

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2022.03.011

高温封闭型 PUR 改性 PF 的制备与性能

苗写¹, 尹可宁¹, 吴琼², 董广帅¹, 马洪磊¹, 赵硕¹

(1. 河南工业大学材料科学与工程学院, 郑州 450001; 2. 郑州中科新兴产业技术研究院, 郑州 450046)

摘要: 以己内酰胺为封闭剂对聚氨酯(PUR)预聚体进行封闭, 将制得的封闭型 PUR 对酚醛树脂(PF)进行增韧改性。先探究了不同封闭率对封闭型 PUR 力学性能的影响, 然后通过改变封闭型 PUR 的添加量对 PF 进行改性, 探究不同添加量对其综合性能的影响。利用傅里叶变换红外光谱(FTIR)仪和差示扫描量热仪对封闭型 PUR 的封闭效果和解封温度进行探究。利用热重(TG)分析仪和动态热机械分析(DMA)仪对封闭型 PUR 改性 PF 的热性能进行分析。利用电子万能试验机和单臂摆锤冲击试验机对不同封闭率的封闭型 PUR 和不同添加量的改性 PF 进行力学性能分析。结果表明, FTIR 图谱显示己内酰胺成功封闭了 PUR 内的异氰酸酯基, 封闭型 PUR 解封温度约 140.2℃, 与 PF 的固化温度相适应。当封闭率为 20% 时, 封闭型 PUR 的拉伸强度以及剪切强度分别达到最大值 22.3 MPa 和 12.3 MPa。当封闭型 PUR 质量分数为 10% 时, 改性后的 PF 综合性能最佳, 冲击强度和弯曲强度为 4.3 kJ/m² 和 48.7 MPa, 比改性前分别提高了 70.3% 和 15.1%。DMA 和 TG 曲线表明, 封闭型 PUR 和 PF 具有良好的相容性, 改性后 PF 热性能较好, 玻璃化转变温度为 207.3℃, 在提高了韧性的同时还具有良好的热性能。

关键词: 聚氨酯; 封闭; 酚醛树脂; 改性; 增韧

中图分类号: TQ322.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2022)03-0060-07

Preparation and Properties of High Temperature Blocking PUR Modified PF

Miao Xie¹, Yin Kening¹, Wu Qiong², Dong Guangshuai¹, Ma Honglei¹, Zhao Shuo¹

(1. School of Materials Science and Engineering, Henan University of Technology, Zhengzhou 450001, China;

2. Zhengzhou Zhongke Emerging Industry Technology Research Institute, Zhengzhou 450046, China)

Abstract: Polyurethane (PUR) prepolymer was blocked with caprolactam as blocking agent, and phenolic resin (PF) was toughened and modified by the obtained blocked PUR. The effect of different sealing ratios on the mechanical properties of the closed PUR was first explored, and then the PF was modified by changing the addition amount of the closed PUR to explore the effect of different addition amounts on its comprehensive performance. Fourier infrared spectrometer (FTIR) and differential scanning calorimeter (DSC) were used to investigate the sealing effect and descaling temperature of the sealed PUR. The thermal properties of the enclosed PUR modified PF were analyzed by thermogravimetric (TG) analyzer and dynamic thermomechanical analyzer (DMA). The mechanical properties of sealed PUR with different sealing rates and modified PF with different additions were analyzed by electronic universal testing machine and single-arm pendulum impact testing machine. The results show that the FTIR spectrum show that caprolactam successfully blocked the isocyanate group in the PUR, and the deblocking temperature of the blocked PUR is about 140.2℃, which is suitable for the curing temperature of the phenolic resin. When the sealing ratio is 20%, the tensile strength and shear strength of the closed PUR reach the maximum value of 22.3 MPa and 12.3 MPa, respectively. When the addition amount of closed PUR is 10%, the comprehensive performance of the modified PF is the best. The impact strength and flexural strength are 4.3 kJ/m² and 48.7 MPa. It has good thermal properties while improving toughness, which are 70.3% and 15.1% higher than those before modification, respectively. The DMA and TG curves show that closed PUR and PF have good compatibility. After modification, PF has good thermal performance, and the glass transition temperature is 207.3℃, which not only improves toughness but also has good thermal performance.

Keywords: polyurethane; sealing; phenolic resin; modification; toughening

基金项目: 河南省重点科技攻关项目 (212102210643)

通信作者: 彭进, 硕士, 教授, 主要研究方向为改性树脂胶粘剂研究

收稿日期: 2022-02-13

引用格式: 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.

