

耐高温耐烧灼热固性硼酚醛树脂的合成*

张 敏^{1,2}, 魏俊发¹, 谢俊杰²

(1. 陕西师范大学化学与材料科学学院, 陕西 西安 710062;

2. 西安近代化学研究所, 陕西 西安 710065)

摘要:用硼酸改性酚醛树脂得耐高温耐烧灼热固性硼酚醛树脂,其结构经 IR, DSC, TGA 等表征。反应条件 苯酚 500mmol, $n(\text{苯酚}) : n(\text{甲醛}) : n(\text{硼酸}) = 1 : 1.5 : 0.4$, 氨水($\text{pH} = 8 \sim 9$)作催化剂, 缩合反应温度 $60^\circ\text{C} \sim 70^\circ\text{C}$, 硼酯化反应温度 $105^\circ\text{C} \sim 120^\circ\text{C}$, 同时在控制反应时间下脱水两次。所得产物在 700.8°C 下仍有 75.3% 的固体残余物。

关键词:热固性树脂; 酚醛树脂; 合成; B 改性酚醛树脂

中图分类号: O632.7

文献标识码: A

文章编号: 1005-1511(2004)01-0077-04

Synthesis of Boron-modified Phenolic Resin

ZHANG Min^{1,2}, WEI Jun-fa¹, XIE Jun-jie²

(1. School of Chemistry and Material Science, Shanxi Normal University, Xi 'an 710062, China;

2. Xi 'an Modern Chemistry Research Institute, Xi 'an 710065, China)

Abstract: Boron-modified phenolic resin with fire-resistant was synthesized using NH_3 ($\text{pH} = 8 \sim 9$) as catalyst and was characterized by IR, DSC and TGA. The factors influencing the synthesis were discussed and optimum reactions were determined as follows: phenol was 500mmol, $n(\text{phenol}) : n(\text{formaldehyde}) : n(\text{boric acid}) = 1.0 : 1.5 : 0.4$, condensation temperature was $60^\circ\text{C} \sim 70^\circ\text{C}$, boron esterification temperature was $105^\circ\text{C} \sim 120^\circ\text{C}$. There was still the residual solid 75.3% of the sample at 700.8°C .

Keywords: phenolic resin; boron-modified; synthesis; fire-resistant resin

酚醛树脂是一种历史悠久、性能优良的热固性树脂^[1],具有很好的机械强度和良好的耐热性能。但由于酚醛树脂的氧化降解,大气中的氧与二个酚环之间的次甲基桥形成过氧化物,酚羟基作用于苯环,使得次甲基邻近的羟基加速氧化^[2]。普通酚醛树脂(PF)在 200°C 以下能够稳定存在,若超过 200°C ,便明显地发生氧化,从 $340^\circ\text{C} \sim 360^\circ\text{C}$ 起就进入热分解阶段。利用硼酸改性^[3]能够提高酚醛树脂耐热性能,一者减少了体系中的游离酚羟基,另外所引入硼氧键的键能($774.04\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)远大于碳碳键的键能($334.72\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$),使硼酚醛树脂的热

分解温度提高 $100^\circ\text{C} \sim 140^\circ\text{C}$, 700°C 分解残余物为 63. %^[4]。硼酚醛树脂是一种较好的耐热、耐烧灼热固性树脂,并具有优良的粘接性、介电性、抗压性及吸收中子等特性,因而被广泛应用于航天、航空、火箭、导弹、空间飞行器、核电站、核潜艇及汽车刹车片等领域^[5~8,14]。

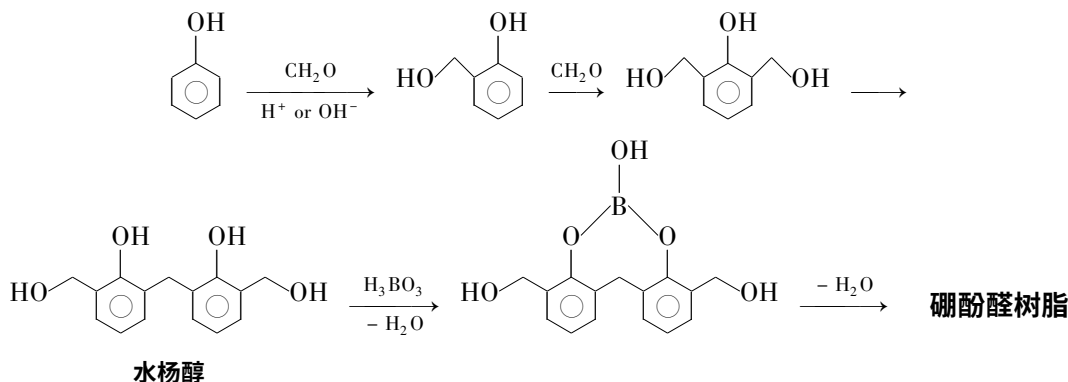
常用硼酚醛树脂的合成方法有三种:(1)在普通的线性或体型酚醛树脂的合成末期加入硼化物或在加工混料中加入硼化物,使硼化物参与部分反应^[9];(2)苯酚和甲醛水溶液(或固体甲醛)先反应生成水杨醇,然后再与硼酸反应生成硼酚醛树

