

PTFE-g-PAA 改性酚醛树脂的制备及其在磨具中的应用

张晓月 徐三魁* 韩志静 邹文俊 彭 进

(河南工业大学,材料科学与工程学院,郑州 450001)

摘 要 用接枝后的聚四氟乙烯(PTFE)对酚醛树脂进行化学增韧改性并探究最佳工艺及配方,以提高酚醛树脂的力学和磨削性能。通过钠-萘四氢呋喃活化液对 PTFE 进行化学活化后进行丙烯酸接枝,以期获得带有羧基的 PTFE(PTFE-g-PAA),并通过返滴定法测定其接枝率。利用羧基与羟基的酯化反应使得 PTFE-g-PAA 参与酚醛树脂的合成反应,测定酚醛树脂的力学性能和磨削性能。结果发现,采用 20mL 浓度为 0.3mol/L 的钠-萘四氢呋喃活化液活化 3min 的 PTFE 活化效果最佳。在 50℃、过硫酸铵浓度 8×10^{-3} mol/L、反应 20h 条件下,PTFE-g-PAA 的接枝率最高为 8.02%。随着 PTFE-g-PAA 接枝率的增加,改性酚醛树脂的抗冲击强度、抗折强度、硬度和磨削比均提高;随着 PTFE-g-PAA 加入量的增大,PTFE-g-PAA 改性酚醛树脂的抗冲击强度、抗折强度和磨削比先提高后下降,而硬度一直上升。PTFE-g-PAA 接枝率越高,对材料的力学性能提高越明显,而当 PTFE-g-PAA 的添加量为 1%~2% 时,材料的综合性能最佳。

关键词 丙烯酸,聚四氟乙烯,酚醛树脂,磨削性能,抗冲击性能,接枝率

Preparation of PTFE-g-PAA modified PF and its application in abrasive tool

Zhang Xiaoyue Xu Sankui Han Zhijing Zou Wenjun Peng Jin

(School of Materials Science and Engineering, Henan University of Technology,
Zhengzhou 450001)

Abstract The phenolic resin(PF) was chemically toughened and modified by grafted polytetrafluoroethylene powder and the optimum process and formulation were explored to improve the mechanical and grinding properties of the PF. The polytetrafluoroethylene was chemically activated by a sodium-naphthalene tetrahydrofuran activation solution, followed by acrylic acid grafting to obtain a carboxyl group-containing polytetrafluoroethylene, and the graft ratio was determined by a back titration method. The esterification reaction of carboxyl group and hydroxyl group made PTFE-g-PAA participate in the synthesis reaction of the PF, and the mechanical properties and grinding performance of the PF were determined. The activation effect was best when activated by a 20mL concentration of 0.3mol/L sodium-naphthalene tetrahydrofuran activation solution for 3min. The grafting rate of PTFE-g-PAA was up to 8.02% at 50℃, ammonium persulfate concentration of 8×10^{-3} mol/L and reaction for 20h. As the graft ratio of PTFE-g-PAA increased, the impact strength, flexural strength, hardness and grinding ratio of the modified PF increased. As the amount of PTFE-g-PAA added increased, the impact strength, flexural strength, and grinding ratio of the PTFE-g-PAA modified PF increased first and then decreased, and the hardness increased. The higher the grafting rate of PTFE-g-PAA, the more obvious the mechanical properties of the material were improved, while the addition amount of PTFE-g-PAA was 1%~2%, and the comprehensive performance of the material was the best.