酚醛树脂 (PF) 诞生于 1872 年,是最早一类人工合成并进行工业化生产的热固性树脂,其合成原料易得,合成工艺简单,固化后不仅耐热性强,在较高的温度下也可以保持结构完整,而且具有耐化学腐蚀性,力学和电气性能良好等优点,所以广泛应用于磨料磨具、胶粘剂、阻燃材料、防腐蚀工程、食品包装等行业。但 PF 的固化物质地硬而脆,耐冲击性差,因此需要对 PF 进行增韧改性,提高其力学性能,以满足多种应用需求^[1-4]。

目前提高 PF 的韧性的方式通常分为两种:外增韧和内增韧^[5-6]。外增韧一般通过某些有机物或无机物与 PF 物理共混,利用其本身的柔韧性,在 PF 固化过程中防止固化物裂纹向四周扩散,同时吸收一部分应力,从而达到增韧的目的。常用于 PF 外增韧的有橡胶体弹性体、玻璃纤维、纳米 SiO₂ 等。内增韧通过向 PF 分子链上引入柔性链段或接枝一些柔性侧链,在 PF 固化时降低交联密度,达到增韧的效果。李刚^[7]使用草酸作催化剂,引入具有柔性长链的腰果酚改性 PF,探究合成工艺后表明苯酚与甲醛物质的量之比为 1 : 0.85,腰果酚质量分数为 35%,催化剂用量 1.6 g,在 100℃ 反应 3.5 h,得到的 PF 力学性能得到明显提高。张晓月等^[8]在合成 PF 时加入改性剂羧酸丁腈橡胶液,利用羧酸丁腈橡胶中的羧基和氰基的醇解与 PF 中的羟基进行酯化反应增韧 PF,当羧基丁腈橡胶液的质量分数为 10% 时,力学性能和磨削比最佳,冲击强度为 3.0 kJ/m²,磨削比为 1.6,热性能受影响较小。张春爱^[9]向酚醛树脂中加入固体羧基丁腈混炼胶进而对 PF 进行增韧改性,在 100 份树脂体系中,当固体羧基丁腈混炼胶的用量为 12 份时,粘接强度达到最大值,为 12.2 MPa,增韧效果最佳。但随着固体羧基丁腈混炼胶用量的增加,粘接强度先增大后减小。刘娟^[10]用二苯基甲烷二异氰酸酯 (MDI)、聚醚多元醇和乙二醇反应合成聚氨酯 (PUR),将其添加到 PF 泡沫中进行增韧改性,结果表明 PUR 的质量分数为 8% 时,改性 PF 泡沫压缩强度和弯曲强度比未添加的 PF 提高了 26.6% 和 64.3%, PUR 柔性链段的引入极大地提高了 PF 的韧性,但热稳定性有所降低。

在磨料磨具领域,通常使用 PF 作为胶粘剂进行系列粘接,其固化温度一般为 120 ~ 140℃^[11-12]。使用丁腈橡胶对 PF 进行化学改性,虽然可以大幅度地提高树脂的韧性,但其粘接性能会受到较大影响。而使用 PUR 对 PF 增韧也存在一些问题, PUR

中的异氰酸酯基化学性质活泼,容易在 PF 还未达到固化温度的过程中提前和空气中的水或其它小分子反应,当 PF 达到固化温度, PUR 中的异氰酸酯基含量大幅减少,难以达到增韧的目的。

根据上述问题,笔者将目光投向了封闭型 PUR^[13-14],试图通过选取一种封闭剂将 PUR 中的异氰酸酯基先封闭起来,当体系温度升至 PF 的固化温度时,封闭型 PUR 再将异氰酸酯基释出,与 PF 中的羟基反应,从而进行化学增韧。通过参考文献^[15],笔者以己内酰胺为封闭剂,合成一种具有较高解封温度的封闭型 PUR,对己内酰胺的封闭效果和解封温度进行探究,再对不同封闭率的封闭型 PUR 进行性能研究,最后将封闭型 PUR 和 PF 进行共混,进一步探究封闭型 PUR 添加量对 PUR/PF 共混体系性能的影响,从而获得最佳的工艺参数,达到增韧改性 PF 的目的^[16]。

1 实验部分

1.1 主要原材料

聚醚二醇:工业级,山东摩尔化工有限公司;

MDI:工业级,德国拜耳公司;

己内酰胺、乌洛托品:分析纯,天津市科密欧化学试剂有限公司;

丙酮:分析纯,上海阿拉丁试剂有限公司;

