·应用技术研究 ·

超细全硫化粉末丙烯酸酯橡胶增韧酚醛树脂及其在有机磨具中的应用研究

彭 进[1,2*],张琳琪[1],邹文俊[1],侯永改[1],董企铭[1]

(1.河南工业大学 材料科学与工程学院,河南 郑州 450007;
2.西安交通大学 材料科学与工程学院,陕西 西安 710049)

摘 要:采用新型超细全硫化粉末丙烯酸酯橡胶增韧改性酚醛树脂,通过傅里叶红外光谱、DTA-TG等研究了改性树脂的界面反应和耐热性.研究结果表明,超细丙烯酸酯橡胶表面存在大量的活性基团,可以与酚醛树脂发生化学键连接,因此可以同时提高改性树脂的耐热性和冲击强度;力学性能研究表明采用改性树脂制备的树脂磨具的强度和韧性都得到提高,同时材料的硬度不变,因此该树脂可广泛应用于精磨和抛光磨具.

关键词:超细粉末;丙烯酸酯橡胶;酚醛树脂;增韧;磨具

中图分类号: TB324 **文献标识码**: A **文章编号**: 1003-0972(2008)04-0547-04

The Research on Phenolic Resin Modified by Ultra-fine Full-vulcanized Powdered Acrylic Rubber and Its Application in Resin Bonded Abrasives

PENG Jin[1,2*], ZHANG Lin-qi[1], ZOU Wen-jun[1], HOU Yong-gai[1], DONG Qi-ming[1]

(1. College of Materials Science and Engineering, Henan University of Technology, Zhengzhou 450007, China;
2. College of Materials Science and Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

Abstract: A new ultra-fine full-vulcanized powdered acrylic rubber was used to modify phenolic resin in this paper. The interface reaction and heat resistance of the modified resin were studied with FTIR and DTA-TG. Experiment results showed that many active groups exist in the surface of ultra-fine powdered acrylic rubber, so it can joint with phenolic resin by chemical bond. Therefore modified resin with higher toughness and improved heat resistance can be obtained. As a result, the strength and toughness of modified resin bonded abrasives were also increased, and its hardness keeps consistently, so it can be used in fine and abolishing abrasives

Key words: ultra-fine powder; acrylic rubber; phenolic resin; toughening; abrasives

0 引言

材料的磨削加工中,常通过有机树脂磨具进行精磨和抛光.有机磨具由于有一定的弹性变形,具有缓冲磨削力的作用,因而磨削效果好,抛光效果优良,能降低材料表面粗糙度[1].目前有机磨具广泛使用酚醛树脂作为粘合剂,酚醛树脂具有良好的黏结性、较高的耐热性和易用的工艺性,但由于酚醛树脂结构中大量的苯环基团,其韧性较差,从而导致酚醛树脂制品的冲击强度低,限制了酚醛树脂在精磨和抛光磨具中的应用[2].

改性研究可以通过在结构中引入醚键等柔性单元,或利用橡胶或热塑性弹性体增韧改性,以提高酚醛树脂的抗冲性.例如用壬基酚、腰果壳油、亚麻油等对酚醛树脂进行改性[3-4],改性原料用量比较大,成本较高,增韧改性效果不明显;用液体丁腈橡胶或聚氨酯对酚醛树脂进行增韧改性[5-6],取得较好的效果,改性后的酚醛树脂作为结合剂强度和硬度都有所提高,但制备工艺复杂,成本较高.与液体丁腈橡胶相比较,微纳米丙烯酸酯橡胶为超细全硫化粉末丙烯酸酯橡胶,平均粒子直径为 100 nm

收稿日期: 2008-02-02;**修订日期**: 2008-05-18; *.**通讯联系人**, E-mail: jin_peng@haut.edu.cn

基金项目:河南省重点科技攻关项目(0623021200);河南工业大学自然基金项目(06XJC027)

作者简介:彭 进(1971-),男,安徽合肥人,副教授,在读博士,硕士生导师,主要从事有机磨具和超硬树脂磨具研究.

