

## 酚醛树脂/蒙脱土纳米复合材料的制备 及固化反应动力学研究\*

徐卫兵<sup>1,2\*\*</sup> 鲍素萍<sup>1</sup> 沈时骏<sup>1</sup> 唐述培<sup>1</sup> 何平笙<sup>2</sup>

(<sup>1</sup>合肥工业大学化工学院 合肥 230009)

(<sup>2</sup>中国科学技术大学高分子科学与工程系 合肥 230026)

**摘 要** 利用自制的有机蒙脱土,采用浇模固化成型法制备酚醛树脂/六次甲基四胺/蒙脱土纳米复合材料,并用 XRD 观察有机蒙脱土分别在热塑性和热固性酚醛树脂中复合行为.研究发现,由于两种树脂的固化反应机理不同,热固性酚醛树脂与蒙脱土复合,可得插层型纳米复合材料;而采用热塑性酚醛树脂进行固化,则得到部分剥离的纳米复合材料.通过 DSC 进一步研究热塑性酚醛树脂/蒙脱土复合体系的固化反应动力学.运用 Kissinger, Flynn-Wall-Ozawa, Crane 方法求出活化能和反应级数等动力学参数.结果发现,加入蒙脱土使固化反应活化能下降,反应级数减小,从而有利于固化工艺的实现,便于纳米复合材料实际应用.

**关键词** 酚醛树脂, 插层, 剥离, 固化反应

酚醛树脂价格低廉,合成方便,是世界上最早实现工业化的合成树脂产品之一.根据原料化学结构、酚和醛用量摩尔比及介质 pH 值的不同,所生成的酚醛树脂有两种类型:热塑性(线型)酚醛树脂和热固化(甲阶)酚醛树脂.为了进一步改善其性能,人们进行了一系列的研究<sup>[1]</sup>.随着纳米复合材料的兴起,人们将目光开始投向酚醛树脂纳米复合材料的制备.纳米复合材料是一种新型复合材料,是由一种粒子填充聚合物组成的,其中至少有一维的平均尺寸处于纳米范围内,主要类型有插层型和剥离型纳米复合材料,如环氧树脂/蒙脱土<sup>[2-4]</sup>,聚苯乙烯/蒙脱土<sup>[5,6]</sup>,聚对苯二甲酸乙二酯/蒙脱土<sup>[7]</sup>,聚甲醛/蒙脱土<sup>[8]</sup>纳米复合材料等.近年来 Choi<sup>[9]</sup>运用聚合物嵌入层状硅酸盐的方法制备出酚醛树脂/粘土纳米复合材料.他们认为不同性质的粘土会生成不同类型的酚醛树脂固化产物,且指出采用苯基二甲基十八烷基胺盐改性的蒙脱土制备的线性酚醛树脂纳米复合材料,在固化过程中发生层外剥离.对于酚醛树脂的动力学研究,主要集中于传统的酚醛树脂改性<sup>[10]</sup>,而对粘土改性酚醛树脂研究的甚少.本文采用常用固化剂(六次甲基四胺)浇模固化成型制备热塑性和热固性酚醛树脂纳米复合材料,重点研究固化产物的类型,并通过差示扫描量热法(DSC)跟

踪测试热塑性酚醛树脂固化反应过程,求出固化反应参数,探讨其固化反应机理.

### 1 实验部分

#### 1.1 原料

热塑性酚醛树脂,型号为 2123<sup>\*</sup>,工业级,合肥工业大学化工厂;热固性酚醛树脂,型号为 2127<sup>\*</sup>,工业级,合肥工业大学化工厂;六次甲基四胺(HMTA), $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$ ,分析纯,上海化学试剂一厂;有机蒙脱土(16-MMT),通过阳离子交换法自制<sup>[2]</sup>.

#### 1.2 酚醛树脂纳米复合材料的制备

1.2.1 热塑性酚醛树脂纳米复合材料的制备  
将一定量的有机蒙脱土分散于热塑性酚醛树脂/六次甲基四胺(热塑性酚醛树脂与固化剂的比例为 100:10),混合均匀,浇注于聚四氟乙烯模具中,在 140℃条件下固化 2 h,得到固化产物(有机蒙脱土含量(质量分数)分别为 0%、5%、7%、10%).