PF 粉:工业级,山东圣泉化工股份有限公司;

3,3'-二氯-4,4'-二氨基二苯基甲烷 (MOCA):工业级,苏州市湘园特种精细化工有限公司。

1.2 仪器及设备

恒温油浴锅:HH-S 型,常州中贝仪器有限公司;

电动搅拌器:JJ-1 型,常州翔天实验仪器厂;

旋转蒸发器:RE-52AA 型,上海雅容生化设备仪器有限公司;

真空干燥箱:DZF-6021 型,郑州南北仪器设备有限公司;

多功能粉碎机:800A 型,永康市金穗机械制造有限公司;

密炼机:SU-70 型,常州苏研科技有限公司;

平板硫化机:XLB-350 × 350 型,常州苏研科技有限公司;

傅里叶变换红外光谱 (FTIR) 仪:Nicolet iS20 型,赛默飞世尔科技(中国)有限公司;

差示扫描量热 (DSC) 仪:DSC 200 F3 MAIA 型,耐驰仪器(上海)有限公司;

动态热机械分析 (DMA) 仪:Q-800 型,美国 TA

仪器公司;

综合热分析仪:ZCT-A型,北京京仪高科仪器有限公司;

旋转黏度计:NDJ-5S型,上海羽通仪器仪表厂;

电子万能试验机:WDW-50型,济南永科试验仪器有限公司;

单臂摆锤冲击试验机:TY-4021型,江苏天源试验设备有限公司。

1.3 试样制备

(1) 己内酰胺封闭 PUR 的合成。

将适量聚醚二醇倒入四口瓶中,搅拌升温至 120℃,真空脱水反应 2~3 h,自然冷却至室温。然后将 MDI 和聚醚二醇按 1.05 : 1 的物质的量之比加入四口瓶中,通入氮气,升温至 80℃左右,恒温反应 3 h,制得 PUR 预聚体。

将 100 g PUR 预聚体倒入三口瓶中,插入温度计、搅拌棒、滴液漏斗。按不同的物质的量之比称量己内酰胺,充分溶解于丙酮后缓慢滴加于三口瓶中,在 70~80℃下反应 4 h 后用甲苯/二正丁胺和盐酸标准滴定溶液法测定异氰酸酯的含量,出料后旋蒸去除溶剂,制得封闭型 PUR。

己内酰胺封闭异氰酸酯基的反应机理如图 1 所示。

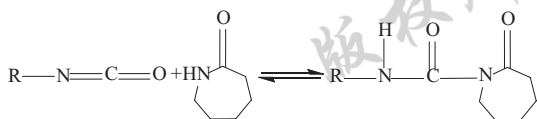


图 1 己内酰胺封闭异氰酸酯基的反应机理

将上述不同封闭率的封闭型 PUR 与固化剂 MOCA 按异氰酸酯基:氨基(物质的量之比)=1 : 1 混合后倒入模具中,移至烘箱内 150℃反应 8 h,冷却后脱模取样。

(2) 封闭性 PUR 改性 PF 的制备。

密炼机先预热至 120℃后加入适量的 PF,按质量分数为 0%,5%,10%,15%,20% 加入封闭型 PUR,共混 20 min 后冷却出料。将制得的封闭型 PUR 改性 PF 投入粉碎机,加入适量固化剂乌洛托品后破碎成粉末,然后按树脂粉:木粉:轻质碳酸钙的质量比为 5 : 3 : 2 在粉碎机中共混均匀后出料^[17]。

在模具表面均匀涂抹脱模剂后,将混合均匀的树脂粉加入模具中,将模具移至平板硫化机,在 180℃下预热 5 min,然后保压 20 min,冷却至室温后脱模取出样条。将样条放入烘箱并按梯度升温固

化,制得测试样条。

1.4 性能测试

FTIR 测试:将样品与 KBr 混合后压片,采用 FTIR 仪测试,扫描范围为 4000~500 cm⁻¹,扫描次数为 32 次。

DSC 分析:称取 10~20 mg 样品放置于铝坩埚中,采用 DSC 仪测试,氮气气氛,气体流速 30 mL/min,升温速率 10℃/min,温度范围 20~300℃。

热重(TG)测试:称取 10~20 mg 样品放置于陶瓷坩埚中,采用综合热分析仪测试,升温速率 10℃/min,温度范围 20~800℃。

DMA:将样条切割成长 60 mm、宽 15 mm、厚 3~5 mm 的标准试样,采用 DMA 仪测试,进行双悬臂梁三点弯曲,最大静态力 1 N,振幅 60 μm,频率 1 Hz,升温速率为 5℃/min。

