

间苯二酚-甲醛树脂聚合反应的研究

覃小红¹, 申明霞², 张 辉¹, 赵 谦², 王善元¹

(1. 东华大学 纺织学院, 上海 200051; 2. 南京彤天科技实业有限责任公司, 江苏 南京 210012)

摘要:用当量粘度表征间苯二酚-甲醛(RF)树脂的聚合度,探讨以氢氧化钠为催化剂的 RF 树脂聚合反应的影响因素。粘合性能好的 RF 树脂聚合反应的优化条件为:甲醛/间苯二酚摩尔比 1.8,氢氧化钠溶液质量分数 0.002 5,反应温度 25 ℃,反应时间 5 h。

关键词:间苯二酚-甲醛树脂;聚合反应;聚合度;粘度

中图分类号:TQ323.1;TQ316.4

文献标识码:B

文章编号:1000-890X(2004)06-0345-03

以间苯二酚、甲醛为原料,氢氧化钠为催化剂聚合的线形间苯二酚-甲醛树脂(RF 树脂)粘合性能好,用其制备的 RFL 浸渍液在玻纤同步带中应用效果较佳。原因是线形 RF 树脂的亚甲基与玻璃纤维中的硅羟基发生了缩合反应,酚羟基中的氧原子与硅羟基中的氢原子形成了氢键,羟甲基通过缩水反应与二烯类橡胶的碳-碳双键形成氧杂茛交联结构后再与亚甲基缩合交联。由于 RF 树脂的聚合度决定 RF 树脂的亚甲基含量,因此其测试十分重要。

目前,RF 树脂聚合度多用粘度法测试^[1]。粘度法是用减压蒸馏法去掉 RF 树脂溶液中的水分,得到固体 RF 树脂,再将固体树脂溶解在碱性溶剂里,形成溶质-溶剂体系,测其粘度值,从粘度值的变化来判断 RF 树脂的相对分子质量,从而确定聚合度。但这种方法较繁琐,不能实现在线快速检测,而且由于室温下难以用减压蒸馏法除去 RF 树脂溶液中的水分,因此用这种方法测试室温下合成的 RF 树脂聚合度难度更大。为此,本工作采用当量粘度法确定 RF 树脂的聚合度,即根据 RF 树脂溶液流动时间与溶液当量粘度的对应关系,测出在线取得的 RF 树脂溶液在乌氏粘度计中的流动时间,并将流动时间定义为当量粘度来表征 RF 树脂的聚合度,以研究 RF 树脂聚合反应的影响因素。

1 实验

1.1 原材料

甲醛,化学纯,浙江平湖化工试剂有限公司产品;间苯二酚,分析纯,中国医药集团上海化学试剂公司产品;氢氧化钠,化学纯,上海伊嘉利化工试剂有限公司产品。

1.2 仪器与装置

聚合反应和粘度测量装置如图 1 所示,其中乌氏粘度计的毛细管直径为 0.4~0.5 mm;NEXUS-670 型傅立叶-拉曼红外光谱仪,美国 Nicolet 公司产品。

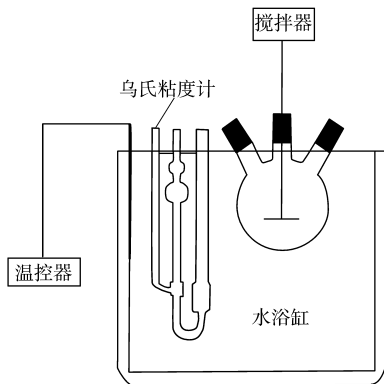


图 1 聚合反应和粘度测量装置

1.3 RF 树脂的合成

在三颈瓶中,在搅拌作用下先加入 14.5 g 间苯二酚和甲醛,再加入质量分数为 0.1 的氢氧化钠(催化剂)水溶液 7 g 和水 257.8 g^[2],在 25 ℃

作者简介:覃小红(1978-),女,湖北赤壁人,东华大学在读博士研究生,从事纳米纤维及纺织新型材料的研究。

下密闭反应。

1.4 粘度测算

用移液管取 10 mL RF 树脂溶液,经砂芯漏斗置入乌氏粘度计中,在 25 ℃下测定 RF 树脂溶液流经乌氏粘度计两个玻璃球刻度间的时间,重复 3 次,取平均值。由于 RF 树脂溶液在乌氏粘度计中的流动时间与 RF 树脂粘度成正比,因此将测定时间定义为当量粘度来表征 RF 树脂的聚合度,即 RF 树脂溶液的当量粘度越大,RF 树脂的相对分子质量越大,聚合度越高。

