

·研究简报·

丁腈弹性纳米粒子改性酚醛树脂的研究*

马恒怡^{1,2} 魏根拴² 张晓红¹ 刘轶群¹ 黄帆¹ 乔金樑^{1**}

(¹ 中国石油化工股份有限公司北京化工研究院 北京 100013) (² 北京大学化学与分子工程学院应用化学系 北京 100871)

关键词 甲阶酚醛树脂, 丁腈弹性纳米粒子, 韧性, 耐热性

酚醛树脂具有优异的耐热性、电绝缘性, 尺寸稳定性、成型加工性和阻燃性等, 广泛地应用在涂料、胶粘剂和复合材料工业上。酚醛树脂由于含有大量苯环以及固化后形成高度交联结构, 韧性很差, 因此增韧是其高性能化的主要方向之一。橡胶是最广泛使用的增韧剂, 几十年来发展了天然橡胶、丁腈橡胶、丁苯橡胶、液体羧基丁腈橡胶、丁吡橡胶等。壬基酚、腰果壳油、桐油、亚麻油、热塑性塑料等也是酚醛树脂有效的增韧剂。甲阶酚醛树脂也称为热固性酚醛树脂, 是酚和醛在碱催化醛过量时得到的液体预聚物, 由于良好的流动浸润性, 有其特定的应用场合, 也是制备一些复合材料不可替代的原料, 例如作为一些摩擦材料和航空航天材料的粘结剂, 甲阶酚醛树脂在使用中同样要提高韧性, 而对热塑性酚醛树脂适用的增韧方法通常都适用于甲阶酚醛树脂。

由于酚醛树脂多用于耐热的场合, 提高酚醛树脂的耐热性是其高性能化的另一个重要方向。可采用聚酰亚胺、双马来酰亚胺、硼酸、有机硅、焦油等物质来提高耐热性, 近年来又有采用蒙脱土^[1] 和碳纳米管^[2] 等来提高耐热性的研究报告。目前, 人们对酚醛树脂的改性研究更注重韧性和耐热性的同时提高^[3]。

本文采用一种有机弹性纳米粒子^[4,5], 制备了具有高韧性和高耐热性的甲阶酚醛树脂。丁腈弹性纳米粒子(NBENP)是一种全硫化粉末橡胶, 是按照专利技术^[6] 经过特殊的辐照方法制备而成。利用红外光谱、差示扫描量热分析(DSC)和扫描电镜(SEM)等手段, 对改性酚醛树脂的结构和性能进行了表征, 对其优异性能的原因进行了初步探讨。

1 酚醛树脂浇注体的制备

实验所用酚醛树脂为北京玻璃钢研究院生产的钡酚醛, 红棕色液体。NBENP, 牌号纳普 VP-401, 中国石化北京化工研究院北化研公司提供, 平均粒径约 100 nm, 丙烯腈含量为 26%。

将 NBENP 按 5、8、10、15、20 phr 混入液体酚醛树脂中, 机械搅拌后用三辊研磨机混炼, 直到树脂呈牛奶状看不到橡胶颗粒。然后将树脂浇注在已经预热到 80℃ 的聚四氟乙烯模具中, 在烘箱中固化。甲阶酚醛树脂固化过程中要放出大量小分子物质, 因此必须在固化初期配合真空脱气, 才能使浇注试样不含有大的气泡。综合钡酚醛的初始硬化温度、逐步固化的特点和脱气等因素, 并经过反复试验, 最终确定固化工艺为 80℃, 3 h; 90℃, 2 h; 100℃, 2 h; 120℃, 2 h。冷却脱模, 再进行后固化, 150℃, 4 h; 180℃, 4 h。同时以纯酚醛树脂做空白试样, 直接浇注。固化完成后, 加工成 80 mm × 10 mm × 4 mm 大小的试样。

2 测试和表征

使用 Nicolet Magna-IR760 型红外光谱仪表征 NBENP、酚醛树脂、及二者混合物(50:50)的化学结构。试样经过研磨混炼但未经热固化时取样, 使用红外显微镜测试。使用 TA Q100 差示扫描量热仪进行 DSC 实验, 升温速率 5 K/min, 从 50℃ 升温至 300℃, 氮气保护, 流量 50 mL/min。酚醛固化物交联度的测定使用丙酮萃取法按 GB-2576-89 进行。