Key words acrylic acid, PTFE, PF, grinding performance, impact resistance, grafting rate

酚醛树脂具有优良的粘结性、耐热性和阻燃性能,因而在工业上的需求不断增加,尤其是在磨削工艺中^[1-3]。但是酚醛树脂也存在一些缺点,例如,酚羟基和亚甲基容易氧化,使其耐热性、抗氧化性受到

影响;固化后的酚醛树脂因芳核间仅仅通过亚甲基相连,导致酚醛树脂中苯环的堆砌密度过大,致使空间位阻大,从而使酚醛树脂的柔韧性差而具有明显脆性。这些因素很大程度上限制了酚醛树脂的应

作者简介:张晓月(1994-),女,硕士研究生,主要研究方向为酚醛树脂改性。

联系人:徐三魁(1967-),男,教授,主要研究方向为超细材料、催化材料及技术等。

用。随着当前工业的发展,对酚醛树脂的性能要求越来越高,为满足使用要求,对酚醛树脂进行改性显得尤为重要^[4-5]。其中提高其耐热性和韧性是酚醛树脂材料的主要发展的方向。为了满足磨削工艺的要求,研究人员对酚醛树脂的增韧改性做了大量的研究,目前主要的增韧方法分为内增韧法和外增韧法两类:内增韧方法是在反应过程中加入带有柔顺长链的脂肪族化合物、烷基酚、橡胶和某些树脂等,通过化学链连接,使分子结构中存在柔性链,以此来减少脆性,提高冲击强度;外增韧主要是利用共混的方法,向酚醛树脂中加入橡胶、树脂、增韧剂和某些超细的无机粒子,改性后这些物质均匀地分散在酚醛树脂基体中,形成海-岛结构,起到提高抗冲击强度的作用。相对于简单的共混而言,内增韧法效果更为显著^[6-10]。

聚四氟乙烯(PTFE)是一种重要的高性能材料,具有很强的抗强酸、强碱能力,很好的耐高温、低温特性,良好的介电性、耐气候性、高润滑性,以及生理惰性等多方面的优良特性,常用作树脂磨具的填料^[11-14]。目前国内采用 PTFE 对酚醛树脂改性研究多是采用共混等物理改性手段,本研究将采用化学改性手段对酚醛树脂进行改性。但由于 PTFE 具备极高的化学稳定性,若要对其进行化学接枝共聚反应需要先对其进行表面改性^[15-18]。本研究对 PTFE 粉体表面接枝活性基团(羧基),制得丙烯酸接枝聚四氟乙烯共聚物(PTFE-g-PAA),再将其用于酚醛树脂的内增韧改性^[19]。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

四氢呋喃(分析纯),天津市永大化学试剂有限公司;PTFE 粉(通用级),沈阳市天宇微分材料厂;苯(分析纯),天津市大茂化学试剂厂;丙酮(分析纯),天津市福晨化学试剂厂;丙烯酸(化学纯),天津市科密欧化学试剂有限公司;过硫酸铵(分析纯),天津市盛奥化学试剂有限公司;甲醛(分析纯),西陇科学股份有限公司;草酸(分析纯),天津市天大化工试验厂;苯酚(分析纯),天津市风船化学试剂科技有限公司。

微机差热天平(DSC, WCT-2 C),北京天平仪器厂;傅里叶红外光谱仪(FT-IR, IRPRESTRGE-21),日本岛津制作所;洛氏硬度计(HR 50),承德试验机总厂;冲击试验机(XJ-300A),吴忠材料试验机有限公司;电子多功能力学试验机(CMT 4504),天水三

思新科技有限公司;立式万能试验机(MWM-1),济南华兴实验设备有限公司。

1.2 PTFE-g-PAA 的制备

在室温下,将 PTFE 粉末和四氢呋喃加入三口烧瓶中,超声共振后高速搅拌;在氮气保护下加入 20mL 钠萘活化液反应一段时间后(反应时间分别为 3min、6min 和 9min),加入去离子水 10mL,终止活化反应;再用丙酮清洗并减压过滤 3 次,得到活化后的 PTFE;取洁净干燥的三口烧瓶,加入适量上述活化后的 PTFE 粉末和 100mL 的去离子水,超声共振 10min 后加入过硫酸铵作为引发剂,通入氮气,升温到 50℃,再加入丙烯酸单体 6mL,连续搅拌反应若干小时;反应结束后,减压过滤得到粉末,加入蒸馏水于 70℃下加热搅拌 1h,减压过滤两次;然后加入适量丙酮,在室温下搅拌 1h,减压过滤 2 次,即得到 PTFE-g-PAA,干燥后备用。本研究引发剂过硫酸铵的浓度分别为 0.004、0.006、0.008 和 0.010mol/L(其浓度用去离子水的含量来确定),对应的反应时间分别为 5、10、15 和 20h。

