

环氧树脂/蒙脱土纳米复合改性的研究

Study on Nanocompound Modification of Epoxy
Resin/Montmorillonite

杨学稳¹, 田中华¹, 郑俊萍², 吴东义¹, 刘建国³, 王 薇⁴

(1 天津城市建设学院材料工程系, 天津 300384;

2 天津大学材料科学与工程学院, 天津 300072;

3 西斯尔(天津)预拌混凝土工业有限公司, 天津 300000;

4 天津市津津制药厂, 天津 300000)

YANG Xue-wen¹, TIAN Zhong-hua¹, ZHENG Jun-ping²,

WU Dong-yi¹, LIU Jian-guo³, WANG Wei⁴

(1 Tianjin Institute of Urban Construction, Tianjin 300384, China;

2 Tianjin University, Tianjin 300072, China;

3 CSR (Tianjin) Readymix Co., Ltd., Tianjin 300000, China;

4 Tianjin Jinjin Pharmaceutical Factory, Tianjin 300000, China)

摘要: 采用熔融插层法制备了综合力学性能优异的环氧树脂/蒙脱土复合体系, 其剪切强度高于 EP/PA 基体 2 倍以上, 并具有良好的耐水及其它介质的性能。经 TGA 分析, 环氧树脂/蒙脱土复合材料的热稳定性能略有提高。

关键词: 环氧树脂; 蒙脱土; 纳米复合材料; 改性; 熔融插层

中图分类号: TQ323.5 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381(2002)04-0003-03

Abstract: Epoxy resin/montmorillonite (MMT) composites with excellent comprehensive mechanical properties were prepared *via* melt-intercalation process. The shear strength of composite is 2 times higher than that of EP/PA matrix. Furthermore, the composite has good resistant properties for water and other media. TGA results indicate that the thermal stability of composite is slightly improved.

Key words: epoxy resin; montmorillonite; nanocomposite; modification; melt-intercalation

高分子材料的高性能化, 可归结为改善其对外场作用的自适应性。它涉及材料传递和逸散能量的途径, 以往提高热刚性沿用 H. Mark 的交联、结晶和填充等方法, 当今材料结构单元的键合、自组装、纳米尺度的复合为高分子材料高性能化提供了新的机遇^[1-3]。

在纳米复合材料的研究领域中, 用插层聚合制备聚合物/粘土纳米复合材料已成为国内外研究的热门课题^[2-7]。到目前为止, 已成功的制备了具有高强度、高热变形温度和良好阻隔性能的尼龙/蒙脱土纳米复合材料; 聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET)、聚苯乙烯 (PS) 及聚二甲基硅氧烷、硅橡胶、聚丙烯 (PP)、聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) 等与粘土的复合也取得了较好的研究进展。吕建坤^[8]等完成了插层聚合制备粘土/环氧树脂纳米复合材料过程中粘土剥离行为的研究, 指出了粘土剥离与环氧树脂固化程度的关系。

针对环氧树脂 (简称 EP) 存在初粘度不高、固化过程的收缩、剥离强度、耐冲击性及耐热性不理想等问题, 作者利用蒙脱土微粒尺寸、层间作用力弱和无限溶胀 (1nm) 的插入特性^[9], 采用熔融插层的方法, 使环氧树脂聚合物与蒙脱土 (简称 MMT) 进行纳米复合, 制备了环氧树脂/蒙脱土/低分子量聚酰胺复合体系并对该体系的粘结强度、耐介质性、耐热性等方面进行研究, 结果表明各项性能均有明显的改善。

1 材料制备与实验方法

1.1 MMT 的有机化处理

取一定量的 Na-蒙脱土, 阳离子交换量为 100mg/100mg, 于球磨罐中水磨 5h 后, 静止沉析, 烘干, 研磨, 筛分; 取 50g 预处理后的蒙脱土放入 1000ml 的烧杯中, 然后加入 500ml 蒸馏水和 3~5g 十六烷基三甲基溴化铵, 在 80~85℃ 下搅拌 1h。冷却至室温,

过滤,用蒸馏水洗涤,除 Br^- 至加入 0.1mol AgNO_3 无白色沉淀生成。将产物干燥,研磨,得到有机蒙脱土(简称 O-MMT),备用。

1.2 EP/MMT 纳米复合材料的制备

按表 1 配方,取天津市津东化工厂生产的 EP (E-51),加入 O-MMT,采用聚合物熔融插层法制备环氧树脂/蒙脱土复合材料。其工艺:将一定量 O-MMT 加入到适量的环氧树脂中,在 $75\sim 80^\circ\text{C}$ 下搅拌 30min ,抽真空,除气泡,得到 EP/O-MMT 复合材料,备用。

表 1 EP/O-MMT 混合物配方

Table 1 Formula of epoxy resin/organ MMT mixture

样品	加入比例
EP/O-MMT1	90/10
EP/O-MMT2	80/20
EP/O-MMT3	70/30
EP/O-MMT4	60/40

选用天津延安化工厂生产的低分子聚酰胺 (PA) 作为该体系的固化剂。将备好的各组 EP/O-MMT 试样与低分子量聚酰胺,按 1:1 的比例混合均匀,得到 EP/MMT/PA 复合体系,备用。

