

蒙脱土改性酚醛树脂复合材料的制备与性能研究^{*}

李成钢 王继刚

(东南大学材料科学与工程学院,江苏省先进金属材料高新技术研究重点实验室,南京 211189)

摘要 为提高酚醛树脂(PF)的热稳定性,利用原位插层法制备了PF/蒙脱土(MMT)、PF/有机化蒙脱土(OMMT)纳米复合材料,并比较了PF、PF/OMMT或PF/MMT经高温热处理后的力学性能和导电性能。研究表明,与PF复合后,OMMT和MMT都形成了剥离型的片层结构。与PF/OMMT复合材料相比,PF/MMT的质量保持率更高,压缩强度也得到了明显改善。700℃热处理后PF/MMT的电阻率为 $2.73\ \Omega\cdot\text{cm}$,远大于PF的电阻率($0.55\ \Omega\cdot\text{cm}$),说明PF/MMT的耐热性得到了提高,700℃热处理后仍保留了一定的有机结构。

关键词 酚醛树脂 蒙脱土 复合材料 剥离型 耐热性

酚醛树脂(PF)在耐火材料等领域有着广泛的应用,随着航空航天等高技术领域的快速发展,PF等合成高分子材料在烧蚀热防护、制动摩擦、高温粘接等需要承受高温工况的应用需求越来越多,如作为碳/碳复合材料、高温粘结剂等结构或功能材料的基体等。但有机树脂在高温下将发生剧烈的裂解,结构、性能迅速劣化,因此,PF等在高温下的应用,其实质是将有机树脂作为前驱体,利用的是有机树脂高温裂解衍生的碳所具有的优异的热物理性质。因此,以提高质量保持率为目标牵引的改性处理,从而进一步提高PF经历高温热裂解后的结构、性能稳定性,促进其在高温领域的应用,将是一条极为有效的研究途径。王继刚等^[1]曾利用碳化硼为填料对PF改性,可有效提高PF的质量保持率。但由于PF在300℃左右即开始热裂解,并随着温度的提高而加剧,而碳化硼的起始改性温度则高达550~600℃^[2]。因此,如可提高PF的耐热性,使之与碳化硼的改性温度相匹配,则可进一步提高PF的质量保持率。

利用蒙脱土(MMT)等层状硅酸盐与高分子材料复合得到插层或剥离型纳米复合材料,可有效改善高分子材料的结构、性能。1987年日本丰田研究中心首先采用原位插层聚合的方法制备尼龙6/层状硅酸盐纳米复合材料,之后,聚合物/层状硅酸盐纳米复合材料成为了研究热点^[3]。少量的层状硅酸盐就可以大幅提高聚合物基体的性能。常用的层状硅酸盐主要是MMT。MMT属2:1型层状硅酸盐^[4],在两个硅氧四面体亚层中间夹含一个铝氧八面体亚层。MMT通过同晶置换可在层间吸附金属阳离子,而利用MMT的离子交换性可以有有机阳离子置换出层间吸附的金属阳离子,从而增大MMT

的层间距,并使其由亲水性变为亲油性。笔者分别利用有机化MMT(OMMT)及MMT作为插层改性剂,通过PF的原位插层而制备纳米复合材料,并对比分析了OMMT、MMT对PF耐热性能的改善效果。

1 实验部分

1.1 原材料

苯酚:分析纯,国药集团化学试剂有限公司;

甲醛:分析纯,西陇化工股份有限公司;

钠基MMT:粒径 $75\ \mu\text{m}$ (200目),阳离子交换容量为90 mmol/100 g,浙江丰虹新材料有限公司;

十六烷基三甲基溴化铵(CTAB):上海凌峰化学试剂有限公司。

1.2 仪器、设备

X射线衍射(XRD)仪:X'TRA型,瑞士ARL公司;

傅立叶变换红外光谱(FTIR)仪:Nicolet 5700型,美国Nicolet公司;

热重(TG)/差热综合热分析仪:STA449F3型,德国Netzsch公司;

