

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2023.05.006

高 PVB 含量改性酚醛树脂薄膜的制备及性能

苏一轩¹, 王玲玲¹, 段婷婷¹, 韩磊², 惠林海¹, 闫少谦¹, 徐兴亚¹, 郭雁¹, 曲宇鹏¹, 王吉辉¹

(1. 山东非金属材料研究所, 济南 250031; 2. 内蒙古第一机械集团有限公司, 内蒙古包头 014030)

摘要: 基于酚醛树脂(PF)脆性大、浇注体试样难制备、成膜性差的问题,以乙醇为溶剂,采用聚乙烯醇缩丁醛(PVB)对其改性并制备增韧型 PF 薄膜。通过电子万能试验机测试树脂薄膜的剥离强度及力学性能,通过差示扫描量热仪和红外光谱研究树脂体系固化机理,通过扫描电子显微镜观察树脂薄膜固化前、后及拉伸断裂处的微观形貌。研究表明,PVB 质量含量高于 30% 的改性 PF 均具有良好的成膜性,PVB 与 PF 可发生接枝反应得到具有增溶作用的接枝共聚物 PF-g-PVB,PF/PVB 体系的力学性能主要受到树脂配比及相结构的影响,通过调节 PF/PVB 的配比可得到具有不同相结构的改性树脂,进而得到具有不同力学性能的材料体系。结果表明,当体系质量配比为 PF/PVB=60/40 时,改性树脂具有最佳综合力学性能,此时作为连续相的 PF 和作为“海岛”相的 PVB 共同构成界面相容性良好的树脂材料,在薄膜试样测试条件下,树脂拉伸强度为 42.12 MPa、断裂伸长率为 2.22%、指定跨距下的弯曲挠度为 5.41 mm。

关键词: 酚醛树脂; 聚乙烯醇缩丁醛; 薄膜; 增韧机理; 相结构; 力学性能

中图分类号: TQ323.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2023)05-0037-08

Preparation and Properties of Modified Phenolic Resin Film with High PVB Content

Su Yixuan¹, Wang Lingling¹, Duan Tingting¹, Han Lei², Hui Linhai¹, Yan Shaoqian¹, Xu Xingya¹, Guo Yan¹, Qu Yupeng¹, Wang Jihui¹

(1. Shandong Institute of Non-metal Materials, Jinan 250031, China; 2. Inner Mongolia First Machinery Group, Baotou 014030, China)

Abstract : Due to the problems of high brittleness, difficulty of pouring casting body sample and poor film forming ability, phenolic resin (PF) was toughened modification to prepare resin film by using polyvinyl butyral (PVB) in ethanol solvent. The peeling strength and mechanical properties of the resin film were tested by electronic universal testing machine. The curing mechanism of the resin system was studied by differential scanning calorimetry and infrared spectroscopy. The micromorphology of the resin film before and after curing and the tensile fracture was observed by scanning electron microscope. The results show that the modified phenolic resin with PVB content higher than 30% has excellent film forming properties. Graft reaction between PVB and PF can produce graft copolymer (PF-g-PVB) with solubilizing effect. The mechanical properties of PF/PVB system were mainly affected by resin ratio and phase structure. By adjusting the mass ratio of PF/PVB, the modified resin with different phase structure and mechanical properties could be obtained. The results show that when the ratio of PF/PVB is 60/40, the modified resin has the optimum mechanical properties. At the condition, PF as a continuous phase and PVB as an “island” phase together constitute a resin material with good interfacial compatibility. Under the test condition of film sample, the tensile strength of the resin is 42.12 MPa, the elongation at break is 2.22%, and the bending deflection under the specified span is 5.41 mm.

Keywords : phenolic resin ; polyvinyl butyral ; film ; toughening mechanism ; phase structure ; mechanical property

酚醛树脂(PF)是通过甲醛和苯酚的聚合获得的合成聚合物,其具有良好的化学和物理性质,如低烟低毒、高力学强度、电绝缘性、良好的耐热性和热稳定性、耐溶剂腐蚀等^[1]。

PF 最大的应用缺陷源于其较大的脆性,因为 PF 在升温固化后分子结构转变为苯环与亚甲基桥连接的高度交联体,结构具有较大的刚性。针对 PF 的增韧改性研究一直是相关领域的热点,根据增韧

通信作者: 王吉辉,博士,研究员,主要研究方向为复合材料

收稿日期: 2023-02-27

引用格式: 苏一轩,王玲玲,段婷婷,等.高 PVB 含量改性酚醛树脂薄膜的制备及性能[J].工程塑料应用,2023,51(5):37-44.

Su Yixuan, Wang Lingling, Duan Tingting, et al. Preparation and properties of modified phenolic resin film with high PVB content[J]. Engineering Plastics Application, 2023, 51(5): 37-44.

剂是否同PF发生化学键连接可将PF的增韧方法分为化学反应型增韧和物理共混型增韧^[2]。常见的化学增韧剂有腰果酚^[3-5]、丁腈橡胶^[6-9]、聚乙烯醇缩丁醛(PVB)^[10-16]、聚氨酯^[17-20]、聚丁二烯^[21]、聚醚多元醇^[22]、聚乙二醇^[23]、有机硅^[24]等,常见的物理增韧剂有橡胶弹性体、碳纳米管^[25]、纳米二氧化硅^[26]等。

PVB是一种热塑性树脂,PVB分子中的羟基可与PF分子中的羟甲基发生脱水反应形成接枝共聚物,使PF交联密度降低、柔性链段比例升高,起到良好的增韧作用。张丽青等^[15]使用含量6%~14%的PVB改性PF并基于半凝胶态理论制备了树脂拉伸浇铸体,发现随PVB含量的提高改性PF的拉伸强度和弯曲强度均得到提高。许国娟等^[16]使用含量5%~20%的PVB改性PF并用于制备改性PF/玻纤复合材料,结果表明PVB含量为15%时的PF复合材料具有最大的冲击强度。