1.3 粘接实验

选用不锈钢作粘接试件。其表面经铬酸溶液处理,清洗,干燥。将环氧树脂胶粘剂均匀的涂敷于处理好的不锈钢试件的被粘面上,两钢片对准胶合面,合拢,固定,于 $130\sim 150^\circ\text{C}$ 的烘箱内固化 30min 。

2 性能测试

红外光谱 (IR) 测试在美国 Nicolet 公司生产的 5-DX 型红外光谱测试仪上进行,考察蒙脱土层间插层性。剪切强度测试在 WJ-10 型万能试验机上按 GB7124-86 进行;耐介质性是将涂胶试件置于配制好的各种介质中,浸泡 72h 以上,观察其表面变化,并按 GB7124-86 测试剪切强度;耐热性按照 GB3512-89 测试热老化性能;采用日本理学标准型热-重-差热分析仪进行热重分析,升温速率: $20^\circ\text{C}/\text{min}$,气氛:空气,升温范围:室温 $\sim 500^\circ\text{C}$ 。

3 结果与讨论

3.1 红外光谱 (IR) 的测定结果与分析

对原始蒙脱土 (MMT) 和有机改性后的蒙脱土 (O-MMT) 进行红外光谱测定,其结果如图 1, 2。

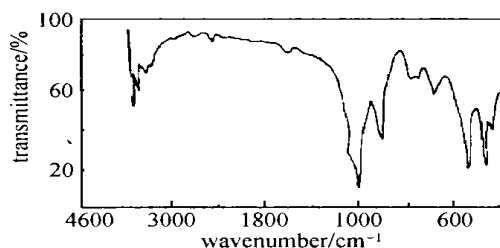


图 1 MMT 的 IR 光谱曲线

Fig. 1 IR spectrum of original MMT

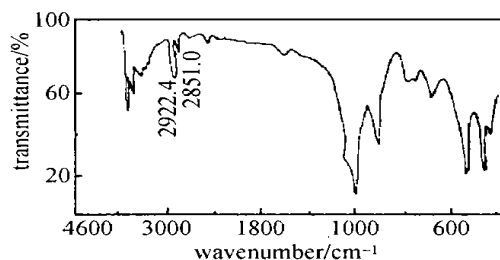


图 2 有机蒙脱土 IR 光谱曲线

Fig. 2 IR spectrum of organ MMT

图 2 与图 1 相比,在波数为 2851.0cm^{-1} 和 2922.4cm^{-1} 处多出两个吸收峰,即烷基基团的吸收峰。上述结果表明,经有机化处理后存在于 MMT 中铝氧八面体与硅氧四面体晶层间的阳离子已经基本除去,被烷基基团,即 $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}_2$ 所替代。这样,MMT 已由亲水性变为亲油性。因此十六烷基三甲基溴化铵可以作为蒙脱土有机改性插层剂。

3.2 力学性能的测定结果与分析

EP 经 O-MMT 插层改性后,其剪切性能见表 2。EP/O-MMT/PA 比 EP/PA 的剪切强度有显著的提高,且在一定范围内随着粘土含量的增加而增加,当 MMT 的加入量达到 40% 时,其力学性能提高 2 倍以上。这是由于制备复合材料时,采用了有机阳离子十六烷基三甲基溴化铵(插层剂)对 MMT 进行改性后,使其铝氧八面体与硅氧四面体之间的层间距加大,内外表面性质,由亲水性转变为亲油性,其结果使 1nm 厚的粘土片层均匀分散在 EP 基体中,大大提高了两相间的接触面积,使复合材料的界面结合增强,当 O-MMT 的加入量达到一定时,MMT 与 EP 纳米层间插入复合与填充共同起作用,故而 EP/O-MMT/PA 比 EP/PA 具有更优异的力学性能。

3.3 耐水及其它介质性能的测定结果与分析

水分对粘接界面的破坏作用是很大的,不仅破坏粘接强度而且改变破坏类型。它能很容易的渗透到胶粘剂中,通过胶层渗入、扩散、迁移到界面处,解离界面上的胶粘剂,形成水分子组成的弱界面层;同时

表 2 剪切试验数据

Table 2 Data of shear test

样品	剪切强度/MPa
EP/PA	14.6
EP/O-MMT 1/PA	16.7
EP/O-MMT 2/PA	19.8
EP/O-MMT 3/PA	24.8
EP/O-MMT 4/PA	> 29.2

积累于界面处的水分子还会取代胶粘剂被粘物表面原有的次价键，水分还可与氧同时作用而使某些金属表面腐蚀生锈^[10]。这些变化单独或协同作用的结果，导致胶粘界面受力后的界面分离或经长时间后而自行脱开。各种化学试剂对胶粘剂的胶接强度也有影响，特别是高温时，胶接强度下降得更快。这主要是因为试剂渗入胶粘剂的交联结构时，将引起高分子材料的膨胀变形，产生应力，进而影响胶粘剂的胶接强度。因此，考察材料的耐水和耐介质性能极其重要。本实验体系分别在各种介质作用下，受蚀面均无异常，耐介质性能良好，其结果如表 3 所示。

