

胺类固化剂-插层剂体系对粘土在环氧树脂中剥离的影响

Influence of the System of Amine Curing Agent-swelling Agent on the Exfoliation of Clay in Epoxy Resin

方少明, 林治峰, 周立明, 高丽君

(郑州轻工业学院材料与化工学院, 郑州 450002)

FANG Shao-ming, LIN Zhi-feng, ZHOU Li-ming, GAO Li-jun

(College of Materials Science and Chemical Engineering,

Zhengzhou Institute of Light Industry, Zhengzhou 450002, China)

摘要: 在对胺类固化剂-插层剂体系分析的基础上, 选定叔胺类固化剂(BDMA)-Bronsted 酸类插层剂($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{NH}_3\text{Cl}$)体系, 制得了环氧树脂/粘土纳米复合材料, 复合材料的 XRD 分析表明粘土在环氧树脂中已经剥离。结合有关研究成果, 得出以下结论: 在其他条件合适的情况下, 只要插层剂为 Bronsted 酸类或者固化剂为叔胺类, 就能得到剥离型的环氧树脂/粘土纳米复合材料。

关键词: 环氧树脂; 粘土; 剥离; 固化剂-插层剂

中图分类号: TB332 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381(2005)03-0030-03

Abstract: Based on analyzing the system of amine curing agent-swelling agent, the system of tertiary amine curing agent (BDMA)-Bronsted acid swelling agent has been chosen to prepare epoxy/clay nanocomposite. The XRD analysis of nanocomposite showed that was exfoliated clay gained in epoxy resin. The conclusion has been put forward that if other experimental conditions are right and swelling agent is Bronsted acid or curing agent is tertiary amine, exfoliated epoxy/clay nanocomposite can be gained.

Key words: epoxy; clay; exfoliation; curing agent-swelling agent

环氧树脂因其固化物具有粘接性强、耐热、耐化学药品、力学性能和电气性能优良等特点, 在涂料、电子电气、土木建筑和粘接乃至航空航天等领域获得了广泛的应用。然而, 其固化物脆性大、冲击强度低, 因而限制了环氧树脂的进一步应用^[1]。

聚合物/粘土纳米复合材料是用插层复合来制得, 就是指将单体或者聚合物分子插入到层状硅酸盐(粘土)层间的纳米空间中, 利用聚合热或剪切力将层中的硅酸盐剥离成为纳米基本结构单元或微区而均匀地分散到聚合物基体中^[2]。与矿物填充聚合物基复合材料相比, 因粘土为纳米级, 它有更好的性能; 而与无机物基纳米复合材料相比, 它又有更好的韧性及可加工性。按照粘土在材料中的分散状态可分为剥离型及插层型。剥离型是指粘土片层结构被破坏, 以纳米结构均匀分散在材料中; 而插层型是指粘土片层仍保持层状结构, 以颗粒的形式分散在材料中。不同的结构决定了不同的性能, 剥离型的材料具有良好的力学性能,

而插层型材料由于粘土的层状有序性而具备良好的阻隔性。要解决环氧树脂脆性大、冲击强度低的弱点, 毫无疑问应设法使环氧树脂/粘土纳米复合材料中的粘土充分剥离。

对于环氧树脂/粘土纳米复合材料剥离机理的研究很多, 但至今没有形成一个统一而完整的认识。比如, 对于固化剂-插层剂体系的选用便有以下研究。傅万里等人^[3]将溴代十六烷基吡啶(HTPB)处理的有机土与环氧树脂混合, 然后加入 N,N-二甲苯胺(BDMA)固化剂进行固化。与纯环氧树脂固化物相比, 环氧树脂/粘土纳米复合材料的力学、热学性能有较大的改善和提高。Lan 等^[4]研究发现, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{NH}_3^+-\text{Mont}$ 和 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{N}(\text{CH}_3)_3^+-\text{Mont}$ 两种粘土, 使用间苯二胺进行固化时, 前者能够剥离, 后者却不能剥离。

