

有机 - 无机同步聚合法制备水溶性酚醛树脂 / SiO_2 杂化材料及其应用

莫军连 齐暑华 张冬娜 李春华

史艳梅

(西北工业大学理学院应用化学系, 西安 710129) (沈阳黎明航空发动机集团有限责任公司, 沈阳 110043)

摘要 采用有机 - 无机同步聚合法使酚醛树脂(PF)的单体聚合和正硅酸乙酯(TEOS)的水解缩合反应同步进行制备了水溶性 PF/ SiO_2 杂化材料。红外光谱分析和扫描电镜分析表明, 在有机 - 无机同步聚合过程中, SiO_2 粒子与 PF 基体间形成有机、无机互穿网络结构, 并且实现了有机、无机两相间的强界面结合。采用差示扫描量热仪对杂化材料的固化行为进行了研究。热失重分析表明, 杂化材料的耐热性能明显提高, 大大拓宽了其应用范围。

关键词 二氧化硅 水溶性酚醛树脂 同步聚合法 杂化材料 溶胶 - 凝胶法

水溶性酚醛树脂(PF)可以消除或减少溶剂对环境的污染, 并降低生产成本。它可用于电气绝缘领域, 还可用作层压板胶粘剂、胶木压塑料、高档家具的表面油漆、金属防腐防锈涂层及水基聚合物凝胶交联剂等^[1]。通过溶胶 - 凝胶法将无机组分与水溶性 PF 复合, 可以制得有机 - 无机杂化材料, 从而提高水溶性 PF 的力学性能及耐热性。截至目前, 研究人员在 PF/ SiO_2 杂化材料的制备、形态和性能等研究方面已经取得了一定的进展^[2-5]。目前采用溶胶 - 凝胶法制备的 PF/ SiO_2 杂化材料主要是在酸性条件下完成的, 很少有在碱性条件下制备 PF/ SiO_2 杂化材料的报道。因此, 笔者在碱性催化条件下采用有机 - 无机同步聚合法制备 PF/ SiO_2 杂化材料, 使 PF 单体聚合和 SiO_2 前驱体水解缩合同步进行, 形成互穿网络, 大大提高了其应用范围。

1 实验部分

1.1 主要原材料

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;

正硅酸乙酯(TEOS): 分析纯, 天津市科密欧化学试剂有限公司;

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

1.2 主要仪器、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;

热重分析(TG)仪: Q50 型, 美国 TA 公司;

差示扫描量热(DSC)仪: Q2910 型, 美国 TA 公司;

扫描电子显微镜(SEM): JSM-6360LV 型, 日本电子株式会社。

1.3 水溶性 PF/ SiO_2 杂化材料的合成

将熔融的苯酚倒入 500 mL 的三口烧瓶中后, 按苯酚与甲醛 = 1:1.2(物质的量之比)的比例加入甲醛溶液, 并加入适量催化剂。将一定量 TEOS、蒸馏水和偶联剂加入烧杯中搅拌 30 min 后加入三口烧瓶中, 在 50℃ 下反应 1 h, 升温到 70℃ 后反应 3 h, 制得 PF/ SiO_2 杂化材料。

1.4 性能测试与表征

FTIR 测试: 分辨率 4 cm^{-1} , 扫描次数 32, 光谱范围为 400 ~ 4000 cm^{-1} ;

TG 分析: N_2 气氛, 升温速率 20℃/min, 温度范围为 25 ~ 800℃;

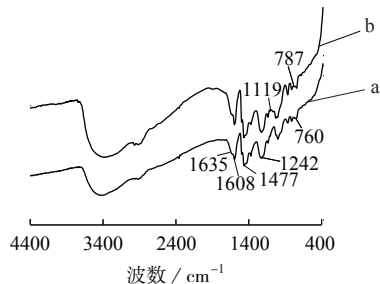
DSC 分析: 升温速率为 10℃/min, 温度范围为 25 ~ 300℃;