扫描电子显微镜(SEM):SIRION型,荷兰FEI公司;

电子万能试验机:4505型,深圳新三思材料检测有限公司;

四探针测试仪:RTS-8型,广州四探针科技有限公司。

1.3 试样制备

(1) OMMT的制备

取10 g钠基MMT溶于200 mL去离子水中,在

^{*} 国家自然科学基金项目(208740110)

收稿日期:2011-03-18

80℃恒温水浴中搅拌 30 min 制成悬浊液。取适量 CTAB 溶于 100 mL 去离子水中,再将该阳离子溶液和钠基 MMT 悬浊液混合,于 80℃恒温水浴搅拌 2 h,静置 24 h,去除上层清液,真空抽滤至 0.1 mol/L AgNO_3 滴定无白色沉淀为止,80℃烘箱中干燥至恒重,研磨,过 75 μm (200 目) 筛。

(2) PF/MMT、PF/OMMT 复合材料的制备

将苯酚、甲醛按 1:1.3 (物质的量之比) 混合放入三口烧瓶内,分别加入适量的 MMT、OMMT 搅拌 1 h,再加入适量的 NaOH 作为催化剂,在 90℃下反应 2 h,用乙酸调节 pH 至 7,在 80℃下减压脱水,加入适量无水乙醇调节粘度,出料,即得 PF/MMT、PF/OMMT 复合材料。

1.4 性能测试

XRD 分析:管电压 40 kV,管电流 40 mA,扫描范围 $0.5^\circ \sim 10^\circ$,扫描速度 $1^\circ/\text{min}$,步长 0.01° 。

FTIR 分析:KBr 压片,扫描范围 $400 \sim 4000 \text{ cm}^{-1}$ 。

TG 分析:室温 $\sim 900^\circ\text{C}$, N_2 气氛,升温速率 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 。

SEM 分析:利用 SEM 观察所得材料的微观形貌。

力学性能测试:压缩强度按 GB/T 1448 - 2005 测试,加载速率为 1 mm/min。

电阻率测试:利用四探针测试仪测试试样经不同温度热处理后的电阻率。

2 结果与讨论

2.1 MMT 的有机化处理

MMT 的有机化反应为可逆反应^[5],为使片层之间的阳离子充分交换出来,加入的 CTAB 需过量。在本研究中,CTAB 的用量为过量 20%。

图 1 示出 MMT 有机化前后的 XRD 曲线。

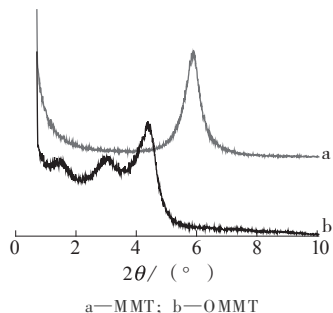


图 1 MMT 有机化前后的 XRD 曲线

由图 1 可知,未有机化 MMT 在 $2\theta = 5.88^\circ$ 处出现了衍射峰,根据 Bragg 方程 $2d\sin\theta = n\lambda$ (其中 d 为

MMT 片层的晶面间距; θ 为入射角; λ 为入射 X 射线的波长; n 为衍射级数) 可知, $d = 1.50 \text{ nm}$ 。OMMT 在 $2\theta = 1.54^\circ$ 、 3.06° 和 4.37° 处出现了衍射峰,对应的 d 分别为 5.97、2.99、2.03 nm,三者的比值为 $1:1/2:1/3$,符合多级衍射规律,可认为是一个三级衍射峰。因此,CTAB 已有效插入 MMT 层间,且 MMT 的层间距增大了 0.53 nm。

