

# 新型酚醛树脂的合成及其作为 水轮泵轴承的应用研究

黄楸云 黄春祥 金芝珊 甘秋云  
(中国科学院兰州化学物理研究所)

## 摘 要

本文详细介绍了新型酚醛树脂的合成及其填充材料的压制工艺。根据水轮泵对材料的耐磨、耐热性能和强度的要求进行了配方选择。并介绍了新型酚醛树脂填充材料在水轮泵上的实际使用情况。

## 前 言

水轮泵是一种不用燃料、不用电的农用提水设备,颇受山区、半山区农民的欢迎。由于水轮泵淹没在水中工作,其钢质滚珠轴承常因润滑不良而损坏严重,全国约有3~4万台水轮泵因此不能正常工作,影响灌溉面积达3~4百万亩。解决水轮泵的轴承已成为十分重要的课题。目前使用的P<sub>23</sub>-1酚醛塑料基水润滑轴承因具有低摩擦系数、耐磨、价格便宜、原料充足、装拆方便和制造容易而受到用户的欢迎。但这种材料冲击强度低,不耐磨粒磨损,特别是脱水后立即烧坏,因而影响它的推广应用。

为了克服P<sub>23</sub>-1酚醛塑料的上述缺点,我们进行了新型耐高温酚醛树脂的合成及其水润滑水轮泵轴承材料的研究,以代替P<sub>23</sub>-1酚醛塑料。

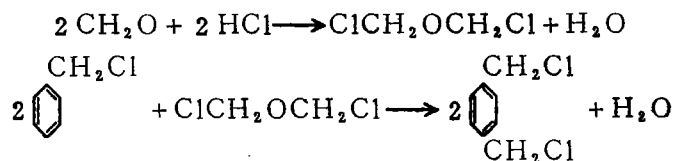
新型酚醛树脂(XYLOK)是英国奥尔布赖特威尔逊公司于六十年代末期公开的一种热固性树脂。在200~250℃高温下的耐热性比聚酯、环氧、酚醛、环氧酚醛等树脂好<sup>[1、2]</sup>;在250℃下的机械强度优于交联的聚酰亚胺、聚酰胺-亚胺、聚苯并咪唑和有机硅等;可溶可熔,可用玻璃纤维、石棉等填充物增强,可压铸注射、热压成型,广泛用作电绝缘材料,轴承材料,摩擦材料和烧蚀材料。

新型酚醛树脂是芳烃基卤化物或醚类与苯酚藉助费-克催化剂聚合而成。我们采用苯酚与 $\alpha, \alpha'$ -二氯对二甲苯直接缩聚合成树脂,并进行了填充材料的配方和成型工艺的选择,最后制成水轮泵轴承,进行了实际使用试验。

## 一、树脂的合成

合成新型酚醛树脂的主要单体 $\alpha, \alpha'$ -二氯对二甲苯的合成方法较多,我们曾试验了以下两种方法:

1. 以氯苄和甲醚为原料, 经氯甲基化反应制取, 反应式为:

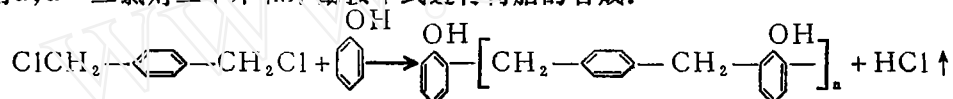


2. 以对二甲苯为原料, 在光照催化下使其侧链氯化制得, 反应式为:



在第一法中原料氯苄价格贵, 产品中多氯化物多, 且毒性大。因此我们选用对二甲苯在光照下侧链氯化法来制取二氯对二甲苯。具体步骤是, 把2000克对二甲苯装入带有高效冷凝管的三口瓶中, 用红外灯加热至85℃左右, 以每分钟500毫升的速度通入干燥氯气, 并开启紫外灯照射, 反应10~15小时, 当瓶壁上有白色结晶出现时停止通氯, 并通入氮气或干燥空气以冲洗反应器内的氯化氢和氯气, 趁热倾出反应物, 冷却, 此时有白色结晶析出, 过滤, 将结晶物用冷水洗至无酸性, 最后以冷乙醇洗涤, 即得熔点为98℃的白色结晶二氯对二甲苯。用乙醇重结晶后, 熔点为99~101℃。

