

环氧改性酚醛树脂纳米复合材料的制备及性能研究

夏涛 汪壮 黄莺 宇文红娟 石晓敏

(武汉理工大学化学化工与生命科学学院, 武汉 430070)

摘要 为提高酚醛树脂(PF)的耐热性和韧性,拓宽其应用范围,采用环氧树脂(EP)和纳米二氧化硅(SiO_2)对酚醛树脂进行改性,研究环氧树脂和纳米粒子用量对酚醛树脂综合性能的影响。测试结果综合分析表明,在环氧树脂用量为20%(wt,质量分数),KH560用量为20%(wt,质量分数),纳米 SiO_2 用量为1%(wt,质量分数)条件下,环氧/纳米 SiO_2 改性酚醛树脂复合材料的聚合时间和软化点得到提高,热分解温度达到416.2℃,冲击强度达到7.49kJ/m²,具有较好的性能。

关键词 环氧树脂,纳米二氧化硅,酚醛树脂,耐热性,冲击强度

Preparation and property of EP modified PF nanocomposite

Xia Tao Wang Zhuang Huang Ying Yuwen Hongjuan Shi Xiaomin

(School of Chemistry, Chemical Engineering and Life Sciences, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070)

Abstract In order to broaden the application range and improve the heat resistance and toughness of phenolic resin (PF), phenolic resin was modified with epoxy resin (EP) and nano-silica and studied the effects of epoxy resin and nano-particle dosage on the properties of phenolic resin. The comprehensive analysis of the test results showed that under the conditions of 20wt% epoxy resin, 20wt% KH560 and 1wt% nano- SiO_2 , the polymerization time and softening point of epoxy/nano- SiO_2 modified phenolic resin composites were improved. The thermal decomposition temperature reached 416.2℃, and the impact strength reached 7.49kJ/m², which presented good performance.

Key words epoxy resin, nano- SiO_2 , phenolic resin, heat resistance, impact strength

酚醛树脂(PF)作为三大传统热固性树脂之一,其原料易得、合成工艺简单、耐烧蚀且改性空间大,广泛应用于涂料、增强塑料和摩擦材料等领域。随着酚醛树脂应用日益广泛,不同领域对其耐热性和韧性也提出了更高的要求。对酚醛树脂进行改性以提高其综合性能成为研究的重点^[1-2]。

近年来,纳米氧化物因其平均粒度小、表面化学活性高、易与聚合物分子中的基团发生化学反应,从而提高分子间的键合力等特性被广泛应用于改性酚醛树脂,常用的纳米氧化物有纳米二氧化硅(SiO_2)、二氧化钛(TiO_2)、三氧化二铝(Al_2O_3)等。Periadurai等^[3]采用原位聚合法在酸性条件下制备了 SiO_2 /酚醛树脂纳米复合材料,结果表明:酚醛树脂与纳米 SiO_2 产生了键合作用,相互结合形成了立体网络结构,明显提高了复合材料的耐热性、力学强度和韧

性。采用环氧树脂(EP)对酚醛树脂进行共混改性,可以提高材料的韧性、粘接性等性能。Tyberg等^[4-5]将环氧树脂与酚醛树脂混合得到致密的环氧树脂-酚醛树脂体系,得到的酚醛树脂/环氧树脂树脂的玻璃化转变温度(T_g)有所降低,阻燃性和韧性有所提高。基于环氧树脂-酚醛树脂体系制备的高温粘结剂已成功应用于电子产品中^[6]。

本研究以提高酚醛树脂的耐热性和韧性为研究重点,采用环氧树脂和纳米粒子对酚醛树脂进行复合改性,并对复合材料的软化点、聚合时间、耐热性和韧性等进行了表征研究。

1 实验部分

1.1 原料与仪器

硅烷偶联剂(KH560,实验纯)、甲苯、苯酚、丙

基金项目:国家高技术“863”研究发展计划,车用超耐磨纳米复合材料的规模化制备关键技术及示范应用(2015AA0300649)