将试样在液氮中冷却后脆断, 断面真空喷金后用 SEM 观察微观形态并拍照, 加速电压 15 kV。

2 结果与讨论

2.1 FTIR 分析

水溶性 PF 与水溶性 PF/ SiO_2 杂化材料的 FTIR 谱图见图 1。TEOS 与 PF 的反应机理见图 2^[4]。



a—水溶性 PF; b—水溶性 PF/ SiO_2 杂化材料

图 1 水溶性 PF 及其杂化材料的 FTIR 谱图

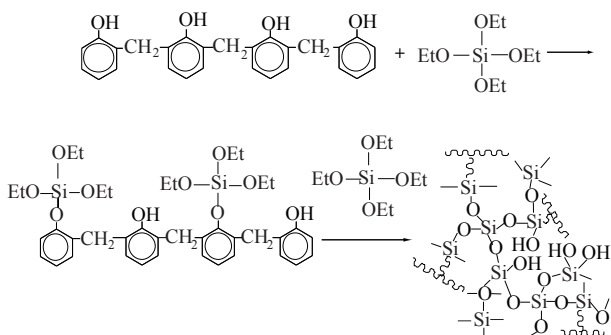


图2 PF与TEOS之间的反应机理

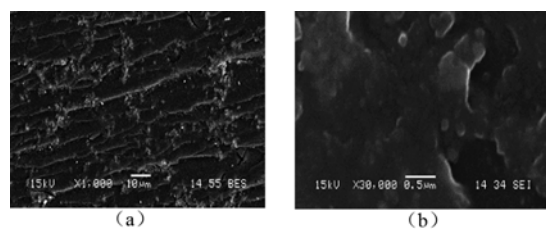
由图1可知,纯水溶性PF的特征吸收峰为:1242 cm⁻¹附近为酚羟基C—O键的伸缩振动吸收峰,1477 cm⁻¹附近为亚甲基的剪切振动吸收峰,1608 cm⁻¹附近为苯环骨架的振动吸收峰,1635 cm⁻¹附近为分子内的水所产生的吸收峰,3200 ~ 3600 cm⁻¹处为酚羟基的吸收峰。而在水溶性PF/SiO₂杂化材料的FTIR谱图中出现了新的吸收峰,即787、1119 cm⁻¹附近的Si—O—Si键对称和非对称伸缩振动吸收峰,但在其谱图中未发现Si—OH的吸收峰,说明SiO₂表面的Si—OH和PF发生了反应,生成了一种两相界面以共价键结合的杂化材料。

PF的缩聚反应与TEOS的水解反应同时进行,最终得到一种Si—O网络与PF网络互穿的杂化材料;同时TEOS水解产生了活性较大的硅羟基,这些活性硅羟基与PF间通过氢键和化学键发生了作用,降低了酚羟基的相对含量,并且在PF分子链上引入了Si原子。上述都有利于提高PF的耐热性能,从而达到TEOS改性PF的目的。

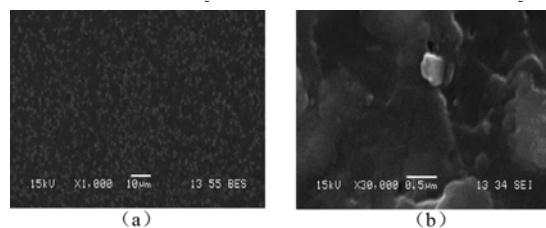
2.2 SEM分析

PF与SiO₂之间的相容性对最终形成的杂化材料的耐热性能和力学性能有着极大的影响。为了考查SiO₂在杂化材料中的分散情况,将水溶性PF/SiO₂杂化材料固化后,用SEM对其断面形貌进行了观察。图3~图5为不同SiO₂含量的水溶性PF/SiO₂杂化材料的SEM照片。

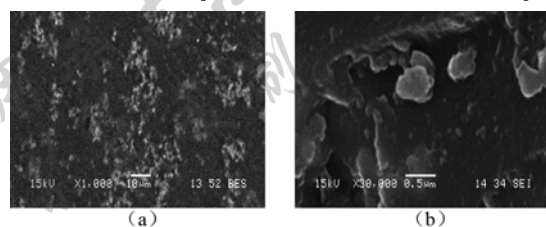
从图3a~图5a的低倍图中可知,SiO₂在PF树脂中分布较为均匀,但仍有部分粒子存在团聚现象。随着SiO₂含量的增加,团聚现象越来越明显,粒子以很多小团聚体的形式存在于树脂中,而粒子的大小则基本保持不变,这与K. Hargduchi等^[2]的研究结果一致。从图3b~图5b的高倍图中可以发现,引入SiO₂后,杂化材料表面出现了一些无明显边界的SiO₂突起。这是由于具有开放结构的Si—O网络易与PF相互贯穿、交联,随着Si—O网络的进一



a—放大1000倍;b—放大3万倍

图3 水溶性PF/SiO₂杂化材料断面的SEM照片(5% SiO₂)

a—放大1000倍;b—放大3万倍

图4 水溶性PF/SiO₂杂化材料断面的SEM照片(10% SiO₂)

a—放大1000倍;b—放大3万倍

图5 水溶性PF/SiO₂杂化材料断面的SEM照片(20% SiO₂)

