

二氧化硅修饰 MMT 及其在酚醛树脂中的应用研究

李美玲 齐暑华 吴江涛 李春华

(西北工业大学理学院应用化学系, 西安 710129)

摘要 采用溶胶-凝胶法制备二氧化硅修饰蒙脱土(MMT), 用硅烷偶联剂(KH-550)对其进行改性, 并制备了水溶性酚醛树脂(WPF)/MMT 复合材料。采用傅立叶变换红外光谱仪、扫描电子显微镜等对其进行分析。结果表明, 二氧化硅粒子与羟基发生了缩聚反应; MMT 表面上修饰了粒径在 400 nm 以下的二氧化硅粒子, 而且二氧化硅粒子修饰密度可以通过改变正硅酸乙酯与 MMT 的质量比来改变。MMT 在 WPF 基体中呈现“树枝”状分布, 并且形成插层结构和局部剥离结构; 加入修饰 MMT 后 WPF 在高温下的耐热性得到了明显的提高。当 MMT 质量分数为 5% 时, WPF/MMT 复合材料具有较好的力学性能。

关键词 二氧化硅 修饰 蒙脱土 酚醛树脂

蒙脱土(MMT) 由于具有独特的性质在很多领域得到广泛应用, 如用做催化剂或催化剂载体、有机物的吸附及硅酸盐基多孔材料等。近年来, 研究人员将 MMT 填充到聚合物基体中发现, 加入少量的 MMT(质量分数小于 5%) 便可使聚合物/MMT 复合材料的力学性能、热性能、阻隔性能及阻燃性能得到提高。但未改性 MMT 与高分子聚合物间的相容性较差, 研究人员采用各种表面修饰方法对 MMT 进行修饰以改善其与高分子聚合物间的相容性, 以期制备 MMT 在聚合物基体中插层甚至充分剥离的复合材料^[1]。

MMT 表面具有离子交换能力、边缘含有羟基、晶体的缺陷以及受损表面含有硅烷醇等特性^[2], 这些性质为 MMT 的表面修饰和功能化提供了良好的途径。MMT 最常用的表面修饰方法是采用烷基铵盐与之进行离子交换反应, 该法能够增大 MMT 的内层空间并且创造一个良好的亲有机环境。另一修饰方法即通过直接修饰反应在 MMT 的表面形成共价键。通过修饰改性可以将有机硅烷、有机分子甚至聚合物大分子修饰到 MMT 的表面上, 表面修饰法能够使有机成分与 MMT 间产生较之离子插层及物理吸附更紧密的结合^[3-4]。但是 MMT 的边沿区域很小、表面上的硅烷醇基团也很少, 因而能够有效在 MMT 表面上修饰的有机物很少。为了克服这一局限性, 笔者采用一种方便且可控性强的溶胶-凝胶过程, 该过程包括正硅酸乙酯(TEOS)的自水解和与 MMT 中硅烷醇基团缩聚, 生成的二氧化硅粒子通过共价键链接在层状 MMT 上。由于二氧化硅粒子含有大量的硅羟基, 二氧化硅粒子的引入使 MMT 的表面增加了大量可反应的硅羟基, 为进一步的修

饰改性提供了良好的基础。笔者用硅烷偶联剂 KH-550 对二氧化硅修饰 MMT 进行改性并且制备了水溶性酚醛树脂(WPF)/MMT 复合材料。

1 实验部分

1.1 原材料与试剂

Na-MMT: 粒径约为 70 μm , 径厚比 200, 浙江丰虹粘土化工有限公司;

苯酚: 分析纯, 天津市东丽区天大化学试剂厂;

甲醛: 化学纯, 36%~37%, 西安化学试剂厂;

氢氧化钠: 分析纯, 西安化学试剂厂;

正硅酸乙酯(TEOS): 分析纯, 天津市科密欧化学试剂有限公司;

