

PF/NBR/SiO₂ 三元杂化网络结构复合材料的研究

李 智 詹茂盛 肖 威

(北京航空航天大学材料科学与工程学院, 北京 100083)

摘要 在理论分析的基础上, 提出了 PF/NBR/SiO₂ 三元杂化网络结构复合材料的微观聚集态模型; 通过溶胶-凝胶反应使正硅酸乙酯在酚醛树脂(PF)中发生原位聚合反应, 制得 PF/二氧化硅(SiO₂)二元杂化复合材料; 再将 PF/SiO₂ 二元杂化复合材料与丁腈橡胶(NBR)混炼杂化, 制得 PF/NBR/SiO₂ 三元杂化网络结构复合材料。性能测试结果表明, 与不含 SiO₂ 的 PF/NBR 复合材料相比, PF/NBR/SiO₂ 三元杂化网络结构复合材料的密度、冲击强度、拉伸强度、拉伸弹性模量及断裂伸长率、玻璃化转变温度均有较大提高。

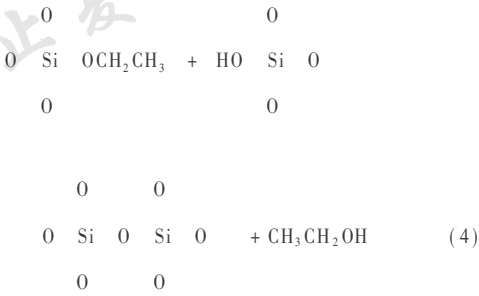
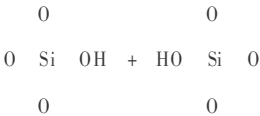
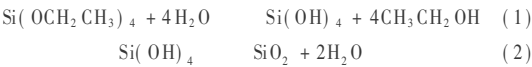
关键词 杂化复合材料 酚醛树脂 丁腈橡胶 SiO₂

酚醛树脂(PF)是世界上最早实现工业化的合成树脂, 迄今已有近百年的历史^[1,2]。PF 以其优异的耐化学药品性、电绝缘性、成型加工性、阻燃性及力学强度等特点被广泛应用于各个领域^[3,4]。目前, 为适应现代汽车、航空航天和电子工业的发展与需求, 高性能 PF 及其复合材料倍受关注, 例如, 有橡胶增韧改性 PF、热塑性树脂改性 PF、腰果壳油改性 PF、桐油改性 PF、芳烷基醚改性 PF、酰亚胺改性 PF、纤维增强 PF 等^[5~9]。笔者在理论分析的基础上建立了 PF/NBR/SiO₂ 三元杂化网络结构复合材料的微观聚集态模型; 采用溶胶-凝胶法使正硅酸乙酯(TEOS)在 PF 中发生原位聚合反应, 先制得 PF/二氧化硅(SiO₂)二元杂化复合材料; 并将 PF/SiO₂ 二元杂化复合材料与丁腈橡胶(NBR)混炼杂化, 制得 PF/NBR/SiO₂ 三元杂化网络结构复合材料。通过红外光谱(IR)分析、动态粘弹性(DMA)分析、冲击强度和拉伸性能测试, 研究了 PF/SiO₂ 二元杂化复合材料、PF/NBR/SiO₂ 三元杂化网络结构复合材料的性能。

1 理论基础

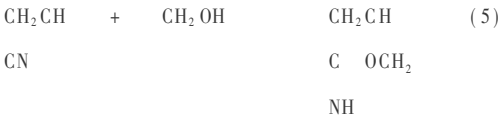
1.1 SiO₂ 网络的形成

将先驱体 TEOS 在 PF 溶液中水解, 在进行原位聚合生成 SiO₂ 微结构的同时, 逐渐缩合成 SiO₂ 网络, 并将 PF 包埋在该网络中。TEOS 水解和聚合反应如式(1)~式(4)所示。