由于纯PF成膜性很差,目前通常作为预浸料树脂使用,尚无PF胶膜的研究报道。笔者采用高PVB含量改性PF,一方面可得到增韧效果良好的改性PF树脂,另一方面是将增韧改性的PF体系制成“胶膜”,以期成功研制兼具良好韧性和成膜性的改性PF体系,为后续将PF薄膜应用于纤维增强PF基抗弹复合材料提供高性能、易加工的树脂产品。

1 实验部分

1.1 原材料

PF:S157,一种液态碱催化PF,无需另外添加固化剂,固含量58.8%,中国兵器工业集团第五三研究所^[27];

PVB:重均分子量(M_w)=50 000~70 000,缩丁醛基80%,羟基18%~20%,乙酸酯0~2.5%,分析纯,上海麦克林生化科技股份有限公司;

无水乙醇:分析纯,≥99.7%,天津市富宇精细化工有限公司。

1.2 仪器及设备

电子天平:XSR204/A型,瑞典METTLER TOLEDO公司;

电热鼓风干燥箱:ZB101-III型,淄博仪表厂;

制样机:经典单轮款,临沂爱智易机电科技有限公司;

微机控制电子万能试验机:5966型,美国英斯特朗公司;

傅里叶变换红外光谱(FTIR)仪:Nicolet IS50

型,美国Thermo Scientific公司;

场发射扫描电子显微镜(FESEM):GEMINI 300型,德国ZEISS公司;

差示扫描量热(DSC)仪:DSC204型,德国耐驰仪器制造有限公司。

1.3 改性PF薄膜的制备

(1) 改性PF混合液的制备。

采用溶液混合法制备改性PF体系。制备方法:在搅拌状态下,将1质量份的PVB缓慢加入8质量份的无水乙醇中,常温静置约10 h,可得到澄清透明的PVB溶液。根据不同的配比方案,将S157 PF(以下称为PF)同PVB溶液混合搅拌均匀,即得到改性PF混合液。

(2) 改性PF薄膜的制备。

将上述步骤制备的改性PF混合液均匀涂敷在离型纸上,经12 h以上的自然挥干即可得到物理状态稳定的改性PF薄膜。

(3) 改性PF薄膜固化物的制备。

将12 h自然挥干的改性PF薄膜置于电热鼓风干燥箱中,在150℃固化2 h,自然冷却后得到改性PF薄膜固化物。

(4) 剥离强度试样的制备。

以薄膜剥离强度作为评价树脂成膜性的手段,参照GB/T 2792-2014,将经过12 h自然挥干的薄膜裁剪为宽度25 mm宽、长度不小于300 mm的样条。

(5) 力学性能试样的制备。

PF因其固化反应存在小分子释放,导致内部气泡始终是大厚度浇注体制备困难、缺陷多的主要因素。基于改性PF易成膜的特点,结合GB/T 1040.3-2006和GB/T 9341-2008测试标准,制备用以评价PF增韧改性效果的薄片试样。

具体方法如下:使用相应尺寸的拉伸、弯曲试样裁刀对改性PF薄膜进行裁剪,将每4片薄膜试样层叠为约1 mm厚的未固化薄片试样。将未固化的薄片试样置于离型纸上,在恒温鼓风干燥箱内进行固化反应,冷却后即得到厚度一致、尺寸均一的拉伸、弯曲薄片试样,其中拉伸试样尺寸参考1B型哑铃试样,弯曲试样尺寸为80 mm×10 mm×1 mm。

1.4 测试与表征

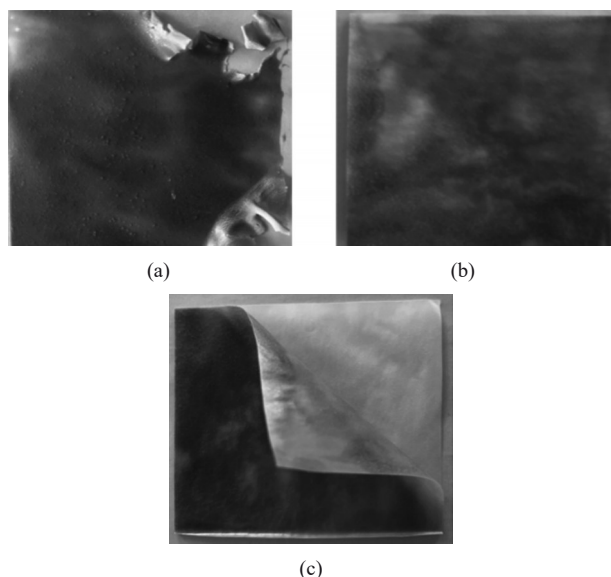
采用DSC仪测试样品的热性能, N_2 气氛,升温速率10℃/min,测试温度范围25~300℃;采用FTIR仪测试表征的结构,扫描波数范围500~4 000

cm^{-1} ;采用恒速拉伸试验机测试未固化树脂薄膜与离型纸的 180° 剥离强度;采用微机控制电子万能试验机测试拉伸和弯曲试样的拉伸及弯曲性能(弯曲性能测试试验机跨度设置为20 mm);采用FESEM观察树脂薄膜表面、薄片试样断面的形貌特征。