步聚集,形成了一些无规的SiO₂富集相。随SiO₂含量的增加,杂化材料中SiO₂粒子的粒径和团聚程度增大并且在树脂内部包埋着许多大小约为100 nm的粒子。而且在该尺度下杂化材料的断面光滑,在SiO₂和PF树脂基体的界面之间没有发现空洞和裂痕,这说明偶联剂在两相间起到了桥联作用,在两相间的强界面作用下,SiO₂团聚体和PF基体间达到了充分混合,形成了互穿网络结构。

2.3 水溶性PF/SiO₂杂化材料的固化特性研究

图6、图7为水溶性PF及不同SiO₂含量的水溶性PF/SiO₂杂化材料的DSC曲线。

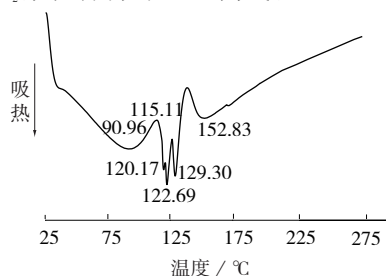


图6 水溶性PF的DSC曲线

由图6可知,对纯水溶性PF来说,其固化过程可分为两个阶段:在室温~120℃范围内,出现了一

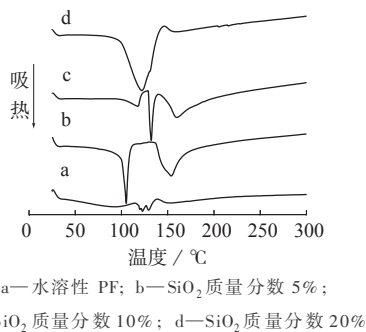


图 7 不同 SiO₂ 含量的杂化材料的 DSC 曲线

个很大的吸热峰, 主要是由树脂中存在的大量水的挥发所致。在 150 ~275 °C 范围内, 曲线出现了一个大的放热峰, 说明在此温度范围内, 随着温度的升高, 缩聚反应速率迅速增大, 放出大量的热。由图 7 可知, PF/SiO₂ 杂化材料在固化的第一阶段出现放热峰, 说明反应的放热量增加, 这可归结于 TEOS 发生缩聚反应而放出的热量。且在固化反应的第二阶段, 固化反应速率加快。产生这种现象的原因主要有两个: 一方面是由于 TEOS 发生缩聚反应放出热量; 另一方面是由于 TEOS 水解提供更多可反应基团, 与甲醛或 PF 等发生缩聚反应, 最终使固化反应速率加快。这与 FTIR 分析所得的结果一致, 即 SiO₂ 表面的羟基和 PF 发生反应, 在两相界面形成共价键。此外, 随着 SiO₂ 含量的增加, DSC 曲线上的吸热峰逐渐靠近, 尤其当 SiO₂ 质量分数为 20% 时, 曲线上只出现了一个吸热峰, 说明 PF 树脂与 SiO₂ 的相容性显著提高。

2.4 水溶性 PF/SiO₂ 杂化材料的耐热性能研究

图 8 为水溶性 PF 及不同 SiO₂ 含量的水溶性 PF/SiO₂ 杂化材料的 TG 曲线。

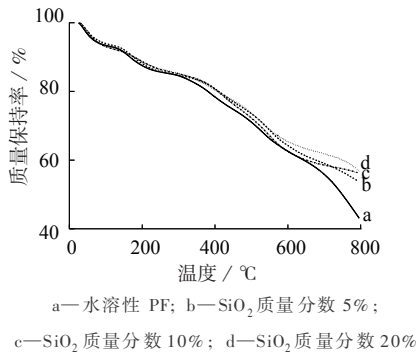


图 8 水溶性 PF 及不同 SiO₂ 含量的杂化材料的 TG 曲线

从图 8 可以看出, 水溶性 PF/SiO₂ 杂化材料的耐热性能都要优于纯水溶性 PF。尤其当温度超过 650 °C 后, 水溶性 PF/SiO₂ 杂化材料的耐热性能有了大幅度的提高。杂化材料耐热性能提高的主要原因

