

高性能化改性酚醛树脂的研究进展

崔 杰 刘长丰

(合肥工业大学化工学院, 合肥 230009)

摘要 综述近年来国内外酚醛树脂(PF)增韧和耐热改性的研究进展,重点讨论了几种改性方法的特点、效果和作用机理;介绍了纳米材料在PF改性中的应用,指出了目前PF存在的问题和发展前景。

关键词 酚醛树脂 改性 增韧 耐热 纳米材料

酚醛树脂(PF)是世界上最先发现并实现工业化的合成树脂。由于其原料易得、价格低廉、合成工艺及生产设备简单,且制品具有优异的力学性能、耐热性、电绝缘性和阻燃性等,因而广泛应用于复合材料、涂料、摩擦材料、粘合剂等领域。但是随着工业经济的快速发展,对PF的性能提出了越来越高的要求,例如,随着各种车辆及航空航天和其它国防尖端技术的发展,人们对高性能PF基摩擦材料、隔热和耐烧蚀材料提出了更高的要求;还有一些工业部门则对PF涂料、粘合剂提出了更为苛刻的耐高温、高强度和强粘接力的性能要求。

PF的结构是两苯酚之间夹一亚甲基,这种结构造成刚性基团(苯环)密度过大、空间位阻大、链节旋转自由度小,致使纯PF的耐冲击性能较差,即韧性差,同时因酚羟基和亚甲基容易氧化,耐热性也受到影响,因此对PF进行改性提高其韧性和耐热性已成为PF研究的核心内容。笔者现主要综述近年来PF在增韧、增强、耐热和摩擦磨损改性方面的研究进展。

1 PF的增韧改性

提高PF韧性的主要途径为:(1)添加外增韧剂,如加入橡胶类弹性体和热塑性树脂等;(2)加入内增韧物质,使酚羟基醚化,在酚核间引入长的亚甲基链及其它柔性基团等;(3)用玻璃纤维、碳纤维和石棉等增强材料来改善脆性。

1.1 添加外增韧剂

添加外增韧剂的主要方法是机械共混。为了保证两者的相容性及均匀性,PF和增韧剂需在一定温度下充分地混合,使两者发生热化学和力化学反应,但不能使PF发生固化交联。另外,须使PF的溶解度参数 δ_F 尽量与增韧剂的溶解度参数 δ 相近,以保证两者具有一定的混溶性,因为当 $|\delta-\delta_F|>0.5$ 时,增韧剂和PF便不能以任意比互溶,即开始相分离。

1.1.1 橡胶类改性PF

用橡胶类改性PF是最常见的改性方法,多选用大分子丁腈、丁苯和天然橡胶对PF增韧。从工艺角度看,橡胶增韧PF属物理掺混改性,但PF与橡胶在固化过程中发生化学反应,PF中的羟甲基在硫化条件下能与腈基、羧基或双键发生化学反应而形成交联结构^[1,2];采用含有活性基团(如羧基、胺基、环氧基等)的橡胶可以明显提高橡胶与PF间的反应

程度,从而提高增韧效果,但橡胶含量过高会导致其耐热性下降,所以其用量一般应控制在6%~15%。

庄光山等^[3]以四种橡胶改性PF为基体制成了摩擦材料。表1列出这几种摩擦材料的冲击强度和摩擦磨损性能。

表1表明羧基丁腈橡胶改性的PF具有最佳的综合性能。

表1 橡胶改性PF摩擦材料的冲击强度和摩擦磨损性能

试样	冲击强度/ kJ·m ⁻²	缺口冲击强度/ kJ·m ⁻²	摩擦 系数	磨损率/ g·(N·m) ⁻¹
丁腈橡胶	10.8	8.8	0.411	4.20×10 ⁻⁸
羧基丁腈橡胶	7.7	5.5	0.410	2.53×10 ⁻⁸
丁苯橡胶	7.0	5.1	0.398	5.85×10 ⁻⁸
丁吡橡胶	8.5	7.0	0.371	5.05×10 ⁻⁸

