

碳化硼改性酚醛树脂的高温结构演变特性*

蒋海云^{1,2} 王继刚¹ 段志超¹ 李凡¹

1. 东南大学材料科学与工程系 南京 210096

2. 南京工程学院材料工程系 南京 210013

摘要 以 B₄C 陶瓷为改性粒子对酚醛树脂进行改性, 研究其高温结构演变. 结果表明, 随着热处理温度的提高, B₄C 改性粒子在树脂基体中的分布趋向于均匀化. 在 450 °C 热处理后, B₄C 粒子开始呈现出氧化迹象; 650 °C 以上高温, B₄C 则大量地氧化为 B₂O₃. 通过 B₄C 的改性反应, 可有效地将 CO 等挥发份转化为炭而保留在树脂中, 从而有利于提高酚醛树脂高温热处理后的结构完整性.

关键词 有机高分子材料, 酚醛树脂, B₄C, 改性

分类号 TB324

文章编号 1005-3093(2006)02-0203-05

Study on the microstructure evolution of phenol-formaldehyde resin modified by ceramic additive

JIANG Haiyun^{1,2} WANG Jigang^{1**} DUAN Zhichao¹ LI Fan¹

1. Department of Materials Science and Engineering, Southeast University, Nanjing 210096

2. Department of Materials Engineering, Nanjing Institute of Technology, Nanjing 210013

* Supported by National Natural Science Foundation of China No.50303004, Jiangsu Province Natural Science Foundation No.BK2004409 and "Education & Research Foundation for Outstanding Young Teacher by Southeast University" No.4012001003. Manuscript received August 23, 2005.

** To whom correspondence should be addressed, Tel:(025)83795745, E-mail: jigangwang@seu.edu.cn

ABSTRACT Boron carbide (B₄C) was selected as the additive for the modification of the phenol formaldehyde resin, and the micro-structural evolution of modified resin at high-temperature was investigated. Results showed that the distribution of B₄C particles became uniform at elevated temperatures. The primary oxidation of B₄C was shown from 450 °C and lots of B₂O₃ was formed above 650 °C. By the modification reactions of B₄C, the volatiles including CO were converted into amorphous carbon and remained in the resin matrix, which was responsible for the maintaining of stability of resin at high-temperatures.

KEY WORDS organic polymer materials, phenol-formaldehyde resin, boron carbide, modification

酚醛树脂 (PF) 具有耐摩擦性、阻燃性和力学性能好等特点, 得到了广泛的应用. 酚醛树脂是摩擦材料中常用的粘结剂, 在高温下产生的热劣化现象, 对其性能有重要的影响. 因此, 传统的耐热改性研究是在提高摩擦材料使用性能的背景下进行的^[1,2]. 为了提高酚醛树脂的热稳定性, 传统的耐热改性主要是添加桐油、芳烃、聚酰亚胺等其他高分子材料, 以提高耐热使用温度^[1~3]. 随着航空航天等高技术领域的快速发展, 酚醛树脂在热烧蚀材料、C/C 复合材料和

高温胶粘等领域的应用迅速增长^[4~7], 对其耐热性能提出了更高的要求. 酚醛树脂在高温下发生热裂解反应是不可避免的, 仅提高热分解温度不能满足酚醛树脂在 1000~2000 °C, 乃至更高温度范围的应用要求. 用传统方法改性处理后, 以酚醛树脂为粘结剂的摩擦材料安全使用温度仅为 100~350 °C, 而以酚醛树脂为基体的高温胶粘剂的耐热温度则仅为 200~300 °C^[8].

在提高有机树脂高温热裂解后的固含量和残余物稳定性的基础上, 充分利用有机树脂高温炭化后产生的无定型炭所具有的优异热物理性能, 则可提高有机高分子材料在更高温度的耐热性能. Anikin L T^[9] 等用 C, Si, B, Cu, Zr, Ti, Ta, Hf, ZrB₂ 等对酚醛树脂改性, 使其耐热温度达到 800~2500 °C. 用 Si 或 B₄C

* 国家自然科学基金 50303004, 江苏省自然科学基金 BK2004409 和东南大学优秀青年教师教学科研计划 4012001003 资助项目.

2005 年 8 月 23 日收到初稿.