2 结果与讨论

2.1 氢氧化钠含量

氢氧化钠含量对 RF 树脂聚合度有较大影响^[2]。氢氧化钠含量过小,RF 树脂的聚合度过低,即生成的亚甲基含量太小,不利于粘合;氢氧化钠含量过大,RF 树脂的聚合度过高,RF 树脂中支链或网状结构过多,同样不利于粘合,而且还会造成 RFL 浸渍液的稳定性下降,甚至导致 RF 树脂与胶乳过度交联而形成凝胶;氢氧化钠含量适合,间苯二酚和甲醛会在很短时间内生成聚合度适中的线形 RF 树脂。试验确定,氢氧化钠溶液质量分数为 0.002 5 较好^[3]。

2.2 甲醛/间苯二酚摩尔比

Takeyama T 等^[4]研究表明,RF 树脂溶液的粘度随甲醛/间苯二酚摩尔比增大而增大。本研究所得的甲醛/间苯二酚摩尔比与溶液当量粘度的关系如图 2 所示。从图 2 中可以看出,随着甲

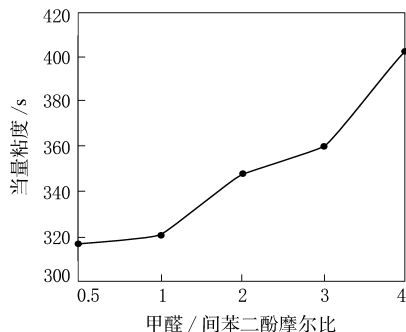


图 2 甲醛/间苯二酚摩尔比对 RF 树脂溶液当量粘度的影响

氢氧化钠溶液质量分数 0.002 5;反应温度 25 ℃;
反应时间 5 h。

醛/间苯二酚摩尔比增大,在甲醛/间苯二酚摩尔比小于 1 时,溶液的当量粘度变化不大,在甲醛/间苯二酚摩尔比为 1~3 时,溶液的当量粘度显著增大,其后急剧增大。原因是,当甲醛与间苯二酚摩尔比小于 1 时,生成物多为二元酚醇,溶液粘度变化不大;当甲醛/间苯二酚摩尔比增大到 2 左右时,二元酚醇会进一步生成线形 RF 树脂,溶液粘度大幅度升高;甲醛/间苯二酚摩尔比继续增大,RF 树脂会生成醚键,醚键一方面会导致溶液粘度急剧增大,另一方面会增大 RF 树脂与橡胶之间交联键的柔顺性,使两者间的粘合效果变差,因此甲醛/间苯二酚摩尔比不能太大。另外,甲醛/间苯二酚摩尔比过大,除间苯二酚与甲醛的副反应增多、生成的多官能团化合物会交联形成网状结构、进一步降低树脂的粘合性能外,未反应的甲醛还会在浸渍线绳干燥过程中挥发出来,污染环境。

为确定适合的甲醛/间苯二酚摩尔比,对甲醛/间苯二酚摩尔比进行了优化试验,结果如图 3 所示。从图 3 可以看出,甲醛/间苯二酚摩尔比为 1.4~1.8 时,溶液粘度的增幅很大,这时已有线形 RF 树脂生成;甲醛/间苯二酚摩尔比大于 1.8,有醚键生成。因此,甲醛/间苯二酚摩尔比确定为 1.8。

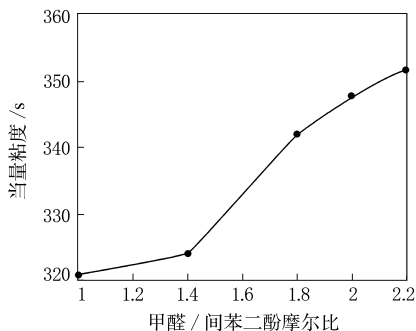


图 3 甲醛/间苯二酚摩尔比优化试验结果
注同图 2。

2.3 反应时间

反应时间对 RF 树脂溶液当量粘度的影响如图 4 所示。从图 4 可以看出,随着反应时间延长,溶液的当量粘度急剧增大,直至反应时间达到 5 h 后趋于稳定。由此可以推断,在反应 5 h 时,已生成了线形 RF 树脂。因此,确定最佳反应时间为 5 h。

