

酚醛树脂胶粘剂的复合改性

杜 郢*, 周太炎, 王 哲, 任筱芳, 蔡晓燕

(常州大学, 常州 213164)

摘要:采用有机硅和蔗糖对酚醛树脂胶粘剂进行复合改性,以提高树脂胶膜的柔韧性,并使产品具有较高的粘接强度。通过考察改性剂有机硅种类、改性剂加入时间、加入量对产品性能的影响,结果发现:在反应开始时加入总质量 1.5% 的有机硅(8427)和总质量 0.9% 的蔗糖,反应所得产品分子量及粘度适中,粘接强度高达 6MPa,游离甲醛含量低至 0.067%。采用 FT-IR 和 TG 对产品结构及性能进行分析,由此可知,改性后的酚醛树脂胶粘剂有大量—Si—O—生成,其柔韧性和耐热性有很大的提高。

关键词:酚醛树脂胶粘剂;复合改性;有机硅;蔗糖

前言

纯酚醛树脂的胶膜硬脆,易折断,使用过程中有游离甲醛和游离苯酚释放,而且热稳定性较差,在 200℃ 以上开始氧化,到 340~360℃ 会热分解^[1]。采用有机硅对酚醛树脂进行改性,将有机硅中的硅氧键引入到酚醛树脂中,既能提高酚醛树脂的柔韧性,又能提高耐热性,已成为当今酚醛树脂改性的研究热点^[2~5]。

但是有机硅表面张力和表面能低,其分子间作用力比碳氢化合物小得多,与有机物无粘接性,表面光滑,所以改性后的酚醛树脂胶粘剂的粘接强度会变小^[6]。本实验首次采用蔗糖和有机硅对酚醛树脂进行复合改性,利用蔗糖多羟基交联结构来提高树脂分子量,达到提高树脂的粘接性能的目的,使产品既具有良好的柔韧性,又具有较高的粘接强度。

1 实验

1.1 实验试剂

甲醛,98%,上海凌峰化学试剂有限公司;苯酚,37%,丹阳市永丰化学试剂厂;氢氧化钠溶液,30%,自配;有机硅(8427,KH550),工业级,江西星火有机硅厂;蔗糖,工业级,上海浩泰化工有限公司。

1.2 实验步骤

- (1)碱催化阶段:苯酚、改性剂、NaOH 溶液总量的 80%,在 40~45℃ 下保温 20min;
- (2)第一阶段加成反应:加入甲醛量的 80%在 60~70℃ 保温 20~40min;
- (3)第二阶段加成反应:加入 NaOH 20%,保温 10min 后加入甲醛 20%,升温到 70~80℃,保温 10~20min;
- (4)回流阶段:在 86~96℃ 回流 30~60min 后降温出料。

1.3 性能测试

- (1)游离甲醛含量:根据 GB18582 利用乙酰丙酮法检测游离甲醛含量;
- (2)拉剪强度:根据 GB/T7124—2008 检测拉伸剪切强度;
- (3)粘度:根据 GB/T11175—2002 用上海天平仪器厂 NDJ-7 型旋转粘度仪在 20℃ 下测定;
- (4)柔韧性:将胶粘剂用 25 号线棒在长 10cm 宽 2cm 的铝箔上涂胶 2 来回,60℃ 下烘干,冷却至室温开始对折实验,计算对折次数,到有白色折痕出现为止。每试样 5 个数据取平均值;

收稿:2011-07-17; 修回:2011-09-13;

作者简介:杜郢,女,汉族,1957 年出生于河北省平山县,硕导教授,主要研究绿色胶粘剂的合成及应用;

通讯联系人:E-mail:duying622@163.com.

(5)红外测试:采用美国 Nicolet 公司 MAGNA-IR 560E. S. P 型傅里叶变换红外光谱仪对分离干燥后的产物进行红外光谱表征, KBr 压片, 扫描范围 $4000\sim 400\text{cm}^{-1}$, 分辨率: 0.35cm^{-1} ;

(6)热重分析: NETZSCH DSC 204 仪: 将 4mg 左右的改性酚醛树脂胶膜以 $20^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速度升温至 150°C , 恒温 2min, 以消除热历史; 然后从常温开始以 $20^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速度升温至 400°C 以测定热量变化。

