

外力辅助分散作用下环氧树脂/粘土纳米复合材料中 粘土的微观结构与解离机理研究*

鹿海軍¹ 梁国正^{1**} 马晓燕¹ 张宝艳² 陈祥宝²

(¹西北工业大学理学院 西安 710072) (²北京航空材料研究院 北京 100095)

摘 要 采用不同分散方法(机械搅拌、高速均质搅拌和球磨分散)制备环氧树脂/粘土纳米复合材料,研究了分散方法对不同有机粘土解离结构和纳米复合材料力学性能的影响,并在此基础上探讨了粘土的解离机理。结果表明,普通机械搅拌只能使小粒径粘土或大粒径粘土团聚体的外部片层解离;施加一定的外力(如高速均质搅拌)促进粘土团聚体分散,有利于粘土片层的解离;利用剪切摩擦作用较强的球磨法分散粘土,不同处理剂改性粘土的内外片层都可以充分解离,而有机改性剂中酸性质子的催化作用对粘土片层解离的影响不大,只要粒径足够小,片层解离的驱动力(基体弹性力、反应性等)能够克服其所受阻力(片层引力、层外基体粘性阻力、层内粘性引力等),粘土内外各片层将会同时向外迁移而解离。纳米复合材料的力学性能大大改善,冲击强度和弯曲强度分别提高近 50% 和 8%;

关键词 外力, 粘土, 解离, 纳米复合材料

环氧树脂/粘土纳米复合材料因具有优异的力学性能,良好的尺寸稳定性、热稳定性、阻隔性、阻燃性等^[1]而成为近年的研究热点。尽管研究人员已从多方面研究了影响粘土片层解离的因素,如改性剂分子链的长度,粘土本身特性,固化剂,固化条件(如温度、时间等),树脂的结构与粘度等^[2],但从目前的报道看,粘土片层只能获得插层或部分解离结构,真正能够充分解离的结果并不多见,作者认为,分散方法对粘土片层解离的影响不能忽视,因为在混合过程中如果不能使一些大粒径粘土团聚体充分分散和细化,将很难通过控制或改变这些影响因素来使其充分解离而获得性能良好的纳米复合材料。目前,热塑性聚合物/粘土纳米复合材料主要通过熔融共混法制备^[3,4],而制备过程中所用设备(如挤出机、注射机、捏合机、开炼机、密炼机等)都具有一定的剪切和摩擦作用力,研究表明^[5,6],设备所产生的这种外部作用力对聚合物/粘土纳米复合材料的结构具有重要影响,可提高粘土片层的解离。可以想象,若在热固性聚合物/粘土纳米复合材料制备过程中施加类似的剪切力同样会有助于粘土的分散,Asma 等^[7]利用三辊机的剪切力作用来促进粘土与环氧树脂的混合,也获得了良好的分散与解离效果。另外,深入理解粘土片层的解离机理将有

助于工艺过程的控制与改变,以使粘土片层能进一步充分解离。但粘土片层如何迁移和解离,目前尚有争议。

本文通过普通机械搅拌、高速剪切分散和球磨法分别制备了不同处理剂改性粘土/环氧树脂纳米复合材料,研究了分散方法对各种改性粘土片层解离结构和力学性能的影响,并在此基础上探讨了粘土片层的解离机理。

1 实验部分

1.1 原材料

Na-基蒙脱土(MMT),CEC/100 g 90 ~ 100 meq,浙江丰虹粘土化工有限公司提供;双酚 A 型环氧树脂(E-51),环氧值 0.48 ~ 0.54,无锡树脂厂;4,4'-二氨基二苯砜(DDS),工业品,苏州;十二(月桂)胺,分析纯,北京化学试剂公司;十二烷基二甲基卞基氯化铵(1227),工业品,北京佳利嘉科工贸有限公司;间苯二甲胺(MXDA),纯度 98.66%,长沙市化工研究所;盐酸,化学纯,北京化工厂;丙酮,分析纯,北京化工厂。

