http://pmse.scu.edu.cn

聚酰胺改性酚醛树脂的固化历程及性能

王宇翔[1]，廖翔宇[2]，张春辉[1]

（1.华南理工大学 轻工科学与工程学院，广东 广州 510640；2.浙江科马摩擦材料股份有限公司，浙江 松阳 323400）

摘要：树脂作为纸基摩擦材料的三大组分之一，其交联固化效果将直接决定摩擦材料的性能。不同固化条件下，树脂表现出固化历程及性能上的差异。为探究聚酰胺改性酚醛树脂的固化历程及机理，文中通过差示扫描量热分析探究了升温速率对树脂固化行为的影响；通过动态热机械分析分别对浸胶纸的等温、升温固化历程进行了分析，获得了树脂固化历程中刚度及黏度的变化情况；通过测量一阶树脂的红外、近红外光谱得到树脂固化过程中化学基团的变化。结果表明，树脂的固化经历了凝胶化和玻璃化2个阶段，主要发生羟甲基间的缩合反应以及与苯环上活泼氢的取代反应。升温固化时树脂的固化分2个阶段进行；160 ℃是聚酰胺改性酚醛树脂的最佳恒温固化温度，固化体系的储能模量为1432 MPa，复数黏度为227.6 MPa·s，制得的纸基摩擦材料玻璃化转变温度为210 ℃，动态热机械性能稳定，热稳定性及力学强度保持率高。

关键词：聚酰胺改性酚醛树脂；固化历程；纸基摩擦材料；动态力学性能

中图分类号：TQ323.1 **文献标识码：**A **文章编号：**1000-7555（2025）03-0087-12

在热固性树脂的交联固化过程中，树脂分子在加热或促进剂的作用下经历了分子链的线性增长、支化和交联等过程，并最终形成三维网络结构[1,2]。特有的化学结构和大分子交联网状结构赋予了树脂许多优良的性能，使其在纸基摩擦材料中起黏结作用，同时，合理的固化方式赋予纸基摩擦材料优良的热学、力学性能和摩擦磨损性能。但酚醛树脂的固化反应十分复杂，树脂固化过程中同时进行着许多各自独立的反应[3]。

固化后的树脂不溶、不熔的特性增加了研究的困难，国内外学者对一阶树脂的固化行为进行了大量研究。差示扫描量热分析（DSC）是一种广泛用于测量与材料反应相关的温度和热流的热分析技术，是表征热固性体系固化过程的有力工具。He等[4]采用等转化分析方法对非等温DSC数据进行处理，得出了酚醛树脂固化过程中活化能与转化的关系，表明酚醛树脂的固化过程显示出从动力学到扩散反应机制的变化。Lin等[5]通过对腰果壳油改性酚醛树脂的热性能分析，研究了腰果壳油改性酚醛树脂的固化过程及机理。动态热机械分析（DMA）是研究黏弹性材料的重要手段，可以通过高聚物材料的结构和分子运动状态表征材料的特性[6]，树脂及其复合材料是典型的黏弹性材料。Young等[7]采用DMA研究了树脂配方、催化剂和固化温度对脲醛树脂和三聚氰胺-甲醛树脂聚合过程的影响。Hai等[8]采用DMA对碳纤维/聚酰亚胺预浸料的等温固化过程进行了表征，并通过检测固化后复合材料的玻璃化转变温度和力学性能，验证了预浸料固化工艺的可行性。因为吸光度与浓度成正比例关系，因此，根据红外光谱测定酚醛树脂中反应活性基团的吸光强度随温度或时间的变化曲线，可得到树脂固化过程中化学结构的变化。王晓静等[9]采用原位红外光谱研究了热固性酚醛树脂在连续升温过程中的化学结构变化和固化行为。近红外光谱是一种快

doi: 10.16865/j.cnki.1000-7555.2025.0038
收稿日期：2024-03-03
基金项目：高性能湿式纸基摩擦材料基纸（D8216860）
通讯联系人：张春辉，主要从事特种纸及纸基功能材料的制备与应用等方面的研究，E-mail: chunhui@scut.edu.cn

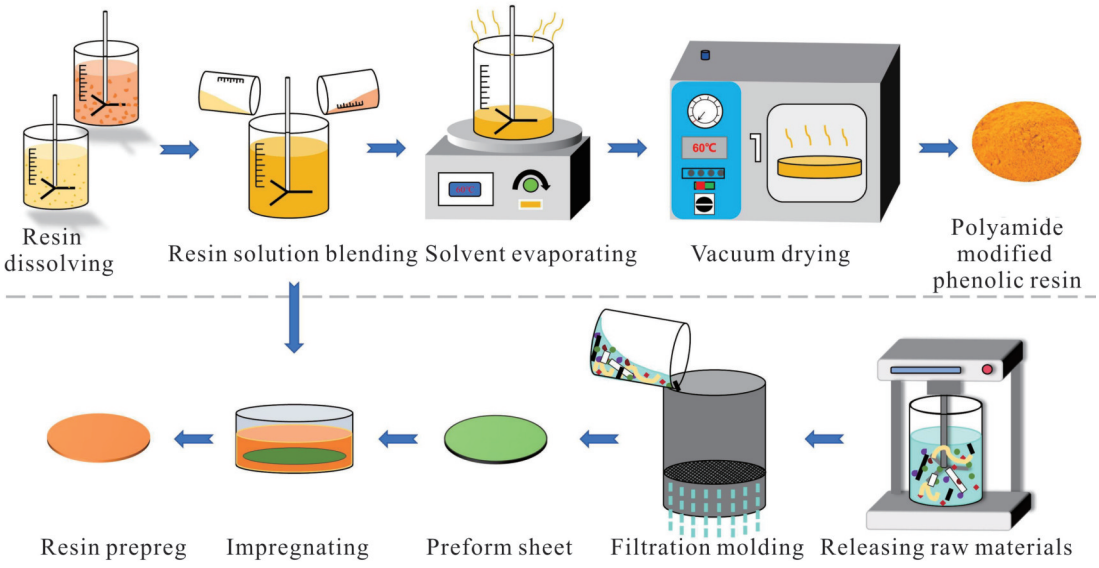


Fig. 1 Flow chart of resin and prepreg preparation

速、无损的检测方法，该方法已应用于树脂基复合材料的合成等方面的研究。Lillhonga等[6]使用移动光栅近红外光谱仪监测砂纸生产过程中酚醛树脂的固化反应并确定其终点，从而获得了高质量的产品。

本文利用DSC、DMA和红外分析研究了聚酰胺改性酚醛树脂在固定温度及以恒定速率升温条件下的固化历程及机理。通过DSC分析了升温速率对聚酰胺改性酚醛树脂固化行为的影响，通过DMA分别对预浸料的等温、升温固化历程进行了研究，对比分析了不同固化温度下树脂的固化历程，以及升温速率对树脂固化历程的影响，通过储能模量的相对机械增长率研究了不同恒温条件下树脂刚度的增长机制。通过红外、近红外光谱扫描，研究了最佳固化温度下聚酰胺改性酚醛树脂的固化机理。最后通过纸基摩擦材料的耐热性和力学性能测试结果验证了固化方式的可行性，以期为纸基摩擦材料的固化工艺提供实验依据。

1 实验部分

1.1 主要原料

酚醛树脂：淡黄色粉末状，聚速55 s/150 ℃，流动度42 mm/125 ℃，游离酚1.0%，型号PF6816，济南圣泉股份有限公司；聚酰胺：黄色颗粒状，软化点116 ℃，黏度120 mPa·s/25 ℃，胺值3.7 mg KOH/g，型号HY-508，安徽虹泰新材料有限公司；无水乙醇：分析纯，广州化学试剂有限公司。

