



高分子材料改性丛书

热固性塑料

改性技术

张玉龙 王化银 主编



机械工业出版社
CHINA MACHINE PRESS

高分子材料改性丛书

热固性塑料改性技术

张玉龙 王化银 主编



机械工业出版社

本书介绍了酚醛、环氧树脂、不饱和聚酯、聚氨酯、氰酸酯、有机硅、聚酰亚胺和氨基塑料的增韧、增强、填充、合金化和纳米改性,并按照选材、配方设计、制备方法、性能分析、效果评价格式详细介绍了每一改性实例。本书内容丰富,数据可靠,直观易学,是塑料研究、制品设计、制造、销售、教学人员等的必读之书。

图书在版编目 (CIP) 数据

热固性塑料改性技术/张玉龙,王化银主编. —北京:机械工业出版社,2006.8

(高分子材料改性丛书)

ISBN 7-111-19660-0

I. 热... II. 张... III. 热固性塑料-改性-
IV. TQ320.6

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2006)第 084473 号

机械工业出版社(北京市百万庄大街 22 号 邮政编码 100037)

策划编辑:张秀恩 责任编辑:白刚 版式设计:冉晓华

责任校对:王欣 封面设计:陈沛 责任印制:杨曦

北京机工印刷厂印刷

2006 年 9 月第 1 版第 1 次印刷

169mm × 239mm · 10.875 印张 · 423 千字

0 001—4 000 册

定价:30.00 元

凡购本书,如有缺页、倒页、脱页,由本社发行部调换

本社购书热线电话 (010) 68326294

编辑热线电话 (010) 68351729

封面无防伪标均为盗版

高分子材料改性丛书编委会

主任：张玉龙

副主任：王化银 王喜梅 齐贵亮 李萍 (按姓氏笔画)

主审：张广玉

编委：(按姓氏笔画)

马守诚	王化银	王永连	王明	王喜梅	石磊
帅琦	邓丽	艾克聪	曲万春	孙志敬	刘志成
齐贵亮	齐晓声	吴光宁	陈万社	陈晓东	陈瑞
陈瑞华	陈耀波	李军	李传清	李迎春	李桂变
李萍	李强	李惠元	杨艺竹	杨耘	杨振强
肖冰	宋志广	张广玉	张玉龙	张丽娜	张健康
张喜生	林娜	金川川	庞丽丽	官周国	官洁
夏敏	侯京陵	姜晓菊	姬荣斌	郭斌	贾书波
贾兴华	徐亚洲	黄晖	韩志强	韩辉	曾泉雁
路香兰	蔡志勇	潘辉			

前 言

热固性塑料是最早发现、最早投入应用的塑料品种。早期的塑料工程结构件大都是用热固性塑料及其填充或增强塑料制成的。其制品尺寸稳定性好，精度较高，耐磨性、耐化学药品性优良，经久耐用。到目前为止，大部分的电器、电子零部件、武器装备零配件等还是选用热固性塑料制备。然而，热固性塑料属网状交联结构，废旧制品无法回收再用，会给环保造成一定危害。加之其加工性、制品韧性远不如热塑性塑料，故而，有以热塑性塑料取代热固性塑料之趋势。尽管如此，热固性塑料仍以其独特的性能优势，占据着塑料工业的半壁江山。

为了宣传推广近年来热固性塑料改性研究成果，促进热固性塑料制品的研究与发展，我们组织编写了《热固性塑料改性技术》一书，全书共8章，详细介绍了酚醛、环氧树脂、不饱和聚酯、聚氨酯、氰酸酯、有机硅、聚酰亚胺和氨基塑料的增韧、增强、填充、合金化和纳米改性等技术，并按照选材、配方设计、制备方法、性能分析和效果评价格式详尽地介绍了每一改性实例，通俗易懂，直观易学，是塑料工业从业人员必读之书。

本书注重实用性、先进性和可操作性，理论叙述从简，实例介绍从详，由浅入深，便于效仿。具备中等文化程度而不具备塑料技术知识的人员亦可看懂。相信此书能对我国塑料材料与制品创新起到一定作用。