本工作将固化剂分为伯胺类(1)、叔胺类(2), 将插层剂分为 Bronsted 酸类(A)、非 Bronsted 酸类(B)。

可以发现固化剂-插层剂的选用体系不同决定了粘土能否在环氧树脂中剥离, A1、B2 体系均发生剥离, B1 体系无法剥离, 而 A2 体系尚未见文献报道。本工作选定 A2 这一新体系进行研究, 并根据结果对固化剂-插层剂体系进行剥离机理的分析, 试图总结出这方面的规律。

1 原材料与实验

1.1 原材料与试剂

环氧树脂 E-44 型(6101), 岳阳石油化工总厂;

蒙脱土(钠基), 郑州矿物所提供;

十二胺, 上海三爱思试剂有限公司, 化学纯;

苄基二甲胺, 成都科龙化工试剂厂, 化学纯。

1.2 材料的制备

1.2.1 蒙脱土的有机化

首先将十二胺与等摩尔的盐酸反应得到十二烷基氯化铵。在三颈烧瓶中将 10g 钠基蒙脱土充分分散于 1000 mL 水中, 加热至 80 , 将十二烷基氯化铵加进去, 在高速搅拌下反应 8h, 蒙脱土被有机化后悬浮于水的上部, 过滤并多次用水冲洗直至氯离子完全洗净(硝酸银滴定表明 Cl^- 已不存在), 得到有机土, 在烘箱中进行干燥, 干燥后的有机土在研钵中研磨。用 200 目的筛子过筛, 装瓶备用。

1.2.2 环氧树脂/粘土纳米复合材料的制备

将适量的上述有机土加入到环氧树脂中, 超声波振荡 30min, 把一定量的固化剂加入此混合物中, 搅拌均匀并除去气泡后浇模, 90 下固化 1.5h。

1.3 测试

X 射线衍射(XRD): 在 Rigaku-D/max-2400 型 X 射线衍射仪上进行, 连续记载扫描, $CuK\alpha$ 辐射($\lambda = 0.154nm$), 管电压 35kV, 管电流 30mA, 扫描范围 $2\theta = 3 \sim 40$, 扫描速率 $4^\circ/min$ 。有机土粉体固定在专用支架上扫描, 粘土和环氧的混合物涂在载玻片上扫描, 固化后的复合材料将表面磨平后直接扫描。

2 结果与讨论

2.1 环氧树脂对有机粘土的插层、有机土的剥离

本实验采用的蒙脱土属于粘土, 为层状结构, 片层间距约为 1nm, 同时片层表面靠很弱的电场作用力吸附有金属阳离子, 可以跟其它的一些阳离子进行交换。环氧树脂直接与蒙脱土混合, 是无法进行插层的。这是因为一方面粘土层间距不足以让旋转半径为 10nm 级聚合物插入; 另一方面, 二者相容性差, 环氧树脂没有插入蒙脱土层间的动力。根据以上分析, 选用阳离

子型表面活性剂作为插层剂对蒙脱土进行插层处理, 可以显著增大蒙脱土的片层间距, 并使其从亲水性变为亲油性, 增强蒙脱土片层与聚合物分子链之间的相容性, 降低蒙脱土材料的表面能, 使聚合物分子链容易插入蒙脱土片层内。

粘土经有机化处理后的 XRD 图如图 1 所示。其 (001) 面的衍射峰出现在 $2\theta = 4.72^\circ$, 由公式 $n = 2d\sin\theta$, 算得其层间距为 1.87nm。而粘土的原始层间距为 1nm, 由此证明插层剂已经插入蒙脱土片层之中。

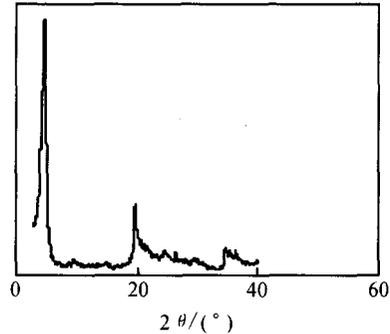


图 1 有机土的 XRD 图

Fig. 1 XRD patterns of organoclay

在其他文献中^[5], 环氧树脂的插层一般是在 60 ~ 70 的较高温度下进行的。但根据热力学理论可知, 环氧树脂刚开始处于无规线团构象的自由状态, 当其插入到粘土片层后, 其分子链受限于蒙脱土片层的准二维空间, 熵值变小, $S < 0$, 由热力学平衡条件 $G = H - TS$ 可知, 在 H 一定的条件下, T 越小, 越有利于插层的进行。所以插层温度只要稍高于环氧树脂的软化点即可。本实验所用的环氧树脂软化点为 12 ~ 20 , 因此选择 20 进行插层, 并与 60 下的插层混合物进行比较, 它们的 XRD 图如图 2。

