

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2015.05.006

酚醛树脂 / 磷酸铝复合材料的制备及性能^{*}

董会娟, 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 450001)

摘要:以自制的磷酸铝为无机填料,采用热压法制备酚醛树脂(PF)/磷酸铝复合材料,研究了磷酸铝的含量对复合材料力学性能的影响。结果表明,当磷酸铝质量分数为 9% 时,PF/磷酸铝复合材料的弯曲强度达到最高,与纯 PF 相比提高了 12%,冲击强度提高了 95%;磷酸铝质量分数为 6% 时,复合材料的冲击强度达到最高,与纯 PF 相比提高了 151%。在此基础上,研究了磷酸铝质量分数为 9% 的复合材料与纯 PF 在固化性能、热稳定性及摩擦磨损性能等方面的对比情况。结果表明,磷酸铝使 PF 的固化变得平稳,在纯 PF 的固化温度下,复合材料可以完全固化;与纯 PF 相比,复合材料失重 5% 时的温度由 125℃ 提高至 224℃,在 700℃ 的失重率由 99% 降低至 41%,热稳定性能得到大幅提高;复合材料的摩擦系数相比纯 PF 略有升高,但磨损率相比纯 PF 降低了 85%,耐磨损性能得到提高。

关键词:磷酸铝;酚醛树脂;复合材料

中图分类号: TB332 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2015)05-0029-05

Preparation and Performances of Phenolic Resin / Aluminium Phosphate Composite

Dong Huijuan, Peng Jin, Zhang Linqi, Zou Wenjun

(School of Materials Science and Engineering, Henan University of Technology, Zhengzhou 450001, China)

Abstract : Taking aluminum phosphate made by self as inorganic filler, phenolic resin (PF) / aluminum phosphate composites were prepared by hot pressing method, the effects of the aluminum phosphate content on mechanical properties of the composites were characterized. The results show that when the mass fraction of the aluminum phosphate is 9%, the flexural strength of the composite reaches maximum and increases by 12% compared with that of pure PF, the impact strength increases by 95%. When the mass fraction of the aluminum phosphate is 6%, the impact strength reaches maximum and increases by 151% compared with that of pure PF. Furthermore, the comparisons of curing property, thermal stability, friction and wear properties of the composite with the mass fraction of the aluminum phosphate being 9% and pure PF were studied. The results show that the aluminum phosphate makes the curing process of PF stable, under the curing temperature of pure PF, the composite can be completely cured. Compared with pure PF, the 5% weight loss temperature of the composite increases from 125℃ to 224℃, the weight loss rate at 700℃ is reduced from 99% to 41%, which indicates the thermal stability of the composite is improved greatly, the friction coefficient of the composite increases slightly, but the wear rate decreases by 85%, which indicates the wear resistance of the composite is higher.

Keywords : aluminum phosphate ; phenolic resin ; composite

磨具是在加工制造业中不可或缺的一种工具,一般包含结合剂、磨料和孔隙这 3 种要素,其中以有机树脂作为结合剂的磨具是工业生产过程中应用极为广泛的工具之一^[1]。在树脂磨具中最常使用的树脂有酚醛树脂(PF),聚酰亚胺等。PF 是一种最早发现并获得广泛应用的合成树脂^[2],其虽然具有良好的柔韧性、较高的结合强度、较低的固化温度等优点,但是其耐热性低。因此对于改性 PF,国内外都进行了大量的研究^[2-5],并在 PF 固化性能、力学性能及耐热性能上取得一定进展。而改性后的 PF 由于其具有防火性、质轻、成本低等优点也被广泛应用在航空航天、公共交通、国防、海洋、建材等领域^[6]。

彭进等^[7]研究了纳米 SiO₂ 改性 PF 在磨具中的应用情况,其作为结合剂使用时使磨具的力学性能和热稳定性都得到很大改善。但是 PF 基复合材料在磨具中的应用仍有待进一步研究。

无机磷酸盐具有耐高温性好、热膨胀系数小等优点,且其在与树脂复合时可以表现出有机树脂的特点,易于与树脂复合,目前也有许多学者对无机磷酸盐与有机树脂的复合进行了研究^[8-11]。无机磷酸

^{*} 河南省教育厅自然科学基金项目(12A430005)

