst. The thermal stability and burning carbonization of organosilicon-phenolic resin were studied by TG analysis. The curing condition of the resin was determined by the torsional braid analysis. The result shows the remainder weight of the modified resin on TG analysis in nitrogen at 820 is higher than 70%.

Key words : organosilicon; modified phenolic resin; thermal stability

酚醛树脂具有优良的物理力学性能和热稳定性,在高温下又有高的成碳率,并能形成高强度的碳化层,因而常被用作烧蚀材料基体树脂^[1]。以前的研究表明,醛与酚在酸催化下缩合到一定程度后,再用碱催化的两步法,其树脂烧蚀性能优于其他方法。本文用自制的有机硅齐聚物与两步法酚醛树脂接枝,以改进树脂的热稳定性与成碳率。实验按L₉(3⁴)正交试验表设计,对反应条件、有机硅齐聚物用量等影响因素作了探索。

1 实验部分

1.1 主要原料

苯酚：工业级；甲醛：工业级,含量36.4%；草酸：分析纯；氧化镁：分析纯；有机硅齐聚物：本室合成。

1.2 合成方法

1.2.1 热塑性酚醛树脂的合成：按计量将苯酚、甲醛加入500 mL三口瓶中,加入催化量的草酸,搅拌下用油浴加热到100 ,反应2 h。用热去离子水洗3次,然后将树脂减压蒸馏至170 ,0.1 MPa,得黄色透明树脂。将树脂溶于丙酮,加入所需量的自制有机硅齐聚物,搅拌下升温到回流温度,反应4 h,脱去溶剂,得

红褐色树脂。

1.2.2 热固性酚醛树脂的合成：向热塑性改性树脂中补加所需量的甲醛和催化量的MgO,升温后反应30 min至1 h,控制凝胶化时间120 s ~ 150 s(150) ,为反应终点。

1.3 热失重分析

将热固性酚醛树脂在165 固化2 h,研成粉末待测。用Perkin-Elmer,TGs-2 型热失重分析仪测试,N₂气氛,升温速率10 / min,最终残余质量作为树脂的成碳率。

1.4 动态力学分析

吉林大学GDP-3型高聚物动态力学分析仪,室温到500 K,升温速率3 / min。

2 结果与讨论

按正交设计要求,将3组不同的苯酚 / 甲醛比(记作P / F),有机硅 / 线形酚醛比(记作SI / PF)和甲醛补加量(记作F)组成9组原料配比方案进行实验,见Tab.1。热失重(TG) 测试的成碳率结果列于Tab.1右侧。表中K₁、K₂和K₃分别是各列因素的3个不同水平试样的成碳率平均值。极差R是K最大值与最小值之差,其值反映了不同因素对最终结果的影响的大小。

Tab.1 Effect of monomers amount

Sample	A*	B	C**	Remainder mass (%)
	P / F (mol)	SI / PF (W%)	F (mol)	
1	A ₁	15	C ₁	55.0
2	A ₁	20	C ₂	62.7
3	A ₁	25	C ₃	65.5
4	A ₂	15	C ₂	68.0
5	A ₂	20	C ₃	63.5
6	A ₂	25	C ₁	57.5
7	A ₃	15	C ₃	65.2
8	A ₃	20	C ₁	64.2
9	A ₃	25	C ₂	69.8
10	A ₃	0	C ₂	65.9
K ₁	61.1	62.7	58.9	
K ₂	63.0	63.5	66.8	
K ₃	66.4	64.2	64.8	
R	5.33	1.51	7.93	

$$*3.5 \quad A_1 > A_2 > A_3 \quad 1.0; **0.3 \quad C_1 < C_2 < C_3 \quad 1.5$$

结果表明,F的极差最大,为7.93,其次是P / F,为5.33。而有机硅的加入量影响最小,R为1.51。显然,甲醛补加量要适中,过高过低都不理想。成碳率在本实验值范围内是随P / F中甲醛用量增加而上升的,而有机硅的加入量,影响较小。

9组试样在失重5%、10%、20%和30%时的温度列于Tab.2。由数据可知,失重5%时对应的温度区间是300 ~ 400 。失重10%为400 ~ 500 ,失重20%为500 ~ 600 ,失重30%为600 ~ 700 ,极限失重时的对应温度是820 。显然,在300 ~ 600 范围内,P / F 比值以中等水平为好,而在600 以上时,P / F 比值较小时,热稳定性较好。

