

漆酚钛聚合物/蒙脱土纳米复合材料的制备、结构与性能*

徐艳莲¹ 胡炳环¹ 林金火^{1**} 肖 鹏²

(¹ 福建师范大学化学与材料学院 福州 350007) (² 株洲时代新材料科技股份有限公司 株洲 412007)

摘 要 用溶液插层聚合方法制备漆酚钛聚合物/蒙脱土纳米复合材料(PUTi/OMMT),并用XRD、TEM和TG等对其结构、性能进行测试与表征。XRD结果表明,通过溶液插层,PUTi分子链进入了OMMT片层间,从而使片层间距增大。TEM观察表明OMMT片层在PUTi聚合物中基本达到纳米级分散。与PUTi相比,PUTi/OMMT纳米复合材料具有更好的耐热性能和抗紫外光性能。

关键词 漆酚钛聚合物, 蒙脱土, 抗紫外性能

用钛化合物与生漆的主要成分漆酚反应,合成的漆酚钛螯合高聚物防腐涂料,具有比国内外报道的各类涂料更优异的耐腐蚀性能和良好的耐温差性能,已在全国几十个大型企业中得到应用。但其抗紫外性能尚有待改进^[1-3]。

插层聚合制备聚合物基纳米复合材料新技术,已成为高分子基复合材料研究非常活跃的领域,特别是聚合物/蒙脱土纳米复合材料。高分子与蒙脱土在纳米量级上的复合使材料的力学性能、热学性能较一般复合材料更为优异,从而引起人们的广泛关注^[4-6]。本文利用溶液插层聚合,用有机蒙脱土对漆酚钛聚合物(PUTi)进行改性,得到一种抗紫外性能良好的漆酚钛聚合物/蒙脱土纳米复合材料,有望应用于高海拔、强紫外照射的环境,并对其结构、耐热性能和抗紫外光性能等进行测试与表征。

1 实验部分

1.1 原料及试剂

有机蒙脱土(OMMT),市售,BP-183;生漆,湖北毛坝漆,购自福州造漆厂,用酒精法提取漆酚备用;钛酸酯和催化剂(碱)由本实验室自制;二甲苯等试剂为化学纯。

1.2 漆酚钛聚合物/蒙脱土纳米复合材料(PUTi/OMMT)的制备

在附有搅拌器、温度计、分液漏斗和回流冷凝管的三口烧瓶中加入一定量的漆酚二甲苯溶液、催化剂和有机蒙脱土,超声振荡20 min后,从分液漏斗缓慢滴加钛酸酯溶液,滴加完毕后,加热到

90℃左右并维持30 min,然后升温到140℃回流脱水,让其聚合一段时间达到合适的粘度,最后将得到的产物均匀涂在洁净的玻璃板上,自然干燥后得漆酚钛聚合物/蒙脱土纳米复合材料膜(PUTi/OMMT)。

1.3 表征方法

1.3.1 X射线衍射(XRD) 采用Philips Analytical X'Pert-MPD型X射线衍射仪对纳米复合材料膜进行连续扫描,CuK α 辐射($\lambda = 0.1541$ nm),管电压40 kV,管电流30 mA,扫描范围1.0~10°,扫描速度2(°)/min。

1.3.2 透射电镜(TEM) 将PUTi/OMMT纳米复合材料溶液滴在铜网上,自然凉干后在JEM-2000EX透射电镜上进行观察。

1.3.3 热分析(TG) 采用NETZSCH-Geratebau GmbH Thermal Analysis热分析系统进行测定。N₂气氛,升温速率10 K/min,样品用量5~6 mg。

1.3.4 抗紫外线性 将PUTi和PUTi/OMMT分别涂布于马口铁片上,自然干燥48 h后,置于30 W 253.8 nm紫外灯下连续照射(距离约20 cm),测定其光泽度变化。