* 收稿日期:2003-07-26 修订日期:2003-09-08

作者简介:张敏(1973-),男,汉族,硕士,工程师,主要从事有机合成研究。

通讯联系人:魏俊发,博导,教授。

脂^[10~12]; (3) 采用硼化物与酚类反应生成硼酸酯, 再与甲醛缩合生成硼酚醛树脂。方法(1)中加入的硼化物不能与酚醛树脂充分反应, 直接影响产品的质量和均匀性。目前国内外主要采用方法(3), 这一方法是基于硼酸与苯酚上的羟基反应, 克服了羟基的吸水、变色、高压下反应速度过快等缺点, 但工艺条件不易控制, 产品的质量和均匀性受时间的影响较大。方法(2)的优点是容易控制产品质量。



Scheme 1

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

Nicolette FT-IR 60SXR 型红外光谱仪 (KBr 压片), 美国 DSC-2C 型差热分析仪 (氮气作为保护气, 起始温度为室温, 程序升温, 升温速度 $10^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$, 最终温度 500°C ; TGA 升温速率 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$); 美国 TA 4000/DMA 2980 型热重分析仪 (氮气作为保护气, 起始温度为室温, 程序升温, 升温速度 $10^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$, 最终温度 900°C), 日本 NI 50C 型凝胶色谱分析仪 [$V(\text{THF}) : V(\text{H}_2\text{O}) = 3 : 2$, 示差监测器]。

苯酚(P), 化学纯(99.0%), 天津化学试剂厂; 甲醛(F), 分析纯(37%~40%), 北京化工厂; 硼酸, 化学纯(99.5%), 天津化学试剂厂; 氨水, 分析纯(25%~28%), 西安化学试剂厂。

1.2 硼酚醛树脂的合成

在装有搅拌器和温度计的 500mL 三口瓶中加入苯酚 47.0g (500mmol), 一定量的甲醛水溶液和催化剂, 搅拌升温。70℃ 保温反应 1.5 h ~ 2.0h, 减压脱水得水杨醇, 然后缓慢将计量的硼酸加入到热的水杨醇中, 升温至 $110^{\circ}\text{C} \sim 120^{\circ}\text{C}$ 反应 1h 后开始

我国高性能酚醛树脂主要靠进口, 为了研制出耐高温、耐烧灼的高性能热固性树脂, 本文在方法(2)的基础上参考文献^[13]路线合成了硼酚醛树脂 (Scheme 1)。考察了反应温度、反应时间、催化剂、 n (苯酚) : n (甲醛) : n (硼酸) 等条件对硼酚醛树脂性能的影响, 所得产物在 700.8°C 仍有 75.3% 的固体残余物, 900°C 未分解残留物仍在 64% 以上, 远远高于国外同类产品 (700°C 固体残余物为 63%)^[4]。

减压脱水, 取样鉴别凝胶化时间^[15], 180°C 凝胶化时间为 70s ~ 90s 时趁热倒出绿黄色稠状物, 冷却后得固体硼酚醛树脂。

2 结果与讨论

2.1 反应物摩尔比的确定

苯酚 500mmol, 硼酸 250mmol, 其它反应条件同 1.2, 改变甲醛的用量; 苯酚 500mmol, 甲醛 750mmol, 其它反应条件同 1.2, 改变硼酸的用量。实验结果见表 1。由表 1 可见, 当 n (苯酚) : n (甲醛) : n (硼酸) = 1.0 : 1.5 : 0.4 时, 硼酚醛树脂的热性能最好。