联系人: 彭进,教授,主要从事有机磨具,高温树脂结合剂,无机纳米粒子改性热固性树脂的研究

收稿日期: 2015-03-19

盐以磷酸盐、偏磷酸盐、焦磷酸盐或磷酸为主体,常加入金属氧化物、卤化物、氢氧化物、碱性盐类、硅酸盐、硼酸盐类等填料^[12]。在有机树脂/磷酸盐复合材料中,常见的磷酸盐有磷酸铝,磷酸硼,磷酸钙,磷酸铬和磷酸铝铬。由于磷酸铝具有金属和陶瓷两者的优点,耐高温性能优异,固化收缩率小,且可以形成磷氧四面体、铝氧四面体等利于与有机树脂进行复合的网络结构^[13-15],因此其与树脂复合后能够提高树脂的耐热性及强度。为此笔者通过自合成的磷酸铝与热固性PF复合,并通过添加一定的填料制备PF/磷酸铝复合材料,研究了磷酸铝含量对复合材料性能的影响。其中添加的填料为氧化铜(CuO)和氧化铝(α - Al_2O_3),CuO除了可以起到促进磷酸铝固化的作用外,还能和 α - Al_2O_3 共同填充PF在固化时产生的气孔。

1 实验部分

1.1 原材料

磷酸、氢氧化铝:分析纯,洛阳市化学试剂厂;

CuO:分析纯,天津市风船化学试剂科技有限公司;

α - Al_2O_3 :微米级(2 μm),郑州金石耐材有限公司;

PF:工业级,山东圣泉化工股份有限公司。

1.2 主要设备及仪器

平板硫化机:XLB-1型,武汉市昌盛轻工机械设备厂;

鼓风干燥箱:101型,北京中兴伟业仪器有限公司;

电子多功能试验机:CMT5404型,中国人民解放军六九一三工厂;

冲击试验机:XJ-300A型,吴忠材料试验机有限公司;

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

差示扫描量热(DSC)仪:DSC200F3型,德国耐驰公司;

微机差热天平:WCT-2C型,北京光学仪器厂;

扫描电子显微镜(SEM):JSM-6490LV型,日本电子株式会社;

高温摩擦磨损试验仪:HT-1000型,兰州中科凯华科技开发有限公司。

1.3 试样制备

(1) 磷酸铝的制备。

量取109 mL浓磷酸(浓度85%)加入到三口烧瓶中,再用电子天平称量5 g氢氧化铝粉末加入到三口烧瓶中,将三口烧瓶放入恒温水浴锅中加热,打开强力电动搅拌机开始搅拌反应,搅拌速度为中速,以不产生液滴飞溅为宜。搅拌20 min后,将三口烧瓶移入鼓风干燥箱中,在200℃下放置15 h后制得无色透明的磷酸铝液体,其密度为2 g/mL,室温下的黏度为1200 MPa·s。

(2) PF/磷酸铝复合材料的制备。

按质量比为1.7:1的比例称取CuO和 α - Al_2O_3 并在研钵中混合均匀,然后加入一定量的磷酸铝,混合均匀后,将一定量的PF加入到混合物中混匀。将混合料投入组装好的模具中,先将其在平板硫化机上进行初步热压固化,卸模后再将材料放入鼓风干燥箱中进行后固化,后固化工艺为60℃/2 h,90℃/2 h,110℃/1.5 h,120℃/2.5 h,140℃/1 h,160℃/1 h,180℃/4 h。

1.4 测试与表征

弯曲性能按HG/T 3840-2006测试;

冲击强度按GB/T 1043.1-2008测试;

在FTIR仪上利用溴化钾压片法对试样进行表征;

在氮气保护下,以10℃/min的升温速率升温至300℃,对试样进行DSC分析;

以10℃/min的升温速率升温至700℃在微机差热天平上对试样进行热重(TG)分析;

摩擦磨损性能测试:法向载荷为15 N,转速为600 r/min,摩擦半径为5 mm,试验时间为120 min;

