

层状硅酸盐累托石/环氧树脂纳米复合材料的结构和性能研究*

刘黎明¹ 张 明¹ 方鹏飞¹ 王 波¹ 张少平¹

王少阶^{1**} 汪昌秀² 陈济美² 毛 艳²

(¹ 武汉大学物理科学与技术学院 武汉 430072) (² 湖北名流累托石科技公司 武汉 430071)

摘 要 用有机改性的层状累托石与环氧树脂复合制备出纳米复合材料.通过改变累托石含量发现在很低含量(0.5 W%)时纳米复合材料具有最佳力学和热学性能,冲击强度增加 120%,断裂伸长率增加 330%玻璃化转变温度提高 28℃.用 X 衍射、透射电镜和红外吸收光谱研究了材料的微观结构,结果表明层状累托石和环氧树脂发生了化学反应,观测到了层状累托石完全剥离和插层两种结构形态,且累托石含量较低时容易形成剥离型.具有大的比表面积、高的反应活性的累托石片层分散于环氧基体中形成剥离型为主的结构有利于改善复合材料的力学性能并增加其热稳定性.

关键词 纳米复合材料, 环氧树脂, 累托石

环氧树脂在涂料、电子电器、航空航天、土木建筑以及粘接等领域具有广泛应用.但这种材料的耐冲击性能和耐热性能急待提高.近年来人们尝试用层状硅酸盐特别是蒙脱石对环氧进行改性^[1~3].并对不同的环氧树脂、固化剂、助剂、固化条件进行了深入研究^[4~7].蒙脱石的层间距大约为 1.2 nm,经有机化处理后层间距一般也在 2.5 nm 左右.本实验采用另一种层状硅酸盐累托石,它是一种层间距约 2.4 nm 的具有多种优良性能的层状硅酸盐.累托石层间的阳离子可被其它无机或有机阳离子置换,当被有机阳离子置换后得到有机累托石(Org-RCT),经有机化处理后其层间距扩大为 4.2 nm 左右.所以累托石可能更易被高分子链插层,而且累托石矿的储量较为丰富^[8].本文用有机铵盐作插层剂使得累托石层间距扩大为 4.2 nm 左右.然后用这种有机土和环氧树脂复合得到性能优异,既有插层又有剥离的混合型纳米复合材料.为了探讨性能最佳时所需累托石的含量范围,制备了累托石重量百分比含量为 0.5%~20%的一组复合材料.并用 X 射线衍射、透射电镜和红外吸收光谱研究了它们的微结构.

1 实验部分

用累托石(纯度大于 90%,湖北名流科技公司提供)自制得到有机累托石 Org-RCT^[9],将有机

累托石和环氧树脂 E-44(6101)加入反应仪器中加热到环氧树脂熔化,在真空条件下加入聚酰胺树脂 650(分子量为 600~1000,胺值为 200 ± 20),保持真空并搅拌均匀再倒入模具内反应成材.采用简支梁冲击试验机,型号为 MZ-2054.根据 GB2571-81 标准测试材料冲击性能.采用拉伸试验机,型号为 MZ-2000C.根据 GB2568-81 标准测试材料的拉伸性能.采用美国 PerkinElmer 公司差示扫描量热分析仪(DSC),型号为 PYRIS 1 DSC TALAB SYSTEM 测试材料的热学性能.采用日本 RIGAKU 公司 X 射线衍射仪、型号为 D/MAX-RB.日本 JEOL 公司透射电镜,型号为 JEM-2010,放大倍数为 40 万倍.采用美国 Nicolet 公司红外吸收光谱仪,型号为 NICOLET 60SXB FTIR 分析复合材料的化学结构.