2 结果与讨论

2.1 改性剂加入时间的考察

本实验过程分四步: 第一步, 碱催化阶段; 第二步, 第一阶段加成反应; 第三步, 第二阶段加成反应; 第四步, 回流阶段。改性剂可以在第一步到第四步中的任意一步骤加入, 表 1 列出改性剂在不同步骤加入时得到产品的性能对比。

表 1 改性剂加入时间对产品性能影响

Table 1 The effect of inclusion time of modifier on the performance

加入时间	粘接强度 (MPa)	粘度 (mPa·s)
第一步	5.5	75
第二步	4.1	60
第三步	4.6	40
第四步	4.3	10

如表 1, 从第一步到第四步粘度和粘接强度均呈减小趋势。这是因为有机硅反应较慢, 需要较长时间才能活化, 参与到反应中, 使树脂分子量变大, 粘接强度变大。如果有机硅没有反应完, 剩余单体则充当了稀释剂的作用, 使对粘接强度贡献较大的极性基团—羟甲基密度降低, 导致粘度和粘接强度变小。所以有机硅在第一步反应时加入比较好, 即反应开始时加入。

2.2 有机硅种类的考察

有机硅中的端羟基可与酚羟基发生反应, 将柔软的直链型的大分子引入到酚醛树脂胶粘剂中并带入大量的硅氧键, 参与反应的有机硅和未反应的有机硅都含有柔韧基团, 能起到增韧作用; 又因为硅氧键的键能比碳氧键和碳碳键的键能大很多 ($\text{Si}-\text{O}$ 键的离解能为 453kJ/mol , $\text{C}-\text{O}$ 和 $\text{C}-\text{C}$ 键的离解能为 357kJ/mol 和 349kJ/mol), 所以有机硅改性可以提高酚醛树脂粘合剂的耐热性和韧性。有机硅的种类比较多, 本课题选用端羟基类有机硅(8427)和端氨基类有机硅(KH550)作对比。

表 2 有机硅种类对产品性能的影响

Table 2 The effect of species of organic silicon on the performance

改性剂种类	改性剂加入时间	改性剂加入量/g	反应现象	产品外观
8427	第一步	0.4	完全互溶	酒红色基本透明
KH550	第一步	0.4	反应前期互溶后期出现黄色悬浮物	酒红色, 透明, 有黄色悬浮物

由表 2 可知, 在相同反应条件下, 氨基封端的有机硅(KH550)改性后乳液中出现黄色悬浮物, 这可能是因为 KH550 是一种硅烷偶联剂, 参与反应后容易形成局部交联产物(如果加量多可能整体交联), 而该交联物不溶于酚醛树脂溶液, 形成悬浮物。端羟基类有机硅(8427)参与反应后体系稳定, 得到均匀的酒红色溶液, 所以本实验选用 8427 作为有机硅改性剂。

2.3 有机硅用量的考察

表 3 可知, 粘接强度随着有机硅加入量的增加呈先增大后减小的趋势。这是因为随着有机硅的加入, 酚醛树脂的内应力降低, 粘接强度提高, 同时使对粘接强度贡献较大的极性基团——羟甲基密度降低, 又会导致粘接强度降低。当有机硅加入量较少时, 应力的降低占主导地位, 此时粘接强度提高; 当有机硅的加入量过多, 粘接强度则明显减小, 这是羟甲基密度的降低占主导地位引起的。粘度随有机硅加入量的变化呈一个抛物线的变化, 在 0.5g 时粘度达到一个最大值, 说明当有机硅加入量大于 0.5g 时, 加

表 3 有机硅用量对产品性能影响

Table 3 The effect of mass of organic silicon inclusion on the performance

有机硅加入用量(g)	粘接强度 (MPa)	柔韧性(次)	粘度(mPa·s)
0.20	5.5	5	130
0.30	5.8	7	140
0.40	6.2	8	145
0.50	6.5	10	175
0.65	6.4	12	152
0.75	6.0	13	150
0.85	5.6	15	145
1.00	4.0	16	158
2.00	3.6	16	131

入的有机硅没有完全反应完,剩余单体起到稀释作用,降低了羟甲基密度,所以粘度减小。

另外,随着有机硅加入量的增加,柔韧性越来越好,这是因为反应的有机硅和没有参与反应的有机硅对提高体系的柔韧性都可以起到作用。但当有机硅的加入量过多时,柔韧性基本不变。所以本实验选取有机硅改性剂加入量 0.5g 即总质量的 1.5%为最佳。