封闭率测定:按照 GB/T 12009.4-2016 方法 A 测定异氰酸酯的含量。按公式(1)计算异氰酸酯基的封闭率:

$$\text{封闭率} = (\omega_1 - \omega_2) / \omega_1 \times 100\% \quad (1)$$

式中:ω₁——未封闭异氰酸酯基的含量;

ω₂——封闭后异氰酸酯基的含量。

拉伸强度按照 GB/T 528-2009 测试,哑铃型试样,试样长 75 mm、宽 12.5 mm,中间宽度为 4 mm,拉伸速率为 500 mm/min。

弯曲强度按照 GB/T 9341-2008 测试,试样尺寸为 80 mm×10 mm×4 mm,采用三点弯曲的方法,设置跨距为 4.8 mm,下压速率为 1 mm/min。

悬臂梁冲击强度按照 GB/T 1843-2008 测试,试样尺寸为 80 mm×10 mm×4 mm,冲击速率 3.5 m/s,摆锤势能 5.5 J。

剪切强度按照 GB/T 7124-2008 测试,将长度为 100 mm,宽度为 25 mm,厚度为 2 mm 的不锈钢试片按标准对其进行表面处理,然后将两边试片搭接,控制胶层厚度为 0.2 mm,固化后进行拉伸剪切测试,拉伸剪切速率为 10 mm/min。

硬度按照 GB/T 531-1999 测试。

2 结果与讨论

2.1 封闭型 PUR 的 FTIR 分析

PUR 预聚体和封闭型 PUR 的 FTIR 谱图如图 2 所示。由图 2 可看出,位于 3298 cm⁻¹ 处的特征峰是氨基甲酸酯键—NH₂ 伸缩振动峰,位于 2275 cm⁻¹ 处的特征峰是异氰酸酯基的特征吸收峰,位于 1735 cm⁻¹ 处的特征峰是酰胺羰基(C=O)

的伸缩振动峰,位于 1600 cm^{-1} 处的特征峰是苯环 $\text{C}=\text{C}$ 骨架伸缩振动峰,位于 1540 cm^{-1} 处的特征峰是氨基甲酸酯键的 $-\text{NH}_2$ 变形振动峰,位于 1170 cm^{-1} 处的特征峰是脂肪族醚键 ($\text{C}-\text{O}-\text{C}$) 的吸收峰^[18-19]。从图中可以找到异氰酸酯基和氨基甲酸酯基的特征峰,说明了 PUR 预聚体的合成是成功的。通过对比封闭前后的 PUR,发现位于 2275 cm^{-1} 的异氰酸酯基特征吸收峰基本消失,说明 PUR 预聚体中的异氰酸酯基已经被己内酰胺完全封闭,成功制备了封闭型 PUR。

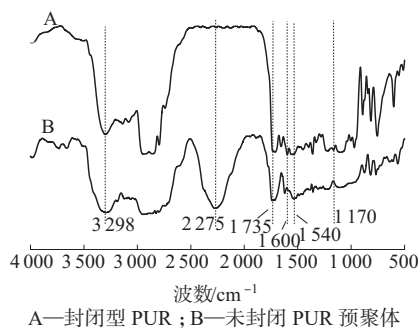


图2 PUR 预聚体封闭前后的 FTIR 谱图

2.2 封闭型 PUR 的 DSC 分析

利用 DSC 来研究封闭型 PUR 的解封区间,封闭型 PUR 的 DSC 曲线如图 3 所示。由图 3 可以看到, $140.2\sim 201.7^\circ\text{C}$ 是一段上升曲线,在 201.7°C 时达到峰值,这是因为封闭型 PUR 解封是一个吸热的过程。一般来说,当封闭型 PUR 有较为明显的吸热峰出现,意味着开始解封,故封闭型 PUR 的解封温度区间为 $140.2\sim 201.7^\circ\text{C}$ 。在 201.7°C 吸热峰消失后再次出现吸热峰是由于 PUR 开始分解。整个过程中吸热峰较小,其原因为使用的封闭型 PUR 封闭率较高,体系内只有少量的异氰酸酯基,解封过程中产生的热量较少。

