

混合条件对环氧有机土纳米复合材料插层剥离行为及性能的影响*

柯毓才** 王 玲 漆宗能

(中国科学院化学研究所工程塑料国家重点开放实验室 北京 100080)

摘 要 采用 X-射线衍射仪、透射电镜(TEM)研究了混合条件,即混合温度和时间,对环氧/16-烷基胺有机蒙脱土体系在固化前的混合物以及加入固化剂、促进剂固化后有机土的插层与剥离行为的影响.同时采用拉伸试验机、冲击试验机和热机械分析仪测定了插层与剥离型纳米复合材料的物理力学性能.从 X-射线衍射看出,有机土很容易在混合过程被环氧所插层.混合物经固化后可以形成插层型或剥离型纳米复合材料.存在一个混合温度-时间-插层剥离转变的 3-T 图.只有在一定的混合条件的区域内才能形成剥离型纳米复合材料.剥离型比插层型纳米复合材料具有较高的力学性能.

关键词 环氧树脂,有机蒙脱土,纳米复合材料,混合温度-时间-插层剥离转变 3-T 图

常规复合材料的分散相一般是在微米级尺度,而纳米复合材料则在纳米量级上.正因为这种结构特征分散相与基体之间具有很高的比表面积和强烈相互作用,加之粘土二维平面的各向同性和高的宽厚比(约 100~1000)的特征,与同组成常规高聚物基复合材料相比具有质轻、尺寸稳定、高强度和模量及耐热和高阻隔等性能,因而在基础研究和实用上都引起人们普遍的兴趣.

将单体或齐聚物插层到硅酸盐片层内部,通过原位聚合放热反应,将层状硅酸盐剥离和分散到高聚物基体中,即所谓原位插层复合法是当前制备高性能高聚物纳米复合材料非常有用的方法之一^[1-4].这一方法首先在热塑性纳米复合材料的研究中获得成功^[5-12].过后人们也将此法推广到热固性纳米复合材料如聚酰亚胺和环氧树脂的研究上^[13-20].在制备纳米复合材料时可能形成插层型、剥离型或两者兼有混杂型的纳米复合材料.但只有剥离型才能使粘土与高聚物基体之间具有巨大的表面接触和均一分散,并获得最佳性能的纳米复合材料.一般插层型复合材料是很容易被制备出来的,但剥离型复合材料的形成受到某些因素所支配. Pinnavaia 等^[17,18]观察到,在环氧中有机土的剥离程度主要决定于有机阳离子链的长短和其酸性.长链阳离子在层间直立排列并能接纳更多的环氧分子,这有利于有更多的环氧分子在层间参加聚合反应引起层间剥离.而其酸性可以催化层间环氧的反应使其层间的反应速度高于层外,但催化的效果随阳离子酸性的程度的

提高而提高.因此带有高酸性程度的阳离子(如伯胺盐比季胺盐好)的有机土易于使粘土剥离形成剥离型的纳米复合材料.但不久他们认为^[19],只要经过多次离子交换反应,将层间所有的无机阳离子置换掉,即便使用碳原子数低至 3 的有机铵阳离子也可以得到剥离型的复合材料. Giannelis^[15]等指出酸酐固化剂可以制得剥离型环氧/有机土纳米复合材料,但采用胺类固化剂不易制得剥离型材料. Pinnavaia^[20]等采用间苯二胺固化剂,发现低温(75℃)或高温(140℃)固化时,有机土不能剥离,只有在中温(120℃)予固化后再高温后固化就能发生剥离.但我们^[16]发现 18-烷基伯胺蒙脱土/环氧-二胺基二苯甲烷(DDM)体系无论在 80~160℃ 范围固化均能使粘土剥离.我们^[21]还发现只要能吸附到有机土层间的促进剂也有利于剥离的发生,但有机土含量高的体系其凝胶时间缩短,在环氧交联反应过程中层外树脂来不及向层间补充而外部树脂已经硬化,也较难制备剥离型环氧纳米复合材料.因此影响粘土剥离行为的因素是很复杂的.但主要可能与有机土的特性,即土的有机化处理的好坏、有机土的酸性程度是否能引起层间的催化聚合反应;层间是否吸附某些催化剂以及在层外固化前是否能接纳更多的环氧分子并充满整个空间有关. Pinnavaia 等^[18]发现在 DSC 上出现放热峰对应的温度上,将环氧和有机土混合一定时间,在有机酸性阳离子的作用下可发生自聚反应并形成底面间距高达 200nm 的剥离型的粉末固体.虽然他们指出这种

