

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2018.09.005

聚酰胺改性硼酚醛树脂的制备与性能

王作堯, 彭进, 张琳琪, 邹文俊

(河南工业大学材料科学与工程学院, 郑州 450000)

摘要:以草酸为催化剂,通过硼酸苯酯法制备了具有优良热稳定性的硼酚醛树脂(BPF)。并通过原位聚合的方式,使甲醛与聚酰胺(PA)6反应生成羟甲基PA后,继续与芳基硼酸酯和剩余甲醛反应,制备出了PA6改性BPF(BPF-PA6)。对不同PA6含量的BPF-PA6进行了傅里叶变换红外光谱(FTIR)表征、弯曲及冲击强度测试以及热稳定性分析。结果表明,FTIR谱图显示PA6被成功引入到BPF中,随着PA6含量的增加,BPF-PA6冲击强度呈现先升后降的趋势,且当PA6质量分数为2%时,弯曲强度基本不变,冲击强度达到 2.26 kJ/m^2 ,相对于BPF提高了15.31%。同时,热重分析表明,当PA6质量分数为2%时,BPF-PA6具有优良的热稳定性,失重10%时的温度为 525°C , 1300°C 时的残炭率达到了65.9%,比BPF树脂高2.7%。通过化学共聚引入PA6,在不影响BPF热稳定性的情况下成功改善了BPF的冲击韧性,达到了预期的效果。

关键词: 硼酸苯酯法; 硼酚醛树脂; 聚酰胺6; 热稳定性; 冲击强度; 残炭率

中图分类号: TQ323.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2018)09-0024-05

Preparation and Properties of BPF Modified by PA

Wang Zuoyao, Peng Jin, Zhang Linqi, Zou Wenjun

(School of Material and Engineering, Henan University of Technology, Zhengzhou 450000, China)

Abstract: Taking oxalate as catalyzer, boron phenolic resin (BPF) with excellent thermal stability was prepared by method of triphenyl borate. After hydroxymethylation polyamide (PA) was prepared by reaction of PA6 and formaldehyde, the hydroxymethylation PA continued reacting with aryl boronate ester and remaining formaldehyde, and PA modified BPF (BPF-PA6) was successfully prepared in situ polymerization. The structure and properties of BPF-PA6 with different contents of PA6 were studied by FTIR, flexural strength, impact strength and DSC-TG analysis. The results show that, FTIR images prove that PA6 is successfully introduced to BPF. With increasing the content of PA6, the impact strength of BPF-PA6 presents a tendency of increasing first and decreasing in the end. When the mass fraction of PA6 is 2%, the flexural strength has little change, the impact strength reaches 2.26 kJ/m^2 , increases by 15.31% compared with unmodified BPF. TG analysis shows that the BPF-PA6 with 2% PA6 behaves best thermal stability, and the temperature at 10% of weight loss is 525°C , the char yield reaches 65.9% at 1300°C , which is 2.7% higher than that of unmodified BPF. Through introducing PA6 with chemical copolymerization, the impact toughness of BPF is successfully enhanced without influencing thermal stability and achieves the desired result.

Keywords: method of triphenyl borate; boron phenolic resin; polyamide 6; thermal stability; impact strength; char yield

硼酚醛树脂(BPF)是将硼元素引入酚醛树脂(PF)结构的一类树脂,其初始分解温度高,低烟低毒,残炭率极高。其热稳定性优异的主要原因是引入的硼元素封锁了PF中部分易氧化的酚羟基,同时形成的B—O键(515 kJ/mol)相对于C—O键(326 kJ/mol)具有更大的键能。目前BPF主要应

用于航空航天中的耐烧蚀材料、汽车刹车片等摩擦材料以及磨具中的高温树脂结合剂等方面^[2]。

硼元素的引入使得PF热稳定性大幅增加,但同时硼元素可通过自交联产生含硼的三维网状交联结构,使得BPF交联度增大、脆性增大,这不利于BPF的应用。如在磨具的超高速磨削过程中,磨具

通讯作者: 彭进, 硕士, 教授, 主要研究方向为超硬材料和磨料磨具, 热固性树脂改性 E-mail: jin_peng@haut.edu.cn

收稿日期: 2018-06-20

引用格式: 王作堯, 彭进, 张琳琪, 等. 聚酰胺改性硼酚醛树脂的制备与性能[J]. 工程塑料应用, 2018, 46(9):24-28.