1.2 实验过程

1.2.1 聚酰胺改性酚醛树脂的制备：首先将4 g聚酰胺、6 g酚醛树脂在室温分别溶于28 g无水乙醇中，采用超声振动使其充分溶解，待溶液澄清透明后，将2种溶液共混得到树脂共混液，在700 r/min下搅拌20 min，使树脂共混液完全混合均匀，得到聚酰胺改性酚醛树脂溶液。将得到的树脂溶液在60 ℃恒温水域锅中，以900 r/min转速机械搅拌120 min用来挥发溶剂，然后移入真空烘箱中对共混液进行脱气，并用超声波去除气泡。冷却后在万能破碎机中粉碎，过100目筛网，得到粉末状聚酰胺改性酚醛树脂。将上述粉末状聚酰胺改性酚醛树脂在电热恒温鼓风干燥箱中经160 ℃，60 min固化后得到树脂试样用于热失重分析。

1.2.2 纸基摩擦材料的制备：将3种纤维和填料按Tab.1质量比在水中均匀混合后倒入成纸机，通过真空抽滤成型，然后在通风环境中干燥至恒量，浸渍聚酰胺改性酚醛树脂溶液后，预成型纸片再次在室温干燥至溶剂挥发完全，此过程需定时翻转纸片，防止树脂的不均匀分布。由此获得预浸料用于DMA测试。将上述预浸料在电热恒温鼓风干燥箱中经160 ℃，60 min固化后得到纸基摩擦材料。

Tab. 1 Base paper composition of paper-based friction materials

w(Aramid pulp)/%	*w*(Cotton fiber)/%	*w*(Carbon fiber)/%	*w*(Graphite)/%	*w*(Kieselguhr)/%	*w*(Silicon dioxide)/%	*w*(Friction dust)/%	*w*(Alumina)/%
15	5	30	10	21	8	5	6

1.3 测试与表征

1.3.1 差示扫描量热分析：树脂的固化行为采用示差扫描量热仪（DSC 3，瑞士梅特勒公司）进行分析。样品质量5~6 mg，氮气气氛（流量为50 mL/min），测试温度50~200 ℃，升温速率分别为2 K/min，5 K/min，10 K/min和15 K/min。

1.3.2 动态热机械分析：试样尺寸为0.6 mm×7 mm×20 mm，采用动态热机械分析仪（DMA 1，瑞士梅特勒公司）拉伸模式，频率1 Hz，温度范围25~300 ℃，升温速率2 K/min。为定量描述聚酰胺改性酚醛树脂在固化过程中动态力学性能的增长，将储能模量定义的相对机械增长率视为树脂固化过程中力学性能增长的指标。相对机械生长速率计算公式见式(1)

$$\alpha = \frac{E_t - E_0}{E_\infty - E_0} \tag{1}$$

式中：α——相对机械生长速率，%；E_0——固化开始时的储能模量，MPa；E_t——固化t时间的储能模量，MPa；E_∞——固化结束时的储能模量，MPa。

1.3.3 近红外分析：将干燥的聚酰胺、聚酰胺改性酚醛树脂粉末置于培养皿中并压实，放入160 ℃电热恒温鼓风干燥箱中进行固化，每间隔2 min使用便携式近红外光谱仪（Ocean Insight SR-2VN500-25，蔚海光学仪器有限公司）进行一次扫描，扫描区间为4000~11000 cm^{-1}，记录树脂的NIR曲线。

1.3.4 红外分析：对干燥的聚酰胺改性酚醛树脂进行160 ℃，0~16 min的固化处理，在固定时间点（每间隔2 min）从电热恒温鼓风干燥箱中取出，在实验室环境温度使用傅里叶红外光谱仪（Nicolet iS 50，赛默飞世尔科技）进行扫描，扫描区间为500~4000 cm^{-1}，收集树脂在不同固化时间的红外光谱图。

1.3.5 热失重分析：树脂的热稳定性能通过热重分析仪（TG209F3，德国耐驰公司）进行分析。样品质量5~10 mg，测试温度40~800 ℃，升温速率10 K/min，氮气气氛，流速为50 mL/min。

1.3.6 拉伸强度测试：试样尺寸16 mm×5 mm×0.536 mm，将纸基摩擦材料试样置于90 ℃，210 ℃电热恒温鼓风干燥箱中热处理15 min。参照国标GB/T1447-2005《纤维增强塑料拉伸性能测试方法》进行测试，如Fig.2(b)所示。拉伸强度计算公式见式(2)

$$\sigma = \frac{F}{b \cdot h} \tag{2}$$

式中：σ——拉伸强度，MPa；F——破坏载荷，N；b——试样宽度，mm；h——试样厚度，mm。

1.3.7 层间结合强度测试：试样尺寸25 mm×25 mm，参照标准ISO15754-2012，通过纸板层间结合强度仪（HR-T541，广州润湖仪器公司）进行测试，如Fig.2(c)所示。

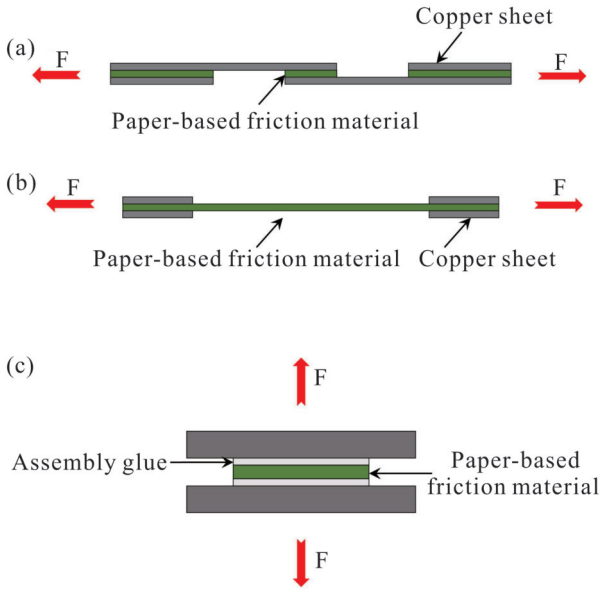


Fig. 2 Paper- based friction material test diagram: (a) shear test specimen lap joint; (b) tensile test specimen lap; (c) interlayer bonding strength test schematic diagram

1.3.8 剪切强度测试：样品裁切成15 mm×15 mm和45 mm×15 mm的试样，将热处理后（90 ℃，210 ℃，15 min）的纸基摩擦材料试样夹在2片钢片之间，通过黏结胶黏结并在室温静置24 h。搭接方式如Fig.2(a)所示，试样的两端固定在Instron 5565型电子万能试验机上，以0.5 mm/min的恒定加载速度沿垂直方