KH-550、 γ -氨丙基三乙氧基硅烷: 化学纯, 南京立派化工有限公司。

1.2 主要仪器及设备

傅立叶变换红外光谱(FTIR)仪: WQF-310 型, 北京第二光学仪器厂;

扫描电子显微镜(SEM): JSM-6360LV 型, 日本电子株式会社;

热分析仪: Q600SDT 型, 美国 TA 公司;

差示扫描量热分析(DSC)仪: Q2910 型, 美国 TA 公司;

万能材料试验机: CMT5105 型, 深圳新三思材料检测有限公司;

摆锤冲击试验机: BC-50 型, 深圳新三思材料检测有限公司。

1.3 试样制备

(1) 修饰 MMT 的制备

笔者采用溶胶-凝胶法制备二氧化硅修饰 MMT。首先将 6 g MMT 加入 100 mL 去离子水中在室温下搅拌,直至形成均匀溶液;然后将所得溶液放入超声处理器中超声处理 1 h,再将 3、6、12 g TEOS 分别加入 3 份 50 g 无水乙醇中,待超声完成后将两溶液混合,在室温下反应 48 h;最后将所得反应液放入 50℃烘箱中烘干,将所得块状料研磨成粉,记为“Si-MMT”。

Si-MMT 的功能化处理。首先将 6 g Si-MMT 加入 100 mL 去离子水中,在高速剪切机下搅拌均匀;然后加入 50 g 无水乙醇与 3 g KH-550 进行反应,再用高速剪切机剪切 5 min 后超声处理 1 h,将反应液在室温下搅拌 48 h 后放入 50℃烘箱中烘干,记为 K-Si-MMT。溶胶-凝胶法修饰 MMT 的反应流程见图 1。

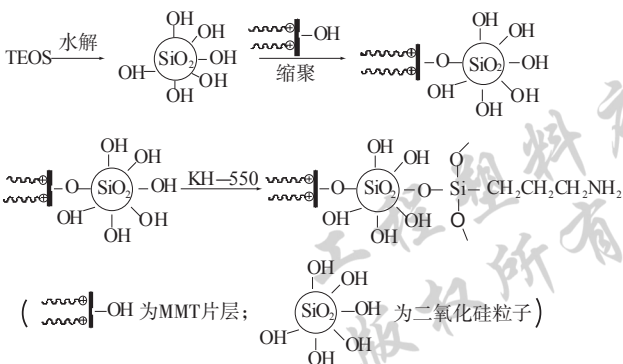


图 1 溶胶-凝胶法改性 MMT 的反应流程示意图

(2) WPF/MMT 复合材料的制备

首先将 100 g 熔融的苯酚倒入 500 mL 的三口烧瓶中,按苯酚与甲醛物质的量之比为 1:1.2 加入 133 g 甲醛溶液,加入适量催化剂;然后将 5 g (TEOS/MMT 的比例为 6/6) K-Si-MMT 加入三口烧瓶中开始反应。在 50℃下反应 3 h,加热升温到 90℃后反应 1 h,制得 WPF/MMT 复合材料,记为 M-WPF。

1.4 性能测试及表征

FTIR 分析:分辨率 4 cm⁻¹,扫描次数 32,光谱范围为 400~4000 cm⁻¹;

SEM 分析:加速电压 15 kV;

热性能分析:气氛为 N₂,升温速率 20℃/min,室温~800℃;

DSC 分析:升温速率为 10℃/min;

拉伸性能按照 GB/T 1447-2005 进行测试;

弯曲性能按照 GB/T 9341-2000 进行测试;

