

插层聚合线性酚醛树脂/有机改性蒙脱土 纳米复合材料的研究

郭江山 曾秋梅 王淑华 张 洋

(北京化工大学材料科学与工程学院, 北京 100029)

摘 要: 采用插层聚合方法制备了线性酚醛树脂/有机改性蒙脱土纳米复合材料,研究了不同的搅拌时间和配比对有机改性蒙脱土分散效果的影响,并用 X 射线小角衍射 (XRD) 和透射电子显微镜 (TEM) 测得其微观结构。热重分析 (TG) 测试表明,其构成的纳米复合材料比纯线性酚醛树脂具有更好的耐热性能。

关键词: 线性酚醛树脂; 蒙脱土; 纳米复合材料

中图分类号: TQ 323.1

蒙脱土是一种纳米厚度的硅酸盐片层构成的粘土,其基本结构单元是由一片铝氧八面体夹在两片硅氧四面体之间靠共用氧原子而形成的层状结构^[1]。研究表明,聚合物的单体可以进入蒙脱土的硅酸盐片层之间,在适当的条件下可以在其间发生聚合形成聚合物,从而也就形成了插层聚合法,即先将聚合物单体分散、插层进入层状硅酸盐片层,然后原位聚合,利用聚合时放出的大量热量,克服硅酸盐片层间的库仑力,使其剥离,从而使硅酸盐片层与聚合物基体以纳米尺度相复合。目前,国内外已经制备出 Nylon6、PET、PS、PB T/粘土等纳米复合材料,并在其基础理论和应用开发方面取得一系列重要进展^[2~6]。但对线性酚醛树脂/蒙脱土纳米复合材料尚无研究,因此笔者对此进行了初步的探索性研究,希望能有助于酚醛树脂这一历史久远的材料在更多的领域发挥作用。又因为用低分子有机物处理过的蒙脱土其层间距增大并具有憎水性,有利于高聚物单体的进入,因此本文以经过有机改性过的蒙脱土为原料,制备了线性酚醛树脂/蒙脱土纳米复合材料,并对其结构和耐热性能进行了初步研究。

1 实验部分

1.1 原 料

有机改性蒙脱土,粒径为 40 μm ,工业级,中国科学院化学所;苯酚,工业级,燕山石化公司;甲醛,

工业级,北京化工三厂;草酸,CP 级,北京化工厂。

1.2 复合材料的制备

先将 0.36 g 草酸和一定量的甲醛、有机改性蒙脱土混合搅拌,然后加入苯酚,搅拌升温到反应温度 90~100 $^{\circ}\text{C}$,反应 1 h 后补加约 0.18 g 的草酸,继续恒定温度反应 3~4 h 后,升温减压抽出低分子物,最后得到产物。

1.3 测 试

X 射线衍射:日本理学机电 D/maxA 型 X 射线衍射仪,连续记谱扫描, Cu K α , 辐射管电压 40 kV,管电流 150 mA,步长 0.02 度,速度 2 $^{\circ}/\text{min}$,样品为 1 cm \times 1 cm \times 0.1 cm 光滑平面的小片。

热重分析:TGS-2 型热分析仪,温度 50~600 $^{\circ}\text{C}$,氮气环境,10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 。

透射电子显微镜 (TEM):日立 H-800 型透射电子显微镜,冷冻超薄切片,用铜网做支持。

2 结果与讨论

2.1 聚合条件的影响

蒙脱土是由约 1 nm 厚,中间吸附有可交换的钾、钠、钙、镁等离子的硅酸盐片层组成,(001) 面片层距离一般在 0.96~2.1 nm 之间变化。对有机改性蒙脱土测得其 d 为 4.520 nm (见图 1),根据 Bragg 方程

$$2d \sin \theta = \lambda$$

式中, d 为硅酸盐片层之间的平均距离; θ 为半衍射角; λ 为入射线波长。可以算出改性蒙脱土 (001) 面片层之间的距离为 1.954 nm。

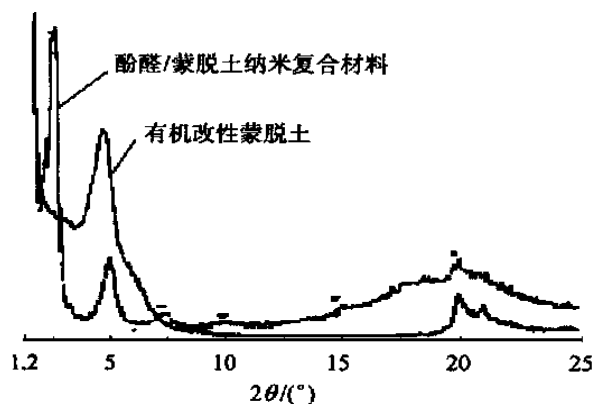


图1 线性酚醛树脂/有机改性蒙脱土纳米复合材料的X射线衍射图

Fig. 1 X-ray diffraction pattern of phenolic resin/modified montmorillonite nanocomposites