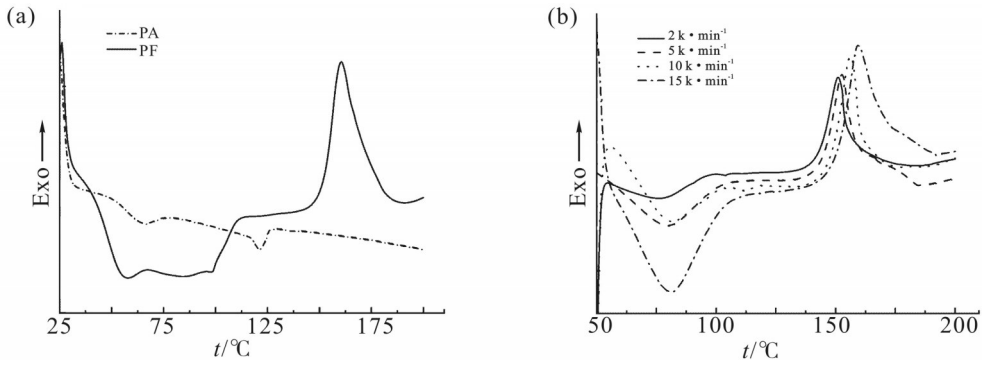


Fig. 3 DSC curves of (a) polyamide and phenolic resin and (b) PA-PF composite resin

向拉伸，直至发生剪切断裂。剪切强度计算公式见式(3)

$$\theta = \frac{F}{a \times b} \tag{3}$$

式中：θ—剪切强度，MPa；F—破坏载荷，N；a—试样长度，mm；b—试样宽度，mm。

2 结果与讨论

2.1 聚酰胺改性酚醛树脂固化过程的DSC分析

Fig.3(b)为聚酰胺改性酚醛树脂在不同升温速率下的DSC曲线。在80 ℃附近出现明显的吸热峰，主要是由于树脂熔化吸热所致，因为聚酰胺改性酚醛树脂是将聚酰胺与酚醛树脂通过纯物理共混的方法制得，温度达到两者的熔化温度，树脂体系将吸收热量。聚酰胺突出的优点为软化点的范围特别窄，而不像酚醛树脂那样有一个逐渐软化的过程，如Fig.3(a)所示。这就使得聚酰胺改性酚醛树脂的吸热峰范围较酚醛树脂减小。放热峰的存在说明树脂的固化反应为放热反应。由于动力学效应，升温速率的提高使树脂的小分子挥发吸热和固化放热叠加更明显，树脂的放热反应峰向高温方向移动，且峰形变宽[10]。说明随着反应温度的升高，树脂的固化反应速率提高。此外，升温速率越高，树脂熔化所产生的吸热峰和酚醛树脂固化反应的放热峰的峰值温度越大，这是由于升温速率越低，体系的反应时间越充足[2]。同时，DSC曲线表明，树脂固化的初始阶段温度低，此时反应过程较为平缓，因为各组分间反应速度较快，但大分子间的碰撞速率较慢。随着温度的升高，酚醛树脂中的聚合物单体开始交联，导致体系黏度和刚度急剧增加，放热反应的峰值温度为最大交联速度所对应的温度[11]。当温度进一步升高时，体系的交联程度显著增大，活性基团数量减少，运动受到抑制，固化反应速率逐渐降低并趋于稳定。聚酰胺改性酚醛树脂的固化经历了凝胶化（从黏液态到橡胶态）和玻璃化（从橡胶态到玻璃态）2个阶段[12]，这2个阶段并不是各自独立的，而是相互叠加的反应。

从Fig.3(b)可以得到不同升温速率下聚酰胺改性酚醛树脂的固化特征温度：凝胶温度（T_i）、固化温度（T_p）和后固化温度（T_f）。将温度对升温速率（β）作图，外推至β=0（如Fig.4所示），即可得到树脂在恒温加热条件下的固化特征温度[1]（如Tab.2所示）。

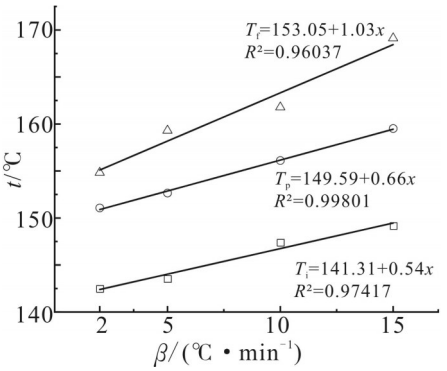


Fig. 4 Characteristic temperature fitting curves of polyamide modified phenolic resin at different heating rates

Tab. 2 Curing characteristic temperature of polyamide modified phenolic resin

Resin	T_i/℃	T_p/℃	T_f/℃
Polyamide modified phenolic resin	141.3	150.6	153.1

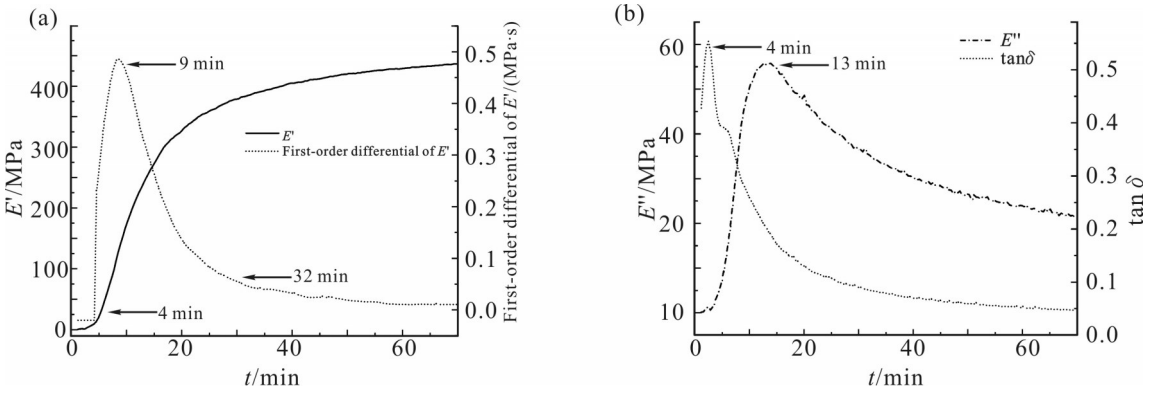


Fig. 5 DMA curve of polyamide modified phenolic resin: (a) *E′* and first-order differential of *E′*; (b) *E″* and tan *δ*

2.2　恒温固化过程中聚酰胺改性酚醛树脂模量及复数黏度的变化

Fig.5显示了聚酰胺改性酚醛树脂在140 ℃（其他温度与此相似）固化过程中储能模量（*E'*）、损耗模量（*E"*）及损耗因子（tan *δ*）的变化行为[13]。当仪器内温度从室温快速上升到140 ℃时，树脂吸收的热量几乎全部用于树脂体系的软化，这在图中没有显示的原因是仪器的升温过程不被记录。该温度固化4 min时损耗因子曲线出现峰值，4 min后储能模量和损耗模量曲线开始快速上升，树脂开始发生交联，此时体系处于单体和初步交联物的混合状态[14]。随着交联形成的分子链间发生结合逐渐形成三维网络结构，体系交联密度的增加和网络结构的增长使*E'*增加，体系的刚度提高。如Fig.5(b)所示，*E"*曲线在13 min到达峰值后开始下降，原因是分子运动因聚合物网络结构的形成受到限制，由迁移产生的能量损失减少[15,16]。由Fig.5(a)可知，32 min后，较少的活性基团数量加上分子链的运动阻力增大严重抑制了固化反应的进行[17]，固化反应速率越来越小，*E'*曲线逐渐趋于平稳。最终固化速率接近于0，固化度达到最大，固化后聚酰胺改性酚醛树脂的储能模量达到437.5 MPa。

Fig.6为聚酰胺改性酚醛树脂的复数黏度曲线，与树脂在该温度的储能模量变化趋势相同，恒温固化过程中体系黏度保持短暂不变，说明固化反应存在一定的反应诱导期[18]。4 min后复数黏度曲线急剧增长，表明固化反应进入快速增长期，此时体系的固化程度增加，树脂流动性降低。最终曲线趋于稳定，说明固化基本完成。