2 结果与讨论

2.1 改性PF薄膜的成膜性

图1为PF/PVB树脂薄膜表面及剥离状态。如图1所示,当PVB质量分数低于30%时,未经固化的改性PF成膜性较差,在剥离作用下易变形撕裂,不列入研究范围。当PVB质量分数高于30%时,未经固化的改性PF成膜性较好,经过初步干燥的树脂薄膜质软、呈棕色。



a—PVB质量分数为20%时树脂薄膜剥离状态;b—PVB质量分数为30%时树脂薄膜表面状态;c—PVB质量分数 $\geq 30\%$ 时树脂薄膜剥离状态

图1 PF/PVB树脂薄膜表面状态及剥离状态

PVB含量对PF/PVB树脂薄膜 180° 剥离强度的影响如图2所示,当PVB质量分数在30%~70%范围内,改性PF薄膜与离型纸之间的剥离强度随PVB含量的提高呈现出先增大再减小趋势,剥离强度均小于50 N/m,属于易剥离状态,薄膜具有较好柔韧

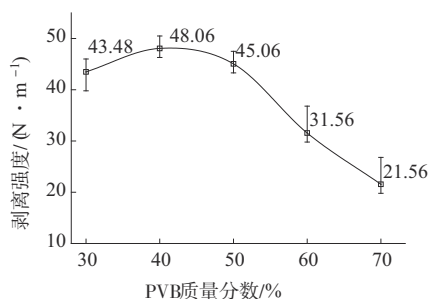


图2 PVB含量不同时PF/PVB树脂薄膜 180° 剥离强度

性,不会因为剥离而产生较大形变。

2.2 改性PF的力学性能

基于2.1部分树脂体系的成膜性能实验结果,当PVB含量较低时PF无法顺利成膜,而研究对象是能够成膜的树脂体系,因此力学性能部分仅对PVB含量在30%以上的树脂体系进行研究。根据1.3.5部分制备的改性PF树脂薄片试样开展已固化树脂的力学性能测试,包括拉伸性能和弯曲性能测试,最终得到拉伸强度、拉伸断裂伸长率和弯曲挠度数据。

图3为PVB含量对PF/PVB树脂体系拉伸强度的影响,随PVB质量分数的提高(30%~70%),拉伸强度呈现先下降后上升的趋势,PF/PVB=70/30和60/40两组的拉伸强度相对较大,当PVB含量提高到50%时,树脂体系拉伸强度出现较大幅度的降低,之后拉伸强度继续随PVB含量的提高而增大。导致以上现象的原因主要有两方面:一方面是树脂体系相结构随PVB含量的升高而发生了变化,详细讨论见2.5部分;一方面是PVB分子在含量较高时存在羟基间脱水自交联现象,从而使得PVB分子量增大,拉伸强度得到提高。

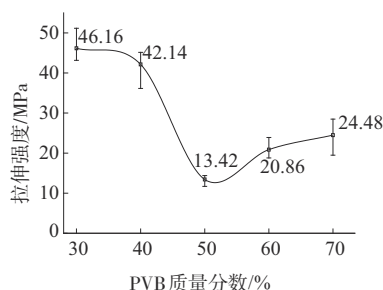


图3 PVB含量不同时PF/PVB树脂体系拉伸强度

图4为PVB含量对PF/PVB树脂体系拉伸断裂伸长率的影响,随PVB含量的提高,拉伸断裂伸长率整体呈升高趋势,但PVB质量分数在40%~60%范围内出现一定下降。这是因为材料断裂伸长率主要由树脂韧性组分(PVB)的含量决定,PVB含量

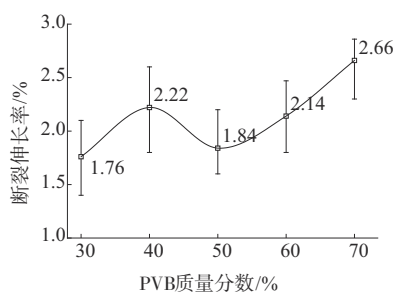


图4 PVB含量不同时PF/PVB树脂体系拉伸断裂伸长率

越高,材料越不易断裂。但PVB质量分数为50%处出现的断裂伸长率减小的现象也表明,断裂伸长率同时也受到PF/PVB树脂相结构的影响,详细讨论见2.5部分。

图5为不同PVB含量对PF/PVB树脂体系弯曲挠度的影响,随PVB含量的提高,弯曲挠度呈现先下降后上升的趋势,同拉伸强度具有相似的变化规律,这表明弯曲挠度受到PF和PVB组分共同的影响。区别在于,当PVB含量较高时,材料的拉伸强度较小,但弯曲挠度较大,这表明PVB的引入更利于材料弯曲性能的提升,即起到增韧效果,详细讨论见2.5部分。

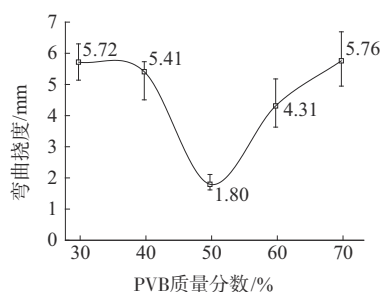


图5 PVB含量不同时PF/PVB树脂体系弯曲挠度

综合以上结论,可知PF/PVB树脂体系的拉伸强度主要由PF组分决定,拉伸断裂伸长率和弯曲挠度则主要由PVB组分决定,且力学性能均受到PF/PVB树脂体系相结构变化的影响。当PF/PVB=60/40时,树脂体系有最佳综合力学性能,其拉伸强度、断裂伸长率和弯曲挠度分别为42.14 MPa、2.22%和5.4 mm。在王伟伟^[13]的研究中,纯PF的拉伸强度和断裂伸长率分别为29.9 MPa和0.87%,14%PVB的PF/PVB拉伸浇铸体的拉伸强度和断裂伸长率分别为44.5 MPa和1.19%。对比以上数据,可见使用更高PVB含量改性PF体系的拉伸强度变化不大,但断裂伸长率进一步提高,材料韧性得到提升。