作者简介:夏涛(1976-),男,博士,副教授,主要从事复合材料的相关应用研究。

酮、甲醛、无水草酸、氢氧化钠、六次甲基四胺、无水乙醇、盐酸(实验纯),国药集团化学试剂有限公司; SiO_2 (30nm), 上海精纯生化科技股份有限公司; 双酚 A 型环氧树脂(实验纯), 岳阳石油化工总厂岳华有机化工厂。

数控超声波清洗器(KQ-100DE 型), 昆山市超声仪器有限公司; 真空干燥箱(DZF-6020 型), 上海索普仪器有限公司; 电动搅拌器(RW 20 型), 德国 IKA 公司; 热压机(R3202 型), 武汉启恩科技发展有限公司; 傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR, Nicolet 型), 美国 Thermo Fisher Scientific 公司; 接触角测量仪(JC2000C3 型), 上海中晨数字技术设备有限公司; 紫外-可见光谱仪(UY-Vis, UV-2600 型), 日本岛津公司; 热重分析仪(STA449F3 型), 德国 NETZSCH 公司; 数显简支梁冲击试验机(XJJD-50 型), 承德市考思科学检测有限公司。

1.2 样品的制备

1.2.1 纳米 SiO_2 表面修饰

称取纳米 SiO_2 置于坩埚中 90°C 干燥 2h, 除去纳米 SiO_2 表面吸附的过量水分。称取一定量的纳米 SiO_2 、KH560 和甲苯于三口烧瓶中, 采用数控超声波清洗器(KQ-100DE 型, 昆山市超声仪器有限公司)超声震荡 0.5h。开启搅拌和加热, 110°C 冷凝回流 2h, 得到白色粉末即为硅烷偶联剂修饰的纳米 SiO_2 , 记为 $\text{SiO}_2\text{-KH560}$ 。相同反应条件下, 改变反应体系中硅烷偶联剂的用量[分别称取 KH560 为纳米 SiO_2 质量的 0%、1%、5%、10%、20%、30% (wt, 质量分数, 下同)], 得到一系列表面修饰程度不同的修饰纳米 SiO_2 。

1.2.2 环氧/纳米 SiO_2 改性酚醛树脂制备

按照一定配合比称取苯酚、甲醛、纳米 $\text{SiO}_2\text{-KH560}$ 于三口烧瓶中, 在 60°C 水浴条件下, 采用数控超声波清洗器(KQ-100DE 型, 昆山市超声仪器有限公司)超声震荡 0.5h。开启搅拌和冷凝回流水, 升温至 50°C , 加入草酸, 利用反应放出的大量热量, 控制温度稳定在 95°C , 反应 3h。加入环氧树脂, 反应 0.5h 后将产物倒出, 水洗后采用真空干燥箱(DZF-6020 型, 上海索普仪器有限公司) 90°C 干燥 3h, 得到改性酚醛树脂, 干燥后粉碎, 过 200 目筛, 留样以备检测。

1.2.3 环氧/纳米 SiO_2 改性酚醛树脂复合材料的制备

采用模压成型工艺将改性酚醛树脂、六次甲基四胺按照一定质量配合比, 采用电动搅拌器(RW 20

型, 德国 IKA 公司)充分混合, 并称量置于不同模具中; 采用热压机(R3202 型, 武汉启恩科技发展有限公司)预热 5min 后, 在压制温度 180°C 、压力 30MPa 条件下热压 10min, 其间放气约 3 次, 保温保压; 通冷却循环水, 脱模; 将脱模后的样条采用真空干燥箱(DZF-6020 型, 上海索普仪器有限公司)热处理, 温度 180°C , 热处理 5h, 使其完全固化; 冷却至室温, 即制得环氧/纳米 SiO_2 改性酚醛树脂复合材料(以下简称改性复合材料), 待测。