2.2 催化剂及其用量的选择

在酚醛树脂合成中一般采用两类催化剂, 一类是碱性催化剂, 如氨水, $\text{Ba}(\text{OH})_2$, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, NaOH 等; 另一种为酸性催化剂, 如 HCl , 草酸等; 还有二价金属盐, 如 ZnO 、 $\text{Zn}(\text{Ac})_2$ 及锰盐 (Mn) 等, 但制备高邻位酚醛树脂是在酸性条件下进行, 有利于生成羟甲基 ($-\text{CH}_2\text{OH}$) 封端的低聚物。

表 1 反应物摩尔比对产品性能的影响

产品性能	$n(\text{苯酚}) : n(\text{甲醛})^1$				$n(\text{苯酚}) : n(\text{硼酸})^2$			
	1.0 : 1.2	1.0 : 1.5	1.0 : 1.8	1.0 : 2.0	1.0 : 0.20	1.0 : 0.30	1.0 : 0.37	1.0 : 0.40
耐热性能/℃	510	543	538	532	490	513	535	540
残余苯酚/%	6.3	5.3	4.2	4.1	6.3	4.6	5.2	4.3
凝胶化时间/s	140	120	115	98	110	125	120	125
反应时间/h	2.5	2.3	2.0	1.5	2.2	2.6	2.1	2.3

¹ $n(\text{甲醛}) : n(\text{硼酸}) = 1.0 : 0.5$; ² $n(\text{苯酚}) : n(\text{甲醛}) = 1.0 : 1.5$

本文对 ZnO, Ba(OH)₂, 氨水、NaOH 等 4 种催化剂进行了研究,综合分析认为氨水为最好的催化剂,最佳用量为反应物总质量的 6%, pH = 8 ~ 9。

2.3 反应温度和反应时间的控制

缩合反应和酯化反应是一个很复杂的反应历程,其中反应温度和反应时间是很重要的。一般缩合反应在 60℃ ~ 70℃ 反应 2.0h ~ 2.5h,缩合反应进行到一定时候,进行第一次脱水,脱水目的是尽量脱掉甲醛带入的水和缩合反应放出的水,得到水杨醇,需在减压高真空度下的低温下进行。当脱水后加入硼酸,反应物成为糊状体,搅拌困难,这时升高温度。当温度升到 90℃ 反应物慢慢变稀,随着硼酯化反应不断进行,反应物又变稠,硼酯化反应 30min 后,进行第二次脱水,这次脱水有利于硼酸与水杨醇酯化反应。同时应不断搅拌。随时取样测定凝胶化时间,当达到要求时趁热倒出树脂。研究表明缩合反应在 60℃ ~ 70℃,硼酯化反应在 105℃ ~ 120℃ 最适合。第二次脱水时间应控制在 25min ~ 30min。

2.4 硼酚醛树脂的表征

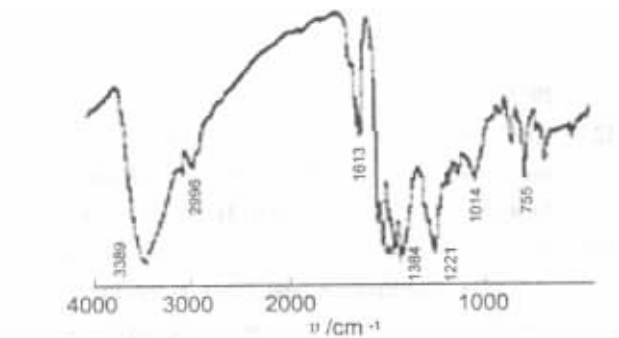


图 1 硼酚醛树脂的 IR 图

由于邻位羟甲基和羟基的存在有利于形成硼氧配位结构,从而得到耐热性能好的硼酚醛树脂。IR 分析(图 1)表明:经过硼酯化反应后仍然存在大量邻、对位羟甲基活泼基团,邻位 756cm⁻¹ 和对位 821cm⁻¹ 吸收峰还比较强。由水杨醇上的羟基和硼