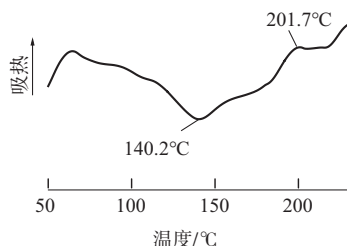


图3 封闭型 PUR 的 DSC 升温曲线

相关研究表明^[20-21],采用乌洛托品固化纯 PF 的固化温度区间为 $120\sim 200^\circ\text{C}$,峰值温度为 $140\sim 150^\circ\text{C}$ 。研究的己内酰胺封闭 PUR 的解封温度和 PF 的固化温度基本相当,解封后的异氰酸酯基和 PF 的羟基可以发生反应,从而达到化学改性增

韧的目的。

2.3 封闭型 PUR 力学性能分析

不同封闭率的封闭型 PUR 的拉伸性能和剪切强度分别如图 4、图 5 所示。

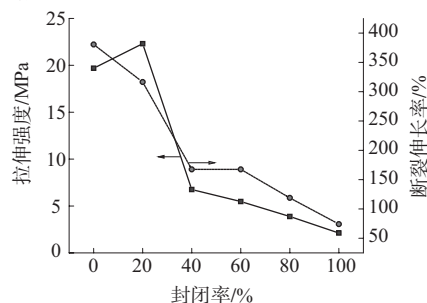


图4 不同封闭率的封闭型 PUR 的拉伸性能

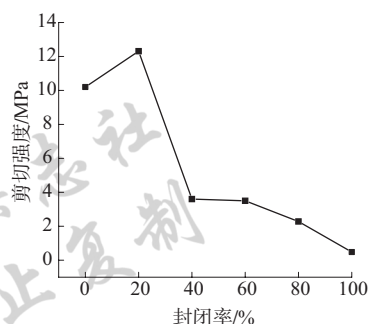


图5 不同封闭率的封闭型 PUR 剪切性能

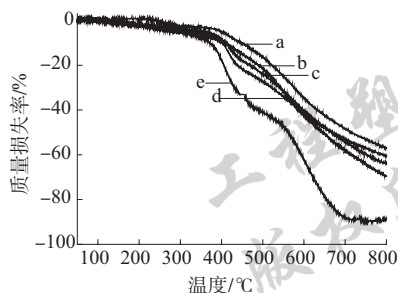
由图 4 可知,随着封闭率的增加,封闭型 PUR 拉伸强度先增大后减小,当封闭率为 20% 时,拉伸强度达到最大值,为 22.3 MPa 。相比未封闭的 PUR,拉伸强度提高了 13%。未封闭的 PUR 断裂伸长率为 380.5%,随着封闭率的提高,断裂伸长率呈逐渐下降的趋势,封闭率为 0% 时,断裂伸长率最大。由图 5 可知,封闭型 PUR 的剪切强度先增大后减小,当封闭率为 20% 时达到最大值,为 12.3 MPa ,相较未封闭的 PUR,提高了 21%。

未封闭 PUR 中的异氰酸酯基会与 MOCA 中的氨基快速反应,体系黏度增加,导致内部的气泡难以释放出,一定程度上影响了力学性能。而己内酰胺与异氰酸酯基反应使体系内异氰酸酯基含量减少,降低了 PUR 和氨基的反应速率,体系内的气泡可以较容易地去除,使得封闭型 PUR 的拉伸强度和剪切强度有所提高。但随着封闭率的提高, PUR 在解封固化时不能完全将己内酰胺释放,与此同时,己内酰胺以小分子的形式存在反应体系内,进一步影响了封闭型 PUR 的力学性能。因此,当封闭型 PUR 封闭率为 20% 时,力学性能最佳,后续将以封闭率为 20% 的封闭型 PUR 改性 PF 做进一步探究。

2.4 封闭型 PUR 改性 PF 热稳定性分析

不同添加量的封闭型 PUR 改性 PF 的 TG 曲线如图 6 所示,相关数据列于表 3。

从图 6 和表 3 可以看出,当未改性的 PF 失重 10% 时的温度 ($T_{10\%}$) 为 449.7℃,当封闭型 PUR 质量分数为 5%~20% 的改性 PF 的 $T_{10\%}$ 为 410.7~370.4℃;未改性的 PF 失重 20% 时温度 ($T_{20\%}$) 为 523.2℃,封闭型 PUR 质量分数为 5%~20% 改性 PF 的 $T_{20\%}$ 为 489.1~405.9℃;未改性的 PF 失重 50% 温度 ($T_{50\%}$) 为 715.3℃,封闭型 PUR 质量分数为 5%~20% 的改性 PF 的 $T_{50\%}$ 为 652.2~563℃。相比之下,未改性的 PF 的热稳定性要略优于封闭型 PUR 改性的 PF,这是因为改性 PF 中含有少量的封闭剂,解封释出小分子的过程是一个吸热的过程。由于封闭型 PUR 的封闭率仅为 20%,封闭剂含量较少,对整个体系的热稳定性影响较小,所以当封闭型 PUR 质量分数为 5%~15% 时,改性后的 PF 热稳定性相差较小。