1.3 样品的测试

采用傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR, Nicolet 型, 美国 Thermo Fisher Scientific 公司)对样品进行测试。采用接触角测量仪(JC2000C3 型, 上海中晨数字技术设备有限公司)对样品的接触角进行测试。采用紫外-可见光谱仪(UY-Vis, UV-2600 型, 日本岛津公司)对样品的吸光度进行测试。采用热重分析仪(STA449F3 型, 德国 NETZSCH 公司)对样品的热性能进行测试。采用数显简支梁冲击试验机(XJJD-50 型, 承德市考思科学检测有限公司)对样品的力学性能进行测试。

2 结果与讨论

2.1 修饰纳米 SiO_2 的性能分析

2.1.1 FT-IR 分析

修饰纳米 SiO_2 的 FT-IR 谱图见图 1。从图可以看出, 纳米 SiO_2 在 1098cm^{-1} 、 801cm^{-1} 和 469cm^{-1} 左右分别出现 Si—O—Si 键的反对称伸缩振动特征峰、对称伸缩振动峰和弯曲振动特征峰; 3437cm^{-1} 和 1630cm^{-1} 左右出现 SiO_2 表面羟基的特征峰, 经硅烷偶联剂 KH560 改性后的纳米 SiO_2 , 在 2933cm^{-1} 左右出现了一 CH_3 的伸缩振动特征峰, 2880cm^{-1} 附近出现了一 CH_2 —的伸缩振动特征峰; 由于在分离过程中对纳米 SiO_2 进行了充分的洗涤和分离, 因此可以认为 KH560 不是通过物理吸附在纳米 SiO_2 表面, 而是与纳米 SiO_2 表面羟基发

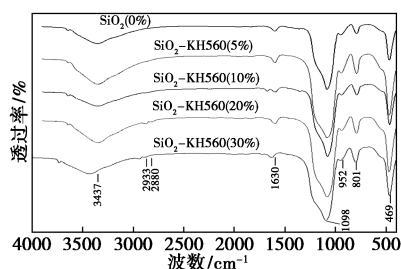


图 1 修饰纳米 SiO_2 的 FT-IR 谱图

生了化学键合,接枝在纳米 SiO_2 表面上的,表明纳米 SiO_2 表面修饰成功,且在 $m(\text{KH560}) < 20\%$ 条件下,纳米 SiO_2 的表面修饰效果不显著。

2.1.2 UV-Vis 分析

修饰纳米 SiO_2 的 UV-Vis 谱图见图 2。从图可以看出,硅烷偶联剂不同用量修饰的纳米 SiO_2 溶液在 $200 \sim 800\text{nm}$ 紫外光条件下,在 212nm 附近,硅烷偶联剂用量为 1.0% (wt, 质量分数,下同) 修饰的纳米 SiO_2 溶液的最大吸光率达到 1.6% 。

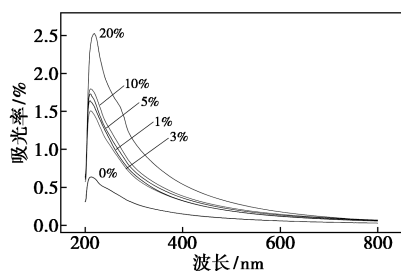


图 2 修饰纳米 SiO_2 的 UV-Vis 谱图

硅烷偶联剂用量对修饰纳米 SiO_2 吸光度的影响见图 3。从图可以看出,随着 KH560 用量的增加,修饰纳米 SiO_2 的吸光度呈先增大后减小态势,即修饰后的纳米 SiO_2 在乙醇中的分散性随着硅烷偶联剂用量的增大呈先增大后减小态势。这是由于 KH560 水解产生的一 OH 与纳米 SiO_2 表面的一 OH 缩合,在纳米 SiO_2 表面形成空间位阻效应,有效阻碍了纳米 SiO_2 粒子之间的团聚,使纳米粒子悬浮液中固体颗粒在乙醇中均匀分布,分散性能提高。但继续增大 KH560 用量,则导致 KH560 水解发生自缩合反应,使偶联效率降低,纳米 SiO_2 在乙醇中的分散性能降低。在 KH569 用量为 20% (wt, 质量分数,下同) 条件下,修饰的纳米 SiO_2 的分散性最好。