酸酯化,形成吸收双峰 1481cm⁻¹ 和 1384cm⁻¹。证明硼酸已进入树脂大分子链中,形成含硼的杂环结构,有助于提高耐热性能和耐烧灼性能。

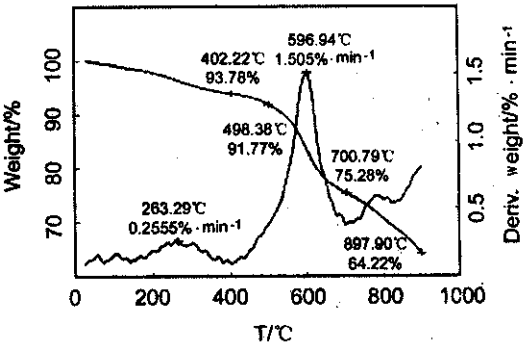


图 2 硼酚醛树脂的 TGA 图

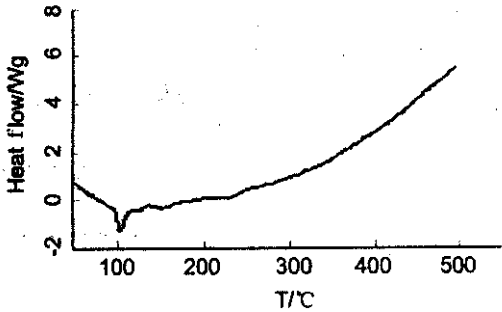


图 3 硼酚醛树脂的 DSC 曲线

热重分析(TGA)和差示热分析(DSC)分别见图 2 和图 3。由图 2 和图 3 可见,硼酚醛树脂耐热性能优良,在 600℃ 以上才有明显分解,900℃ 未分解残留物仍在 64% 以上。由图 3 可见,树脂在 110℃ 有一个吸热峰,可认为是树脂中吸附水的挥发引起的热效应。150℃ 后才因氧化反应而缓慢放热。

2.5 硼酚醛树脂的主要性能测试结果

硼酚醛树脂主要性能测试结果见表 2。综合性能达到目前国内军用产品指标,超过国内民用产品性能。

表 2 硼酚醛树脂主要性能测试结果

性能	数据
外观	淡黄色粉末
软化温度/℃	90 ~ 120
溶解性	溶于乙醇
残留游离苯酚/% ^[16]	2.32%
180℃ 凝胶化时间/s ^[15]	70 ~ 90
分子量	1109 (数均) 2820 (重均)
热失重(TGA)/%	15.00 (500℃) 30.45 (898℃)

3 结 论

(1) 制备硼酚醛树脂的反应条件为:苯酚 500mmol, n (苯酚) : n (甲醛) : n (硼酸) = 1 : 1.5 : 0.4, 氨水 (pH = 8 ~ 9) 作催化剂, 缩合反应温度 60℃ ~ 70℃, 硼酯化反应温度 105℃ ~ 120℃, 同时在控制反应时间下脱水两次。

(3) 本实验需逐步完善、放大工艺条件,使优质的热固性材料得到广泛应用。

参考文献

[1] 王汝霖. 润滑剂摩擦化学 [M]. 北京:中国石化出版社,1985,5(1) 41 - 45.
[2] 伊廷会. 酚醛树脂高性能改进研究进展 [J]. 热固性树脂,2001,16(4) 29 - 33.
[3] 高俊刚. 硼酚醛树脂的合成与固化机理的研究 [J]. 化学学报,1990,48 411 - 414.
[4] 赵颖,高新来,刘晓辉. 汽车摩擦材料用酚醛树脂的研

究概况 [J]. 化学与粘合,1999,2 35 - 39.

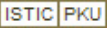
[5] Mikroyannidis J A,Melissaris A P. Heat - Resistant Adhesive Resins Derived from Bismaleimides and Bisnadimides Containing Amide Linkages [J]. J Appl Polym Sci, 1989,37 2587 - 2601.
[6] Robert G L. Polymer Blend of Carbon Monoxide/olefin Copolymer and a Poly (2-oxazoline) Polymer [P]. US 4 826 929,1989.
[7] Varma I K,Gupta S P,Varma D S. Effect of Triallyl Cyanurate on the Properties of bis - Maleimide Resins [J]. J Appl Polym Sci,1987,33(1) 151 - 164.
[8] Culbertson,Harry M. Process for Preparing High Ortho Novolac Resins [P]. US 4 113 700,1978.
[9] 屠宛蓉,魏守义. 双酚 A 型硼酚醛树脂的合成 [J]. 塑料工业,1981,(4) 16 - 18.
[10] Noguchi Kenichi. Phenolic Resin Composition Modified with Boroic Acid [P]. JP 61 152 717,1984.
[11] Heinz - Bernhard Hofel,Hans - Joachim Kieddling,Fred Lampert,*et al.* Process for the Manufacture of Curable and Thermostting Sythesic resins Containing Nitrogen and Boron [P]. DE 2 436 360,1975.
[12] Yan A Kuo. Method for manufacture of feather quilt [P]. US 4 426 945,1983.
[13] Fraser D A,Hall R W,Raum A L J. Preparation of High - Ortho Novolac Resins [J]. J Appl Chem,1957,7 676 - 689.
[14] Morris R O. Process for Making Bis (hydroxyphenyl) methanes [P]. US 4 400 554,1984.
[15] 中华人民共和国国标 HG/T253 - 1996 .
[16] 中华人民共和国国标 HG/T2621 - 1994