1.1.2 热塑性树脂改性PF

采用溶解度参数为7~15(J/cm³)²的热塑性树脂与PF共混也是一种简单易行的增韧途径。聚砜(PSU)是一种耐高温、且高强度的热塑性塑料,因双酚A型PSU分子结构中含有异丙苯撑基和醚基,该异丙苯撑基为脂肪基,有一定的空间体积,可减小分子间的作用力,而醚基两端的苯基可绕其内旋转,较异丙苯撑基更能增加分子链的柔顺性,这两个基团的引入均有利于提高PF的韧性。美国联合碳化物公司用双酚A型PSU共混改性PF用于摩擦材料,其制品在200~300℃下的摩擦系数始终稳定在0.49~0.53,平均磨耗量比PF降低了24%。董瑞玲^[4]发现用8%的PSU在合适的工艺条件下合成改性PF,并加入玻纤增强制成的模塑料具有优良的力学性能和电学性能,且耐老化性能得到一定改善。表2是聚酰胺(PA)、聚对苯二甲酸丁二酯(PBT)、聚苯醚(PPO)增韧PF的力学性能^[5]。

表2 PBT、PA、PPO增韧PF的力学性能

项 目	PF	PF/PA		PF/PBT		PF/PPO	
		90/10	80/20	90/10	80/20	90/10	80/20
弯曲强度/ MPa	174	180	183	176	178	178	180
冲击强度/ kJ·m ⁻²	0.37	0.40	0.45	0.43	0.48	0.43	0.50

1.1.3 马来酸酐缩亚胺系聚合物改性PF

用苯酚核上含有耐热性骨架的马来酰胺基取代对羟基

苯基的马来酸酐缩亚胺丙烯酸正丁酯合成的聚合物改性 PF 可以获得较高的冲击强度和理想的耐高温性能。该聚合物的溶解度参数与热塑性 PF 相近,相容性较好,且玻璃化转变温度(T_g)低于室温,它与热塑性 PF 的共混物与六次甲基四胺(HMTA)反应,固化后能诱导其中的柔性链凝聚在一起形成“海岛”结构,使韧性得到了提高。该马来酸酐缩亚胺系聚合物的分子量大于热塑性 PF,其分子与 HMTA 反应形成凝胶时还会形成许多未凝胶的絮状物,凝胶物之间的纠缠增多,韧性得到提高。同时,其主链上通过反应含有的亚胺、苯环等刚性基团可使改性 PF 的耐热性有所提高。总之,将这种聚合物混入热塑性 PF 可制得兼具韧性和耐热性的改性 PF。

1.2 添加内增韧剂

PF 的烷基醚化、烷基化和酚羟基醚基化是内增韧的机理。人们常通过接枝、嵌段聚合等方法引入或增加柔性基团或柔性链来达到有效增韧的目的。

1.2.1 腰果壳油、双马来酐亚胺改性 PF

腰果壳油是一种从天然成熟的腰果壳中提炼出的粘稠性液体,其主要结构特征是苯酚的间位上带有长链脂肪烃,因此腰果壳油既含有刚性基团又含有柔性基团,并具有酚类化合物的特征。用其改性 PF 的韧性可得到明显的提高。这种改性 PF 的摩擦性能优良,在摩擦过程中形成的碳化膜柔性好而又不易脱落。在欧美国家和日本普遍应用,国内也有批量生产。双马来酐亚胺(BMI)是一种新型的具有优良耐热性及力学性能的树脂。采用腰果壳油和 BMI 改性 PF 可使改性 PF 的韧性和耐热性均有较大的提高。张垣等^[7]将 BMI 与腰果壳油进行加成反应,再将此产物于苯酚和甲醛进行缩合反应,从而使改性 PF 既引入了腰果壳油增韧又引进耐热性优良的 BMI 基团,用其制成的摩擦材料的热分解温度超过了 400℃,可有效地抑制摩擦材料的热衰退现象,材料的摩擦性能得到了明显的改善。