对冲击试样进行喷金处理后使用SEM观察其断面形貌并拍照。

2 结果与讨论

2.1 磷酸铝含量对复合材料力学性能的影响

不同磷酸铝含量对PF/磷酸铝复合材料弯曲强度的影响如图1所示。

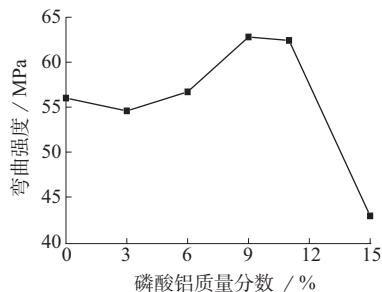


图1 不同磷酸铝含量对复合材料弯曲强度的影响

由图1看出,纯PF的弯曲强度为56 MPa,复合材料的弯曲强度随着磷酸铝含量的增加呈现出先略有降低而后升高再降低的趋势。当磷酸铝质量分数为9%时,复合材料弯曲强度达到最大值,为62.8 MPa,与纯PF相比提高了12%。

不同磷酸铝含量对复合材料冲击强度的影响如图2所示。由图2可以看出,纯PF的冲击强度为5.13 kJ/m²,与纯PF相比,复合材料的冲击强度有很大程度的提高,并且随着磷酸铝含量的增加呈现出先升高后降低的趋势。当磷酸铝质量分数为6%时,复合材料冲击强度达到最大值,为12.86 kJ/m²,与纯PF相比提高了151%;当磷酸铝质量分数为9%时,冲击强度虽有所下降,但仍比纯PF提高了95%。

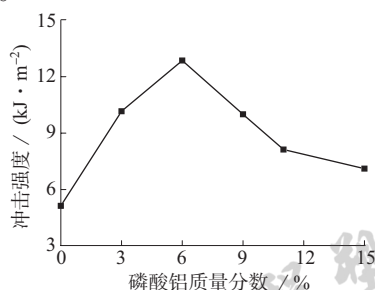


图2 不同磷酸铝含量对复合材料冲击强度的影响

上述力学性能结果表明在一定含量的情况下,磷酸铝的加入能够提高PF的力学性能。这可能是因为,在CuO的促凝作用下,磷酸铝固化,且固化后的磷酸铝能与PF均匀的混合,同时一部分也能与 α -Al₂O₃共同填充PF在固化时产生的气孔,因此使复合材料的弯曲强度和冲击强度得到提升。笔者制备的PF/磷酸铝复合材料主要应用于超硬材料磨具,由于磨具在旋转时会产生一定的离心力,而这也是磨具在使用时需要承受的最大应力,因此磨具在使用时需保证一定的强度。弯曲强度反映的是磨具所能够承受的最大弯曲应力,在进行成型磨削时要求其有较大的弯曲强度,因此对于制备的复合材料,侧重于考虑其弯曲强度,所以综上所述,最终确定PF/磷酸铝复合材料中磷酸铝的质量分数为9%。

2.2 纯PF与PF/磷酸铝复合材料的结构与性能对比分析

(1) FTIR 分析。

图3为纯PF与磷酸铝质量分数为9%的复合材料固化后的FTIR谱图。图3中1096,1260 cm⁻¹处的特征峰为O—H变形和C—O伸缩;1474,1507,1599 cm⁻¹处的特征峰为C=C的伸缩振

动;在复合材料的FTIR谱图中,P—H伸缩振动在2348 cm⁻¹处有较弱的峰;而纯PF在2963 cm⁻¹处的C—H键伸缩振动峰在加入磷酸铝后变弱。但是在复合材料FTIR谱图中并没有出现P—O—C和P—C的特征峰,因此推测磷酸铝并未与PF反应。

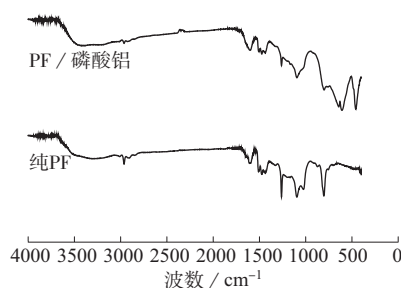


图3 纯PF与复合材料的FTIR谱图

(2) 固化性能分析。

图4为纯PF与磷酸铝质量分数为9%的复合材料的DSC曲线。由图4可以看出,纯PF的DSC曲线存在两个峰,75℃为玻璃化转变温度,158℃处的峰为固化放热峰;复合材料在149℃处出现不明显的固化放热峰,这表明磷酸铝的加入使PF的固化反应剧烈程度降低,固化比较平稳,固化温度范围宽。此外也表明在纯PF的固化温度下,复合材料可以完全固化。

