

钼酚醛树脂/TiO₂ 纳米复合材料的研究

刘晓洪 王 玲 胡银霞

(武汉科技学院环境与化学反应工程系, 武汉 430073)

摘要 采用原位聚合法, 用经表面处理的纳米 TiO₂ 对钼酚醛树脂进行填充改性, 制备了钼酚醛树脂/TiO₂ 纳米复合材料, 研究了纳米 TiO₂ 用量对复合材料耐热性和力学性能的影响。结果表明, TiO₂ 用量为 1% 时, 纳米复合材料的玻璃化温度和冲击强度达到最大值; TiO₂ 用量为 3% 时, 纳米复合材料的拉伸弹性模量和拉伸强度达到最大值。

关键词 二氧化钛 纳米粒子 钼酚醛树脂 纳米复合材料

纳米复合材料是指分散相至少有一维尺寸在 100 nm 以内的复合材料。由于纳米复合材料的分散相与基体之间的界面面积特别大, 所以具有许多宏观物体所不具备的物理与化学特性, 是一种具有广阔应用前景的新型材料。以聚合物为基体的聚合物/无机粒子纳米复合材料综合了无机、高分子和纳米材料的诸多优点, 具有良好的力学、热、光、电、磁等特性, 可制成重要的多功能新材料, 所以用纳米技术对聚合物进行改性已成为材料科学的研究前沿^[1]。

酚醛树脂自 1910 年首次实现工业化生产以来, 以原料易得、工艺简单、价格低廉、性能优异等特点, 在各个领域特别是航空航天领域得到了广泛的应用与发展^[2]。然而传统酚醛树脂存在脆性大、固化收缩率高的缺点, 特别是耐热性不高, 使酚醛树脂的应用受到限制。为了进一步提高酚醛树脂的各项性能, 满足高新技术发展的需要, 人们对酚醛树脂进行了大量的改性研究, 开发了一系列高性能的酚醛树脂, 如钼酚醛树脂^[3]、硼酚醛树脂^[4]等。钼酚醛树脂虽然提高了树脂的耐热性, 但仍存在脆性大的缺点。

笔者针对钼酚醛树脂交联后脆性大的缺点, 通过加入纳米 TiO₂ 粒子来调节树脂的交联点, 利用原位聚合法制备了钼酚醛树脂/TiO₂ 纳米复合材料, 对纳米复合材料的热性能和力学性能进行了研究。结果表明, 树脂的耐热性、冲击强度及拉伸强度得到了提高, 材料的韧性确实得到了改善。

1 实验部分

1.1 原材料

苯酚: 化学纯, 武汉市江北化学试剂厂;

钼改性剂: 分析纯, 北京化工厂;

甲醛: 化学纯, 37% 的水溶液, 湖北大学化工厂;

甲醇: 分析纯, 武汉市江北化学试剂厂;

乙酸: 分析纯, 上海试剂一厂;

氨水: 分析纯, 武汉联碱厂;

六亚甲基四胺: 化学纯, 上海溶剂厂;

纳米 TiO₂: HJ3-0630, 浙江普陀明日纳米材料有限公司;

硅烷偶联剂: WD-50, 武大有机硅新材料股份有限公司。

1.2 仪器与设备

电动搅拌机: 6511 型, 上海标本模型厂;

电热鼓风干燥箱: 101A-2B 型, 上海实验仪器厂有限公司;

多用真空泵: SHB-B95 型, 郑州长城科工贸有限公司;

差热分析仪: CDR-4P 型, 上海精密仪器科学有限公司;

摆锤式冲击试验机: Charpy 型, 上海仪器修配厂;

拉伸试验机: Shimadzu AGS-10KND 型, 日本岛津公司。

1.3 纳米粒子的表面处理

用一定量的甲醇与水的混合液来稀释硅烷偶联剂 WD-50, 使之混合分散均匀; 稀释液先用乙酸调节 pH 值至 2~4, 充分搅拌 1.5~2 h; 再用氨水将稀释液的 pH 值调至 9~10, 然后往稀释液中加入已称量好的纳米 TiO₂, 充分搅拌; 将温度升至 100~120℃, 混合搅拌 1~2 h 即可。

1.4 纳米复合材料的制备

取一定量经表面处理的纳米 TiO₂、苯酚和钼改性剂置于三颈烧瓶中, 在 60℃ 下搅拌反应 0.5 h; 随后向三颈烧瓶中加入甲醛溶液和催化剂, 在 100℃

下搅拌反应 3 h,然后减压蒸馏脱水;加入 10% 的六亚甲基四胺,在 120℃下加热固化 1 h,即可得深红色的钼酚醛树脂/TiO₂ 纳米复合材料。

1.5 性能测试

(1) 力学性能

冲击性能按 GB/T 1043 - 1993 测试;
拉伸性能按 GB/T 1040 - 1992 测试。

(2) 差热分析

利用差热分析仪,以 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 为参比物,在升温速率为 10℃/min,DTA 量程为 $\pm 100\text{ }\mu\text{V}$ 的条件下,取样 8 mg 左右,在静态空气中对样品进行 DTA 差热分析。