本书由张玉龙、王化银主编，参加编写工作的还有王喜梅、齐贵亮、李萍等。

由于水平有限，文中错误在所难免，敬请批评指正。

作者

目 录

前言

第 1 章 酚醛的改性	1
1.1 简介	1
1.2 酚醛的增韧改性	2
1.2.1 橡胶增韧酚醛	2
1.2.2 丁腈橡胶改性酚醛树脂	4
1.2.3 双氰胺改性酚醛树脂	6
1.2.4 聚乙烯-乙醇改性酚醛	7
1.2.5 腰果油与三聚氰胺改性酚醛	10
1.3 酚醛耐热性改性	12
1.3.1 硼酚醛的改性	12
1.3.2 芳烷基化合物改性酚醛树脂——新酚树脂	14
1.3.3 有机硅改性酚醛	16
1.3.4 苯胺改性酚醛树脂/酚醛树脂合金模塑料	19
1.4 酚醛树脂的填充改性	22
1.4.1 耐高频 (P) 类酚醛填充粉料	22
1.4.2 耐酸 (S) 类酚醛填充粉料	23
1.4.3 耐冲击 (J) 类酚醛填充粉料	25
1.4.4 粉煤灰微珠/ CaCO_3 填充改性酚醛	26
1.5 纤维增强改性酚醛塑料	28
1.5.1 玻璃纤维增强改性酚醛塑料	28
1.5.2 玻璃纤维增强改性酚醛注射料	32
1.5.3 粘胶碳纤维 (布) 增强酚醛耐烧蚀材料	34
1.5.4 天然纤维增强改性酚醛	37
1.6 酚醛树脂的纳米改性	41
1.6.1 纳米蒙脱土改性酚醛	41
1.6.2 原位插层反应法制备纳米蒙脱土/聚萘并噻吩塑料	42
1.6.3 原位同生法制备纳米铜改性酚醛树脂	44
1.6.4 纳米 SiO_2 改性酚醛闸片	48
第 2 章 环氧树脂的改性	53
2.1 简介	53
2.1.1 增韧改性	53
2.1.2 填充改性	54

2.1.3 纳米粒子改性 EP	54
2.1.4 纤维增强环氧改性	54
2.2 环氧树脂的增韧改性	54
2.2.1 聚氨酯 (PUR) 改性环氧树脂	54
2.2.2 氰酸酯 (CE) 增韧改性环氧树脂	58
2.2.3 聚醚砜改性环氧树脂	66
2.2.4 热致性液晶聚合物改性环氧树脂	68
2.3 环氧树脂填充增强改性	70
2.3.1 环氧树脂填充改性	70
2.3.2 碳纤维增强改性环氧树脂	74
2.3.3 芳纶纤维增强改性环氧树脂	82
2.3.4 芳纶纤维/玻璃纤维混杂增强环氧塑料	84
2.3.5 其他纤维增强改性环氧树脂	85
2.4 环氧树脂的纳米改性	94
2.4.1 插层法制备纳米粘土/环氧塑料	95
2.4.2 纳米 CaCO_3 改性环氧塑料	102
2.4.3 无机纳米粒子改性环氧塑料	105
第 3 章 不饱和聚酯改性	114
3.1 不饱和聚酯增韧改性	114
3.1.1 简介	114
3.1.2 橡胶或弹性体增韧不饱和聚酯 (UPR)	115
3.2 不饱和聚酯的合金化	127
3.2.1 环氧树脂/HET 不饱和聚酯合金	127
3.2.2 异氰酸酯改性不饱和聚酯合金	131
3.3 功能改性	135
3.3.1 不饱和聚酯的阻燃改性	135
3.3.2 不饱和聚酯的透明改性	137
3.4 不饱和聚酯的填充与增强改性	141
3.4.1 不饱和聚酯粉状填料填充改性	141
3.4.2 硅灰石填充改性不饱和聚酯	147
3.4.3 玻璃纤维增强改性不饱和聚酯功能料	150
3.4.4 碳纤维增强改性不饱和聚酯	153
3.5 不饱和聚酯的纳米改性	156
3.5.1 纳米粘土改性不饱和聚酯	156
3.5.2 纳米 CaCO_3 改性不饱和聚酯	159
3.5.3 纳米无机粒子改性不饱和聚酯	163
第 4 章 聚氨酯改性	181
4.1 聚氨酯的共混合金化改性	181

