

聚苯醚、聚丙烯酸酯改性酚醛树脂及老化研究

张 剑^{1,2} 齐暑华² 殷万春²

(1. 西北工业大学 365 所, 西安 710072; 2. 西北工业大学化学工程系, 西安 710072)

摘要 对分别采用聚苯醚(PPO)、聚丙烯酸酯(PAK)改性的环保型酚醛树脂(PF)的热分解过程进行了差热分析,并探讨了玻璃纤维(GF)增强这两种改性PF在300℃/200 h热老化过程中的力学性能与电性能的变化情况。结果表明,在300℃老化200 h后,PF/PAK/GF的力学性能优于PF/PPO/GF和PF/GF;而PF/PPO/GF的电性能优于PF/PAK/GF和PF/GF。

关键词 环保型酚醛树脂 聚苯醚 聚丙烯酸酯 耐老化 力学性能 电性能

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,不仅要求材料在常温下有优良的力学性能与电性能,而且还要求材料的各项性能在高温老化后仍保持较高的水平。酚醛树脂(PF)具有力学强度高、电性能好、耐热性能优良等特点,但存在脆性较大,耐水性较差等缺点,具有很大的改性余地。为了使PF有较好的耐高温热氧化性能,需要对PF进行改性。聚苯醚(PPO)分子中无极性和水解基团存在,故其耐水性好、耐热性、尺寸稳定性和电性能好,刚性较大,熔点高;聚丙烯酸酯(PAK)分子中含有的酯键属柔性基团,具有较好的韧性,且含有羟基、C—C和未酯化的羧基,因此具有反应活性高、附着力强等特点^[1],对热、光化学、氧化分解具有良好的耐受性,可在150~170℃长期使用,200℃短期使用,分解温度接近300℃^[2]。笔者在合成聚砜(PSU)改性PF^[3]后,再用PPO、PAK对其进行改性,并研究了这两种改性PF材料经历300℃/200 h热老化过程的力学性能和电性能。

1 实验部分

1.1 主要原料

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;
PSU:工业级,大连第一塑料厂;
PPO:化学纯,北京市化工研究院;
PAK:化学纯,自制;
催化剂:分析纯,天津市汉沽区化工厂。

1.2 试样制备

(1) 改性PF的制备

按配方向三口瓶中加入苯酚后,加入催化剂、增流剂等助剂搅拌均匀后加入多聚甲醛缓慢加热至反应温度,在搅拌下混合均匀后体系放热,逐渐生成粘

稠状树脂。再加入PSU,待放热基本结束后,保持反应温度至体系达到规定的粘度及凝胶时间,此时所制得的改性PF为淡黄色透明粘稠状,加入主溶剂稀释至一定粘度即为环保型PF。再将PPO、PAK分别加入环保型PF中,充分混合搅拌至溶液澄清透明,即分别得到了PPO改性环保型PF(PF/PPO)和PAK改性环保型PF(PF/PAK)。

(2) 玻璃纤维(GF)增强PF制备

分别在环保型PF、PF/PPO、PF/PAK中加入一定量的GF,压制成板材,加工成三种GF增强PF试样,分别记为PF/GF、PF/PPO/GF、PF/PAK/GF。

2 结果与讨论

2.1 环保型PF、PF/PPO和PF/PAK的差热分析(DTA)