1.2 粘土的有机化改性

100 g 粘土充分分散于 2000 mL 蒸馏水中,在搅拌下加入 3 倍于阳离子交换量的有机改性剂(1227 和十二胺盐),悬浮液移入三口瓶,于 70 ~

* 2004-05-21 收稿,2004-08-01 修稿; ** 通讯联系人, E-mail: lgzheng@nwpu.edu.cn

80℃下搅拌 8 h,自然冷却至室温,抽滤水洗数次得有机改性粘土滤饼(分别记为 MMT₁₂₂₇ 和 MMT₁₂₀₀),干燥,研磨过 400 目筛备用;有机土 MMTⅡ 按前文[8]方法制备。

1.3 环氧树脂/粘土纳米复合材料的制备

1.3.1 机械搅拌和高速剪切分散 一定量有机粘土加入 100 g 环氧树脂中,升温至 70~80℃,用磁力搅拌器搅拌或高速乳化均质机高速剪切分散(>5000 转)一定时间,加入 DDS(33 g)后升温,继续磁力搅拌约 0.5 h 使之溶解,浇入铺覆聚四氟乙烯膜的模具中,抽真空脱气,固化成型,140℃/2 h+180℃/4 h。

1.3.2 球磨分散法 将 100 g 环氧树脂溶于 100 mL 丙酮,加入一定量有机 MMT,搅拌分散一定时间,混合液倒入球磨罐,密封,在滚筒球磨机上球磨 20 h.减压除去混合液中的丙酮,升温至 120℃加入 DDS,继续搅拌使之溶解,浇入模具抽真空脱气,固化工艺同上。

1.4 微观结构表征

纳米复合材料的微观结构采用日本 Hitachi H-800 透射电镜(TEM)观察,试样在液氮冷却下用 LKB bromma 2088 切片机进行超薄切片;X-射线衍射(XRD)采用日本理学 D/max-RB 自动 X 射线衍射仪测试.测试条件为 Cu 靶、K α 射线,扫描速度、管电压和管电流分别为 8°/min、40 kV 和 150 mA,衍射束石墨晶体单色器。

2 结果与讨论

2.1 分散方法对粘土片层解离结构的影响

2.1.1 有机胺处理粘土(MMT₁₂₀₀)的解离结构

图 1 为 MMT、MMT₁₂₀₀ 及环氧树脂/MMT₁₂₀₀ 的

XRD 谱图,可以看出,处理后的粘土片层间距(d_{001})由 1.251 nm($2\theta = 7.06$)增加到 1.759 nm($2\theta = 5.02$),而与环氧树脂混合分散后,其 d_{001} 衍射峰消失,说明片层间距大于 4.4 nm,粘土片层获得良好的插层结构.图 2 给出了环氧树脂/MMT₁₂₀₀ 纳米复合材料的典型 TEM 微观结构照片,由图知,普通机械搅拌法分散粘土,只能使小粒径粘土团聚体或大粒径粘土外部片层获得部分解离,仍有很多插层或未分散开的团聚体存在(图 2a).利用高速乳化均质机(HEHM)分散细化粘土,具有明显效果(图 2b),除粘土团聚体外部片层获得良好解离外,其内部所有片层几乎都发生明显膨胀并趋于解离.而采用剪切摩擦效果更好的球磨机来分散粘土(受转速和球磨罐直径限制,分散力主要为摩擦力和剪切力),片层解离效果会更好(图 2c),不同团聚体的片层间具有更均匀的分散性.由此可知,粘土外部片层具有优先解离的趋势,且粒径越小解离效果越好,而施加外部作用力可使粘土团聚体颗粒细化而有助于片层的充分解离。