粉末固体是不可再加工的,但由此说明预先将环氧在一定温度下混合一定程度,使其充满整个层间内部并在有机酸性阳离子的作用下发生自聚反应可能有利于在固化时有机土剥离的发生,同时我们还发现只要控制好混合条件仍可制备流体状混合物并可进一步使用.因此,本文采用X-射线衍射仪、TEM、拉伸试验机、冲击试验机和热机械分析仪等研究不同混合温度和时间对环氧/16-烷基胺蒙脱土混合物在固化前后插层、剥离行为及其材料力学性能的影响,以便找到制备高粘土含量剥离型环氧纳米型复合材料的控制条件.

1 材料与实验

1.1 原材料与试剂

环氧树脂 E-51 为市售双酚 A 型缩水甘油醚分子量为 390(EP),天津合成树脂厂生产.固化剂为甲基四氢化邻苯二甲酸酐(MeTHPA),天津试剂厂生产,化学纯.促进剂为二甲基苄胺(DMBA).原土为钠基蒙脱土,粒径 $40\sim 70\mu\text{m}$,阳离子交换容量为 $100\text{meq}/100\text{mg}$.有机蒙脱土(16-Mont)利用十六烷基伯胺(含少量低碳数烷基伯胺)的卤盐对蒙脱土进行有机化处理得到.

1.2 环氧树脂/有机土混合物的制备

将适量的有机土和环氧树脂加入到 250mL 圆底三颈瓶中,在一定混合温度下搅拌一定时间制成不同混合温度、时间的混合物.混合温度范围从 190°C 至 260°C ,这种混合法所得到的混合物仍保持液体状态.取少量混合物涂在载玻片上进行 X-光衍射测定,剩余部分备用.

1.3 环氧树脂/有机土复合材料的制备

取适量的混合物,加入酸酐固化剂和促进剂二甲基苄胺置于烧杯中,在 50°C 下充分搅拌,然后抽真空除去气泡,其中一部分涂在载玻片上在固化前后进行 X-光衍射测定,另一部分浇入聚四氟乙烯模具中固化成样品进行力学性能测定.环氧:固化剂:促进剂的配比为 $100:80:2$.有机土含量占体系的 7wt%.固化温度在 80°C 下固化 2h,另一部分是在两阶段条件下进行,即 80°C 预固化 2h,而后在 160°C 后固化 3h.力学性能样品均在两阶段条件下进行固化.

1.4 测试

X-射线衍射(XRD)是在日本 Rigaku-D/max-rA 型 X-射线衍射仪上进行,连续记谱扫描, $\text{Cu K}\alpha$ 辐射($\lambda = 0.154\text{nm}$),管电压 40kV ,电流

100mA ,扫描范围 $2\theta = 1.5^{\circ}\sim 15^{\circ}$,扫描速度 $5^{\circ}/\text{min}$.

透射电镜观察是将固化样品切片后放在铜网上,用日立 H-800 透射电镜进行观察.

拉伸和抗弯性能测定是在 INSTRON-1122 实验机上进行.拉伸速度为 $5\text{mm}/\text{min}$.抗弯速度为 $2\text{mm}/\text{min}$,跨距 40mm .拉、弯性能数据每组 5 个样品以上求平均.温度为 25°C ,湿度 45%.

简支梁冲击性能测定是在 Lewis Schopper 摆锤实验机上进行.冲击性能数据每组 5 个样品以上求平均.温度为 25°C ,湿度 45%.

热畸变温度是在 RW-3 热机械分析仪上测定,升温速度为 $12^{\circ}\text{C}/\text{min}$,每组 2 个样品求平均.

