

空心玻璃微球改性酚醛树脂的研究^{*}

苗蔚 程文喜 伊振斌

(河南工业大学材料科学与工程学院, 郑州 450007)

摘要 研究了空心玻璃微球对酚醛树脂(PF)的影响,通过光学显微镜和红外光谱证实了空心玻璃微球的存在。加入质量分数为 5% 的空心玻璃微球时,PF 的硬度和热稳定性均得到提高,在空心玻璃微球小于等于 15 μm 时高于纯 PF。固定空心玻璃微球为 15 μm ,PF 的硬度和热稳定性随着玻璃微球含量的增加先迅速后缓慢提高;冲击强度则随含量的增加先增加后降低,在质量分数 5% 时达到最大值。

关键词 空心玻璃微球 酚醛树脂 冲击强度 硬度 热稳定性

随着建筑业的发展,树脂基复合材料以其质轻、比强度高、透光性好和装饰性强等优点,已经被广泛地应用于各种建筑结构中。酚醛树脂(PF)以其优异的防火性能倍受重视,这推动了人们对 PF 复合材料的研究和开发。高强、耐热型改性 PF 已被大量的开发和应用。但随着科技进步,纯 PF 的性能已不能满足许多高新技术领域的要求。利用各种方法对 PF 进行改性,已成为 PF 研究的核心内容,并已经取得了一些显著的成绩^[1-4]。空心玻璃微球耐高温、耐腐蚀、蠕变低、质量轻、化学稳定性好,具有优良的力学性能和热物理性能,在建材、塑料、橡胶、涂料等领域得到广泛应用,可作为填充材料、保温材料、研磨介质、过滤材料,亦可用于标志牌、屏幕、薄膜等各种回收物品,多取自于火力发电厂的粉煤灰“废物”,来源广泛,具有巨大的应用空间^[5-8]。

笔者采用空心玻璃微球改性 PF,利用空心玻璃微球的硬度、低密度和相比于实心球的弹性,在提高 PF 硬度和刚性的基础上,对其弹性或韧性影响较小。而且改性后的 PF 密度低,对于一些对质量要求较为严格的场所会有较好的应用。

1 实验部分

1.1 主要原材料

空心玻璃微球: 10、15、45、75 μm , 南通海科技发展有限公司;

PF 粉: 工业级, 内含质量分数 4% 的六次甲基四胺, 上海塑料厂;

KH-550: 偶联剂, 曲阜市万达化工有限公司。

1.2 主要设备及仪器

光学显微镜: Axio Imager A1m 型, 德国蔡司公司;

红外光谱仪: IRprestige-21 型, 日本岛津公司;

硬度计: PTC 511A 型, 美国 PTC 公司;

冲击试验机: XJ-300A 型, 吴忠市材料试验机有限公司;

热失重仪: WCT-2C 型, 中国北京光学仪器厂;

平板硫化机: XLB-D/Q 400 $\times$ 400 型, 郑州鑫和机器制造有限公司;

行星式四头混料机: II 型, 东莞市兴万电子厂;

电热鼓风干燥箱: 101-2ABS 型, 北京市光明医疗器械厂。

1.3 试样制备

(1) 空心玻璃微球的处理

将 20 g 空心玻璃微球倒入 100 mL 烧杯中, 然后加入 1 g 偶联剂 KH-550、60 mL 无水乙醇, 然后滴入 5 滴 20% 盐酸乙醇溶液, 用玻璃棒搅拌均匀。把烧杯放入恒温 50℃ 的水浴锅中磁力搅拌 2 h, 蒸干液体后得到固体粉末。所得粉末在空气中晾干后继续在 80℃ 下烘 2 h, 然后研磨、过筛、密封备用。