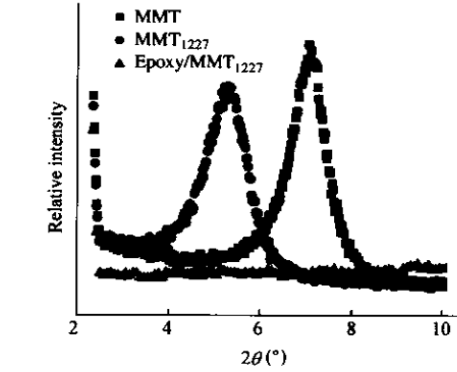


Fig. 1 XRD patterns of MMT, MMT₁₂₀₀ and epoxy-solvated MMT₁₂₀₀

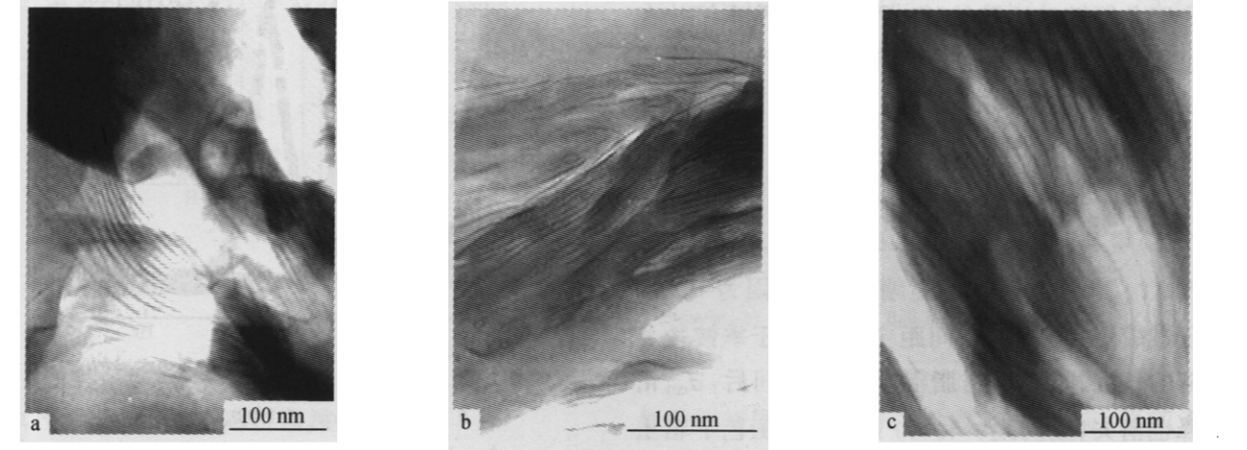


Fig. 2 Microstructure of epoxy/MMT₁₂₀₀ nanocomposites
a) Stirred by magnetic bar; b) Dispersed by HEHM; c) Ball milling

2.1.2 季铵盐处理粘土(MMT₁₂₂₇)的解离结构

图3为季铵盐(1227)处理 MMT 的 XRD 衍射谱图,可以看出,处理后的粘土片层间距由 1.251 nm ($2\theta = 7.06$)增加到 1.60 nm ($2\theta = 5.32$),而与环氧树脂混合后其片层间距也大于 4.400 nm.但研究表明,含有酸性质子的有机胺类处理剂改性粘土因具有一定催化作用而易于解离^[9, 10],烷基季铵盐因不具有酸性催化作用,一般在固化后的树脂中只能获得插层结构^[11].通过 HEHM 分散粘土,其解离效果也不如有机胺处理土(图 4a),且存在较多未解离团聚体.但是,利用剪切摩擦作用较强的球磨机来细化分散粘土,则可以获得非常理想的解离效果,颗粒团聚体基本消失,且不同团聚体的片层能够均匀分散(图 4b).这是因为经过细化的粘土粒径减小,在环氧大分子向粘土层内迁移和固化过程中,具有数层甚至数十层的这种小粒径粘土团聚体各片层能够克服片层所受各种阻力

而易于向外迁移,所以,片层解离和分散效果变好.另外,解离后许多片层发生部分弯曲与交叉重叠,显示出片层并非完全刚性,解离后将具有一定的增强增韧作用.

