硼改性酚醛树脂的合成及其某些性能的测定

黄春祥　金芝珊
（中国科学院兰州化学物理研究所）

摘　　要

用三种方法制备了硼改性酚醛树脂，並测定了该树脂及其制品的热性能和机械性能。结果表明，硼改性后，酚醛树脂制品的机械强度和热衰退性能大大提高了，而且具有满意的抗水性能。

一、前　　言

石棉摩擦材料是用酚醛树脂、橡胶等胶粘剂将石棉和石墨、氧化铝、硫酸钡、金属粉等摩擦调整剂压制粘结成的复合材料。它是制动器、离合器中实现摩擦制动、摩擦传动等常用的材料，广泛的应用于汽车、飞机、火车及石油钻机等机械上。

摩擦材料的功用是将动能转换成摩擦热而释放掉。因此，对摩擦材料来讲，除了应具有良好的摩擦性能外，还要有足够的耐热性能。事实上，从一些报导来看[1]，胶粘成份的耐热性能不足，是摩擦材料衰退失效的重要因素。因此，提高胶粘剂的耐热性能是提高摩擦材料抗热衰退性能的重要措施之一。在用硼来改性酚醛树脂，提高酚醛树脂的耐热性能，並用它作为耐高温的胶粘剂方面，国内外都已进行过不少的工作[2、3、4]。

为了提高石油钻机刹车片的使用性能，我们和甘谷石棉制品厂一起对硼改性酚醛树脂的合成及其耐热性能作了一些探讨。

硼改性酚醛树脂，随着制备方法的不同，其性能也不相同。我们采用了三种不同方法，制备了三种类型的硼改性酚醛树脂。

二、树脂的合成和样品的制备

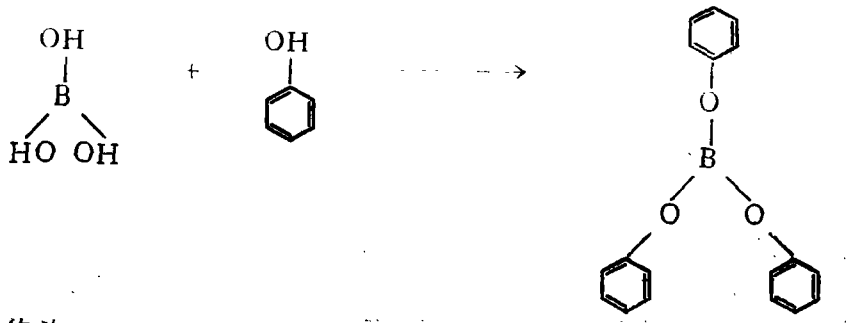
1.直接加硼法

用普通方法制备低分子量的线性酚醛树脂，在脱去部分水以后，加入16%（重量）的硼酸，继续搅拌脱水，控制反应温度在150℃以下，待树脂呈黄绿色时，即出料，得到硬脆的固体树脂。这种树脂在成型时，还需加10%的六次甲基四胺作固化剂。

2.A单体法

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

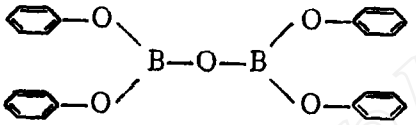
先将苯酚与硼酸反应生成硼酸三酚脂。再用多聚甲醛与硼酸三酚脂反应，得到亮黄色的固体树脂。用这种方法制得的树脂我们称之为A树脂。



3.D单体法

将苯酚与硼酸在190℃反应形成硼酸二酚酯，再升温至280℃以上，由两个硼酸二酚酯脱水生成四酚酯二硼酸酐。

其结构式为



再将上述单体与多聚甲醛反应，生成固体树脂。用这种方法制得的树脂我们称之为D树脂。

将上述三类树脂各按表1的配方进行混料后，在160℃下压制固化，並在180℃后固化8小时。不含硼的酚醛树脂其成型工艺与一般酚醛树脂成型工艺相同。

表1　　样品配方组成

树　脂	硫酸钡	石　棉	石　墨	其　它
22%	36%	32%	2%	8%

三、性能测定

1.树脂的热重性能

热重分析方法，是测定聚合物在高温下热分解状况的一种常用方法。用它可以测定分解失重的开始温度及失重10%、50%时的温度，从而可以比较聚合物的耐热性能。我们用上述三种方法合成的树脂及未经改性的树脂，压制固化后，在万分之一感量的热天平上，进行热重分析。以空气为介质，升温速度为5℃/分，树脂粒度在75～100目之间。所得结果如表2及图1所示。

表2　　热重分析结果

树　脂	失重10%的温度(℃)	失重50%的温度(℃)
普通　醛树脂	380	510
加硼树脂	400	660
A树脂	430	775
D树脂	430	840

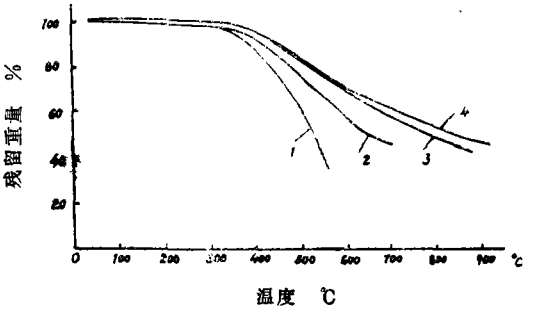


图1　热失重曲线

1—普通酚醛；2—加硼树脂；3—A树脂；4—D树脂。

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

从分析的结果可以看到，在300℃以下失重并不明显，超过300℃以后，普通酚醛的失重就加快了，並在350℃以后就迅速失重，到510℃就失量50%。而经过硼改性的树脂，特别是A树脂和D树脂，在400℃以前的失重在5%以下，在400℃以后失重仍不是很快，直到775℃，A树脂才失重50%，D树脂直到840℃才失重50%。从这些结果可以看出，经过硼改性的酚醛树脂其耐热性明显地提高了。