图1~图3分别为环保型PF、PF/PPO及PF/PAK的DTA曲线。由图1~图3可知,PF的热分解

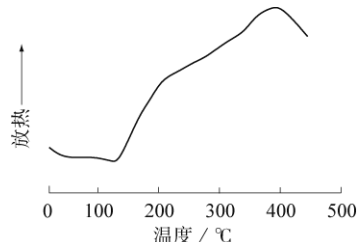


图1 环保型PF的DTA曲线

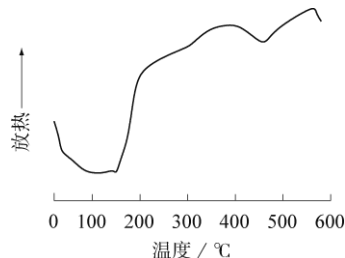


图2 PF/PPO的DTA曲线

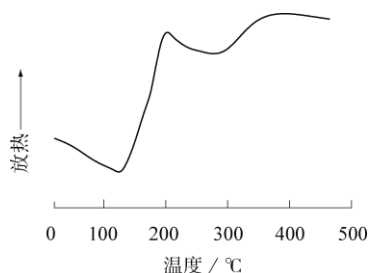


图3 PF/PAK的DTA曲线

过程分为三个阶段:①干燥固化阶段。其DTA曲线中吸热峰的峰温在120~160℃。出现此峰是因为PF为胶状物,随着温度升高而增稠,阻碍水分的自由蒸发,同时可溶性的A阶PF在热作用下向B阶再向C阶转化。此过程是羟甲基与苯环上氨的缩合,这种缩聚作用使分子交联成体型结构,完成热固化反应。环保型PF和PF/PAK固化反应吸热峰的温度均在120℃左右,而PF/PPO固化反应吸热峰的温度为160℃,说明PF/PPO的耐热性要优于其余二者。②预炭化阶段。其DTA曲线在200℃有一个放热峰,这是因为分子内与分子间进行着缓慢的脱水反应,形成较稳定的交联结构。③炭化阶段。其DTA曲线有明显的炭放热峰,峰温高达390℃。此阶段温度区间大,温度高,继续排出水和气体挥发成分,逐渐进入芳环化,即在高温下缓慢炭化,得到耐热的质地坚实的炭体。因此分析三种改性PF的DTA曲线可得出如下结论:PF/PAK与环保型PF的耐热性相差不大,大量分解温度都在385℃左右,而PF/PPO的耐热性较前两者高,大量分解温度在560℃左右。

2.2 PF/GF、PF/PPO/GF和PF/PAK/GF高温老化后的力学性能

(1) 弯曲性能

PF/GF、PF/PPO/GF及PF/PAK/GF三种材料的弯曲强度与热老化(300℃,下同)时间的关系如图4所示。由图4可知,PF/GF和PF/PPO/GF的弯曲强度均随老化时间的增加而减小,当老化300h

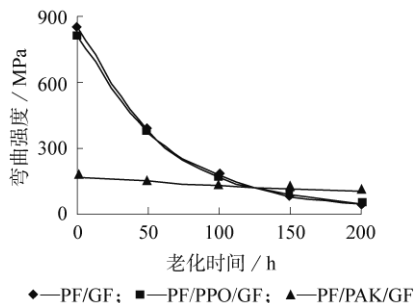


图4 三种材料的弯曲强度与热老化时间的关系

后PF/GF的弯曲强度由初始的851.02 MPa降到48.76 MPa,仅为其初始强度的5.73%;PF/PPO/GF的弯曲强度由初始的809.75 MPa降到50.70 MPa,为初始的6.26%;PF/PAK/GF的初始弯曲强度虽然只有169.03 MPa,远低于前两者,但经高温老化后的弯曲强度为105.69 MPa。

(2) 拉伸性能

图5为PF/GF、PF/PPO/GF及PF/PAK/GF三种材料高温老化过程中的拉伸强度变化。由图5可知,三种材料的拉伸强度均随老化时间的增加而减小。老化200h后,PF/GF的拉伸强度由844.43 MPa降到189.2 MPa,是其初始时的22.41%;PF/PPO/GF的拉伸强度由568.75 MPa降到230.67 MPa,是其初始时的40.56%;而PF/PAK/GF的拉伸强度由671.43 MPa降到336.75 MPa,是其初始时的50.15%。由此可得出PF/PAK/GF在高温老化后的拉伸强度保持率高,更适合在高温下连续使用。