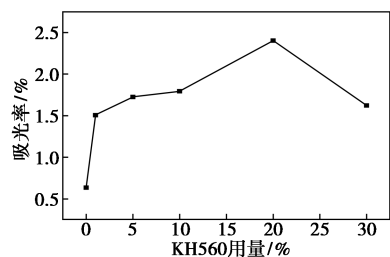


图 3 硅烷偶联剂用量对修饰纳米 SiO_2 吸光度的影响

2.2 环氧/纳米 SiO_2 改性酚醛树脂性能分析

2.2.1 FT-IR 分析

环氧/纳米 SiO_2 改性酚醛树脂的 FT-IR 谱图见图 4。从图可以看出,采用环氧树脂对酚醛树脂进行改性时,环氧基团开环与酚醛树脂中的羟基发

生反应,生成醇类, 1037cm^{-1} 左右是伯醇或仲醇 C—O 伸缩振动特征峰,在环氧树脂用量低于 5% 条件下,环氧/纳米 SiO_2 改性酚醛树脂在 1037cm^{-1} 没有明显的特征峰,在环氧树脂用量大于 5% 条件下,环氧/纳米 SiO_2 改性酚醛树脂在 1037cm^{-1} 处有明显的特征峰,表明环氧树脂与酚醛树脂发生化学反应,生成了醇类。

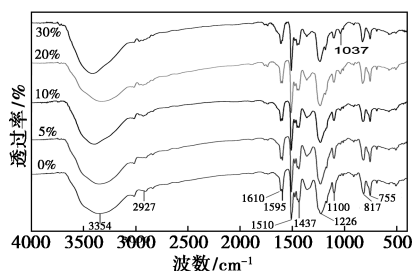


图 4 环氧/纳米 SiO_2 改性酚醛树脂的 FT-IR 谱图

2.2.2 环氧树脂用量对软化点和聚合时间的影响

环氧树脂用量对环氧/纳米 SiO_2 改性酚醛树脂软化点和聚合时间的影响见图 5。从图可以看出,随着环氧树脂用量的增加,环氧/纳米 SiO_2 改性酚醛树脂的软化点呈下降态势,聚合时间呈先增大后减小态势。这是由于环氧树脂的加入增大了苯酚与甲醛缩聚反应时的空间位阻效应,降低了缩聚反应活性,导致其分子量减小;而环氧树脂的软化点亦低于酚醛树脂,故随着环氧树脂用量的增加,软化点呈下降趋势。在环氧树脂用量少的条件下,环氧树脂与酚醛树脂的缩合反应比较完全,增大了酚醛树脂的交联程度,导致改性酚醛树脂固化活性降低,使其聚合时间增大;在环氧树脂过量条件下,酚羟基不足以与之完全反应,使环氧基团残留,过量的环氧树脂促进了酚醛树脂的固化反应,使其聚合时间减少。

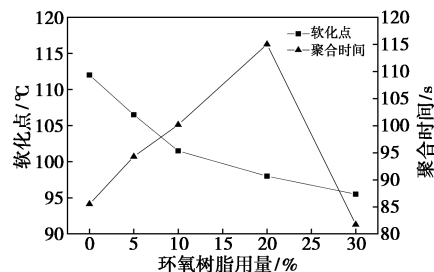


图 5 环氧树脂用量对环氧/纳米 SiO_2 改性酚醛树脂软化点和聚合时间的影响

2.2.3 纳米 SiO_2 -KH560 用量对改性酚醛树脂性能的影响

在环氧树脂用量为 10% 条件下,纳米 SiO_2 -KH560 不同用量环氧/纳米 SiO_2 改性酚醛树脂的

FT-IR 谱图见图 6。从图可以看出,纳米 SiO_2 的 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 键反对称伸缩振动峰在 1098cm^{-1} 附近,对称伸缩振动峰在 801cm^{-1} 附近,纳米 SiO_2 -KH560 不同用量改性的环氧/纳米 SiO_2 改性酚醛树脂的谱图与未改性的酚醛树脂谱图基本一致,说明酚醛树脂的结构中能因其分子振动的有关结构并没有发生明显变化,同时由于纳米粒子的加入量相对较小,纳米改性酚醛树脂中 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 键的特征峰可能被酚醛树脂其他基团的特征峰所覆盖。