2.3 改性PF的固化机理

(1) 基于分子结构的固化机理分析。

树脂体系主要发生两类反应,一类是PF固化反应,另一类是PF/PVB接枝反应。PF的固化反应主要分两种:一是羟甲基苯酚和苯酚之间的脱水缩合反应,生成亚甲基桥;二是两个羟甲基苯酚之间的脱水缩合反应,生成二苄基醚键,二苄基醚键可进一步脱水生成亚甲基桥。图6为PF与PVB接枝反应分子结构图。如图6所示,PF/PVB接枝反应是PVB分子中的羟基同PF分子中苯环邻、对位的羟甲

基发生脱水缩合反应。

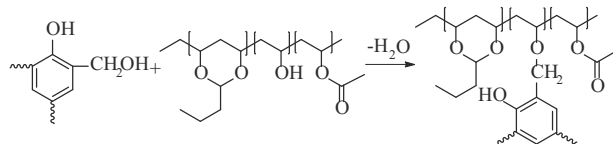


图6 PF与PVB接枝反应分子结构图

在PF/PVB树脂体系中,固化反应与接枝反应将相互产生竞争,即PVB分子的羟基将同PF的羟甲基苯酚、苯环氢一同竞争羟甲基反应位点。根据化学反应动力学原理,不同化学反应的反应速率将受到化学反应活化能及对应组分含量的影响。

(2) 基于DSC测试的固化机理分析。

固化反应或接枝反应通常伴随有明显放热峰的出现,通过DSC测试,可以判断聚合物间发生化学反应的程度。图7和表1分别为不同配比PF/PVB的DSC曲线及固化特征温度。

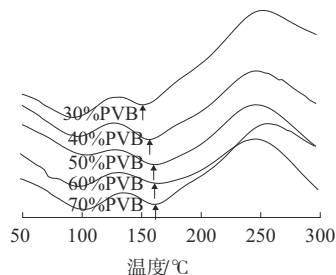


图7 不同配比PF/PVB的DSC曲线

表1 不同配比PF/PVB的非等温固化特征温度

PVB含量/%	固化起始温度/℃	固化峰顶温度/℃	固化终止温度/℃
0	103.83	152.80	165.77
30	129.08	154.56	168.74
40	131.86	157.31	171.49
50	134.68	162.97	177.14
60	138.15	164.78	184.78
70	138.87	161.50	187.02

分析可知:(1)在添加PVB之后,树脂体系的固化放热峰明显向高温方向移动,尤其是固化初始温度的升高十分明显,约提高了20~30℃。这同王伟伟的研究结论“改性PF体系固化峰明显向高温方向移动”是一致的。(2)随着PVB含量的提高,使得树脂体系固化温度均升高,但升高幅度较小。这同王伟伟的研究结果“PVB含量对改性体系的固化过程几乎无影响”不一致,主要原因在于本研究使用了更高含量的PVB,因此其对改性体系固化过程的影响因含量的大幅提高而更明显地呈现出来。(3)PVB的引入大幅提高了树脂体系的初始固化温度,表明PF/PVB接枝反应温度相比PF固化反应温度

更高,且在固化反应与接枝反应的竞争中,接枝反应具有相对高的反应活性。(4) PVB 质量分数的提高(30%~70%)对于固化温度的提升效果较小,说明在混合体系的化学反应中,PVB 分子中活性羟基始终是过量的,即 PF 接枝反应是充分的。

(3) 基于 FTIR 测试的固化机理分析。

采用红外光谱测试手段,通过观察特征峰,可以确认体系是否发生了固化及接枝反应。图 8 为未固化的 PF, PVB 以及已固化的不同 PVB 含量时树脂的 FTIR 谱图。

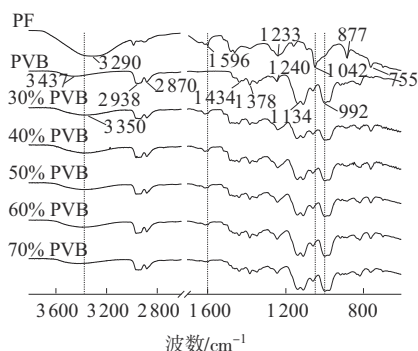


图 8 PF, PVB 及不同 PVB 含量改性 PF 树脂的 FTIR 谱图

由图 8 可知,在 PF 中, $3\,290\text{ cm}^{-1}$ 为醇羟基振动吸收峰, $1\,596\text{ cm}^{-1}$ 为苯环骨架振动吸收峰, $1\,233\text{ cm}^{-1}$ 为 Ph—OH 伸缩振动吸收峰, $1\,042\text{ cm}^{-1}$ 为一 $\text{CH}_2\text{—OH}$ 伸缩振动峰, 877 cm^{-1} 和 755 cm^{-1} 为苯环上碳氢键面外振动峰。

在 PVB 中, $3\,437\text{ cm}^{-1}$ 为一 OH 伸缩振动峰, $2\,938\text{ cm}^{-1}$ 为一 $\text{CH}_2\text{—}$ 振动吸收峰, $2\,870\text{ cm}^{-1}$ 为一 CH_3 振动吸收峰, $1\,434\text{ cm}^{-1}$ 为一 $\text{CH}_2\text{—}$ 伸缩振动峰, $1\,378\text{ cm}^{-1}$ 为 C—H 面内弯曲振动峰, $1\,240$, $1\,134\text{ cm}^{-1}$ 为 C—O 伸缩振动吸收峰, 992 cm^{-1} 为 C—O—C 伸缩振动吸收峰。