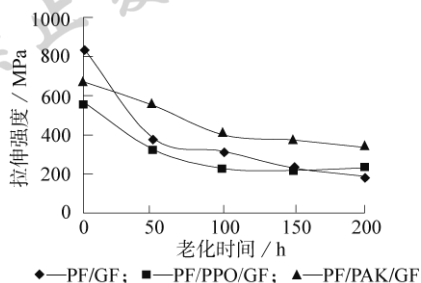


图5 三种材料的拉伸强度与热老化时间的关系

(3) 压缩强度

PF/GF、PF/PPO/GF及PF/PAK/GF三种材料的压缩强度与热老化时间的关系如图6所示。由图6可知,老化前三种改性PF的压缩强度值均较大,老化后均变得很小。但PF/PAK/GF的压缩强度仍高于其余二者。

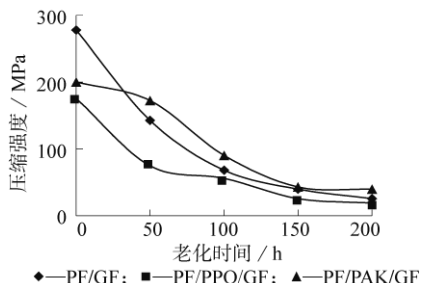


图6 三种材料的压缩强度与热老化时间的关系

(4) 剪切强度

PF/GF、PF/PPO/GF及PF/PAK/GF三种材料的剪切强度与热老化时间的关系如图7所示。

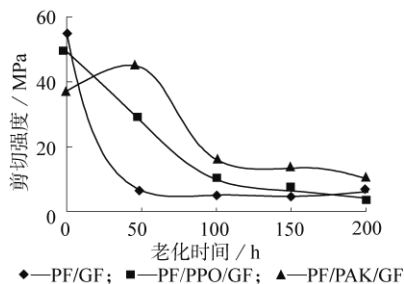


图7 三种材料的剪切强度与热老化时间的关系

由图7可知,老化前 PF/GF、PF/PPO/GF、PF/PAK/GF 的剪切强度分别为 57.91、49.65、37.56 MPa。而老化 200 h 后,三种改性 PF 材料的压缩强度均下降很多,其中 PF/PAK/GF 的剪切强度高于其余二者,此时它的剪切强度为 8.66 MPa,高于 PF/GF 和 PF/PPO/GF 的 6.00 MPa 和 4.80 MPa,因而 PF/PAK/GF 更适合在高温下连续使用。

由以上分析可知,PF/PAK/GF 在 300℃ 老化 200 h 后其力学性能要优于另外两种改性 PF 材料。这是因为 PAK 有突出的耐候性和耐老化性能,在低温和较高温度下其力学强度不变,化学性能稳定。并且对 PF 的附着力较强,也大大增加了 PF 和 GF 间的粘结性。另外,在自制的 PAK 中充当引发剂的是偶氮类化合物,也有较好的耐高温和阻燃作用,因而 PF/PAK/GF 能满足飞机机体和发动机在高温下对材料力学性能的要求。

2.3 PF/GF、PF/PPO/GF 和 PF/PAK/GF 高温老化后的电性能

(1) 表面电阻率

PF/GF、PF/PPO/GF 及 PF/PAK/GF 三种材料的表面电阻率与热老化时间的关系如图8所示。

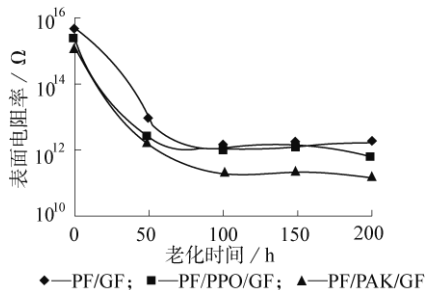


图8 三种材料的表面电阻率与热老化时间的关系

由图8可知,三种材料的表面电阻率均随老化时间的增加而减小。老化 200 h 后,PF/GF 的表面电阻率由初始的 $5.2 \times 10^{15} \Omega$ 降到 $6.51 \times 10^{11} \Omega$; PF/PPO/GF 的表面电阻率由初始的 $2.72 \times 10^{15} \Omega$ 降到 $1.32 \times 10^{12} \Omega$; PF/PAK/GF 的表面电阻率由初始的 $2.4 \times 10^{15} \Omega$ 降到 $1.585 \times 10^{11} \Omega$ 。