2.4 蔗糖用量的考察

蔗糖是一种天然多羟基直链小分子物质,便宜易得,蔗糖中的羟基可以和酚醛树脂中的羟甲基反应生成醚键,得到部分交联产物,粘接强度得到提高,但是蔗糖成膜后硬、脆,会影响酚醛树脂的柔韧性,所以加入量不宜过多。本实验在有机硅加入量为 0.5g 的条件下对蔗糖改性剂的加入量进行考察。

表 4 蔗糖用量对产品性能影响

Table 4 The effect of mass of sugar inclusion on the performance

蔗糖加入量(g)	粘度(mPa·s)	粘接强度(MPa)	柔韧性(次)
0.1	78	6.1	9
0.2	90	6.5	8
0.3	100	7.2	9
0.4	97	6.6	6
0.5	100	6.7	4

如表 4 随着蔗糖加入量的增加,粘度先增大,到 0.3g 以后基本不变化。粘接强度随着蔗糖加入量的增大呈先增大后减小趋势。这是因为加入少量蔗糖时,蔗糖与酚醛树脂反应,产品分子量变大,粘度和粘接强度都变大,柔韧性相差不大。当蔗糖加入过多时,蔗糖先与酚醛树脂发生发应,速度比有机硅快,导致有机硅没有完全参与反应,剩余单体量增多,导致粘度、粘接强度和柔韧性降低,同时没有反应完的蔗糖固化后很脆,也使树脂柔韧性变差。所以本实验选取蔗糖加入量 0.3g 即总质量的 0.9%为最佳。

2.5 热重分析

先将酚醛树脂在 80℃烘箱里烘干,待质量不再变化时,取出,研磨成粉后测定。由图 1 可知,酚醛树脂在 140~230℃的失重段属于固化阶段,吸热释放出游离水、酚、醛,同时发生分子间的缩合交联,形成亚甲基醚桥与醚键,并放出缩合水;温度高于 300℃时,有少许失重,是酚醛树脂中非耐热的酚羟基开始分解造成;350~400℃失重明显,这是因为酚醛树脂开始碳化,生成 CO、CO₂、甲酚类以及二甲酚类气体^[7,8]。

改性后的酚醛树脂比改性前耐热性有明显提高,有机硅和蔗糖复合改性的耐热性能最好。加入有机硅改性的酚醛树脂中含有硅氧键,其键能比碳氧键的键能大;蔗糖复合改性后使树脂分子量变大,羟甲基含量减少,高温下失水量减少,导致失重较少。所以,有机硅和蔗糖复合改性的酚醛树脂耐性能最好。