1.2 PF/NBR 化学结构的形成

PF 与 NBR 的化学反应有以下两种可能^[5~8]:
(1) 在 H⁺ 存在下, PF 中的羟甲基与 NBR 中的 C=N 发生加成反应, 如式(5)所示。

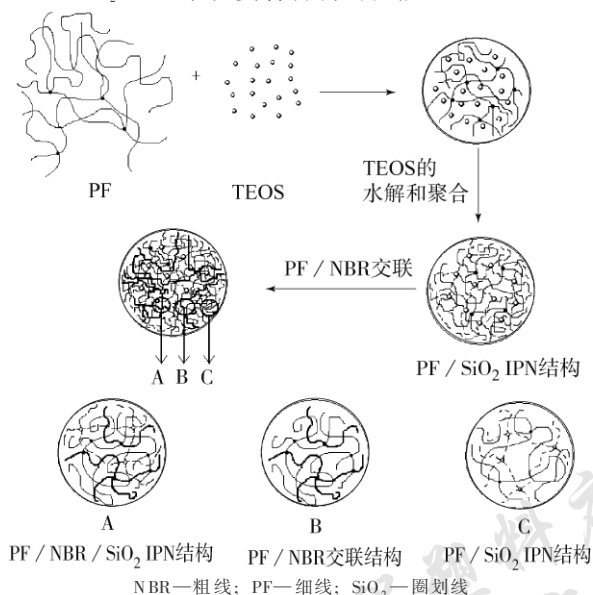


(2) PF 中的酚羟基和羟甲基分别与 NBR 中的丁二烯单元中的双键发生加成反应, 如式(6)所示。



这种反应至少增加了 PF 与 NBR 间的相容性。
1.3 PF/NBR/SiO₂ 三元杂化网络结构的形成
根据上述推测, PF/NBR/SiO₂ 三元杂化复合材

料的结构可能存在三种相畴:①PF/NBR交联网络;②PF/SiO₂互穿网络(IPN),SiO₂与PF之间主要是氢键作用^[10~15];③PF/NBR/SiO₂三元IPN,其聚集态结构模型如图1所示。这种结构必将影响PF/NBR/SiO₂三元杂化复合材料的性能。



2 实验部分

2.1 主要原材料

PF: 山东济南圣泉海沃斯化工有限公司;

TEOS: 北京化学试剂公司;

NBR: 荷兰 DSM 公司;

六次甲基四胺(HMTA): 北京益利精细化学品有限公司;

无水乙醇(CH₃CH₂OH): 北京化工厂;

乙酸(CH₃COOH): 北京化工厂。

2.2 实验仪器、设备

红外光谱仪: Nexus-470 FTIR 型, 美国 Nicolet 公司;

动态热机械分析仪: DMTA-TV 型, 美国流变科学仪器公司。

2.3 PF/SiO₂二元杂化复合材料的制备

制备PF/SiO₂二元杂化复合材料的工艺路线是:(1)将PF完全溶于无水乙醇中;(2)加入TEOS,并充分搅拌;(3)加入水和乙酸催化剂,充分搅拌,制得均匀溶液;(4)室温下敞口放置72h,然后在90℃下真空干燥2h;(5)将所得物料粉碎,研磨成粉末,即得到PF/SiO₂二元杂化复合材料。

通过改变TEOS加入量,可制得PF含量均为

100份、SiO₂含量分别为2.5、5、10、15、20、25份的PF/SiO₂二元杂化复合材料。

2.4 PF/NBR/SiO₂三元杂化复合材料的制备

将100份NBR和适量HMTA分别与上述SiO₂含量不同的PF/SiO₂二元杂化复合材料混合、塑炼,进行模压成型,经180℃固化处理3h,制得PF/NBR/SiO₂三元杂化网络结构复合材料。另外,为了对比,还制备了PF/NBR(100/100)复合材料,同样经过180℃固化处理3h。

2.5 性能测试

PF/NBR/SiO₂三元杂化复合材料的分子结构用红外光谱仪分析;