(2) 体积电阻率

PF/GF、PF/PPO/GF 及 PF/PAK/GF 三种材料的体积电阻率与热老化时间的关系如图9所示。

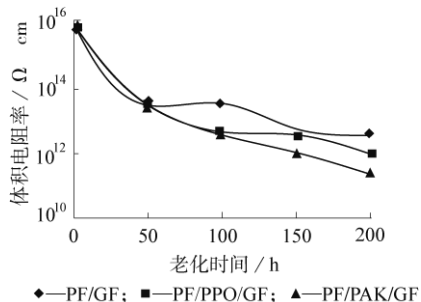


图9 三种材料的体积电阻率与热老化时间的关系

由图9可知,三种材料的体积电阻率均随老化时间的增加而减小。老化 200 h 后,PF/GF 的体积电阻率由初始的 $6.47 \times 10^{15} \Omega \cdot \text{cm}$ 降到 $8.90 \times 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$; PF/PPO/GF 的体积电阻率由初始的 $7 \times 10^{15} \Omega \cdot \text{cm}$ 降到 $4.725 \times 10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$; PF/PAK/GF 的体积电阻率由初始的 $5.50 \times 10^{15} \Omega \cdot \text{cm}$ 降到 $3.16 \times 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$,因而 PF/PPO/GF 更适合在高温下连续使用。

(3) 介电强度

PF/GF、PF/PPO/GF 及 PF/PAK/GF 三种材料的介电强度与热老化时间的关系如图10所示。

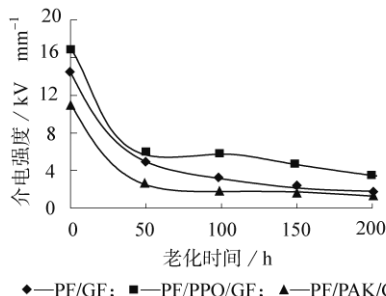


图10 三种材料的介电强度与热老化时间的关系

由图10可知,三种材料的介电强度均随老化时间的增加而减小。老化 200 h 后,PF/GF 的介电强度由初始的 14.210 kV/mm 降到 1.871 kV/mm; PF/PPO/GF 的介电强度由初始的 16.700 kV/mm 降到 3.982 kV/mm; PF/PAK/GF 的介电强度由初始的 11.100 kV/mm 降到 1.693 kV/mm,因而 PF/PPO/GF 更适合在高温下连续使用。

由以上分析可知,PF/PPO/GF 在 300℃ 老化 200 h 后其电性能要优于另外两种改性 PF 材料。这是因为 PPO 分子中无极性基团和水解基团存在,不产生偶极分极,因此电性能十分稳定,在广泛的温度及频率范围内保持良好的电性能,其介电常数和

介电损耗角正切是工程塑料中最小的, 且几乎不受温度、湿度及频率的影响, 它的介电常数只有 2.5 ~ 2.7, 介电损耗角正切为 0.0007。另外, 在 PPO 分子结构中, 两个侧甲基—CH₃ 封闭了酚基的两个活性点, 使其稳定性增强^[4], 也有较好的耐高温和阻燃作用, 因而 PF/PPO/GF 能满足飞机机体和发动机在高温下对材料电性能的要求。

3 结论

(1) PF/PPO 的固化温度即耐热性要高于环保型 PF 和 PF/PAK。

(2) 除弯曲强度外, 老化前 PF/PPO/GF、PF/PAK/GF 的各项力学性能和电性能相当, 接近于

PF/GF。

(3) 在 300℃ 老化 200 h 后, PF/PAK/GF 的力学性能要优于另外两种改性 PF 材料; PF/PPO/GF 的电性能要优于另外两种改性 PF 材料。

参考文献

- [1] 张剑. 聚砜、聚苯醚和丙烯酸酯对酚醛树脂的改性及其老化性研究 [D]. 西安: 西北工业大学, 2002.
- [2] Crosby J M, Drye T R. Chemistry of curing and adhesion properties of phenolic resin [J]. Modern Plastics, 1986, 63(11): 74-84.
- [3] 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.
- [4] 张克惠. 塑料材料学 [M]. 西安: 西北工业大学出版社, 1989: 89-95.

