文章编号：1000-5773(2008)01-0057-05

高压下制备的累托石/酚醛树脂复合材料微结构和热性能研究*

黎明发[1]，范 端[1]，孙振亚[2]，田 旭[1]，陈丽英[1]，叶先贤[1]

(1. 武汉理工大学高温高压物理研究所，湖北武汉 430070；
2. 武汉理工大学材料研究与测试中心，湖北武汉 430070)

摘要：采用物理方法在高压下制备了酚醛树脂(PF)/累托石(REC)纳米复合材料，用 X 射线衍射(XRD)、透射电子显微镜(TEM)及热分析(DSC/TGA)等方法，研究了复合材料的物相、显微结构以及热学性能。结果表明，不通过层间高分子聚合反应，不预先对累托石进行有机化处理，在高压下，由聚合物分子插入粘土层间，可以形成剥离型树脂/粘土纳米复合材料，并且其热学性能发生了较大的改变。

关键词：累托石；酚醛树脂；高压；剥离；热分析
中图分类号：O521.2；TB383 **文献标识码**：A

1 引 言

自日本丰田研究发展中心首次通过已内酰胺的原位聚合，成功地制备出了剥离型的尼龙 6/蒙脱土纳米复合材料(采用季铵盐改性的蒙脱土)，并显著提高了聚合物的力学性能[1-2]以来，国内外的科研工作者相继成功地将尼龙 6、聚甲基丙烯酸甲酯、聚酰亚胺、橡胶、环氧树脂、聚己内酯、聚氧化乙烯和多种改性的层状硅酸盐进行了复合，极大地改善了聚合物的力学和热学性能，拓宽了聚合物的应用领域[3-10]。

根据聚合物纳米复合材料的微观结构，可将聚合物/粘土纳米复合材料分为插层型和剥离型纳米复合材料。在插层型纳米复合材料中，层状硅酸盐在近程仍保留其层状有序结构(一般 10 至 20 层)，而远程是无序的；在剥离型纳米复合材料中，层状硅酸盐不存在有序结构[11]。在制备聚合物/层状硅酸盐纳米复合材料上，目前较为成熟的方法有原位插层聚合法、溶液插层法和熔融插层法。

近年来，对聚合物/层状硅酸盐纳米复合材料的研究主要集中在选用新的材料[12-13]、新的研究手段[14]和更广泛的应用[15-17]上，而在制备方法上少有新的思路，没有解决工业生产中环境污染和质量控制的矛盾。

与常规不同，武汉理工大学高温高压物理研究所报道了有机改性的累托石(OREC)与酚醛树脂(PF)在数百兆帕压力下，通过物理方法制备出的纳米复合材料，但是在此压力下，酚醛树脂并未能很好地剥离没有经过改性的累托石的晶层[18-19]。本工作在更高的压力下，进一步研究了高压对累托石(非改性)/酚醛树脂复合材料性能的影响。

2 实 验

2.1 原料

(1) 累托石(有效成分质量分数 70%)，由湖北名流累托石科技股份有限公司提供。

* **收稿日期**：2007-02-19；**修回日期**：2007-06-08
基金项目：国家自然科学基金(40604007)
作者简介：黎明发(1957—)，男，教授，主要从事于以六面顶压机为核心的高温高压下的材料合成与性能的研究及固体结构分析. E-mail：fan.duan@yahoo.com.cn

(2) 2123 热塑性酚醛树脂。

2.2 实验设备

(1) QM-1SP2-CL 行星式球磨机,南京大学仪器厂制造。

(2) CS-ⅢD 人造金刚石液压机,桂林冶金机械总厂制造。

2.3 累托石/酚醛树脂复合材料的制备

将累托石以 10%的比例含量与酚醛树脂在行星球磨机中高速混合 25 min,行星球磨机转速为 200 r/min。组装样品时将样品上下两端用钢丸、周围用铜箔与传压介质叶蜡石隔离。钢丸、钛片、石墨管组成加热体系。先加压,压力分别为 2、3、4 GPa,到达指定压力后开始升温到 100 ℃,保温保压 10 min。在不同标称压力下,采用差热法测量铜熔点后拟合方程对工作压力进行标定。