本文联系人: 王继刚

等陶瓷作为改性填料对酚醛树脂改性后,可用于石墨等炭材料的高温粘接^[10~12]。B₄C改性填料在高温热处理过程中发生氧化,并通过其化学改性反应提高了粘接胶层的稳定性^[12],所得粘接部件在1500℃以上的高温热处理后,仍具有较为理想的粘接强度^[11,12];但是,在600℃以下的温度热处理,B₄C改性酚醛树脂的高温粘接性能并不是非常理想。酚醛树脂的炭化热解主要在300~700℃之间^[4,13],700~800℃以上的高温热处理后则趋于稳定,并形成炭/陶复合材料。本文研究B₄C改性酚醛树脂在高温下的结构演变特性。

1 实验方法

实验用酚醛树脂的粘度0.8~1.5 Pa·s(20℃),固含量80±3%,游离酚<21%;碳化硼(B₄C)的粒度2.5~3.5 μm,纯度85%。

按照19:1的质量比将酚醛树脂和B₄C混合并搅拌均匀,得到B₄C改性酚醛树脂。将其放入93℃恒温的烘箱中加热,得到凝胶树脂。将B₄C改性酚醛树脂凝胶装入不锈钢模具,在QLB型平板硫化机上进行热压成型,成型温度120~160℃,压力10 MPa。将热压成型后的样品埋入装满焦粉的坩埚中加热至300~700℃,升温速率为2℃/min,并在每个选定的温度下恒温2 h。使用PTC-2型智能控温仪精确控制热处理温度。

在SIRION型扫描电子显微镜下观察B₄C改性酚醛树脂样品断口的微观形貌,用GENESIS 60S型X射线能谱仪分析其化学成分。用SDT Q600 DSC-TGA热重分析仪在氮气保护下进行热重分析,测试温度区间为90~1000℃,升温速度为10℃/min。

2 结果与讨论

2.1 B₄C改性酚醛树脂的低温微观形貌

从表1^[12]可见,随着热处理温度的升高,纯酚醛树脂的粘接性能迅速降低;而B₄C改性酚醛树脂则表现出较为理想的高温粘接性能,即使在1500℃热处理后,仍具有9.3 MPa的粘接强度;但600℃以下的热处理区间内,B₄C改性酚醛树脂的高温粘接性能并不是很理想。由于酚醛树脂的炭化热解主要分布在300~700℃之间^[4,13],这一阶段的结构演变对更高温度热处理后的粘接性能将产生重要的影响。

B₄C改性酚醛树脂在300℃热处理后,B₄C在树脂基体中的分布表现出明显的富集现象,并与树脂基体分为较明显的两相,仅有少量的B₄C粒子弥散于树脂基体中(图1a)。将B₄C富集区放大后可以观察到,B₄C晶粒呈乱层堆砌状(图1b),富集区内部的B₄C粒子与树脂基体难以形成良好的界面结合,不利于充分发挥陶瓷改性填料的粒子增强作用。当材料/制品在承受负荷时,主要的应力负荷仍将由树脂

表1 石墨粘接部件不同温度热处理后的粘接剪切强度^[12]

Table 1 Adhesive strength of the bonded graphite joints treated at different temperatures^[12]

Adhesives	Room-temperature shear strength of bonded samples after heat-treatment/MPa						
	200℃	400℃	600℃	800℃	1000℃	1200℃	1500℃
PF resin	Failure of graphite	7.7	2.8	1.6	1.6	—	—
PF+B ₄ C	Failure of graphite	8.6	6.3	13.2	15.8	13.2	9.3

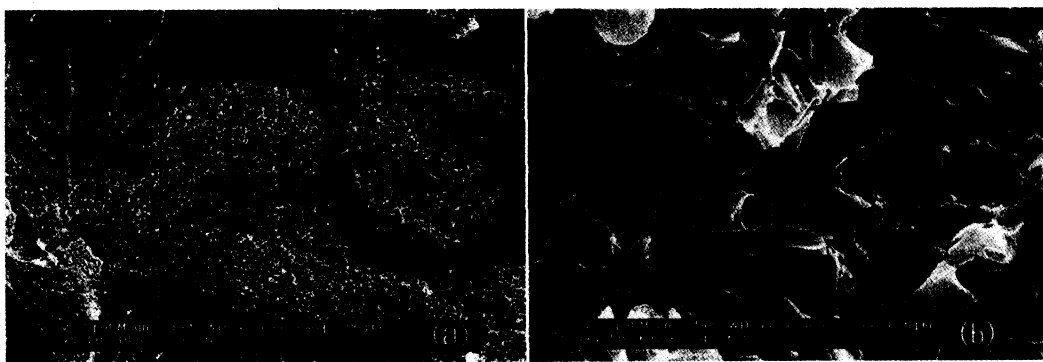


图1 300℃热处理后B₄C改性酚醛树脂的SEM形貌

Fig.1 SEM morphology of B₄C modified PF resin treated at 300℃ (a) the enrichment of B₄C in the resin matrix, (b) the enlarged SEM morphology of additives in the congeries of B₄C

基体承担. 但在 300 °C 以下温度进行热处理时, 酚醛树脂仍保持着完整的三维交联结构, 因此, 表 1 中数据显示, 纯酚醛树脂和 B₄C 改性酚醛树脂都表现出较为理想的粘接强度, 剪切强度测试表现为石墨基体的破坏.