动态粘弹性用动态热机械分析仪测试;

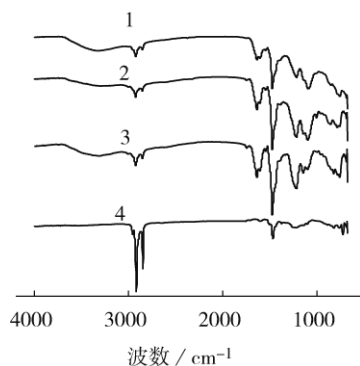
冲击强度和拉伸性能分别按GB/T 1843-1996和GB/T 1040-1992测试。

3 结果与分析

3.1 IR光谱

3.1.1 PF/SiO₂二元杂化复合材料的IR分析

图2是纯PF和PF/SiO₂二元杂化复合材料的IR谱图。由图2可知,纯PF和PF/SiO₂二元杂化复合材料的IR谱图均在2850 cm⁻¹和2912 cm⁻¹处出现吸收峰。分析表明,这两个吸收峰是PF分子中亚甲基的对称伸缩振动和非对称伸缩振动所致;在1479 cm⁻¹和1215 cm⁻¹处的吸收峰分别表示PF分子中的酚羟基变形振动吸收峰和伸缩振动吸收峰。与纯PF的IR谱图相比,PF/SiO₂二元杂化复合材料的IR谱图还在3320 cm⁻¹和1636 cm⁻¹处出现了明显的吸收峰,这是因为TEOS在水解杂化过程中吸收了水分子,因此在IR谱图出现了H—OH的反对称伸缩振动峰和弯曲振动峰;其次,在1094 cm⁻¹和798 cm⁻¹处出现的吸收峰是因为TEOS水解



1—PF/SiO₂(100/15); 2—PF/SiO₂(100/10);

3—PF/SiO₂(100/5); 4—纯PF

图2 PF/SiO₂的红外光谱

过程中生成 SiO_2 , 因此在 IR 谱图出现了 Si-O-Si 的反对称伸缩振动峰和对称伸缩振动峰, 这些结果与 TEOS 水解后的 IR 谱图 (见图 3) 完全一致。

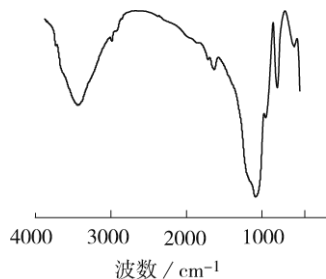


图 3 TEOS 水解后的红外光谱

比较图 2 和图 3 可知, PF/ SiO_2 二元杂化复合材料的 IR 谱图是由纯 PF 与水解 TEOS 的 IR 谱图简单叠加的结果, 没有发生新的基团吸收峰。因此, 在 PF/ SiO_2 二元杂化复合材料中, TEOS 水解和缩聚所形成的 Si-O-Si 交联网络只可能与 PF 构成物理互穿网络结构, 而无化学作用。

3.1.2 PF/NBR 复合材料的 IR 分析

图 4 是纯 PF 和 PF/NBR(100/100) 复合材料的 IR 谱图。由图 4 可知, 与 PF 的 IR 谱图相比, PF/NBR 复合材料的谱图中出现了若干个新峰: 在 3390 cm^{-1} 处有一个较强 -OH 基团的伸缩振动宽峰, 这说明 PF 与 NBR 间发生了化学反应; 在 2240 cm^{-1} 处有一尖峰, 这是 NBR 中 $\text{C}\equiv\text{N}$ 基团的伸缩振动吸收峰; 在 1614 cm^{-1} 处是体系交联反应后的残存 CH_2CH_2 基团的伸缩振动峰; 在 1230 cm^{-1} 处存在醚键非对称伸缩振动吸收峰, 这是 PF 与 NBR 之间化学反应的结果, 见式 (6); 在 981 cm^{-1} 处的吸收峰是 CH_2CH_2 基团的反式弯曲振动吸收峰; 在 $1717\sim 1730\text{ cm}^{-1}$ 处没有发现明显的吸收峰, 因此式 (5) 没有得到实验验证。