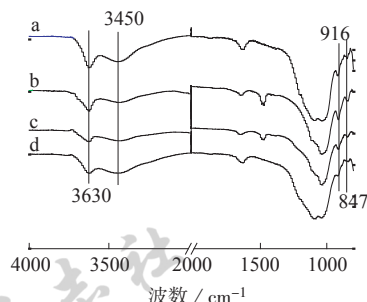
冲击强度按照 GB/T 1451-2005 进行测试。

2 结果与讨论

2.1 Si-MMT 的结构分析

(1) FTIR 分析

在溶胶-凝胶过程中,TEOS 能够与 MMT 的表面通过共价键链接并且可以进一步与其它水解的 TEOS 反应。因此 MMT 表面可以被二氧化硅网络或者粒子修饰,这主要取决于 TEOS 与 MMT 的质量比。图 2 为 Na-MMT 与修饰 MMT 的 FTIR 谱图。



a—Na-MMT; b—TEOS/MMT 质量比为 6:3;
c—TEOS/MMT 质量比为 6:6; d—TEOS/MMT 质量比为 6:12

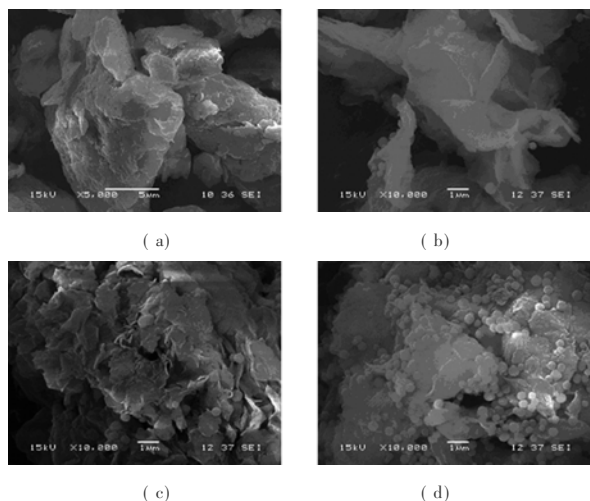
图 2 Na-MMT 与修饰 MMT 的 FTIR 谱图

由图 2 可知 MMT 表面已经发生反应,在 3630、3450 cm⁻¹ 附近出现的吸收峰为 MMT 表面羟基的伸缩振动峰,在 916、847 cm⁻¹ 附近出现的吸收峰分别为 AlAlOH、AlMgOH 上—OH 的弯曲振动峰^[5]。通过溶胶-凝胶法用二氧化硅对 MMT 的表面进行修饰后,所有这些特征吸收峰的强度都减弱了。吸收峰强弱的变化表明 TEOS 的水解过程中,缩聚反应不仅仅发生在二氧化硅溶胶粒子之间,二氧化硅溶胶粒子与 MMT 表面上的羟基之间也发生了缩聚反应。

(2) SEM 分析

图 3 为溶胶-凝胶法修饰后 K-Si-MMT 的 SEM 照片。从图 3 可以发现,二氧化硅粒子已经成功地接枝到 MMT 上。当 TEOS 与 MMT 的质量为 6:3 时,二氧化硅粒子的接枝密度很低,只有零星的二氧化硅粒子分布在 MMT 表面上。随着 MMT 的增加,二氧化硅粒子的接枝密度提高,此时二氧化硅粒子在 MMT 片层表面上的量有所增加;与图 3a 对比发现,溶胶-凝胶法将二氧化硅粒子接枝到 MMT 上的过程中本身也有一定程度的剥离,这为后续过程中 MMT 在树脂 WPF 基体中的剥离提供了一个良好的基础。

实验是在非催化条件下进行的,由图 2、图 3 可知,在 MMT 片层上有二氧化硅粒子生成。说明 MMT 在反应中不仅参与了缩聚反应,并且充当了催



(a)

(b)

(c)

