

聚砜、复合增韧剂改性酚醛模塑料的耐油性研究

杨贵忠 齐暑华 陈晓蕾 丁小明

(西北工业大学,西安 710072)

摘要 通过采用聚砜、复合增韧剂对酚醛模塑料进行改性,成功制得了一种耐油型酚醛模塑料。分别在 200℃和 170℃的仪表油中浸泡 24 h 和 100 h,测其力学性能和电绝缘性能,结果表明,除垂直纤维方向的压缩强度外,各项性能保持率均达 95% 以上。采用 SEM 等手段对改性模塑料进行研究和分析,并同国外同类材料进行比较,发现聚砜、复合增韧剂改性酚醛模塑料具有优异的力学性能、电绝缘性能和耐滑油性。

关键词 酚醛模塑料 聚砜 复合增韧剂 耐油性

酚醛树脂(PF)是原料易得、成本低廉、主链结构含有大量苯环的合成树脂,酚醛树脂经固化后具有耐热性好、力学强度高、性能稳定、坚硬耐磨、耐大多数化学试剂等优点。作为树脂基体广泛用于粘接剂、涂料和复合材料等。但它存在脆性大、吸水率高、收缩率大等缺点,致使其应用范围受到限制。随着酚醛树脂应用环境变得越来越苛刻,纯酚醛树脂具有的优异性能已不能满足许多高新技术领域尤其是作为国防用材料的要求。因此,利用各种方法对酚醛树脂进行改性以提高某些方面的性能,已成为酚醛树脂改性研究的核心内容。如用丁腈橡胶、聚乙烯醇缩醛、有机硅、双马来酰亚胺等来改性酚醛树脂都已具有相当数量的报道。

笔者结合国防用材料的要求,采用聚砜、复合增韧剂、多聚甲醛等来改性 PF,用玻璃纤维增强,制得了一种高韧性、高耐热、低收缩的酚醛模塑料。并在 200℃、24 h 和 170℃、100 h 条件下浸油,进行材料的耐油性实验。

1 实验部分

在碱性条件下,苯酚和多聚甲醛反应到控制指标,加入聚砜等反应至产物为透明粘稠物,取出加入复合增韧剂等,加溶剂稀释,浸渍纤维成为纤维预浸料,烘干备用。按国标压制成测试试样,成型收缩率小于 0.1%。把试样分两组浸入 200℃和 170℃的 4112 高温仪表油中,时间分别为 24 h 和 100 h,测其力学性能和电绝缘性能。

2 结果与讨论

2.1 改性酚醛模塑料的力学性能

玻璃纤维增强酚醛塑料的性能由树脂基体、玻璃纤维、界面三部分决定,而材料的破坏形式以界面破坏(混合破坏)的所需能量最高,因此形成一个良好的界面非常重要^[1]。笔者用聚砜、复合增韧剂来

改善界面结合强度,同时对基体的综合性能进行改进,取得了较好的效果。表 1 列出聚砜、复合增韧剂改性酚醛模塑料的力学性能。

表 1 聚砜、复合增韧剂改性及未改性酚醛模塑料力学性能		
项 目	酚醛模塑料 ¹⁾	酚醛模塑料 ²⁾
冲击强度 / kJ · m ⁻²	320.66	381.65
拉伸强度 / MPa	497.57	940.47
弯曲强度 / MPa	816.06	995.62
平行纤维方向压缩强度 / MPa	340.17	396.83
垂直纤维方向压缩强度 / MPa	104.24	150.04