2 结果与讨论

图 1 表示不同含量的 16 烷基伯胺蒙脱土与环氧树脂经 225°C 混合 1min 后加入固化剂和促进剂,在 80°C 固化 2h 后在 160°C 固化 3h 其复合材料样品的 XRD 图.从图中看出,有机体土在 $2\theta = 4.66^{\circ}$ 处出现 $[001]$ 面的衍射峰,其面间距为 $d_{001} = 1.9\text{nm}$.而固化后的样品,粘土含量从 1% 至 5%,该衍射峰完全消失,表明环氧树脂在层间内部发生交联放热反应克服粘土层间的范德华吸引能,使层间大大膨胀和完全剥离.这可以从 5% 样品的 TEM 照片图 2 得到证实.片层结构的有机土的层间距达到 8.0nm ,甚至可高达 15.0nm .但是从图 1 看出 7% 样品的曲线仍然保留有机土的衍射峰,其层间距为 3.53nm ,表明高含量土仍保留插层土的结构而难以全部剥离.考虑到在加入固化剂和促进剂之前,控制好混合条件,即温度和时间,通过充分混合,预先使环氧分子充满层间内部的空间,可能在固化过程对有机土的剥离有

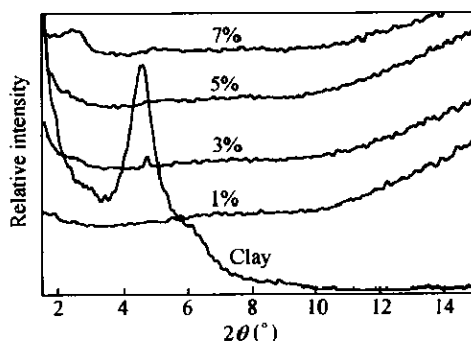


Fig. 1 XRD patterns of epoxy/clay with 1, 3, 5 and 7 wt% loading, mixing at 225°C , 1 min then cured at 80°C for 2h and postcured at 160°C for 3h

利,因此,我们在此集中研究在不同温度和时间混合条件有机土含量为 7% 的混合物在固化前后的插层和剥离行为。

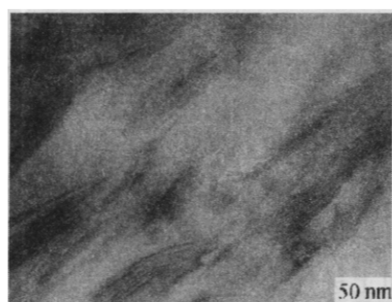


Fig. 2 TEM photograph of cured epoxy/5% organo-montmorillonite nanocomposite

2.1 混合温度和时间对未固化混合物插层行为的影响

图 3 和图 4 分别表示环氧与有机土含量为 7% 在 225℃ 和 250℃ 混合不同时间的 XRD 图. 可以看出,有机土在混合后的衍射峰均出现在低角度的位置上,且随混合时间增加逐渐向更低角度移动,但并不消失. 同样,在 210℃ 和 235℃ 的混合也出现相同规律(未画出).

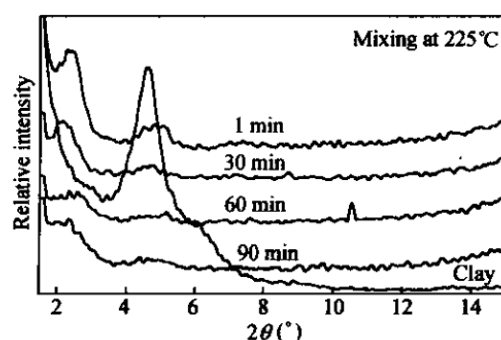


Fig. 3 XRD patterns of epoxy/clay 7% mixing at 225°C for various periods of time

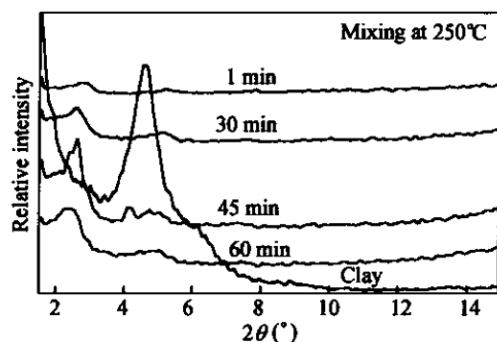


Fig. 4 XRD patterns of epoxy/clay 7% mixing at 250°C for various periods of time

由上看出,无论在相对低或相对高的温度,还是时间长短的混合,环氧在有机土层间的吸附能足以克服范德华引力而使层间膨胀达到插层. 但由于吸附能并不高,所以升高温度或延长混合时间并不能使有机土完全剥离.