1.3 PTFE-g-PAA 改性酚醛树脂的制备

在三口烧瓶中加入上述制得的 PTFE-g-PAA 粉末和苯酚、草酸,在 90℃下搅拌溶解 1h;降温至 40℃后,再加入部分甲醛,在 80℃下反应 2h;降温至 40℃后,加入剩余甲醛升温至近沸状态,反应 0.5h,得到粘稠状白色的酚醛树脂;转移到真空干燥箱中,分别在 80℃/1h、100℃/1h、140℃/1h 条件下真空干燥;然后加入 10%(wt,质量分数,下同)的固化剂六亚甲基四胺后粉碎,即得到 PTFE-g-PAA 改性酚醛树脂(以下简称改性酚醛树脂)粉末,备用。酚醛物质的量比为 1.2:1,草酸用量为 2%。

1.4 改性酚醛树脂磨具样条的制备

按棕刚玉质量百分比,首先用酚醛树脂液润湿棕刚玉,再依次加入重晶石粉和上述制得的改性酚醛树脂粉,在研钵中充分混合均匀;称量后放入模具中热压成型,压制温度 160℃,时间 40min,压力 50MPa,脱模后制品固化工艺条件分别为 150℃/2h、160℃/2h、170℃/4h。

1.5 结构表征与性能测试

采用返滴定法测定接枝率^[20],称取 PTFE-g-PAA 加入 10mL 无水乙醇和一定量的氢氧化钠溶液中,在 60℃水浴中搅拌反应 2h 后,用盐酸滴定计算接枝率;采用微机差热天平进行 DSC 分析,氮气气氛,升温速率 10℃/min;采用傅里叶红外光谱仪进行 FT-IR 表征,KBr 压片;采用洛氏硬度计测试

样品的硬度,按 GB/T 2491—2003 执行;采用冲击试验机进行冲击性能测试;采用电子多功能力学试验机测试样品的弯曲强度,按 GB 9341—2000 标准进行,速度 10mm/min;采用立式万能试验机进行摩擦磨损分析,加载力为 180N,转速为 200r/min,磨削时间设置为 600s。

2 结果与讨论

2.1 PTFE-g-PAA 的性能分析

图 1 为加入 20mL 钠萘活化液不同活化时间的 PTFE 的 FT-IR 谱图。由图可见,对于纯 PTFE 粉体,在 $500\sim600\text{cm}^{-1}$ 的波数区有一大一小两个吸收峰,均属于 C—C 键的振动吸收峰;而 1000cm^{-1} 以上,除了在 $1100\sim1300\text{cm}^{-1}$ 处出现一个大的吸收峰外,再无其他的吸收峰,且此吸收峰裂解为两个峰,属于典型的 PTFE 的吸收峰,是由 C—F 键的伸缩振动引起的^[16]。而活化后的两种 PTFE 粉体都在 1600cm^{-1} 附近存在 C=O 的振动吸收峰,这表明活化后的 PTFE 颗粒表面上有官能团(目前学界认为较为可能是羰基或羟基)引入。PTFE 颗粒活化后, 2400cm^{-1} 和 1600cm^{-1} 处分别代表羟基和羰基的吸收峰较明显,而 1720cm^{-1} 处代表羧基的吸收峰却很弱,基本不存在。这说明活化后的 PTFE 颗粒表面上羟基的数量较多,其次是羰基,但羧基很少。产生这种结果的原因可能是 PTFE 颗粒活化时,羟基的生成条件比羧基优越。化学法腐蚀法处理 PTFE 材料,主要是通过腐蚀液与 PTFE 反应,去除 PTFE 表面上的部分氟原子,使其表面生成一些不饱和极性基团,从而提高 PTFE 表面活性。由于反应后有羟基、羰基和其他不饱和极性基团的引入,PTFE 表面能增大,可润湿性提高,粘结性能也得到改善。也正是这些基团的引入,才使 PTFE 的表面接枝成为可能。就活化效果而言,由图可见,活化 3min 的 PTFE 粉体的吸收峰比活化 6min 的更强,表明前者的活化效果较好。另外,因活化 9min 后的 PTFE 粉体碳化较为严重,所以该样品在下述实

