

聚萘并噁嗪/蒙脱土纳米复合材料的制备与表征*

王春阳 赵 彤** 韩 冰 柯毓才

(中国科学院化学研究所分子科学中心高分子物理与化学国家重点实验室 北京 100080)

摘 要 用原位插层反应法地制备了聚萘并噁嗪/蒙脱土纳米复合材料.采用 X-ray 衍射(XRD)及透射电镜(TEM)研究复合材料中蒙脱土硅酸盐片层间距,发现硅酸盐片层间距由 1.26 nm 扩增至 5.88 nm 以上.同时研究了该复合材料的耐热性,并探讨了复合材料的结晶行为.

关键词 纳米复合材料, 聚萘并噁嗪, 蒙脱土

耐热结构材料在电子和航空工业的发展中起着至关重要的作用,而传统酚醛树脂由于其固有的强度、耐热性、阻燃性、电绝缘性、已经在这些领域得到了广泛的应用.聚萘并噁嗪是一种新型开环聚合酚醛树脂,具有许多优异性能,如聚合时无小分子释放,近零体积收缩,高机械性能等.其已经在某些领域替代传统酚醛树脂而得到应用^[1].当噁嗪环为萘环所连接时,则称为萘并噁嗪树脂.这类树脂与苯并噁嗪树脂具有相同的特征,但耐热性更好^[2].进一步提高其性能可满足特殊耐热结构材料的需要.

近年来,聚合物/蒙脱土纳米复合材料已成为材料科学领域的热点之一.以纳米尺度均匀分散于树脂基体中的蒙脱土片层结构,显著提高了复合材料的综合性能.插层复合是制备聚合物/蒙脱土纳米复合材料的主要方法,一般有两种方式:其一,单体插层原位聚合方法;其二,高分子熔体直接插层方法.采用上面两种方法制备双酚 A 型苯并噁嗪/蒙脱土纳米复合材料已有报道^[3,4].

本研究通过原位插层反应的方法制备了萘并噁嗪/蒙脱土纳米复合材料,对其进行了¹H-NMR、XRD、TEM、TGA 表征,并探讨了复合材料的结晶行为.

1 实验部分

1.1 主要原料

钠蒙脱土,由中科院化学所工程塑料国家重点实验室提供,其阳离子交换容量(CEC)为 100 meq/100 g. 1,5-二萘酚,Fluka 化学品公司产

品.其它试剂均为分析纯.苯胺使用前重蒸.

1.2 聚萘并噁嗪/蒙脱土纳米复合材料的制备

钠蒙脱土分散在乙醇介质中形成稳定的胶状液,然后加入苯胺、甲醛室温搅拌 2 h.然后加入 1,5-二萘酚,并开始升温回流 4 h.降温静置过滤得到萘并噁嗪/蒙脱土纳米复合物,固化后得到聚萘并噁嗪/蒙脱土纳米复合材料.

1.3 ¹H-NMR 测试

采用 Bruker DMX-300 型核磁共振谱仪.¹H-NMR 测试条件:样品溶于氘代氯仿中,以四甲基硅烷(TMS)为内标,室温下测定.

1.4 XRD 测试

采用日本理学 D/max-RB 型 X-射线衍射仪连续记谱扫描,CuK α 辐射($\lambda = 0.154$ nm),后单色器,管电压 40 kV,管电流 100 mA,扫描速度 2 °/min,粉体样品.

1.5 TGA 测试

采用 Perkin-Elmer TGA 7 型热分析仪,氮气保护,升温速率 20 K/min,测试温度范围 30 ~ 1000 °C.

1.6 TEM 测试

粒径小于 0.15 μ m 的复合材料粉末样品用环氧树脂(Epon 812)包封后,再用超薄切片机切片.通过 Hitachi H-800 型透射电子显微镜观测超薄切片,加速电压为 100 kV,电子束流小于 10 nA.

2 结果与讨论

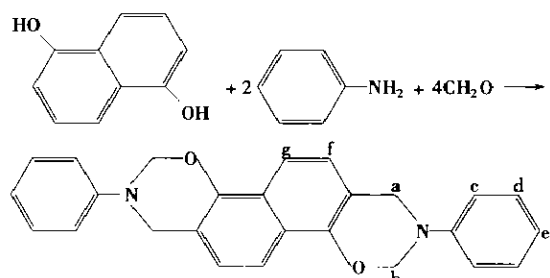
2.1 原位插层反应原理

蒙脱土是 2:1 型层状硅酸盐,在每个单位晶

* 2001-06-08 收稿,2001-07-20 修稿;** 通讯联系人

胞中两个硅氧四面体通过共用氧原子与一个铝氧八面体连接,四面体和八面体的紧密堆积使蒙脱土具有高度有序的晶格结构.蒙脱土每层的厚度约为 1 nm,层内表面具有负电荷,过剩的负电荷可以通过吸附可交换的 Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 等阳离子平衡.这些阳离子以各自的水合离子形式存在,造成了蒙脱土的亲水微环境.通常制备聚合物/蒙脱土纳米复合材料都采用有机化处理的蒙脱土.蒙脱土的有机化处理是使有机阳离子通过离子交换作用进入硅酸盐片层之间,从而使土层间环境由亲水转变为亲油^[5],增加聚合物与硅酸盐片层的相容性.