4.1.1 聚氨酯/PVC 合金	181
4.1.2 丙烯酸改性水性聚氨酯合金	183
4.1.3 聚氨酯/PC 合金	185
4.1.4 刚性聚氨酯/环氧树脂合金	186
4.1.5 双马来酰亚胺/环氧树脂改性聚氨酯泡沫塑料	188
4.2 聚氨酯填充与增强改性	190
4.2.1 结构填充改性	190
4.2.2 纤维增强改性聚氨酯	200
4.3 聚氨酯的纳米改性	203
4.3.1 插层法制备纳米蒙脱土/聚氨酯塑料	203
4.3.2 纳米 SiO ₂ 改性形状记忆聚氨酯 (SMPU)	210
4.3.3 原位聚合法制备纳米碳酸钙/聚氨酯硬质泡沫塑料	212
第 5 章 氰酸酯改性	216
5.1 氰酸酯 (CE) 树脂的橡胶增韧改性	216
5.1.1 橡胶增韧氰酸酯树脂简介	216
5.1.2 液体端羧基丁腈橡胶增韧改性氰酸酯 (CE)	217
5.1.3 聚氨酯弹性体增韧改性氰酸酯	220
5.2 氰酸酯的合金化改性	224
5.2.1 热塑性树脂改性氰酸酯	224
5.2.2 环氧/氰酸酯合金	228
5.2.3 双马来酰亚胺 (BMI) /氰酸酯共聚合合金	230
5.2.4 氰酸酯/酚醛合金	234
5.2.5 氰酸酯/线性酚醛/环氧合金	238
5.3 氰酸酯的增强改性	240
5.3.1 玻璃纤维增强环氧/氰酸酯层压板材	240
5.3.2 高频线路板基板用改性氰酸酯树脂	243
5.3.3 树脂传递模塑 (RTM) 专用改性氰酸酯	247
第 6 章 有机硅改性	250
6.1 有机硅树脂合金化改性	250
6.1.1 环氧改性有机硅增强塑料	250
6.1.2 聚氨酯改性有机硅树脂	252
6.1.3 丙烯酸改性有机硅树脂	253
6.2 有机硅填充增强改性	256
6.2.1 填充增强有机硅模塑料	256
6.2.2 玻璃纤维增强有机硅塑料	258
6.2.3 有机硅层压塑料	259
6.3 有机硅的功能改性	260
6.3.1 阻燃型有机硅树脂封装料	260

6.3.2 有机硅介电材料	263
6.3.3 有机硅耐烧蚀材料	266
第7章 聚酰亚胺改性	270
7.1 聚酰亚胺的共混合金改性	270
7.1.1 环氧/聚酰亚胺共混合金	270
7.1.2 聚四氟乙烯 (PTFE) /聚酰亚胺共混合金	272
7.1.3 有机硅/聚酰亚胺合金	275
7.2 聚酰亚胺 (PI) 的化学改性	283
7.2.1 改性 PI 浸渍漆	283
7.2.2 双醚酐共聚改性 PI	285
7.3 聚酰亚胺的填充和增强改性	289
7.3.1 MoS ₂ 填充改性 PI	289
7.3.2 玻璃纤维增强改性 PI	290
7.4 聚酰亚胺的纳米改性	293
7.4.1 纳米粘土改性聚酰亚胺	293
7.4.2 纳米 SiO ₂ 改性 PI	295
第8章 氨基塑料的改性	300
8.1 脲醛的共混或共聚改性	300
8.1.1 聚乙烯醇 (PVA) 缩甲醛改性脲醛	300
8.1.2 E ₁ 三聚氰胺改性脲醛	302
8.1.3 三聚氰胺改性脲醛中纤板材	306
8.1.4 高糠醇比改性脲醛	310
8.1.5 丙酮改性脲醛树脂	312
8.1.6 杂醇油改性脲醛树脂	315
8.1.7 苯酚改性脲醛树脂	318
8.2 脲醛的填充改性	319
8.2.1 膨润土填充改性糠醇/脲醛泡沫材料	319
8.2.2 改性脲醛树脂加固基床土质 (泥土填充脲醛)	323
8.3 脲醛树脂的纳米改性	327
8.3.1 纳米 SiO ₂ 改性脲醛树脂	327
8.3.2 纳米 SiO ₂ 改性脲醛人造板材	331
参考文献	335

第 1 章 酚醛的改性

1.1 简介

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他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。