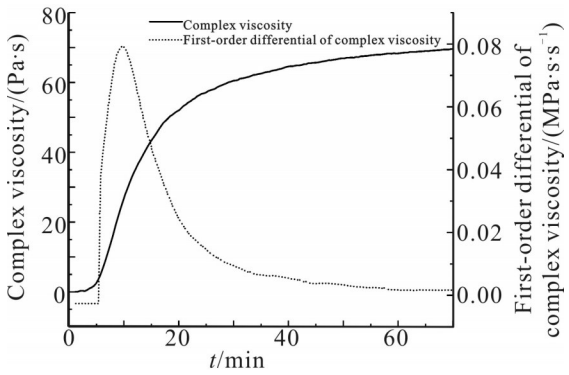


Fig. 6　Complex viscosity curve of polyamide modified phenolic resin during curing at 140 ℃

2.3　升温固化过程中聚酰胺改性酚醛树脂模量及复数黏度的变化

由Fig.7(a)可知，室温时聚酰胺改性酚醛树脂处于玻璃态，储能模量较高（425 MPa）；随着温度升高，树脂从玻璃态向黏液态转变，*E'*下降，*E"*先上升后下降，未交联的黏液态树脂的*E'*几乎为0，此时树脂的刚度几乎为0。在132~285 ℃，*E'*随温度上升迅速增加，树脂流动能力快速丧失。转变为凝胶状态后，树脂不再具备流动能力[18]，*E'*继续随温度升高快速增加。固化后期*E'*增长趋势减缓，并最终趋于恒值493.2 MPa。可以明显观察到，聚酰胺改性酚醛树脂在升温条件下的固化过程分2段进行，恒温固化未出现此现象。132 ℃到184 ℃是第1次固化的温度范围，体系的储能模量从0增加至270.4 MPa，在这一阶段交联反应迅速且固化程度增量高；第二阶段发生在184~285 ℃，*E'*增量为215 MPa，尽管在这个阶段内体系中反应性基团的数量已经降低，但遇到反应性官能团的概率仍然很高。因此，*E'*仍然以相对较

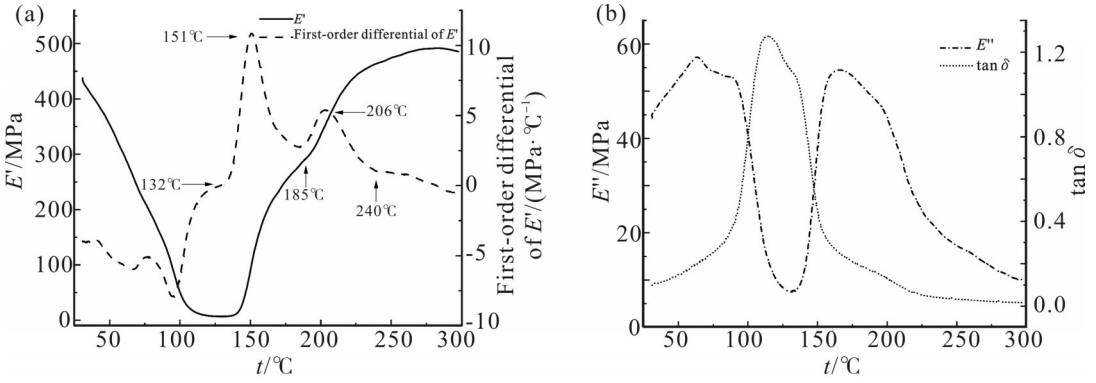


Fig. 7 DMA curve of polyamide modified phenolic resin at a heating rate of 2 K/min

快的速率增长。后期曲线变得平缓的原因是反应性基团的消耗及空间位阻效应。树脂固化反应最高速率发分别生在151 ℃和206 ℃。

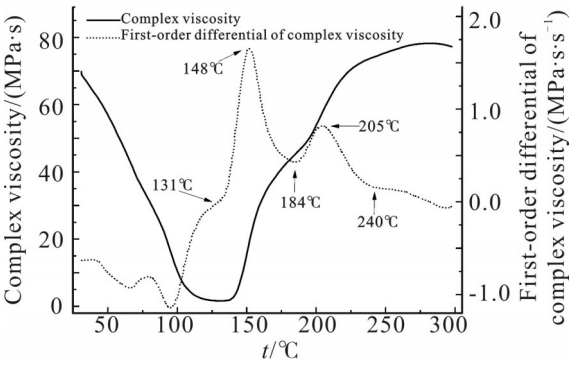


Fig. 8 Complex viscosity curve of polyamide modified phenolic resin at a heating rate of 2 K/min

Fig.8为在升温固化下聚酰胺改性酚醛树脂的复数黏度曲线。在30~105 ℃，树脂黏度随温度升高而降低，因为温度升高使无交联的分子链活动性增强，增加了树脂的流动能力，黏度减小；105~131 ℃曲线平缓，树脂黏度几乎为0，表明此时的树脂完全处于黏液态；130~285 ℃，黏度随温度急剧升高，表明固化反应在该温度范围快速发生；240 ℃以后黏度变化趋缓，最终生成聚合物固体。

2.4 固化温度对聚酰胺改性酚醛树脂固化过程中储能模量及复数黏度的影响

由Fig.9可知，除130 ℃的固化温度外，60 min，140~180 ℃均可以使聚酰胺改性酚醛树脂固化完全。固化反应速率及体系最终的刚度随温度升高呈现先增大后减小的趋势。160 ℃为最佳固化温度，此时体系刚度及黏度达到最大值，分别为1432 MPa，227.6 MPa·s。随固化温度的提高，反应诱导期明显缩短，反应增速期大大提前。不同固化温度下，体系最终刚度不同，说明存在反应动力学禁阻情况。

如Fig.10所示，固化开始时，相对机械生长速率（α）迅速增加，然后速率减慢，最终趋于平稳。随固化温度的提高，α主要增长阶段提前。140 ℃曲线存在高温时（＞140 ℃）未观察到的过渡区，说明低温和高温固化条件下，E'存在不同的增长机制。根据热固性树脂固化反应特性，固化后期体系从橡胶态逐渐转变为玻璃态[19]。当固化温度较低时，玻璃化

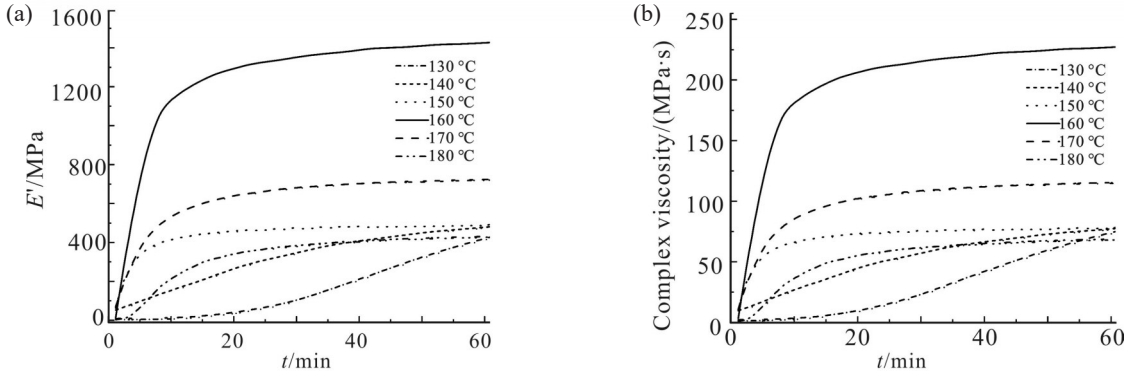


Fig. 9 (a) Storage modulus and (b) complex viscosity curves of polyamide modified phenolic resin at different temperatures