B₄C 改性酚醛树脂在 450 °C 热处理后, 在树脂基体中出现了较多的收缩孔洞, 并呈现出相互融合成更大体积缺陷的迹象 (图 2a). 在 300~350 °C 上的温度热处理, 酚醛树脂开始进入半炭化阶段, 部分的化学键断裂, CO、CO₂、H₂O 等小分子开始挥发释放^[13], 导致树脂收缩并形成孔洞. 随着热处理温度的提高, 酚醛树脂基体内部将发生复杂的结构重排, 并在树脂结构重排的推动下, 呈现出孔洞融合的现象, 导致材料内部的微观缺陷增多、增大, 并成为影响酚醛树脂在高温环境下稳定应用的重要影响因素. 表 1 表明, 纯酚醛树脂和 B₄C 改性酚醛树脂在 400 °C 热处理后的粘接强度都呈现出下降趋势; 而对于 B₄C 改性酚醛树脂, 由于 B₄C 的富集, 其粒子增强作用难以得到充分发挥, 因此, B₄C 改性酚醛树脂的粘接强度仅为 8.6 MPa, 稍高于纯酚醛树脂 7.7 MPa 的粘接强度.

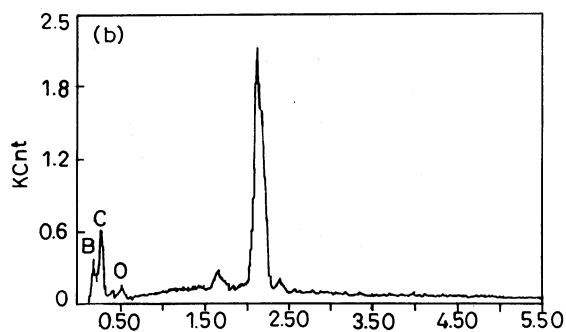
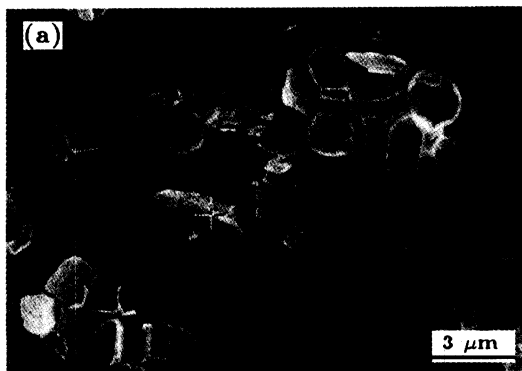


图 2 450 °C 热处理后 B₄C 改性酚醛树脂的 SEM 形貌及其 EDAX 能谱

Fig.2 SEM morphology and EDAX spectrum of B₄C modified PF resin treated at 450 °C (a) SEM morphology, (b) EDAX spectrum

值得注意的是, B₄C 改性填料在此阶段开始呈现出一定的化学组成变化. 对图 2a 中 B₄C 粒子进行了 EDAX 能谱分析 (图 2b), 表 2 给出了各种元素的相对含量. 结果表明, 对于弥散于树脂基体中的 B₄C 改性晶粒, 在其反应活性相对较高的棱角等位置, 出现少量的氧元素. 在高温热处理过程中, 酚醛树脂释放出 CO、CO₂、H₂O、CH₄ 等小分子挥发份, 而其中的 CO 等含氧挥发份为 B₄C 提供了氧化性气氛^[14], 并导致 B₄C 的氧化, 产生 B₂O₃ 和无定型炭.

表 2 450 °C 热处理后 B₄C 粒子的 EDAX 分析结果
Table 2 EDAX analysis results of B₄C particles treated at 450 °C

Element	Relative content of different elements	
	Wt/%	At/%
B	64.82	67.89
C	30.71	28.95
O	4.46	3.16

Note: Wt mass fraction, At atomic fraction

可见, B₄C 的氧化将部分小分子挥发份转化为炭而保留在树脂基体内部, 从而降低了树脂基体的组分逸失, 减缓了树脂的体积收缩. 但是图 2b 和表 2 中数据也表明, 在 450 °C 的热处理温度条件下, B₄C 的氧化程度还很低, 且其氧化仅发生在反应活性相对较高的晶粒棱角处.