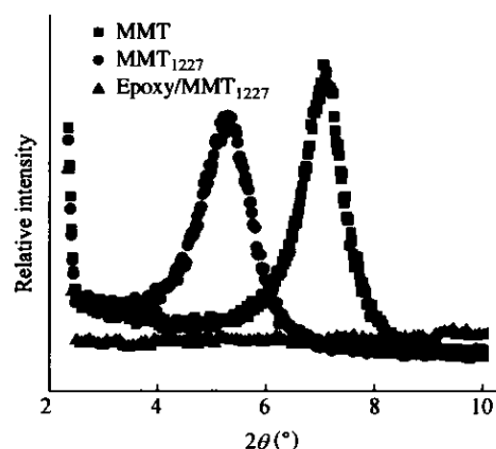


Fig. 3 XRD patterns of MMT, MMT₁₂₂₇ and epoxy-solvated MMT₁₂₂₇



Fig. 4 Microstructure of epoxy/MMT₁₂₂₇ nanocomposites

a) Dispersed by HEHM; b) Ball milling

2.1.3 新型复合处理剂改性粘土的解离结构

为避免短链二元胺的“架桥”作用以及季铵盐在粘土层间形成“悬垂链”而对机械性能产生负面影响,我们将季铵盐和二元胺复合,设计了一种改性粘土(MMTII)^[8],图5为其 XRD 谱图,可以看出,这种土的层间距(d_{001})仅由原来的 1.251 nm ($2\theta = 7.06$)增加到 1.6851 nm ($2\theta = 5.24$),与 MMT₁₂₀₀和 MMT₁₂₂₇相比并没有明显增加.这是因为 MXDA 分子链较短,MMT 的层间距主要决定于季铵盐分子链的长度.与环氧树脂混合一定时间后, d_{001} 衍射峰也消失,层间距 > 4.400 nm.不同工艺下粘土片层的微观结构如图6所示,均质搅拌因没有足够强的外力作用只能达到一种插层或部分解离结

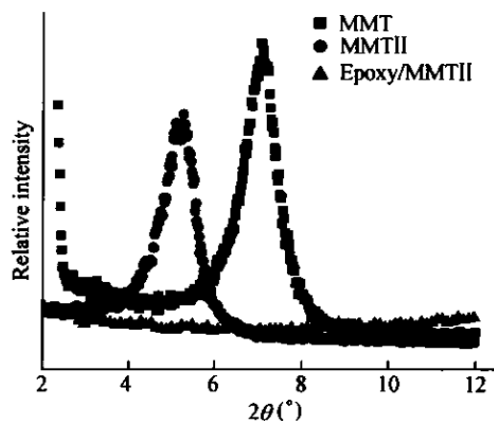


Fig. 5 XRD patterns of MMT, MMT II and epoxy-solvated MMT II

构.同有机胺和季铵盐处理粘土一样,采用球磨分散可以使粘土片层达到充分解离.这进一步说明

在粘土混合分散过程中施加足够的外力以减小粘土团聚体的粒径,将可以使粘土片层充分解离.

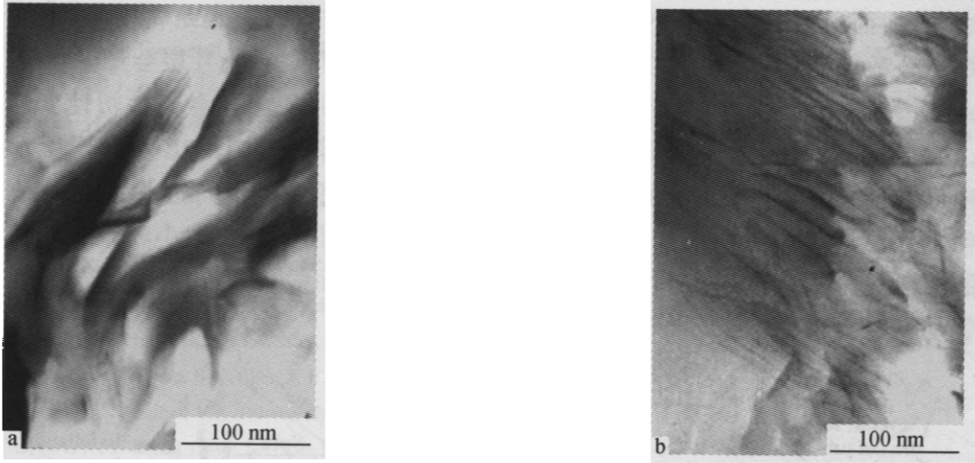


Fig. 6 TEM micrographs of Epoxy/MMT II nanocomposites
a) Dispersed by HEHM; b) Ball milling