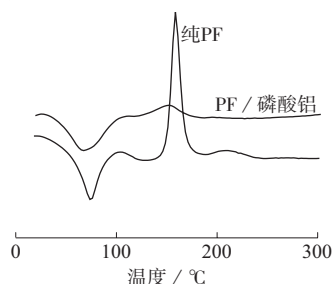


图4 纯PF与复合材料的DSC曲线

(3) 热稳定性能分析。

图5为纯PF与磷酸铝质量分数为9%的复合材料的TG曲线,表1为由TG曲线得到的两者失重5%,10%和50%时的温度($T_{5\%}$, $T_{10\%}$, $T_{50\%}$)及在700℃下的失重率。从表1可以看出,纯PF在125℃时失重5%,在357℃时失重10%,在530℃时失重50%;复合材料在224℃时失重5%,在336℃时失重10%。700℃下纯PF的失重率为99%,复合材料的失重率为41%,可以看出复合材料的热稳定性明显得到提高。

(4) 摩擦磨损性能分析。

在载荷、转速、时间相同的情况下,对纯PF及PF/磷酸铝复合材料的摩擦磨损性能进行测试,得到

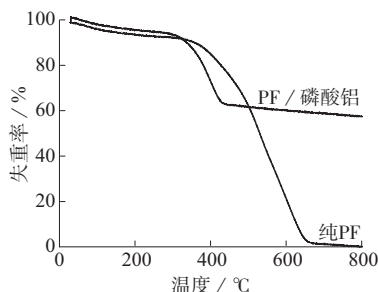


图5 纯PF与复合材料的TG曲线

表1 纯PF与复合材料的TG分析相关数据

材料	$T_5\%$ / °C	$T_{10\%}$ / °C	$T_{50\%}$ / °C	700°C失重率/%
纯PF	125	357	530	99
PF/磷酸铝	224	336		41

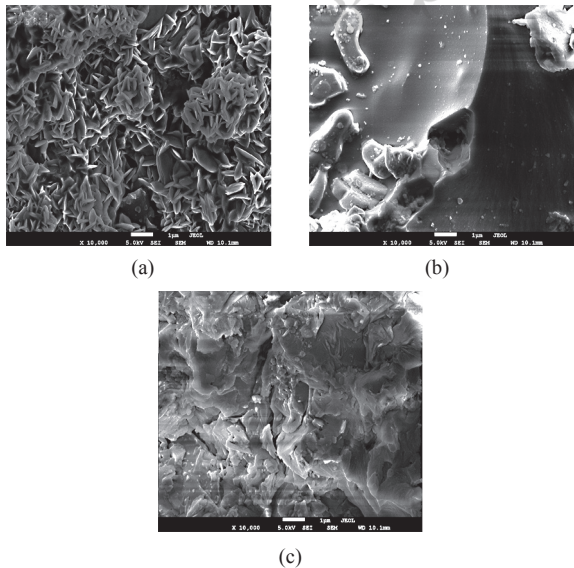
两者的平均摩擦系数及磨损率,结果如表2所示。由表2看出,复合材料的平均摩擦系数相比纯PF没有明显的变化,仅略有增加,但磨损率比纯PF的降低了85%,表明复合材料的耐磨性与纯PF相比有很大的提升。

表2 纯PF与复合材料的摩擦系数及磨损率

材料	平均摩擦系数	磨损率 / $[\text{mm}^3 \cdot (\text{N} \cdot \text{m})^{-1}]$
PF	0.12	2.51×10^{-5}
PF/磷酸铝	0.19	3.72×10^{-6}

(5) 断面形貌分析。

图6为磷酸铝、PF及PF/磷酸铝复合材料的断面SEM照片,三者中均加入相同含量的CuO和 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 填料。



a—磷酸铝; b—PF; c—PF/磷酸铝复合材料

图6 磷酸铝、PF及PF/磷酸铝复合材料的SEM照片

由图6a可以看出,CuO和 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 成桥状搭接,而磷酸铝为粘结相。由图6b可以看出,PF单独形成连续相,而且断面形貌比较光滑。由图6c可以看出,复合材料中几乎看不到桥状搭接的填料,因为填

料中的CuO与磷酸铝反应,参与并促进了磷酸铝的固化,反应掉一部分CuO。从复合材料断面中可以看到连续的树脂相,和一些层状结构及磷酸铝的结晶物,断面形貌没有PF的断面平滑,但可以看出PF和磷酸铝能够很好地结合,因此磷酸铝的加入提高了PF的力学性能,这与上述力学性能分析相符合。