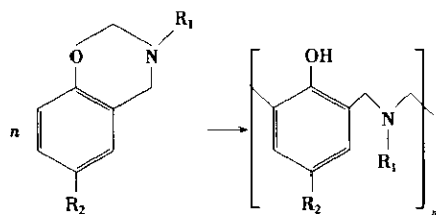
本研究的萘并噁嗪以 1,5-二萘酚、苯胺和甲醛水溶液为反应原料,反应体系呈亲水性,故原位插层反应可采用未经有机化处理的钠基蒙脱土.三种原料分子很容易在钠基蒙脱土的水分散体系中进入蒙脱土的片层之间,并在其间发生如下反应:



从而原位生成萘并噁嗪/蒙脱土复合物.分子模拟表明萘并噁嗪分子长接近 2 nm 且具有较强的刚

性,故多个分子的堆积足以使片层间距扩大,从而形成插层乃至剥离结构.

萘并噁嗪是一种含有噁嗪环结构的开环聚合型酚醛树脂,此类树脂发生固化的一般反应式如下:



在开环聚合过程中,羟基的邻对位是活性位,N桥上的亚甲基将连接到苯环的邻位或对位上.在萘并噁嗪分子中,虽然萘环上羟基的邻位被占据,但N桥上的亚甲基还可以与羟基的对位发生反应,从而形成交联网状结构.随着固化过程的进行,萘并噁嗪从单体小分子逐渐长大并最终形成交联高分子,在此过程中蒙脱土的剥离结构仍然保持,因此得到剥离型的萘并噁嗪/蒙脱土纳米复合材料.

2.2 复合物的¹H-NMR

当蒙脱土含量分别为 1%、3%、5%、7%、10% 时,层间原位反应形成的萘并噁嗪/蒙脱土复合物的¹H-NMR(δ)完全相同,具体如下: $\delta(a)$ 4.72, $\delta(b)$ 5.50, $\delta(c)$ 7.10, $\delta(d)$ 6.93, $\delta(e)$ 7.16, $\delta(f)$ 7.66, $\delta(g)$ 7.07,与文献[2]中报道的萘并噁嗪空白树脂¹H-NMR(δ)相符,说明蒙脱土的存在并未影响所生成萘并噁嗪的结构.

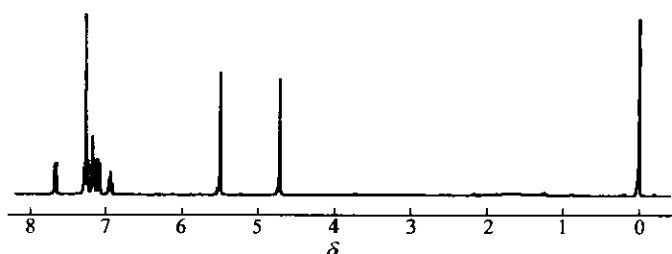


Fig. 1 ¹H-NMR spectrum of naphthoxazine/clay nanocomposite

2.3 复合物中蒙脱土片层的分散状态

图 2 所示为原位插层反应法制备的不同 MMT 含量的萘并噁嗪/蒙脱土复合物及蒙脱土自身的 XRD 衍射谱图.在 5%、7% 和 10% 三种蒙脱土含量下,硅酸盐片层的(001)面衍射峰均消失,因为仪器能够检测到的最小 2θ 角度为 1.5,根据布拉格方程计算出此时的片层间距为 5.88 nm,所以衍射峰的消失可以说明片层间距至少已达到

5.88 nm 以上,剥离结构形成.图 3 所示为不同 MMT 含量的萘并噁嗪/蒙脱土复合物在 260℃ 固化 1 h 后的 XRD 衍射谱图.可以看出,固化后树脂基体中蒙脱土片层仍然保持其剥离结构,形成的是剥离型纳米复合材料.