酚醛浇注体试样的简支梁无缺口冲击强度按 ISO179-2000 测定, 弯曲强度和模量按 ISO178-2001 测定。热失重分析使用 Perkin Elmer TGA-7 型热分析仪, 温度范围 50 ~ 600℃, N₂ 气氛, 升温速率 10 K/min。使用荷兰 Philips XL-30 型场发射环境扫

描电镜观察浇注体冲击断口形貌。

3 NBENP 与酚醛树脂的相容性

以往的研究表明,未硫化的丁腈橡胶和酚醛树脂有着很好的反应性^[7]。为了探讨全硫化的 NBENP 是否还会与酚醛树脂反应,我们将甲阶酚醛树脂、NBENP 和二者(50:50)在室温下研磨混合样品的红外光谱进行了比较,如图 1 所示。将谱线 c 与谱线 a 和 b 相比,物质结构的主要变化有(1) 1060~980 cm^{-1} 之间是酚醛树脂羟甲基 C—O 键的伸缩振动峰,混合后它由一个强而宽的峰变成了一个在 1058 cm^{-1} 处的细而弱的峰,说明连在同一个苯环上的一些羟甲基被消耗,变为一个苯环上只连接一个羟甲基;(2) 1057 cm^{-1} 出现亚甲基醚桥;(3) 3333 cm^{-1} 处的羟基伸缩振动峰左移到 3375 cm^{-1} ,说明酚醛树脂中的羟甲基减少,酚羟基相对含量增多;(4) 属于 NBENP 的 2238 cm^{-1} 处的腈基特征峰减弱,1800~2200 cm^{-1} 处出现不饱和胺的特征吸收峰;(5) NBENP 的双键特征峰包括 1,4 加成产物在 1675 cm^{-1} 处的双键伸缩振动和 965 cm^{-1} 处的 C—H 面外变形振动,1,2 加成产物在 911 cm^{-1} 处的 C—H 变形振动,酚醛与

NBENP 混合后,911 cm^{-1} 与 965 cm^{-1} 峰强之比大幅度减少,也就是说末端乙烯基大幅度减少,1675 cm^{-1} 峰也几近消失,说明双键参与了反应,并且末端乙烯基更易于反应。

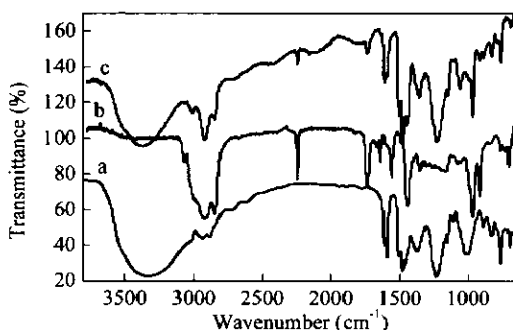
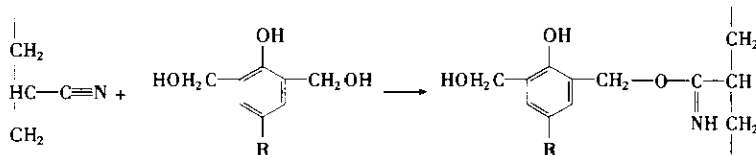


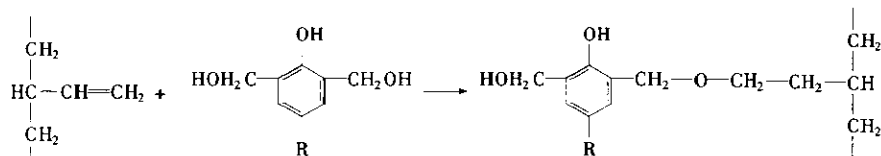
Fig. 1 FT-IR spectra of resol (a), NBENP (b) and their mixture (c)

这些变化说明,甲阶酚醛树脂与 NBENP 发生了两个反应,一个是羟甲基与腈基的反应,生成物中含有亚甲基醚桥和不饱和胺,另一个是羟甲基与双键的反应,生成物中含有亚甲基醚桥。推断这两个反应为如下式所示:

(1) 羟甲基与腈基的反应



(2) 羟甲基与双键的反应



这些化学反应是在甲阶酚醛树脂与 NBENP 仅仅通过研磨混合而发生的,没有经历任何热历程。说明二者在常温下有着良好的反应性。这样良好的反应性提高了体系的相容性,有利于形成强的界面相互作用。

4 固化特征

纯酚醛树脂和 NBENP 改性酚醛树脂的 DSC 曲线如图 2 所示。在 DSC 曲线上有两个固化放热峰,一个是在 170℃ 附近,羟甲基之间缩水形成二亚甲基醚桥的放热峰,这是酚醛树脂固化最主要的反应;另一个是 230℃ 附近,二亚甲基醚桥转变成亚甲基醚桥的放热峰。从图 2 可见,纯酚醛树脂的 170℃ 固化峰要比 230℃ 固化峰强得多,而

NBENP 改性酚醛树脂的 DSC 曲线与之明显不同,170℃ 固化峰要比 230℃ 固化峰弱得多,说明 170℃ 的固化反应减弱。由红外光谱的分析说明,在混料时,酚醛树脂与 NBENP 的腈基和双键反应,消耗了一部分羟甲基,因此改性酚醛没有原来那么多羟甲基参加 170℃ 的脱水反应,固化反应没有纯酚醛那么剧烈,放热量减少;也有可能同时仍有部分羟甲基与 NBENP 上的腈基和双键反应,导致固化反应变弱,放热量减少。用丙酮萃取法测定了在同样的固化条件下改性前后酚醛树脂的交联度,分别为 91.3% 和 84.7%,交联度的降低进一步证明了由于羟甲基的减少导致了固化反应的减弱。更深入的机理有待于进一步研究。

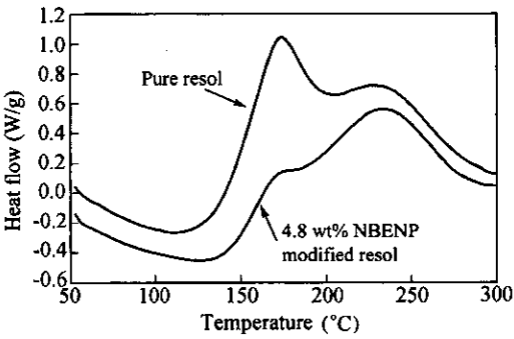


Fig. 2 DSC curves of resols

5 酚醛树脂浇注体力学性能和热性能

改性酚醛树脂浇注体的力学性能如表 1 所示.从表 1 可见,加入 4.8 wt% NBENP 将浇注体的冲击强度从未改性的 1.7 kJ/m² 提高到 3.2 kJ/m²,提高了 88%,弯曲强度也从 67.2 MPa 提高到 72.7 MPa,提高了 8%.采用 NBENP 做增韧剂,酚醛树脂的冲击强度和弯曲强度可同时提高,这是其它增韧剂很难实现的结果.这可能是由于 NBENP 和酚醛树脂之间的反应加强了界面连接,又由于橡胶粒径小,大比表面积增大了界面面积,形成很强的界面相互作用,使得酚醛树脂在承受载荷时,抵抗变形和传递应力的能力加强,因此体系的强度增加.

Table 1 Mechanical and thermal properties of NBENP modified phenolic molding sample

NBENP content (wt%)	Charpy impact strength (kJ/m ²)	Flexural strength (MPa)	Flexural modulus (GPa)
0	1.7	67.2	4.24
4.8	3.2	72.7	3.52

酚醛树脂的耐热性通常用热分解温度 (T_d) 来表征. NBENP 改性酚醛树脂浇注体的热失重曲线如图 3. T_d 以及热分解残留量列在表 2 中.从表 2 可见,改性酚醛树脂的 T_d 提高了 43 °C, 300 °C 热分

解的残留量也略有升高,说明改性酚醛树脂在热分解初期的耐热性提高.耐热性的提高也可以用较强的界面相互作用来解释,在加热过程初期,较强的界面连接使得酚醛树脂中的小分子不易分解出来,因此 T_d 增高.从图 3 还可见,大于 370 °C 以后改性酚醛树脂热分解残留量迅速降低,这是由于橡胶在高温下分解比酚醛树脂快造成的.