3 结论

(1) 当磷酸铝质量分数为9%时,PF/磷酸铝复合材料的弯曲强度达到最大,与纯PF相比提高了12%,冲击强度则提高了95%。当磷酸铝质量分数为6%时,复合材料的冲击强度最大,与纯PF相比提高了151%。

(2) 当磷酸铝质量分数为9%时,复合材料的固化反应比纯PF平稳,且能在纯PF的固化温度下固化;与纯PF相比,复合材料失重5%时的温度由115°C提高到224°C,700°C下的失重率由99%降低到41%,摩擦系数略有增加,而磨损率降低了85%。

参考文献

- [1] 任玉刚,邓乾发,叶程,等.磨具用树脂结合剂的研究现状与展望[J].机械工程材料,2012,36(5):1-5.
Ren Yugang, Deng Qianfa, Ye Cheng, et al. Prespect and research progress of resin binder used for abrasive tools[J]. Material for Mechanical Engineering, 2012, 36(5):1-5.
- [2] 聊庆玲,李轩科,左小华.有机硅改性酚醛树脂的研究[J].重庆文理学院学报:自然科学版,2011,30(4):54-58.
Liao Qingling, Li Xuanke, Zuo Xiaohua. Study of the phenolic resin modified by organo silicon[J]. Journal of Chongqing University of Arts and Sciences: Natural Science Edition, 2011, 30(4):54-58.
- [3] 唐丽军,张静旂,丁永红.有机硅改性酚醛树脂的研究[J].热固性树脂,2012,27(1):14-16.
Tang Lijun, Zhang Jingyi, Ding Yonghong. Study on organic silicon modified resole resins[J]. Thermosetting Resin, 2012, 27(1):14-16.
- [4] Kawamoto A M, Pardini L C, Diniz M F, et al. Synthesis of a boron modified phenolic resin[J]. Journal Aerospace Technical Manage, 2010, 2(2):169-182.
- [5] 陈孝飞,李树杰,闫联生.硼改性酚醛树脂的固化及裂解[J].复合材料学报,2011,28(5):89-95.
Chen Xiaofei, Li Shujie, Yan Linsheng, et al. Curing and pyrolysis of boron-modified phenolic resin[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2011, 28(5):89-95.
- [6] Taylor J G. Composites[M]//Pilato L. Phenolic resins: A century of progress. Heidelberg: Springer, 2010:263-306.
- [7] 彭进,侯永改,张琳琪,等.超硬材料工具纳米 SiO_2 /酚醛树脂结合剂的制备与性能研究[J].金刚石与磨料磨具工程,2007(1):49-52.
Peng Jin, Hou Yonggai, Zhang Linqi, et al. Preparation and

- properties of nano-SiO₂ / phenolic resin composite for super abrasive tools[J]. Diamond & Abrasives Engineering, 2007(1):49–52.
- [8] Deng Shifeng, Wang Canfeng, Zhou Yan, et al. Preparation and properties of aluminum phosphate / organosilicon resin organic-inorganic hybrid materials and fiber reinforced composites[J]. Materials Science and Engineering A, 2008, 447:96–99.
- [9] Qian Xiaodong, Song Lei, Hu Yuan, et al. Preparation and thermal properties of novel organic / inorganic network hybrid materials containing silicon and phosphate[J]. Journal of Polymer Research, 2012, 19:9 890–9 900.
- [10] Barounian M, Hesarak S, Kazemzadeh A. Development of strong and bioactive calcium phosphate cement as a light-cure organic-inorganic hybrid[J]. Journal of Materials Science:Materials in Medicine, 2012, 23:1 569–1 581.
- [11] Urman K, Otaigbe J U. New phosphate glass / polymer hybrids-current status and future prospects[J]. Progress in Polymer Science, 2007, 32:1 462–1 498.
- [12] 管蓉, 鲁德平, 杨世芳. 玻璃与陶瓷用胶黏剂及粘结技术 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2004.
- Guan Rong, Lu Deping, Yang Shifang. Binders used for glass and ceramics and it's bonding technology[M]. Beijing: Chemistry Industry Press, 2004.
- [13] 崔韶丽, 陈宁, 霍冀川. 磷酸铝系晶型转变与控制的研究进展 [J]. 人工晶体学报, 2013, 42(1):93–98.
- Cui Shaoli, Chen Ning, Huo Jichuan. Research advance on the crystal transformation and control of aluminum phosphate system[J]. Journal of Synthetic Crystals, 2013, 42(1):93–98.
- [14] 陈晓龙. 磷酸铝胶粘剂的制备及力学性能研究 [D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2011.
- Chen Xiaolong. The preparation of aluminum phosphate adhesive and the study of it's mechanical properties[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2011.
- [15] 李庆宝, 付宁, 赵国平. 基于磷酸盐的有机 / 无机复合型铸造粘结剂初探 [J]. 热加工工艺, 2012, 41(9):61–64.
- Li Qingbao, Fu Ning, Zhao Guoping. Study of phosphate-based organic / inorganic composite foundry binder system[J]. Casting Forging Welding, 2012, 41(9):61–64.