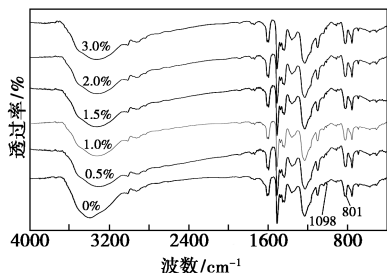


图 6 纳米 SiO_2 -KH560 不同用量环氧/纳米 SiO_2 改性酚醛树脂的 FT-IR 谱图

纳米 SiO_2 -KH560 用量对环氧/纳米 SiO_2 改性酚醛树脂软化点和聚合时间的影响见图 7。从图可以看出,增大纳米 SiO_2 -KH560 的用量,环氧/纳米 SiO_2 改性酚醛树脂的软化点呈先上升后下降态势,而聚合时间呈先减小后增大态势,由于纳米 SiO_2 -KH560 本身的 T_g 很高,且尺寸小、比表面积大,在纳米 SiO_2 -KH560 用量较少条件下,其在酚醛树脂基体中均匀分散,与酚醛树脂产生了化学交联点,使酚醛树脂大分子链的刚性增强、运动受阻,导致改性酚醛树脂的软化点出现上升趋势,而聚合时间减小;但是继续增加纳米 SiO_2 -KH560 的用量,容易使纳米粒子出现自聚集现象,使其在酚醛树脂中的分散效果降低,与树脂基体的相容性变差,界面粘合力降低,因此酚醛树脂的软化点降低;但酚醛树脂的凝胶反应速率也随之降低,聚合时间延长;同时纳米 SiO_2 -KH560 表面具有大量羟基,在与改性酚醛树脂混合时,由于粒子的高表面结合能吸附大分子等

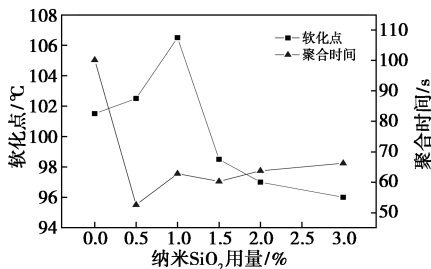


图 7 纳米 SiO_2 -KH560 用量对环氧/纳米 SiO_2 改性酚醛树脂软化点和聚合时间的影响

物质,使聚合时间延长,在纳米 SiO_2 -KH560 用量增加条件下,这些因素的共同作用导致酚醛树脂的软化点出现了先上升后下降的趋势,在 KH560 用量为 20%,纳米 SiO_2 用量为 1% 条件下,环氧/纳米 SiO_2 改性酚醛树脂的软化点最高为 106.5°C 。

2.3 改性复合材料性能分析

2.3.1 耐热性分析

改性复合材料的热失重曲线见图 8。样品的热失重参数见表 1。从图 8 和表 1 可知,酚醛树脂改性前后热失重曲线趋势基本相同,大致有 3 个阶段,分别为室温~ 380°C 、 $380\sim 600^\circ\text{C}$ 、 $600\sim 800^\circ\text{C}$,从整体分析可以看到,酚醛树脂、环氧改性酚醛树脂、改性复合材料的剧烈热失重峰,环氧改性酚醛树脂的热分解温度较酚醛树脂提高了 5.4°C ,改性复合材料则提高了 30.9°C ,达到 416.2°C ,表明环氧树脂的加入略提高了改性酚醛树脂的耐热性,而纳米 SiO_2 的加入显著提高了酚醛树脂的耐热性,将环氧树脂引入酚醛树脂中,促进了酚醛树脂的热固化,使酚醛树脂交联程度增大,提高了其耐热性;而将纳米 SiO_2 引入酚醛树脂中,酚羟基的相对含量因杂原子 Si 的引入而明显降低,并且纳米 SiO_2 接枝上的硅烷偶联剂与酚醛树脂中酚羟基相互作用,可形成稳定的体系,进而使酚醛树脂的耐热性能提高^[7]。