2.2 分散方法对纳米复合材料力学性能的影响

我们知道,环氧树脂/粘土纳米复合材料力学性能的提高依赖于粘土片层的分散与解离程度,而分散方法对粘土片层的解离有很大影响,从而将影响到纳米复合材料力学性能的提高.图7为不同制备方法下环氧树脂/MMT纳米复合材料的力学性能(以3 wt% MMT为例),可以看出,普通机械搅拌分散方法制备的环氧树脂/粘土纳米复合材料无论冲击强度还是弯曲强度都比纯体系低,而通过高速乳化均质机分散细化粘土后可使纳米复合材料的力学性能得到改善.选用剪切摩擦力较强的球磨机分散细化粘土,纳米复合材料

的力学性能则大幅度提高,对环氧树脂/MMT II 纳米复合材料来说,冲击强度可由纯树脂的 32.1 kJ/m²提高到 48.1 kJ/m²,提高近 50%,弯曲强度也有近 8%的提高.相对于普通机械搅拌方法来说,其性能的提高更加明显,分别有近 68%和 14.5%的提高.环氧树脂/MMT₁₂₀₀和环氧树脂/MMT₁₂₂₇ 纳米复合材料的力学性能的改善也有相同的趋势.这是因为经过球磨剪切摩擦力的作用后,粘土聚集体能充分细化与分散,片层在固化过程中解离只需克服较小的阻力就能充分解离而分散均匀;而且,解离的粘土片层具有一定的韧性,从而起到增强增韧作用.

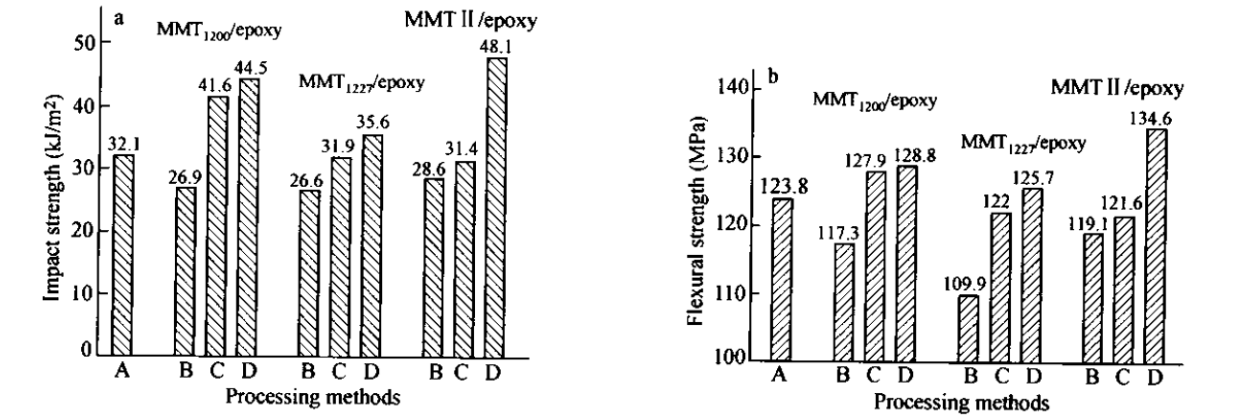


Fig. 7 Mechanical properties of epoxy/clay nanocomposites
(A) Pristine epoxy; (B) Stirred with stirrer; (C) Dispersed by HEHM; (D) Ball milling
a) Impact strength; b) Flexural strength

2.3 粘土片层的解离机理探讨

由前文可知,无论有机胺、季铵盐还是复合处理剂改性粘土,其片层间距都明显增加,说明有机

处理剂与层间阳离子发生了交换反应,层间无机亲水环境得到有机化改善,结合粘土片层微观结构知,粘土片层与环氧树脂具有良好相容性.但不

同分散方法下粘土片层的解离效果明显不同,机械搅拌工艺分散粘土的片层解离效果较差,未解离团聚体依然存在,而通过施加较强的外部剪切作用力(如球磨)分散细化粘土,则可以获得良好的解离结构;同时,粘土团聚体的外部片层解离效果比内部好,这意味着外部片层在固化过程中将更易于向外迁移.因此,烷基胺处理剂的酸性强弱并不是影响粘土片层解离的主要因素,而关键是粘土团聚体的细化与分散程度.施加外部剪切摩擦力实质上就是将混合前较大粒径(几微米至十