2 结果与讨论

2.1 TiO₂ 用量对纳米复合材料耐热性的影响

表 1 为纳米 TiO₂ 用量对钼酚醛树脂/TiO₂ 纳米复合材料玻璃化转变温度 (T_g) 的影响。

表 1 纳米 TiO₂ 用量对纳米复合材料 T_g 的影响

纳米 TiO ₂ 用量 / %	T_g /℃
0	97.4
1	112.6
3	107.8
5	101.2
7	93.7

由表 1 可见,加入 1% 的纳米 TiO₂,纳米复合材料的 T_g 有较大提高,达到 112.6℃,而后随着纳米 TiO₂ 用量的增加,纳米复合材料的 T_g 逐渐下降。其原因可能是:①纳米 TiO₂ 本身的 T_g 很高,而且与钼酚醛树脂基体有一定的相容性,使钼酚醛树脂的 T_g 有上升的趋势,并且相容性越好 T_g 越高;②由于纳米粒子的尺寸很小、比表面积大以及表面的物理和化学缺陷多,与高分子链产生了物理或化学交联点,提高了两者之间的粘合力,使高分子链的刚性增加,运动困难,所以纳米复合材料的 T_g 有所上升。但随着纳米粒子浓度的增加,粒子之间出现团聚现象,分散效果变差,造成纳米粒子与基体的相容性变差,界面粘合力降低,从而使树脂的 T_g 呈下降趋势。

2.2 TiO₂ 用量对纳米复合材料冲击强度的影响

表 2 为纳米 TiO₂ 用量对钼酚醛树脂/TiO₂ 纳米复合材料冲击性能的影响。

由表 2 可见,加入 1% 的纳米 TiO₂,纳米复合材料的冲击强度达到最大值 4.5 kJ/m²,比未添加纳米 TiO₂ 时有较大提高,而后随着纳米 TiO₂ 用量的增加,冲击强度逐渐降低。其原因是由于纳米 TiO₂ 的

表 2 纳米 TiO₂ 用量对纳米复合材料冲击性能的影响

纳米 TiO ₂ 用量 / %	冲击强度 / kJ · m ⁻²
0	3.8
1	4.5
3	4.0
5	3.7
7	3.1

尺寸小、比表面积大,其表面的非配对原子多,表面活性高,与钼酚醛树脂发生物理或化学结合的可能性大,增加了纳米 TiO₂ 与钼酚醛树脂的结合面积,当受到冲击时,纳米复合材料会产生比一般填料存在时更多的微裂纹,吸收更多的冲击能量,从而阻止和钝化裂纹进一步扩展,提高了纳米复合材料的冲击强度;但用量过大,则纳米 TiO₂ 粒子过于接近,微裂纹容易发展成宏观开裂,使纳米复合材料的冲击强度下降。

2.3 TiO₂ 用量对纳米复合材料拉伸性能的影响

表 3 为纳米 TiO₂ 用量对钼酚醛树脂/TiO₂ 纳米复合材料拉伸弹性模量与拉伸强度的影响。

表 3 纳米 TiO₂ 用量对纳米复合材料拉伸性能的影响

纳米 TiO ₂ 用量 / %	拉伸弹性模量 / MPa	拉伸强度 / MPa
0	447	9.6
1	1 248	29.3
3	1 418	33.7
5	1 341	31.8
7	1 025	24.5

从表 3 可见,纳米 TiO₂ 的加入可以明显提高纳米复合材料的拉伸弹性模量与拉伸强度,并且随着纳米 TiO₂ 用量的增加而先升高,在纳米 TiO₂ 用量为 3% 时达到最大值;之后随着纳米 TiO₂ 用量的增加,纳米复合材料的拉伸弹性模量与拉伸强度逐渐下降。究其原因,与冲击强度先升后降的原因是一致的。

3 结论

(1) 原位聚合法确保了纳米 TiO₂ 粒子在钼酚醛树脂中的均匀分散,具有良好的实际效果,成功地制备了钼酚醛树脂/TiO₂ 纳米复合材料。

(2) 纳米 TiO₂ 改性钼酚醛树脂可显著提高纳米复合材料的耐热性、冲击性能以及拉伸性能。当纳米 TiO₂ 用量为 1% 时,纳米复合材料的玻璃化温度和冲击强度达到最大值;当纳米 TiO₂ 用量为 3% 时,纳米复合材料的拉伸弹性模量与拉伸强度达到最大值。

参考文献

- 1 贺鹏,赵安赤. 聚合物改性中纳米复合新技术. 高分子通报,2001 (1):74
- 2 钱保功,王洛礼,王霞瑜. 高分子科学技术发展简史. 北京: 科学出版社,1994.
- 3 刘晓洪,荀筱辉,王远亮. 钼酚醛树脂的合成与性能研究. 武汉纺织工学院学报,1997(3):30
- 4 许庆衍. 酚醛树脂的改性与应用. 河北大学学报,1976(1):5

STUDY ON MOLYBDENUM-MODIFYING PHENOLIC RESIN/TiO₂ NANO-COMPOSITE

Liu Xiaohong, Wang Ling, Hu Yinxia

(Department of Environmental and Chemical Engineering, Wuhan Institute of Science and Technology, Wuhan 430073, China)

ABSTRACT The nano-composites of molybdenum-modifying phenolic resin filled with the treated nano-titanium dioxide were prepared by in-situ polymerization. The effect of TiO₂ nano-particles on the heat resistance and mechanical properties of nano-composites were studied. The results show that the heat resistance and impact strength of the nano-composites are maximum when the content of TiO₂ nano-particles is 1%, the tensile modulus and tensile strength of the nano-composites are maximum when the content of TiO₂ nano-particles is 3%.