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他柔性基团等。
- 3) 用玻璃纤维、碳纤维和石棉等增强材料来改善脆性。

1. 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_{PF} 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 $|\delta - \delta_{PF}| > 0.5$ 时,增韧剂和 PF 便不能以任意比例互溶,即开始相分离。

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。

3. 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°C 以下,当温度超过 300°C 时则发生严重的热分解现象,在 700°C 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, 或使之与重金属整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制得耐热性优异的 PF。

4. PF 的强度改性

普通酚醛树脂力学性能不十分理想, 满足不了工程使用要求, 通常添加填料和增强纤维来改善其力学性能。常用的填料有木粉、无机填料、纸或布等。而增强纤维主要是玻璃纤维、碳纤维、芳纶和石棉等。依此来制取高性能塑料。

5. 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。研究发现用纳米 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°C ; 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接性能, 从而使其冲击强度比普通 PF 提高 231%, 并改善了耐磨性能。研究认为, 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 ($400 \sim 500^\circ\text{C}$) 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。研究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。

1.2 酚醛的增韧改性

1.2.1 橡胶增韧酚醛

1. 简介

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；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%。

以四种橡胶改性 PF 为基体制成了摩擦材料。表 1-1 列出这几种摩擦材料的冲击强度和摩擦磨损性能。表 1-1 表明羧基丁腈橡胶改性的 PF 具有最佳的综合性能。

表 1-1 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

2. 原材料

苯酚，工业级；甲醛，工业级；催化剂 M，化学纯；多元尼龙，工业级；丁腈橡胶，工业级。

3. 生产工艺流程

尼龙/橡胶改性酚醛树脂的生产工艺流程见图 1-1。

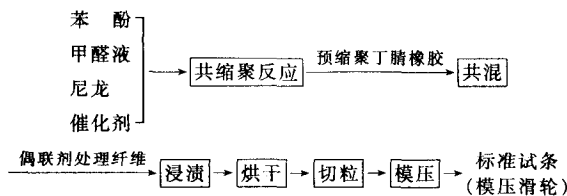


图 1-1 尼龙/橡胶改性酚醛树脂生产工艺流程

4. 性能分析

(1) 改性酚醛树脂的性能（见表 1-2） 由表 1-2 可见，尼龙/橡胶改性酚醛树脂是一种性能较优的材料，其冲击强度、弯曲强度分别比未改性的酚醛树脂提高了 59.12%、18.27%。

表 1-2 改性酚醛树脂的性能

改性方法	冲击强度/ $\text{kJ}\cdot\text{m}^{-2}$	弯曲强度/MPa	马丁耐热温度/ $^{\circ}\text{C}$	
			未后处理	后处理
未改性	57.0	168.0	280	
尼龙接枝共缩聚改性	80.8	182.7	> 300	
橡胶增韧改性	92.4	174.6	176	> 280
尼龙橡胶增韧改性	90.7	198.7	190	> 280

(2) 尼龙/橡胶改性酚醛树脂的形态结构 尼龙橡胶改性酚醛树脂内形成较宽的粒径分布(在 $0.5 \sim 10.0\mu\text{m}$ 范围内), 这样的结构既有利于提高材料的冲击性能又有利于提高材料的弯曲性能, 单纯用橡胶增韧, 仅仅提高了材料的冲击性能。

(3) 滑轮零件的性能测试 尼龙/橡胶改性酚醛树脂制作的增强塑料, 预浸后经烘干、拉拔、造粒制成模塑塑料, 在有关厂进行滑轮成型试验, 在不改变原工艺条件、模具的情况下进行模压成型, 压制的产品无一废品。滑轮性能试验结果见表 1-3。

表 1-3 滑轮性能试验结果

项目名称	规范要求	试验结果	项目名称	规范要求	试验结果
轮体抗载强度/N	在 35.30kN 无破坏	合格	衬套结合强度/N	在 3.53kN 无破坏	合格
轮缘弯曲强度/N	在 2.55kN 无破坏	合格	磨损量/mm	≤ 0.4	合格

5. 效果评价

1) 纤维用偶联剂处理后, 改性酚醛树脂弯曲强度能提高约 53%, 冲击强度能提高约 35%。

2) 尼龙橡胶改性酚醛树脂是一种综合性能优良的材料, 由尼龙橡胶改性酚醛树脂制作的模塑滑轮零件, 经性能试验, 满足使用要求, 可作为航空操纵系统用塑料滑轮用材。