Wang Zuoyao, Peng Jin, Zhang Linqi, et al. Preparation and properties of BPF modified by PA[J]. Engineering Plastics Application, 2018, 46(9):24-28.

高速回转会与工件发生轻微碰撞,并产生大量的热,若所使用的树脂结合剂韧性不足易在高温高速回转过程中发生破裂,引起成本增加、工件受损甚至安全事故等问题。目前对 BPF 进行增韧改性的方法主要有橡胶改性、有机硅改性以及油类化合物改性等。崔杰等^[3]研究了丁腈橡胶改性 BPF 的热稳定性和力学性能,发现丁腈橡胶改性可以使树脂冲击韧性提高近 1 倍,但 400℃ 以上的热稳定性下降。郭安儒等^[4]采用硼酸苯酯法合成了有机硅改性 BPF,冲击强度有较大提高,但由于引入的硅氧烷链段在高温下易发生热分解和热氧化,因此树脂的热稳定性和残炭率在高温下会大幅降低。在不影响 BPF 热稳定性的前提下改善其韧性是亟待解决的问题。

聚酰胺(PA)是一种具有一定韧性和热稳定性的热塑性树脂,端氨基在酸性条件下可与甲醛发生羟甲基化反应,生成羟甲基 PA,从而使 PA 通过羟甲基缩合,以化学共聚的方式被引入到 BPF 的结构中。笔者在相同比例下使用 PA6, PA610, PA1212 三种 PA 对 BPF 进行了改性,对比其弯曲强度、冲击强度以及热重(TG)曲线。结果发现使用少量 PA 改性 BPF 均可以在对 BPF 热稳定性影响不大的前提下,提高其冲击强度。经对比实验,最终选择了改性后热稳定性和韧性均为最优的 PA6 改性 BPF (BPF-PA6) 材料,进一步研究了 PA6 含量对 BPF-PA6 材料力学性能和热稳定性的影响。

1 实验部分

1.1 主要原料

苯酚:分析纯,天津市风船化学试剂有限公司;

多聚甲醛:分析纯,天津市光复化工研究所;

硼酸:分析纯,天津市风船化学试剂有限公司;

草酸:分析纯,天津市津北精细化工有限公司;

PA6:工业品,东莞市亿思科塑胶有限公司;

六次甲基四胺:分析纯,天津市科密欧化学试剂有限公司。

1.2 主要仪器及设备

电热套:DZTW 型,河北省黄骅市新兴电器厂;

增力电动搅拌器:JJ-1 型,常州翔天实验仪器厂;

循环水式真空泵:SHZ-D(III) 型,巩义市予华仪器有限责任公司;

万能力学试验机:CMT4504 型,济南传佰仪器设备有限公司;

单臂摆锤冲击试验机:TY-4021A 型,江苏天源实验设备有限公司;

傅里叶变换红外光谱(FTIR)仪:IRPrestige-21 型,日本岛津公司;

扫描电子显微镜(SEM):JSM-6700F 型,株式会社日立制作所;

离子溅射仪:108Auto 型,英国 Cressington 科学仪器公司;