2.4 结构与性能表征

X 射线衍射(XRD)分析:日本理学 Rigaku D/max2400 X 射线衍射仪,Cu K_α 辐射,小角衍射范围为 2°～10°。测量累托石(001)、(002)晶面所对应的峰位置和强度的变化。

透射电镜(TEM):JEM-2100F 型场发射高分辨透射电子显微镜。将高压处理后的样品研磨后经超声波分散,以专用微栅网为载体进行显微观察。

热分析(DSC/TGA):美国 Thermo Elemental 仪器公司 SDT-Q600 DSC/TGA 同步分析仪,升温速率 10 ℃/min。取样品 4～8 mg,在空气环境下,从室温加热到 800 ℃,记录加热过程中样品质量的变化。

3 结果与讨论

3.1 累托石/酚醛树脂插层纳米复合材料的 X 射线衍射分析

图 1 为不同压力条件下累托石/酚醛树脂纳米复合材料的粉末 X 射线衍射谱对比图。图中 $p=0$ 曲线是高压处理前累托石/酚醛树脂混料的 X 射线衍射谱,可以清楚地看到累托石(001)、(002)晶面的衍射峰;其余 3 条曲线分别是 2 GPa、3 GPa、4 GPa 高压处理后累托石/酚醛树脂纳米复合材料 X 射线衍射谱,与 $p=0$ 时的衍射谱相比较,高压处理后(001)、(002)晶面衍射峰的强度比加压前大幅度减弱,$p=4$ GPa时基本消失。这说明经过高压处理后酚醛树脂的分子链进入到累托石的层间,不仅使累托石的层间距增大,而且破坏了累托石层状结构,使其剥离成了无序的片层,成为了剥离型的纳米复合材料。从 2 GPa 到4 GPa,(002)晶面的衍射峰的减弱愈加明显,说明在更高的压强下累托石的层状结构破坏得更彻底。

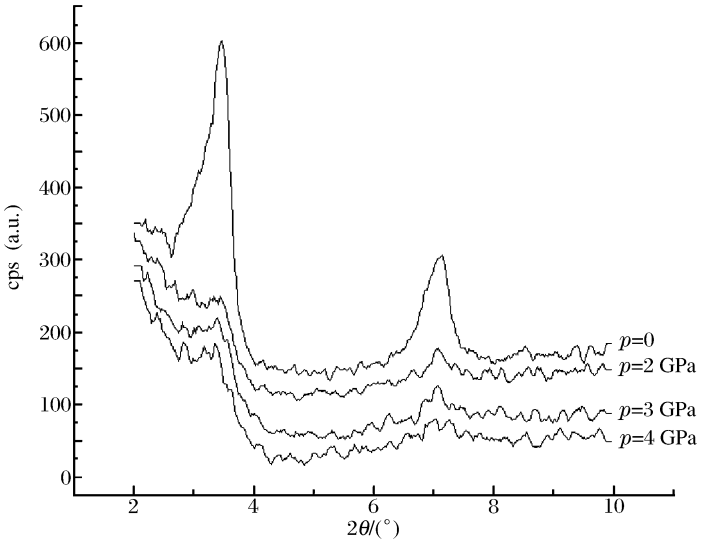


图 1 REC/PF 纳米复合材料 X 射线衍射图

Fig. 1 X-ray diffraction pattern of REC/PF nanocomposites

3.2 累托石/酚醛树脂插层纳米复合材料的高分辨透射电镜分析

利用透射电镜可以直观地观察累托石在酚醛树脂中的分散情况。

图 2 是经 3 GPa 压力处理的 REC/PF 纳米复合材料在低倍下的透射电镜像。图 2(a)和图 2(b)是样品同一区域不同倍率下的图像。从图 2 中可以很清晰地看见分开的累托石片层在酚醛树脂中所存在的状态,累托石被分散,长度从 20 nm 到 100 nm(见图 2(a)上的标注),几纳米厚的片层无序地分散在酚醛树脂中,进一步验证了 X 射线衍射分析的结论,即累托石基本是以剥离状态分散的,在局部也存在有