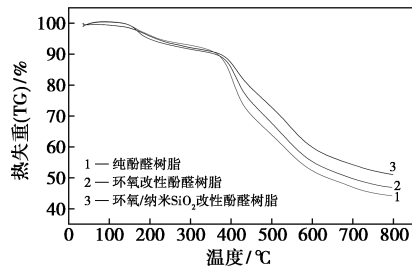


图 8 改性复合材料的热失重曲线图

表 1 样品的热失重参数

样品	热分解 温度/ $^\circ\text{C}$	质量剩余率/%		
		380°C	600°C	800°C
酚醛树脂	385.3	88.24	52.35	44.24
环氧改性酚醛树脂	390.7	88.80	55.31	46.90
改性复合材料	416.2	89.56	59.95	51.05

2.3.2 冲击强度分析

在环氧树脂用量为 20%,KH560 用量为 20% 条件下,纳米 SiO_2 用量对复合材料冲击强度的影响见图 9。从图可以看出,在环氧树脂用量为 20%,KH560 用量为 20% 条件下,改性复合材料的冲击

强度随着纳米 SiO_2 的加入呈先增大后减小态势,在纳米 SiO_2 用量为 1% 条件下,改性复合材料的冲击强度达到最大值为 7.49 kJ/m^2 。改性复合材料是通过酚醛树脂中的酚羟基与环氧树脂中的环氧基发生化学反应,由于在酚醛树脂上引入了环氧树脂,增长了链段,因而降低了固化产物的交联密度,使分子的柔韧性增加,但环氧树脂用量增大至一定程度条件下,体系中未反应环氧树脂与酚醛树脂在固化时交联成网状的体型结构,增大了改性复合材料的硬度,使分子的柔韧性降低^[8],而纳米 SiO_2 和 KH560 的加入,使酚醛树脂冲击强度增大的原因在于无机纳米粒子的力学强度较高,可以有效防止试样裂纹的继续延伸,且纳米 SiO_2 表面接枝了 KH560 后与酚醛树脂基体的相容性增加,界面粘结增强,使得应力能更好地传递给纳米 SiO_2 ,从而使树脂基体所受的应力得以分散,从而提高了改性复合材料的韧性;但是过量的纳米 SiO_2 -KH560 会导致应力干扰和自聚集,破坏酚醛树脂基体的连续结构造成材料缺陷,导致更多的应力集中点,引起受力不均匀,使得复合材料的冲击强度降低^[9]。

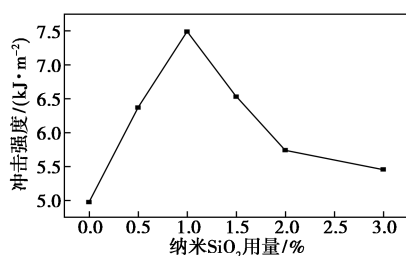


图 9 纳米 SiO_2 用量对改性复合材料冲击强度的影响

3 结论

以 KH560 为硅烷偶联剂修饰得到纳米 SiO_2 -KH560,并成功制得环氧/纳米 SiO_2 改性酚醛树脂

复合材料。研究了环氧/纳米 SiO_2 -KH560 双改性酚醛树脂的聚合时间、耐热性及冲击强度等性能。修饰后的 SiO_2 疏水性增强,分散性较好,聚合时间和软化点得到提高。在环氧树脂用量为 20%,KH560 用量为 20%,纳米 SiO_2 用量为 1% 条件下,环氧/纳米 SiO_2 改性酚醛树脂复合材料的热分解温度达到 416.2°C ,冲击强度达到 7.49 kJ/m^2 ,具有较好的性能。