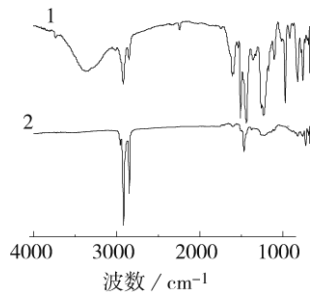


图 4 PF/NBR 复合材料的红外光谱
1—PF/NBR(100/100); 2—纯 PF

3.2 PF/NBR/ SiO_2 三元杂化复合材料的性能

3.2.1 密度

图 5 是不同 SiO_2 含量的 PF/NBR/ SiO_2 三元杂

化复合材料的密度比较。由图 5 可知, 未经后固化和经后固化的复合材料的密度均随 SiO_2 含量的增加而逐渐增大。而在相同 SiO_2 含量时, 经后固化的复合材料的密度低于未经后固化材料的密度, 这是因为后固化使低分子物质得到挥发所致。

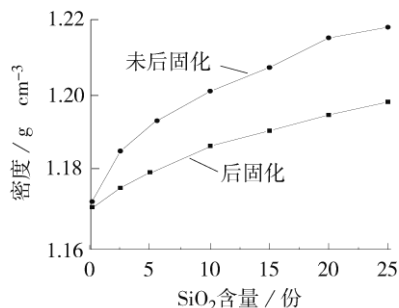


图 5 不同 SiO_2 含量的 PF/NBR/ SiO_2 的密度比较

3.2.2 冲击强度

图 6 示出 PF/NBR/ SiO_2 三元杂化复合材料的冲击强度与 SiO_2 含量的关系。由图 6 可知, 在温度恒定时, 当 SiO_2 含量小于 5 份时, 复合材料的冲击强度随 SiO_2 含量的增加而迅速增大, 在 SiO_2 含量为 5 份时达到最大值; 当 SiO_2 含量多于 5 份时, 其冲击强度随 SiO_2 含量的增加而逐渐降低。

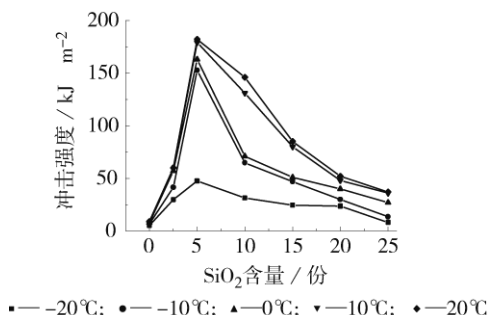


图 6 不同 SiO_2 含量的 PF/NBR/ SiO_2 的冲击强度比较

图 7 示出 PF/NBR/ SiO_2 三元杂化复合材料的冲击强度与温度的关系。由图 7 可知, 在 SiO_2 含量恒定时, 随温度的增加, 复合材料的冲击强度增大, 当 SiO_2 含量为 5 份和 10 份时其效果更加明显。在