TG-差示扫描量热(DSC)同步热分析仪:STA409C 型,德国 Netzsch 公司。

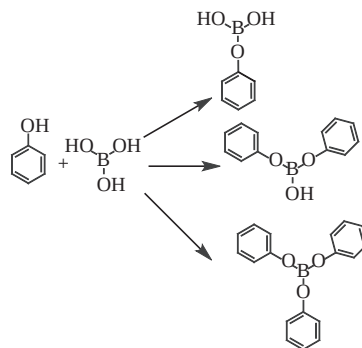
1.3 试样制备

(1) BPF-PA6 及 BPF 的合成。

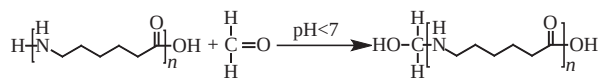
将苯酚和硼酸加入三口烧瓶,调节 pH 至酸性,加入适量带水剂以便脱出酯化反应产生的水,从 100℃ 梯度升温至 180℃ 反应 5 h。之后冷却降温至 90℃,分多次加入不同比例 PA6 和多聚甲醛至完全溶解后,升温至 110℃ 继续反应至发生凝胶,最后 120℃ 真空干燥至基本无气泡产生,快速出料。加入质量分数 10% 六次甲基四胺后,将树脂破碎成粉末,即得到最终合成树脂。除合成过程中不加 PA6 外,BPF 的其它合成工艺和参数同上。

BPF-PA6 合成反应过程如下:

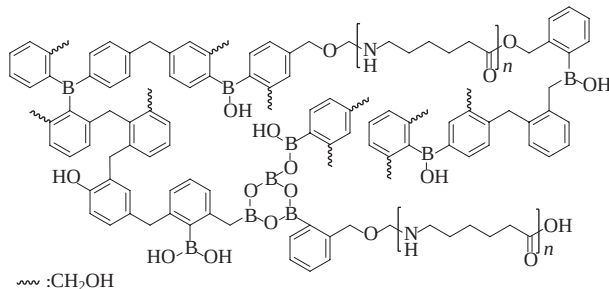
① 苯酚与硼酸脱水缩合生成芳基硼酸酯;



② PA6 与甲醛发生羟甲基化反应;



③ 合成的 BPF-PA6 最终结构示意图。



(2) 制样及固化工艺。

按树脂粉/木粉/轻质碳酸钙质量比 5/3/

2 进行混合,定量压制,设置平板硫化机温度 180°C ,在模具中预热 3 min,保压 15 min,自然冷却后脱模。于烘箱中 $80^{\circ}\text{C} \sim 180^{\circ}\text{C}$ 梯度升温后固化共计 14 h,固化结束后制成标准试样。

1.4 测试与表征

(1) FTIR 分析。

采用溴化钾压片法,将合成树脂粉与溴化钾混合后,用玛瑙研钵研磨 30 min,在压片机下压成透明薄片,放置于 FTIR 仪上测试。

(2) 树脂流动度测定。

参照 GB/T 24412-2009,将合成树脂粉压成片状后,测量其在 $(125 \pm 1)^{\circ}\text{C}$ 和 60° 倾斜角度下,流动 20 min 后的流动距离。