(上接第 52 页)

[8] Ding M W,Xu Z F,Liu Z J,*et al.* A Facile and Selective Synthesis of 2-Alkylamino-4*H*-imidazolin-4-ones [J]. Synth Commun,2001,31 1053 - 1058.
[9] Ding M W,Xu Z F,Wu T J. New Facile Synthesis of 2-Aryloxy-4*H*-imidazolin-4-ones via Base Catalytic Reactions of Phenols with Functionalized Carbodiimides [J]. Synth Commun,1999,29(7) 1171 - 1176.
[10] 丁明武,许志锋,刘钊杰,等. 新型咪唑啉酮氧苯氧羧酸酯类化合物的合成与杀菌活性 [J]. 应用化学,2001,18(8) 640 - 642.
[11] 孙勇,丁明武. 2-(4-甲基苯氧基)-4*H*-咪唑啉-4-酮衍生物的合成及生物活性 [J]. 应用化学,2003,20

(6) 532 - 536.

[12] Sun Y,Ding M W. Synthesis and Fungicidal Activities of Novel 2-(4-Methylthiophenoxy)-4*H*-imidazolin-4-ones [J]. 合成化学,2003,11(3) 187 - 188.
[13] Henn L,Hickey D M B,Moody C J,*et al.* Formation of Indoles,Isoquinolines, and Other Fused Pyridines from Azidoacrylates [J]. J Chem Soc,Perkin Trans 1,1984,9 : 2189 - 2199.
[14] Molina P,Pastor A,Vilaplana M J. 6 π -Electrocyclization of Azahexa-1,3,5-trienes : A New Entry to a Regiospecific Synthesis of 3-Aryl(heteroaryl) pyridines [J]. Tetrahedron,1993,49(35) 7769 - 7778.

作者: [张敏](#), [魏俊发](#), [谢俊杰](#)
作者单位: [张敏\(陕西师范大学化学与材料科学学院, 陕西, 西安, 710062; 西安近代化学研究所, 陕西, 西安, 710065\)](#), [魏俊发\(陕西师范大学化学与材料科学学院, 陕西, 西安, 710062\)](#), [谢俊杰\(西安近代化学研究所, 陕西, 西安, 710065\)](#)
刊名: [合成化学](#) 
英文刊名: [CHINESE JOURNAL OF SYNTHETIC CHEMISTRY](#)
年, 卷(期): 2004, 12(1)
被引用次数: 20次

参考文献(16条)

1. [Morris R O](#) [Process for Making Bis\(hydroxyphenyl\)methanes](#) 1984
2. [Fraser D A;Hall R W;Raum A L J](#) [Preparation of High-Ortho Novolak Resins](#) 1957
3. [Yan A Kuo](#) [Method for manufacture of feather quilt](#) 1983
4. [屠宛蓉;魏守义](#) [双酚A型硼酚醛树脂的合成](#) 1981(04)
5. [Culbertson;Harry M](#) [Process for Preparing High Ortho Novolac Resins](#) 1978
6. [Varma I K;Gupta S P;Varma D S](#) [Effect of Triallyl Cyanurate on the Properties of bis-Maleimide Resins](#)[外文期刊] 1987(01)
7. [Robert G L](#) [Polymer Blend of Carbon Monoxide/olefin Copolymer and a Poly\(2-oxazoline\) Polymer](#) 1989
8. [Mikroyannidis J A;Melissaris A P](#) [Heat-Resistant Adhesive Resins Derived from Bismaleimides and Bismaleimides Containing Amide Linkages](#)[外文期刊] 1989
9. [赵颖;高新来;刘晓辉](#) [汽车摩擦材料用酚醛树脂的研究概况](#)[期刊论文]-[化学与黏合](#) 1999(02)
10. [高俊刚](#) [硼酚醛树脂的合成与固化机理的研究](#) 1990
11. [伊廷会](#) [酚醛树脂高性能化改性研究进展](#)[期刊论文]-[热固性树脂](#) 2001(04)
12. [HG/T2621-1994](#). 气相色谱法测定酚醛树脂中残留苯酚含量 1995
13. [HG/T253-1996](#)
14. [Heinz-Bernhard Hofel;Hans-Joachim Kieddling;Fred Lampert](#) [Process for the Manufacture of Curable and Thermostting Sythesic resins Containing Nitrogen and Boron](#) 1975
15. [Noguchi Kenichi](#) [Phenolic Resin Composition Modified with Boroic Acid](#) 1984
16. [王汝霖](#) [润滑剂摩擦化学](#) 1985