封闭型 PUR 质量分数: a—0%; b—5%; c—10%; d—15%; e—20%

图 6 不同含量封闭型 PUR 改性 PF 的 TG 曲线

表 3 不同含量封闭型 PUR 改性 PF 的 TG 分特征温度 /℃

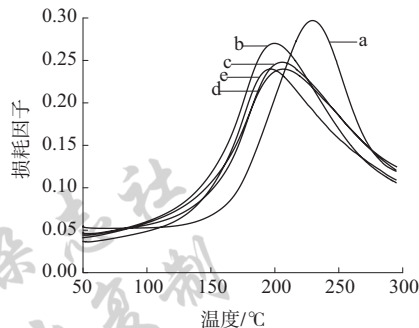
失重率 /%	封闭型 PUR 质量分数 /%				
	0	5	10	15	20
10	449.7	410.7	411.1	399.4	370.4
20	523.2	489.1	469.8	440.5	405.9
50	715.3	652.2	666.3	670.4	563.0

2.5 封闭型 PUR 改性 PF 的 DMA

不同封闭型 PUR 含量改性 PF 的 DMA 曲线如图 7 所示。

从图 7 可以看出,不同含量的封闭型 PUR 改性 PF 都只有一个玻璃化转变温度 (T_g),说明封闭型 PUR 和 PF 具有较好的相容性。未改性的 PF 的 T_g 为 230.1℃,质量分数为 5%,10%,15%,20% 的封闭型 PUR 改性 PF 的 T_g 分别为 201.1,207.3,204.7,196.3℃,整个共混体系的 T_g 随着封闭型 PUR 添加量的增加呈先升高再降低的趋势。这是由于质量分数为 5% 的封闭型 PUR 中所含异氰酸酯基含量

太低,难以提高固化物的交联密度,故质量分数为 5% 的封闭型 PUR 改性 PF 的 T_g 要低于质量分数为 10% 的封闭型 PUR 改性 PF。而当质量分数为 10% 时,封闭型 PUR 中有足够的异氰酸酯基与 PF 中的羟甲基反应,提高了固化物交联密度,而且由于 PF 含量较高,所占比例大,所以 T_g 较高。随着封闭型 PUR 含量的增加,在解封过程中会有更多的己内酰胺小分子释出,同时体系内柔性链过多,从而影响了树脂刚性,降低了 T_g 。因此,封闭型 PUR 的含量过高或过低都会影响共混体系的 T_g ,当其质量分数为 10% 时,改性 PF 热性能最佳。