(3) 悬臂梁冲击强度测试。

参照 GB/T 1843-2008,设置冲击速度 3.5 m/s,摆锤势能 5.5 J,将无缺口试样置于单臂摆锤冲击试验机中进行测试。

(4) 弯曲强度测试。

参照 GB/T 9341-2008,采用三点抗弯法,设置跨距占试样总长度 60%,试验速度 1 mm/min,将试样置于电子万能试验机下测试。

(5) SEM 观察冲击断面形貌。

将冲击测试中的试样进行裁剪,保持冲击断面向上用导电胶粘在样品台上,使用离子溅射仪对样品进行喷金处理,之后放入样品仓,关闭仓门,对冲击断面进行观察,并保存图像。

(6) TG-DSC 同步热分析。

在分析天平上称取约 10 mg 树脂样品,放入陶瓷坩埚中加盖密封,设置升温速率为 10 K/min ,氮气保护,置于 TG-DSC 同步热分析仪中进行分析。

2 结果与分析

2.1 FTIR 表征

分别对 BPF, BPF-PA6 进行了 FTIR 表征,得到 FTIR 谱图如图 1 所示。从图 1 可以看到, 3381 cm^{-1} 处归属酚羟基的 O—H 伸缩振动, 1594 cm^{-1} 处归属苯环中 C=C 伸缩振动, $816, 755\text{ cm}^{-1}$ 处对应苯环对位和邻位取代基, 1237 cm^{-1} 处归属 O—H 变形振动, 1100 cm^{-1} 处归属 C—O 伸缩振动,这些均对应了 PF 的结构。图中的两条曲线在 1369 cm^{-1} 处均出现了 B—O 键的特征峰,说明 B—O 键被引入到了树脂结构中,硼酸改性 PF 成功。对比两条曲线可以看到,在 BPF-PA6 的曲线中, 2939 cm^{-1} 处和 1457 cm^{-1} 处分别出现了 PA6 中 $-\text{CH}_2-$ 的不对称伸缩振动峰和

弯曲振动峰, 3217 cm^{-1} 处出现了受氢键影响的 N—H 伸缩振动峰, 1594 cm^{-1} 处的特征峰向高波数方向变宽,这是因为 PA6 中另一重要的 N—H 弯曲振动在 1633 cm^{-1} 左右,两个峰重叠导致了特征峰变宽。以上表明 PA6 成功被引入到了 BPF 中。

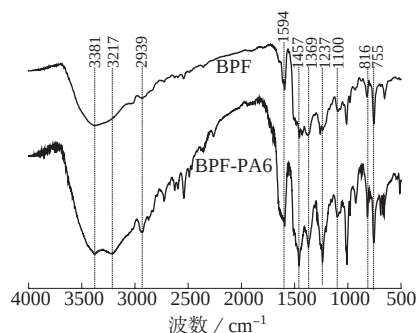


图1 BPF 和 BPF-PA6 的 FTIR 谱图

2.2 流动度测定

在工业生产中,树脂的流动度会对制品性能造成很大影响;流动度过小则可加工性较差,导致制品出现孔洞和缺陷;流动度过大则会出现溢料现象。一般地,PF 在加工过程中要求流动度在 30~60 mm 为宜。不同 PA6 含量的 BPF-PA6 流动度测试结果如图 2 所示。

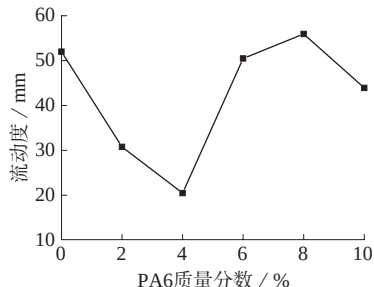


图2 不同 PA6 含量的 BPF-PA6 流动度

从图 2 可以看到,随着 PA6 含量的增加,合成树脂的流动度呈现先减小后增大再减小的趋势,当 PA6 质量分数为 4% 时流动度降至最低为 20.47 mm,此时树脂的可加工性较差。而其它 PA6 含量下的合成树脂流动度均在 30~60 mm,呈现良好的可加工性,完全满足 PF 在使用和生产中的要求。

2.3 固化温度测定

通过 DSC 对合成的 BPF-PA6 进行了测试,结果如图 3 所示。从 DSC 曲线可以确定树脂的熔融温度和固化温度,从而确定树脂在使用时所需要的温度区间,以便更好地加工成型。从图 3 可以看到,制得的 BPF-PA6 在 113.7°C 时出现了一个吸热峰,树脂在此温度下发生熔融流动,从粉体转变为具有一定加工流动性的液体。在 159.2°C 出现了放热峰,

在此温度下 BPF-PA6 与固化剂六次甲基四胺发生交联固化,形成不溶不熔的体型网状结构。因此,BPF-PA6 树脂在加工使用过程中,应保证最高固化温度高于 160°C ,从而使得树脂可以完成固化过程。