1.2.2 PA 改性 PF

PA 具有较高的韧性和强度,酰胺基团与酚羟基间的氢键能促进 PA 与 PF 的相互混溶,通过改变 PA 的结构可以控制两者的混溶程度。PA 与 PF 共混后形成部分互穿网络结构,可以提高 PF 的力学强度。不同 PA 品种的共聚改性比其共混改性效果要好。高月静^[8]发现在三元尼龙与 PF 共聚制得的改性 PF 中加入玻纤增强后,其力学性能比玻纤增强 PF 有很大的提高,冲击强度由 57 kJ/m² 提高到 112 kJ/m²,弯曲强度由 168.2 MPa 提高到 194.7 MPa。另外,在合成阶段加入 PA 可使 PA 分子中的酰胺基与 PF 中的羟甲基发生化学反应,用其制成的摩擦材料的耐热性更好,比如橡胶改性材料(300℃)更加稳定。

1.2.3 聚乙烯醇改性 PF

聚乙烯醇(PVAL)含有大量的羟基,在苯酚与甲醛合成阶段加入可形成接枝聚合物,由于引入大量的羟基和长链分子,提高了改性 PF 的粘接性能,改善了 PF 的脆性,但加入

量不能过大,否则会影响粘接强度。郭锦棠等^[9]制备了聚乙烯醇缩丁醛(PVB)改性 PF 泡沫塑料,并发现随着 PVB 含量的增加,PF 泡沫塑料的弯曲强度逐渐增大,表明其韧性明显提高,阻燃性也得到改善,但当其含量超过 0.6% 时,PF 泡沫塑料的强度降低,阻燃性也下降。

1.3 纤维改性 PF

无机纤维材料是常见的 PF 的增强剂,同时也有增韧作用,它具有来源广泛、易加工等特性,最常用的无机纤维有玻璃纤维和碳纤维。为了避免制成的 PF 基复合材料出现分层现象,纤维表面一般要用偶联剂处理,以提高纤维与基体之间的粘结力,提高增韧效果。M. H. Choi 等^[10]采用经戊二醛表面处理过的碳纤维增强 PF,可使其弯曲强度提高 20% ~ 50%。林薇薇等^[11]采用硅烷偶联剂处理的硅酸铝纤维增强 PF,其力学性能、耐热性、阻燃性和湿热强度等均有较大的提高。

近年来,由于有机纤维的快速发展,它在 PF 增韧方面也有较多的应用。齐晷华等^[12]采用有机短切纤维掺杂玻纤改性 PF,其冲击强度比掺杂前提高了 50%,弯曲强度提高了 39.13%。

植物纤维因具有可降解性和环境友好性而正在成为纤维增强材料的主要品种之一。王俊勃等^[13]开发的苧麻增强 PF 的冲击强度比改性前提高了 24.1%,弯曲强度提高了 19.6%。杨桂成等^[14]采用硅烷偶联剂处理的短剑麻纤维改性 PF,其综合力学性能得到显著提高。

在纤维改性 PF 的过程中,偶联剂的选择很重要,两种不同的偶联剂可能会产生不同的效果。如用环氧基有机硅偶联剂处理的玻纤改性 PF,其弯曲强度、弯曲弹性模量和层间剪切强度都比氨基有机硅处理的要好。

2 PF 的耐热改性

普通 PF 的耐热性不够理想,正常使用温度在 250℃ 以下,当温度超过 300℃ 时则发生严重的热分解现象,在 700℃ 下失重率达 100%。其主要原因是 PF 的酚羟基易被氧化,若将 PF 的酚羟基醚化、酯化,或使之与重金属螯合及严格控制固化条件等均能消耗酚羟基,提高耐热性。如采用硼酸、钼酸或钨酸将酚羟基酯化;或用有机硅、稀土元素、氰基取代酚羟基的氢原子等均可得耐热性优异的 PF。