2.压制品的耐热性能

（1）马丁耐热

将树脂按前面所述样品配方压制成试样，测定其马丁耐热，结果列于表3。

由试验结果可见，普通酚醛树脂样品在268℃时，指针下降6毫米，而A树脂和D树脂在280℃时只下降2毫米，可见其热机械性能提高了很多。

（2）热老化性能

树脂按前面所述样品配方压制成试样，在250℃下热处理一段时间，测定其强度性能的变化情况，其结果列于表4和表5中。

表3　马丁耐热测定结果

样品	马丁耐热温度℃
普通酚醛	268
A树脂	280（只下降2毫米）
D树脂	280（只下降2毫米）

表4　试样在250℃经250小时热处理后抗压强度的变化（公斤/厘米²）

试样	热处理前	热处理后	保留量%
普通酚醛	803	109	13.5
A树脂	1155	510	44.1
D树脂	1205	807	67.0

从表4中的结果可见，硼改性后其抗压强度明显提高了，即由原来的803公斤/厘米²提高到1205公斤/厘米²。在经过250℃小时的热处理后，普通酚醛样品的抗压强度由803公斤/厘米²下降到109公斤/厘米²，只保留13.5%，可见其热老化性能（热衰退性能）是比较差的。硼改性的样品，热处理250小时以后，A树脂样品的抗压强度由1155公斤/厘米²下降到510公斤/厘米²，保留44.1%；D树脂样品由1205公斤/厘米²下降到807公斤/厘米²，保留67%。可见硼改性树脂的耐热衰退性能是比较好的。

试样在250℃处理后的弯曲强度变化如表5所示。由表5中的结果可以看出，普通酚醛试样的弯曲强度，在经过122小时处理后，已从436公斤/厘米²下降至93公斤/厘米²，只保留了21%，经过250小时后，只剩下43公斤/厘米²，保留10%。而D树脂样品在250℃，经过250℃小时的热处理，弯曲强度降为206公斤/厘米²，保留了33.8%。

表5　试样在250℃处理后的弯曲强度变化（公斤/厘米²）

试样 \ 热处理时间（小时）	0	122	175	225	250
普通酚醛	436	93	72	58	43
D树脂	614	290	226	—	206

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

从上面的热处理试验结果可以看到，对酚醛的硼改性，可提高其热衰退性能。

3.压制品的抗水性能

一般说来，硼改性酚醛树脂制品的抗水性能是不够理想的。我们对此也进行了初步的考察。将试样在室温的水中浸泡，干燥以后，测定其冲击强度和弯曲强度，其结果列于表6和表7。

表6　水中浸泡对冲击强度（公斤·厘米/厘米²）的影响

试　样	浸泡前	浸泡70天	浸泡100天
普通酚醛树脂	4.5	4.8	5.1
A树脂	5.1	5.0	5.1
D树脂	4.1	4.9	4.9

表7　在水中浸泡后对弯曲强度（公斤/厘米²）的影响

树　脂	浸泡前	浸70天	浸100天
普通酚醛	488	472	488
A树脂	623	486	439
D树脂	614	453	482

从表中的结果可以看出，经过70天、100天的水浸以后，其冲击强度基本上没有变化。对于弯曲强度，普通酚醛基本上未变，而两种硼改性的样品，都降低了20～25%，而其最后保留值仍相当于普通酚醛树脂样品的值。这说明经过硼改性的样品，水分对它有一定影响。但由于反应中甲醛的用量过量较大，形成的次甲基桥较多，因此虽长时间浸泡于水中，也不致破坏到不能使用的程度。

四、结　论

用三种方法制备的硼改性酚醛树脂，其耐热性有了明显的提高，特别是用A单体法和D单体法制得的树脂其耐热性是很突出的。因此，硼改性酚醛树脂很有希望成为刹车材料的粘结剂。由于在合成中，使用了过量的甲醛，增加了次甲基交联，从而提高了树脂制品的抗水性，虽然长期水浸，但仍保持一定的强度。

参　考　文　献

〔1〕石镇猷，国外汽车，1976.2。

〔2〕北京251厂，河北大学化学系高分子教研室，河北大学学报，1976.1.P5。

〔3〕Ger. offen 2,214,821 2,436,358.

〔4〕北京251厂，河北大学化学系高分子教研室，河北大学学报，1976.1. P140。

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

The Synthesis and Property of Boron Modified Phenolic-resin

Huang Chunxiang Jin Zhishan
(*Lanzhou Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences*)

Abstract

The boron modified phenolic-resin has been prepared by three different methods. The thermal and mechanical properties have been determined. great improvement of mechanical strength and thermal ageing property as well as a satisfactory water resrstance of the products have been found.

(上接第21页)

The Ratner Relationship in Abrasive Wear of Some Thermoplastics

Ni Zhilong
(*Shanghai Institute of Materials*)

Abstract

A series of polymer with different ultimate tensile strength σ and ultimate elongation ε were prepared by gammar ray radiation on a certain polymer with different dose. The linear relationships between abrasive wear rate and the reciprocal of $\sigma^2\varepsilon$ as well as between abrasive wear rate and the area under the curve of stress-strain are reported. Therefore, the Ratner relationship, a theory of abrasive wear of plastics has been confirmed.

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net