2.2 B₄C 改性酚醛树脂的高温结构特征

与图 1 相比, 在 650 °C 以上的温度热处理后 B₄C 在酚醛树脂基体中的富集程度明显降低, 且 B₄C 富集相与酚醛树脂基体相之间的界面也变的相对模糊 (图 3). 这表明, B₄C 粒子与树脂基体的结合趋于改善, B₄C 的粒子增强效应将得以逐渐发挥. 已有的研

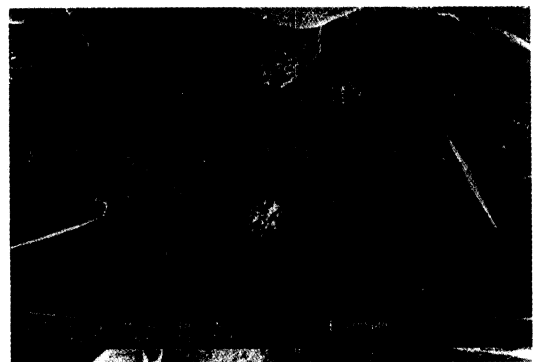


图 3 650 °C 热处理后 B₄C 改性酚醛树脂的 SEM 形貌
Fig.3 SEM morphology of B₄C modified PF resin treated at 650 °C

究表明, 酚醛树脂在 600 °C 附近将发生剧烈的热解反应^[13], 同时机械性能也降低至低谷^[4](表 1).

在 700 °C 热处理的 B₄C 改性酚醛树脂的微观形貌进一步证实了上述趋势. 在 700 °C 热处理后, 陶瓷改性填料已均匀地弥散分布于树脂基体中, 且由乱层堆砌状的晶态颗粒演变为大量的白色小球状(图 4a). 图 4b 和表 3 是针对图 4a 中改性填料(白色小球)所进行的能谱分析结果. 与在 450 °C 热处理后的结果(图 2b 和表 2)相比, 氧的含量明显增高. 说明 B₄C 粒子的氧化程度大大提高, 亦即 B₄C 的改性反应程

度大大提高. 同时, B₂O₃ 在高温下熔融^[12], 在表面张力的作用下, 改性填料呈现为图 4a 中规整的球形. 图 3、图 4 的结构演变表明, B₄C 改性粒子在树脂基体中的分布, 将随着热处理温度的提高而自发地实现均匀分布.

值得注意的是, 在 700 °C 热处理后, 在 B₄C 改性酚醛树脂的基体内部出现了大量的交联网状物质(图 4a 和图 5a). 这些交联物质的结构形貌明显不同于树脂基体以及改性填料. 能谱化学成分分析表明, 这些物质主要为碳, 并含有部分的硼和少量的氧(图 5b 和

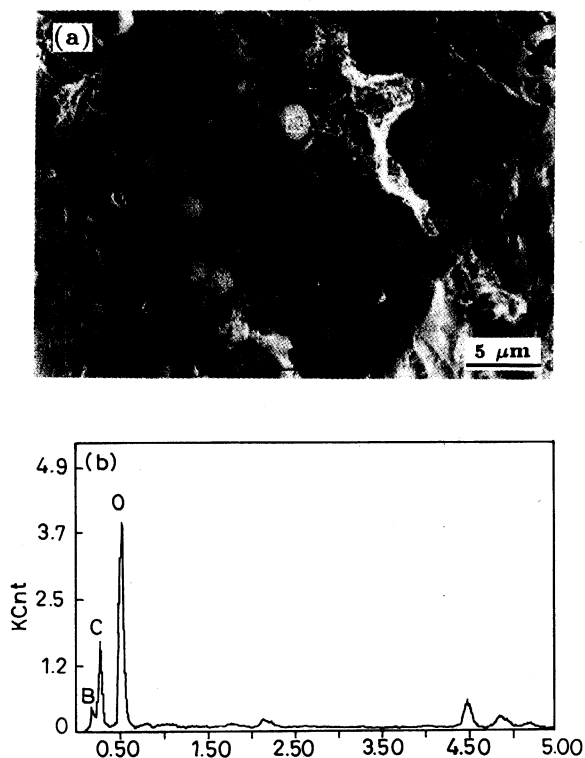


图 4 700 °C 热处理后 B₄C 改性酚醛树脂的 SEM 形貌及其 EDAX 能谱

Fig.4 SEM morphology and EDAX spectrum of B₄C modified PF resin treated at 700 °C (a) SEM morphology, (b) EDAX spectrum