序的片层,但是其层间距相对累托石本身的层间距(2.4 nm)有不同程度的展宽(见图 2(b)上的标注)。在图 2(b)中还能观察到累托石片层的卷曲和弯曲,这应该是由高压处理引起的。由图 2(a)上半部分可见到片层竖直排列的、呈针状分散的累托石晶层;由图 2(a)下半部分可观察到平躺的累托石片层,粒径大小 20～50 nm(见图 2(a)上的标注)。

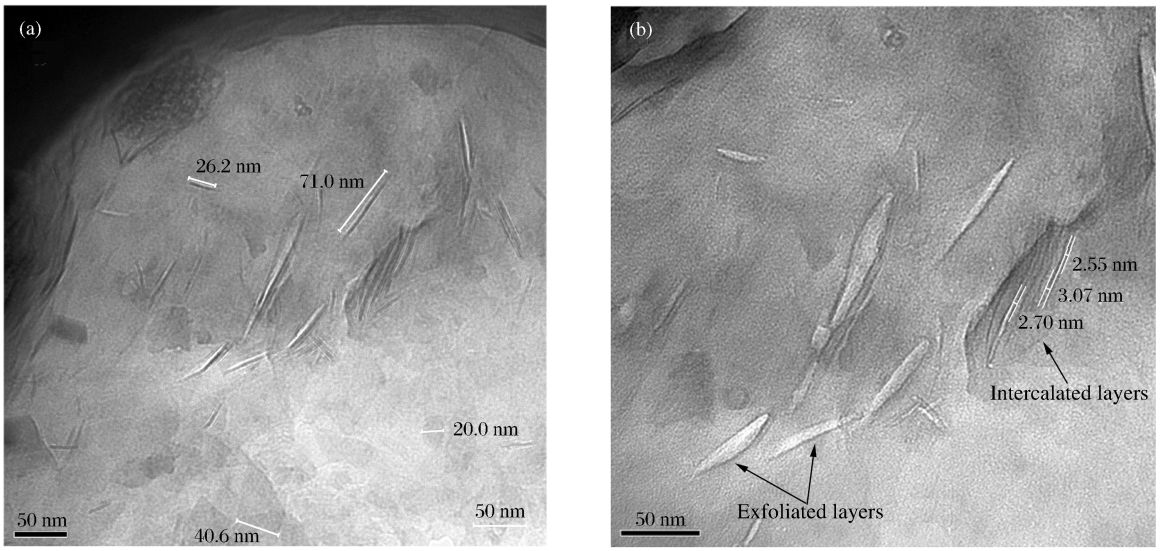


图 2　REC/PF 纳米复合材料 TEM 图像(低倍)

Fig. 2　TEM image of REC/PF nanocomposites, showing the nano-lattices exfoliated rectories

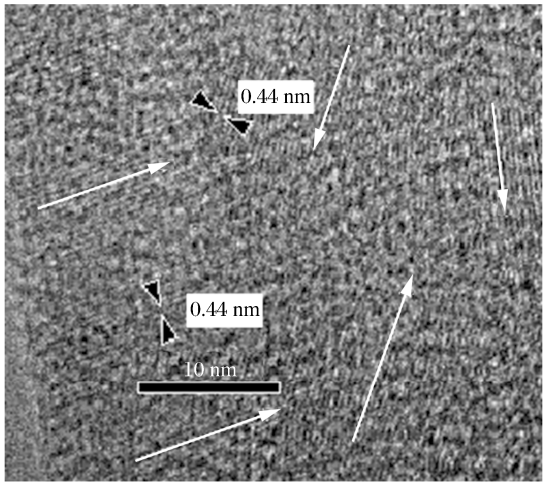


图 3　REC/PF 纳米复合材料 TEM 高分辨晶格像

Fig. 3　TEM lattice image of REC/PF nanocomposites

图 3 是经 3 GPa 压力处理的 REC/PF 纳米复合材料的透射电镜高分辨像。图中显示树脂中累托石已非晶化,但局部仍然保留一些有序化晶层,呈随机分布(见图 3 中箭头标示的方向),晶面间距约 0.44 nm,应为累托石(006)晶面的晶格像。