封闭型 PUR 质量分数: a—0%; b—5%; c—10%; d—15%; e—20%

图 7 不同含量封闭型 PUR 改性 PF 的 DMA 曲线

2.6 封闭型 PUR 改性 PF 力学性能、物理性能的分析

不同封闭型 PUR 含量改性 PF 的弯曲强度和冲击强度如图 8 所示。不同封闭型 PUR 添加量改性 PF 的硬度如图 9 所示。

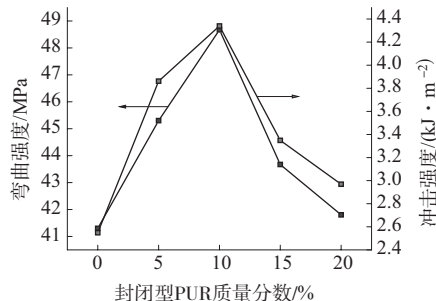


图 8 不同封闭型 PUR 含量改性 PF 的弯曲强度和冲击强度

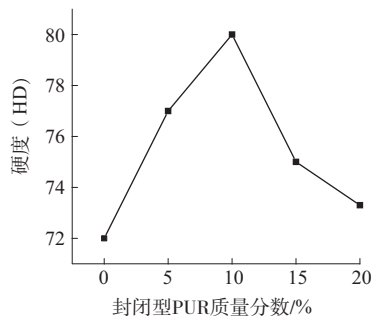


图 9 不同封闭型 PUR 含量改性 PF 的硬度

由图 8 可知,封闭型 PUR 改性 PF 的冲击强度明显提高,当封闭型 PUR 质量分数为 10% 时,冲击强度最大,为 4.3 kJ/m^2 。相对于封闭型 PUR 质量分数为 0% 时,冲击强度提高了 70.3%。与之相同,改性后的 PF 弯曲强度略有提高,当封闭型 PUR 质量分数为 10% 左右时,弯曲强度最大,为 48.7 MPa,和封闭型 PUR 质量分数为 0% 时相比,提高了 15.1%。封闭型 PUR 改性 PF 的硬度总体趋势为先增大后减小,当封闭型 PUR 质量分数为 10% 时,其硬度最高,为 80(HD),比封闭型 PUR 质量分数为 0% 的 PF 提高了 11.1%。这是由于封闭型 PUR 柔性基团的引入提高了 PF 的韧性,进一步提高了 PF 的冲击强度;封闭型 PUR 中的异氰酸酯基与 PF 的羟基发生交联反应,从而提高了其冲击强度;当封闭型 PUR 质量分数大于 10% 时,随着交联密度的进一步增大,增强了 PF 的刚性,从而导致其韧性降低,故冲击强度有所降低。

3 结论

(1) FTIR 分析表明,位于 2275 cm^{-1} 处的 PUR 特征吸收峰完全消失,己内酰胺已成功封闭了 PUR; DSC 分析表明,封闭后的 PUR 解封温度为 140.2°C ,相较于其它封闭型 PUR,具有较高的解封温度,满足了 PF 固化温度的需求。

(2) 力学性能分析能表明,当封闭率为 20% 时,封闭型 PUR 综合性能最佳,拉伸强度和剪切强度分别为 22.3, 12.3 MPa; 当封闭型 PUR 的质量分数为 10% 时,改性后的 PF 综合性能最佳,冲击强度和弯曲强度分别为 4.3 kJ/m^2 , 48.7 MPa, 硬度为 80(HD)。

(3) TG 分析表明,封闭型 PUR 对 PF 的热稳定性影响较小,当质量分数为 10% 时,热稳定性最好; DMA 分析表明,封闭型 PF 和 PF 具有良好的相容性,当封闭型 PUR 的质量分数为 10%, T_g 为 207.3°C 。

(4) 当高温封闭型 PUR 的封闭率为 20%, 质量分数为 10% 时改性 PF 的综合性能最佳。通过己内酰胺封闭 PUR, 使封闭型 PUR 在高温下释放出异氰酸酯基和 PF 的羟基反应, 达到了增韧目的, 同时在不影响热性能的情况下提高了韧性, 满足了工业应用需求。

参考文献

[1] 宋进,张连霞,赵先义,等. 酚醛树脂的增韧改性研究[J]. 冶金与材料, 2019, 39(6):35-37.

Song Jin, Zhang Lianxia, Zhao Xianyi, et al. Study on toughening and modification of phenolic resin[J]. Metallurgy and Materials, 2019, 39(6):35-37.

[2] Tang K H, Zhang A L, Ge T J, et al. Research progress on modification of phenolic resin[J]. Materials Today Communications, 2020(2). DOI:10.1016/j.mtcomm.2020.101879.

[3] 王登武,王芳. 酚醛树脂的耐热及增韧改性研究进展[J]. 工程塑料应用, 2014, 42(11):133-137.

Wang Dengwu, Wang Fang. Research progress on heat resistance and toughening modification of phenolic resins[J]. Engineering Plastics Application, 2014, 42(11):133-137.

[4] 王伟武. 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:Tiangong University, 2019.

[5] 朱小兰,唐建君. 酚醛树脂增韧及耐热改性研究进展[J]. 合成材料老化与应用, 2019, 48(6):119-122, 127.

Zhu Xiaolan, Tang Jianjun. Study on the toughening and heat resistance modification of phenolic resin[J]. Synthetic Materials Aging and Application, 2019, 48(6):119-122, 127.

[6] 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.

Xu Guojuan, Jia Chenhui, Liu Jing, et al. An overview of the research progress and application status of phenolic resin toughening modification[J]. Composite Materials and Engineering, 2021(9):118-128.

[7] 李刚,李成吾,左继成,等. 腰果酚改性酚醛泡沫树脂的研究[J]. 辽宁化工, 2018, 47(12):1 198-1 200.

Li Gang, Li Chengwu, Zuo Jicheng, et al. Study on cardanol modified phenolic foam resin[J]. Liaoning Chemical Industry, 2018, 47(12):1 198-1 200.

[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 carboxylated nitrile rubber liquid-modified phenolic resin[J]. Chemical Engineering & Equipment, 2019(4):5-6.