表 3 700 °C 热处理后改性填料表面各种元素的含量

Table 3 Element contents on the surface of additive treated at 700 °C

Element	Relative content of different elements	
	Wt/%	At/%
B	33.19	38.09
C	39.14	40.44
O	27.67	21.47

Note: Wt mass fraction, At atomic fraction

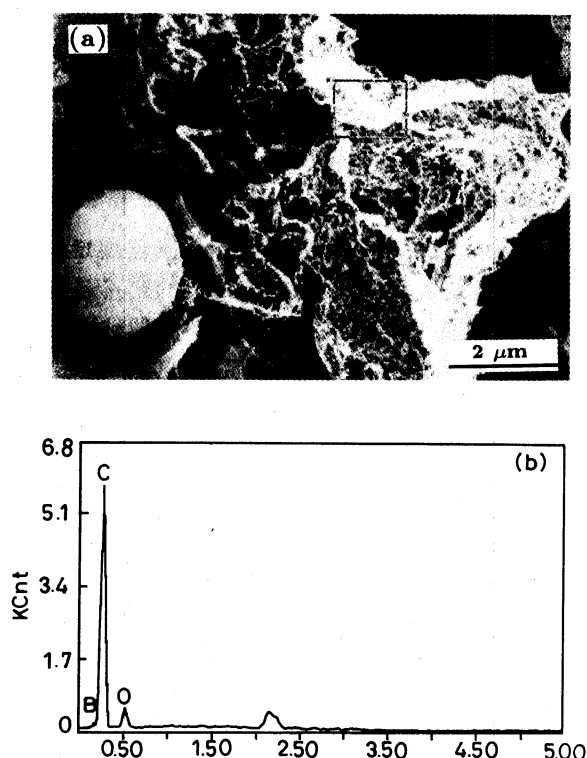


图 5 700 °C 热处理后改性反应产生的无定型炭的 SEM 形貌及其 EDAX 能谱

Fig.5 SEM morphology and EDAX spectrum of amorphous carbon produced from the modification reaction treated at 700 °C (a) Morphology of SEM, (b) EDAX spectrum

表 4 700 °C 热处理后改性粒子的 EDAX 分析结果

Table 4 EDAX analysis results of modification particles treated at 700 °C

Element	Relative content of different elements	
	Wt/%	At/%
B	14.85	16.46
C	80.01	79.72
O	5.14	3.84

Note: Wt mass fraction, At atomic fraction

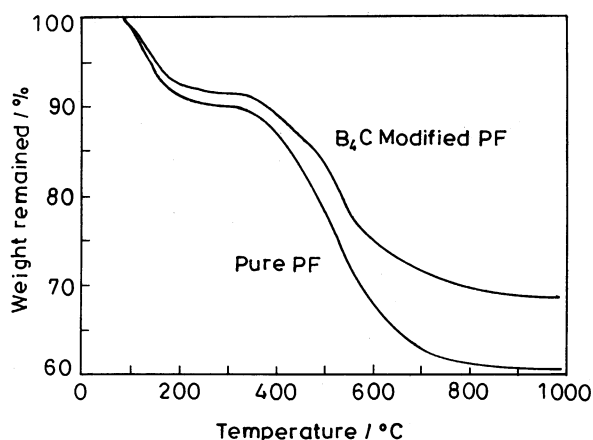


图 6 B₄C 改性及纯酚醛树脂的热重曲线

Fig.6 TG curves of pure PF resin and B₄C modified PF resin in nitrogen atmosphere

表 4). 由此可以推断, 这些交联网状物质是通过 B₄C 的改性反应产生并保留在树脂基体中的无定型炭. B₄C 改性反应后, 保留在基体内部的部分挥发份有效地抑制了体积收缩缺陷; 同时, 改性产物 B₂O₃ 对石墨等材料具有良好的润湿和粘附性能^[12], 因此, 在 800 °C 热处理后, B₄C 改性酚醛树脂的粘接强度上升至 13.2 MPa; 而对于纯酚醛树脂, 尽管其在 700 °C 左右将结束炭化热解反应, 且机械强度将有一定程度的回升^[4], 但其粘接强度仍继续降低至 1.6 MPa. (表 1)

2.3 B₄C 对酚醛树脂结构的高温改性机理

在 B₄C 氧化成 B₂O₃ 的过程中产生了多种中间产物^[15], 不仅将 CO 等小分子转化为炭而保留在树脂基体, 还生成了 BO、B₂O₂ 等气态中间产物; 同时氧化产物 B₂O₃ 在高温下熔融为液态^[16]. 由于气态 BO、B₂O₂ 等中间产物, 以及熔融 B₂O₃ 的形成, 实现了陶瓷改性填料在树脂基体中的迁移和调整分布, 并最终自发地实现均匀弥散 (图 3 和图 4a).