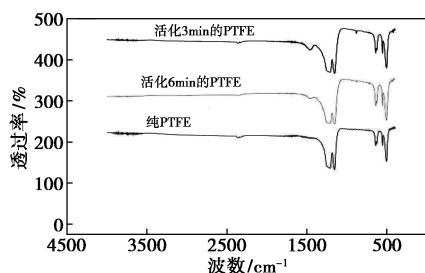


图1 不同活化时间的 PTFE 的 FT-IR 谱图

验中不予采用。

图 2 是活化 PTFE 接枝前后的 FT-IR 谱图。由图可见,活化后的 PTFE 颗粒表面上 2400cm^{-1} 处羟基的数量较多,接着是 1600cm^{-1} 处的羰基,而 1720cm^{-1} 羧基却很少。而接枝后的活化 PTFE 在 1720cm^{-1} 处羧基振动吸收峰显著增加。说明接枝反应过程中,可能是在引发剂影响下活化 PTFE 引入的活性基团羟基、羰基脱离产生自由基,同时丙烯酸的 C=C 打开,加成反应得到了接枝物 PTFE-g-PAA。

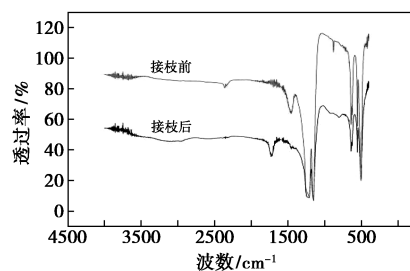


图2 活化 PTFE 接枝前后的 FT-IR 谱图

2.2 PTFE 的接枝率影响因素探讨

图 3 为不同接枝时间 PTFE 的接枝率。由图可见,在合适的条件下,PTFE 的接枝率与反应时间成正比,前期接枝率增长迅速,中期增长速率开始降低,后期增长速率趋于平缓,在反应 20h 后 PTFE 接枝率达到最高 8.02%;之后继续增加反应时间,PTFE 接枝率趋于稳定。反应初期,因为引发剂被激活,引发丙烯酸反应,丙烯酸接枝链增长速率加快,接枝反应进行迅速;反应中期,随着丙烯酸单体和丙烯基自由基的减少,接枝率增长减缓;反应后期,活性自由基数量下降,链增长停止,接枝率趋于饱和。根据实验的可控性与可操作性,当丙烯酸体积分数与反应温度一定时,选择反应时间 20h 为宜。

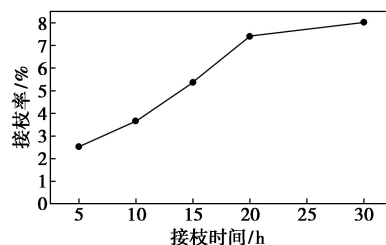


图3 接枝时间对 PTFE 接枝率的影响曲线

图 4 为不同引发剂浓度对 PTFE 接枝率的影响。由图可见,随着引发剂添加量的增加,PTFE 的接枝率不断增加,当引发剂浓度为 $8 \times 10^{-3} \text{mol/L}$ 时,接枝率最大,达到 7.49%;之后继续增加引发剂的添加量,接枝率反而开始降低。这一变化符合自

由基反应的一般规律,因为当引发剂的浓度增加时,引发剂与 PTFE 分子相互作用的机率增加,PTFE 骨架上产生自由基的机会也随之增多,进一步引发丙烯酸与 PTFE 反应,所以此时接枝率呈上升趋势;当引发剂用量继续增加时,引发产生更多的自由基,同时链终止与链转移速率也增大,会导致接枝反应提前结束,部分丙烯酸会形成均聚物,从而使接枝率下降。