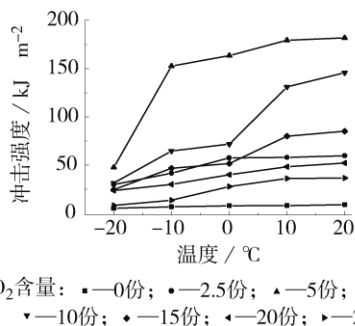


图 7 不同实验温度下 PF/NBR/ SiO_2 的冲击强度比较

SiO₂ 含量为 5 份时,复合材料的冲击强度从 -20℃ 时的 48 kJ/m² 增大到 20℃ 时的 182 kJ/m²; 在 SiO₂ 含量为 10 份时,复合材料的冲击强度从 -20℃ 时的 26 kJ/m² 增大到 20℃ 时的 146 kJ/m²。与其相比,PF/NBR 复合材料的冲击强度在 -20 ~ 20℃ 范围内变化很小,仅从 -20℃ 时的 5.5 kJ/m² 增大到 20℃ 时的 8.8 kJ/m²。因此,在 -20 ~ 20℃ 范围内,影响 PF/NBR/SiO₂ 三元杂化复合材料冲击强度的主要原因是 SiO₂ 的含量及其呈现在复合体系中的结构形式。当 SiO₂ 含量为 5 ~ 10 份时, SiO₂ 在体系中呈三维体型结构,其中 5 份 SiO₂ 在复合体系呈最佳的三维体型结构,并与 PF 和 NBR 形成 IPN 结构,从而极大地提高了复合材料的冲击强度。当 SiO₂ 含量小于 5 份时,因 SiO₂ 含量少而无法形成三维体型结构;当 SiO₂ 含量多于 10 份时,则因 SiO₂ 发生团聚而不能形成三维体型结构。这两种情况均使 SiO₂ 以不同尺寸颗粒分散在复合体系中,不能使复合材料的冲击强度得到较大提高。

3.2.3 拉伸性能

图 8 给出 PF/NBR/SiO₂ 三元杂化复合材料的拉伸强度、拉伸弹性模量、断裂伸长率与 SiO₂ 含量的关系。由图 8 可知,随着 SiO₂ 含量的增加,复合材料的拉伸强度增大,当 SiO₂ 含量为 5 份时,拉伸强度达到最大值,而后随着 SiO₂ 含量的增加而逐渐降低。这是因为当 SiO₂ 含量为 5 份时在复合体系中呈最佳的三维体型结构,并与 PF 和 NBR 形成 IPN 结构,因而极大地提高了复合材料的拉伸强度,随着 SiO₂ 含量的进一步增加, SiO₂ 发生团聚,导致界面相分离,与基体的相容性变差,拉伸强度也随之降低。

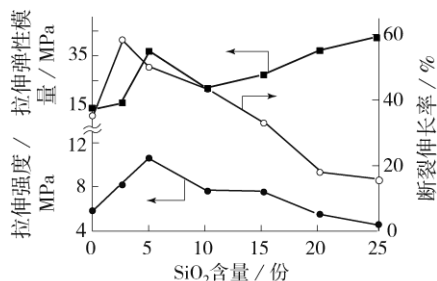


图 8 不同 SiO₂ 含量的 PF/NBR/SiO₂ 的拉伸性能比较

由图 8 可看出,随着 SiO₂ 含量的增加,复合材料的拉伸弹性模量增大,在 SiO₂ 含量为 5 份时,拉伸弹性模量出现一个极大值。当 SiO₂ 含量增加到 10 份时,拉伸弹性模量有所降低;再进一步增加 SiO₂ 含量,其拉伸弹性模量又逐渐增大。这是因为

复合体系中 SiO₂ 含量逐渐增加时, SiO₂ 交联逐渐形成三维体型结构, Si—O—Si 网络填充于基体中的薄弱处和缺陷处,使缺陷愈合,从而提高了复合材料的拉伸弹性模量;进一步增加 SiO₂ 含量时,使 SiO₂ 发生团聚, IPN 中的氢键及其它次价键产生解离,使拉伸弹性模量降低;当 SiO₂ 含量再进一步增加时,拉伸弹性模量又重新提高,这可能是此时高模量的 SiO₂ 组分对复合材料拉伸弹性模量的影响占主导地位的缘故。由图 8 还可看出,复合材料的断裂伸长率随 SiO₂ 含量的增加先增大而后减小,与拉伸强度的规律类似。

