

萘酚对环保型酚醛树脂的改性研究

张 剑

齐暑华

(西北工业大学 365 所, 西安 710072) (西北工业大学理学院应用化学系, 西安 710072)

摘要 对萘酚改性环保型酚醛树脂(PF)进行了研究,通过差示扫描量热(DSC)、热重分析(TGA)仪和扫描电子显微镜(SEM)等对改性前后PF的耐磨、耐热性能及力学性能进行了对比。结果表明,改性后的PF耐磨性、耐热性和力学性能均比未改性时有很大程度的提高。萘酚改性的PF可将树脂的质量磨损损失降低54.9%,质量磨损损失率降低56.0%。改性PF的初始失重温度提高70~80℃,可将树脂在600℃时的残余量提高37%。改性后PF的拉伸强度、弯曲强度和冲击强度分别比未改性时提高了519.7、360.4 MPa和43.2 kJ/m²。

关键词 环保型酚醛树脂 萘酚 耐磨性 耐热性

随着国防科技的发展,高性能飞机机体和发动机对材料提出了更高的要求。酚醛树脂(PF)具有机械强度高、电性能好、耐热性能优良等特点,具有很大的改性余地。虽然目前各种PF及其改性生成物已得到广泛应用,但仍不能满足高性能耐高温耐磨损材料的要求,通过化学改性手段研究具有较高性能的PF已成为一个重要的发展方向。

萘酚为双苯环结构^[1],且含有羟基,可代替部分苯酚和甲醛聚合成苯环含量更高的树脂。一般来说,PF中苯环含量越高其耐磨性越好,且由于双苯环的共轭效应,使树脂形成了一个稳固、一体化的体系,刚性非常大,能够吸收大量热能而不至于使主键断裂,热稳定性能大大提高。为了获得耐高温耐磨的PF,笔者在已合成环保型PF(玻纤增强PF)的基础上^[2],再用萘酚对其进行改性,并分析其耐磨、耐热性能及力学性能。

1 实验部分

1.1 主要原材料

苯酚:分析纯,天津市化学试剂六厂;
多聚甲醛:化学纯,西安化学试剂厂;
萘酚:化学纯,北京化工厂;
催化剂:分析纯,天津市汉沽区化工厂。

1.2 主要设备及仪器

万能材料试验机:ZMG250型,德国莱比锡试验仪器厂;
电子拉力机:ZD10/90型,德国莱比锡试验仪器厂;
简支梁冲击试验机:JB6型,德国莱比锡试验仪器厂;
橡胶磨耗试验机:改装的MH-74型,上海化工机械厂;

扫描电子显微镜(SEM):1000B型,美国AM-RAY公司;

差示扫描量热(DSC)/热重分析(TGA)仪:SDT Q600型,美国TA公司。

1.3 试样制备

按配比向三口瓶中加入苯酚、催化剂、增流剂等搅拌均匀,再加入萘酚使之完全溶解于苯酚中,最后加入多聚甲醛缓慢加热至反应温度,搅拌混合均匀后,体系放热逐渐生成粘稠状树脂,加入主溶剂稀释至一定粘度即为萘酚改性酚醛树脂。加入0、3、6、8、12、15、20份萘酚后生成的试样编号分别记为0[#]、1[#]、2[#]和3[#]。

1.4 性能测试与表征

磨损量测试:利用材料为45#钢的圆环与试样表面对磨6h,正压力7.8 MPa,磨轮转速为74 r/min,磨损量的变化利用感应量为0.1 mg的精密电子天平测定;

SEM分析:将试样磨损表面进行处理后在SEM下观察微观形貌并拍照;

弯曲强度按GB 9341-2000测试;
拉伸强度按GB/T 1040-1992测试;
冲击强度按GB/T 1043-1993测试。

2 结果与讨论

2.1 萘酚对环保型PF耐磨性的影响

与钢环对磨6h后改性PF与未改性PF的磨损对比如表1所示。由表1可以看出,加入萘酚可以提高环保型PF的耐磨性,尤其是2[#]试样的磨损最小,质量损失降低54.9%,质量损失率降低56.0%。1[#]试样的磨损量较大可能是由于萘酚含量较少,而