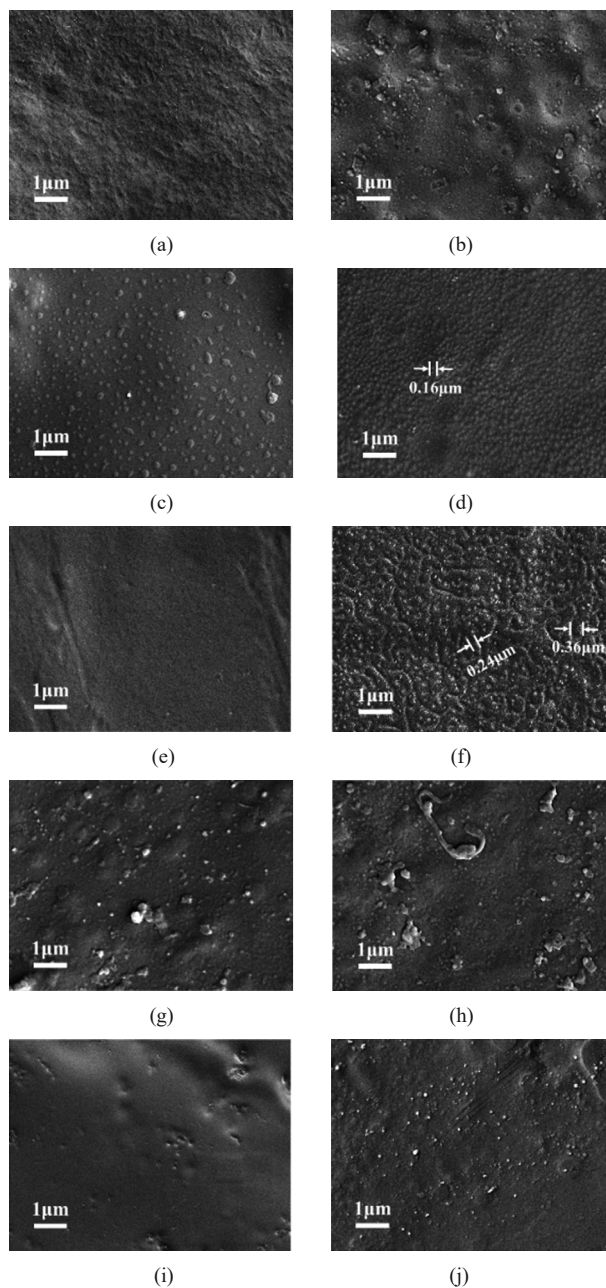
同 PF 和 PVB 的红外吸收峰进行对比,已固化的不同 PVB 含量 PF/PVB 树脂红外谱图发生了以下变化:(1) $3\,350\text{ cm}^{-1}$ 处为酚羟基振动吸收峰,相比 PF 发生了蓝移,相比 PVB 发生了红移,一方面是因为随固化反应进行 PF 树脂中的溶剂乙醇挥发,另一方面是因为 PVB 分子中的羟基同 PF 发生接枝反应得到 PF-g-PVB,故 PF 中的酚羟基成为羟基振动峰的主要部分。(2) $1\,042\text{ cm}^{-1}$ 处 $\text{—CH}_2\text{—OH}$ 伸缩振动峰基本消失,这是因为 PF 固化反应消耗了绝大部分的羟甲基。(3)不同 PVB 含量的 PF/PVB 树脂红外谱图峰位置基本一致,区别主要在于因比例变化而引起的吸收峰强度差异,以不参与化学反应的醚键伸缩

振动峰 T_{992} 同苯环骨架振动峰 T_{1596} 进行对比,随 PVB 含量的升高, T_{992}/T_{1596} 也逐渐增大。

2.4 改性 PF 的微观形貌

(1) 改性 PF 薄膜的表面微观形貌。

为更好地理解 PVB 含量对 PF/PVB 共混体系剥离强度的影响规律,从微观角度考察了改性树脂薄膜的表面形貌,如图 9 所示。由图 9 可见,随 PVB 含量的升高,未固化的树脂薄膜表面均匀性更好,材



a, b—PF/PVB=70/30 未固化、已固化; c, d—PF/PVB=60/40 未固化、已固化; e, f—PF/PVB=50/50 未固化、已固化; g, h—PF/PVB=40/60 未固化、已固化; i, j—PF/PVB=30/70 未固化、已固化

图 9 PF/PVB 树脂薄膜的 SEM 图

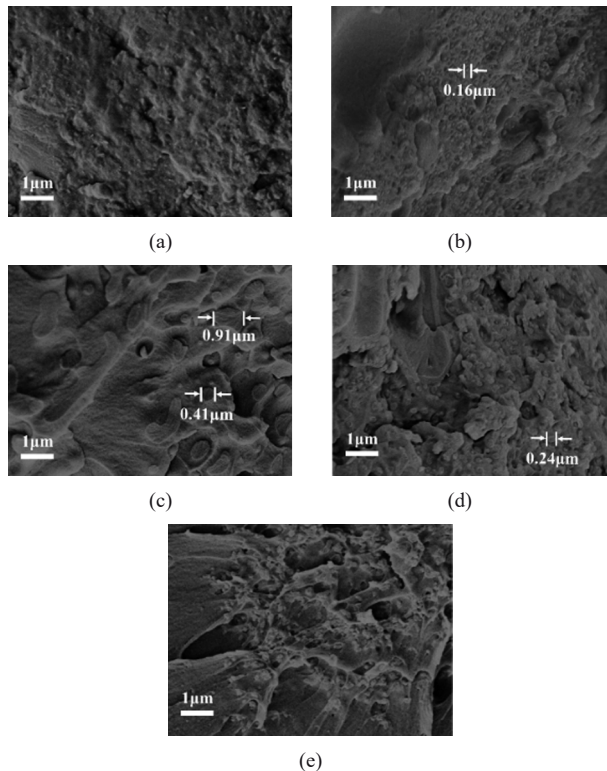
料混合状态更佳,其中部分可见团状凝胶态的物质,这是热塑性树脂PVB在乙醇溶剂挥发后形成的不规则凝胶。对照薄膜剥离强度实验结果(图2)可知,树脂薄膜剥离强度受到表面组分均匀性的影响,图9c的表面形貌相对较粗糙,因此其剥离强度也相对较大,表面形貌的粗糙程度同剥离强度结果具有一致性。