2.1 硼改性 PF

硼改性 PF 是硼酸封锁酚羟基改性 PF,由于一般 PF 主要通过 C—C 键连接苯环,而硼改性 PF 则以 B—O 键连接苯环,键能很强,所以硼改性 PF 的耐热性和力学性能优于普通 PF。其合成方法主要分两大类:一类是利用苯酚和硼酸反应生成中间体硼酸苯酯,然后由硼酸苯酯和多聚甲醛反应生成带支链的线状大分子^[15];另一类是先使酚类与甲醛水溶液反应生成水杨醇,然后再与硼酸反应,生成含硼的 PF^[16]。另有专利报道,将硼酸、热塑性 PF 及 HMTA 熔融混合后进行反应而制得耐热性得到改善的 PF,可用作模塑料、摩擦材料、胶粘剂等。谭晓民等^[17]采用硼酸苯酯、苯酚和甲醛为主

要原料,在碱性条件下进行缩合反应生成羟甲基含量为 24.1% 的硼改性 PF。该硼改性 PF 可用 CO_2 固化。若用硼酸盐与其配合可得到一种耐高温、高强度和抗潮湿的硼改性 PF 胶粘剂。

硼改性 PF 虽有优异的耐热性,但因工艺差、成本高,国内实现规模化生产的厂家很少。蚌埠市耐高温树脂厂生产的硼改性 PF 耐热性优良,在 800℃ 的残炭率高达 66.1%。

2.2 芳烃改性 PF

在 PF 分子结构中引入疏水性的芳烃(甲苯、二甲苯、苯、萘等)结构,一方面 PF 结构中的酚羟基受到芳烃的分割和包围,大大提高了耐水性和耐碱性;另一方面改性 PF 中的 PF 活性基含量大为降低,固化时间延长,PF 浸润纤维的时间增加,可用低压成型,明显改进了 PF 的韧性和力学强度。芳环的引入使整个大分子的稳定性提高、刚性增加,从而提高了其耐热性。张衍等^[18]通过在 PF 中引入多环酚-苯基苯酚,所得改性 PF 在 900℃ 的残炭率为 58.60%,高于普通 PF 的残炭率(40%~50%)。H. T. Chiu^[19]采用不饱和聚酯与 PF 形成互穿聚合物网络(IPN)结构,不仅可以显著提高其耐热性能,而且可起到抑烟、减少毒气排放量和降低热释放速率的作用。

2.3 有机硅改性 PF

有机硅改性 PF 具有耐热性高、热失重率小、韧性高等特点,改性方法主要有两种:一种是将 PF 与含有烷氧基的有机硅化合物进行反应,形成 Si—O 键的立体网络,反应过程中存在着 PF 自聚的竞争反应,因此两种反应之间的竞争成为改性成败的关键;另一种是采用烯丙基化的 PF 与有机硅化合物反应,形成耐热性优异的有机硅改性 PF。周重光^[20]用有机硅齐聚物接枝改性 PF,其在 N_2 中、820℃ 下的烧蚀残炭率超过了 70%。他认为体系中低分子物含量的降低、树脂中相对部分端羟基量的消除以及交联密度的升高是耐热性得以提高的原因。

2.4 BMI 改性 PF

作为加成型聚酰亚胺(PI)的代表,BMI 是目前发展迅速且很有前途的一种复合材料基体。BMI 最突出的优点是固化过程中无低分子物析出,可低压成型,其均聚物具有优异的耐热性、绝缘性、良好的耐辐射性和阻燃性。由于 PF 难以与 BMI 发生反应,因此常在 PF 的分子结构中引入烯丙基。因烯丙基是 BMI 的优良共聚基团,可与马来酰亚胺环进行共聚反应形成高交联密度的韧性树脂。其反应机理^[21]为:烯丙基先与 BMI 上的双键发生烯基加成反应形成中间产物,然后在较高温度下使 BMI 与中间产物的双键进行 Diels-Alder 加成反应形成含有稠环结构的交联聚合物。

梁国正等^[22]报道了一系列烯丙基 PF(AF)。由于 BMI/AF 材料的软化点低(约 30℃),可溶解于丙酮溶剂,制得的纤维预浸料具有良好的粘结性和操作工艺性。BMI/AF 固化材料具有优异的综合力学性能、耐热性和耐湿热性能,热变形温度(HDT)大于 290℃,经水煮 100 h 后其吸水率小于