注:1) 未用复合增韧剂改性;
2) 聚砜、复合增韧剂改性。

从表 1 可以看出,聚砜、复合增韧剂提高了酚醛模塑料的各项力学性能。聚砜改性酚醛树脂时,聚砜以接枝和共混的方式同时存在^[2]。以共混方式存在的聚砜作为分散相均匀地分散在连续相树脂中,这些分散相抑制了龟裂纹的成长,提高了破坏能,改善了固化物的力学性能。而接枝共聚物分子结构中的苯撑和联苯砜基空间旋转位阻较大,使聚合物主链与相近的侧链活动能力受阻,也提高了其耐热性。用差热分析(DTA)对酚醛树脂的固化过程进行分析发现^[2,3],在酚醛树脂的固化温度范围内同时发生了树脂的固化和酚醛树脂—增韧剂的接枝等许多复杂反应。增韧剂的末端活性基团与酚醛树脂发生接枝反应参与酚醛树脂的固化交联,成为内增塑剂,改善了树脂的韧性。

图 1 是酚醛模塑料断口的扫描电镜(SEM)照片。从图 1 未改性酚醛模塑料断口的 SEM 照片中可以看出,纤维表面粘附的树脂较少,在树脂基体中明显留下了拔出纤维的痕迹,纤维与树脂粘接较差,因此很难形成一个良好的界面,力学性能并不是很高;从图 1 聚砜、复合增韧剂改性酚醛模塑料的断口

可以看出,纤维表面不同程度地包覆着树脂,在树脂基体中都没有留下拔出纤维的痕迹,破坏形式以界面破坏为主,纤维与树脂粘接较好,能形成一个良好的界面,因此聚砜、复合增韧剂改性酚醛模塑料的力学强度有明显的改进。

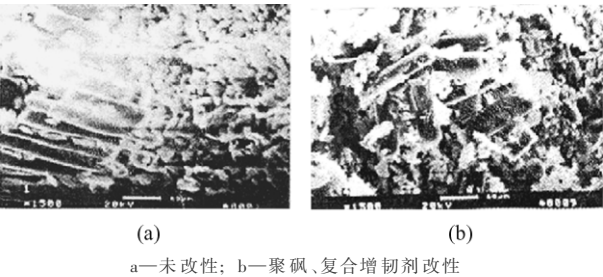


图 1 酚醛模塑料断口的 SEM 照片

2.2 浸油后的力学性能

4112 高低温仪表油主要组成是酯类,呈微酸性。K. C. Hong 等^[4]研究指出,微酸性和弱酸性介质对酚醛树脂模塑料的力学性能影响较小。为了检测聚砜、复合增韧剂改性酚醛模塑料的耐油性能,笔者将 2[#]、3[#]试样分别在 200℃和 170℃的仪表油中分别浸油 24 h 和 100 h,进行材料的耐油实验,浸油后材料的各项力学性能列于表 2。

表 2 改性酚醛模塑料浸油前后的力学性能

项 目	改性酚醛模塑料		
	1 [#]	2 [#]	3 [#]
冲击强度 / kJ · m ⁻²	381.65	376.43	375.37
拉伸强度 / MPa	940.47	895.46	970.56
弯曲强度 / MPa	995.62	956.62	1005.93
平行纤维方向压缩强度 / MPa	396.83	389.01	393.42
垂直纤维方向压缩强度 / MPa	150.04	130.67	137.60

从表 2 可以看出,聚砜、复合增韧剂改性酚醛树脂模塑料具有优异的耐油性能,经过 200℃、24 h 浸油后,2[#]试样的各项力学性能下降幅度很小,除垂直纤维方向压缩强度(保持率为 86%)外各项性能保持率达 95% 以上;经过 170℃、100 h 浸油的 3[#]试样,整体力学性能比 2[#]试样好,除垂直纤维方向压缩强度(保持率为 91.5%)外平行纤维方向压缩强度保持率达 99%,冲击强度保持率达 98.4%,拉伸强度提高了 3.2%,弯曲强度提高了 1%。这是由于 200℃的温度比酚醛树脂的固化温度高出较多,树脂在进一步固化的同时加速了老化,树脂变脆,造成力学性能下降;170℃和酚醛树脂的固化温度非常接近,有利于树脂的进一步固化,而且使内应力得到松弛,相当于树脂的后处理,导致拉伸强度和弯曲强度提高;垂直纤维方向压缩强度下降较大是由于在浸