STUDY ON ENVIRONMENT-PROTECTIVE PHENOLIC RESIN MODIFIED BY POLYPHENYLENE OXIDE, POLYACRYLATE AND THEIR AGEING RESISTANCE

Zhang Jian^{1,2}, Qi Shuhua², Yin Wanchun²

(1. 365 Institute, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China;

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

ABSTRACT The prolysis processes of phenolic resin (PF) modified by polyphenylene oxide (PPO) and polyacrylate (PAK) are analyzed, and the mechanical properties and electrical properties of these two modified materials reinforced by glass fiber (GF) during heat ageing of 200 hours at 300℃ are discussed. The results show that the mechanical properties of PF/PAK/GF are better than those of PF/PPO/GF and PF/GF and the electrical properties of PF/PPO/GF are the best.

KEYWORDS environment-protective phenolic resin, polyphenylene oxide, polyacrylate, ageing resistance, mechanical property, electrical property

三菱化学加大对华投资

三菱化学株式会社近日在北京宣布扩大在华投资, 其年产 60 万 t 的精对苯二甲酸 (PTA) 项目最近已竣工投产, 总投资额达 3.59 亿美元。

除 PTA 项目外, 三菱化学下属企业三菱化学集团也在与中国石油化工股份有限公司共同商讨投资 1.9 亿美元生产 10 万 t 双酚 A 和 6 万 t 聚碳酸酯的项目。随着 PTA 装置的竣工, 2007 年度三菱化学集团在中国的销售额将倍增。同时, 作为集团下属企业的三菱工程塑料公司还决定在广州设立树脂共混物的生产基地。据了解, 三菱化学已经不满足于贸易及单纯的技术转让, 意欲通过与中资企业合作及共同研发等形式, 逐步加大对华投入。2006 年, 其旗下子公司三菱制药筹资 100 万美元在北京成立研发公司, 加大在制药领域的资源倾斜。

(慧聪网)

霍尼韦尔尼龙产能增加 10%

霍尼韦尔公司近日报称, 通过生产技术改进, 该公司尼龙产能增加 10%, 同时, 通过与巴斯夫的一项技术交换, 该公司现在已经能够生产应用于包装的高粘性树脂。霍尼韦尔生产尼龙的主要工厂位于美国 Chesterfield。据悉, 霍尼韦尔与巴斯夫的交换协议始于 2003 年, 是霍尼韦尔向巴斯夫出售工程塑料计划业务的一部分, 作为交换霍尼韦尔得到巴斯

夫的尼龙纤维业务。目前, 霍尼韦尔将开始大量供应在包装应用方面性能表现良好的高粘性树脂。

(第一纺织网)

美国聚氨酯生产商 Foamex 欲建软泡装置

据悉, 美国 Foamex 公司计划 2007 年第二季度在密西西比州 Tupelo 工厂投资 300 万美元, 安装一套先进的自动化泡沫生产设备。Foamex 还完善了一英里外的另一套装置。

Foamex 总部位于美国宾夕法尼亚州 Linwood, 是北美主要的聚氨酯产品生产厂商。其主要生产特种泡沫舒适性产品, 主要用于床具、家具、地毯、垫子和汽车行业。

(慧聪网)

政府鼓励发展木塑复合材料

今年初国务院办公厅转发的国家发展和改革委员会等部门《关于加快推进木材节约和代用工作的意见》的通知, 就加快推进木材节约和代用工作提出意见, 将进一步推进木塑复合材料的开发和利用。目前, 我国生产木塑复合材料的生产厂家达到 100 多家, 生产能力达到 200 ~ 300 kt, 可生产各种各样的木塑复合材料和制品。

当前, 木塑材料的一些开发商认为, 成为国内外热点的这种材料应该被看成为是一种全新的材料, 当木粉用量在 60% 以下的材料可称为木塑制品; 而木粉用量超过 70% 的材料应该称为木制品, 因为它实际就是一种用树脂结合的木材。

(慧聪网)