参考文献

- [1] 何佳.酚醛树脂/有机蒙脱土纳米复合材料制备、表征及其应用研究[D].武汉:武汉理工大学,2010.
- [2] 车剑飞.纳米氧化物表面改性及分散技术及其在分子摩擦材料中的应用[D].南京:南京理工大学,2005.
- [3] Periadurai T, Vijayakumar C T, Balasubramanian M. Thermal decomposition and flame retardant behaviour of SiO_2 -phenolic nanocomposite[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2010, 89(2): 244-249.
- [4] Tyberg C S, Sankarapandian M, Bears K, et al. Tough, void-free, flame retardant phenolic matrix materials[J]. Construction and Building Materials, 1999, 13(6): 343-353.
- [5] Tyberg C S, Bergeron K, Sankarapandian M, et al. Structure/property relationship of void-free phenolic-epoxy matrix materials[J]. Polymer, 2000, 41(13): 5053-5062.
- [6] Sugihara S, Okada S, Ohtsuka H, et al. Effects of the surface state of plastics on adhesive strength in electroless plating[J]. Journal of Applied Polymer Science, 1996, 59(11): 1751-1758.
- [7] 薛茹君, 吴玉程. 硅烷偶联剂表面修饰纳米氧化铝[J]. 应用化学, 2007, 24(11): 1236-1239.
- [8] 赵君山, 何春霞, 刘军恒, 等. 低环氧改性酚醛树脂含量对复合摩擦材料性能的影响[J]. 工程塑料应用, 2015, 43(9): 99-104.
- [9] 王登武, 王芳. 酚醛树脂/混酸处理碳纳米管复合材料的制备与性能[J]. 中国塑料, 2014, 28(9): 57-60.

收稿日期: 2018-07-04

修稿日期: 2019-09-28

(上接第 65 页)

- [12] 彭传玉. 剪切增稠液-碳纤维复合材料的制备与性能研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2015.
- [13] 李翠玉, 杨雪, 冯亚男, 等. 不同层数的超高分子量聚乙烯纬平针织复合材料冲击损伤[J]. 复合材料学报, 2015, 32(2): 557-564.
- [14] 袁俊霞. 超高分子量聚乙烯的性能、改性及应用[J]. 化工新型材料, 2003, 31(3): 19-21.
- [15] 陈战, 王家序, 秦大同. 超高分子量聚乙烯的性能及在机械中的应用[J]. 机械工程材料, 2001, 25(8): 1-3.
- [16] 李峰, 彭彬超, 张博文, 等. 剪切增稠凝胶及制备方法和有剪切增稠效应的防破片织物. 中国: 104862975A[P]. 2015-08-26.
- [17] 尼尔森. 聚合物流变学[M]. 北京: 科学出版社, 1983.

- [18] 张福乐. 纺织品与复合材料低速冲击性能的标准化测试研究[D]. 上海: 上海工程技术大学, 2014.
- [19] 薛亚静, 林兰天, 张福乐, 等. 剪切增稠流体运用于低速冲击防护的研究[J]. 上海纺织科技, 2014, 42(10): 9-12.
- [20] 张艳. 超高分子量聚乙烯纤维在防弹和防刺材料方面的应用[J]. 产业用纺织品, 2010, 28(10): 32-39.
- [21] 何杰. 超高分子量聚乙烯防弹性能和泡沫镍屏蔽性能研究[D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2018.
- [22] 张恒, 甄琪, 钱晓明, 等. 仿生树型超高分子量聚乙烯柔性防刺复合材料制备及其透湿性能[J]. 纺织学报, 2018, 39(4): 56-61.

收稿日期: 2018-07-11

修稿日期: 2019-08-15