

酚醛树脂的固化与分解研究（热分析联用技术和气体分析）

Anton Schranner, Stephan Knappe

NETZSCH-Gerätebau GmbH, Selb/Germany

编译：张红 曾智强

耐驰仪器（上海）有限公司

引言

酚醛树脂是一类应用极其广泛的热固性材料。由于该材料的使用温度范围较宽，我们有必要对它在整个固化、使用温度范围中的热稳定性进行全面的探讨。通常研究固化反应的手段包括差示扫描量热法（DSC）、介电固化监测法（DEA）等，但是酚醛树脂的固化反应生成了可挥发的产物（水、氨），因此热重分析（TG）也是一种有效的方法。热重分析的另一优势在于可以精确地测量材料的热稳定性，例如分解温度等。更进一步，我们将热重分析仪和傅立叶变换红外光谱仪（FTIR）相连接，则可以更准确地探讨酚醛树脂的固化及热分解反应。

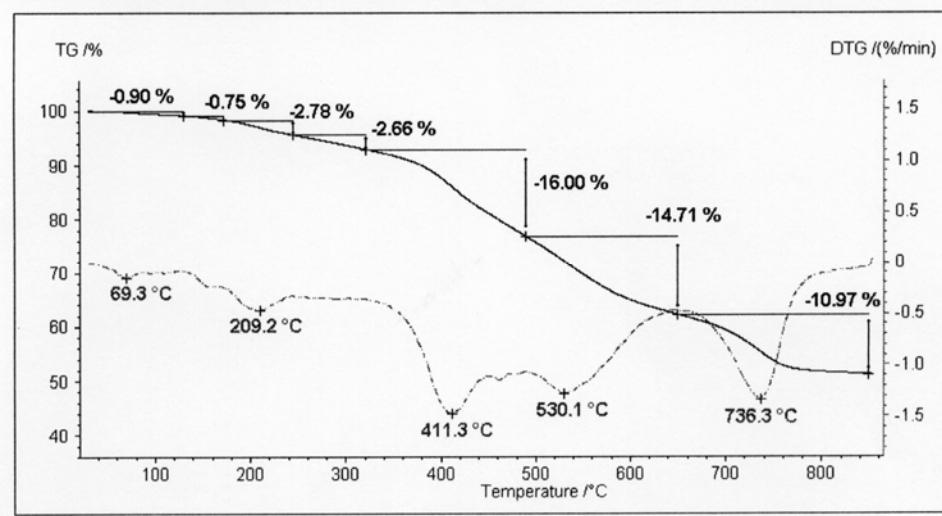
测量原理

- 应用领域： 物质鉴定、质量控制和失效分析
- 研究目的： 使用 TG-FTIR 检测未固化酚醛树脂缩聚反应和分解过程
- 仪 器： TG 209 C Iris-FTIR VECTOR 22
- 样 品： 酚醛树脂（粉末）

实验条件

- 样品质量： 8.383mg
- 坩 壶： Al₂O₃（敞口）
- 气 氛： N₂ (15ml/min)，常压
- 温度范围： 30~850°C
- 升温速率： 10K/min
- FTIR： 光谱分辨率 4cm⁻¹，时间分辨率 19s

结果与讨论

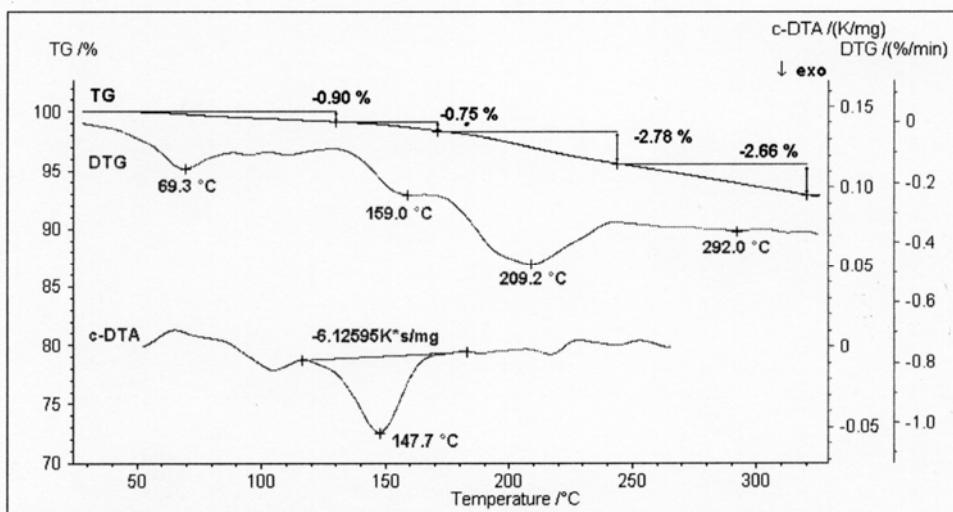


图一 未固化酚醛树脂的 TG 曲线。失重信号和失重速率

图一显示的是未固化酚醛树脂的热重实验曲线，温度范围从室温到 850°C。为了更好的分析酚醛树脂的热重曲线，我们将热重曲线分为两个部分：固化部分（室温到 320°C）和分解部分（320°C~850°C）。