2 结果与讨论

2.1 XRD分析

图1为OMMT和PUTi/OMMT纳米复合材料的X射线衍射图。其中(a)、(b)和(c)分别是OMMT含量为1.0 wt%、3.0 wt%和5.0 wt%的复合材料的X射线衍射图,(d)是OMMT(市售商品,测定前未进一步干燥)的X射线衍射图。由图1

* 2004-06-18 收稿,2004-10-10 修稿;国家 863 计划项目(项目号 2003AA333130)和国家自然科学基金(基金号 A20174005)资助项目;** 通讯联系人,E-mail:jhlin@fjnu.edu.cn

(d)、(c)曲线可见,OMMT 和 PUTi/OMMT(OMMT 含量为 5.0 wt%)纳米复合材料中的蒙脱土(001)晶面衍射峰分别出现在 2θ 为 4.14° 和 1.25° 处. 由 Bragg 方程 $2d\sin\theta = n\lambda$ (式中 d 为蒙脱土片层之间的平均距离, θ 为衍射角, n 为衍射级数, λ 为入射线波长)可计算出 OMMT 和 PUTi/OMMT(OMMT 含量为 5.0 wt%)纳米复合材料中蒙脱土片层间距分别为 2.13 nm 和 7.06 nm,后者比前者增加了 4.93 nm,这表明在插层聚合过程中,由于 PUTi 分子链进入了 OMMT 片层间,从而使片层间距明显增大. 由图 1(a)、(b)曲线还可见,OMMT 含量为 1.0 wt% 和 3.0 wt% 的纳米复合材料在 2θ 为 $4.14 \sim 1.25^\circ$ 处未出现表征蒙脱土有序结构的尖锐衍射峰,这可能有两种情况,一是 OMMT 含量低,衍射强度低,衍射峰被覆盖;二是在 PUTi 聚合物基体中,PUTi 分子进入 OMMT 的硅酸盐片层之间,OMMT 的层间距增大,使得衍射峰在 $2\theta < 1.25^\circ$ 时出现,即 OMMT 层间距在 7.06 nm 以上,可认为已经生成插层型复合物或 OMMT 已发生剥离. 由图 1(c)曲线还可看出,当 OMMT 含量达 5.0 wt% 时,在 $2.5 \sim 4^\circ$ 之间存在弱而宽衍射峰,这一衍射峰的出现说明当 OMMT 含量达 5.0 wt% 的时候,因为 OMMT 填充量较大而无法对其全部插层,有一部分未被插层的 OMMT 或剥离后的有机蒙脱土又重新聚集在一起,以团聚体的形式存在于 PUTi 基体中.

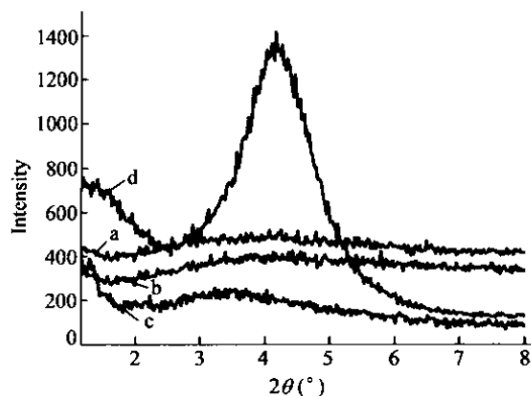


Fig. 1 XRD scans for PUTi/OMMT and OMMT
a) 1.0 wt%; b) 3.0 wt%; c) 5.0 wt%; d) 100 wt%

2.2 TEM 分析

只有将 XRD 和 TEM 两种方法相结合才是表征聚合物/OMMT 纳米复合材料的有力手段. 图 2(a)和图 2(b)分别是 OMMT 含量为 3.0 wt% 和 5.0 wt% 的 PUTi/OMMT 纳米复合材料的透射电镜