采用透射电镜进一步观测蒙脱土片层在树脂基体中的分散情况,图 4 为 10% 蒙脱土含量萘并噁嗪/蒙脱土复合物的 TEM 照片.图中黑色条纹

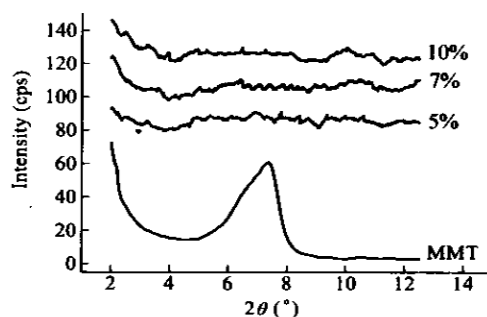


Fig. 2 XRD patterns: MMT and naphthoxazine-MMT (5%, 7%, 10%)

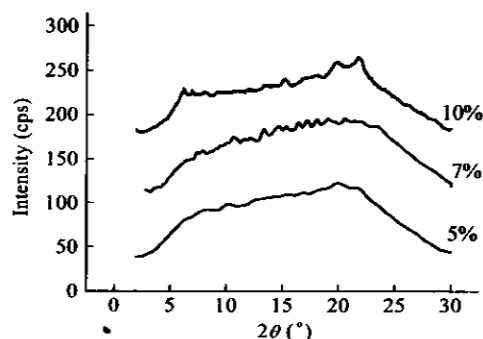


Fig. 3 XRD patterns: polynaphthoxazine-MMT (5%, 7%, 10%) cured at 260°C for 1 h

为分散在树脂基体中的蒙脱土片层的横断面,灰色团状暗影为树脂基体,而白色亮区则为制样时包封的环氧树脂.在树脂基体中,蒙脱土片层堆积厚度由原始的 40~70 μm 分散至十几纳米到几十纳米,少量片层分散至更小的尺度范围上.蒙脱土片层在树脂基体中的纳米级分散增强了蒙脱土填料与萘并噁嗪树脂基体的界面相互作用,有助于提高复合材料的性能.

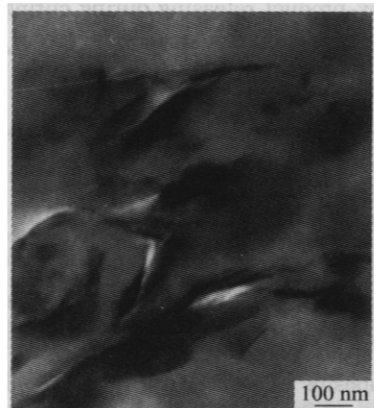


Fig. 4 TEM photograph of naphthoxazine-MMT (10%) nanocomposite

2.4 复合材料的耐热性

TGA 被用来表征分散在萘并噁嗪基体中的蒙

脱土片层对树脂耐热性的增强作用.

图 5 中,曲线 a 为不含蒙脱土空白萘并噁嗪树脂,曲线 b 为空白树脂与 5% 蒙脱土的机械共混物,曲线 c 为萘并噁嗪与 5% 蒙脱土形成的插层型纳米复合材料,曲线 d 为萘并噁嗪与 10% 蒙脱土形成的插层型纳米复合材料.可以看出,萘并噁嗪/蒙脱土纳米复合材料的耐热性明显提高,主要表现在少量蒙脱土的分散即显著提高了复合材料的重量保持率.700°C 残炭率由 55% 提高到 65%.而且,与简单机械共混未形成插层结构的萘并噁嗪/蒙脱土的混合物相比也提高了 7%.由此证明,插层结构的复合材料有更强的界面相互作用,使之对性能有更好的增强效果.

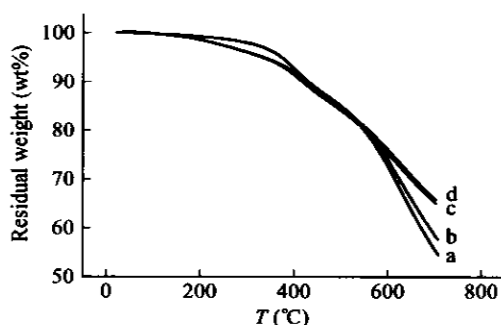


Fig. 5 TGA of polynaphthoxazine-MMT nanocomposites with various MMT content after thermal treatment at 260°C/h

2.5 复合材料的结晶行为

由于本文采用的是原位插层反应的复合方法,原料在蒙脱土片层间发生反应生成可结晶的萘并噁嗪单体(XRD 证实),在蒙脱土片层间单体的结晶行为与不含蒙脱土时的结晶行为不同.主要区别在于有蒙脱土存在的条件下,萘并噁嗪单体在蒙脱土片层上结晶,蒙脱土片层起着结晶成核剂的作用.而成核剂多寡的差异造成了不同蒙脱土含量下结晶行为的不同.