1.2.2 丁腈橡胶改性酚醛树脂

1. 选材与配比

原料与配比关系见表 1-4。

表 1-4 原料与配比关系

原料	规格	质量/g	产地
苯酚 (98%)	工业级	200	燕山石化公司
甲醛 (37%)	工业级	140	北京化工实验厂
丁腈橡胶—26	工业级	2~10	兰州石化公司
硫酸	分析纯	2	北京化学试剂三厂
草酸	分析纯	2	北京化工厂

2. 制备方法

(1) 共聚方法 聚合时按配方将苯酚、甲醛、丁腈橡胶和草酸一并加入 500mL 三口瓶中，加热升温并开动搅拌，在 90℃ 下预反应 60min，使丁腈橡胶充分地分散溶解；然后补加硫酸，在 90℃ 下进行回流反应 60min；聚合反应结束后，进行真空脱水，并保持体系的脱水温度在 100℃ 以上，测定酚醛树脂的软化点，当软化点达到 95℃ 左右时，即可出料。

(2) 制品或试样的制备 参照 GB/T 1043—1993 进行制备。

将 100 份酚醛树脂，3 份 MgO，12 份六次甲基四胺，2 份润滑剂研磨并过 65 目筛（孔径 0.25mm），将 50 份木粉与上述粉料混合。每次取 26g 物料，倒入型腔，放到已恒温 170℃ 的硫化机上，加压到 4.0MPa，并保压 8min，出模，去毛边，修整。

3. 性能

(1) 冲击强度 冲击强度性能见图 1-2。

由图 1-2 可知，未加丁腈橡胶时，纯酚醛树脂的冲击强度值较低，只有 $5.43\text{kJ}\cdot\text{m}^{-2}$ ，加入 1% 丁腈橡胶后，其冲击强度达到 $8.60\text{kJ}\cdot\text{m}^{-2}$ ，提高约 58.4%；加入 2% 的丁腈橡胶时，酚醛树脂的冲击强度达到 $11.49\text{kJ}\cdot\text{m}^{-2}$ ，提高了约 116%，提高的幅度是其他改性方法所不能比拟的。随丁腈橡胶用量继续增加，酚醛树脂的冲击强度进一步提高，但提高幅度趋于平缓。

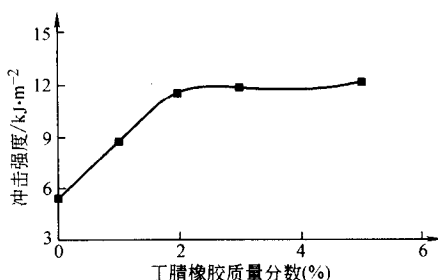


图 1-2 丁腈橡胶用量与树脂冲击强度之间的关系

(2) 丁腈橡胶用量对软化点的影响 图 1-3 为丁腈橡胶用量对酚醛树脂软化点的影响。由图 1-3 可知，随丁腈橡胶用量的增加，酚醛树脂的软化点提高，当丁腈橡胶用量达到 2% 以后，酚醛树脂软化点上升得较为平缓。

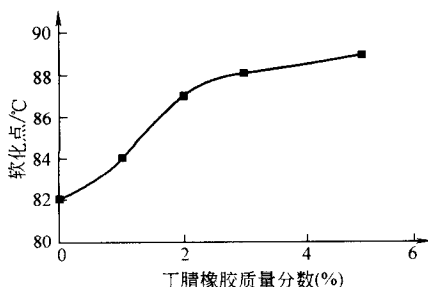


图 1-3 丁腈橡胶用量与树脂软化点之间的关系

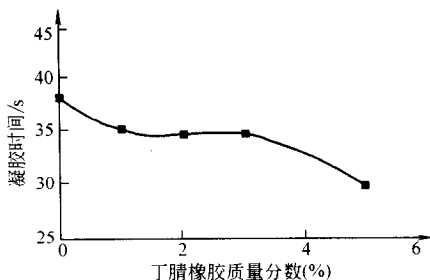


图 1-4 丁腈橡胶用量与树脂凝胶时间的关系

(3) 丁腈橡胶用量对凝胶时间的影响 图 1-4 为丁腈橡胶用量对凝胶时间的影响。从图 1-4 可以看出, 随丁腈橡胶用量的增加, 酚醛树脂的凝胶时间缩短, 但这种变化较小, 加入 5% 丁腈橡胶的树脂, 其凝胶时间比未加入丁腈橡胶树脂的凝胶时间仅少 8s。