2 结果与讨论

2.1 纳米复合材料的微结构分析

图 1 示出了累托石、有机累托石、累托石/环氧树脂纳米复合材料的 X 衍射图.由图 1 可以清楚看到有机累托石与原生累托石相比 d_{001} 面的衍射峰向小角度方向移动.这说明累托石的层间距扩大,由 Bragg 衍射方程 $2d\sin\theta = n\lambda$ (d 为累托石片层的晶面间距; θ 为入射角; λ 为入射 X 射线的波长; n 为衍射级数)可以算出改性后累托石层间

* 2003-12-04 收稿,2004-02-10 修稿;湖北省重点科技攻关项目(项目号 2002AA105A05);** 通讯联系人

距由 2.43 nm 扩大为 4.2 nm. 说明有机季铵盐已经插入累托石片层间进而扩大了累托石的层间距. 曲线 d 中的 d_{001} 衍射峰完全消失, 说明累托石片发生完全剥离并分散于环氧树脂基体中. 由曲线 c 可看出, 当累托石含量为 20% 时又出现低角度衍射峰, 根据 Bragg 衍射方程可算出其层间距扩大为 5.96 nm. 说明当累托石含量较高时材料中的累托石不能完全剥离且在某些区域又形成了插层型的结构. X 衍射结果表明累托石含量越低则越容易形成剥离型纳米复合材料, 表明有机累托石在较低含量时容易在环氧树脂中形成剥离型纳米复合材料.

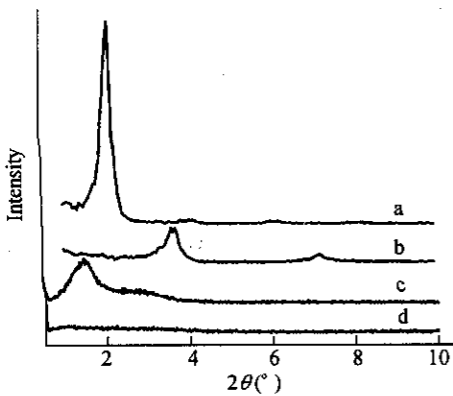


Fig. 1 X-Ray diffraction patterns

a) Org-RCT; b) Rectorite; c) Composite with 20% rectorite; d) Composite with 2% rectorite

图 2 为累托石含量为 0.5% 的纳米复合材料的透射电镜照片, 浅色区域为环氧基体, 暗色片层为累托石. 由图清楚可见大部分累托石以片层无序分散在环氧树脂基体中. 成块的黑色表明也有少部分是插层型或几个片层聚集的解离体. 结合 X 衍射实验结果可知, 在一定的累托石含量范围内得到的纳米复合材料是以剥离型为主同时含有少量插层型或几个片层聚集的解离体复合材料.

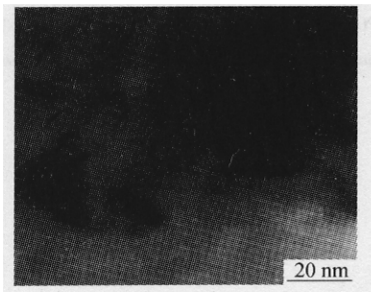


Fig. 2 TEM photograph of nanocomposite with 0.5% rectorite

2.2 纳米复合材料的红外吸收光谱分析

图 3 为材料的红外吸收光谱图. 曲线 a 中 3643 cm^{-1} 代表 Al—OH 的伸缩振动, 3419 cm^{-1} 是水与水氢键内的伸缩振动. 在曲线 b 中经十六胺改性的累托石在 2919 cm^{-1} 、 2851 cm^{-1} 出现 —CH₂— 的吸收峰证明十六胺已进入累托石中. 给下一步高分子插入及剥离提供了有利的条件. 曲线 e 是未固化的纯环氧树脂, 918 cm^{-1} 是环氧基特征吸收峰, 在 c 和 d 的两条纳米复合材料的红外吸收峰中可看到 918 cm^{-1} 峰消失说明在材料中已经发生了固化反应, 而曲线 a 中累托石的 Al—OH 的伸缩振动 (3643 cm^{-1}) 在曲线 c 和 d 中已完全消失, 说明 —OH 基团已和基体发生了化学反应. 可能的机理是, 胺基和环氧基反应形成胺网络, 反应后形成的部分羟基可与累托石上的羟基反应形成醚键. 这些粘土表面的羟基众多, 与环氧基体发生强烈相互作用并形成新的界面层或局部网络等结构从而影响复合材料的性能.