图 6 是萘并噁嗪单体和 5%、10% 蒙脱土含量的萘并噁嗪/蒙脱土纳米复合物的 XRD 图.可以看出,与不含蒙脱土时生成的萘并噁嗪相比,5% 和 10% 蒙脱土含量的萘并噁嗪/蒙脱土纳米复合物在 2θ 小于 10° 范围内的三个峰消失,表明在有较多量成核剂存在的情况下,结晶的远程有序性被抑制,主要原因可能是空间阻碍限制了结晶的进一步生长.

当蒙脱土含量低至一定值,少量蒙脱土的存在却增加了萘并噁嗪结晶的远程有序.如图 7 中

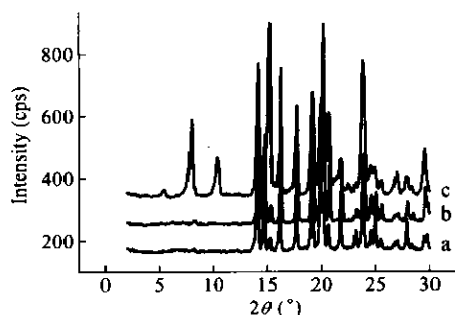


Fig. 6 XRD patterns: naphthoxazine (c) and naphthoxazine-MMT [5% (a), 10% (b)]

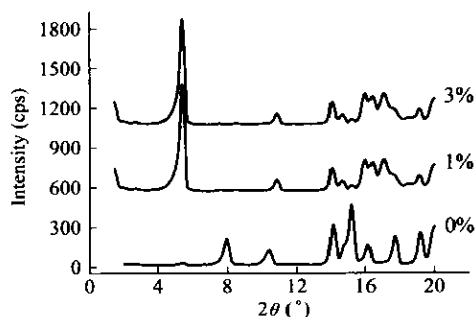


Fig. 7 XRD patterns: MMT and naphthoxazine-MMT (1%, 3%)

1% 和 3% 蒙脱土含量的纳米复合物, 它们的 XRD 谱图在 2θ 等于 5.44° 处出现了最大的衍射峰, 而在纯萘并噁嗪单体的 XRD 谱图中 2θ 等于

5.44° 处是一个很弱的衍射峰. 原因可能是少量成核剂的存在不会造成空间阻碍, 同时使结晶在片层结构上生长, 增加了结晶的有序性.

REFERENCES

- 1 Zeng Ming(曾鸣), Wang Luoli(王洛礼), Liu Jingmin(刘景民). *Petrochemical Technology & Application*(石化技术与应用), 2000, 18: 103 ~ 107
- 2 Shen S B, Hatsuo I. *J Appl Poly Sci*, 1996, 61: 1595 ~ 1605
- 3 Agag T, Takeichi T. *Polymer*, 2000, 41: 7083 ~ 7090
- 4 Hatsuo I. WO 00/29474, C08K. 2000-05-25
- 5 Liu Xiaohui(刘晓辉), Fan Jiaqi(范家启), Li Qiang(李强), Zhu Xiaoguang(朱晓光), Qi Zongneng(漆宗能). *Acta Polymerica Sinica*(高分子学报), 2000, (5): 563 ~ 567

POLYNAPHTHOXAZINE-MONTMORILLONITE NANOCOMPOSITES: SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION

WANG Chunyang, ZHAO Tong, HAN Bing, KE Yucai

(Center for Molecular Science, Institute of Chemistry, Chinese Academy of Science, Beijing 100080)

Abstract A new class of phenolic-like thermosetting resins based on the ring-opening polymerization of naphthoxazine precursor exhibits some unique properties, including: no by-product releasing during curing reactions; near-zero shrinkage and excellent mechanical properties. Polynaphthoxazines-clay hybrid nanocomposites were prepared from 1,5-dihydroxynaphthalene, aniline, formaldehyde and different proportion montmorillonite(MMT) by *in-situ* reaction in ethanol. ^1H -Nuclear Magnetic Resonance (^1H -NMR), X-ray Diffraction Analysis (XRD), Thermogravimetry (TGA) and Transmission Electron Microscopy (TEM) were applied to characterize the nanocomposites. ^1H -NMR spectrum of naphthoxazine from the nanocomposites was identical to that of the pristine naphthoxazine, indicating the presence of MMT didn't change the chemical structure of the product. The spaces of silicate layers of montmorillonite in the composites were investigated by using X-ray diffractometer. It was found that exfoliation structure was formed after *in-situ* synthesis reaction and was remained after being cured. The TEM results suggested that an exfoliated polynaphthoxazine-montmorillonite nanocomposite was successfully achieved. Dynamic TGA showed that only very small amount of clay is effective to improve the weight residues for nanocomposites. The char yield at 700°C increased by ca. 10% with 5 wt% MMT content in the nanocomposite and reached 65%. The confined crystallization behavior of the system was discussed.

Key words Naphthoxazines, Montmorillonite, Nanocomposites