(d)

a—Na-MMT; b—TEOS/MMT 为 6 3;

c—TEOS/MMT 为 6 6; d—TEOS/MMT 为 6 12

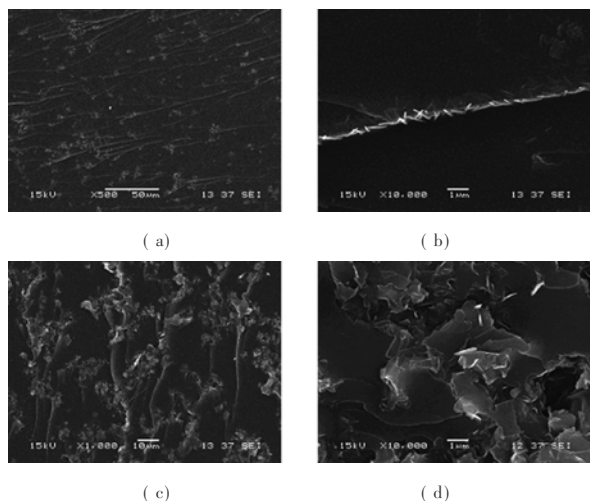
图 3 Na-MMT 与修饰 MMT 的 SEM 照片

化剂的角色^[3]。FTIR 谱图中羟基振动峰的峰值减小,说明硅烷醇与 MMT 片层上的羟基发生了缩聚反应。由于体系中的酸性单元只存在于 MMT 片层上,所以 TEOS 的水解缩合反应只能在 MMT 片层附近发生,而且酸性单元本身的酸性较弱使得水解缩合反应的速度较为平缓,在此反应条件下二氧化硅更倾向于呈现粒子形态。

2.2 M-WPF 复合材料的结构与性能

(1) MMT 在 WPF 中的分散

笔者将 TEOS 与 MMT 的质量比为 6 6 制得的改性 MMT 对 WPF 进行改性。图 4 为加入改性 MMT 前后 MMT 在 WPF 的 SEM 照片。



(a)

(b)

(c)

(d)

a—改性 MMT(×500); b—改性 MMT(×10000);

c—未经修饰的 Na-MMT(×1000);

d—未经修饰的 Na-MMT(×10000)

图 4 M-WPF 复合材料的 SEM 照片

从图 4a、图 4b 可以发现, MMT 在 WPF 基体中呈现“树枝”状分布。在“枝头”上, MMT 片层呈杂乱的聚集分布,但 MMT 片层已经被充分剥离成单片层结构。在“树枝”上, MMT 也被剥离成单片层,呈现出叠层状的线性结构,且叠层厚度不超过 2~3 个 MMT 单片层。二氧化硅粒子在 MMT 的表面接枝,引入了可反应性的功能型基团 Si—OH,其可以与酚羟基形成氢键甚至发生缩合反应。由于二氧化硅粒子是接枝在 MMT 片层上的,因此其在 WPF 基体和 MMT 之间起到了桥梁作用,提高了 MMT 的剥离程度及其在 WPF 中的分散。另一方面,二氧化硅的引入也使 MMT 结晶结构受到破坏,破坏后的晶体结构不规整,减小了 WPF 进入 MMT 层间的阻力。

从图 4c、图 4d 可以发现,相对于修饰后的 MMT 分散情况,此时 MMT 在 WPF 基体中团聚的很严重,且与树脂的相容性差。由图 4c 可知, MMT 几乎是以原始形貌分散于树脂中。图 4d 中复合材料形成了明显的空洞,说明 WPF 分子没有能够进入 MMT 的粒子之间,两者相容性很差。