由图1可见,用插层聚合制得的线性酚醛树脂复合材料,其主衍射峰在 2.420° 左右,可以算出此时蒙脱土片层间距为 3.651 nm ,这表明苯酚、甲醛单体进入了蒙脱土的片层之间,然后在片层之间苯酚发生聚合形成高聚物,从而使蒙脱土的片层间距扩大。另外,从有机改性蒙脱土的衍射曲线可以看出,除了改性蒙脱土(001)面间距为 1.954 nm ,还有(002)面间距为 0.427 nm 和(003)面间距为 0.493 nm ,而经过插层聚合后,出现了 7.440° 的衍射峰,说明有部分蒙脱土间距也被扩大到了 1.188 nm ,从而表现为具有多级衍射的特征。

在搅拌时间相同的条件下,选取有机改性蒙脱土与苯酚重量比分别为 $3:100$ 、 $5:100$ 、 $10:100$ 、 $15:100$ 和 $20:100$ 的5个配方。由图2可看出,在一定的搅拌时间下蒙脱土含量对于插层聚合有机物将其

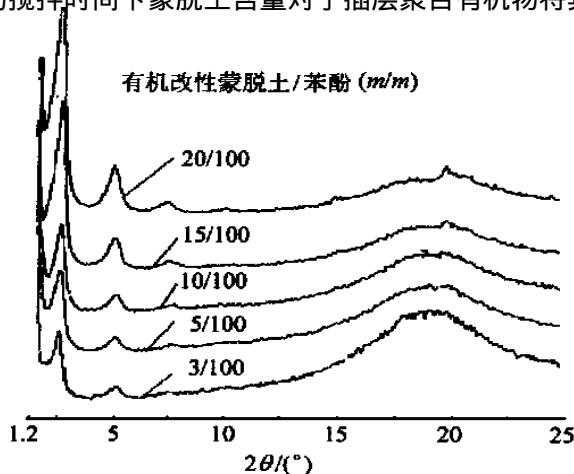


图2 酚醛纳米复合材料的X射线衍射图

Fig. 2 X-ray diffraction patterns of nanocomposites

片层间距扩大影响不大。得到的复合材料的主衍射峰均为 2.5° 左右,蒙脱土层间距均为 3.5 nm 左右。

在有机改性蒙脱土与苯酚重量比为 $5:100$ 而搅拌时间分别为 1 h 、 70 h 和 96 h 的情况下,得A、B、C三种试样,由XRD测得A试样复合材料的(001)面层间距为 3.6207 nm ,B试样复合材料的(001)面层间距为 4.3306 nm ,而C试样复合材料的XRD结果表明,经插层聚合后,有机蒙脱土的(001)面衍射峰消失,在线性酚醛树脂纳米复合材料中仅存在线性酚醛树脂的无规宽衍射峰(见图3)。说明原有的有序结构被破坏,粘土片层被充分的剥离并分散在聚合物基体中,因此在XRD图上表现为无尖锐的有序粘土片层的衍射峰,表明已形成了剥离型纳米复合材料。结果还表明,聚合物单体与蒙脱土的搅拌时间长短对单体在蒙脱土片层间的分散效果有着很大的影响,从而最终影响产物的纳米复合结构。故只有在搅拌充分的条件下,甲醛单体才可能更多的进入蒙脱土片层中间,经过插层聚合后,高聚物链将蒙脱土片层间距扩大,从而形成剥离型纳米材料。

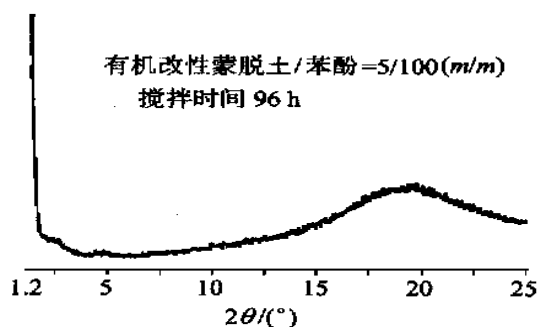


图3 配方C的X射线衍射图

Fig. 3 X-ray diffraction pattern of C compounding formula

2.2 纳米复合材料的结构

为了更好地了解蒙脱土在线性酚醛树脂基体中的解离情况,对质量比约为 $5:100$ 的纳米复合材料作了透射电子显微镜观察(见图4)。

从图4中可以看到若干条细线,这些细线对应于一片一片的蒙脱土硅酸盐单元片层,此时蒙脱土片层与聚合物实现了纳米级尺度上的均匀混合。

2.3 耐热性能

为了了解改性酚醛树脂耐热性能的变化,研究了纯线性酚醛树脂和线性酚醛树脂/蒙脱土纳米复合材料的耐热性对比实验,见图5。

从图5可以得出在 300°C 时,纯线性酚醛树脂和线性酚醛树脂/蒙脱土纳米复合材料的剩余率分



图4 线性酚醛树脂/蒙脱土纳米复合材料的电镜照片(20万倍)