3.2.4 动态粘弹性

图 9 示出不同温度下 PF/NBR/SiO₂ 三元杂化复合材料的损耗角正切 ($\tan \delta$) 和储能模量 (E')。由图 9 a 可知,在 $\tan \delta$ -T 温度曲线的 0 ~ 20℃ 范围内存在一个主转变峰,随 SiO₂ 含量的增加, NBR 的 T_g (-16℃) 逐渐向高温方向移动,当 SiO₂ 含量分别为 0、5、10、15 份时,对应的 T_g 分别为 1、8、14、20℃。由此可见,每增加 SiO₂ 含量 5 份,可使 PF/NBR 的 T_g 提高 6 ~ 7℃。当其与 PF 共混形成复合材料后, T_g 明显提高(1℃)。这是由于 NBR 与 PF 不是简单的物理共混,而是发生了化学交联反应,从而使 NBR 与 PF 之间的相互作用增强,同时 PF/NBR 复合体系中还存在着刚性的苯环,从而使 NBR 的 T_g 提高。

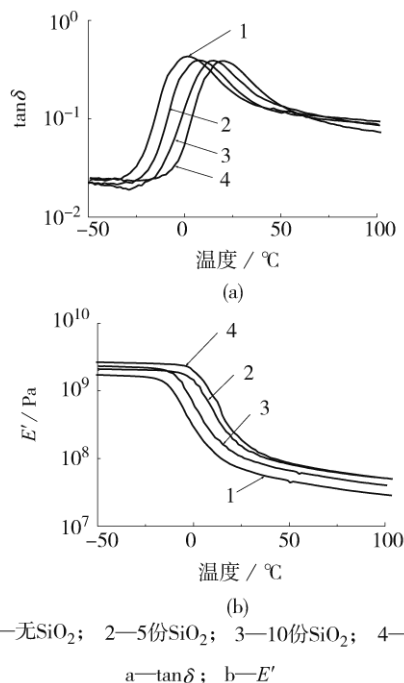


图 9 PF/NBR/SiO₂ 的损耗角正切 $\tan \delta$ 和储能模量 E'

由图 9 b 可知, PF/NBR 二元杂化复合材料和 PF/NBR/SiO₂ 三元杂化复合材料的储能模量 E' 均随 SiO₂ 含量的增加而提高, $E' - T$ 曲线分别向高温方向移动。

4 结论

(1) 通过溶胶 - 凝胶法和热混炼工艺, 制备了不同 SiO₂ 含量的 PF/NBR/SiO₂ 三元杂化复合材料。

(2) 红外光谱分析表明, 该 PF/NBR/SiO₂ 三元杂化复合材料为互穿网络结构。

(3) 随 SiO₂ 含量的增加, PF/NBR/SiO₂ 三元杂化复合材料的玻璃化转变温度、密度、拉伸强度、拉伸弹性模量、断裂伸长率及冲击强度均有较大提高, 当 SiO₂ 含量为 5 份时, 其综合力学性能最好。

(4) 提出了 PF/NBR/SiO₂ 三元杂化复合材料结构的微观模型。

参考文献

- 1 殷荣忠. 酚醛树脂及其应用. 北京: 化学工业出版社, 1990, 97
- 2 陈祥宝. 高性能树脂基体. 北京: 化学工业出版社, 1998, 8
- 3 张凤桐. 新型酚醛树脂及其复合材料国内发展概况. 热固性树脂, 1998, 12(4): 1
- 4 张光复. 钎酚醛的热性能和烧蚀性能研究. 高分子材料科学与工程, 1999, 15(5): 27