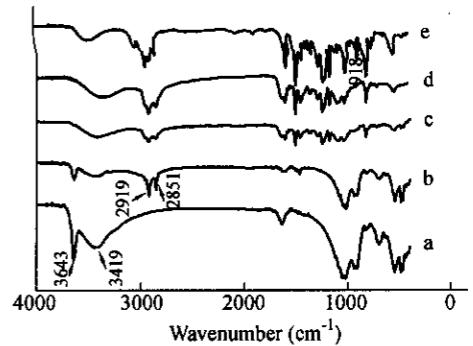


Fig. 3 IR spectra

a) Rectorite; b) Org-RCT; c) Composite with 20% Org-RCT; d) Composite with 1.2% Org-RCT; e) The uncured epoxy polymer

2.3 纳米复合材料的力学和热学性能

表 1 给出了累托石含量为 0%、0.2%、0.5%、0.8%、1.2%、2% 时纳米复合材料所对应的几项力学性能指标和玻璃化转变温度. 由表可见累托石含量在 0% ~ 0.5% 之间时随着含量的增加材料的断裂伸长率从 4.7% 到 20.2% 增加 330%, 冲击强度从 $29.8 \text{ kJ} \cdot \text{m}^{-2}$ 到 $65.3 \text{ kJ} \cdot \text{m}^{-2}$ 增加 120%. 拉伸强度从 32.8 MPa 到 36.1 MPa 增加 10%. 累托石含量从 0.5% 以后各项力学指标开始下降. 表 1 的最后一行所示为用 DSC 测定的不同累托石含量对纳米复合材料玻璃化转变温度的影响. 由表可见在累托石含量为 0.5% 时复合材料玻璃化转变温度为 198°C 比纯环氧树脂的 170°C 提高了约

Table 1 The influence of the rectorite contents on the Mechanical properties and glass temperature

Rectorite content (wt%)	Tensile strength (MPa)	Impact strength ($\text{kJ}\cdot\text{m}^{-2}$)	Breaking elongation (%)	Glass transition temperature T_g ($^{\circ}\text{C}$)
0	32.8	29.8	4.7	170
0.2	33.6	38.6	5.6	
0.5	36.1	65.3	20.2	198
0.8	29.3	30.6	4.2	
1.2	25.3	21.3	3.1	179
2.0	20.6	12.4	2.7	152

28 $^{\circ}\text{C}$, 累托石含量为 1.2% 后其玻璃化转变温度反而下降. 傅万里等^[10]在用蒙脱石和环氧树脂复合的研究中, 蒙脱石的百分含量在 10% 时其复合材料的性能取得较好的效果, 其拉伸强度提高 33%, 冲击强度提高 148%, 玻璃化温度提高 15 $^{\circ}\text{C}$. 他们认为蒙脱石以部分插层, 部分剥离形态分散在环氧基体中. 蒙脱石的纳米片层和环氧基体有较好的界面粘接, 故能改善力学性能. 而自由体积的减少导致玻璃化温度的提高. 我们的结果表明在累托石含量较低时, 纳米复合材料中的累

托石主要以剥离型结构存在, 累托石表面与基体分子发生强烈相互作用, 从而使其表面周围的高分子链“锚固”在粘土片层上, 限制了分子运动进而增加了材料的热稳定性, 提高了复合材料的玻璃化转变温度. 认为可能是由于累托石的层间距较蒙脱石的层间距大, 有机改性后的层间距变得更大. 因而更易形成剥离形态的复合材料. 由红外测量结果可知在累托石片层上有一些活性基团如所带的羟基会与环氧反应形成界面层、局部网络. 也有可能一些高分子链同时穿过累托石片层空间从而形成物理交联^[11]. 正电子湮没研究结果证实, 累托石片层与环氧树脂基体间形成界面层并且自由体积含量减少^[12]. 这些界面层的形成对纳米复合材料力学和热学性能的提高起了重要作用. 由于累托石被剥离成纳米片层后具有巨大的比表面积. 故只需少量的累托石就起到了很好的作用. 而当累托石含量较高时, 它主要以插层型分散在基体中, 在一定程度上影响了基体的连续性, 故导致了其性能的下降.