几微米)的粘土团聚体进一步细化成粒径较小的粘土粒子,以利于分散和解离(图 8A 示意图).由纳米复合材料的微观结构可知,在剧烈搅拌和较强外力作用下,粘土片层会产生断裂,长径比明显减小,并且片层间还会产生塑性变形如片层的开裂与滑移等^[12],如图 8B 示意图所示.这样,环氧树脂分子将更易于向这些细化的粘土片层内迁移,因为细化分散后的小粒径粘土粒子的片层向外迁移时所克服的各种阻力较小,片层易于充分解离.

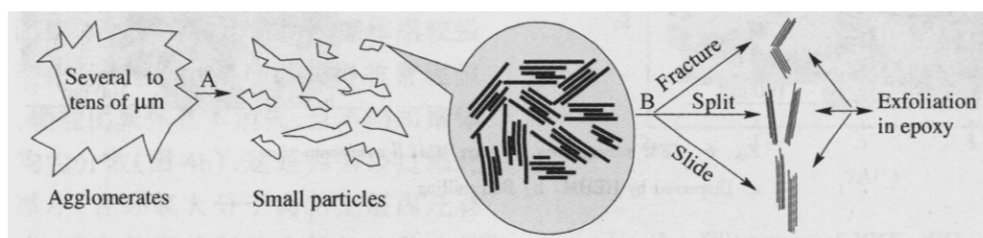


Fig. 8 Schematic model of pulverizing process of clay agglomerate under external shearing force

我们认为,只要粘土团聚体的粒径足够小(如 $< 1 \mu\text{m}$),片层能在体系固化时克服其迁移所受各种阻力,粘土内外片层将会同时向外迁移并趋于解离.片层迁移需克服一定阻力,主要包括基体对片层的弹性阻力 f_e 、基体的粘附力 f_a 、片层间相互作用力 f_i 等,这些力的大小决定着片层解离所需驱动力 F_i ,众所周知,定量计算这些力有一定困难,但可以通过这些力的变化来考察粘土片层充分解离的条件.假如某粘土聚集体片层能够充分解离,我们可以给出体系固化过程中的粘土片层受力示意图,如图 9 所示.在任意时刻, f_i 的大小将取决于层间环境,不具有加和性,即内部片层解离不受外部片层间作用力的影响.而当内部片层向外迁移时,作用在其外部任一片层上的 f_e 和 f_a 都会通过基体树脂对该层的解离产生影响,因此,片层由外向内解离所需的驱动力 F_i 会逐渐增大(图 9 中 a 曲线所示).另外,随着固化反应的进行,基体将由小分子形成线性大分子、枝化大分子和网状大分子,片层向外迁移的 f_e 和 f_a 会逐渐增大.而 f_i 随着片层间距的增大会减小,但其变化相对于 f_e 和 f_a 可以忽略不计,这样,片层解离所

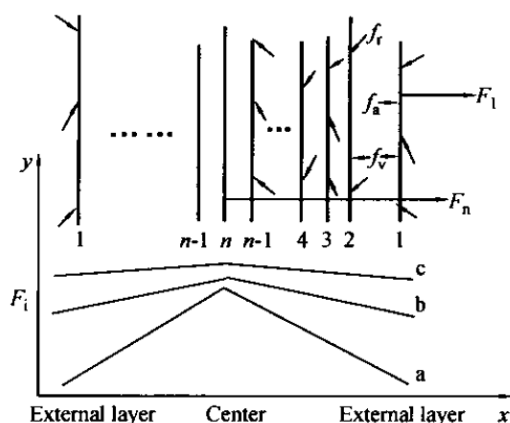


Fig. 9 Schematic drawing of exfoliation process of clay layers before gelatin during curing

需的驱动力 F_i 将最终决定于 f_e 和 f_a ,所以片层向外迁移的 F_i 相对于固化初期会增大(图 9 中 b 所示).随着固化反应的继续进行和片层间距的进一步增加,体系的交联度也会进一步增大,基体大分子将难以继续向层内迁移,而片层在向外迁移的过程中与基体大分子的相互作用增强,从而使片层迁移所受阻力增大.交联程度进一步增大,片层将被固化,不能继续迁移,而此时内外片层解离所需驱动力 F_i 也将趋于相同(图 9 中 c 所示).