3.3　累托石/酚醛树脂插层纳米复合材料的热分析

图 4 是纯酚醛树脂和与累托石混合后的酚醛树脂的 DSC 及 TGA 曲线,通过比较可以看出,混合前后的的 TGA 曲线基本一致,到 678 ℃后纯酚醛树脂的剩余质量为零,而混料的剩余质量是 7.86%,因为累托石大量分解的温度是在 1000 ℃以上,所以剩余的是掺入的累托石。通过 DSC 曲线可以观察到,在 161.9 ℃有个小的放热峰,这是由于酚醛树脂的固化所导致的,混料的 DSC 曲线在 545～575 ℃之间明显多了一个吸热峰,这是由于累托石脱羟基引起的。

图 5 是纯酚醛树脂与 REC/PF 纳米复合材料 TGA 曲线的对比图,从图 5 中的标注可以看到,在最初的 15.4%的质量损失的时候,纯酚醛树脂的温度是 454.4 ℃,REC/PF 纳米复合材料的温度是 497.8 ℃,提高了 43.4 ℃。对 REC/PF 纳米复合材料,当温度从 497.8 ℃上升到 510.9 ℃时,剩余质量从 84.6%下降到了 43.6%,即 41%的质量损失是在 13 ℃的温度区间完成的。由于酚醛树脂的分解首先是亚甲基桥键被转化为氢过氧化物,然后分解为酮和醇类化合物。由上图可以看出,纯酚醛树脂在 600 ℃时,剩余质量为 50%,而此时挥发物主要是水、CO、CO_2 和酚类化合物,剩余质量主要有残碳构成,而REC/PF纳米复合材料在到达510.9℃时就完成了这一过程。估计一方面是由于在高压处理初

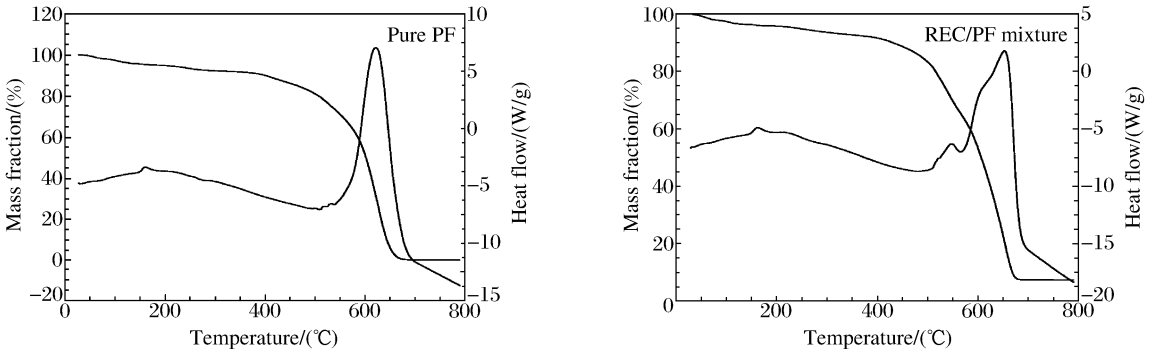


图 4 纯 PF 与 REC/PF 混料的 DSC/TGA 曲线

Fig. 4 DSC/TGA of the pure PF and mixture of REC/PF

期，累托石的2.4 nm的层间距对酚醛树脂起了切割和齐整的作用；另一方面由于大量的累托石片层分散在酚醛树脂中作为骨架，更好地将热振动传递到了链间，这两方面的因素加速了酚醛树脂的分解过程。

通过剩余质量的比较看到，高压处理后的样品的质量剩余为 3.8%，较原来混料样品的 7.8%下降了 4%，这说明在加压过程中不仅累托石的片层被剥离，而且片层本身也被分解为纳米级的碎片（这一点在 TEM 的观察中也得到了验证），从而加速了累托石在高温下的分解过程。