表 3 试样在不同介质中的剪切强度 (MPa)

Table 3 Data of shear strength of samples after immersing into media

样品	H ₂ O	3% NaCl	10% HCl	10% NaOH
EP/PA	9.8	9.1	6.6	7.0
EP/M MT 1/PA	15.8	15.1	14.1	14.5
EP/M MT 2/PA	19.2	18.4	16.3	16.9
EP/M MT 3/PA	21.6	19.9	18.3	18.7
EP/M MT 4/PA	25.8	23.3	20.7	21.8

分析表 3 可以发现，EP/O-MMT/PA 复合体系耐介质性优于 EP/PA 基体，其耐酸、耐碱性的剪切强度提高 2 倍以上，耐水、耐模拟海水的剪切强度也提高 1 倍以上。这主要是当 MMT 的插入不影响 EP 基体的耐水性和耐介质性能，说明了 EP 优先利用了蒙脱土层间无限溶胀的特性，使 EP 插入夹层，占据空间，同时使夹层扩散，分散于 EP 基体中，当水或其它介质作用于 EP/O-MMT/PA 体系时，MMT 不会再膨胀，因此，EP/O-MMT/PA 材料获得较好的耐水及耐其它介质性能。

从表 2、3 的数据还可发现，当 EP/PA 与 EP/O-MMT/PA 在等同介质条件下，粘结强度均有所下降，但是，经过 O-MMT 插层改性的体系比 EP/PA 体系拉伸强度高，说明了 EP/O-MMT/PA 比 EP/PA 的耐水及耐其它介质性能要好。这主要是因为，在 EP/O-MMT/PA 中，聚合物基体中存在着分散的粘土层，这些较大尺寸比的粘土层不能透过水分子，使得溶质要

通过围绕粘土层弯曲的路径才能通过薄膜，再加上 EP 自身耐介质性良好，因此渗透与扩散的阻力增加，使耐水和耐其它介质性能均有明显提高。

3.4 耐热性能的分析

选择三种 EP/O-MMT/PA 配方的复合材料进行热失重分析。其结果如图 3 所示。EP/PA 基体的热失重起始温度在 120℃，随着 MMT 的加入及其含量的增加，起始热失重温度提高，环氧树脂经有机化蒙脱土改性后，热失重的起始温度可达 140℃ 以上，说明经 O-MMT 改性的环氧树脂基体中，存在着均匀分散的粘土片层，吸收了一部分热能，抑制有机基体的热分解，使耐热性能提高。

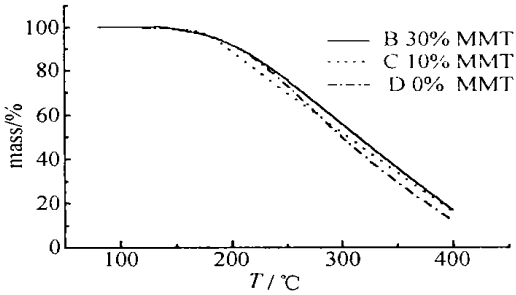


图 3 EP/PA 及 EP/O-MMT/PA 的 TGA 曲线

Fig. 3 TGA curves of EP/PA and EP/O-MMT/PA

4 结论

十六烷基三甲基溴化铵可以作为蒙脱土有机化改性插层剂，采用聚合物熔融插层法制得的 EP/MMT 纳米复合材料工艺简单，可被广泛采用；蒙脱土与环氧树脂复合后，其体系的粘结强度、热稳定性、耐水及耐其它介质性能优异。

参考文献

[1] Smock D. Modern Plast, 1998, 75 (2): 26- 27 .
[2] Wang S J, et al. J Appl Polym Sci , 1998, 69: 1557- 1561.
[3] Usuki A, et al. J Mater Res , 1993, 8 (5): 1179- 1184.
[4] 陈国华, 等. 高分子材料科学与工程, 1999, 15 (3): 9- 13.
[5] 刘晓辉, 范家起, 等. 高分子学报, 2000, (5): 563- 567 .
[6] 张径, 杨玉昆. 高分子学报, 2001, (1): 79- 83.
[7] Kawasumi M, et al. Macromol, 1997, 30 (20): 6333- 6338.
[8] 吕建坤, 柯毓才, 益小苏等. 高分子学报, 2000, (1): 85- 89.
[9] Ogata N, Kawakage S, Ogiwara T. Polym, 1997, 38 (20): 5115 - 5118.
[10] 杨学稳, 印洁, 李凤英等. 天津城市建设学院学报, 1994, (4): 30- 34.