REFERENCES

- 1 LeBaron P C, Wang Z, Pinnavaia T J. *Applied Clay Science*, 1999, 15: 11 ~ 29
- 2 Lu Haijun(鹿海军), Liang Guozheng(梁国正), Ma Xiaoyan(马晓燕), Zhang Baoyan(张宝艳), Chen Xiangbao(陈祥宝). *Journal of Materials Engineering(材料工程)*, 2004, (9): 14 ~ 18
- 3 Ma Xiaoyan(马晓燕), Lu Haijun(鹿海军), Liang Guozheng(梁国正), Yan Hongxia(颜红侠), Lü Meili(吕美丽). *Acta Polym Sinica(高分子学报)*, 2003, (1): 62 ~ 67
- 4 Ma Xiaoyan(马晓燕), Lu Haijun(鹿海军), Liang Guozheng(梁国正), Yan Hongxia(颜红侠). *Acta Polym Sinica(高分子学报)*, 2004, (1): 88 ~ 92
- 5 Vaia R A, Jandt K D, Kramer E J, Giannelis E P. *Chem Mater*, 1996, 8: 2628 ~ 2635
- 6 Vaia R A, Jandt K D, Kramer E J, Giannelis E P. *Macromolecules*, 1995, 28: 8080 ~ 8085
- 7 Asma Y, Jandro L A, Isaac M D. *Scripta Materialia*, 2003, 49: 81 ~ 86
- 8 Lu H J, Liang G Z, Ma X Y, Zhang B Y, Chen X B. *Polymer International*, 2004, 53(10): 1545 ~ 1553
- 9 Kormmann X, Lindberg H, Berglund L A. *Polymer*, 2001, 42: 1303 ~ 1310
- 10 Lu J K, Ke Y C, Qi Z N, Yi X S. *J Polym Sci: Part B: Polym Phys*, 2001, 39: 115 ~ 120
- 11 Lan T, Kaviratna P D, Pinnavaia T J. *Chem Mater*, 1995, 7: 2144 ~ 2150
- 12 Kim G M, Lee D H, Hoffmann B, Kressler J, Stöppelmann G. *Polymer*, 2001, 42: 1095 ~ 1100

MICROSTRUCTURE AND EXFOLIATION MECHANISM OF CLAY PARTICLES OF EPOXY/CLAY NANOCOMPOSITES UNDER EXTERNAL SHEARING FORCE

LU Haijun¹, LIANG Guozheng¹, MA Xiaoyan¹, ZHANG Baoyan², CHEN Xiangbao²

(¹ College of Science, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072)

(² Beijing Institute of Aeronautical Materials, Beijing 100095)

Abstract Different processing methods such as magnetical stirring, high-speed emulsifying and homogenizing and ball milling, were used to homogeneously disperse the clay agglomerates and facilitate their exfoliation in epoxy/clay nanocomposites. The mechanical properties and effect of external shearing force on the exfoliation of organic clay modified with organic amine, quaternary ammonium salts and the combination of quaternary ammonium salts and meta-xylylenediamine (MXDA) were investigated. It was found that, for the general stirring, only partially exfoliated structure for the small clay particles or the external layers of large clay agglomerates were obtained. While the fine exfoliation for the external and central layers can be easily achieved by exerting vigorous shearing force, and the catalytic role of acid primary alkylammonium is not the key influencing the exfoliation of clay in epoxy matrix. The impact strength and flexural strength of epoxy/clay nanocomposites can be dramatically improved, which was about 50% and 8% higher than those of the pristine epoxy, respectively. The degree of exfoliation of clay particles will be substantially determined by the pulverization of the clay agglomerates. The smaller the size of clay particles, the better the dispersion and exfoliation of clay layers are, and a simultaneous outward shift of the external and central layers occurs.

Key words External shearing force, Clay, Exfoliation, Nanocomposites