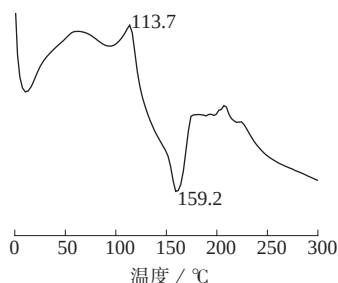


图3 BPF-PA6的DSC曲线

2.4 力学性能分析

不同 PA6 含量的 BPF-PA6 弯曲强度和冲击强度测试结果如图 4 所示。从图 4 可以看到,树脂弯曲强度随着 PA6 含量的增大而不断减小,冲击强度则呈现先增大后减小最后基本不变的趋势。当 PA6 质量分数为 2% 时,冲击强度达到最大值,由改性前的 1.96 kJ/m^2 提升至 2.26 kJ/m^2 ,提升了 15.31%;而弯曲强度为 40.55 MPa ,与改性前的弯曲强度相比基本不变。少量 PA6 加入后,其可以与甲醛发生羟甲基化反应,从而与 BPF 发生化学共聚,在提升树脂冲击性能的同时不会影响树脂的弯曲性能;但当 PA6 加入量继续增加后,由于反应活性点不足以及反应体系黏度的增大,导致此时 PA6 与 BPF 树脂处于一种化学共聚和物理共混同时存在的状态,物理共混会导致 PA6 和 BPF 之间出现不相容现象,宏观表现为力学性能下降。

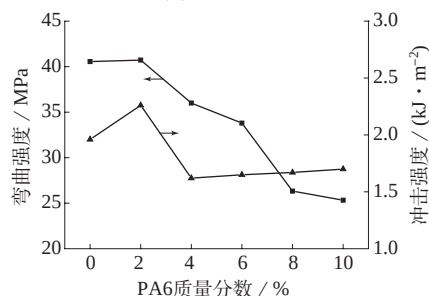
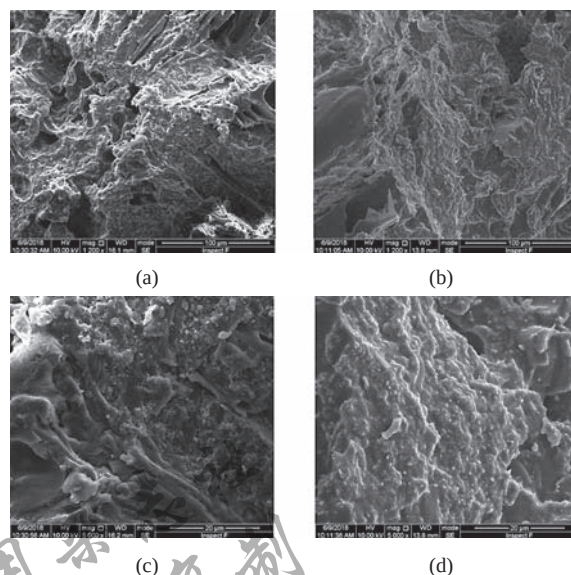


图4 不同 PA6 含量的 BPF-PA6 的力学性能

2.5 SEM 观察断面形貌

将 BPF 及 PA6 质量分数为 2% 的 BPF-PA6 冲击试样断裂面置于 SEM 下观察,如图 5 所示。对比图 5a 和图 5b 可以看到,在 1200 倍下 BPF 的断面呈现无规则断裂,断裂面上凹凸不平;BPF-PA6 的冲击断面更有层次,出现了阶梯状的逐层断裂,表现出了韧性断裂的断面特点。对比图 5c 和图 5d 可

以看到,在 5000 倍下 BPF 的断面不规则断裂表现得更为明显,且断裂面上出现了如散乱碎石的小块;而 BPF-PA6 的断裂面上依然表现出逐层断裂的特征,且树脂的结合状况较好。



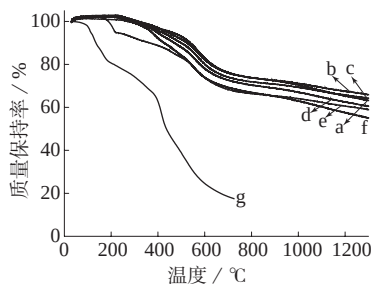
a—BPF,1200 倍;b—BPF-PA6,1200 倍
c—BPF,5000 倍;d—BPF-PA6,5000 倍