- 5 李世科. 改性酚醛及其新发展. 热固性树脂, 1996, 15(3): 1
- 6 席红安, 刘润山. 烯丙基醚化酚醛树脂/双马来酞亚胺共聚物性能的研究. 高分子材料科学与工程, 1998, 14(4): 117
- 7 周重光, 李桂芝, 巩爱军. 有机硅改性酚醛树脂热稳定性的研究. 高分子材料科学与工程, 2000, 16(1): 164
- 8 俞军, 马榴强, 叶晓. 有机硅改性酚醛 - 丁腈胶粘剂的研究. 中国胶粘剂, 2002, 12(1): 22
- 9 闫联生. 高性能酚醛树脂研究进展. 玻璃钢/复合材料, 2000(6): 47
- 10 王加芳, 章文员. 溶胶 - 凝胶法合成有机/无机杂化材料进展. 高分子通报, 2001, 4(2): 30
- 11 吴增刚, 周持兴. 悬浮缩聚法制备酚醛树脂/蒙脱土纳米复合材料. 功能高分子学报, 2001, 14(4): 449
- 12 郭江山, 曾秋梅, 王淑华, 等. 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. 北京化工大学学报, 2001, 28(2): 34
- 13 Haraguchi K, Usami Y, Yamamura K, et al. Morphological investigation of hybrid materials composed of phenolic resin and silica prepared by in situ polymerization. Polymer, 1998, 39(25): 6243
- 14 Lin Jiamin, Ma Chenchu. Thermal degradation of phenolic resin/silica hybrid creamers. Polymer Degradation and Stability, 2000, 69: 229
- 15 Kosonen H, Ruololainen J, Nyholm P, et al. Self-organized cross-linked phenolic thermosets: thermal and dynamic mechanical properties of novolac/block copolymer blends. Polymer, 2001, 42: 6481

STUDY ON PF/NBR/SiO₂ TERNARY HYBRID COMPOSITE WITH NETWORK STRUCTURE

Li Zhi, Zhan Maosheng, Xiao Wei

(School of Materials Science and Engineering, Beihang University, Beijing 100083, China)

ABSTRACT The morphological model of the PF/NBR/SiO₂ ternary hybrid composite with network structure was established based on the theoretical analysis. Through sol-gel process, a series of PF/SiO₂ binary hybrid composites with different SiO₂ contents were prepared by in-situ polymerization of tetraethylorthosilicate (TEOS) in phenolic resin (PF). The obtained PF/SiO₂ binary hybrid composites were blended and masticated with acrylonitrile butadiene rubber (NBR) to prepare PF/NBR/SiO₂ ternary hybrid composites with network structure. The results showed that the density, impact strength, tensile strength, modulus of elasticity in tension, fracture elongation and T_g of PF/NBR/SiO₂ ternary hybrid composites with network structure were far greater than those of PF/NBR composites without SiO₂.

KEYWORDS hybrid composite, phenolic resin, acrylonitrile butadiene rubber, SiO₂

纳米阻燃聚丙烯专用料通过鉴定

由武汉石油化工厂等单位共同研究开发的纳米阻燃聚丙烯 (PP) 专用料技术日前通过了湖北省组织的技术鉴定。

该技术在利用 Sb₂O₃ 对 PP 起阻燃作用的同时, 实现了对 PP 的增强、增韧, 得到了具有优异阻燃性能和力学性能的 PP 基纳米复合材料。当在 PP 中填充 5% 的纳米 Sb₂O₃ 后, 其阻燃性能达到 V-0 级, 力学性能良好。该技术的创新之处在于采用原位共聚法在纳米 Sb₂O₃ 表面包覆聚丙烯酸酯类聚合物, 然后与 PP 复合, 解决了纳米粒子团聚的问题, 有利于 Sb₂O₃ 在 PP 基体中的分散。专家们一致认为, 该技术先进合理, 实现了阻燃功能与增强、增韧的集成, 达到了国际

先进水平, 有着广阔的市场前景。

(王雄伟)

我国降解塑料市场容量可观

据预测, 2005 年我国将产生难以回收利用的塑料废弃物 350 万 t, 若部分以降解塑料替代, 则可减轻其对环境的污染。

相关部门预测, 2005 年我国塑料包装材料的需求量将达到 500 万 t, 其中难以回收的废弃物达 150 万 t; 地膜、育苗钵及农副产品保鲜材料等的需求量达 100 万 t; 一次性日用杂品和医疗材料的需求量达 100 万 t。若将其中的 50% 用降解塑料替代, 则降解塑料的需求量将达到 175 万 t, 其市场前景良好。

(石小华)