3.2%,HDT 保持率大于 90%。

2.5 酚三 树脂改性 PF

提高 PF 耐热性最为显著的改性研究是酚三 树脂(PT)的研制,它是一种由氰化卤和 PF 反应生成氰酸酯树脂、再进一步交联而成的固化产物,具有三 网状结构的改性 PF 兼具 BMI 的高温性能($T_g > 300^\circ\text{C}$)、PF 的阻燃特性及环氧树脂(EP)的加工工艺性能(固化过程无挥发物,收缩率降低)。

3 纳米材料改性 PF

目前,采用纳米材料改性 PF 主要采用三维的纳米粒子和二维的纳米纤维,如纳米 TiO_2 、纳米 SiO_2 、纳米蒙脱土(MMT)和碳纳米管等。由于纳米材料具有很大的比表面积和极高的表面能,有很强的团聚趋势,因而采用常规的加工方法难以使其达到纳米级分散,因此纳米材料对 PF 的改性常采用原位生成法^[24]来达到分散的目的。

尽管都是纳米材料改性 PF,但机理是不同的。纳米粒子由于尺寸小、表面积大、表面非配对原子多,因而与 PF 结合能力强,并可对 PF 的物化性能产生特殊作用。将纳米粒子加入 PF 中可克服常规刚性粒子不能同时增强增韧的缺点,提高 PF 的韧性、强度和耐热性等。而采用 MMT 改性 PF 时主要是使 PF 大分子链在适当的条件下插层于 MMT 片层之间,然后在固化过程中放出大量的热,克服硅酸盐片层之间的库仑力而将其剥离,从而使片层与 PF 以纳米尺度复合。车剑飞等^[25]发现用纳米 TiO_2 改性硼 PF 可显著提高其耐热性,使起始分解温度提高约 150℃;同时由于有效地削弱了高分子链间的极性连结,改善了流动性和界面粘结性能,从而使其冲击强度比普通 PF 提高 231%,并改善了耐磨性能。吴增刚等^[26]认为,由于 MMT 有较大的纵横比,与材料表面生成的炭层形成一层隔离层,抑制了 PF 在第二阶段(400~500℃)分解产生的气体析出,延迟了分解过程,因此在这一阶段表现出较高的热稳定性。碳纳米管由于具有较大的长径比,是迄今为止已知的最细纤维材料,具有优异的力学性能、电性能和热性能。苏志强等^[27]发现一定量的经预处理的碳纳米管可以在 PF 中均匀分散,可以显著提高 PF 的耐热性。总之,纳米材料改性 PF 已取得一定的进展,但还有很多的问题有待深入研究。

4 结语

提高材料的韧性和耐热性所采取的改性途径往往是相互矛盾的,两者难以并存,因此研制既能提高韧性又能提高耐热性的高性能 PF 是今后 PF 的发展方向。同时,PF 的固化温度过高,寻找一种高效的固化剂或从酚醛树脂分子结构入手来降低固化温度是解决这一问题的发展趋势。尽管固化成型后的 PF 无毒,但未固化的 PF 均有不同含量的游离酚和游离甲醛存在,危害操作人的身体,如何进一步降低有毒物质的含量也是极需待解决的。

相对于传统的 PF 改性方法,笔者认为纳米材料的出现为 PF 的高性能化改性提供了一种新的可行的方法。尽管目

前还处于起步阶段,但可以相信利用纳米材料改性 PF 是今后研究的“热点”和重点;随着应用领域的拓展和改性研究的不断深入,更多更好的高性能改性 PF 将在高新技术领域发挥更大的作用。