© 1994-2009 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

至 150 nm;在树脂中极易分散,且不含隔离剂;粒径小,可应用于各类热塑料和热固性树脂的增韧改性,有利于加工成型的连续化和自动化.

本文采用超细全硫化丙烯酸酯橡胶增韧酚醛树脂,并以此为结合剂制备有机磨具,用于精磨和抛光.

1 实验部分

1.1 原材料

超细全硫化粉末丙烯酸酯橡胶 (VP-301),平均粒径 100～150 nm,中国石化北京化工研究院;酚醛树脂粉 (2123)、酚醛树脂液 (2127),郑州邦得化工有限公司.

1.2 实验部分

首先将超细全硫化丙烯酸酯橡胶 (VP-301)和酚醛树脂粉 (2123)按一定比例混合,用高速搅拌器 (10 000 r/min)充分混合均匀,用于有机磨具结合剂.然后按棕刚玉质量百分比进行如下操作,首先用酚醛树脂液润湿棕刚玉,再依次加入半水石膏粉、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,放入模具中热压成型,压制温度 160 ℃,时间 40 min,压力 50 MPa,脱模后制品后固化工艺 150 ℃/2h, 160 ℃/2h, 170 ℃/4h.

1.3 分析与测试

差热热重 (DTA-TG)分析,微机差热天平 (WCT-2C),空气气氛,升温速率 10 ℃/min,北京天平仪器厂;傅里叶红外光谱, IRPRESTRGE-21, KBr压片;洛氏硬度, HR50,按 GB/T 2491-2003执行,承德试验机总厂.冲击性能测试, Izod冲击性能按 ASTM 256标准测试,测定常温下的缺口冲击强度;弯曲强度,按 GB 9341-2000标准进行,电子多功能力学试验机 (CMT4504),速度 10 mm/min,天水三思新科技有限公司.

2 结果与讨论

2.1 超细全硫化丙烯酸酯橡胶改性酚醛树脂的增韧机理

根据聚合物共混增韧的银纹剪切带理论,橡胶增韧的主要原因是银纹和剪切带的大量产生和银纹与剪切带相互作用的结果.橡胶颗粒的第一个重要作用就是充当应力集中中心,诱发大量的银纹和剪切带,大量银纹或剪切带的产生和发展需要消耗大量的能量.其前提是聚合物各组份之间具有一定的相容性,两相之间有足够的黏结强度,否则应力和应变不能有效地在两相间传递和分散,则共混体系的性能很差.文献 [7]表明酚醛树脂的溶解度参数 δ_1 为 11.3,聚丙烯酸丁酯弹性体的 δ_2 为 8.8～9.1,溶解度参数差 $|\delta_1 - \delta_2| = 2.2 \sim 2.5 \gg 0.5$;同时酚醛树脂为极性结构,聚丙烯酸酯橡胶为非极性结构,因此通常的丙烯酸酯橡胶和酚醛树脂的相容性较差,必须改善两者之间的界面状况,提高两相相容性.

本文采用超细全硫化丙烯酸酯橡胶增韧酚醛树脂,由于粒子平均粒子直径为 100 ～150 nm,比表面积大、表面能高,导致弹性体与基体之间的界面面积增大,从而提高两者之间的工艺相容性.另一方面,如果橡胶粒子表面存在着活性官能团,能够和基体发生化学反应,界面之间生成化学键,可以更进一步提高两相相容性.

从超细丙烯酸酯弹性 (VP-301)的红外光谱图 (图 1)可以看出, VP-301体系中主要的结构单元为各种丙烯酸酯结构[8],由于在 3 200 cm^{-1}以上没有吸收峰,推断没有羟基和氨基官能团;但是在 1 600 cm^{-1}有中强吸收峰,表明存在 C═C 双键; 1 255 cm^{-1}、905 cm^{-1}、3 034 cm^{-1}的吸收峰表明可能有环氧基团 —CH—CH_2 .