转变开始时的交联程度较低，在之后的固化过程中从橡胶态转变为玻璃态更为显著。而当固化温度较高时，玻璃化转变时交联程度高，在后期固化过程中，剩下较少的树脂转变为玻璃态，因此玻璃化转变不明显，表现为在较高温度下，α曲线不存在过渡区[15]。

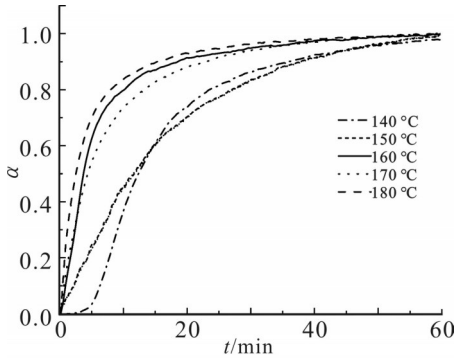


Fig. 10　Relative mechanical growth rate of polyamide modified phenolic resin at different curing temperatures

2.5　升温速率对聚酰胺改性酚醛树脂固化过程中储能模量及复数黏度的影响

Fig.11为聚酰胺改性酚醛树脂在30~300 ℃，不同升温速率下的储能模量和复数黏度曲线。升温速率越高，E'和复数黏度降到最低点的时间越短，因为更快速的升温可以使树脂在短时间内吸收更多的热量，树脂从玻璃态快速转变到黏液态；升温速率越高，体系在黏液态停留的时间越短，说明快速升温条件下，树脂体系的反应活性基团运动越剧烈，黏液态的树脂会更早的发生固化交联反应；升温速率越高，树脂刚度和黏度增加越快，说明体系的三维网络结构迅速增长，固化反应速率快[15,18]。同时，升温速率越高，越快到达300 ℃，即仪器加热时间越短，这使得树脂未能固化完全，在300 ℃时固化反应仍在进行，模量和黏度的增长仍未停止。而缓慢的升温速率使树脂的固化可以在充足的时间内进行，表现为2 K/min升温速率下曲线最终趋于平缓。

2.6　聚酰胺改性酚醛树脂固化过程中化学结构的变化

通过对一阶树脂进行近红外、红外光谱扫描，对

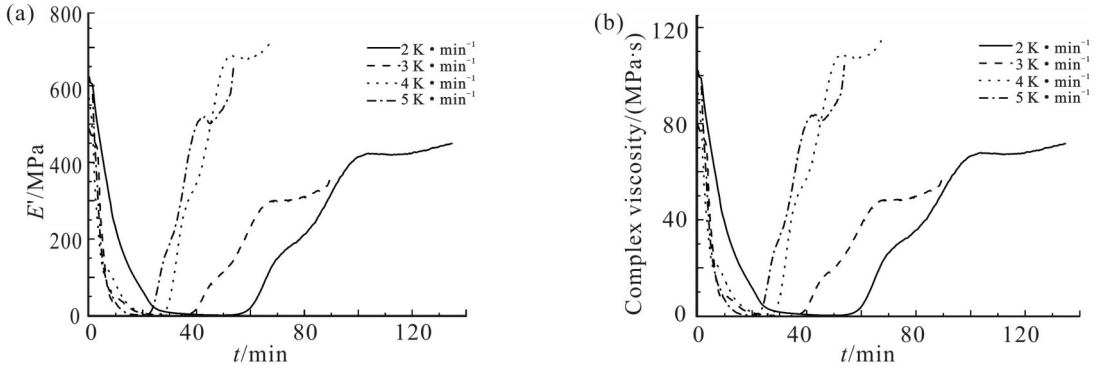


Fig. 11　(a) Storage modulus and (b) complex viscosity curves of polyamide modified phenolic resin at different heating rates

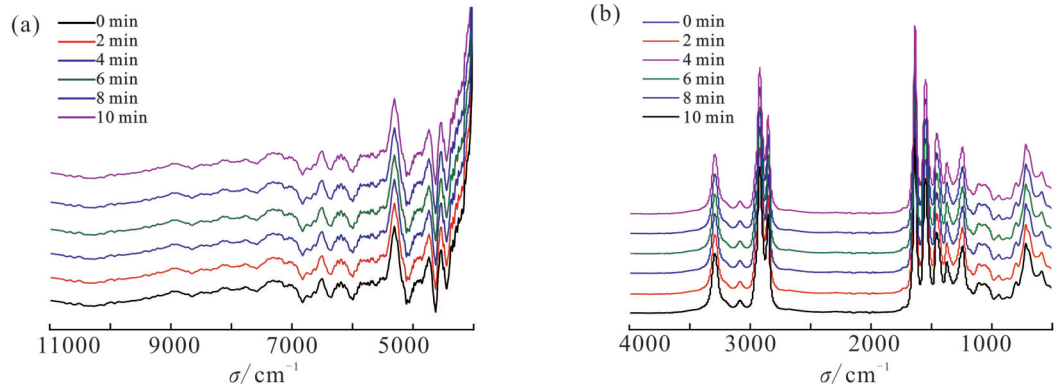


Fig. 12　(a) NIR and (b) FT-IR spectra of polyamide during heat treatment at 160 ℃

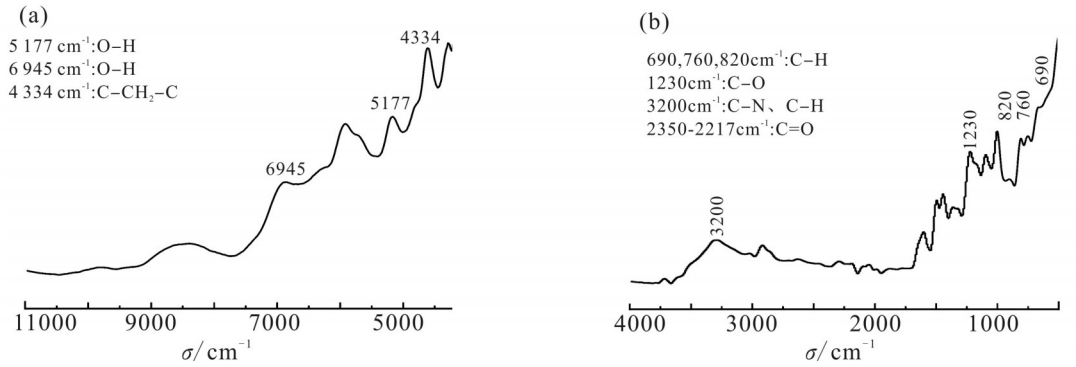


Fig. 13 (a) NIR and (b) FT-IR spectra of polyamide modified phenolic resin at 6 min of curing

Tab. 3 Characteristic absorption peaks and peak position attribution of polyamide modified phenolic resin

Absorption peak/cm^{-1}	Peak attribution
6667~6993	Stretching vibration of phenol O—H[13]
5177	Stretching vibration of phenol O—H[12]
4334	Asymmetric vibration of C—CH_2—C in methylene bridge[14]
1230	Stretching vibration of ether bond C—O—C[3],[11]
820	C—H out-of-plane bending vibration on benzene ring[3],[11]
760	C—H out-of-plane bending vibration on benzene ring[3],[11]
690	Substituted C—H vibrations on the benzene ring of free phenol[3],[11]