油过程中,油渗入到材料的缺陷中,受力时缺陷中的油起到了润滑作用,加速了破坏过程,因此下降较多,而这种情况对平行纤维方向影响较小。

2.3 浸油后的电绝缘性能

国防用材料不仅对力学性能要求严格,而且对电绝缘性能的要求也十分严格,为此笔者对浸油后材料的电绝缘性能也进行了检测,表 3 是改性酚醛模塑料浸油前后的电绝缘性能。从表 3 可以看出,该材料浸油后表现出了良好的电绝缘性能保持率,除 50 Hz 介电强度稍有降低外,其它各项性能都有不同程度的提高。分析其原因,高温浸油也是一种热老化,介电强度降低,但体积电阻率和表面电阻率会有所改善^[5],而且浸油后制件进一步固化,材料结构更加紧密,有利于电绝缘性能的改善;仪表油本身有良好的电绝缘性能,浸入到材料的缺陷中也会改善电绝缘性能。

表 3 改性酚醛模塑料浸油前后的电性能

项 目	改性酚醛模塑料		
	1 [#]	2 [#]	3 [#]
体积电阻率 / Ω · cm	3.8 × 10 ¹⁴	9.0 × 10 ¹⁴	1.6 × 10 ¹⁵
表面电阻率 / Ω	1.8 × 10 ¹⁴	9.6 × 10 ¹⁴	8.6 × 10 ¹⁴
10 ⁶ Hz 介电常数	6.35	5.80	5.75
10 ⁶ Hz 介质损耗角正切	0.017	0.0078	0.0072
50 Hz 介电强度 / kV · mm ⁻¹	18.0	17.8	17.5

2.4 与国外同类材料的对比

为了验证自制改性酚醛模塑料与国外同类材料性能的优劣,笔者平行地作了力学性能、电绝缘性能和耐油性能实验,国外同类材料同样条件浸油处理前后的性能列于表 4。从表 4 可以看出,国外同类材料浸油后力学性能下降幅度较大,尤其是压缩强度和冲击强度,浸油后性能保持率仅为 60% 左右,拉伸强度的保持率也只有 70%,最高的弯曲强度仅为 88.8%,而且各项性能均比笔者研制的聚砜、复合增韧剂改性酚醛模塑料低;但国外同类材料浸油后的电绝缘性能有不同程度的提高。

浸油后的国外同类材料制件在常温下放置较长时间后,制件表面有仪表油渗出、变得粗糙不平,且容易开裂,强度下降更大,而聚砜、复合增韧剂改性的酚醛模压塑料制件则无此现象。

3 结论

(1) 用聚砜、复合增韧剂对酚醛复合材料的界面进行改性,可以大大提高复合材料的力学性能和电绝缘性能。

(2) 聚砜、复合增韧剂改性酚醛模塑料浸油后

表 4 国外同类材料浸油前后的性能

性 能	国外酚醛模塑料		
	1 [#]	2 [#]	3 [#]
冲击强度 / kJ · m ⁻²	345.2	200.0	207.2
拉伸强度 / MPa	466.0	325.0	360.5
弯曲强度 / MPa	653.8	580.6	540.5
平行纤维方向压缩强度 / MPa	270.0	186.6	132.4
垂直纤维方向压缩强度 / MPa	105.0	65.4	70.2
体积电阻率 / Ω · cm	1.0 × 10 ¹³	5.0 × 10 ¹³	4.2 × 10 ¹⁴
表面电阻率 / Ω	2.0 × 10 ¹³	4.0 × 10 ¹³	5.6 × 10 ¹⁴
介电常数(10 ⁶ Hz)	6.86	5.34	5.40
介质损耗角正切(10 ⁶ Hz)	0.020	0.0129	0.0134

具有优异的力学性能保持率,除垂直纤维方向外,其它力学性能保持率达95%以上。

(3) 聚砜、复合增韧剂改性酚醛模塑料浸油后,介电强度稍有下降,其它各项电绝缘性能均有所改善。

OIL RESISTANCE OF PHENOLIC MOULDING MATERIAL MODIFIED WITH PSU AND COMPOSITE TOUGHENER

Yang Guizhong, Qi Shuhua, Chen Xiaolei, Ding Xiaoming
(Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