图 2 为 MMT 有机化前后的 FTIR 谱图。从图 2 可以看出,两者在 3618 、 1035 cm^{-1} 处均出现了吸收谱带,前者为硅酸盐骨架中 Al—OH 的伸缩振动,后者为骨架 Si—O 键的伸缩振动。MMT 和 OMMT 在 3427 、 1639 cm^{-1} 处出现的吸收谱带,前者为 MMT、OMMT 的吸附水或结晶水的伸缩振动,后者为 —OH 的弯曲振动。 $800 \sim 400 \text{ cm}^{-1}$ 处为 MMT 中硅氧四面体和铝氧八面体的内部振动。在 OMMT 中, 2917 、 2837 cm^{-1} 处的吸收峰为 —CH₃ 和 —CH₂— 的伸缩振动峰, 1467 cm^{-1} 处为 C—H 的弯曲振动峰,说明季铵盐的烷基链进入了 MMT 层间。

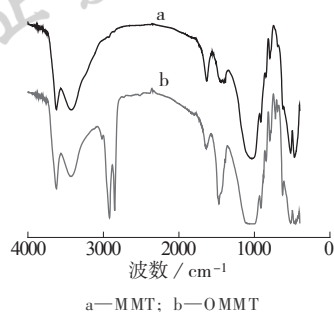


图 2 MMT 有机化前后的 FTIR 谱图

为了进一步证实有机阳离子和 MMT 发生了离子交换,对 MMT 和 OMMT 进行了 TG 分析,MMT 改性前后的 TG 曲线如图 3 所示。

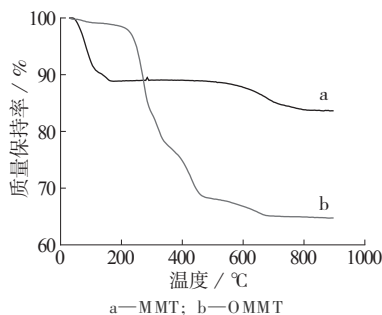


图 3 MMT 有机化前后的 TG 曲线

30 ~160℃的失重为 MMT 表面的吸附水,由图 3 可知,MMT 的失重为 11.09%,OMMT 的失重为 1.13%,OMMT 的失重率明显小于 MMT,这是因为 OMMT 表面吸附的 CTAB 引入了憎水的烷基链。

270~600℃为MMT层间CTAB的分解失重区间,OMMT在此区间失重20.88%,说明CTAB已有效插入MMT层间。600℃以后为MMT—OH键的断裂,将导致结构水的脱除,700℃以后逐步进入稳定。

2.2 PF/MMT、PF/OMMT复合材料的结构分析

采用XRD分析方法研究MMT在复合材料中的剥离行为,如果衍射峰完全消失,则说明MMT产生了完全的剥离。图4示出PF/MMT、PF/OMMT复合材料的XRD谱图。由图4可知,PF/MMT、PF/OMMT复合材料均未出现衍射峰,说明PF的固化放热使MMT、OMMT片层产生了剥离,形成了剥离型的纳米复合材料。

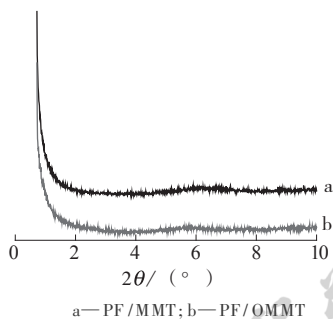
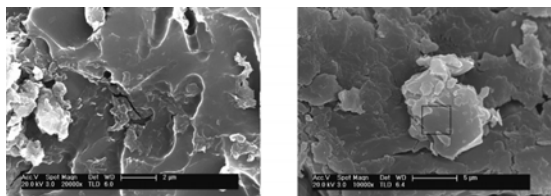


图4 PF/MMT、PF/OMMT的XRD谱图

图5为PF/MMT、PF/OMMT的SEM照片。图5中较亮处的颗粒为MMT、OMMT与PF的复合物,针对图5中方形选取进行的能谱分析(见图6)表明,该处含有Al、Si、Mg等MMT元素,而在PF基体中不含这些元素。