用 $\alpha, \alpha'$ -二氯对二甲苯和苯酚按下式进行树脂的合成:



具体操作如下: 在三口瓶中加入421克苯酚, 升温至100℃左右, 开动搅拌器, 分两次加入525克二氯对二甲苯, 温度升至120℃以下, 当HCl气体量变小后, 将温度逐渐升至140℃, 直到无气体放出为止。然后在真空下升温至180℃, 并保持2小时, 以脱去过量的苯酚, 趁热出料, 冷却后得到棕色固体, 此即线型预聚体。

聚合中原料的克分子比对预聚体的分子量有明显的影晌, 如表1所列。

从表1可以看出,  $\alpha, \alpha'$ -二氯对二甲苯与苯酚的克分子比以1:1.5较为合适。苯酚量少, 树脂易在反应中交联; 用量过大, 则产物分子量降低。

表2 新型酚醛树脂的某些性能

滴点, ℃	分子量*	溶解性	热失重(10%)
100~120	600~900	可溶于丙酮、丁酮、乙醇等溶剂	375℃

\* 用拉斯特法测定

表1 原料的克分子比对预聚体分子量的影响

原料克分子比		滴点, ℃	分子量
$\alpha, \alpha'$ -二氯对二甲苯	苯酚		
1	1.0	—	交联产物
1	1.3	—	交联产物
1	1.5	119	870
1	1.6	118	539
1	1.7	116	478
1	1.8	108	455
1	2.0	106	413

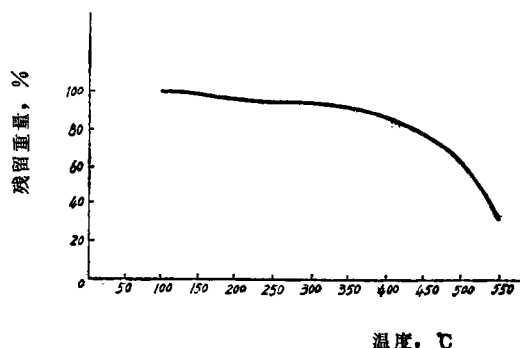


图1 新型酚醛树脂的热失重曲线

反应时的温度对聚合的影响也很大，温度高时，易生成交联产物；温度过低，则反应时间长，最好控制在100~120℃之间。这种反应的预聚体即为新型酚醛树脂，其有关物理性能如表2和图1中所示。

## 二、水轮泵轴承材料的成型工艺

先将树脂粉碎，过80目筛，溶于3~5倍重的丁酮或丙酮中，再将预先配好的六次甲基四胺饱和酒精溶液倾入树脂溶液中，搅拌20分钟后加入石墨、石棉、油酸及其它填料，并搅拌均匀后，把浆料置于真空烘箱中，在70~80℃及50托真空下脱去溶剂，干燥，出料，粉碎，过筛，即为压塑粉。

将压塑粉在烘箱中加温至125±5℃，保持15分钟，除去水份和挥发份，并使树脂预固化。然后加入到预热至100℃的压模中，置于压机内经2~3次预压排气后，以400公斤/厘米<sup>2</sup>的压力加压，待模具温度升至160~170℃时开始计时，并保压(保压时间10分钟/毫米厚)，冷却后脱模。

表3 制品的后处理与其最高使用温度的关系

后处理条件	最高使用温度, ℃
170℃, 6小时	200
170~200℃, 4小时	210
175~250℃, 12小时	230
未经后处理	185

为了使产品可在更高温度下使用，要将制品进行后处理，使其具有更高的交联度。后处理条件与制品的最高使用温度的关系，如表3中所列[1]。

想要解决水轮泵轴承脱水时立即烧坏的问题，我们估计轴承的耐热温度要超过200℃，因此我们的制品后处理条件采用了180±5℃下保温12小时。

## 三、新型酚醛制品的配方和性能

按上述工艺我们压制了六种配方的样品，并进行了一系列物理-机械性能测定，结果如表4、5中所列。表5中同时列出了酚醛P<sub>23</sub>-1的一些数据以资比较。