(2) 空心玻璃微球填充改性 PF 的合成

将 PF 粉和空心玻璃微球研磨混合后, 压制成样条, 尺寸为 100 mm $\times$ 10 mm $\times$ 4 mm, 压制温度为 180℃, 压制时间为 10 min, 压力为 10 MPa。后固化曲线为: 100℃ 保温 4 h。同样方法合成了未加空心玻璃微球的 PF。表 1 列出纯 PF 及不同含量的空心玻璃微球填充改性 PF。

1.4 性能测试与表征

显微镜分析: 放大倍数为 500 倍;

红外分析: 将样品破碎成小碎片, 然后在研钵中研磨成粉末状, 取少量样品粉末放入 KBr 中压片, 把压片放入红外光谱仪内进行测试;

^{*} 河南工业大学博士基金项目(2007BS018)

收稿日期: 2009-09-17

表 1 纯 PF 及不同含量的空心玻璃微球填充改性 PF

样 品	PF 质量分数 / %	玻璃微球质量分数 / %	玻璃微球粒度 / μm
纯 PF	100	0	
PF5 G2	95	5	75
PF5 G3	95	5	45
PF5 G8	95	5	15
PF5 G12	95	5	10
PF2 G8	98	2	15
PF10 G8	90	10	15
PF20 G8	80	20	15
PF30 G8	70	30	15

热失重分析: 温控范围为 0 ~800 $^{\circ}\text{C}$, 升温速率 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$, 在静止空气中, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 做参比样。样品在电子分析天平上称量;

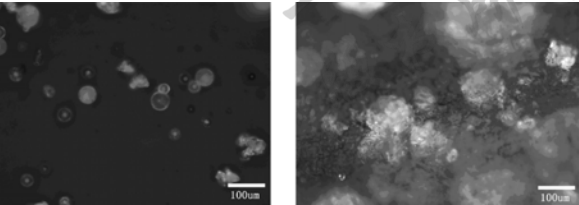
冲击性能按照 GB/T 1043 –1993 测试;

硬度测试: 每个样条测 10 次并取其平均值。

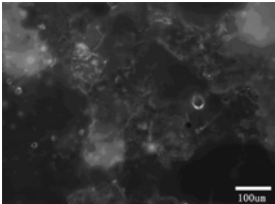
2 结果与讨论

2.1 显微镜形貌分析

图 1 为空心玻璃微球及其填充 PF 断面的光学显微镜照片。由图 1a 可知, 所用空心玻璃微球是具有球星外形的中空微球。从图 1b、图 1c 中可以明显地看出空心玻璃微球的存在, 同时还可以发现有部分微球在树脂中没有完全分散开, 团聚在一起。



(a) (b)



(c)

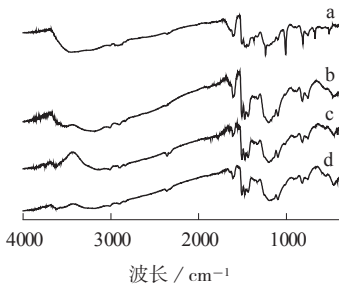
a—15 μm 空心玻璃微球; b—PF8G3; c—PF5G12

图 1 光学显微镜照片

2.2 红外分析

图 2 为纯 PF 及空心玻璃微球改性 PF 的红外光谱。从图 2 可以看出, 纯 PF 在 1008、1236 cm^{-1} 各有一个吸收峰, 分别对应树脂中的醇羟基和酚羟基。当加入空心玻璃微球填充改性后, 样品在 1 095 cm^{-1} 均出现一个吸收峰, 这是由空心玻璃微球中 Si—O—Si 振动引起的, 这证明了改性后的 PF 中空