(2) M-WPF 复合材料的耐热性能

纯 WPF 与 M-WPF 复合材料的 TGA 曲线如图 5 所示。

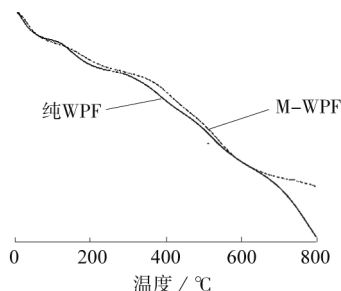


图 5 纯 WPF 与 M-WPF 复合材料的 TGA 曲线

从图 5 可以发现, 300℃之前纯 WPF 与 M-WPF 复合材料的质量保持率变化不大,这是因为低温时的质量损失主要是水分及一些小分子构成的,在加热初期很容易分解出来,虽然 MMT 的片层结构能够阻止小分子向外释放,但是由于树脂合成是在水中进行的,亲水性的 MMT 又吸收了大量的水分,因此耐热性的变化不明显。在 800℃时,纯 WPF 与 M-WPF 复合材料的质量保持率分别为 43.11% 和 56.78%,复合材料的热性能大幅度提高,且该阶段复合材料的热失重速率变慢。WPF 在 300℃后的分解主要分两个阶段,在 300~600℃之间 WPF 热解生成 CO、CO₂ 和 H₂ 等; 600~800℃之间 WPF 开始炭化,同时释放出 CH₄^[6]。复合材料之所以表现出更

优异的热性能是因为 MMT 片层有较大的纵横比,具有良好的气热阻隔作用,在高温条件下,复合材料中的 MMT 片层可以阻隔内部由于 WPF 分解而产生的小分子向表面迁移,同时也可延缓外界氧气和热量向内部迁移,延缓了 WPF 的分解过程^[7]。

(3) M-WPF 复合材料的力学性能

将玻璃纤维(GF)增强纯 WPF 与 MMT 质量分数为 5% 时 M-WPF 复合材料的力学性能进行了测试,结果如表 1 所示。

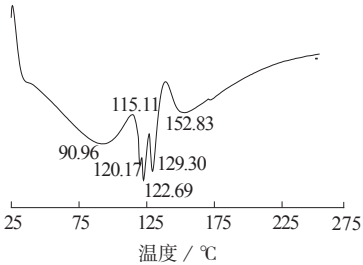
表 1 WPF/GF 与 M-WPF/GF 复合材料的力学性能

项目	拉伸强度 / MPa	弯曲强度 / MPa	冲击强度 / kJ · m ⁻²
WPF/GF	486.1	1 249.4	286.7
M-WPF/GF 复合材料	503.6	1 287.3	298.5

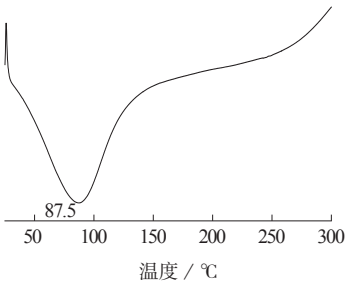
从表 1 可以看出,加入 MMT 后复合材料的综合力学性能得到一定程度的改善,拉伸强度和弯曲强度分别由 486.1、1 249.4 MPa 增大到 503.6、1 287.3 MPa。冲击强度也从 286.7 kJ/m² 提高到 298.5 kJ/m²,达到了增强增韧的效果。由 SEM 结果可知,MMT 在 WPF 基体中的分散较为理想,若能提高 MMT 在 WPF 基体中的分散性,提高复合材料的性能还有很大空间。

(4) 纯 WPF 与 M-WPF 复合材料的固化性能

图 6 为纯 WPF 与 MMT 质量分数为 5% 时的 M-WPF 复合材料的 DSC 曲线。



(a)



(b)

a—纯 WPF; b—MMT 质量分数为 5% 时的 M-WPF 复合材料

图 6 纯 WPF 与 M-WPF 复合材料的 DSC 曲线

纯 WPF 的固化过程可以分为两个阶段:115.11 ~152.83℃ 出现数个小的吸热峰;152.83 ~300℃ 出现一个大的放热峰。加入 MMT 后,聚集为一个独立的吸热峰,MMT 加入后能够加速 WPF 的第二阶段的反应^[8]。

3 结论

(1) 采用溶胶-凝胶法成功地将二氧化硅粒子修饰到 Na-MMT 上,初始 TEOS 与 MMT 的质量比不同,二氧化硅粒子在 MMT 片层上的修饰密度也不同。

(2) 质量比为 6:6 的 TEOS/MMT 制得的 K-Si-MMT 添加到 WPF 中对其进行改性,K-Si-MMT 在 WPF 中宏观上呈现出“树枝”状分散,从微观角度观察,MMT 片层呈现部分插层和部分剥离的分散。

(3) M-WPF 复合材料与纯 WPF 相比,在高温阶段的热性能大幅度提高,MMT 质量分数为 5% 的 M-WPF 复合材料具有较好的力学性能。

参考文献

[1] Ray S S, Okamoto M. Polymer/layered silicate nanocompo - sites: a review from preparation to processing[J]. Prog Polym Sci, 2003, 28(11) : 1 539 - 1 641.