1.2.2 热固性酚醛树脂纳米复合材料的制备  
制备方法与热塑性酚醛树脂类似,不同的是热固性酚醛树脂与六次甲基四胺的比例为 100:4,固化工艺条件为 140℃,1.5 h.

\* 2001-08-14 收稿,2001-10-29 修稿;安徽省自然科学基金资助项目(基金号 99046317);\*\* 通讯联系人

### 1.3 X-ray 测试

XRD 在 Rigaku-D/max- $\gamma$ B 型 X-射线衍射仪上进行,连续记谱扫描,CuK $\alpha$  辐射( $\lambda = 0.154 \text{ nm}$ ),管电压 40 kV,电流 100 mA,扫描范围  $2\theta = 1.2 \sim 10^\circ$ ,扫描速度  $1^\circ/\text{min}$ .

### 1.4 DSC 测试

DSC 测试在 Mettler Toledo 公司生产的 DSC-821E 型仪器上进行.将不同含量的有机化蒙脱土与热塑性酚醛树脂/六次甲基四胺体系混合均匀,取 5~6 mg 样品置于铝锅中,气氛为氮气,气体流速为  $80 \text{ mL/min}$ ,升温速率分别为 5、10、15、20 K/min 跟踪测试其固化反应过程.

## 2 结果与讨论

### 2.1 固化产物的 XRD 分析

将固化产物进行 X-射线衍射,根据 Bragg 方程  $2d\sin\theta = n\lambda$ , (此处  $d$  是硅酸盐片层之间的距离,  $\theta$  为衍射角,  $\lambda$  为入射 X-射线波长  $0.154 \text{ nm}$ ) 可知,粘土的层间距增大,衍射峰对应的角度减小,得到的是插层型的纳米复合材料,若层间距进一步增大到一定程度,粘土层完全被剥离开,在 X-射线衍射测试范围内一级衍射峰消失,则可认为得到的是剥离型的纳米复合材料.由图 1 可知,热固性酚醛树脂分子链段已插入到蒙脱土片层间,其一级衍射角由  $4.02^\circ$  减少到  $2.50 \sim 2.56^\circ$  附近,相应的层间距由原来的  $2.20 \text{ nm}$  增加到  $3.53 \sim 3.45 \text{ nm}$ ,层间距增大,形成插层型纳米复合材料.而从图 2 来看,有机蒙脱土的一级衍射峰消失,较小角度处的衍射峰不明显,可以认为生成部分剥离的纳米复合材料. Pennavaia<sup>[11~13]</sup> 等认为粘土与环氧树脂混合,用间苯二胺固化时,存在粘土层内和层外固化,根据这两种固化反应速率的差异可形成两种类型的纳米复合材料:插层型和剥离型.其中当层内和层外固化速率相当时,粘土片层被剥开,均匀分散在聚合物基体中,发生粘土剥离.我们认为粘土与酚醛树脂混合固化,也存在层内固化和层外固化.热固性酚醛树脂固化反应机理主要是酚核上的羟甲基与其他酚核上的邻位或对位的活泼氢反应,生成次甲基,同时两个酚核上的羟甲基相互反应,生成二卞基醚,六次甲基四胺起加速固化的作用,使进入层内的酚醛树脂分子链受限,层外固化速率大于层内固化速率,形成插层型复合材料.而热塑性酚醛树脂形成三向网状结构的体型高聚物的机理是:固化反应中六次甲

基四胺与酚核上的活性点生成二(羟基)卞胺或三(羟基)卞胺,在制备有机化蒙脱土时<sup>[2]</sup>,通过阳离子交换使十六烷基三甲基溴化铵连接在钠基蒙脱土的片层内,这种铵盐促进进入粘土层内的热塑性酚醛树脂的缩聚,生成交联的体型大分子,使层内固化速率增大,同时将层间距离撑开,最终造成片层剥离.