图二中的计算热流曲线（c-DTA）清楚的表明在 148°C 有一放热峰，这是酚醛树脂固化反应产生的放热效应。常规的 DSC 实验可以证明酚醛树脂在密闭的高压坩埚中会以三步反应模式进行固化，而在敞口的坩埚中只会发生一步固化反应。结合 c-DTA 的信息和热重曲线上的失重台阶，我们可以得到正如我们所预期的结论：酚醛树脂固化反应是一个缩聚反应。

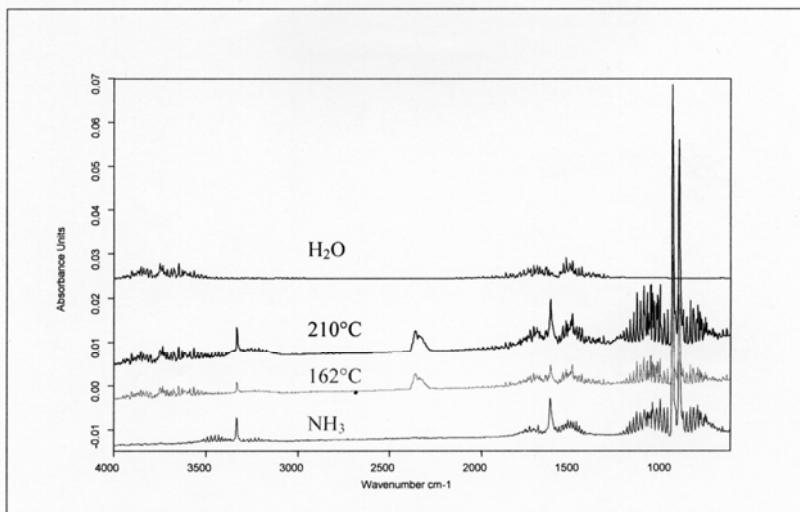
第一个失重台阶，失重 0.9%，最大失重速率在 69°C（DTG 峰值）是因为水分的挥发。固化反应过程中又产生两个失重台阶，失重量分别是 0.8%（DTG 峰值 159°C）和 2.8%（DTG 峰值 209°C）。



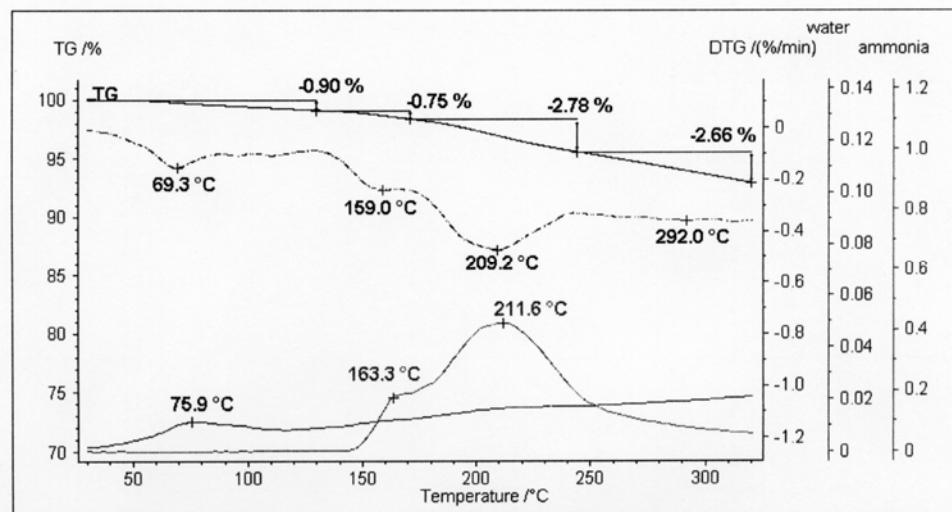
图二，未固化酚醛树脂的 TG 曲线。失重信号（黑色曲线）和失重速率，计算型热流曲线（C-DTA）显示放热反应（缩聚反应）发生在 148°C 处。

同步 FTIR 实验测试分别记录了 162°C 和 210°C 的挥发物情况（图三）。两条曲线大致相同，只是峰的强度有所不同。

根据红外数据库谱图确定挥发物是水蒸气和氨气，氨气是一种对身体和环境都很有害的气体。图四显示的是溢出气从室温到320℃整个温度区间的分布情况。水蒸气是蓝色曲线，红外谱图中在3574~3557cm⁻¹出现；氨气是绿色曲线，红外谱图中在973~952cm⁻¹出现。