[2] Qian Zhongzhong, Zhou Hu, Xu Xinfeng, et al. Effect of the grafted silane on the dispersion and orientation of clay in polyethylene nanocomposites[J]. Polymer Composites, 2009, 30(9) : 1 234 - 1 242.

[3] Shen Wei, He Hongping, Zhu Jianxi, et al. Grafting of montmorillonite with different functional silanes via two different reactionsystems[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2007, 313(1) : 268 - 273.

[4] Liu Peng. Polymer modified clay minerals: a review[J]. Applied Clay Science, 2007, 38(1/2) : 64 - 76.

[5] Qian Zhongzhong, Hu Guangjun, Zhang Shimin, et al. Preparation and characterization of montmorillonite silica nanocomposites: a sol gel approach to modifying clay surfaces[J]. Physica B, 2008, 403(18) : 3 231 - 3 238.

[6] 吴增刚,周特兴.悬浮缩聚法制备酚醛树脂/蒙脱土纳米复合材料[J]. 功能高分子学报, 2001, 14(4) : 449 - 452.

[7] Leszczy'nska A, Njuguna J, Pielichowski K, et al. Polymer/montmorillonite nanocomposites with improved roperties: part 1 thermal pI: thermal stability of montmorillonite nanocomposites based on different polymeric matrixes[J]. Thermochemica Acta, 2007, 454(1) : 1 - 22.

[8] L'opez M, Blanco M, Vazquez A, et al. Curing characteristics of resol-layered silicate nanocomposites[J]. Thermochemica Acta, 2008, 467(1/2) : 73 - 79.

SILICA MODIFIED ON MMT AND ITS APPLICATION ON PF

Li Meiling, Qi Shuhua, Wu Jiangtao, Li Chunhua

(Department of Applied Chemistry, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710129, China)

ABSTRACT Silica particles were crafted onto MMT by a sol-gel approach, and then it was functionally modified by KH-550. Finally, the modified MMT were used to prepare WPF/MMT composites. According to FTIR and SEM, condensation reaction between silica particles and hydroxyl groups happened. Silica particles whose size beyond 400nm was grafted on MMT and the grafting ratio could be controlled by varying the TEOS/clay mass ratio. MMT distributed in resin like "branch" and coexisted intercalation and exfoliation structure. After adding modified MMT into phenolic resin, the thermo performance of composite especially in high temperature condition was enhanced obviously, when MMT content was 5%, the WPF/MMT composite had good mechanical property.

KEYWORDS silica, modified, montmorillonite, phenolic resin

大型双螺杆挤压造粒机组首次实现国产化

5月11日,大橡塑公司生产的20万t级聚丙烯双螺杆挤压造粒机组在燕山石化一次开车成功,并在高速状态下连续运转50多小时。机组试运行结果表明各项指标满足生产要求。作为高聚物混炼加工关键设备,大型双螺杆挤压造粒机组实现国产化尚属首次。这套重大技术装备由大橡塑公司等6家单位联合研制,大橡塑公司生产。研发人员经过3年多的合力攻关,终于使大型双螺杆挤压造粒机组国产化项目大获成功,填补了国内空白。