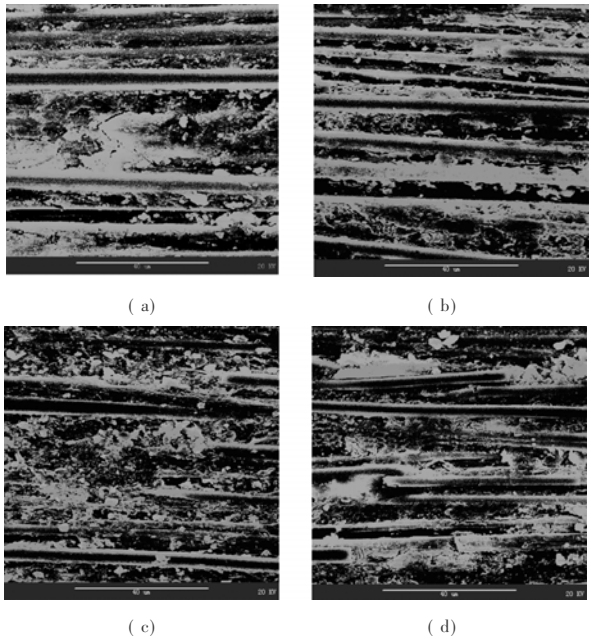
3[#] 试样的磨损量又变大是因为过多的萘酚与 PF 并不能产生协同效应。

表 1 萘酚改性与未改性 PF 的磨损对比

试样编号	质量磨损 / g	质量损失降低率 / %	质量损失率 / %	质量损失率降低率 / %
0 [#]	0.0397	0	0.182	0
1 [#]	0.0413	-4.0	0.190	-4.4
2 [#]	0.0179	54.9	0.080	56.0
3 [#]	0.0360	9.3	0.148	18.7

图 1 为不同用量萘酚改性环保型 PF 的 SEM 照片。从图 1 可以看出,未用萘酚改性时环保型 PF 中纤维与基体界面处更容易产生疲劳,使表面纤维脱粘并脱落,部分残留在摩擦界面造成三体磨粒磨损,此外,在自由磨粒的滚滑作用及摩擦力作用下,在摩擦面亚表层产生最大的切应力,当此切应力高于纤维与基体的界面粘结强度时,微裂纹便在亚表面的纤维与基体的界面处形成并扩展,当相邻裂纹汇合时,出现严重的剥层,产生大的片状磨屑。因此,在较高载荷和速度条件下,复合材料的磨损机理是以粘着磨损、磨粒磨损和疲劳脱落为主。

萘酚改性后的环保型 PF 磨痕变浅,树脂残留量增多,且纤维拔出减少,磨损表面较为光滑,无明显粘着脱落和犁沟痕迹。尤其是 2[#] 试样,不但有大量树脂残留,而且纤维几乎没有拔出,这是因为增强纤维使得摩擦过程中的实际接触面积减少,粘着和变形轻,导致摩擦系数降低,加之改性后的基体具有



a—0[#] 试样; b—1[#] 试样; c—2[#] 试样; d—3[#] 试样
图 1 萘酚改性 PF 磨损表面的 SEM 照片

很高的把持纤维能力,磨损表面的纤维起到隔离对偶面并承受部分载荷的作用,所以磨损率低,耐磨性有很大提高。

2.2 萘酚对环保型 PF 耐热性的影响

(1) 未改性的环保型 PF

未改性 PF 的 TGA 曲线如图 2 所示。从图 2 可以看出,环保型 PF 的热失重可分为 3 个阶段:第一阶段(<250℃) 质量减少主要是由于水和酚醛低聚物的脱除,以及亚甲基转化成甲醛、氢气等;第二阶段(300 ~400℃) 主要是热解生成少量的 H₂、CO、CO₂; 第三阶段(>400℃) 主要是 PF 的碳化过程,同时释放出大量的 CH₄ 等。由图 2 还可以看出,树脂剩余 95.04% 时的温度是 153.50℃,从 300℃ 起树脂开始大量分解,500℃ 时树脂只剩下 39.47%。

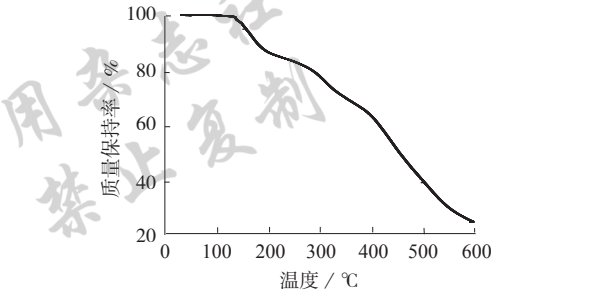
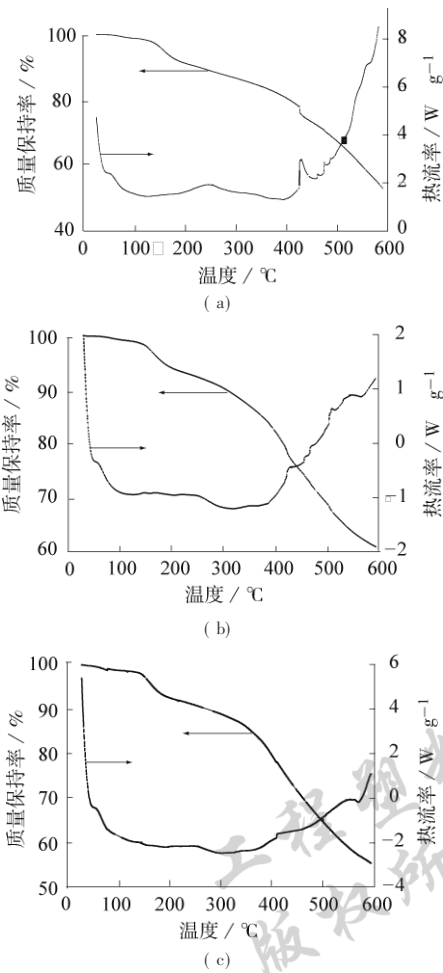