REFERENCES

- 1 Ke Yucui(柯毓才), Wang Ling(王玲), Qi Zongneng(漆宗能). *Acta Polymer Sinica*(高分子学报), 2000, (6): 768 ~ 773
- 2 Lü Jiankun(吕建坤), Ke Yucui(柯毓才), Qi Zongneng(漆宗能), Su Xiaoyi(苏小益). *Polymer Communication*(高分子通报), 2000, (6): 18 ~ 26
- 3 Park Jong Hyun, Jana Sadhan C. *Macromolecules*, 2003, 36(8): 2758 ~ 2768
- 4 Becker Ole, Cheng Y B, Varley Russell J, Simon P George. *Macromolecules*, 2003, 36: 1616 ~ 1625
- 5 Kornmann X, Lindberg H, Berglund L A. *Polymer*, 2001, 42: 4493 ~ 4499
- 6 Kim Jinhwan, Lee Kyongho, Lee Kunwoo, Bae Jinyoung, Yang Jaeho, Hong Sanghyun. *Polymer Degradation and Stability*, 2003, 79: 201 ~ 207
- 7 Kong Doil, Park Chan Eon. *Chem Mater*, 2003, 15: 419 ~ 424
- 8 Jiang Tao(江涛), Liu Yuanjun(刘源骏). *Rectorite*(累托石). Wuhan(武汉): Science and Technology of Hu Bei Press(湖北科学技术出版社), 1989. 1 ~ 10
- 9 Fang Penfei(方鹏飞), Wang Shaojie(王少阶), Zhang Ming(张明), Dai Yiqun(戴益群), Zhang Shaoping(张少平), Wang Bo(王波). *Chinese patent*, C08L101/00, 1385470. 2002-12-18
- 10 Fu Wanli(傅万里), Liu Jingchao(刘竞超), Chen Xiaofei(陈小飞), Liu Minna(刘敏娜). *Plastics*(塑料), 2002, 2(31): 31 ~ 33
- 11 Qi Zongneng(漆宗能), Shang Wenyu(尚文宇). *Theory and Practice of Polymer/Layered Silicate*(聚合物/层状硅酸盐纳米复合材料理论与实践). Beijing(北京): Press of Chemistry Industry(化学工业出版社), 2002. 5 ~ 15
- 12 Wang Shaojie, Zhang Ming, Liu Liming, Fang Penfei, Wang Bo. *The Microstructure of EPOXY-layered Silicate Nanocomposite Studied by Positron Annihilation*. In: Coleman P G, eds. 13th International Conference on Positron Annihilation. Kyoto: Trans Tech Publications Ltd, Switzerland, 2003. 355 ~ 357

STUDY ON THE STRUCTURE AND PROPERTIES OF NANOCOMPOSITES OF EPOXY/LAYERED SILICATE RECTORITE

LIU Liming¹, ZHANG Ming¹, FANG Pengfei¹, WANG Bo¹, ZHANG Shaoping¹,
WANG Shaojie¹, WANG Changxiu², CHEN Jimei², MAO Yan²

(¹ College of Physics and Technology, Wuhan University, Wuhan 430072) (² Hubei Celebrities Rectorite Technology Co. Ltd, Wuhan 430071)

Abstract Epoxy/rectorite nanocomposites were prepared successfully by dispersing organically modified rectorite in a kind of epoxy resin. XRD and TEM results indicated that the intercalated and exfoliated structures were observed, and it was found that in composites with lower rectorite contents the rectorite was easier to form exfoliation structure. FT-IR spectra showed that the reaction between the rectorite and epoxy matrix occurred. At low rectorite contents, the mechanical and thermal properties of the nanocomposites have significant improvements in terms of the impact strength, the breaking elongation and the glass transition temperature compared to the neat epoxy, which indicates that the large surface area of rectorite platelets and their strong interaction with epoxy resin can restrict the motion of polymeric segments, then improve the mechanical and thermal properties. When the rectorite content > 0.8 wt%, the properties of nanocomposites become poorer and poorer. It can be explained as that the exfoliated structure is more desirable in enhancing the properties of nanocomposites, but too many platelets of rectorite may destroy the continuity of the matrix.

Key words Nanocomposites, Epoxy, Rectorite