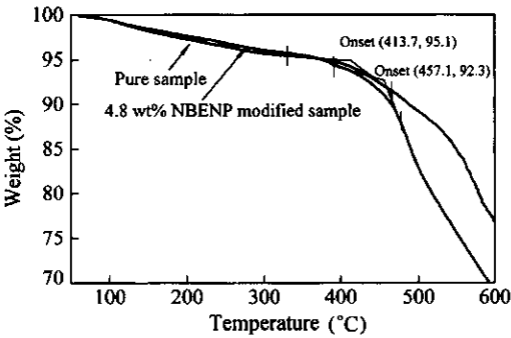


Fig. 3 TG curves of NBENP modified phenolic molding sample

Table 2 TGA of NBENP modified phenolic molding sample

NBENP content (wt%)	T_d (°C)	Residue in 300 °C (%)	Residue in 420 °C (%)	Residue in 600 °C (%)
0	413.71	95.72	94.00	76.77
4.8	457.05	96.06	93.47	69.20

6 断口形貌的 SEM 分析

图 4 是纯酚醛和 NBENP 改性酚醛冲击破坏断口的扫描电镜照片,可见改性前后断口形貌的差别很大.从图 4(a)可见,纯酚醛树脂断口表面呈现典型脆性断裂的特征,较大裂纹的应力场上还有较小的裂纹.图 4(b)显示, NBENP 改性酚醛树脂的冲击断面是大大小小的橡胶粒子引发的微裂纹,某些裂纹尖部的橡胶粒子产生桥接作用(如图 4c),橡胶粒子的空洞化清晰可见,没有橡胶粒子的地方还可看到基体的塑性流动.

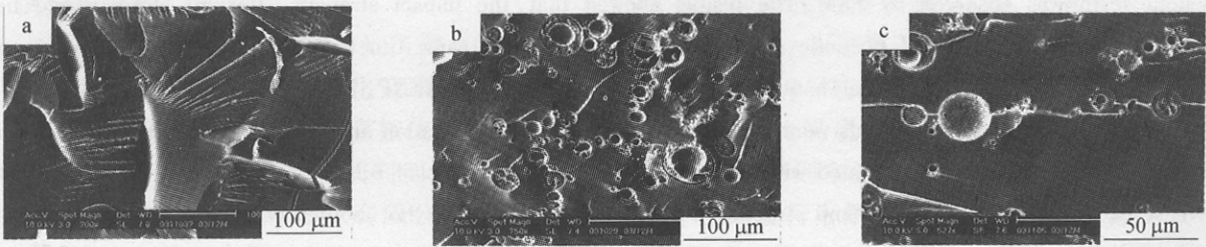


Fig. 4 SEM photograph of fracture surface of phenolic molding sample
a) Pure phenolic ; b), c) 4.8% NBENP modified phenolic

酚醛树脂固化后由于交联密度大,呈致密的三维网状结构,极大地限制了塑性变形,剪切屈服

很难发生,冲击断裂行为以微裂纹为主^[8].橡胶粒子的空洞化是由于基体塑性流动引起的橡胶粒子

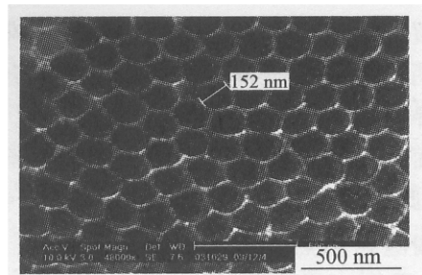


Fig. 5 Special topography of fracture surface

膨胀形成的,空洞化和橡胶粒子的脱粘都会消耗大量能量,使基材的韧性提高^[9]。当 NBENP 改性酚醛树脂受冲击时,橡胶粒子引发大量微裂纹,有些微裂纹又被另一个橡胶粒子扩展,吸收大量的冲击能量,另外基体的塑性流动引起的空洞化也