为验证 B₄C 对酚醛树脂的改性效果, 对纯酚醛树脂及 B₄C 改性酚醛树脂的进行了热重分析和比较 (图 6). 可以看出, 尽管 B₄C 的含量只有 5%, 但在 700、1000 °C 的高温热解后, B₄C 改性酚醛树脂的残炭值分别为 71.9% 和 68.4%, 明显高于纯酚醛树脂 62.9% 和 60.5% 的残炭值.

3 结 论

添加 B₄C 陶瓷粒子是改善酚醛树脂高温结

构/性能的有效改性方法. 在 450 °C 以下的温度区间, B₄C 在树脂基体中的团聚富集现象较为明显; 但随着温度的继续提高, 改性粒子在树脂基体中的分布自发地进行调整, 并在 650 °C 以上高温阶段基本上实现了均匀分布. 通过 B₄C 的改性反应, 可将 CO 等小分子挥发份转化为无定型炭而保留在树脂基体内部, 有效地提高高温热处理后的树脂残炭值, 改善有机树脂在高温阶段的结构和性能稳定性.

参 考 文 献

- 1 YU Gang, Polymeric Materials Science And Engineering, (2), 87(1994)
(余 钢, 高分子材料科学与工程, (2), 87(1994))
- 2 YIN Tinghui, Chemical Industry and Engineering Progress, 9, 13(2001)
(伊廷会, 化工进展, 9, 13(2001))
- 3 YAN Liansheng, Yao Dongmei, YANG Xuejun, Journal of Solid Rocket Technology, 23(2), 69(2000)
(闫联生, 姚冬梅, 杨学军, 固体火箭技术, 23(2), 69(2000))
- 4 A.Gardziella, J.Suren, Phenolic resins as impregnating agents for refractories—Present state of development. In: Proceedings of 5th Biennial Worldwide Congress on Refractories, (New Orleans, U.S.A., Am. Ceram. Soc., 1997) p.975
- 5 E.Fitzer, Carbon, 25(2), 163(1987)
- 6 J.D.Buckley, Carbon—Carbon Materials and Composites, (New Jersey. Noyes Publications, 1993) p.107
- 7 K.A.Trick, T.E.Saliba, Carbon, 33(11), 1509(1995)
- 8 SHAO Xin, MAO Shaolan, GAO Jintang, Adhesives. China Adhesives, 7(6), 25~29, 39(1998)
(邵 鑫, 毛邵兰, 高金堂, 中国胶粘剂, 7(6), 25~29, 39(1998))
- 9 L.T.Anikin, G.A.Kravetskii, A.V.Demin, V.L.Kostikov, G.M.Butyryn, Plaste Kautsch, 39(2), 54(1992)(Ger)
- 10 WANG Jigang, GUO Quanguai, LIU Lang, SONG Jinren, Materials for Mechanical Engineering, 29(2), 24(2005)
(王继刚, 郭全贵, 刘 朗, 宋进仁, 机械工程材料, 29(2), 24(2005))
- 11 WANG Jigang, GUO Quanguai, LIU Lang, BAI Shihong, QIAO Shengru, Journal of Materials Engineering, 12, 12(2004)
(王继刚, 郭全贵, 刘朗, 白世鸿, 乔生儒, 材料工程, 12, 12(2004))
- 12 J.G.Wang, Q.G.Guo, L.Liu, J.R.Song, Carbon, 40(13), 2447(2002)
- 13 K.A.Trick, T.E.Saliba, Carbon, 33(11), 1509(1995)
- 14 W.M.Jackson, R.T.Conley, J. Appl. Polym. Sci., 8(5), 2163(1964)
- 15 I.Ogawa, Journal of the Ceramic Society of Japan, 94(4), 409(1986)
- 16 J.W.Fergus, W.L.Worrell, Carbon, 33(4), 537(1995)