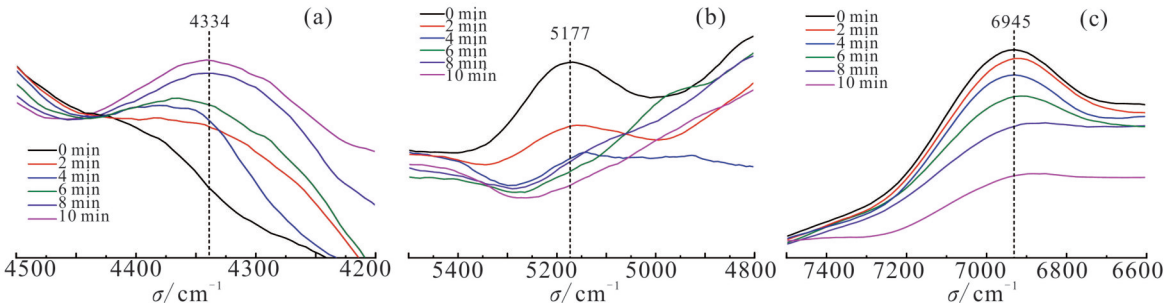


Fig. 14 (a) Temperature-dependent C—CH_2—C, (b) O—H of the hydroxymethyl group and (c) O—H of phenol characteristic NIR spectra

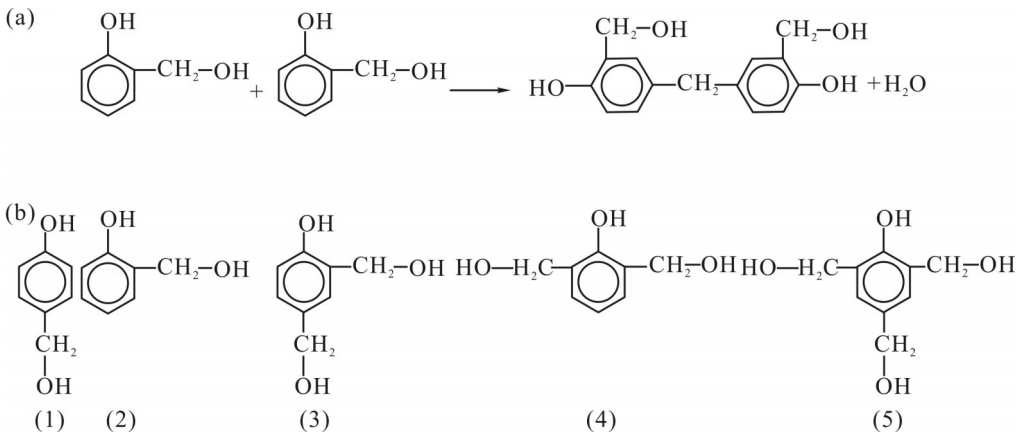


Fig. 15 (a) Substitution reaction of hydroxymethyl with active hydrogen of benzene ring; since phenol contains three active sites, the phenolic alcohols in Fig.15 and Fig.17 can participate in the reaction in (b) five forms

存在变化的峰位进行分析，研究最佳固化温度时聚酰胺改性酚醛树脂的固化机理。如Fig.12所示，聚酰胺在160 ℃热处理过程中的NIR和FT-IR曲线重合，聚酰胺改性酚醛树脂中的酰胺基特征吸收峰同样未发生变化，说明该固化温度时高分子量的聚酰胺不发生化学结构的变化且不参与酚醛树脂的聚合反应。Fig.13为聚酰胺改性酚醛树脂在160 ℃热处理6 min后，波长范围500~11000 cm^{-1}内的光谱图，其特征吸收峰及峰位归属如Tab.3所示。

在Fig.14(a)中，4334 cm^{-1}处的吸收峰峰强逐渐增大，是由于甲基苯酚结构单元之间亚甲基桥的形成。Fig.14(b)中5177 cm^{-1}处与甲基相连O—H吸收峰10 min后几乎消失，表明当甲基苯酚单元间形成亚甲基桥时，水分子被释放。Fig.14(c)中6700~7300 cm^{-1}之间的吸收峰是苯酚的O—H伸缩振动产生。6945 cm^{-1}处的吸收峰强度在固化过程中减小表明在固化时结合苯酚数量的增加[9,10]。上述固化机理如Fig.15所示。

Fig.16(a)反映了酚醛树脂中羟甲基与苯环上活泼氢发生的取代反应，820 cm^{-1}和760 cm^{-1}处吸收峰的变化反映了取代反应中苯环上活泼氢的取代位置。820 cm^{-1}处吸收峰强度的减弱表示苯环上被对位取代的C—H振动，其强度的减弱程度要小于760 cm^{-1}处苯环邻位C—H的振动，以上分析可以说明，在树脂固化过程中发生取代反应时，羟甲基与苯环上的活泼氢反应具有先后级顺序，即优先与更加活泼的邻位C—H反应，再与对位活泼氢反应。690 cm^{-1}处吸收峰逐渐消失，表明酚醛树脂的游离

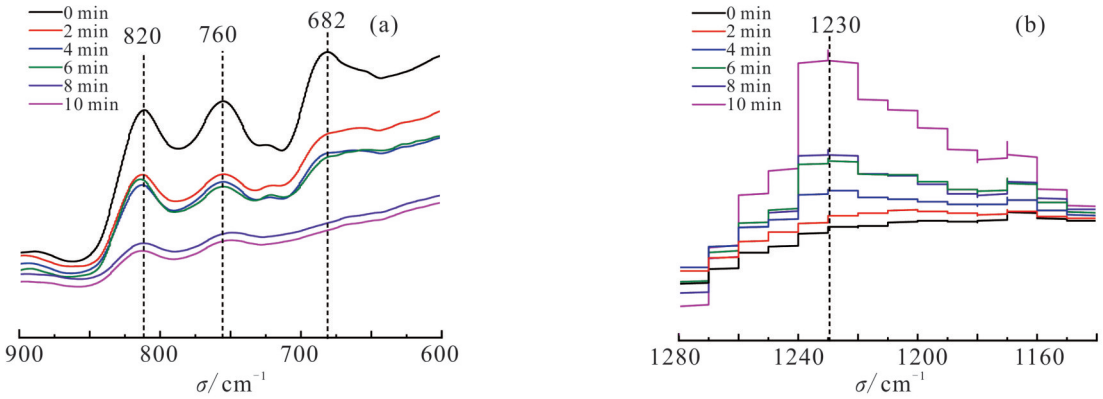


Fig. 16 (a) Temperature-dependent of C—H and (b) C—O—C characteristic by FT-IR spectra