图9b、图9d、图9f、图9h、图9j展示了不同PF/PVB配比树脂薄膜固化后的表面形貌,当树脂薄膜固化后,薄膜表面状态相比未固化状态变得更加均匀,并随PVB含量的改变呈现出不同的相分离现象,其中PF/PVB=70/30,40/60和30/70三组(9b,9h,9j)相分离状态较差,呈现出约 $0.5 \sim 2 \mu\text{m}$ 尺寸不均一的颗粒状“海-岛”结构;PF/PVB=60/40和50/50两组(9d,9f)相分离状况良好,前者呈现出直径约 $0.15 \mu\text{m}$ 的颗粒状“海-岛”结构,后者呈现出直径约 $0.2 \sim 0.4 \mu\text{m}$ 的网状结构。根据热塑性树脂/热固性树脂固化过程中的反应诱导相分离理论^[28-29],上述颗粒状“海-岛”结构为PVB分散相,网状结构为已固化的PF连续相。

(2) 改性PF薄片的拉伸断面微观形貌。

为更好地理解PVB增韧改性PF的机理,从微观角度考察了PVB增韧改性PF的效果。不同PF/PVB配比树脂薄片固化后的拉伸断面形貌如图10所示,整体断面形貌呈现为起伏、粗糙的断裂面。将断面形貌同图9的树脂表面形貌对照分析,得到树脂体系随PVB含量变化的相结构特征及演化规律:(1)树脂相结构主要包含两部分,一部分为起伏的颗粒状断面,对应于发生脆性断裂的PF相,另一部分则呈现出较光滑的拉伸纹理,对应于发生韧性断裂的PVB相。随PVB含量的提高,断面的拉伸纹理更多、更明显,对应于树脂发生韧性断裂的区域增多。(2)当PVB质量分数为30%时,材料相分离程度较低,此时树脂体系为大面积的PF连续相和无规则PVB分散相。(3)当PVB质量分数提高到40%,相分离程度提高,PF仍为连续相,PVB则为颗粒状“海-岛”分散相,两相界面不明显,相容性较好。(4)当PVB质量分数提高到50%,相分离程度达到最大,PF和PVB分子呈现构成了界面清晰的大尺寸“海-岛”相结构,PVB分散相的颗粒直径约 $0.5 \sim 1 \mu\text{m}$ 。(5)当PVB质量分数提高到60%,此时树脂体系因PVB占主要成分而发生了相反转,即原本作为

连续相的PF成为了分散相颗粒,颗粒直径约 $0.2 \mu\text{m}$,而作为分散相的PVB相互连接成为了连续相。(6)当PVB质量分数继续增加到70%,树脂相分离程度降低,分散相的PF颗粒尺寸进一步减小。



a—PF/PVB=70/30;b—PF/PVB=60/40;c—PF/PVB=50/50;
d—PF/PVB=40/60;e—PF/PVB=30/70

图10 PF/PVB固化树脂薄片拉伸断面SEM图

2.5 改性PF的增韧机理

从材料结构及化学反应机理分析,PF结构中含有大量的苯环,无自由链段,因此刚性较大、韧性不足,PVB分子中具有较长的自由碳氢链,因此韧性较好,PF/PVB共混体系可发生羟基之间的脱水反应形成接枝共聚物PF-g-PVB,该产物在PF/PVB体系中具有较好的增溶作用,将PVB良好的韧性和PF良好的力学强度赋予PF/PVB体系。

从树脂体系相结构特征及演化规律分析,PF/PVB树脂体系的力学性能受到相结构的影响:(1)对于相分离程度低的体系,两相界面相容性好,此时材料破坏主要由连续相承力,小尺寸分散相则起到“铆钉”增强作用,因而不论是PF还是PVB作为材料体系的连续相,均表现出较好的拉伸强度和弯曲挠度;(2)对于相分离程度高的体系,两相界面相容性差,大尺寸的“海-岛”相实际成为了材料内部的缺陷,因而断裂破坏时表现出较差的力学性能。(3)

随PVB含量的增加,PF/PVB树脂体系的相结构由PF作为连续相逐渐向PVB作为连续相发生转变,转变发生在PVB质量分数为50%~60%处,且在相反转之前,PF/PVB的界面相容性逐渐变差,分相现象严重,导致了拉伸强度、断裂伸长率和弯曲挠度在PVB含量为50%处均发生突降,力学性能变差。

综上,要想获得增韧效果良好的改性PF,应使PF/PVB体系相结构满足以下要求:(1)树脂体系保持在PF作为连续相的状态,以获得较好的拉伸强度;(2)树脂体系PVB含量较多,以获得较好的增韧效果;(3)树脂体系相分离程度低,两相相容性好,无明显的相界面,以获得较好的综合力学性能。

3 结论

使用高PVB含量改性PF,成功制备了剥离强度适中、尺寸稳定性好的增韧型PF薄膜,实现了PF兼备成膜性和增韧性的特点,其中以PF/PVB=60/40配比具有最佳的综合力学性能。