参考文献

- 1 孙建生,等.中国胶粘剂,2000,9(2):22
- 2 山下晋三,等.交联剂手册.北京:化学工业出版社,1986.
- 3 庄光山,等.工程塑料应用,2003,31(2):8
- 4 董瑞玲.[硕士论文].西安:西北工业大学,2001.56
- 5 陈祥宝.高性能树脂基体.北京:化学工业出版社,1999.8
- 6 尹廷会.化工进展,2001(9):13
- 7 张垣,等.玻璃钢/复合材料,1999(5):24
- 8 高月静,等.机械科学与技术,1996,15(3):411
- 9 郭锦棠,等.燃烧科学与技术,2003,9(2):104
- 10 Choi M H, et al. Polymer, 2000, 41(3): 243
- 11 林薇薇,等.浙江大学学报(自然科学版),1997,29(4):459
- 12 齐暑华,等.塑料工业,1999,27(6):15
- 13 王俊勃,等.纤维复合材料,2001(1):13
- 14 杨桂成,等.玻璃钢/复合材料,1997(3):12
- 15 A Katzmar H. J of Advanced Materials, 1995, 35(4): 708
- 16 张多太.热固性树脂,1996(3):51
- 17 谭晓明,等.塑料工业,2001,29(4):6
- 18 张衍,等.玻璃钢/复合材料,2001(1):10
- 19 Chiu H T, et al. Polymer Degradation and Stability, 2000, 70: 505
- 20 周重光,等.高分子材料科学与工程,2000,16(1):164
- 21 Carduner K R. Polymer Mater Sci Eng, 1987, 56: 660
- 22 梁国正,等.化工新型材料,1996(3):27
- 23 焦扬声.玻璃钢/复合材料,1994(1):10
- 24 生瑜,等.高分子通报,2001(4):8
- 25 车剑飞,等.非金属矿,2001,24(3):50
- 26 吴增刚,等.功能高分子学报,2001,14(4):449
- 27 苏志强,等.碳素技术,2001(1):23

PROGRESS IN THE STUDY OF HIGH PERFORMANCE MODIFICATION OF PHENOLIC RESIN

Cui Jie, Liu Changfeng

(School of Chemical Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China)

ABSTRACT Recent progress in the studies of toughening and heat resistance modification of phenolic resin is reviewed. The characteristics, effect and modification mechanisms of several modification methods are discussed emphatically. Application of nanomaterials in the modification of phenolic resin was introduced. Existing problems and developing trends of phenolic resin are presented.

KEYWORDS phenolic resin, modification, toughening, heat resistance, nanomaterial

新型抗氧化阻燃剂环状磷酸酯问世

最近,一种兼具优良抗氧化性、阻燃性、无毒环保性的新型抗氧化阻燃剂——芳香族环状磷酸酯已由大连理工大学化工学院研发成功。抗氧化阻燃剂用途广泛,可用于各种塑料、纤维等制品的生产。目前国内使用的抗氧化阻燃剂大多是含卤素化合物,且多为添加型,一方面应用效果不佳,另一方面也容易造成环境污染。这种芳香族环状磷酸酯不仅抗氧化性及阻燃性能优良,而且燃烧生成的气体无毒。该阻燃剂本身具有很高的耐高温性,同时又是反应型及混合型添加剂,在共聚时几乎不含醚键,将其添加到塑料中不损害原树

脂的特性。由于它与塑料有着良好的相容性,因此能得到阻燃性好、抗氧化且透明的塑料。

业内人士预计,这种新型抗氧化阻燃剂在国内外市场发展前景广阔。

(晓薇)

新疆将建设环氧树脂产业链

据悉,新疆将建设一批重点石油、石化项目,其中包括以环氧树脂为核心的产业链。该产业链项目总投资达50亿元,共有5大装置,包括年产5万t环氧树脂装置、20万t苯酚和丙酮装置、20万t双酚A装置、5000t光固化涂料装置和5万t聚碳酸酯装置。

(雄伟)

MC尼龙技术服务站



供应石墨填充MC尼龙产品

提供如下咨询服务项目

建厂技术咨询(可派人协助); 生产工艺配方咨询;
模具设计技术咨询(可派人协助); MC尼龙抗磨、增韧、阻燃、抗静电等改性技术咨询;
MC尼龙着色工艺及有色MC尼龙的生产技术咨询; © 一般咨询,不收费。



联系地址:广州华南师范大学产业楼309

联系人:华南师范大学化学系 彭永元

电话:020-85212562 020-85213938(传真)

邮编:510631

手机:13640333404

E-mail: p@senu.edu.cn