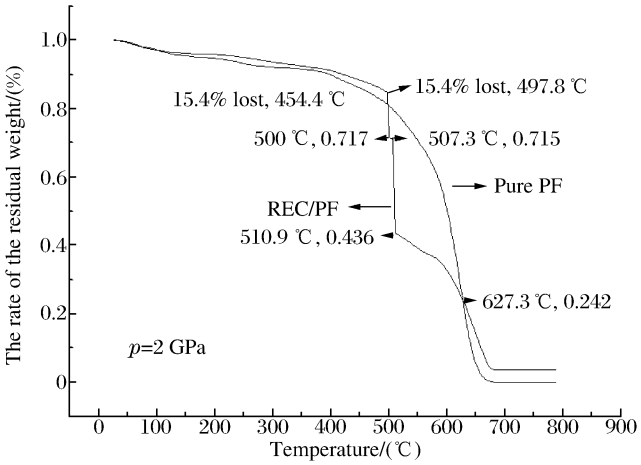


图 5 纯酚醛树脂与 REC/PF 纳米复合材料 TG 曲线

Fig. 5 TG charts of the pure PF and REC/PF nanocomposites under 2 GPa pressure

4 结 论

（1）在吉帕级静高压下，累托石不经有机改性，酚醛树脂分子就能够进入累托石的层间，并将累托石的片层完全剥离，形成剥离型聚合物/层状硅酸盐纳米复合材料。

（2）高压处理后，REC/PF 纳米复合材料的热学性能发生了很大的改变，材料的大量分解集中在一个相当狭窄的温度区间。

（3）在高压处理后，累托石片层被剥离，在较低的温度（＜700 ℃）时也有部分被分解。

References:

[1] Okada A, Kawasumi M, Kurauchi T, et al. Synthesis and Characterization of a Nylon6-Clay Hybrid [J]. Polym Prepr, 1987, 28: 447.

[2] Kojima Y, Usuki A, Kawasumi M, et al. Synthesis of Nylon 6-Clay Hybrid by Montmorillonite Intercalated with ε-Caprolactam [J]. Polymer Sci Part A: Polymer Chem, 1993, 31(4): 983-986.

[3] Neng Q Z, Chuan K Y, Kang D Y. The Polymer/Silicate Layered Nanocomposites Prepared by Intercalation [P]. China Patent, CN1187506A, 1998.

[4] Qiao F, Li Q, Qi Z N, et al. Synthesis and Characterization of Nylon 6/Clay Nanocomposites [J]. Chinese Polymer Bulletin, 1997, (03): 135-143. (in Chinese)
乔 放，李 强，漆宗能，等. 聚酰胺/粘土纳米复合材料的制备、结构表征及性能研究 [J]. 高分子通报，1997，(03)：135-143.

[5] Zhang Z Y, Zhao N, Wei W, et al. Preparation and Characterization of MMT/PMMA and MMT/PBA/PMMA Nanon Hybrid Materials [J]. Fine Chem, 2005, (03): 171-173. (in Chinese)
张志毅，赵 宁，魏 伟，等. MMT/PMMA 和 MMT/PBA/PMMA 纳米杂化材料的制备和表征 [J]. 精细化工，2005，(03)：171-173.