4. 效果评价

1) 采用适当的方法可以使丁腈橡胶与酚醛树脂发生共聚反应, 产生内增韧作用; 通常加入 2% 的丁腈橡胶即可达到较为理想的增韧效果。

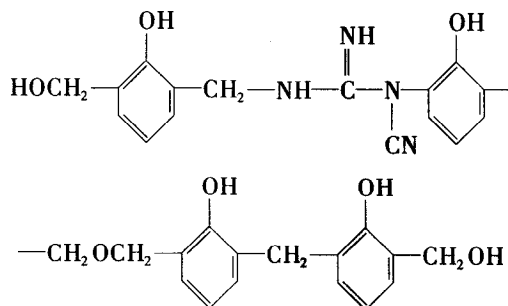
2) 丁腈橡胶改性酚醛树脂随丁腈橡胶用量的增加, 酚醛树脂的软化点提高, 凝胶时间缩短。

3) 该材料可用于制造刹车片, 也可作为摩擦材料使用。

1.2.3 双氰胺改性酚醛树脂

1. 选材

(1) 双氰胺改性酚醛树脂结构式如下:



(2) 树脂 将甲醛、双氰胺、苯酚先在碱性催化剂存在下进行缩聚反应, 然后在酸性介质中脱水缩聚, 用粘度法控制反应终点, 当达到终点时立即加入乙醇溶解稀释, 得到双氰胺酚醛树脂溶液。

(3) 塑料 X-511 塑料是以双氰胺酚醛树脂为胶粘剂, 羟甲基尼龙为增韧剂, 高强度玻璃纤维为增强材料所制成的塑料。其塑料配方见表 1-5。

表 1-5 X-511 塑料配方

项目	规格	配比/ 质量份	项目	规格	配比/ 质量份
双氰胺酚醛树脂	100%	36	乙醇	95%工业品	适量
羟甲基尼龙	固体含量为 18%~22%	4	甲醇	95%工业品	适量
油酸	化学纯	0.4	高强度玻璃纤维 S-71	定长、80支、 KH-550处理	60

(4) 配方设计

2. 制备方法

X-511 塑料模压工艺如下:

预热温度 110 ~ 115℃; 预热时间 3 ~ 8min; 模压温度 (170 ± 5)℃; 模塑压力 (45 ± 0.5) MPa; 保温时间 1 ~ 1.5min/mm。

3. 性能分析

该树脂韧性和粘接力强, 贮存稳定性好, 用它所制得的 X-511 塑料是我国目前玻璃纤维增强酚醛塑料中力学性能优异的品种之一, 且成型工艺性好、贮存期长。

双氰胺酚醛树脂的技术指标见表 1-6, X-511 塑料性能见表 1-7。

表 1-6 双氰胺酚醛树脂技术指标

游离酚 (%)	游离甲醛 (%)	涂-4 粘度/s (48 ~ 52℃)	固体含量 (%)
< 10	< 1	夏天 20 ~ 25 冬天 25 ~ 30	> 95 (未加乙醇)

表 1-7 X-511 塑料性能

项目	测试标准	指标	实测值
马丁耐热/℃	GB/T 1035—1970	≥ 250	≥ 250
相对密度	GB/T 1033—1986	1.8 ~ 1.9	1.8 ~ 1.9
吸水性 (%)	GB/T 1034—1998	< 0.2	0.03 ~ 0.06
收缩率 (%)	GB 1404—1995	< 0.15	0.03 ~ 0.07
拉伸强度/MPa	GB/T 1040—1992	≥ 150	180 ~ 200
弯曲强度/MPa	GB 440—1977	≥ 300	400 ~ 550
压缩强度/MPa	GB 440—1977	≥ 180	180
冲击强度/kJ·m ⁻¹	GB/T 1043—1993	≥ 160	230 ~ 300
表面电阻率/Ω	GB/T 1410—1989	≥ 10 ¹²	> 10 ¹²
体积电阻率/Ω·cm	GB/T 1410—1989	≥ 10 ¹²	> 10 ¹²
介电强度/kV·mm ⁻¹	GB/T 1048—1990	≥ 13	> 13
外观	预浸料为淡黄色紊乱状纤维塑料, 不允许有杂质、白丝		
贮存期	夏季三个月, 其他季节六个月		