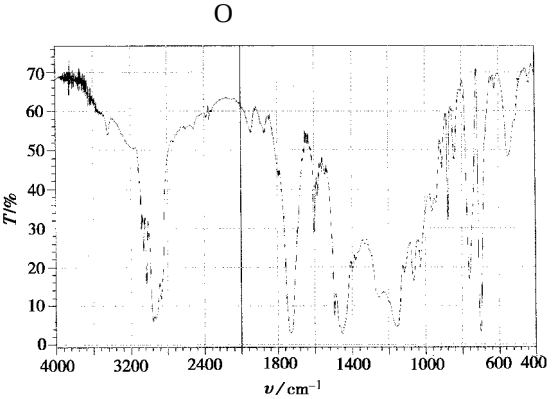


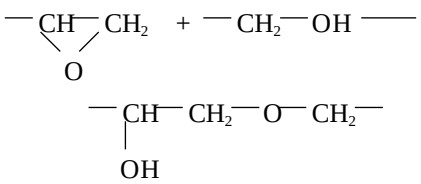
图 1 超细丙烯酸酯橡胶 (VP-301)的傅里叶红外光谱图

Fig 1 FTIR of ultra-fine acrylic rubber (VP-301)

将超细全硫化丙烯酸酯弹性与热塑性酚醛树脂高速混合均匀后,热压 160 ℃保持 40 min,固化后测量其红外光谱,见图 2.

从图 2可以看出,热塑性酚醛树脂在 1 010 cm^{-1}为羟甲基的 C—O伸缩振动峰[7],改性树脂固化后该峰消失,表明在高温下酚醛树脂中的羟甲基和丙烯酸酯橡胶中的环氧基团可能发生开环反应,如下所示:

© 1994-2009 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net



从红外光谱分析表明,超细全硫化丙烯酸酯橡胶和酚醛树脂之间存在化学键连接,因此通过共混组分直接反应增韧,大大改善了组分间的相容性.

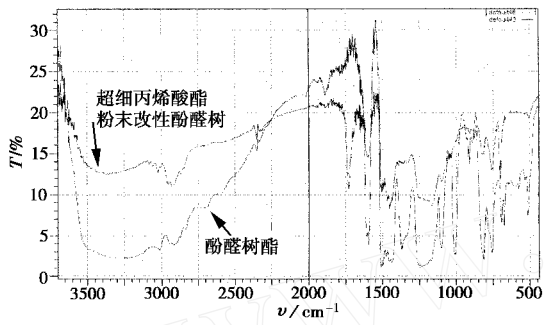


图 2　酚醛树脂和 VP-301增韧酚醛树脂的傅里叶红外光谱图

Fig. 2 FTIR of phenolic resin and modified resin with VP-301

2.2 超细全硫化丙烯酸酯橡胶改性酚醛树脂的耐热性分析

为考察超细全硫化丙烯酸酯橡胶 (VP-301)对酚醛树脂的热性能的影响,采用 DTA-TG同步热分析仪对改性酚醛树脂进行了热性能分析. 表 1分别为从改性酚醛树脂的差热分析 (DTA)曲线得到的熔融温度和固化温度.

表 1　VP-301含量对酚醛树脂特征温度的影响

Tab. 1 Effect of VP-301 content on character temperature of phenolic resin

VP-301含量 /%	熔融温度 /℃	固化温度 /℃
0	64.8	159.7
10	71.6	161.2
20	68.8	161.8
30	67.2	163.8

表 1表明加入 VP-301后改性酚醛树脂的熔融温度有所提高,但随着橡胶含量的进一步增加,熔融温度逐渐降低,而固化温度几乎不变. 差热分析从另一个侧面也反映了超细全硫化丙烯酸酯橡胶与酚醛树脂发生了化学反应,影响了酚醛树脂的特征温度.