引证文献(20条)

1. [苗春卉;李敏;王绍凯;杨洁颖;顾铁卓;张佐光](#) [聚芳基乙炔树脂基复合材料固化缺陷的产生机制](#)[期刊论文]-[复合材料学报](#) 2010(4)
2. [刘喜宗;李贺军;马托梅;李克智;穆承广](#) [硼酚醛树脂的制备和研究进展](#)[期刊论文]-[中国胶粘剂](#) 2009(8)
3. [许培俊;刘育红;井新利](#) [硼化物改性酚醛树脂研究进展](#)[期刊论文]-[宇航材料工艺](#) 2009(6)
4. [王艳志;马勤;冯辉霞](#) [酚醛树脂的复合改性研究进展](#)[期刊论文]-[应用化工](#) 2009(2)
5. [王雷;卢家琪;郑莉;张鸿雁](#) [耐高温硼酚醛生产研究](#)[期刊论文]-[玻璃钢/复合材料](#) 2009(2)
6. [王晶晶;赵传山;姜亦飞](#) [硼酸改性酚醛树脂在硅酸铝纤维纸中的应用](#)[期刊论文]-[中华纸业](#) 2009(24)
7. [白会超;王继辉;冀运东](#) [高残炭酚醛树脂的研究进展](#)[期刊论文]-[热固性树脂](#) 2008(1)
8. [赵兴;李玲](#) [耐高温热固性树脂胶粘剂的研究动态](#)[期刊论文]-[中国胶粘剂](#) 2007(12)

9. [李春华](#), [齐暑华](#), [王东红](#) [耐高温有机胶粘剂研究进展](#)[期刊论文]-[中国胶粘剂](#) 2007(10)
10. [凌伟](#), [顾媛娟](#), [梁国正](#) [耐热有机/无机杂化材料的研究进展](#)[期刊论文]-[材料导报](#) 2007(10)
11. [黄剑清](#), [潘安健](#) [硼改性酚醛泡沫的耐高温性能](#)[期刊论文]-[玻璃钢/复合材料](#) 2007(6)
12. [邱军](#), [王国建](#), [冯悦兵](#) [不同硼含量硼改性酚醛树脂的合成及其性能](#)[期刊论文]-[同济大学学报（自然科学版）](#) 2007(3)
13. [霍靛靛](#), [朱靖](#), [尹红娜](#), [赵献增](#), [王冬梅](#) [硼改性酚醛树脂的合成](#)[期刊论文]-[河南科学](#) 2007(2)
14. [王丁](#), [江民涛](#), [郑典模](#), [程斌](#), [黄朝](#) [耐高温热固性树脂胶粘剂的研究现状与发展](#)[期刊论文]-[材料工程](#) 2006(z1)
15. [钱春香](#), [赵洪凯](#), [熊佑明](#), [周效谅](#), [王辉](#) [纳米TiO₂粒子改性硼酚醛树脂的热性能分析](#)[期刊论文]-[功能材料](#) 2006(7)
16. [袁海根](#), [曾金芳](#), [杨杰](#), [熊艳丽](#) [耐热抗烧蚀复合材料研究进展](#)[期刊论文]-[化学推进剂与高分子材料](#) 2006(1)
17. [熊艳丽](#) [耐高温双马来酰亚胺型结构胶粘剂的研究](#)[学位论文]硕士 2006
18. [徐建国](#), [郑典模](#) [耐高温胶粘剂的研究进展](#)[期刊论文]-[江西化工](#) 2005(1)
19. [熊佑明](#) [酚醛树脂耐热改性研究](#)[学位论文]硕士 2005
20. [车剑飞](#) [纳米氧化物表面改性分散技术及其在分子摩擦材料中的应用](#)[学位论文]博士 2005

本文链接: http://d.g.wanfangdata.com.cn/Periodical_hchx200401022.aspx