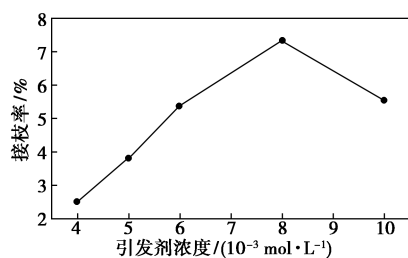


图 4 引发剂浓度对 PTFE 接枝率的影响曲线

2.3 PTFE-g-PAA 改性酚醛树脂的合成研究

图 5 为 PTFE-g-PAA 对酚醛树脂改性前后的 FT-IR 谱图。由图可见,纯酚醛树脂和改性酚醛树脂,在 1000cm^{-1} 和 1240cm^{-1} 谱带处的吸收峰几乎完全相同。但改性酚醛树脂 1750cm^{-1} 的波段显然被分配到羧基的拉伸模式,这体现了酯的存在,也就是在酚醛树脂的合成过程中,PTFE-g-PAA 上的羧基与酚醛树脂中的羟甲基发生了酯化反应。

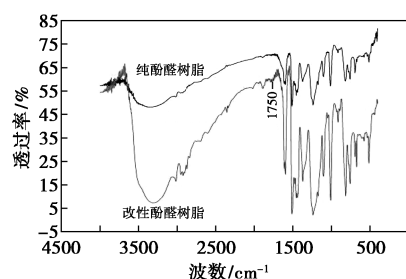


图 5 酚醛树脂改性前后的 FT-IR 谱图

2.4 改性酚醛树脂的力学性能分析

表 1 为在 PTFE-g-PAA 加入量为 2% 的条件下,不同接枝率的 PTFE-g-PAA 改性酚醛树脂磨具的力学性能。由表可见,随着 PTFE-g-PAA 的接枝率增加,改性酚醛树脂磨具的抗冲击强度、抗弯强度都随之提高,而硬度变化不大。当 PTFE-g-PAA 的接枝率为 8.02% 时,树脂磨具的抗冲击强度为 2.4651MPa、抗弯强度 55.23MPa。这是因为随着 PTFE-g-PAA 接枝率的增加,反应体系中羧基浓度提高,使酯化反应增强,因而内增韧效果越明显,从而使得改性酚醛树脂抗冲击强度和抗弯强度提高。

而硬度主要与 PTFE-g-PAA 加入量有关,所以受接枝率影响变化不大。

表 1 不同接枝率 PTFE-g-PAA 改性酚醛树脂的力学性能数据

PTFE-g-PAA 的 接枝率/%	2.52	3.65	5.37	7.41	8.02
抗冲击强度/MPa	2.0293	2.0896	2.2037	2.3761	2.4651
抗弯强度/MPa	45.39	47.82	50.02	53.65	55.23
洛氏硬度/HBR	109	107	108	106	110

表 2 为不同 PTFE-g-PAA 加入量改性酚醛树脂磨具的抗冲击强度、抗弯强度和洛氏硬度的力学性能。由表可以看出,随着 PTFE-g-PAA 添加量的增加,酚醛树脂磨具的抗冲击性能、抗弯强度显著增加;当 PTFE-g-PAA 的质量分数为 2% 时,树脂磨具的抗冲击性能最高为 2.3761MPa、抗弯强度最高为 52.5MPa;然后随着 PTFE-g-PAA 含量的继续增加,树脂磨具的抗冲击强度、抗弯强度开始降低。随着 PTFE-g-PAA 含量的增加,树脂磨具的硬度则一直呈上升状态。综合分析表明,当 PTFE-g-PAA 的加入量为 2% 时,改性的醛树脂的力学性能较佳。由于反应体系中的羧基与羟甲基发生酯化反应,所以随着 PTFE-g-PAA 加入量的增加,羧基浓度提高,则酯化反应越强,内增韧效果越明显,从而使得改性酚醛树脂的抗冲击强度、抗弯强度提高。但是由于相容性问题,在 PTFE-g-PAA 的加入量超过 2% 以后,部分 PTFE-g-PAA 不参与酚醛树脂的合成反应,悬浮于体系中,反而使得改性酚醛树脂的抗冲击强度、抗弯强度下降。