会消耗大量能量,从而使基材的韧性提高。NBENP 对酚醛树脂增韧的机理有待于更深入的研究。

另外,在冲击断面的微裂纹前端的孔洞内,可观察到大量类蜂窝结构和极其规整的蜂窝结构,如图 5 所示,蜂窝的尺寸约为 150 nm。整个材料中类蜂窝结构普遍存在,但规整的蜂窝结构不多。一般认为,蜂窝结构是一种轻质高强的结构,具有很强的承载能力。NBENP 改性酚醛树脂的冲击强度、弯曲强度和耐热性同时得到提高,除了与较强的界面作用有关,可能与这种基体孔洞内的类蜂窝结构有关。这几种因素与酚醛树脂性能之间更深层的关系有待于进一步研究。

REFERENCES

- 1 Xu Weibing(徐卫兵), Bao Suping(鲍素萍), Shen Shijun(沈时骏), Tang Shupe(唐述培), He Pingsheng(何平笙). *Acta Polymerica Sinica*(高分子学报), 2002, (4): 457 ~ 461
- 2 Su Zhiqiang(苏志强), Liu Yunfang(刘云芳), Wei Qiang(魏强), Zhang Yang(张洋), Shen Zengmin(沈曾民). *Carbon Techniques*(碳素技术), 2002, (1): 8 ~ 11
- 3 Camino G, Alba E, Buonficio P, Vikoulov K. *J Appl Polym Sci*, 2001, 82(6): 1346 ~ 1351
- 4 Liu Y Q, Zhang X H, Wei G S, Gao J M, Huang F, Zhang M L, Guo M F, Qiao J L. *Chinese J Polym Sci*, 2002, 20(2): 93 ~ 98
- 5 Huang F, Liu Y Q, Zhang X H, Wei G S, Gao J M, Song Z H, Zhang M L, Qiao J L. *Macromol Rapid Commun*, 2002, 23: 786 ~ 790
- 6 Qiao J L, Wei G S, Zhang X H, Zhang S J, Gao J M, Zhang W, Liu Y Q, Li J Q, Zhang F R, Zhai R L, Shao J B, Yan K K, Yin H. USA patent, 6423760. 2002-07-23
- 7 Sasidharan A P, Ramaswamy R. *J Appl Polym Sci*, 1998, 69: 1187 ~ 1201
- 8 Dutta A, Mauman E. *Polym Mater Sci Eng*, 1992, 67: 482 ~ 483
- 9 Yin Jinghua(殷敬华), Mo Zhishen(莫志深). *Modern Polymer Physics*(现代高分子物理学). Beijing(北京): Science Press(科学出版社), 2001. 217 ~ 218

STUDY ON MODIFICATION OF PHENOLIC RESIN BY ELASTOMERIC NANOPARTICLES OF NITRILE BUTADIENE

MA Hengyi^{1,2}, WEI Genshuan², ZHANG Xiaohong¹, LIU Yiqun¹, HUANG Fan¹, QIAO Jinliang¹

(¹ SINOPEC Beijing Research Institute of Chemical Industry, Beijing 100013)

(² Department of Applied Chemistry, College of Chemistry and Molecular Engineering, Peking University, Beijing 100871)

Abstract A nitrile butadiene elastomeric nanoparticle (NBENP) was used for modification of resol phenolic resin. The reaction between NBENP and resol was measured by FT-IR, and the curing behavior of resins was characterized by DSC. The mechanical and thermal properties of modified resins were measured. Fracture surface of modified phenolic resin was observed by SEM. The results showed that, the impact strength, flexural strength and heat resistance of NBENP modified phenolic resin were increased at the same time. A strong interface adhesion was formed because of the reaction between hydroxymethyl of resol and NBENP. This special interface conduces to transmission of stress when materials were loaded, and inhibition of deformation and decomposition of phenolic matrix when heated. The microcrack, initiated with rubber particle, and cavitation of rubbers might be the main reason for increase in toughness. The honeycomb structure in fracture surface might be another possible reason for excellent mechanical properties.

Key words Resol, NBENP, Toughness, Heat resistance