[9] 张春爱. 耐高温碳硼烷酚醛胶粘剂的制备及性能研究[D]. 北京:北京化工大学, 2016.

Zhang Chunai. Preparation and properties of high temperature resistant carborane phenolic adhesive[D]. Beijing:Beijing University of Chemical Technology, 2016.

[10] 刘娟,陈日清,王春鹏,等. 聚氨酯预聚物增韧酚醛泡沫塑料性能研究[J]. 热固性树脂, 2015, 30(5):45-50.

Liu Juan, Chen Riqing, Wang Chunpeng, et al. Study on the properties of polyurethane prepolymer toughened phenolic foam[J]. Thermosetting Resin, 2015, 30(5):45-50.

[11] 黄发荣,焦杨声. 酚醛树脂及其应用[M]. 北京:化学工业出版社, 2003.

- Huang Farong, Jiao Yangsheng. Phenolic resin and its application[M]. Beijing:Chemical Industry Press, 2003.
- [12] 唐路林,李乃宁,吴培熙.高性能酚醛树脂及其应用技术[M]. 北京:化学工业出版社,2008.
- Tang Lulin, Li Naining, Wu Peixi. High-performance phenolic resin and its application technology[M]. Beijing:Chemical Industry Press, 2008.
- [13] 吴琼,彭进,邹文俊,等. 2,4-二甲基咪唑封闭聚氨酯制备及性能[J]. 工程塑料应用,2020,48(9):7-12.
- Wu Qiong, Peng Jin, Zou Wenjun, et al. Preparation and properties of 2,4-dimethylimidazole blocked polyurethane[J]. Engineering Plastics Application, 2020, 48(9):7-12.
- [14] 董广帅,吴琼,邹文俊,等. 无溶剂型封闭聚氨酯改性环氧树脂制备与性能[J]. 工程塑料应用,2021,49(7):28-33,53.
- Dong Guangshuai, Wu Qiong, Zou Wenjun, et al. Preparation and properties of solvent-free blocked polyurethane modified epoxy resin[J]. Engineering Plastics Application, 2021, 49(7):28-33, 53.
- [15] 陆波,徐洲彤,石熠. 单组分封闭型聚氨酯胶黏剂的制备及性能[J]. 聚氨酯工业,2020,35(6):19-21.
- Lu Bo, Xu Zhoutong, Shi Yi. Preparation and properties of one-component closed polyurethane adhesive[J]. Polyurethane Industry, 2020, 35(6):19-21.
- [16] Cheng R, Zhang C, Wang J. Preparation and characterization of epoxy resin composite modified by flexible polyurethane resin[J]. Advanced Materials Research, 2014, 904:170-172.
- [17] 袁天顺,简亚溜,邹文俊,等. 超硬磨具用耐高温树脂结合剂的性能研究[J]. 金刚石与磨料磨具工程,2020,40(2):32-35.
- Yuan Tianshun, Jian Yaliu, Zou Wenjun, et al. Research on the properties of high temperature resistant resin bond for superhard abrasives[J]. Diamond & Abrasives Engineering, 2020, 40(2):32-35.
- [18] 冯皓,郑化,李单,等. 封闭聚氨酯的制备及其对聚丙烯酸酯的改性[J]. 华中师范大学学报:自然科学版,2019,53(4):516-523.
- Feng Hao, Zheng Hua, Li Dan, et al. Preparation of blocked polyurethane and its modification to polyacrylate[J]. Journal of Central China Normal University:Natural Sciences, 2019, 53(4):516-523.
- [19] Gnanarajan T P, Iyer N P, Nasar A S, et al. Synthesis and dissociation of amine - blocked diisocyanates and polyurethane prepolymers[J]. Polymer International, 2002, 51(3):195-202.
- [20] 简亚溜,袁天顺,彭进,等. 用于超硬磨具的新型催化剂固化的酚醛树脂的性能[J]. 金刚石与磨料磨具工程,2020,40(5):64-68.
- Jian Yaliu, Yuan Tianshun, Peng Jin, et al. Properties of phenolic resin cured by a new catalyst for superhard abrasives[J]. Diamond & Abrasives Engineering, 2020, 40(5):64-68.
- [21] 胡玉静,邹文俊,彭进. 二恶唑啉改性酚醛树脂固化动力学研究[J]. 工程塑料应用,2015,43(1):101-104.
- Hu Yujing, Zou Wenjun, Peng Jin. Study on curing kinetics of dioxazoline modified phenolic resin[J]. Engineering Plastics Application, 2015, 43(1):101-104.