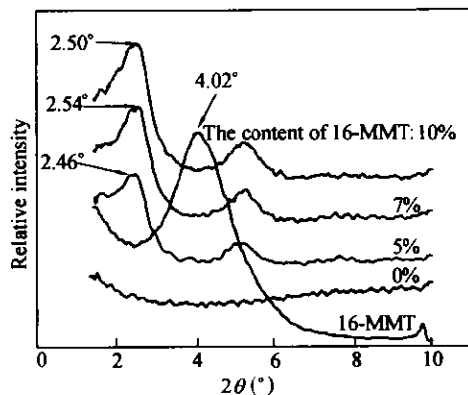


Fig. 1 XRD patterns of resol types of phenolic resin/HMTA/16-MMT hybrids

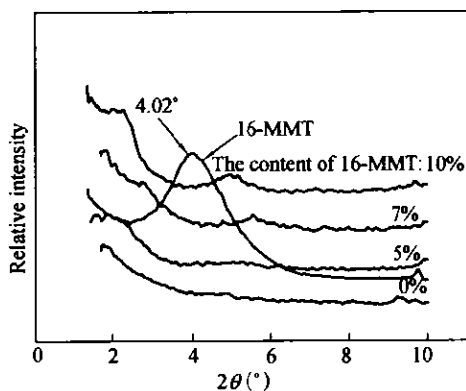


Fig. 2 XRD patterns of novolac phenolic resin/HMTA/16-MMT hybrids

### 2.2 热塑性酚醛树脂的固化动力学

图 3 是蒙脱土含量为 0% 和 10% 的热塑性酚醛树脂/六次甲基四胺/蒙脱土试样在四个不同的升温速率下的 DSC 曲线,其余两种蒙脱土含量 (5%, 7%) 试样的 DSC 曲线图略.

为了进一步了解这种树脂固化机理,我们利用不同方法求出固化反应活化能和反应级数等动力学参数.根据 DSC 非等温测试结果,运用 Kissinger<sup>[14]</sup> 方法:

$$\frac{d[\ln(\beta/T_p^2)]}{d[1/T_p]} = -\frac{E_a}{R} \quad (1)$$

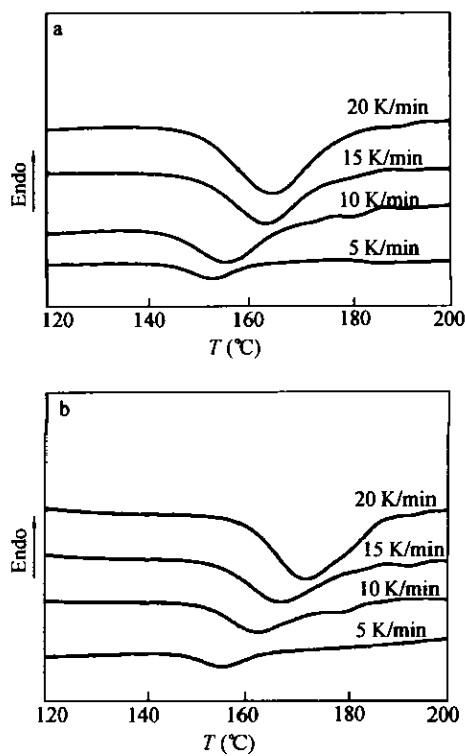


Fig. 3 DSC curves of novolac resin/HMTA/16-MMT nanocomposites at different heating rates content of 16-MMT  
a) 0% ; b) 10%

和 Flynn-Wall-Ozawa<sup>[15]</sup> 方法:

$$\lg(\beta) = \lg\left[\frac{AE_2}{g(\alpha)R}\right] - 2.315 - \frac{0.457E_2}{RT_p} \quad (2)$$

估算反应活化能, 两式中  $\beta = dT/dt$  代表升温速率(K/min),  $T_p$  为峰顶温度(K),  $E_1$  和  $E_2$  均为表观活化能(J/mol),  $R$  为理想气体常数 8.314 J/(mol·K),  $g(\alpha)$  为固化度  $\alpha$  的函数.

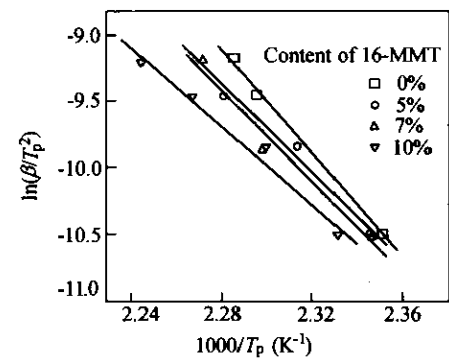


Fig. 4 Lines of  $\ln(\beta/T_p^2)$  versus  $(1/T_p)$

对不同含量蒙脱土/热塑性酚醛树脂体系而言, 如图 4 和图 5 所示, Kissinger 方法是以  $\ln(\beta/T_p^2)$  对  $1/T_p$  作图, 线性回归得一直线, 由斜率计