ABSTRACT An oil-resistant phenolic molding materials are successfully prepared by modifying with polysulfone and composite toughener. Their mechanical property and electrical insulation are measured after immersing them in the oil at 200 ℃ for 24 h and at 170 ℃ for 100 h respectively. Except the compression strength of perpendicular fiber direction, various functions amount to 95% and more. Researching and analyzing them by using SEM, and comparing with the same kind of the foreign materials under the same conditions, the phenolic molding materials modified with polysulfone and composite toughening agent are the ideal materials.

KEYWORDS phenolic moulding material, polysulfone, composite toughening agent, oil resistance

欢迎订阅《2002 年中国工程塑料加工应用技术研讨会论文集》

为推动我国工程塑料加工应用技术进步,中国工程塑料工业协会加工应用专委会于2002年10月26日~29日在浙江余姚市召开“2002年中国工程塑料加工应用技术研讨会”。为配合这次会议,《工程塑料应用》杂志社从本次会议征集的众多来稿中优选了100篇优秀论文,编辑出版了本次会议的论文集。论文内容涉及有关工程塑料的合成、改性、生产、加工、应用、测试、模具、加工设备、文献综述、供需市场及预测等。在这些论文中,既有“WTO与中国石油和化学工业”、有“入世后的中国工程塑料工业”、“我国塑料机械制造业概况及展望”等对行业发展有关的指导性专论;也有塑料加工新工艺、塑料改性新技术、塑料新材料及其应用,以及热流道模具技术、塑料模具优质材料及表面处理技术、计算机在塑料模具设计制造中的应用等反映塑料改性、加工、应用等最新发展的论文;还有聚甲醛树脂的合金化及复合化、单螺杆挤出机中熔体混合理论的研究、熔融共混制备聚合物/纳米无机粒子复合材料的研究、塑料管材用原材料及其模具设计和成型技术等专项研究成果。

该论文集内容丰富、技术水平高,集中研讨了当前行业

(4) 同国外同类材料相比,聚砜、复合增韧剂改性的酚醛模塑料具有更高的力学性能、电绝缘性能和更好的耐油性性能。

参 考 文 献

1 王汝敏. 聚合物基复合材料及工艺. 西安: 西北工业大学出版社, 1999.
2 董瑞玲. 高绝缘高韧性耐热型酚醛塑料的研制: [硕士学位论文]. 西安: 西北工业大学, 2000.
3 Laza J M. Analysis of the crosslinking process of a phenolic resin by thermal scanning rheometry. Journal of Applied Polymer Science, 2002, 83 (1): 57
4 Hong K C. Effect of organic acids on the mechanical properties of phenolic resin composites. Journal of Applied Polymer Science, 2000, 76 (5): 642
5 齐暑华. 改性聚芳烷基酚醛玻纤增强模塑料的热老化研究. 塑料工业, 2001, 29: 67

人士关心的“热点”、“难点”问题,全面揭示了加入WTO后我国塑料行业所面临的机遇与挑战,给塑料行业今后的发展指出了明确的方向。适于从事工程塑料研究、生产和教学的工程技术人员、大专院校师生阅读。另我社尚有部分2000年、2001年编辑出版的论文集,价格优惠,欢迎广大读者同时订阅。

《2002 年中国工程塑料加工应用技术研讨会论文集》 50 元/册;
《2001 年中国工程塑料加工及模具技术研讨会论文集》 36 元/册;
《2000 年中国工程塑料加工应用技术研讨会论文集》 40 元/册。

邮局汇款

收款单位: 山东省济南市 108 信箱杂志社
邮政编码: 250031
电话: 0531 - 5816706 - 802, 805 5947355

银行汇款

户名: 中国兵器工业第五三研究所
开户银行: 济南市工商银行八一分理处
帐号: 1602001209014424079