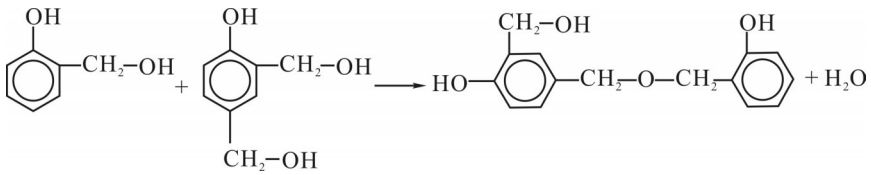


Fig. 17 Condensation reaction between hydroxymethyl groups

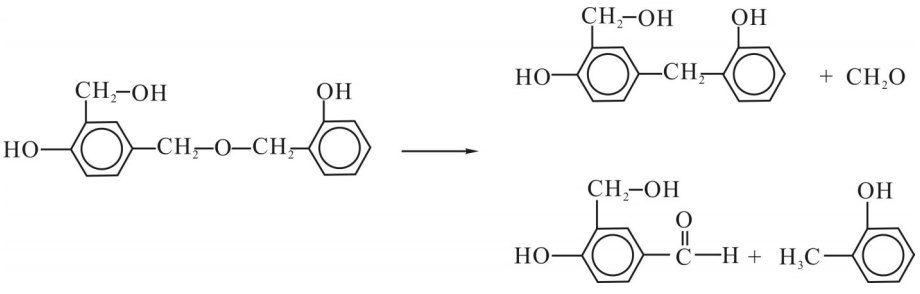


Fig. 18 Ether bond breaks to form carbonyl group at high temperature

苯酚随固化程度的增加而消失[4,6]。由Fig.16(b)可知，固化未开始时，没有出现醚键（C—O—C）的吸收峰，随固化的进行，1230 cm^{-1}处吸收峰逐渐增大，

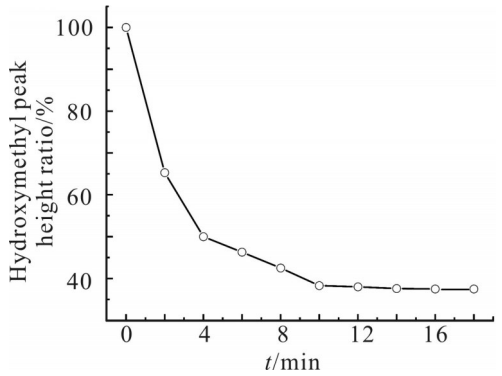


Fig. 19 Relationship between hydroxymethyl peak height ratio and curing time

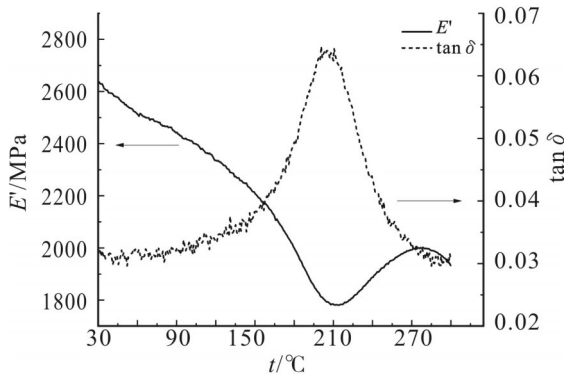


Fig. 20 DMA curve of paper-based friction material

说明羟甲基参与反应的过程中生成醚键，如Fig.17所示。同时，由于反应温度在160 ℃，醚键可以稳定存在，避免了在高温条件下发生断裂形成羰基（如Fig.18所示，主要转变为亚甲基键，仅少部分裂解为醛基），否则产生的甲醛将对纸基摩擦材料的清洁生产带来严重影响。

从反应机理来看，160 ℃时一阶酚醛树脂的固化交联主要是羟甲基的反应，因为酚醛树脂的固化过程主要是由活性基团羟甲基与苯环上邻、对位的活泼氢发生缩合反应生成亚甲基，以及羟甲基间发生缩合反应生成亚甲基醚[5]，这与王晓静[9]、张莹等[10]使用红外光谱对热固性酚醛树脂的固化历程的研究结果相同。因此，羟甲基特征峰峰强的变化程度能反映出树脂的固化程度，通过计算不同固化时间下5177 cm^{-1}处吸收峰的峰高与固化0 min的吸收峰峰高的比值，可以得到树脂固化过程中羟甲基的浓度随时间的变化。羟甲基峰高比与固化时间的关系如Fig.19所示。在前4 min，羟甲基浓度快速下降，4~10 min，曲线变化幅度逐渐减弱，10 min以后基本不变。一方面是因为随着固化反应的进行，反应性官能团的浓度减小，官能团间发生反应的机会变小；另一方面则是由于分子链的增长导致体系黏度增加，活性基团的运动受到抑制[8]。

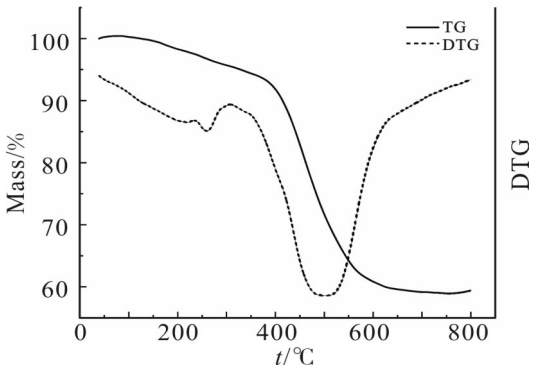


Fig. 21 TG and DTG curves of polyamide modified phenolic resin

2.7 纸基摩擦材料的力学性能和热稳定性

通过测试树脂组分为聚酰胺改性酚醛树脂的纸基摩擦材料的耐热性和力学性能验证固化条件的可行性。由Fig.20可知，经160 ℃，60 min固化后的纸

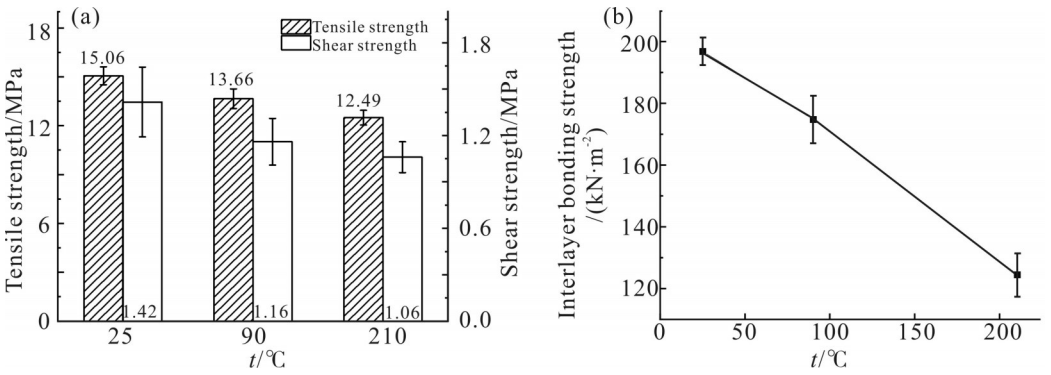


Fig. 22 Mechanical properties of paper- based friction materials: (a) tensile and shear strength; (b) interlayer bonding strength

基摩擦材料玻璃化转变温度为210 ℃，室温的储能模量在2600 MPa左右，具有稳定的动态热机械性能。纸基摩擦材料正常工作温度在90 ℃左右，瞬时温度可能高达200 ℃以上，因此，测量材料经历一段时间的高温热处理后的静态力学性能，可以反映出该固化条件下摩擦材料的热稳定性。Fig.22显示了热处理前后纸基摩擦材料的拉伸强度、剪切强度和层间结合强度，210 ℃热处理后的强度保持率分别为82.90%，75.71%和63.31%，没有出现严重的失效现象。同时，Fig.21表明聚酰胺改性酚醛树脂的初始分解温度达到421 ℃，可以有效地减少材料在摩擦工作过程中的热分解和热衰退。综上，该体系的固化参数合理，预浸料可以完全固化，并且可以很好地保证纸基摩擦材料的力学性能和热稳定性。

3　结论

聚酰胺改性酚醛树脂的固化经历了橡胶化和玻璃化2个阶段。反应机理为羟甲基与酚核上的活泼氢原子及羟甲基之间发生反应。随着反应的进行，活性基团被消耗，体系的三维网络结构形成，从而获得力学强度和硬度。不同温度下，聚酰胺改性酚醛树脂的储能模量存在不同的增长机制。恒温固化时，160 ℃为树脂的最佳固化温度，固化体系储能模量为1432 MPa，复数黏度为227.6 MPa·s，制得的纸基摩擦材料热稳定性高，力学强度好。聚酰胺改性酚醛树脂在升温条件下的固化历程呈阶梯形式递进，且第一梯度的固化反应更加剧烈。本文对聚酰胺改性热固性酚醛树脂的固化历程及机理提供了理论支持，对今后聚酰胺改性酚醛树脂及其复合材料固化工艺的设计和优化具有一定的指导意义。

参考文献：

[1] 王志德, 李泽宇, 白小陶, 等. 苯并噁嗪改性硅炔树脂固化行为及性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2022, 38(11): 66-72.
Wang D Z, Li Z Y, Bai X T, *et al*. Curing behaviour and properties of silkyne resins modified with BZ-BPA[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2022, 38(11): 66-72.