表 2 不同 PTFE-g-PAA 添加量改性酚醛树脂的力学性能数据

PTFE-g-PAA 的 添加量/%	0	0.5	1.0	2.0	3.5	5.0
抗冲击强度/MPa	1.8001	2.0896	2.2037	2.3761	2.1002	2.0293
抗弯强度/MPa	40.0	47.7	49.6	52.5	48.1	45.7
洛氏硬度/HBR	98	105	111	114	116	120

2.5 改性酚醛树脂的磨削性能研究

图 6 为 PTFE-g-PAA 添加量不同时酚醛树脂磨具的磨削比。由图可见,随着 PTFE-g-PAA 添加量的增加,树脂磨具的磨削比增加,在 1% 时达到最佳,比未改性酚醛树脂提高 150% 左右;之后添加量继续增加,树脂磨具的磨削比开始下降;当 PTFE-g-PAA 加入量达到 2% 时,树脂磨具的磨削比基本与纯酚醛树脂持平。这是因为 PTFE 具有自润滑性,在体系中引入 PTFE-g-PAA 会提高磨具的润滑性,导致磨削比增加。但 PTFE-g-PAA 加入量如果过多,会导致酚醛树脂原本的热性能出现少量的下降,

在磨削时,随着温度的升高会使结合剂被破坏,导致磨粒脱落,从而出现磨削比下降的趋势。

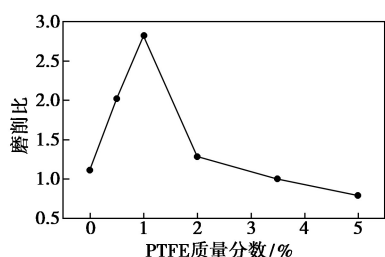


图6 PTFE-g-PAA 添加量对酚醛树脂磨具的磨削比影响曲线

2.6 改性酚醛树脂的热分析

图7为酚醛树脂改性前后的热性能分析,由图可见,PTFE-g-PAA(添加量为1%)化学改性在使酚醛树脂韧性增强的情况下,对其热性能影响不大。说明该方法是一种可明显提高酚醛树脂韧性,而又不降低其耐热性的有效方法。

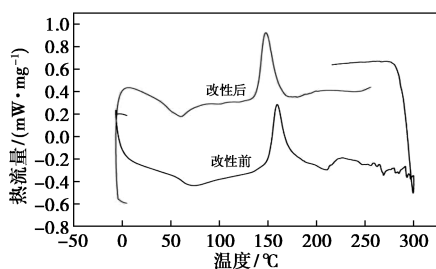


图7 酚醛树脂改性前后的DSC曲线

3 结论

本研究通过对PTFE表面活化等一系列工艺过程,合成了PTFE-g-PAA改性酚醛树脂,并对其进行了结构表征和性能研究。在酚醛树脂中加入化学接枝后的PTFE,利用接枝后PTFE上的羧基与酚醛树脂的羟甲基作用,生成酯基,提高了两者间的化学作用力,进而提高了材料的力学性能和磨削性能。研究表明,对采用20mL浓度为0.3mol/L的钠-萘四氢呋喃活化液对PTFE活化3min的活化效果最佳。在50℃、过硫酸铵引发剂浓度为 8×10^{-3} mol/L、反应20h条件下,PTFE-g-PAA接枝率最高为8.02%。PTFE-g-PAA接枝率越高,对材料的力学性能提高越明显,而PTFE-g-PAA的添加量为1%~2%时,材料的综合性能最佳。