心玻璃微球的存在。



a—纯 PF; b—PF5G2; c—PF5G8; d—PF5G12

图 2 纯 PF 及改性 PF 的红外光谱

2.3 空心玻璃微球颗粒大小对 PF 的影响

表 2 列出了不同颗粒大小的空心玻璃微球对填充 PF 力学及热性能影响。从表 2 可以看出, 纯 PF 的冲击强度为 6.72 kJ/m^2 , PF 中加入 75 μm 空心玻璃微球后, 冲击强度下降为 5.34 kJ/m^2 ; 当分别为 45、15、10 μm 时, 改性 PF 的冲击强度相应提高到 6.24、10.6、13.4 kJ/m^2 。这表明在相同含量下, 填充改性 PF 的冲击强度随空心玻璃微球的粒径减小而提高, 且粒径低于 15 μm 时, 所得 PF 的冲击性能已经优于纯 PF。这是由于无机颗粒填充改性聚合物时, 无机颗粒的粒径较大, 在树脂中形成较大的岛屿, 阻隔了树脂分子的连续性。

一般说来, 无机粒子的粒径越小, 提高效果越明显。PF 中加入质量分数为 5% 的空心玻璃微球后硬度提高, 并随着空心玻璃微球粒径减小, 硬度先增大后减小, 在 15 μm 时达到最大值为 92.1, 这是因为空心玻璃微球的硬度比纯 PF 的高, 而且在相同含量下, 微球的粒径越小, 所用微球的数目越多, 提高效果就越显著。

笔者对酚醛进行热性能分析, 以 PF 损失 10% 质量时的温度 T_{10} 为参照进行了比较, 结果如表 2 所示。由表 2 可以看出, 加入空心玻璃微球后树脂的耐热性提高, 这是因为空心玻璃微球耐热性和隔热性能好, 隔绝了热向树脂内部的传递, 而且微球的粒径越小, 效果越好。

表 2 玻璃微球大小对 PF 的力学及热性能影响

样品	冲击强度 / $\text{kJ} \cdot \text{m}^{-2}$	显微硬度	$T_{10}^{(1)} / ^{\circ}\text{C}$
纯 PF	6.72	72.3	405
PF5G2	5.34	84.3	408
PF5G3	6.24	85.8	411
PF5G8	10.6	92.1	431
PF5G12	13.4	91.2	435

注: 1) T_{10} 为材料损失 10% 质量时的温度, 下同。

2.4 空心玻璃微球含量对 PF 的影响

表 3 为空心玻璃微球 15 μm 条件下, 纯 PF 及

不同含量的空心玻璃微球填充 PF 的力学及热性能影响。由表 3 可以看出, 空心玻璃微球的质量分数小于 5% 时, PF 的冲击强度随空心玻璃微球的增加而提高, 在质量分数为 5% 时达到最高值 10.6 kJ/m², 是纯 PF 的 1.6 倍。当空心玻璃微球的含量高于 5% 时, 冲击强度下降, 且随着其含量的提高, 冲击强度减小; PF 的硬度随着空心玻璃微球含量的增加而提高, 在空心玻璃微球质量分数小于 5% 时, 增加迅速, 随后变缓, 这是由于玻璃微球的硬度大于纯树脂的硬度; 此外, PF 的耐热性得到提高, 原因在于空心玻璃微球耐热性和隔热性能好, 隔绝了热向树脂内部的传递, 当空心玻璃微球质量分数大于 10% 时, 树脂的耐热性趋于定值。

表 3 空心玻璃微球含量对 PF 的力学及热性能影响

样品	冲击强度 /kJ·m ⁻²	显微硬度	T ₁₀ /℃
纯 PF	6.72	72.3	405
PF2G8	8.31	81.3	421
PF5G8	10.6	92.1	431
PF10G8	8.13	94.9	436
PF20G8	6.52	97.3	438
PF30G8	6.13	98.6	438

在生产加工工艺过程中, 填充高性能空心玻璃微球能够降低树脂的用量, 提高树脂的性能。填充 8% 的高性能空心玻璃微球就能减少 15% 以上的树脂用量。在 PF 磨具中, 用空心玻璃微球代替传统的碳酸钙填料, 可以减轻 10% 的磨具质量, 有利于磨具的运输与应用, 而且磨具的冲击韧性和磨削效果也得到提高。在深水浮体中, 用空心玻璃微球填充树脂, 可以大幅度地降低浮体的质量, 而且浮体破损后还可以继续浮在水面上继续发挥作用等。