图 2 未改性环保型 PF 的 TGA 曲线

(2) 萘酚改性环保型 PF

萘酚改性环保型 PF 的 DSC 和 TGA 曲线如图 3 所示。由图 3 可以看出,1[#] 试样从 150℃ 开始失重,这主要是 PF 中非耐热的酚羟基分解造成的;当温度达到 400℃ 时开始剧烈失重,此时 PF 开始分解;达到 600℃ 时,质量保持率仅为 55%。3[#] 试样也从 150℃ 开始失重,当温度为 350℃ 时开始剧烈失重,此时 PF 开始分解。而 2[#] 试样由于萘酚充分接枝共聚 PF,形成骨架结构,导致树脂的刚性增大,在高温下非耐热基团的分解受到限制,分解温度提高,因此热失重率较低,在 180℃ 才开始失重,当温度达到 420℃ 时剧烈失重,达到 600℃ 时,质量保持率仍有 62%。

由此可见,3 种比例的萘酚改性 PF 的耐热性能均得到了较大的提高,其中 2[#] 试样的耐热性能和耐热老化性能最好,这一方面是由于萘酚自身的高温热稳定性能得到了最大的发挥,另一方面该配比的萘酚更均匀分散于 PF 中起着骨架作用,减少了交联网络的缺陷,并使树脂的分解和小分子的释放变得困难,从而抑制了 PF 第二阶段热分解的发生。



a—1# 试样; b—2# 试样; c—3# 试样
图3 改性PF试样热性能曲线图

2.3 萘酚对环保型PF力学性能的影响

不同用量萘酚改性环保型PF的力学性能如表2所示。从表2可以看出,随着萘酚的加入,材料的拉伸强度与弯曲强度都比未加萘酚时提高很多,并

表2 不同用量萘酚改性环保型PF的力学性能对比

试样编号	拉伸强度/MPa	弯曲强度/MPa	冲击强度/kJ·m ⁻²
0#	476.57	616.06	283.66
1#	906.24	889.71	339.62
2#	996.32	976.43	326.91
3#	920.33	912.35	296.08

且力学性能随萘酚用量的增加先增加后减少。在萘酚用量为8~12份时,材料的拉伸强度、弯曲强度和冲击强度最高,比未加萘酚时分别提高了519.7、360.4MPa和43.2kJ/m²。这可能是因为一方面萘酚自身的高刚性得到最大发挥,另一方面该配比时萘酚减少了交联网络的缺陷,最大限度地提高了PF的分子链刚性,从而使拉伸强度与弯曲强度得到最大改善。材料的冲击性能比未加萘酚时均有所提高,但随着萘酚用量的增加,冲击性能降低,这可能是由于萘酚用量增加后树脂的刚性增大,韧性降低。

3 结论

- (1) 萘酚改性PF的耐磨性比未加萘酚时提高,当萘酚用量为8~12份时,试样的耐磨性较佳。
- (2) 在萘酚用量为8~12份时,试样热失重率较低,在180℃才开始失重,当温度达到420℃时开始剧烈失重,达到600℃时质量保持率仍有62%,比其它试样有很大提高。
- (3) 萘酚改性PF的力学性能也大大改善,在萘酚用量为8~12份时,材料的拉伸强度、弯曲强度和冲击强度最高,比未加萘酚时分别提高了519.7、360.4MPa和43.2kJ/m²。

参考文献

[1] 张克惠. 塑料材料学[M]. 西安: 西北工业大学出版社, 1989.
[2] 董瑞玲, 齐暑华, 张亚娟, 等. 聚砜改性无污水酚醛树脂的研究[J]. 西北工业大学学报, 2002, 2: 193-197.

RESEARCH ON ENVIRONMENT-PROTECTIVE PHENOLIC RESIN MODIFIED BY NAPHTHOL

Zhang Jian

(365 Institute, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

Qi Shuhua

(Department of Chemical Engineering, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

ABSTRACT The environment-protective phenolic resin modified by naphthol was mainly researched. The abrasion-resistance, heat-resistance and mechanics property of modified resin are compared with unmodified resin by DSC, TGA, SEM and EDAX. The results showed that the depressed abrasion quality could be enhanced by 54.9%, the preliminary agravic temperature could be enhanced by 70~80℃, the remained quality could be enhanced by 37%, The strength of tension, bending and impaction could be enhanced respectively by 519.7, 360.4 MPa and 43.2 kJ/m².

KEYWORDS environment-protective, phenolic resin, naphthol, abrasion-resistance, heat-resistance