(a) (b)
a—PF/MMT; b—PF/OMMT

图5 PF/MMT和PF/OMMT的SEM照片

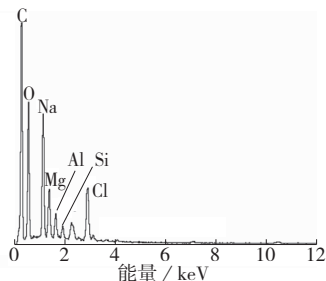


图6 PF/MMT的能谱图

对PF和PF/OMMT同样也进行了FTIR分析,

结果见图7。由图7可知,PF/OMMT在1040、1090 cm^{-1} 处出现了OMMT中Si—O—Si的特征吸收峰^[4],说明材料中确实含有OMMT。由于OMMT的含量很少,材料中出现OMMT的特征吸收峰,表明OMMT比较均匀地分散在PF基体中。

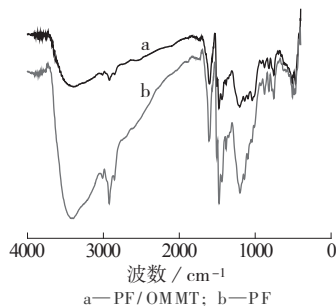


图7 PF、PF/OMMT的FTIR谱图

2.3 PF/MMT、PF/OMMT复合材料的性能

(1) 质量保持率

图8示出PF、PF/MMT、PF/OMMT的TG曲线。由图8可见,PF、PF/MMT、PF/OMMT的热分解可以分为三个阶段^[7-9]($< 400^\circ\text{C}$ 、 $400 \sim 550^\circ\text{C}$ 、 $> 550^\circ\text{C}$)。PF/MMT的质量保持率明显高于PF和PF/OMMT,其原因可归结为:MMT片层的纳米尺寸效应、大的比表面积和强的界面相互作用延缓了PF的分解,因此,最终PF/MMT在800℃后的质量保持率稳定为62.28%。有意思的是,PF/OMMT的质量保持率约为57.01%,仅略高于PF的56.36%。由图8还可看出,PF/MMT、PF/OMMT在低于400℃时呈现出热失重的差异,因此,此现象可能是CTAB高温下的热裂解诱导PF的分解,从而抵消了OMMT的改性效果。

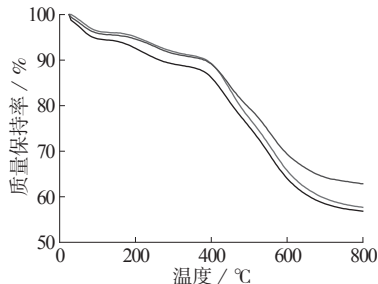


图8 PF、PF/MMT和PF/OMMT的TG曲线

(2) 压缩强度

根据质量保持率的对比分析发现,MMT对PF具有更为理想的改性效果,因此,仅对比分析PF和PF/MMT的相关性能。表1列出PF、PF/MMT经不同温度热处理后的压缩强度。

从表1可知,在300~500℃热处理下,PF/MMT

表 1 PF/PF/MMT 经不同温度热处理后的压缩强度

热处理温度 /℃	压缩强度 /MPa	
	PF	PF/MMT
300	22.8946	25.8946
400	11.8901	16.6631
500	4.9861	6.9830
600	3.8511	4.0088
700	4.3855	4.4611

的压缩强度明显高于 PF,这是因为 MMT 的片层为纳米级,虽然含量较少,但分散密度很大,使微裂纹很难扩展,因此强度得到了明显的提高。而 600℃以后压缩强度改善不明显,可能是因为 600℃以后 MMT 自身产生了晶型坍塌,对复合材料的改善效果就不能很好地体现出来。

(3) 高温热处理后的导电性能

表 2 列出经不同温度热处理后 PF 和 PF/MMT 的电阻率。由表 2 可知,600℃热处理后,材料的电阻率过高,已超出了仪器的测试范围。经 700℃热处理后,PF 和 PF/MMT 的电阻率急剧下降,PF 的电阻率为 0.55 Ω·cm,而 PF/MMT 的电阻率则为 2.73 Ω·cm。PF/MMT 的电阻率约为 PF 电阻率的 5 倍,这表明 PF/MMT 的耐热温度得以提高,在 700℃热处理后仍保持了一定的有机结构。