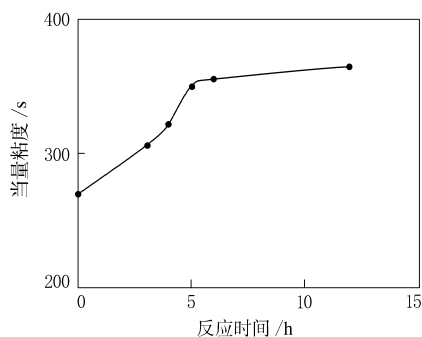


图4 反应时间对 RF 树脂溶液当量粘度的影响

甲醛/间苯二酚摩尔比 2; 氢氧化钠溶液质量分数 0.002 5;
反应温度 25 ℃。

2.4 RF 树脂的红外光谱分析

在确定的优化聚合反应条件(甲醛/间苯二酚摩尔比 1.8, 氢氧化钠溶液质量分数 0.002 5, 温度 25 ℃, 反应时间 5 h)下制备的 RF 树脂的红外光谱如图 5 所示。从图 5 可以得出 RF 树脂的光谱特征: 在波数为 $2\,923\text{ cm}^{-1}$ 处有亚甲基的伸缩振动吸收峰; 在波数为 $1\,608$ 和 $1\,474\text{ cm}^{-1}$ 处有苯环的碳-碳双键振动吸收峰; 在波数为 $1\,223\text{ cm}^{-1}$ 处有酚羟基伸缩振动吸收峰; 在波数为 $1\,096\text{ cm}^{-1}$ 处有较强的羟甲基伸缩振动吸收峰, 说明羟甲基较多; 在波数为 $1\,003\text{ cm}^{-1}$ 处有较弱的醚键伸缩振动吸收峰, 说明醚键较少。综合得出, RF 树脂的主要成分是线形酚醛树脂^[3]。

3 结论

(1) 粘合性能好的 RF 树脂聚合反应的优化

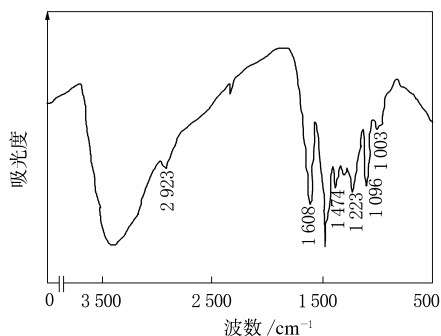


图5 RF 树脂的红外光谱

条件为: 甲醛/间苯二酚摩尔比 1.8, 氢氧化钠溶液质量分数 0.002 5, 反应温度 25 ℃, 反应时间 5 h。

(2) 当量粘度法可以直接取样、间接判定 RF 树脂的聚合度, 并可用于对 RF 树脂聚合反应终点的判定。

参考文献:

- [1] 谭晓明, 黄乃玉, 尚永华, 等. 高羟甲基含量酚醛树脂的合成及表征[J]. 塑料工业, 2001, 29(7): 6-8.
- [2] Porter N K. Some major variables in RFL formulations and their effect on dipped cord properties[J]. Journal of Coated Fabrics, 1993, 23(7): 34-35.
- [3] W C 韦克, D B 伍顿. 橡胶的织物增强[M]. 北京: 化学工业出版社, 1988. 91.
- [4] Takeyama T, Matsui J. Recent development with tire cords and cord-to-rubber bonding[J]. Rubber Chemistry and Technology, 1969, 42(6): 159-165.

第二届全国橡胶工业用织物和骨架材料技术研讨会论文

《橡胶制品实用配方大全 第2版》征订启事

《橡胶制品实用配方大全 第2版》(谢忠麟、杨敏芳编)已由化学工业出版社于2004年2月出版发行。

本书第1版于1999年3月出版以来, 4次印刷, 十分畅销。新出版的第2版收录18类橡胶制品8 825个(比第1版增加3 000多个), 共计243万字。

本书收录范围广、内容新, 配方附有详细的物理性能, 是橡胶行业生产、科研、设计、教学、营销

和管理部门人士必备之书籍。

本书邮购单价(含邮费): 198元。

联系地址: 北京市海淀区阜石路甲19号; 邮编: 100039。

邮局汇款收款单位: 北京橡胶工业研究设计院图书馆; 银行汇款收款单位: 北京橡胶工业研究设计院; 开户银行: 北京市工商银行永定路支行; 银行帐号: 02000049090033008-29。

联系人: 陈静、韩萍; 电话兼传真: (010) 68189540。