图 3为纯酚醛树脂和 10%、20%和 30%超细全硫化丙烯酸酯橡胶改性酚醛树脂的热失重 (TG)曲线,从图 3中可以看出,超细全硫化丙烯酸酯橡胶改性酚醛树脂的起始热分解温度比纯酚醛树脂高,如 10%VP-301改性 PF为 400.6 ℃,比纯酚醛树脂的 390.5 ℃高 10.3 ℃,但随着含量的增加,起始热分解温度逐渐降低.

从表 1和图 3分析发现,超细全硫化丙烯酸酯橡胶增韧酚醛树脂可同时提高材料的熔融温度和起始热分解温度,这种特殊的增韧效果与传统橡胶增韧塑料中普遍认为的提高韧性需要牺牲耐热性的观点相矛盾. 与普通的橡胶颗粒相比较,超细全硫化丙烯酸酯橡胶的突出特点是粒径非常小,其平均粒径约为 130 nm. 因此推测,良好的改性效果正是由于橡胶颗粒和基体之间产生良好的界面作用力,与普通橡胶与树脂之间的纯粹范德华力相比,这种界面作用力更强,效果更明显.

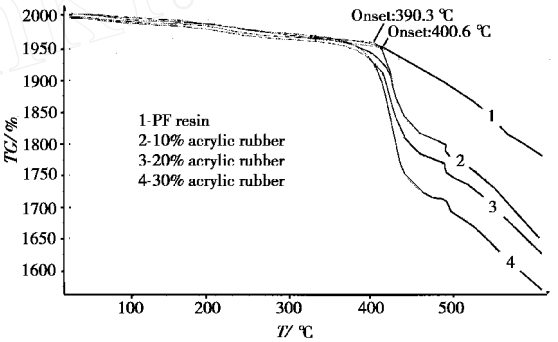


图 3　改性酚醛树脂的热失重 (TG)曲线

Fig. 3 TG of modified phenolic resin

2.3 超细全硫化丙烯酸酯橡胶改性酚醛树脂结合剂有机磨具的力学性能分析

为研究不同比例的超细丙烯酸酯橡胶增韧改性在树脂磨具中的应用,以便于制备弹性砂轮,用于精磨和抛光,本文选用 5%、10%、15%、20%、25%、30%、35%、40%份数的超细全硫化丙烯酸酯橡胶加入酚醛树脂中,高速混合均匀后,以此为结合剂制备碳化硅树脂磨具,并测量其各种力学性能.

图 4~图 6表示超细全硫化粉末丙烯酸酯橡胶改性酚醛树脂对磨具的抗折强度、冲击强度和洛式硬度的影响. 从图 5可以发现,一方面 VP-301的加入极大地提高了磨具的冲击强度,其中加入 25%提高 71.4%,加入 40%提高 171.6%;但是另一方面 VP-301加入量小于 20%时,其韧性变化较小,加入 20%的 VP-301冲击强度仅提高 28.4%. 而图 4表明磨具的抗折强度却随着 VP-301的加入先上升后逐渐下降,在 VP-301加入量 20%时,抗折强度增加 23.3%;加入量 25%时,抗折强度增加 18.0%. 磨具的洛式硬度变化较小,在 VP-301加入量 20%时,硬度仅下降 3.6%;加入量 25%时,硬度下降 9.5%.