表 2 不同温度热处理后 PF 及 PF/MMT 的电阻率

热处理温度 /℃	电阻率 /Ω·cm	
	PF	PF/MMT
600		
700	0.55	2.73

3 结论

(1) XRD、TG、SEM 等分析表明,MMT 经有机化处理以后,有机链确实进入了 MMT 的层间,其层间距有了明显的增大。通过原位插层制备的 PF/MMT 和 PF/OMMT 复合材料中,MMT、OMMT 片层均有所

剥离,得到主要为剥离型的纳米复合材料。
(2) MMT 可有效提高 PF 的质量保持率。800℃热处理后,MMT 改性 PF 的质量保持率为 62.28%,改性效果明显。但 OMMT 的改性效果不够明显,仅为 57.01%,略高于 PF 的 56.36%。
(3) PF/MMT 的力学性能在 300~500℃要明显优于 PF。700℃热处理后 PF/MMT 的电阻率为 2.73 Ω·cm,远大于 PF 的 0.55 Ω·cm,说明 PF/MMT 的耐热性得到了提高,700℃热处理后仍保留了一定的有机结构。

参考文献

[1] Wang Jigang, Jiang Nan, Jiang Haiyun. Micro-structural evolution of phenol-formaldehyde resin modified by boron carbide at elevated temperatures[J] . Materials Chemistry and Physics, 2010, 120 (1) : 187 - 192.

[2] Wang Jigang, Jiang Nan, Jiang Haiyun. Effect of the evolution of phenol-formaldehyde resin on the high-temperature bonding[J] . International Journal of Adhesion & Adhesives, 2009, 29 (7) : 718 - 723.

[3] Okada A, Kawasumi M, Kurauchi T, et al. Synthesis and characterization of nylon 6-clay hybrid[J] . Polym Prep, 1987, 28: 447 - 448.

[4] 张玉清,彭淑鸽.插层复合材料[M] .北京:化学工业出版社,2006.

[5] 吕建坤.环氧树脂及高性能热塑性树脂与粘土插层复合的研究[D] .杭州:浙江大学,2001.

[6] 黄发荣,焦扬声.酚醛树脂及其应用[M] .北京:化学工业出版社,2003.

[7] Lin J, Ma C M. Thermal degradation of phenol resin/silica hybrid creamers[J] . Polym Degrad Stab, 2000, 9(2) : 229 - 235.

[8] Morterra C, Low J D I R. Studies of carbons: The pyrolysis of a phenol formaldehyde resin[J] . Carbon, 1985, 23 (5) : 525 - 530.

[9] Trick K A, Saliba T E. Mechanism of the phenolic resin in a carbon /phenolic composite[J] . Carbon, 1995, 33 (11) : 1509 - 1515.

STUDY ON THE SYNTHESIS AND PROPERTIES OF PHENOL FORMALDEHYDE
RESIN/MONTMORILLONITE NANOCOMPOSITES

Li Chenggang, Wang Jigang

(Jiangsu Key Laboratory of Advanced Metallic Materials, School of Materials Science and Engineering, Southeast University, Nanjing 211189, China)

ABSTRACT The phenol formaldehyde resin (PF) /montmorillonite (MMT) and PF/organic montmorillonite (OMMT) nano-composites were prepared by in-situ intercalative polymerization to improve the thermal stability of PF, and the mechanical and electrical properties of PF, PF/OMMT, PF/MMT after heat-treatment were compared. Results showed that PF/OMMT and PF/MMT were both exfoliation nanocomposites. comparing with PF/OMMT, the residual char yield of PF/MMT was increased more obviously, and the compressive strength was greatly improved too. The resistivity of PF and PF/MMT after being heat-treated at 700℃were 0.55 Ω·cm and 2.73 Ω·cm, which demonstrated that the heat-resistant temperature of PF/MMT was improved, and a certain organic structure was maintained.

KEYWORDS phenol formaldehyde resin, montmorillonite, composite, exfoliation, heat resistance