据燕山石化化工二厂副厂长成卫成介绍,大型双螺杆挤压造粒机组的制造水平从一个侧面反映了一个国家在高聚物混炼加工技术及其装备研究领域的最新成就和综合实力。

我国引进一套35万t/年生产能力的双螺杆挤压造粒机组约需1200万美元。按照我国目前乙烯产能推算,需要引进35万t/年的大型双螺杆挤压造粒机组28套,耗资约4.5亿美元。目前我国有大中型乙烯装置20套,乙烯生产能力可达1700万t,产量在1400万t左右,居世界第三。而此前全球只有德国和日本的3家公司拥有成套大型双螺杆挤压造粒机组的设计和制造能力。我国作为世界第三大乙烯生产国,由于没有自主核心技术,大型乙烯关键设备只能长期依赖进口,致使外国企业垄断市场、联手抬价。

2007年,国家发改委制定乙烯工业中长期发展专项规划,提出加快乙烯工业重大技术装备国产化、产业化进程,努力实现关键技术和装备重点突破、跨越发展。“乙烯装置关键制造技术开发及设备制造”被列入当前国家重点鼓励发展的产业、产品和技术目录。作为乙烯生产过程下游工序的核心装备——大型栓螺杆挤压造粒机组是我国实现大型乙烯关键设备国产化的重要组成部分。(大连国资委)

我国通信塑料光纤跻身世界先进行列

我国已跻身通信塑料光纤世界先进行列。5月10日,江西大圣塑料光纤有限公司自主研发的我国首条通信用聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)塑料光纤生产线经过一年的调试运行,日产量突破80万米大关。检测表明,产品光损耗为184 dB/km,接近三菱的167 dB/km和东丽的176 dB/km。这种通信用PMMA塑料光纤产品在-50~75℃之间都可安全使用,使用寿命为15~20年,成为铜材缆线理想的替代

品。

塑料光纤是由高折射率的高聚物芯层和低折射率的高聚物包层制成的高导纤维,可在100米距离内传输百兆以太网信号,主要用于室内局域网配线。相对于以铜为介质的传统网络系统,塑料光纤传输系统具有高带宽、保密性能好、抗干扰能力强、防雷击、不用熔接与焊接、重量轻、柔性好、耐腐蚀、防潮湿、防震、无辐射等特点。与石英光纤系统相比,塑料光纤传输系统施工和接续简便、光源便宜、综合成本低,可以解决光纤到户“最后几百米”的接入难题。此外,塑料光纤在各类公用、专用局域网,特别是短距离和相对保密及有特殊环境要求的场合,都可以大显身手。

长期以来,我国塑料光纤发展缓慢,由于技术门槛高、投资大、风险高,国内企业望而生畏,国内使用的塑料光纤一直依赖进口。目前全球塑料光纤市场被日本的三菱、东丽和旭硝子三家公司瓜分。为了打破国外公司对塑料光纤市场的垄断局面,满足国内对通信PMMA塑料光纤的需求,江西大圣通过产学研联合研发模式,在通信用PMMA塑料光纤的研制和生产上取得突破,其开发的通信用PMMA塑料光纤实现了产业化生产,并达到国际先进水平。

陈伟说:“目前该公司通信用塑料光纤已经形成了规模生产能力,在江西井冈山市建成了国内第一条日产80万米通信用塑料光纤的生产流水线,并已申报了多项国家专利”。

(工塑网)

大口径HDPE水管生产线在青岛研制成功

日前,一种可生产直径1.2m大口径高密度聚乙烯(HDPE)供水管的塑料挤出设备,在青岛福润德塑料挤出技术有限公司研制成功并通过了专家鉴定。

鉴定专家称,青岛福润德研制的大口径HDPE供水管生产线高效节能,多项经济技术指标达到了国际先进水平。该设备生产的大口径HDPE供水管与传统的镀锌钢管和球墨铸铁管相比,不仅综合造价低,使用寿命长(50年左右),无毒、不结垢、耐腐蚀,而且强度高、耐冲击,抗应力开裂性能好,能有效提高供水管网的水质。管材内壁光滑,大大降低了供水能耗。同时,因该HDPE供水管韧性较高,对管基不均匀沉降的适应能力较强,对地下运动和载荷有较强的抵抗能力,能有效提高供水安全性。(茂)