但是PTFE的接枝率并未达到理想效果,希望在今后的工作中,通过选用其他引发剂使得接枝率达到15%左右,再对酚醛树脂进行改性看是否会提升材料性能;或者在用PTFE-g-PAA对酚醛树脂进

行改性时采用不同的合成方法,并对酚醛比、反应温度等进行调整。

参考文献

- [1] 黄发荣,万里强.酚醛树脂及其应用[M].北京:化学工业出版社,2011:75-76.
- [2] Zhou W L, Makoto Yoshino, Hidetoshi Kita, et al. Carbon molecular sieve membranes derived from phenolic resin with a pendant sulfonic acid group[J]. Ind Eng Chem Res, 2001(40): 4801-4807.
- [3] Min Ho Choi, In Jae Chung, Jong Doo Lee. Morphology and curing behaviors of phenolic resin-layered silicate nanocomposites prepared by melt intercalation[J]. Chem Mater, 2000(12): 2977-2983.
- [4] 陈孝飞,李树杰,闫联生,等.硼改性酚醛树脂的固化及裂解[J].复合材料学报,2011,28(5): 89-95.
- [5] 龚艳丽,邓朝晖,伍俏平,等.高性能改性酚醛树脂的研究进展[J].材料导报,2013,27(11): 83-88.
- [6] Ma H Y, Wei G S, Liu Y Q. Effect of elastomeric nanoparticles on properties of phenolic resin[J]. Polymer, 2005(46): 10568-1057.
- [7] Parameswaran P S, Bhuvaneshwary M G, Thachil E T. Control of microvoids in resol phenolic resin using unsaturated polyester[J]. J App Polym Sci, 2009, 113(2): 802-810.
- [8] 李本林,田志高.三聚氰胺和腰果壳油改性酚醛树脂的研究[J].化工新型材料,2003,31(12): 29-30.
- [9] Papadopoulos E, Chrissafis K. Thermal study of phenol-formaldehyde resin modified with cashew nut shell liquid[J]. Thermochimica Acta, 2011, 512: 105-109.
- [10] Kuo S W, Chen C J. Using hydrogen-bonding interactions to control the peptide secondary structures and miscibility behavior of poly(L-glutamate) with phenolic resin[J]. Macromolecules, 2011(44): 7315-7326.
- [11] 谢苏江.聚四氟乙烯的改性及应用[J].化工新型材料,2002, 30(11): 26-30.
- [12] 王志超,寇开昌,赵清新,等.聚四氟乙烯表面改性的研究进展[J].中国胶粘剂,2009,18(9): 47-51.
- [13] 郑振超,寇开昌,张冬娜,等.聚四氟乙烯表面改性技术研究进展[J].工程塑料应用,2013,41(2): 105-110.
- [14] Menning A, Eberth G, Pilz M. Durable surface modification of poly(tetrafluoroethylene) by low pressure HO plasma treatment followed by acrylic acid graft polymerization[J]. Colloids & Surfaces B Biointerfaces, 2002, 24(1): 63-71.
- [15] 刘际伟,高晓敏,冯敏.聚四氟乙烯射频等离子体表面改性研究[J].表面技术,2004,33(1): 65-66.
- [16] 郎需庆,马红钦,谭欣,等.PTFE超细颗粒的表面活化与化学接枝[J].物理化学学报,2005,21(7): 703-706.
- [17] 刘小冲,孙巨峰,金文,等.低温等离子体引发PTFE膜接枝丙烯酸固定化酶研究[J].材料导报,2007,21(1): 150-151.
- [18] 李会,曾虹燕,邢哲,等.高亲水性聚四氟乙烯微粉的制备及其性能研究[J].高分子学报,2016(9): 1247-1253.
- [19] 徐新锋,吴战鹏,武德珍,等.端羧基丁腈橡胶改性酚醛树脂的性能研究[J].玻璃钢/复合材料,2009(1): 47-50.
- [20] 肖祥雄,张兴华.返滴定法测定PP-g-MAH的接枝率[J].化工之友,2007(9): 44-45.

收稿日期:2018-12-25