是 PF 的缩聚反应与 TEOS 的水解反应同时进行, 最终得到一种 Si—O 网络与 PF 网络互穿的杂化材料, 同时活性硅羟基与酚羟基间的氢键和化学键使得 SiO₂ 与 PF 间具有较强的界面作用和化学键作用。在互穿结构中, SiO₂ 在热失重过程中变成阻止分解挥发分迁移和热传导的屏障, 使互穿结构内部的树脂分解受到阻滞。此外, SiO₂ 本身就具有良好的耐热性能。在这些因素的共同作用下, 杂化材料的耐热性能得到了提高。

3 应用

PF 的应用已得到广泛认可, 其耐热性能的提高将大大扩展其应用范围。笔者优化了实验条件, 达到了绿色环保的要求。耐热性能的提高, 为 PF 在航空方面的应用提供了保障。笔者利用自制的水溶性 PF/SiO₂ 杂化材料与玻纤 (GF) 复合制备了复合材料, 为对比水溶性 PF/GF 复合材料与水溶性 PF/GF/SiO₂ 杂化材料的性能, 笔者分别对两种材料的性能进行了测试, 结果见表 1。

表 1 水溶性 PF/GF 及 PF/GF/SiO₂ 杂化材料的性能对比

项目	水溶性 PF/GF	水溶性 PF/GF/SiO ₂
冲击强度 / kJ · m ⁻²	287.82	347.52
弯曲强度 / MPa	1230.46	1311.89
拉伸强度 / MPa	488.21	561.01
表面电阻率 / Ω	2.88 × 10 ¹¹	2.16 × 10 ¹¹
体积电阻率 / Ω · cm	1.89 × 10 ¹¹	6.70 × 10 ¹⁰

由表 1 可知, PF/GF/SiO₂ 杂化材料的综合性能优于纯水溶性 PF/GF 复合材料。目前笔者所制备的水溶性 PF/SiO₂ 杂化材料已应用在国内航空领域的某些零部件上。

4 结论

(1) PF 的缩聚反应与 TEOS 的水解反应同时进行, 最终得到一种 Si—O 网络与 PF 网络互穿的杂化材料, 并且该杂化材料的两相界面间以共价键连结。

(2) 通过 SEM 可以看出, 制得的 SiO₂ 在树脂中分散较为均匀, 且随着 SiO₂ 含量的增加, 网络状结构的 SiO₂ 在树脂中所占的比例增大, 有机组分与无机组分的界面作用增强。

(3) DSC 研究表明, 与纯水溶性 PF 相比, 水溶性 PF/SiO₂ 杂化材料在固化反应第二阶段时其固化反应速率加快, 一方面是由于 TEOS 发生缩聚反应放出热量, 另一方面是由于 TEOS 水解提供更多可反应基团, 与甲醛或 PF 等发生缩聚反应, 并且随着 SiO₂ 含量的增加, 树脂与 SiO₂ 的相容性提高。

(4) TG 分析结果表明, 水溶性 PF/SiO₂ 杂化材

料的耐热性优于纯水溶性 PF,尤其在高温下(650℃以上),其质量保持率均提高到50%以上,SiO₂的引入使水溶性 PF 的耐热性能显著提高。

参考文献

- [1] 成跃祖.凝胶渗透色谱法的进展及其应用[M].北京:中国石化出版社,1993.
- [2] Haraguchi K, Usami Y, Yamamura K, et al. Morphological investigation of hybrid materials composed of phenolic resin and silica prepared by in situ polymerization[J]. Polymer, 1998, 39(25): 6243-6250.

- [3] Haraguchi K, Usami Y, Ono Y. The preparation and characterization of hybrid materials composed of phenolic resin and silica[J]. Journal of Materials Science, 1998, 33(13): 3337-3344.
- [4] Chiang C L, Ma C C. Synthesis characterization, thermal properties and flame retardancy of novel phenolic resin/silica nanocomposites[J]. Polymer Degradation and Stability, 2004, 83(2): 207-214.
- [5] Garcia G M V, Castano V M, Hernandez P G, et al. Preparation and characterization of SiO₂-functionalized phenolic resin hybrid materials[J]. Advances in Polymer Technology, 2002, 21(2): 116-124.