© 1994-2009 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

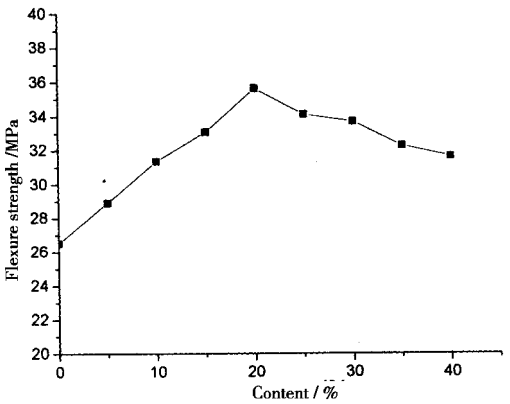


图 4 VP-301的加入量对磨具抗折强度的影响

Fig 4 Effect of VP-301 on flexure strength of abrasives

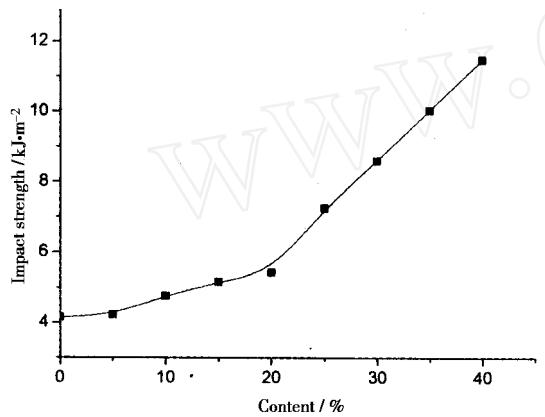


图 5 VP-301的加入量对磨具冲击强度的影响

Fig 5 Effect of VP-301 on impact strength of abrasives

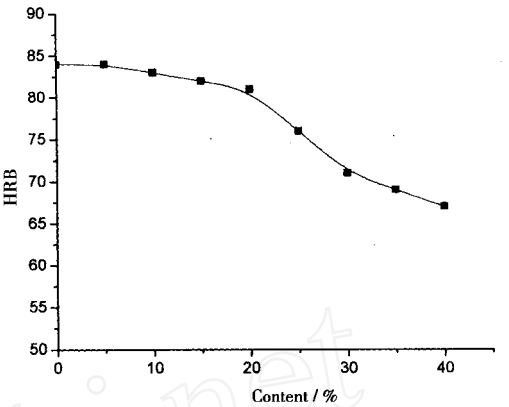


图 6 VP-301的加入量对磨具洛式硬度的影响

Fig 6 Effect of VP-301 on hardness of abrasives

综合分析表明,由于超细全硫化粉末丙烯酸酯橡胶为 100～200 nm的橡胶粒子,其表面存在大量活性的反应基团,因此可以与酚醛树脂产生良好的协同效应,在提高韧性的同时,增强其弯曲强度,同时磨具的硬度几乎不变.

3 结论

本文利用超细全硫化粉末丙烯酸酯橡胶增韧改性酚醛树脂,研究表明,由于丙烯酸酯橡胶为 100～200 nm的橡胶粒子,其表面存在大量的活性基团,可以与酚醛树脂发生强烈的界面作用,因此可以提高改性树脂的耐热性和冲击强度,采用改性树脂制备的树脂磨具的强度和韧性都得到提高,同时材料的硬度几乎不变,因此该树脂可广泛应用于精磨和抛光磨具中.

参考文献:

[1] 邹文俊. 有机磨具制造 [M]. 北京:标准出版社, 2001.
[2] 黄发荣, 焦杨声. 酚醛树脂及其应用 [M]. 北京:化学工业出版社, 2003.
[3] 吕生华,李 芳,周志威,等. 环氧及酚醛树脂增韧改性氰酸酯树脂研究 [J]. 工程塑料应用, 2006, 34(3): 5-8.
[4] 刘长丰,崔 杰,沈时骏,等. 酚醛树脂增韧增强研究新进展 [J]. 广东塑料, 2004(12): 44-48.
[5] 赖金梅, 张晓红, 刘轶群, 等. 超细粉末羧基丁苯橡胶改性酚醛模塑料的性能研究 [J]. 化工新型材料, 2005, 33(5): 30-32.
[6] 苏宪君. 超细硅微粉在塑料、橡胶、涂料中的应用 [J]. 中国玻璃, 2002, 27(6): 10-14.
[7] 邓如生. 共混改性工程塑料 [M]. 北京:化学工业出版社, 2003.
[8] 朱诚身. 聚合物结构分析 [M]. 北京:科学出版社, 2004.

责任编辑:张建合

© 1994-2009 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net