通过分子结构、DSC,FTIR等方法分析PF/PVB体系的反应机理为PF固化反应和PF/PVB接枝反应。PVB的引入提高了体系的固化温度,尤其对初始固化温度的提升较大(约20~30℃),且随PVB含量的增加,树脂体系的固化温度亦逐渐升高。

通过FESEM观察了树脂薄膜固化前后的表面形貌和薄片拉伸试样断面形貌,并据此对材料的成膜性能和力学性能从微观角度进行了分析。薄膜剥离强度随未固化的薄膜表面粗糙度的提高而增大。已固化的薄膜表面状态较均匀,且随PVB含量的变化呈现出不同的相分离状态。树脂断面形貌则由于不同的相分离形态呈现出不同的脆/韧性断裂状态,当PF/PVB=60:40时,材料表现出最佳的力学性能,此时材料体系中PF作为连续相,PVB作为小尺寸“海岛”分散相起到较好的增韧作用,两相相容性好,无明显的相界面。

得到的增韧改性PF薄膜可以为制备纤维增强PF基抗弹复合材料提供高韧性、易加工的PF薄膜原料。

参考文献

- [1] 朱永茂,杨小云,王文浩,等. 2020~2021年世界塑料工业进展(III):热固性树脂[J]. 塑料工业,2022,50(5):32~55.
Zhu Yongmao, Yang Xiao Yun, Wang Wenhao, et al. Progress of the world's plastics industry from 2020 to 2021 (III): Thermosetting resins[J]. China Plastics Industry, 2022, 50(5):32~55.
- [2] 许国娟,贾晨辉,刘晶,等. 酚醛树脂增韧改性研究进展及应用现状概述[J]. 复合材料科学与工程,2021(9):118~128.
- [3] 刘瑞杰,谭卫红,周永红,等. 腰果壳油酚醛树脂的应用研究进展[J]. 化工新型材料,2012,40(6):130~132.
Liu Ruijie, Tan Weihong, Zhou Yonghong, et al. Research progress in application of cashew nut shell liquid resin[J]. New Chemical Materials, 2012, 40(6):130~132.
- [4] 宋金梅,田谋锋,王稳,等. 植物油改性酚醛树脂的研究现状[J]. 玻璃钢/复合材料,2016(4):93~97.
Song Jinmei, Tian Moufeng, Wang Wen, et al. The research status of modification of phenolic resins with plant oils[J]. Fiber Reinforced Plastics/Composites, 2016(4):93~97.
- [5] 梁兵川. 羟基化腰果酚改性酚醛泡沫的制备与性能研究[D]. 北京:中国林业科学研究院,2016.
Liang Bingchuan. Study on the preparation and properties of polyhydroxylated cardanol modified phenolic foam[D]. Beijing: Chinese Academy of Forestry, 2016.
- [6] 李新明,李晓林,苏志强,等. 丁腈橡胶共聚改性酚醛树脂[J]. 热固性树脂,2002(3):11~14.
Li Xinming, Li Xiaolin, Su Zhiqiang, et al. Phenolic resin modified by copolymerizing with nitrile butadiene rubber[J]. Thermosetting Resin, 2002(3):11~14.
- [7] 王海峰,刘垚,张进,等. 端羧基丁腈橡胶改性酚醛型环氧树脂的性能研究[J]. 热固性树脂,2018,33(4):35~39.
Wang Haifeng, Liu Yao, Zhang Jin, et al. Study on the properties of carboxyl-terminated liquid nitrile rubber modified phenolic epoxy resin[J]. Thermosetting Resin, 2018, 33(4):35~39.
- [8] 张晓月,徐三魁,韩志静,等. 羧基丁腈橡胶液改性酚醛树脂的制备与性能研究[J]. 化学工程与装备,2019(4):5~6.
Zhang Xiaoyue, Xu Sankui, Han Zhijing, et al. Preparation and properties of carboxyl-terminated liquid nitrile rubber modified phenolic resin[J]. Chemical Engineering and Equipment, 2019(4):5~6.
- [9] 聂锡铭,高志鹏,易富庆. 丁腈橡胶改性酚醛树脂/玻纤布复合预浸料的研制[J]. 工程塑料应用,2019,47(3):42~45.
Nie Ximing, Gao Zhipeng, Yi Fuqing. Development of phenolic resin/fiberglass cloth composite prepreg modified by nitrile-butadiene rubber[J]. Engineering Plastics Application, 2019, 47(3):42~45.
- [10] 欧阳涛,尹绍峰,谢志勇,等. 膨胀石墨/酚醛树脂-聚乙烯醇缩丁醛复合双极板的制备与性能[J]. 复合材料学报,2018,35(11):2950~2957.
Ou Yangtao, Yin Shaofeng, Xie Zhiyong, et al. Preparation and properties of expanded graphite/phenolic resin-polyvinyl butyral composite bipolar plates[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2018, 35(11):2950~2957.
- [11] 王伟,左小彪,冯志海,等. 自黏附型酚醛树脂流变特性及其预浸料与Nomex蜂窝芯共固化黏接性能[J]. 复合材料学报,2016,