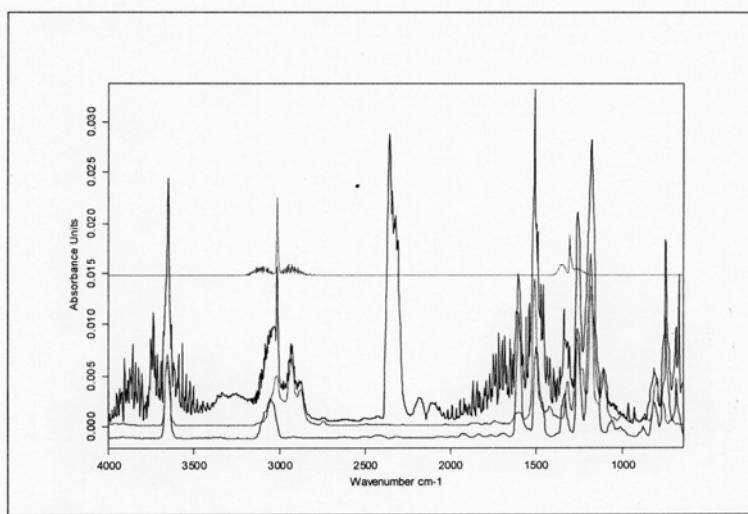


图三，162℃(灰色曲线)和210℃(黑色曲线)溢出气的红外谱图。实验结果表明水和氨气是酚醛缩聚反应产物



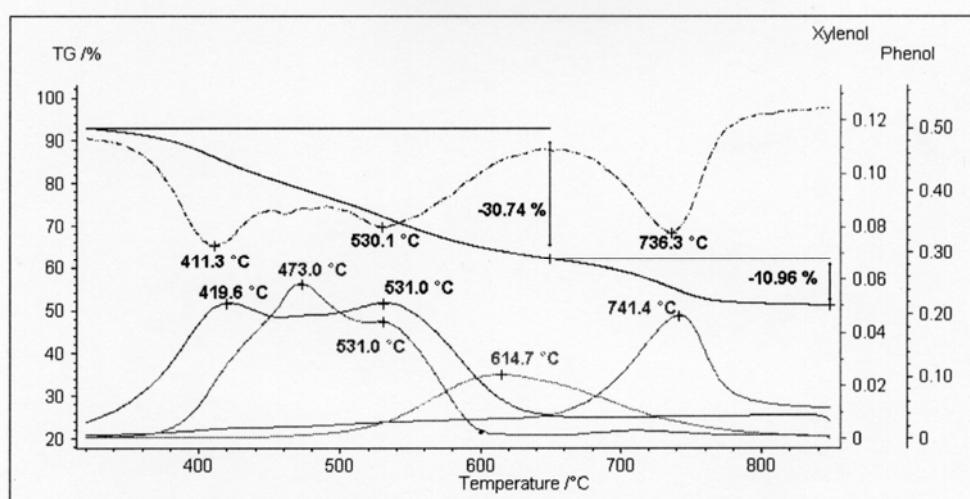
图四，水蒸气（蓝色）和氨气（绿色）从室温到320℃的分布曲线图。红外谱图积分范围：水蒸气，氨气

TG实验继续升温，测试实验过程中已固化好的酚醛样品的分解行为。



图五，533℃获得的红外谱图

在 533°C 提取的红外谱图（图五）显示此刻有苯酚（蓝色曲线）和 2,4-二甲苯酚（绿色曲线）出现。这两种产物都是酚醛树脂的特征基团。进一步又测试到甲烷（红色曲线）、二氧化碳（吸收峰在 2400~2250 cm⁻¹）和一氧化碳（2250~2000 cm⁻¹）的存在。



图六，已固化酚醛树脂的分解曲线。失重信号（黑色）和失重速率曲线（虚线）；溢出气体曲线：酚醛（蓝色，1630~1585 cm⁻¹），2,4-二甲苯酚（绿色，2950~2915 cm⁻¹），甲烷（紫红色，3025~3000 cm⁻¹），二氧化碳（红色，2400~2250 cm⁻¹）

图六显示的是酚醛树脂分解过程中溢出气体的分布情况。失重 30.7% 的主分解台阶是由于聚合物裂解产生的，此时红外检测到苯酚和二甲苯酚的存在。接下来 11% 的失重台阶释放出二氧化碳，这时发生的是聚合物链段的裂解。

结 论

本文使用 TG-FTIR 同步联用技术研究了未固化酚醛树脂的固化过程和分解过程，这一研究表明，对质量控制和聚合物鉴定而言，联用技术是一种很好的检验工具。实验数据表明本文所研究的是典型的使用胺类固化剂的酚醛树脂固化反应。所获得的谱图中任何变化都可以用于对固化和分解现象进行质量控制。