[2] 惠雪梅, 包艳玲, 马秀萍, 等. 热熔型BA221氰酸酯树脂的固化动力学及流变行为[J]. 高分子材料科学与工程, 2023, 39(10): 99-106.
Hui X M, Bao Y L, Ma X P, *et al*. Curing kinetics and rheological behavior of hot-melt BA221 cyanate ester resin[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2023, 39(10): 99-106.

[3] Liu W J, Tian P, Huang Y S, *et al*. Novel UV-curable epoxy resins modified with alkyne: cured through thiol-yne click reaction[J]. Progress in Organic Coatings, 2022, 10: 125.

[4] He G, Riedl B, Aït-Kadi A. Model-free kinetics: curing behavior of phenol formaldehyde resins by differential scanning calorimetry[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2003, 87: 433-440.

[5] Lin M, Zhou W, Yao Y, *et al*. Effects of pre-curing on the structure and properties of paper-based materials[J]. Polymers, 2023, 15: 2702.

[6] Lillhonga T, Dahlbacka J, Geladi P. Hyperspectral near infrared image analysis of a phenol formaldehyde resin curing reaction[J]. Journal of Near Infrared Spectroscopy, 2012, 20: 559-572.

[7] Jing Z, Rui Y, Jun Z, *et al*. A Study of isothermal curing of PMI using DMA[J]. Advances in Materials Science and Engineering, 2015, 8: 1-12.

[8] Hai X, Qiang Li, Rong R, *et al*. Isothermal curing analysis and properties of ultra heat-resistant polyimide composites by DMA method[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2023, 140: e54056.

[9] 王晓静, 李寅, 梁欢, 等. 基于原位红外光谱的热固性酚醛树脂固化过程研究[J]. 宇航材料工艺, 2018, 48(6): 72-77.
Wang X J, Li Y, Liang H, *et al*. Study on curing process of thermosetting phenolic resin based on in-situ infrared spectroscopy[J]. Aerospace Materials & Technology, 2018, 48(6): 72-77.

[10] 王宇翔，张春辉. 热塑性树脂增韧改性酚醛树脂的制备及其性能研究[J]. 塑料科技, 2024, 52(9):7-14.
Wang Y X, Zhang C H, Study on preparation and properties of phenolic resin toughened by thermoplastic resin[J]. Plastic Science and Technology. 2024, 52(9): 7-14.

[11] 姚海文, 刘仲英. 红外光谱法研究Resole型酚醛树脂的固化过程[J]. 材料工艺, 1979(5): 23-29.
Yao H W, Liu Z Y. Study on the curing process of Resole type phenolic resin by infrared spectroscopy[J]. Material and Process, 1979(5): 23-29.

[12] 张丽青, 张国利, 王伟伟, 等. 聚乙烯醇缩丁醛改性酚醛树脂的耐热与增韧性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2022, 37(6): 85-93.
Zhang L Q, Zhang G L, Wang W W, *et al*. Heat resistance and toughening properties of polyvinyl butyral modified phenolic

resin[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2022, 37(6): 85-93.

[13] 李芝华, 刘梦妹, 李玉晶, 等. 间乙炔基苯偶氮联苯酚醛树脂的合成及性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2022, 38(1): 11-18.
Li Z H, Liu M M, Li Y J, *et al*. Synthesis and properties of m-ethynylbenzene azobiphenyl phenolic resin[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2022, 38(1): 11-18.

[14] Jiang B, He S, Huang D, *et al*. Investigation of the kinetics of curing reaction for the resin matrix polymer composite based on near- infrared spectroscopy[J]. Applied Spectroscopy Reviews, 2015, 50: 627-640.

[15] 蒋欣欣, 赵星诺, 章宇琳,等. 含聚硅氧烷链段邻苯二甲腈树脂的制备及性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2024, 40(2): 1-8.
Jiang X X, Zhao X N, Zhang Y L, *et al*. Preparation and performance of polysiloxane- containing phthalonitrile resin[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2024, 40(2): 1-8.

[16] Hirano K, Asami M. Phenolic resins- 100 years of progress and their future[J]. Reactive & Functional Polymers, 2013, 73: 256-269.

[17] Dörr D, Kuhn U, Altstädt V. Rheological study of gelation and crosslinking in chemical modified polyamide 12 using a multiwave technique[J]. Polymers, 2020, 4: 405-414.

[18] No Y, Kim G. Curing of low level melamine - modified urea - formaldehyde particleboard binder resins studied with dynamic mechanical analysis (DMA) [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2010, 97: 377-389.

[19] 李润明, 田培, 石家华. 环氧树脂固化过程中的黏弹性分析[J]. 化学研究, 2016, 27(6): 763-766.
Li R M, Tian P, Shi J H. Viscoelastic analysis of epoxy resin during curing[J]. Chemical Research, 2016, 27(6): 763-766.

Curing Process and Properties of Polyamide Modified Phenolic Resin

Yuxiang Wang[1], Xiangyu Liao[2], Chunhui Zhang[1]

(1. *School of Light Industry and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China; 2. Zhejiang KEMA Friction Materials Co., Ltd., Songyang, 323400, China*)

ABSTRACT: As one of the three major components of paper-based friction materials, the cross-linking and curing effect of resin will directly determine the performance of paper- based friction materials. Under different curing conditions, the resins show differences in curing process and properties. In order to explore the curing process and mechanism of polyamide modified phenolic resin, the effect of heating rate on the curing process of the system was studied by differential scanning calorimetry (DSC). The dynamic thermomechanical properties of paper-based friction materials after resin impregnation were analyzed by dynamic mechanical analysis (DMA), and the changes of stiffness and viscosity of polyamide modified phenolic resin during curing process were obtained. By directly measuring the NIR and FT-IR of the first-order resin, the changes of chemical groups during curing process were obtained. The results show that the curing of resin experiences two stages of gelation and vitrification, mainly the condensation reaction between hydroxymethyl groups and the substitution reaction with active hydrogen in the benzene ring. The curing of the resin is divided into two stages during heating curing; 160 ℃ is the best constant temperature curing temperature of polyamide modified phenolic resin. The storage modulus of the curing system is 1432 MPa, the complex viscosity is 227.6 MPa·s, and the glass transition temperature of the prepared paper-based friction material is 210 ℃. The dynamic thermal mechanical properties are stable, and the thermal stability and mechanical strength retention rate are high.

Keywords: polyamide modified phenolic resin; curing process; paper- based friction materials; dynamic thermal mechanical properties