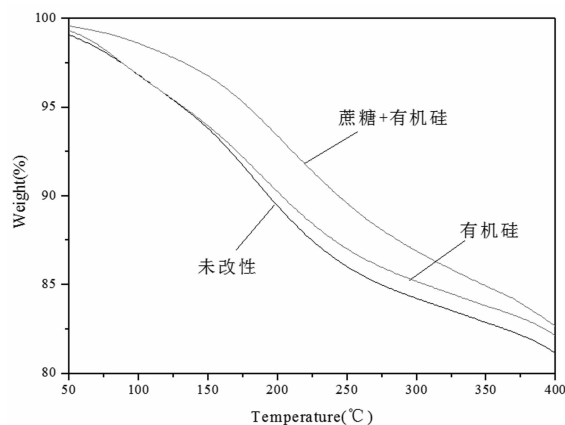


图 1 有机硅改性酚醛树脂热重分析

Figure 1 TG curves of organic silicon modified phenolic resin

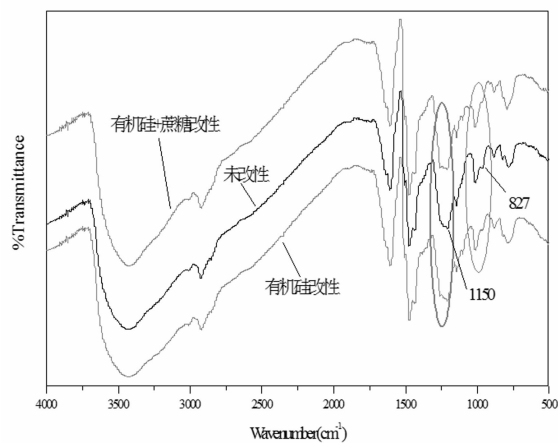


图 2 有机硅改性酚醛树脂红外对比

Figure 2 The infrared analyzer of organic silicon modified phenolic resin

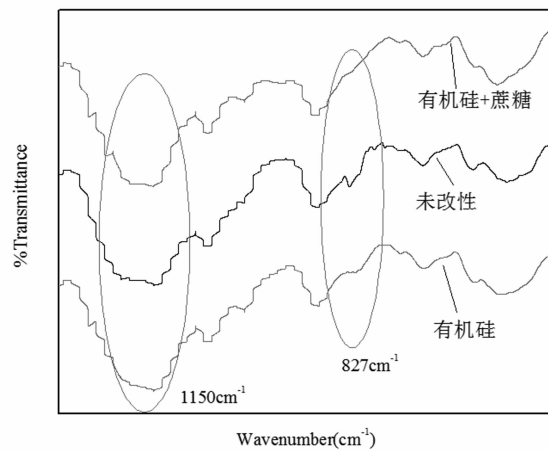


图 3 有机硅改性酚醛树脂红外对比局部图

Figure 3 The part of infrared analyzer of organic silicon modified phenolic resin

2.6 红外分析

由图 2 和 3 可得,未改性的酚醛树脂在 827cm^{-1} 附近有一个明显的对位羟甲基吸收峰,而改性后的酚醛树脂该吸收峰很小甚至没有,表明未改性的酚醛树脂反应后有大量的对位羟甲基,而改性后的羟甲

基转变成亚甲基醚桥。复合改性后的酚醛树脂和未改性相比,在 1150cm^{-1} 附近醚键吸收峰宽明显变窄,这是因为复合改性后体系中生成了部分 Si—O 和 Si—C,使醚键官能团—C—O—C—减少。

2.7 性能对比

采用以上最佳工艺合成样品,测试性能并与未改性酚醛树脂胶粘剂性能对比如下:

表 5 产品性能对比
Table 5 Performance comparison

项目	粘度 (mPa·s)	粘接强度 (MPa)	柔韧性(次)	游离甲醛含量(%)
未改性	104	7.0	0	0.127
有机硅改性	100	6.5	11	0.067
复合改性	133	7.2	9	0.061

3 结论

在反应开始时加入占总质量 1.5%有机硅及 0.9%的蔗糖进行复合改性,可得到游离甲醛含量低至 0.061%,粘接强度高达 7.2MPa 的稳定酚醛树脂粘合剂。

用有机硅改性酚醛树脂胶粘剂能使其胶膜柔韧性得到很大提升,采用蔗糖复合改性能有效提高有机硅改性酚醛树脂胶粘剂的粘接强度,得到柔韧性好,粘接强度大,粘度适中,游离甲醛含量低的酚醛树脂胶粘剂。

参考文献:

- [1] 张春美,潘祥义. 高科技,2008,26:4.
- [2] 易德莲,欧阳兆辉,伍林. 中国胶粘剂,2007,17(1):12~15.
- [3] Urtiaga A,Gutiérrez R,Ortiz I. Desalination,2009,245:444~450.
- [4] Kaynak C,Cagatay O. Polymer Testing,2008,25:296~305.
- [5] Shi L M,Zhao H S,Yan Y H. Powder Technol,2006,169:71~76.
- [6] 徐宏兵. 鸡西大学学报,2008,8(4):67~68.
- [7] 唐铭林,李乃宁,吴培熙. 北京:化学工业出版社,2008
- [8] 黄发荣,焦扬声. 北京:化学工业出版社,2003.

Composite Modify of Phenol-formaldehyde Resin Adhesive

DU Ying*, ZHOU Tai-yan, WANG Zhe, REN Xiao-fang, CAI Xiao-yan
(Changzhou University, Changzhou 213164, China)

Abstract: Silicones and sugar were adopted to modified phenol-formaldehyde resin to increase the flexibility of adhesive film with high intensity of glue. The species, mass of inclusion, time of inclusion of modifier was examined. It shown that the phenol-formaldehyde resin adhesive was prepared by the way that the organic silicon(8427) was 1.5% in total mass and sugar was 1.5% in total mass were joined in 45℃. Which the free formaldehyde content in resin was lower then 0.067%, strength of tensile shear was over 6MPa. The structure and functional were characterized by FT-IR and TG. It was shown that lots of —Si—O— were formed, the strength of tensile and thermal resistance were increased in a much degree.

Key words: Phenol-formaldehyde resin; Composite modify; Organic silicon; Sugar