Fig. 4 TEM pattern of phenolic resin/ montmorillonite nanocomposites

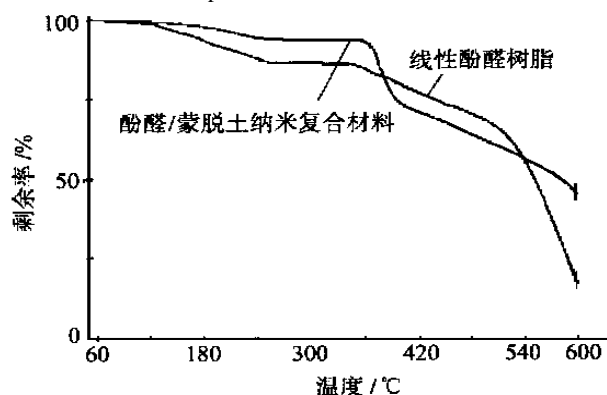


图5 线性酚醛树脂/有机改性蒙脱土纳米复合材料的热失重图

Fig. 5 TG patterns of phenolic resin/ modified montmorillonite nanocomposites

别为 85.6 %和 93.5 % ,这是由于蒙脱土单片层的纳米尺度效应,大的比表面积以及强的界面相互作用,使得高分子链与片层间有着很强的范德华力,从而使酚醛树脂中的一些小分子(低聚物等)不易在加热过程初期分解出来,有利于酚醛树脂在应用中的加工;同时,酚醛树脂的分解温度大幅度提高,纯线性酚醛树脂和纳米复合材料的热分解温度分别为 353

和 370 ,而且 600 剩余率也分别为 16.88 %和 45.07 % ,由此可以证明纳米蒙脱土有利于酚醛树脂耐热性的提高。在 370 ~ 540 之间纳米复合材料的失重比纯酚醛树脂的要大,这主要是由于此时温度高到其热能足以克服分子与蒙脱土片层间的范德华力,从而使得一些小分子分离出来并且树脂基体本身分解,此时纳米复合材料的失重率大于纯酚醛树脂,而在 540 之后,复合材料的小分子基本挥发完了,同时由于蒙脱土自身的耐热性和其与大分子之间的范德华力,使得复合材料在 600 时的剩余率比纯酚醛树脂的剩余率要高。

本实验采用的是“一步法”原位插层聚合,直接将单体渗入到粘土层间活性中心附近的纳米级反应器中,进行原位聚合,以实现纳米级的分散。这种方法简单易行,又免除了溶剂的影响,易于工业化,值得进一步深入研究和探索。

参 考 文 献

- [1] 陈光明,李 强,漆宗能,等. 聚合物/层状硅酸盐纳米复合材料研究进展. 高分子通报, 1999(4): 1 ~ 9
- [2] Wang Z, Pinnavaia T J. Nanolayer reinforcement of elastomeric polyurethane. Chem Mater, 1998, 10: 3769 ~ 3771
- [3] 张立群,王一中,王益庆,等. 粘土/丁苯橡胶纳米复合材料制备及性能研究. 特种橡胶制品, 1998, 19(2): 6
- [4] 漆宗能,李 强,赵竹第,等. 一种聚酰胺/粘土纳米复合材料及其制备方法. 中国发明专利, CN1138593A. 1996-12-25
- [5] 漆宗能,王胜杰,李 强,等. 硅橡胶/蒙脱土插层复合材料及其制备方法. 中国发明专利, CN1163288A. 1997-10-29
- [6] 漆宗能,柯扬船,丁幼康,等. 一种聚对苯二甲酸丁二酯/层状硅酸盐纳米复合材料及其制备方法. 中国发明专利, CN1187506A. 1998-07-15

Researches of phenolic resin/ modified montmorillonite nanocomposites

GUO Jiang-shan ZHENG Qiu-mei WANG Shu-hua ZHANG Yang

(College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: Phenolic resin/ montmorillonite nanocomposites can be prepared by intercalation polymerization. The effect of the difference time and content on montmorillonite in phenolic resin was researched. Its structure was studied with X-ray diffraction(XRD) and the transmission electron micrograph(TEM). The results of thermogravimetry show that the heat-resistance of phenolic resin/ montmorillonite nanocomposites is still better than phenolic resin.

Key words: phenolic resin; montmorillonite; nanocomposites