表4 新型酚醛制品的配方

材 料	配方 (重量%)						材 料	配方 (重量%)					
	A	B	C	D	E	F		A	B	C	D	E	F
新型酚醛树脂	50.8	42	40	40	40	40	聚对氧苯甲酚 (EKONOL)	—	—	—	—	10	—
酸洗石棉	42.3	33	40	30	40	35	玻璃纤维	—	—	—	—	—	15
二硫化钼	—	2.7	—	—	—	—	•六次甲基四胺	10	6.3	10	10	10	10
偏氯乙烯	6.8	—	—	—	—	—	•油酸	2.4	1	2.5	2.5	2.5	2.5
石墨	—	15	10	30	10	10	•氧化镁	—	—	8	8	8	8
四氟纤维	—	—	10	—	—	—							

• 此项指占树脂的百分数，B配方除外

由表5可以看出，B配方制品的各种性能都比较好。B配方制品与P<sub>23</sub>-1相比，其马丁耐热比P<sub>23</sub>-1约高100℃左右，失重10%的温度约高75℃，还有着较高的冲击强度和硬度。根据以上数据，我们选用B配方，按上述工艺制成水轮泵轴承，在湖南农机所的协作下，在东

安紫五坝水轮泵站, 平江青冲水轮泵站等地进行了多次试验。结果表明, 新型酚醛树脂轴承材料, 经过30分钟脱水运转仍完好无损(未作更长时间的试验), 从而解决了P<sub>23</sub>-1塑料轴承脱水时立即烧坏的问题。

表5 新型酚醛制品的物理-机械性能

性能		配 方	P <sub>23</sub> -1	A	B	C	D	E	F
比 重			<1.75	—	1.6	—	—	—	—
冲击强度(公斤·厘米/厘米 <sup>2</sup> )			≥5	5.7	8.5	7	2.5	3.5	3.5
拉伸强度(公斤/厘米 <sup>2</sup> )			450	355	440	200	266	409	357
抗弯强度(公斤/厘米 <sup>2</sup> )			≥700	—	—	550	500	640	600
马丁耐热(℃)			≥150	>280	240	244	—	220	260
布 氏 硬 度			69.3	39.5	50.3	—	—	43.3	53
*摩擦系数	干 摩 擦		0.17	—	0.17	0.14	0.13	0.14	0.14
	蒸 馏 水 润 滑		0.02	0.04	0.035	0.028	0.008	0.022	0.022
*磨痕宽度(毫米)	干 摩 擦		—	—	2.90	2.50	2.50	3.10	2.80
	蒸 馏 水 润 滑		2.2	1.6	1.15	1.40	2.10	1.50	1.39
导热系数(千卡/米·度·时)			0.11	0.09	—	—	—	—	—
热失重(失重10%的温度)			310℃	—	385℃	—	—	—	—

\*在Timken试验机上测定, 负荷5磅, 转速800转/分, 时间40分钟

## 结 论

为了克服水润滑水轮泵轴承材料P<sub>23</sub>-1酚醛塑料不耐磨, 冲击强度低和脱水时立即烧坏等缺点, 研制了新型耐热性酚醛树脂及其轴承材料。树脂失重10%时的温度达375℃; B号配方的压制品比P<sub>23</sub>-1制品的耐热性好, 其马丁耐热比P<sub>23</sub>-1高约100℃, 失重10%的温度高75℃, 其高温机械性能也有很大改善。

用上述材料制成的水轮泵轴承在湖南东安紫五坝水轮泵站, 平江青冲水轮泵站等地进行的多次试验表明, 新型酚醛树脂的性能良好, 经30分钟脱水运转, 轴承仍完好无损, 初步解决了塑料轴承脱水几秒钟即烧坏的问题。

## 参 考 文 献

- [1] 塑料工业科技情报服务站, 轻工塑料, 1973年, 2, 48.
- [2] Harris, G.I. et al., Brit. Plastics, 42(1969), 10: 108~113.
- [3] Мошинская, Н.К., Кравуов, В.С. и Каратеев, А.М., Журнал Прикладной Химии, 38(1965), 2: 427.
- [4] Мошинская, Н.К., Кравуов, В.С. и Каратеев, А.М., Журнал Прикладной Химии, 40(1967), 8: 1868.