由图 2 可知, 环氧树脂在 20 及 60 下对有机土插层后, 它们的 XRD 谱图形状基本上是一致的。这

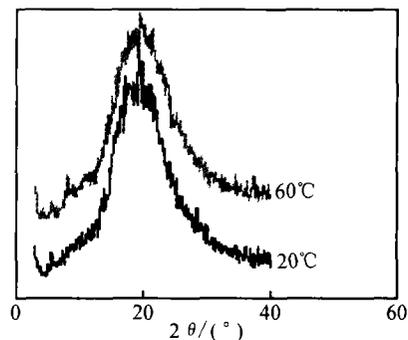


图 2 不同温度下环氧树脂插层有机土的 XRD 图

Fig. 2 XRD patterns of organoclay intercalated by epoxy resin at different temperature

就证明了理论分析是正确的, 插层温度只要稍高于环氧树脂的软化点即可。同时由图可知, 两种温度下的 XRD 谱图均没有尖锐的衍射峰, 而只是在 $2\theta = 20^\circ$ 处出现了一个较宽泛的衍射峰。这表明环氧树脂在插层阶段过后粘土就已经剥离, 这在其他文献中是很少见到的。这是因为采用的插层剂为十二烷基氯化铵, 它属于 Bronsted 酸, 可以催化环氧树脂的固化反应。有机胺离子提供质子给环氧基团, 使其开环并发生酸催化的均聚反应^[6]。

2.2 环氧树脂的固化与有机土的剥离

图 3 为环氧树脂/粘土纳米复合材料(3a)及环氧树脂插层有机土(3b)的 XRD 图比较。

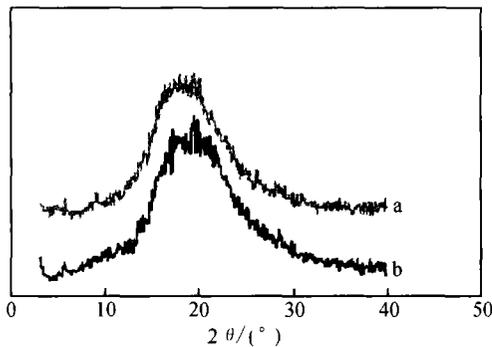


图 3 环氧树脂/粘土纳米复合材料(a)及环氧树脂插层有机土(b)的 XRD 图

Fig. 3 XRD patterns of epoxy/clay nanocomposites(a) and organoclay intercalated by epoxy resin(b)

图 3 中两条曲线在 20° 处均出现了较为宽泛的衍射峰, 但下曲线存在较为明显的分叉, 而上曲线的顶峰无明显的分叉。另外上曲线也更平滑, 尤其在 10° 附近, 下曲线有一个整体向上的凸起, 显得不太平滑。所以上曲线代表的纳米复合材料剥离的更彻底。这就证明了该新体系, 也就是叔胺类固化剂(BDMA)-Bronsted 酸类插层剂(十二烷基铵盐)这一体系, 通过一定的工艺条件, 最终制成了剥离型的环氧树脂/粘土纳米复合材料。在环氧树脂对有机土插层阶段, 尽管图 2 显示粘土已经基本剥离, 但剥离的并不充分。在固化阶段, 蒙脱土层内的插层剂可以催化环氧树脂的胺固化反应, 使层内反应速率与层外相当甚至更快, 这样蒙脱土在固化放热阶段, 进一步发生剥离, 较插层阶段更为充分(图 3)。

图 4 为得到的剥离型环氧树脂/粘土纳米复合材料与纯环氧树脂的性能比较, 其中粘土含量为 2%。从图中可以看出, 环氧树脂的性能得到显著提高, 拉伸强度提高了 126.4%, 冲击强度提高了 72.4%。这也间接证明了粘土在环氧树脂中已经剥离, 导致纳米级