- 33(3):510-515.
- Wang Wei, Zuo Xiaobiao, Feng Zhihai, et al. Rheological properties of self-adhesive phenolic resin and adhesion property of prepreg co-curing with Nomex honeycomb core[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2016, 33(3):510-515.
- [12] 周书助,尹绍峰,黄启忠,等. PVB改性酚醛树脂对PEMFC碳纸的影响[J]. *高科技纤维与应用*, 2017, 42(2):32-36, 49.
- Zhou Shuzhu, Yin Shaofeng, Huang Qizhong, et al. Effect of PVB modified phenolic resin on properties of PEMFC carbon paper[J]. *Hi-Tech Fiber & Application*, 2017, 42(2):32-36, 49.
- [13] 王伟伟. 酚醛树脂增韧增强改性的研究[D]. 天津: 天津工业大学, 2019.
- Wang Weiwei. Study on toughening and strengthening modification of phenolic resin[D]. Tianjin: Tianjin Polytechnic University, 2019.
- [14] Yao Huandong, Zhang Xiaoyan, Shen Liming, et al. Tribological and anticorrosion properties of polyvinyl butyral (pvb) coating reinforced with phenol formaldehyde resin(PF) [J]. *Progress in Organic Coatings*, 2021, 158: DOI: 10.1016/j. porgcoat. 2021. 106382.
- [15] 张丽青, 张国利, 王伟伟, 等. 聚乙烯醇缩丁醛改性酚醛树脂的耐热与增韧性能[J]. *高分子材料科学与工程*, 2021, 37(6):85-93.
- Zhang Liqing, Zhang Guoli, Wang Weiwei, et al. Heat resistance and toughening of polyvinyl butyral modified phenolic resin[J]. *Polymer Materials Science and Engineering*, 2021, 37(6):85-93.
- [16] 许国娟, 贾晨辉, 陈敬菊, 等. 酚醛树脂的耐冲击增韧改性及其固化动力学研究[J]. *复合材料科学与工程*, 2022(4):104-110.
- Xu Guojuan, Jia Chenhui, Chen Jingju, et al. Study on impact resistance and toughening modification of phenolic resin and its curing kinetics[J]. *Composites Science and Engineering*, 2022(4): 104-110.
- [17] Ding Haiyang, Wang Jifu, Liu Juan, et al. Preparation and properties of a novel flame retardant polyurethane quasi-prepolymer for toughening phenolic foam[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2015, 132(35). DOI:10.1002/app.42424.
- [18] 薄采颖, 胡立红, 张猛, 等. 聚氨酯预聚体改性酚醛泡沫的研究进展[J]. *高分子材料科学与工程*, 2018, 34(2):180-183, 190.
- Bo Caiying, Hu Lihong, Zhang Meng, et al. Progress in phenolic foam modified with polyurethane prepolymer[J]. *Polymer Materials Science and Engineering*, 2018, 34(2):180-183, 190.
- [19] Jiao C M, Zhang Y L, Dong H X, et al. Novel phenolic resin hollow microspheres: flame retardancy and toxicity reduction in thermoplastic polyurethane elastomer[J]. *Express Polymer Letters*, 2021, 15(9):887-898.
- [20] 苗写, 尹可宁, 吴琼, 等. 高温封闭型PUR改性PF的制备与性能[J]. *工程塑料应用*, 2022, 50(3):60-66.
- Miao Xie, Yin Kening, Wu Qiong, et al. Preparation and properties of high temperature blocking PUR modified PF[J]. *Engineering Plastics Application*, 2022, 50(3):60-66.
- [21] 徐东震. 酚醛树脂增韧改性的研究[D]. 青岛: 青岛科技大学, 2014.
- Xu Dongzhen. Toughening modification of phenolic resin[D]. Qingdao: Qingdao University of Science & Technology, 2014.
- [22] 吴运阁. 酚醛泡沫材料制备工艺研究[D]. 武汉: 武汉理工大学, 2015.
- Wu Yunge. Study on Preparation of phenolic foam[D]. Wuhan: Wuhan University of Technology, 2015.
- [23] 孙恒, 杨鹏, 刘蓓蓓. 聚乙二醇对酚醛树脂泡沫增韧效果的研究[J]. *山东化工*, 2018, 47(17):22-26.
- Sun Heng, Yang Peng, Liu Beibei. Study on toughening effect of phenolic resin foams added polyethylene glycol[J]. *Shandong Chemical Industry*, 2018, 47(17):22-26.
- [24] 胡茂明, 严兵. 有机硅改性酚醛树脂合成及应用性能[J]. *工程塑料应用*, 2019, 47(4):30-34.
- Hu Maoming, Yan Bing. Synthesis and application performance of silicone-modified resole resin[J]. *Engineering Plastics Application*, 2019, 47(4):30-34.
- [25] 崔学林. 碳纳米管改性酚醛树脂的阻燃性能研究[D]. 沈阳: 沈阳航空航天大学, 2018.
- Cui Xuelin. Study on the flame retardancy of phenolic resin modified by carbon nanotubes[D]. Shenyang: Shenyang Aerospace University, 2018.
- [26] 崔旭. 高性能酚醛泡沫保温材料的增韧改性研究[D]. 长春: 长春工业大学, 2015.
- Cui Xu. Study on toughening of high-performance phenolic foam insulation materials[D]. Changchun: Changchun University of Technology, 2015.
- [27] 冀克俭, 邓卫华, 张银生, 等. 新型酚醛树脂固化过程的表征研究[J]. *工程塑料应用*, 2003(4):44-47.
- Ji Kejian, Deng Weihua, Zhang Yinsheng, et al. Study on the characterization on the curing process of the new phenolic resin[J]. *Engineering Plastics Application*, 2003(4):44-47.
- [28] 余英丰. 热塑性树脂改性环氧体系的复杂相分离[D]. 上海: 复旦大学, 2004.
- Yu Yingfeng. Complex phase separation in thermoplastics modified epoxy systems[D]. Shanghai: Fudan University, 2004.
- [29] 刘小云, 余英丰, 甘文君, 等. 热塑性树脂改性热固性树脂体系固化反应诱导相分离研究进展[J]. *材料导报*, 2007(4):34-40, 55.
- Liu Xiaoyun, Yu Yingfeng, Gan Wenjun, et al. The progress in the research on polymerization-induced phase separation of thermoplastic resin modified thermoset resin[J]. *Materials Reports*, 2007 (4):34-40, 55.