照片,从图中可看到许多厚度小于等于 100 nm 的 OMMT 片状物,说明 OMMT 在 PUTi 聚合物中基本上达到了纳米级分散. 图 2(a)中黑色暗区是蒙脱土,白色亮区是 PUTi 聚合物基体,可看出蒙脱土片层被插层后是沿任意方向分散在 PUTi 聚合物基体中. 图 2(b)中可以观察到有机蒙脱土的片层结构,各片层之间的白色区域是 PUTi,黑色线状条纹是分散在 PUTi 基体中的 OMMT 片层. 当 OMMT 含量达 5.0 wt% 时,OMMT 的片层之间虽然已经插入了 PUTi 的分子链,但仍有一部分保持了比较规则的层状结构,在 XRD 谱图上仍能够看到反映蒙脱土(001)晶面结构的衍射峰,这与 XRD 测试结果相一致;另外,还可以观察到在蒙脱土颗粒的表面各片层之间的距离大于颗粒内部的区域,并且有一部分片层被剥离开来,以无序方式分散在聚合物基体中,说明聚合物分子链对蒙脱土的插层过程是从颗粒表面开始,逐渐向内部发展的^[7].

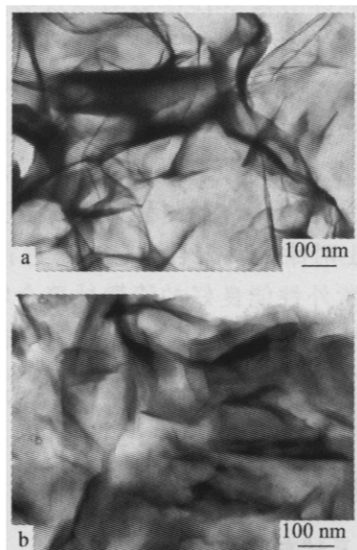


Fig. 2 TEM images of PUTi/OMMT
a) 3.0 wt%; b) 5.0 wt%

2.3 TG 分析

利用热失重分析对 PUTi 和 PUTi/OMMT 纳米复合材料进行考察,从实验曲线上可获得 PUTi 及其纳米复合材料的热分解起始温度 T_1 (以 TG 曲线外推基线与曲线最大斜率切线的交点的温度)和热失重中心温度 T_2 (失重最快时的温度),分析结果见表 1.

由表 1 可见,PUTi/OMMT 纳米复合材料的热分解起始温度 T_1 和热失重中心温度 T_2 均高于

Table 1 The TG results of PUTi and PUTi/OMMT		
OMMT content(wt%)	T_1 (°C)	T_2 (°C)
0	372.5	438.2
1	380.0	442.2
3	392.0	449.3
5	393.7	460.2

纯 PUTi, 且 OMMT 含量增加, 增幅也更大. OMMT 含量为 1.0 wt%、3.0 wt% 和 5.0 wt% 的 PUTi/OMMT 纳米复合材料的热分解起始温度 T_1 分别比纯 PUTi 的高 7.5、19.5 和 21.2℃; 而热失重中心温度 T_2 分别升高了 4.0、11.1 和 22.0℃. 热失重的中心温度是失重最快时的温度, 也是材料耐热性的综合体现. 热失重的中心温度随 OMMT 含量的增加而升高, 可认为是由于以纳米尺寸均匀分散的 OMMT 片层对 PUTi 分子链的活动性具有一定的阻隔作用和限制作用^[8], 从而导致 PUTi 分子链在受热分解时比完全自由的分子链具有更高的分解温度. 在一定范围内, 随着 OMMT 含量的增加, PUTi 基体中纳米尺寸分散的 OMMT 片层数也增多, 对复合材料中 PUTi 分子链的阻隔和限制作用也更明显, 从而使热失重中心温度升高, 得到耐热性能更好的纳米复合材料.

2.4 抗紫外性能

PUTi 和 OMMT 含量为 5.0 wt% 的 PUTi/OMMT 复合材料在 253.8 nm 的紫外灯下连续照射近

600 h, 其涂膜均未发现粉化、开裂、脱落和起泡等现象, 但其光泽度发生了很大的变化, 实验结果见图 3.