[6] Nah C, Han S H, Lee J, et al. Preparation and Properties of Montmorillonite-Based Polyimide Nanocomposites [J]. Polymer Inter, 2004, 53: 891-897.
[7] Privalko V P, Ponomarenko S M. Structure and Thermoelastic Behavior of Synthetic Rubber/Organoclay Nanocomposites [J]. Macromole Chem Phys, 2003, 204: 1480-1485.
[8] González I, Eguiazábal J I, Nazábal J. New Clay-Reinforced Nanocomposites Based on a Polycarbonate/Polycaprolactone Blend [J]. Polymer Eng Sci, 2006, 46: 864-873.
[9] Aranda P, Mosqueda Y, Ruiz-hitzky E, et al. Electrical Characterization of Poly(Ethylene Oxide)-Clay Nanocomposites Prepared by Microwave Irradiation [J]. J Polymer Sci Part B: Polymer Physics, 2003, 41: 3249-3263.
[10] Chen K H, Yang S M. Synthesis of Epoxy-Montmorillonite Nanocomposite [J]. J Appl Polymer Sci, 2002, 86: 414-421.
[11] Chen G M, Li Q, Qi Z N, et al. Advance in Polymer Layered Silicate Nanocomposites [J]. 1999, (04): 1-10. (in Chinese)
陈光明, 李　强, 漆宗能, 等. 聚合物/层状硅酸盐纳米复合材料研究进展 [J]. 高分子通报, 1999, (04): 1-10.
[12] Santiago F, Mucientes A E, Osorio M, et al. Preparation of Composites and Nanocomposites Based on Bentonite and Poly (Sodium Acrylate). Effect of Amount of Bentonite on the Swelling Behaviour [J]. Euro Polymer J, 2007, 43(1): 1-9.
[13] Xiong J, Zheng Z, Jiang H, et al. Reinforcement of Polyurethane Composites with an Organically Modified Montmorillonite [J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2007, 38(1): 132-137.
[14] Wang S J, Liu L M, Fang P F, et al. Microstructure of Polymer－Clay Nanocomposites Studied by Positrons [J]. Radiation Physics and Chemistry, 2007, 76(2): 106-111.
[15] Kokabi M, Sirousazar M, Hassan Z M. Pva-Clay Nanocomposite Hydrogels for Wound Dressing [J]. Euro Polymer J, 2007, 43(3): 773-781.
[16] Si M, Zaitsev V, Goldman M, et al. Self-Extinguishing Polymer/Organoclay Nanocomposites [J]. Polymer Degradation and Stability, 2007, 92(1): 86-93.
[17] Barbosa R, Araujo E M, Melo T J, et al. Comparison of Flammability Behavior of Polyethylene/Brazilian Clay Nanocomposites and Polyethylene/Flame Retardants [J]. Materials Letters, 2007, 61(11-12): 2575-2578.
[18] Sun Z Y, Hu C, Li M F, et al. Study on Exfoliation of Rectorite Nanocrystal Layers by High Pressure Method [J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2006, (02): 213-219. (in Chinese)
孙振亚, 胡　纯, 黎明发, 等. 累托石纳米晶层的高压剥离研究 [J]. 高分子材料科学与工程, 2006, (2): 213-219.
[19] Sun Z Y, Hu C, Li M F, et al. Preparation of Intercalated Clay/Phenolic Resin Nanocomposites under High Pressure [J]. Journal of Wuhan University of Technology-Materials Science, 2006, 21(4): 83-86.

The Microstructure and Thermal Performance of Phenolic Resin(PF)/Rectorite(REC) Nanocomposites Produced by High Pressure Method

LI Ming-Fa[1], FAN Duan[1], SUN Zhen-Ya[2], TIAN Xu[1], CHEN Li-Ying[1], YE Xian-Xian[1]

(1. *Institute of High Temperature and High Pressure Physics, Wuhan University of Technology, Wuhan* 430070, *China*;
2. *Center for Materials Research and Testing, Wuhan University of Technology, Wuhan* 430070, *China*)

Abstract: High pressure method was used to produce phenolic resin(PF)/rectorite(REC) nanocomposites. The microstructure and thermal performance of the nanocomposites was studied by X-ray diffraction(XRD), transmission electron microscope(TEM), and thermal analysis. The experimental results show that exfoiated resin/clay nanocomposites can be formed under high pressure conditions by the intercalation of polymeric molecules without interlayer polymerization. Morphological studies using TEM and XRD indicated that the clay particles within the phenolic resin was exfoliated and dispersed homogenously in the phenolic resin, and the thermal performance of the nanocomposites changed obviously.

Key words: rectorite; phenolic resin; high pressure; exfoliation; thermal analysis