KEYWORDS TiO₂, nano-particle, molybdenum-modifying phenolic resin, nano-composite

塑料包装新品层出不穷

塑料包装以其优良的综合性能、合理的价格,已成为食品包装中发展最快的产品,用途日益扩大,不断取代其它包装。与此同时,食品用塑料包装新品不断出现,显示出塑料包装市场良好的发展势头。

(1) 复合塑料——CT

CT 是一种环保型塑料,用 CT 制作的器皿,表面上与其它食品包装容器无多大差别,但内在质量却大有改变。专家介绍,这种塑料是在 PP 中加入大约一半数量的产自我国辽宁的滑石粉进行共混而制成的新复合材料。CT 不仅耐高温,还有一个突出的优点,就是功能与泡沫塑料制品相仿,而其体积只相当于后者的 1/4。这样在回收时避免了因体积庞大而产生的诸多麻烦,并为消除对环境的负面影响创造了极有利的条件,针对中国“白色污染”严重的情况,CT 可望使这种情况得到一定程度的缓解。

(2) 杀菌吸水食品袋

俄罗斯实用生物技术研究院最近开发出了可吸水、杀菌并能多次使用的食品包装袋。使用这种新型塑料食品袋,能使奶酪、香肠等容易变质的食品保存较长时间。俄专家在食品包装材料的聚合物中添加了脱水的多种矿物盐和酶等物质,富含这些物质的包装袋内表面可吸收多余水分、杀死细菌,从而改善了包装袋的内部环境。添加物中的酶还能调节食物的气味,为食物中的营养成分营造生存空间。

(3) 侦菌塑料薄膜袋

这是一种可以侦察细菌的特殊薄膜——即在普通食品包装薄膜表面涂覆一层特殊涂层,使其具有能侦察细菌的特殊功能。如用于生熟肉类包装的侦菌薄膜,如果所包装的肉类食品已经不新鲜,有害细菌含量超出食品卫生标准,包装薄膜则会由原来的透明无色变为警告色,使顾客立即知道被包装物已不能食用。

(4) 玉米塑料混合袋

美国研制开发出一种易于分解的塑料包装材料,它是用

玉米淀粉掺入 PE 后制成的。该包装袋能迅速溶解于水,可避免污染源和菌毒的接触侵袭。

(5) 油菜塑料包装物

一种油菜塑料包装材料最近由英国研制成功。它是从制作生物聚合物的细菌中,提取了三种能产生塑料的基因,再转移到油菜的植株中,经过一段时期便产生一种塑料性质的聚合物液,经提炼加工后便可得到一种油菜塑料。用这种塑料加工制成的包装材料或食品快餐包装材料,丢弃后能自行分解,没有污染残留物。

(6) 新型的细菌塑料

英国科研人员新近研制开发出了一种 PHB 细菌塑料。它是先用糖培育出一种细菌,然后通过加工制成与聚丙烯相似的材料。这种材料无毒,而且易于生物分解,是加工制作食品包装袋的理想材料,且对环境没有污染。(中化)

聚乙烯管应用潜能巨大

聚乙烯管材以其突出的耐腐蚀性、耐热性、耐磨性及对输送介质无污染、使用寿命长、制造安装费用低等优异性能,越来越受到青睐,在燃气输送、供热、建筑给排水等领域得到了广泛的应用,市场需求大。随着建筑业和节水工程等的迅速发展,我国高密度聚乙烯管材市场蕴藏着巨大的潜能。据悉,国内塑料管的年消费增长速度将达到 9% 以上。但目前国内还只有少数树脂生产厂生产管材专用料,每年的进口管材专用料相当于国内生产量。由于聚乙烯管独特的性能,近年来发展明显快于聚氯乙烯管,尤其是高密度聚乙烯管的应用发展迅速。在欧洲市场上,高密度聚乙烯管在各种管材中的比例已近 30%。与国外相比,我国高密度聚乙烯管材的开发应用还有比较大的差距,主要表现在:专用树脂牌号少,原料供应不足;产品质量不稳定;产品规格品种不配套;各种高性能品种牌号的开发力度不够。我国目前自来水管、煤气管、油水管、矿山管等使用聚乙烯树脂,特别是高密度聚乙烯树脂的还不多,这是一个亟待开发的广阔市场,因此,积极开发高密度聚乙烯管材专用料已刻不容缓。(中化)