高模高强碳纤维制备有望国产化

近日, 由北京化工大学承担的北京市科委新材料专项课题“M40J 高模高强碳纤维国产化制备技术研发”通过专家验收。

M40J 高模高强碳纤维是支撑航天技术发展的重要结构材料。该课题突破了国产 M40 J 级高模高强碳纤维石墨微晶叠层厚度的调控、原丝牵伸匹配和预氧化环状结构含量控制等关键技术, 形成了原丝和预氧化碳化石墨化的完整制备工艺, 能满足卫星结构用碳纤维的基础指标要求。在此基础上, 课题组形成了百千克级 / 年国产 M40 J 级碳纤维的小批量样品提供能力, 并建立了国内第一个 M40 J 级高模高强碳纤维复丝拉伸性能测试方法。

课题在执行期间, 申请发明专利 3 项, 形成的国产 M40 J 级碳纤维制备成套技术为产品工程化制备及更高级别高模高强碳纤维的研发奠定了基础。(中化报)

浅谈石油价格回升对塑料瓶厂的影响

首先, 石油价格的回升, 直接关系到塑料瓶生产成本的提升。在当前劳动力成本、用地成本等各类成本不断攀升的情况下, 一些中小型塑料瓶厂家面临不小的压力。如果石油价格进一步攀升, 相信很多厂家只有提高塑料瓶的出厂价格来应对。其次, 过去一段时间里, 因为石油价格的下跌使得塑料瓶新料价格和塑料瓶回收后二次料的价格低, 这使得大量回收塑料瓶被堆积在废品站, 塑料瓶回收渠道受阻。随着石油价格的回升, 对于塑料瓶回收市场来说反而是好事, 塑料瓶二次料将会受到市场的再次欢迎。

总之, 石油价格的回升对于塑料瓶的影响从直接到间接方方面面都有, 也需要塑料瓶厂家特别的重视。在过去一两年时间, 石油价格一路下跌, 这是各大能源国家博弈的结果。

它不仅深刻改变了各大国家之间的政治格局, 而且对人们生活方方面面也产生了深刻的影响。(包装瓶网)

丹麦塑料玩具生产商乐高公司扩大捷克工厂产能

丹麦塑料玩具生产商乐高公司已完成对捷克工厂的扩建, 预计将新增 600 多名员工。

捷克厂不从事成型生产, 但负责对全球销售的乐高玩具进行包装。

该厂占地 140 000 多 m², 相当于 22 个足球场。该园区内另一分厂从事模型生产, 为乐高乐园开发店内营销材料及模型。

总部位于丹麦比隆的乐高公司的执行副总裁和首席运营官 Bali Padda 说: “这是从乐高角度所看到的全球化。捷克工厂是我们在全球建造稳固的生产基础不可或缺的关键部分, 最终确保在广大儿童及其家长需要的时间和地点把乐高产品提供给他们。”

捷克工厂是乐高全球四大工厂之一。此外, 该公司还在丹麦、匈牙利和墨西哥的工厂注塑生产塑料玩具。

乐高正在中国嘉兴建厂, 预计将在 2017 年全面投产。

(塑新网)

未来五年美国工程塑料需求将稳步增长

弗里多尼亚集团的最新研究报告显示, 未来五年美国工程塑料需求将以年均 2.6% 的速度增长, 到 2019 年需求将达到 231.5 万 t。

报告称, 美国工程塑料需求稳步增长的主要动力来自于工程塑料将继续替代金属部件以及新技术的发展允许工程塑料渗透进入新的应用领域。然而成熟市场增长疲软将抑制工程塑料需求增长, 此外来自于低成本大宗塑料树脂的竞争正在加剧。(中石新网)