图5 不同放大倍数下 BPF 和 BPF-PA6 的冲击断面

SEM 下不同放大倍数的断裂面呈现的特点一致,且与力学性能测试结果相符,微观结构进一步佐证了使用质量分数 2% 的 PA6 对 BPF 进行改性有利于提高 BPF 的韧性。

2.6 热稳定性表征

分别对普通 PF, BPF, BPF-PA6 进行了 TG 表征,结果如图 6 所示。从图 6 可以看出,普通 PF 的热稳定性远不如 BPF 及 BPF-PA6,当温度达到 750°C 时就已经基本分解完全。当材料的失重率在 10% 以内时,可以认为材料仍可以保持原有的结构及力学性能。图 6 中曲线 a~曲线 f 对应的失重温度以及残炭率如表 1 所示,可以看出 BPF 和 PA6 质量分数为 2% 的 BPF-PA6 均具有良好的热稳定性,在曲线温度范围内呈现相互交错的趋势,在 415°C 和 750°C 左右出现了两个交点,两个交点间的温度范围内 BPF 热稳定性较好,其它范围内 PA6 质量分数为 2% 的 BPF-PA6 热稳定性较好;而随着 PA6 含量的继续增加,树脂整体的热稳定性和残炭率呈现明显的下降趋势。PA6 质量分数为 2% 时, BPF-PA6 失重 10% 时的温度虽然较 BPF 有所下降,但仍在 500°C 以上,为 525°C ;而其 1300°C 的残炭率最高达到 65.90%,比 BPF 高 2.7%,比 PA6 质量分数



a—BPF; b—BPF-PA6(2%); c—BPF-PA6(4%); d—BPF-PA6(6%);
e—BPF-PA6(8%); f—BPF-PA6(10%); g—普通 PF

图6 PF, BPF 和 BPF-PA6 的 TG 曲线

表1 不同 PA6 含量的 BPF-PA6 的 TG 数据

项 目	PA6 质量分数 / %					
	0	2	4	6	8	10
失重 10% 时温度 / °C	539	525	499	470	364	426
失重 30% 时温度 / °C	1017	1062	959	824	658	679
1300°C 残炭率 / %	63.20	65.90	64.19	60.48	58.94	55.10

为 10% 的 BPF-PA6 高 10.8%。

3 结论

(1) 通过 FTIR 可以看出 PA6 被成功地引入到 BPF 中,除 PA6 质量分数为 4% 外,其它 PA6 含量下所制得的 BPF-PA6 具有良好的可加工性,实际加工时最高固化温度应在 160°C 以上。

(2) 随着 PA6 含量的增加, BPF-PA6 冲击强度呈现先升后降的趋势,且当 PA6 质量分数为 2% 时,弯曲强度基本不变,冲击强度达到 2.26 kJ/m²,相对于改性前提高了 15.31%,达到了预期的改善韧性效果。SEM 下的微观形貌进一步佐证了适量 PA6 改性有利于提高 BPF 的冲击性能。

(3) PA6 质量分数为 2% 的 BPF-PA6 热稳定性最优,失重 10% 的温度为 525°C,1300°C 残炭率达到了 65.9%,可以在较高工作温度下保持原有的结构和性能,是一种热稳定性和韧性均优异的高性能树脂。

参考文献

- [1] Wang F, Huang Z, Zhang G, et al. Preparation and thermal stability of heat-resistant phenolic resin system constructed by multiple heat-resistant compositions containing boron and silicon[J]. High Performance Polymers, 2016, 29(4):1-5.
- [2] 赵敏,孙均利. 硼酚醛树脂及其应用[M]. 北京:化学工业出版社, 2015:1-4.
Zhao Min, Sun Junli. Boron phenolic resin and its application[M]. Beijing:Chemical Industry Press, 2015:1-4
- [3] 崔杰,沈时骏,刘长丰,等. NBR 改性硼酚醛树脂的性能研究[J]. 橡胶工业, 2005, 52(5):288-290.
Cui Jie, Shen Shijun, Liu Changfeng, et al. Study on properties of NBR-modified boracic phenolic resin[J]. China Rubber Industry, 2005, 52(5):288-290.
- [4] 郭安儒,李杰,刘畅,等. 有机硅改性硼酚醛树脂的研制[J]. 高等

学校化学学报, 2016, 37(12):2 284-2 290.