Tab.2 Thermal decomposition data temp.() of mass loss

Sample	5%	10%	20%	30%
1	308	405	532	597
2	388	474	543	646
3	332	450	548	665
4	397	478	548	706
5	320	418	515	597
6	360	457	570	655
7	336	340	525	602
8	273	369	524	609
9	376	456	550	784

文献 [1,2] 认为,在低于400 时,酚醛树脂的缩合反应还在进行。因此,这时热失重主要是由于生成H₂O等小分子,并挥发掉引起的。400 到600 是热失重的主要区段,这是由于端基氧化及自由基裂解而导致甲烷、苯甲醛、苯酚及其同系物等小分子生成而造成的。如-CH₂-被氧化成羰基,进而裂解放出CO;-CH₂OH氧化成-COOH,进而裂解成CO₂。看来,降低体系中的低分子物含量,减少端基以免氧化都应有利于树脂热稳定性的提高。

本实验在合成树脂过程中,除已减压除去部分小分子物外,还用有机硅进行了改性,这进一步消除了树脂中相当部分的端羟基量,因此其热稳定性得以明显提高。Tab.1中第9号试样与第10号试样的差别,就在于后者未经有机硅处理。

第9号试样从室温到573 K的动态力学性能曲线,及按固化条件(165 ,2 h)所作的曲线见Fig.1和Fig.2所示。从图可以看出,刚度曲线从363 K起迅速上升,即这时交联反应已经开始发生。Fig.2表明给出的固化条件下,试样可以固化完全。

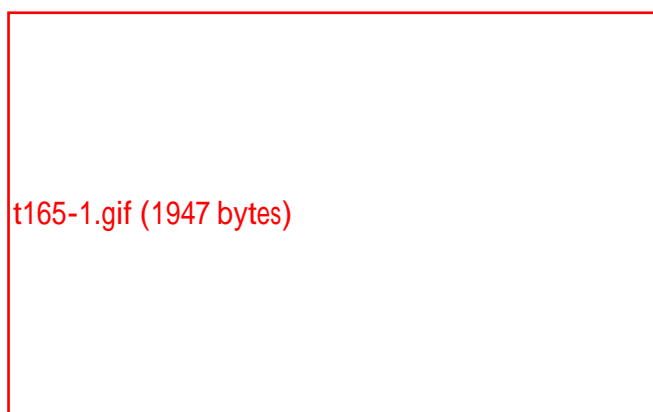


Fig.1 TBA curves of sample 9

a : $\lg(1 / P^2)$; b : $\lg [\ln(A_0 / A_1)]$

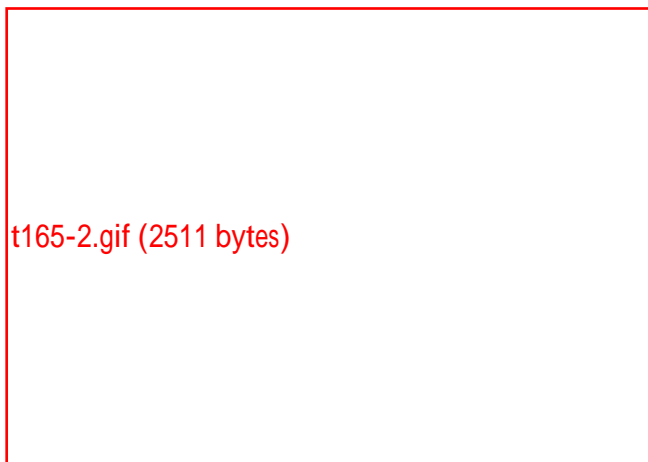


Fig.2 TBA curves of sample 9(at 440 K,120 min)
a : $\lg(1 / P^2)$; b : $\lg [\ln(A_0 / A_1)]$

但在两条损耗曲线上,均可看到在395 K和415 K有两个次级损耗,并对应有刚度的相应上升。这应是大分子链上,某些基团间发生相互作用,引起交联密度上升的缘故。为了使这两个温度范围的反应进行充分,将9号试样的固化条件改为120 (393 K)0.5 h,140 (413 K)0.5 h,160 2 h。结果,其成碳率比原来165 固化2 h的样品提高了2%。

作者简介:周重光,男,54岁,副教授。

作者单位:周重光(山东大学化学系 山东 济南 250100)

李桂芝(山东大学化学系 山东 济南 250100)

巩爱军(山东大学化学系 山东 济南 250100)

参考文献:

[1] Katovic Z.J.Appl.Polym.Sci.,1967,11 : 85.

[2] Shulman G P,Lochte H W.J.Appl.Polym.Sci.,1996,10 : 619.

收稿日期:1998-09-29