STUDY OF HOLLOW GLASS MICROSPHERE MODIFIED PHENOLIC RESIN

Miao Wei, Cheng Wenxi, Yi Zhenbin

(College of Materials Science and Engineering, Henan University of Technology, Zhengzhou 450007, China)

ABSTRACT The effect of hollow glass microsphere (HGS) on phenolic resins (PRs) were investigated. The addition of 5wt% of HGS into PR led to the increase of hardness and thermal stability. As the particle size of HGS ≥800 meshes, the impact strength of modified PR was higher than pure PR, and as the particle size of HGS kept the same (800 meshes) , the hardness and thermal stability of the modified PR increased along with the raise of HGS content, while the impact strengths firstly increased and then decreased, which reached the top at 5wt% of HGS.

KEYWORDS hollow glass microsphere, phenolic resin, impact strength, hardness, thermal stability

美国企业瞄准中国聚氨酯市场

美国空气化工产品公司在近日发布的一份新闻稿中称, 上周该公司已在江苏南京建成一座特种胺厂, 为聚氨酯添加剂和环氧树脂市场的本地客户提供支持。

据了解, 该工厂坐落于南京化学工业园内, 今后将为空

3 结论

(1) 通过显微镜照片和红外光谱证实了空心玻璃微球加入到 PF 中。

(2) 固定空心玻璃微球质量分数为 5%, 研究颗粒大小对 PF 的影响, 发现改性 PF 的冲击强度、硬度和耐热性均随空心玻璃微球粒径的减小而提高。

(3) 用 15 μm 的空心玻璃微球研究微球含量对 PF 性能的影响, 树脂的冲击强度先随着空心玻璃微球的含量的增加先增加后降低, 在质量分数 5% 时达到最高值 10.6 kJ/m², 是纯 PF 的 1.6 倍, 而 PF 的硬度和耐热性均随空心玻璃微球含量的增加先快速而后缓慢增加。

参考文献

[1] 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.

[2] 彭进, 张琳琪, 邹文俊, 等. 超细硫化粉末丙烯酸酯橡胶增韧酚醛树脂及其在有机磨具中的应用研究[J]. 信阳师范学院学报, 2008, 21(4): 547 - 550.

[3] 刘杰, 张富新, 张文美, 等. 酚醛树脂基减摩复合材料的研究[J]. 信阳师范学院学报, 2002, 15(1): 98 - 100.

[4] 程文喜, 苗蔚, 席秀娟, 等. 硼改性酚醛树脂的合成与性能[J]. 2008, 25(10): 25 - 27.

[5] Schmitt M L, Shelby J E, Hall M M. Preparation of hollow glass microspheres from sol-gel derived glass for application in hydrogen gas storage[J]. J Non-Crystalline Solids, 2006, 352: 626 - 623.

[6] 徐岩, 王长春. 粉煤灰制多孔玻璃微珠[J]. 煤炭工程, 2005(2): 65 - 67.

[7] 李鹏, 刘德安, 杨学忠. 微球复合泡沫材料的研究和应用[J]. 玻璃钢/复合材料, 2000, 7(4): 21 - 24.

[8] 王贵军, 樊洪斌, 宋六九, 等. 玻璃微珠在复合材料中的应用[J]. 纤维复合材料, 2001, 11(3): 11 - 12.

气化工供应差异化产品, 此类产品可根据本地需求在本地定制。工厂目前主要生产聚氨酯添加剂及环氧树脂添加剂系列产品, 可广泛应用于涂料、墨水、粘合剂、建筑、电器及汽车等不同领域。该公司表示, 新厂将大大增强空气化工在中国及其它亚洲国家高性能材料业务的供应链能力。(慧聪网)