- Guo Anru, Li Jie, Liu Chang, et al. Research on silicone-modified boric phenolic resin[J]. Chemical Journal of Chinese Universities, 2016, 37(12):2 284-2 290.
- [5] 林松竹,崔巍,贾若琨,等. 高残炭硼酚醛树脂的制备[J]. 应用化学, 2017, 34(6):631-635.
Lin Songzhu, Cui Wei, Jia Ruokun, et al. Preparation of boron phenolic resin with high char yield[J]. Chinese Journal of Applied Chemistry, 2017, 34(6):631-635.
- [6] 朱苗森,王汝敏,向薇. 硼酚醛树脂的合成及其模塑料的表征[J]. 塑料工业, 2011, 39(8):26-29.
Zhu Miaomiao, Wang Rumin, Xiang Wei. Synthesis and modification development of phenolic resin modified by boron[J]. China Plastics Industry, 2011, 39(8):26-29.
- [7] 孙国秀. 酚醛树脂耐热性的改性研究进展[J]. 中国新技术新产品, 2016(22):79-80.
Sun Guoxiu. Research progress on the heat resistance modification of phenolic resin[J]. New Technology & New Products of China, 2016(22):79-80.
- [8] 沈培林,万金涛,沈培良,等. 一种长碳链尼龙改性酚醛树脂及其制备方法:CN102199265A[P]. 2011-09-28.
Shen Peilin, Wan Jintao, Shen Peiliang, et al. Long carbon chain nylon modified phenolic resin and preparation method thereof:CN102199265A[P]. 2011-09-28.
- [9] 缪长礼,匡松连,张宗强,等. 聚酰胺改性酚醛树脂及泡沫性能[J]. 宇航材料工艺, 2012, 42(2):61-63.
Miao Changli, Kuang Songlian, Zhang Zongqiang, et al. Polyamide modified phenolic resin and phenolic foam properties[J]. Aerospace Materials & Technology, 2012, 42(2):61-63.
- [10] 刘世强,宁培森,丁著明. 改性酚醛树脂的研究进展[J]. 热固性树脂, 2016(5):64-70.
Liu Shiqiang, Ning Peisen, Ding Zhuming. Research progress in modified phenolic resin[J]. Thermosetting Resin, 2016(5):64-70.
- [11] Ghosh P, Ghosh D, Khastgir D, et al. Effect of aramid pulp and lapinas fiber on the friction and wear behavior of NBR powder-modified phenolic resin composite[J]. Tribology Transactions, 2016, 59(3):1-29.
- [12] Bai Y, Huang L, Huang T, et al. Synthesis and characterization of a water-soluble nylon copolyamide[J]. Polymer, 2013, 54(16):4 171-4 176.
- [13] 熊伟,张光华,陈森,等. 尼龙-66 改性酚醛树脂的热解动力学与固化行为[J]. 高分子材料科学与工程, 2013, 29(10):76-80.
Xiong Wei, Zhang Guanghua, Chen Miao, et al. Thermal decomposition kinetics and curing behaviors of phenolic resin modified by nylon-66[J]. Polymer Material Science and Engineering, 2013, 29(10):76-80.
- [14] 曹凯凯,陈林飞,王文志,等. 三元共聚半芳香尼龙的低温聚合及其性能研究[J]. 塑料工业, 2014, 42(10):13-16.
Cao Kaikai, Chen Linfei, Wang Wenzhi, et al. Low temperature polymerization and properties study of semi-aromatic terpolyamide[J]. China Plastics Industry, 2014, 42(10):13-16.