WATER SOLUBLE PHENOLIC RESIN/SiO₂ HYBRID MATERIALS PREPARED BY ORGANIC-INORGANIC COPOLYMERIZATION PROCESS AND THEIR APPLICATION

Mo Junlian, Qi Shuhua, Zhang Dongna, Li Chunhua

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

Shi Yanmei

(Shenyang Liming Aero-Engine Group Co. Ltd., Shenyang 110043, China)

ABSTRACT The water soluble phenolic resin/SiO₂ hybrid materials are prepared by organic-inorganic copolymerization technique that the polymerization of phenolic resin monomers and the hydrolysis polycondensation reaction of tetraethyl orthosilicate process at the same time. FTIR and SEM analyses indicate that SiO₂ particles and phenolic resin matrix form organic-inorganic interpenetrating network, and there are strong combinations between organic-inorganic phases. DSC is applied to study the curing behavior of hybrid materials. TGA analysis indicates that the thermal stability of hybrid materials is improved after adding SiO₂ particles into phenolic resin matrix.

KEYWORDS SiO₂, water soluble phenolic resin, copolymerization, hybrid material, sol-gel process

优惠销售 2000~2009 年中国工程塑料加工应用技术研讨会《论文集》及论文集光盘

中国工程塑料工业协会加工应用专委会为了配合 2000~2009 年先后召开的中国工程塑料加工应用技术研讨会共编辑、出版了 10 本《论文集》。其内容涉及工程塑料及通用塑料的合成与改性、加工、应用、测试、模具、设备新技术,以及文献综述、评论等,尤其突出了我国工程塑料行业发展规划、热点分析,应对 REACH、RoHS 的对策等行业规则、政策。现尚有部分《论文集》,以及应广大读者要求加工制作的论文集光盘,以优惠价格(含邮费)销售,欢迎订阅。

1. 《论文集》, 优惠价为 260 元/套, 单册价格如下:

《2009 年中国工程塑料复合材料技术研讨会论文集》, 论文 100 篇, 正文 351 页, 50 元/册;

《2008 年中国工程塑料复合材料技术研讨会论文集》, 论文 100 篇, 正文 351 页, 45 元/册;

《2007 年中国工程塑料复合材料技术研讨会论文集》, 论文 100 篇, 正文 343 页, 40 元/册;

《2006 年中国工程塑料加工应用技术研讨会论文集》, 论文 100 篇, 正文 346 页, 含中国工程塑料工业“十一五”发展规划, 35 元/册;

《2005 年中国工程塑料复合材料技术研讨会论文集》, 论文 100 篇, 正文 338 页, 30 元/册;

《2004 年中国工程塑料加工应用技术研讨会论文集》, 论文 100 篇, 正文 337 页, 25 元/册;

《2003 年塑料助剂和塑料加工应用技术研讨会论文集》, 论文 105 篇, 正文 373 页, 20 元/册;

《2002 年中国工程塑料加工应用技术研讨会论文集》, 论文 100 篇, 正文 351 页, 20 元/册;

《2001 年中国工程塑料加工及模具技术研讨会论文集》, 论文 80 篇, 正文 270 页, 20 元/册;

《2000 年中国工程塑料加工应用技术研讨会论文集》, 论文 100 篇, 正文 339 页, 20 元/册。

2. 论文集光盘, 优惠价为 170 元/盘。

本光盘除收录上述 10 本《论文集》的全部内容外, 还包括约 2000 人次的会议代表通讯录。

凡需购买《论文集》或论文集光盘的读者, 请尽快办理邮购手续。汇款时请注明“论文集”或“论文集光盘”。

邮局汇款

收款单位: 山东济南市 108 信箱杂志社 邮编: 250031

电话: (0531) 85878057 85878223 85878278

传真: (0531) 85947355 85878057

银行汇款

户名: 中国兵器工业集团第五三研究所

开户银行: 济南市工商银行经十一路支行

帐号: 1602001229014425546

网上订购 <http://www.epa1973.com>