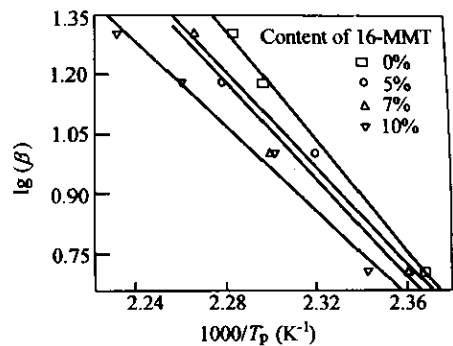


Fig. 5 Lines of  $\lg(\beta)$  versus  $(1/T_p)$

算表观活化能  $E_1$ . Flynn 方法是以  $\lg(\beta)$  对  $1/T_p$  作图, 同样是线性回归由直线的斜率求出表观活化能  $E_2$ . 结果列于表 1 中.

表 1 数据表明, Kissinger 方法和 Flynn 方法计算的活化能变化趋势相同, 指出酚醛树脂的固化反应活化能数值较高, 但蒙脱土的加入使活化能下降幅度较大. 一般认为表观活化能决定固化反应进行的难易程度, 参与反应的分子只有获得大于活化能的能量, 固化反应才能进行. 实验结果说明有机土的加入使反应易于进行, 降低固化工艺条件的要求, 为这种纳米复合材料的工业化生产提供了理论依据.

Table 1 Data of activity energy at different content of 16-MMT calculated with different methods

| PF/16-MMT nanocomposite | $E_1$ (kJ/mol)<br>Kissinger | $E_2$ (kJ/mol)<br>Flynn-Wall-Ozawa | $\bar{E}$ (kJ/mol) |
|-------------------------|-----------------------------|------------------------------------|--------------------|
| PF 00(16-MMT:0%)        | 163.0                       | 161.7                              | 162.3              |
| PF 01(16-MMT:5%)        | 139.3                       | 139.2                              | 139.2              |
| PF 02(16-MMT:7%)        | 142.9                       | 142.7                              | 142.8              |
| PF 03(16-MMT:10%)       | 122.2                       | 123.0                              | 122.6              |

$\bar{E}$ : The average value of  $E_1$  and  $E_2$ ; PF: Novolac resin

以两种活化能的平均值作为活化能  $E$ , 运用 Crane<sup>[16]</sup> 公式:

$$\frac{d(\ln\beta)}{d(1/T_p)} = -\left(\frac{E}{nR} + 2T_p\right) \quad (3)$$

式中  $n$  为反应级数, 当  $E/nR \gg 2T_p$  时, 则 (3) 式可简化为:

$$\frac{d(\ln\beta)}{d(1/T_p)} = -\frac{E}{nR} \quad (4)$$

计算出 PF00, PF01, PF02, PF03 的反应级数  $n$  分别为 1.13, 0.95, 0.92, 0.95. 宋世谟<sup>[17]</sup> 等认为反应级数非整数, 说明反应机理复杂. 结果表明这 4 种固

化反应不是简单的一元反应机理.蒙脱土的加入, 进入层间交联固化,进一步解释了剥离型材料的反应级数减小,降低固化反应对反应物质浓度依赖性,固化速度下降,容许更多的酚醛树脂分子链生成.