4. 效果评价

双氰胺酚醛树脂可用于制造玻璃纤维模压塑料、层压塑料。模压塑料适于制作各种薄壁、耐冲击和力学强度要求高的制品, 如常规兵器的结构件及其他高强度结构件。

1.2.4 聚乙烯-乙醇改性酚醛

1. 选材

聚乙烯-乙醇、苯酚、甲醛、氢氧化钠, 均为市售。

2. 制备方法

将 10 份聚乙烯-乙烯醇溶于 100 份苯酚水溶液，再加入 100 份 37% 的甲醛以及少量氢氧化钠催化剂，于 60℃ 反应 1h，减压蒸馏，得粘稠液体为聚乙烯-乙烯醇改性酚醛树脂。

3. 结构分析

从扫描电镜照片可见固化后的聚乙烯-乙烯醇改性酚醛树脂断裂破坏为典型韧性破坏，在断裂界面上产生许多银纹。这是由于聚乙烯-乙烯醇改性酚醛树脂韧性较高，破坏时产生的银纹对破坏起到阻止作用。由于聚乙烯-乙烯醇改性酚醛树脂固化时依靠羟甲基缩合固化，所以产生小分子挥发分，容易形成气泡，改性酚醛树脂表面的圆孔就是固化过程中形成的气泡。

从透射电镜照片可见聚乙烯-乙烯醇改性酚醛树脂中聚乙烯-乙烯醇在酚醛树脂中交叉分布形成网状，这种微观分布形态有效地提高了聚乙烯-乙烯醇改性酚醛树脂的韧性；并且在受热过程中，非耐热的聚乙烯-乙烯醇由于交叉分布在酚醛树脂中，其热分解受到限制，使耐热性能下降没有聚乙烯-乙烯醇与酚醛树脂共混物剧烈。

4. 性能分析

从聚乙烯-乙烯醇改性酚醛树脂、聚乙烯-乙烯醇和酚醛树脂的 DSC 谱图中可见，聚乙烯-乙烯醇从 110℃ 开始吸热，180℃ 达到最高，220℃ 吸热结束，这是聚乙烯-乙烯醇熔化过程，其熔点为 180℃，从 285℃ 开始放热，说明聚乙烯-乙烯醇开始分解，这是由于聚乙烯-乙烯醇为脂肪结构，耐热性能差造成的。酚醛树脂从 130℃ 开始放热，发生缩合反应，在 190℃ 达到最高，240℃ 结束，在这一反应中只有羟甲基的缩合，随后曲线保持不变，当温度达到 370℃，开始吸热，此时酚醛树脂开始分解。聚乙烯-乙烯醇改性酚醛树脂在 100℃ 发生吸热反应，这是由于聚乙烯-乙烯醇分子链段运动增强的结果；从 130℃ 开始发生放热反应，这主要是酚醛树脂羟甲基的缩合反应造成的，并在 190℃ 达到最高；但温度在 220 ~ 260℃，DSC 曲线发生弯折形状，这与酚醛树脂明显不同，是由于酚醛树脂羟甲基与聚乙烯-乙烯醇中的羟甲基的发生缩合反应的结果，在 360℃ 时聚乙烯-乙烯醇改性酚醛树脂中的酚醛树脂开始分解，发生反放热反应。从 DSC 谱图分析可以说明，聚乙烯-乙烯醇中的羟基与酚醛树脂中的羟甲基发生缩合反应，而且其耐热性能差导致树脂分解温度下降。另外，从 DSC 谱图可以看出，聚乙烯-乙烯醇改性酚醛树脂和酚醛树脂均可在 150℃ 以上进行固化，本工作选择 180℃/1h 为固化条件。

(1) 聚乙烯-乙烯醇改性酚醛树脂的热失重分析 从聚乙烯-乙烯醇改性酚醛树脂、聚乙烯-乙烯醇与酚醛树脂共混物和酚醛树脂的 TG 谱图可见，在曲线起始时，就发生热失重，这是由于树脂减压蒸馏温度低，少量小分子存在与树脂中，