的粘土颗粒均匀分散, 从而使材料的力学性能得到大幅提高。

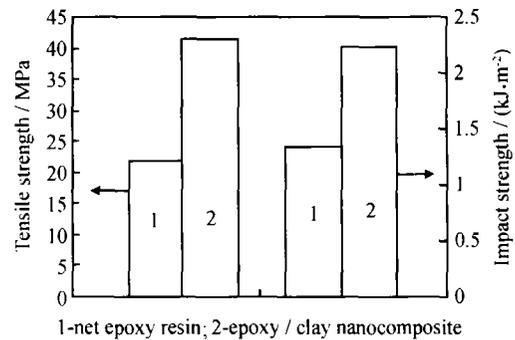
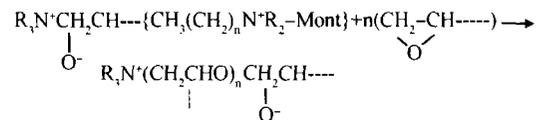
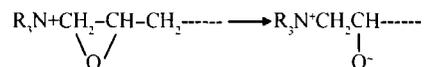


图 4 环氧树脂/粘土纳米复合材料与纯环氧树脂的拉伸强度与冲击强度性能比较。

Fig. 4 The comparison of properties of epoxy/clay nanocomposite and neat epoxy resin

在其他条件合适的情况下, 对于胺类固化剂插层剂体系来说, 只要满足: (1) 固化剂为叔胺类或(2) 插层剂为 Bronsted 酸类这二者中的任何一个条件, 就可以得到剥离型的环氧树脂/粘土纳米复合材料。

当满足条件(1)时, 固化剂的固化反应如下:



若插层剂为非 Bronsted 酸类时, 它可以参与上面的第二步反应, 使层内固化速率加快, 有利于粘土的剥离; 若插层剂为 Bronsted 酸类, 可见下面解释。

当满足条件(2)时, Bronsted 酸类插层剂插层时可使环氧树脂发生均聚反应, 固化阶段可以催化环氧树脂的胺固化反应, 促使粘土剥离。

图 5 为不同温度下环氧插层有机土制得的环氧树脂/粘土纳米复合材料的力学性能比较。从图 5 中看出, 二者所得的材料的力学性能大致相同, 这也间接证明了插层过程在低温即可进行的情况下, 选择高温是完全没有必要的。

3 结论

(1) 在制备环氧树脂/粘土纳米复合材料时, 如果其他条件合适, 对于胺类固化剂插层剂体系来说, 只要满足: 固化剂为叔胺类或插层剂为 Bronsted 酸类这二者中的任何一个条件, 就可得到剥离型材料。

(下转第 36 页)

合化的吸波涂层对低频表面波的强衰减吸收特性,可以在需要隐身的目标上进行二者的结合设计,运用二者的优点,可以达到在宽雷达频段范围内,以较小的增量代价实现较理想的宽频段雷达隐身效果。

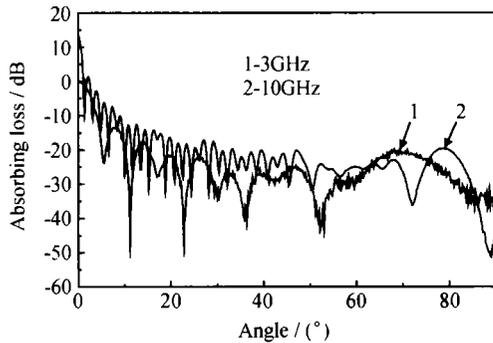


图7 FSS1052 与 0.25mm 配方 1 吸波涂层的复合涂层在宽频段范围内两个典型频率点的表面波衰减吸收性能

Fig. 7 Wide band surface waves attenuating and absorbing characteristics by formula 1 radar absorbing coating of 0.25mm thickness compounded with FSS1052

3 结论

(1) 对于高频表面波,雷达吸波涂层可以实现较强的衰减吸收,而且厚度可以较小,配方也无需特殊的针对性,而对低频表面波,则需要大厚度吸波涂层同时配方上也需要有所选择。