## REFERENCES

- 1 Zhao Yuting(赵玉庭), Yao Xizeng(姚希曾). *Interface and Matrix of Composite(复合材料基体与界面)*. Shanghai(上海): East China College of Chemical Engineering Press(华东化工学院出版社), 1991. 109 ~ 111
- 2 Xu Weibing(徐卫兵), Bao Suping(鲍素萍), Nie Kangming(聂康明), He Pingsheng(何平笙). *Chinese Journal of Applied Chemistry(应用化学)*, 2000, 18(6): 469 ~ 4702
- 3 Choi M H, Chung I J, Lee J D. *Chem Mater*, 2000, 12: 2977 ~ 2983
- 4 Xu Weibing(徐卫兵), He Pingsheng(何平笙). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2001, (5): 639 ~ 632
- 5 Qi Zongneng(漆宗能), Yi Xiaosu(益小苏), Lu Jiankun(吕建坤). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2000, (2): 85 ~ 89
- 6 Moet A S, Akelah A. *Mater Lett*, 1995, 22: 97 ~ 101
- 7 Kaoto C, Kuroda K. *Clays and Clays Minerals*, 1997, 5: 519 ~ 523
- 8 Zhang Guoyao(张国耀), Yi Guozhen(易国祯), Wu Liheng(吴立衡). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 1999, (2): 309 ~ 314
- 9 Xu Weibing, Ge Mingliang, He Pingsheng. *J Appl Poly Sci*, 2001, 82: 2281 ~ 2289
- 10 Hua Youqing(华幼卿), Qin Qian(秦倩), Wu Yixian(吴一弦). *Modern Scientific Apparatus(现代科学仪器)*, 1998, 5: 33 ~ 36
- 11 Lan T, Pinnavaia T J. *Chem Mater*, 1994, 6: 1719 ~ 1725
- 12 Wang M S, Pinnavaia T J. *Chem Mater*, 1994, 6: 468 ~ 473
- 13 Lan T, Kaviratna P D, Pinnavaia T J. *Chem Mater*, 1995, 7: 2144 ~ 2149
- 14 Kissinger H E. *Annual Chem*, 1957, 29: 2702 ~ 2706
- 15 Lopez J, Noguera P, Ramirez C. *Polymer*, 2001, 42: 1669 ~ 1677
- 16 Crane L W. *J Polym Sci Polym Lett Ed*, 1973, 11: 533 ~ 539
- 17 Song Shimo(宋世谟), Wang Zhenglie(王正烈), Li Wenbin(李文斌). *Physical Chemistry(物理化学)*. Beijing(北京): Higher Education Press(高等教育出版社), 1993. 229 ~ 231

## STUDIES ON THE PREPARATION AND CURING REACTION KINETICS OF PHENOLIC RESIN/MONTMORILLONITE NANOCOMPOSITE

XU Weibing<sup>1,2</sup>, BAO Suping<sup>1</sup>, SHEN Shijun<sup>1</sup>, TANG Shupe<sup>1</sup>, HE Pingsheng<sup>2</sup>

(<sup>1</sup> College of Chemical Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009)

(<sup>2</sup> Department of Polymer Science and Engineering, University of Science and Technology of China, Hefei 230026)

**Abstract** The nanocomposite of phenolic resin/hexamethylenetetramine/montmorillonite, which was obtained by the treatment of inorganic montmorillonite, are prepared by casting and curing, and phenol resin exhibit crosslinked chains by chemical bonds forming a three-dimensional network while the mechanisms of phenol resin are different. As a result, it has been investigated by X-ray diffraction (XRD) that the peak of 16-MMT ( $2\theta = 4.02^\circ$ ) disappeared, and the first peak ( $n = 1$ ) of montmorillonite at the resol phenol resin/16-MMT appeared at  $2\theta = 2.50 \sim 2.56^\circ$ , while the diffraction peak of montmorillonite at the novolac resin/16-MMT has not easily been found. Thus, resol types of resin can form the intercalated nanocomposite with the lattice spacing of  $3.53 \sim 3.45$  nm, while novolac phenolic resin can partly form the exfoliated nanocomposite. The curing reaction of novolac phenolic resin has been studied by differential scanning calorimetry (DSC) at various heating rates. Some kinetics parameters including the reaction order and activation energy were calculated with Kissinger, Flynn-Wall-Ozawa and Crane methods. The curing kinetic of novolac phenol resin gives information that activation energy and reaction order decrease with the addition of organic montmorillonite. The value of  $\bar{E}$  obtained for the neat novolac resin was 162.3 kJ/mol, and those of the systems with 5, 7 and 10 percents of organic montmorillonite were 139.2, 142.8 and 122.6 kJ/mol, respectively. It was observed that the reaction order of the pure system was 1.13, and the systems with 5, 7 and 10 percents of organic montmorillonite were 0.95, 0.92, 0.95. With the reduction of the activation energy and the reaction order, it is possible to take advantage to the application of nanocomposite.

**Key words** Phenol resin, Intercalation, Exfoliation, Curing reaction