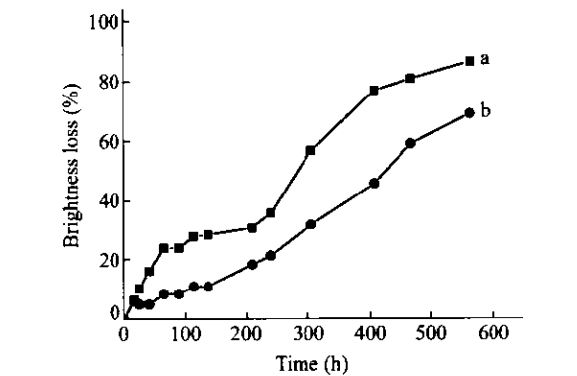


Fig. 3 Effect of UV on brightness of (a) PUTi and (b) PUTi/OMMT 5.0 wt%

由图 3 可见, 紫外线照射时间相同, PUTi/OMMT 复合材料的失光率比 PUTi 的低, 即光泽度变化小, 说明 PUTi/OMMT 复合材料的抗紫外光能力比 PUTi 强. 经插层聚合后 PUTi 分子链已成功地进入 OMMT 片层间, 使 OMMT 片层距离增大, 同时还会限制 PUTi 分子链运动, 起到了物理交联点的作用. 由于这些物理交联点的存在和 Si—O 键的引入从而影响 PUTi 的结构特征和链段行为, 使 PUTi/OMMT 各方面的性能提高.

REFERENCES

1 Hu Binghuan(胡炳环), Chen Wengding(陈文定), Lin Jinhua(林金火), Gan Jinghao(甘景镐). The Journal of Fujian Normal University(福建师范大学学报, 自然科学版), 1987, 3(1): 1~12

2 Hu Binghuan(胡炳环), Chen Wengding(陈文定), Lin Jinhua(林金火). Chemistry and Industry of Forest Product(林产化学与工业), 1998, 18(1): 17~22

3 Chen Qinghui(陈钦慧), Lin Jinhua(林金火). Journal of Chinese Lacquer(中国生漆), 2001, 20(2): 1~4

4 Ma Jisheng(马继盛), Qi Zongneng(漆宗能), Zhang Shufan(张树范). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2001, (3): 325~328

5 Chen W, Xu Q, Yuan R Z. Materials Science and Engineering, 2000, (B77): 15~18

6 Shelley J S, Mather P T, Devries K L. Polymer, 2001, 42: 5849~5858

7 Liu L, Qi Z, Zhu X J. J Appl Polym Sci, 1999, 71: 1133~1138

8 Yano K, Usuki A, Okada A, Kurauchi T, Kamigaito O. J Polym Sci, Part A: Polym Chem, 1993, 31(10): 2493~2497

PREPARATION AND PROPERTIES OF URUSHIOL-TITANIUM POLYMER/ ORGANOMONTMORILLONITE NANOCOMPOSITES

XU Yanlian¹, HU Binghuan¹, LIN Jinhua¹, XIAO Peng²

(¹ College of Chemistry and Materials Science, Fujian Normal University, Fuzhou 350007)

(² Zhuzhou Times New Material Technology Co., Ltd., Zhuzhou 412007)

Abstract Urushiol-titanium polymer (PUTi)/organomontmorillonite (OMMT) hybrid nanocomposites were prepared via a solution-intercalation process. The structure and properties of PUTi/OMMT were characterized by X-ray diffraction (XRD), transmission electron microscopy (TEM) and thermogravimetry (TG). The results of XRD showed that the crystalline spacing in OMMT was increased, indicating the intercalation of PUTi chains in OMMT crystallites. The (001) diffraction peak was not observed in the hybrid nanocomposites while the amount of OMMT was not more than 3.0 wt%. TEM studies indicated that the OMMT was distributed in the PUTi/OMMT nanocomposites at the nanometer level. The PUTi/OMMT nanocomposites have better thermal stability and ultraviolet resistance than PUTi.

Key words Urushiol-titanium polymer, Organomontmorillonite, Ultraviolet resistance