(2) 频率选择表面与雷达吸波涂层相结合,可以在低厚度吸波涂层基础上就能实现低频表面波的较强衰减吸收,因此可以设想,在实际应用设计中,可以把吸波涂层设计与吸波涂层与频率选择表面相结合的复合吸波涂层设计交替结合起来,有望以较小重量代价实现宽雷达频段范围内的高表面波衰减吸收性能,从而实现整个目标的高性能均衡雷达隐身。

参考文献

- [1] D 理查森. 现代隐身飞机[M]. 魏志祥, 顾维纶, 李景忠, 等译. 北京: 科学出版社, 1991.
- [2] LING R T, SCHOLLER J D, U FIM TSEV P YA. The propagation and excitation of surface waves in an absorbing layer [J]. Progress in Electromagnetic Research, 1998, 19: 49- 91.
- [3] A 阿列克谢耶夫, 陈开来, E A 什塔盖尔. 隐身技术的物理学基础[M]. 北京: 兵器工业出版社, 2002. 10.
- [4] MITTRA R, CHAN C H, CWIK T. Techniques of analyzing frequency selective surfaces [J]. A review, Proceedings of the IEEE, 1988, 176(12): 1593- 1615.
- [5] SHA YANAN, JOSE K A, NEO C P, et al. Experimental investigations of microwave Absorber with FSS embedded in carbon fiber composite [J]. Microwave and Optical Technology Letters, 2002, 32(4): 245- 249.

收稿日期: 2004-09-16; 修订日期: 2004-12-10

作者简介: 黄大庆(1970-), 男, 高级工程师, 硕士, 现主要从事微波吸收材料研究及工程应用研究, 联系地址: 北京 81 信箱 9 分箱(100095)。

(上接第 32 页)

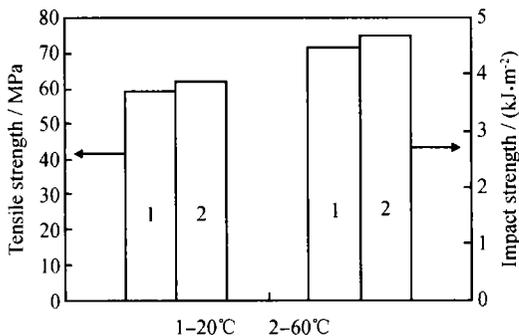


图5 不同温度下环氧插层有机土制得的纳米复合材料的拉伸强度与冲击强度性能比较

Fig 5 The comparison of properties of nanocomposite prepared by using organoclay intercalated by epoxy resin at different temperatures

(2) 环氧树脂在插入粘土片层时, 20 及 60 下均可得到满意的效果, 综合理论分析和实际操作等因素, 低温 20 更好一些, 即插层温度只要稍高于环氧树脂的软化点即可。

参考文献

- [1] 傅万里, 杨亚辉, 刘竞超. 环氧树脂/粘土纳米复合材料的制备及研究现状 [J]. 湘潭大学学报, 2000, 12: 170- 173.
- [2] 漆宗能, 尚文字. 聚合物/层状硅酸盐纳米复合材料理论与实践 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2002: 1- 3.
- [3] 傅万里, 刘竞超, 陈小飞, 等. 环氧树脂/粘土纳米复合材料的研究 [J]. 热固性树脂, 2002, 3: 19- 21.
- [4] LAN T, KAVIRATNA P D, PINNAVAIA T J. Mechanism of clay tactoid exfoliation in epoxy-clay nanocomposite [J]. Chem Mater, 1995, 7: 2144- 2150.
- [5] 柯毓才, 漆宗能, 益小苏. 环氧/粘土纳米复合材料的形成机理与性能 [J]. 高分子通报, 2000, 6: 18- 26.
- [6] LAN T, KAVIRATNA P D, PINNAVAIA T J. Epoxy self-polymerization in smectite clays [J]. Phys Chem Solids, 1996, 57: 1005.

基金项目: 河南省自然科学基金资助项目 (0311020600)

收稿日期: 2004-08-05; 修订日期: 2004-11-20

作者简介: 方少明(1963-), 男, 教授, 主要从事聚合物合成、功能高分子材料方面的研究, 已发表论文 60 余篇, 联系地址: 郑州轻工业学院材料与化工学院(450002)。