2.2 混合温度和时间对固化后复合材料的插层与剥离行为的影响

为了考察混合条件对纳米复合材料插层与剥离行为的影响,我们深入研究不同温度和时间混合物固化后样品的 X 光衍射图. 图 5 和图 6 分别表示环氧和有机土在 225℃ 和 235℃ 混合不同时间后,加入固化剂和促进剂经 80℃ 固化 2h 样品的 XRD 图. 从图 5,6 看出,在 225℃ 混合 60min 之前的样品只能插层,而 60min 及之后样品就可剥离. 而在 235℃ 混合中在 40min 之前的样品只能插层,而 40min 及之后样品既可剥离. 同样,环氧和有机土在 210℃、250℃ 和 260℃ 混合后经 80℃ 固化 2h,在一定混合时间之前只能插层,而之后样品就可剥离. 之所以在一定混合时间之前样品固化只能插层的原因,主要可能是层间在混

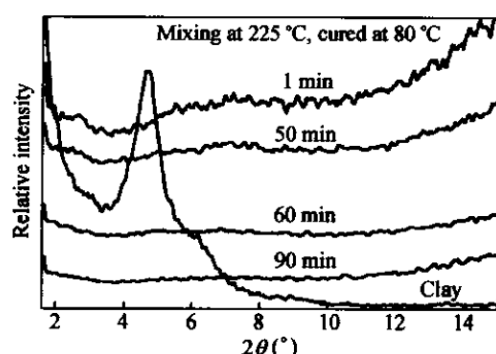


Fig. 5 XRD patterns of epoxy/clay 7% mixing at 225°C for various periods of time then cured at 80°C, 2h

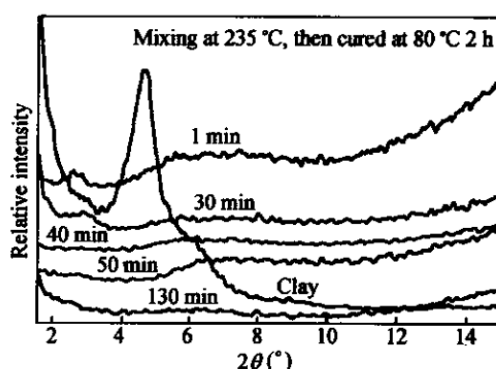


Fig. 6 XRD patterns of epoxy/clay 7% mixing at 235°C for various periods of time then cured at 80°C, 2h

合过程没有被环氧所充满,存在某些空隙,因此,需要加长混合时间使环氧分子添满所有这些空隙.其次,在固化反应过程中层间还未来得及从层外环氧得到足够的补充以便继续反应放热,层外环氧就已经凝固,这阻止层外环氧向层间进一步扩散和层间的膨胀,这就需要通过提高固化温度使层外环氧进一步向层间扩散.因此,下面研究后固化样品的插层和剥离行为的影响.

图 7 和图 8 分别表示经 235℃ 和 250℃ 混合不同时间,加入固化剂和促进剂经 80℃ 固化 2h,再进行 160℃ 后固化 3h 样品的 XRD 图.可以看出,原来混合一定时间,在 80℃ 固化未剥离的样品经后固化后还可以剥离.如在 235℃ 混合 40min 后 80℃ 固化才能剥离,而在 160℃ 后固化只需混合 30min 的样品既可剥离.又在 80℃ 固化 250℃ 需要混合 30min 才能剥离,在 160℃ 后固化混合 1min 既可剥离.其它温度如 190℃、200℃、225℃ 等混合的样品也有同样趋势,即进行高温后固化样品发生插层到剥离行为转变所需的混合时间缩短.

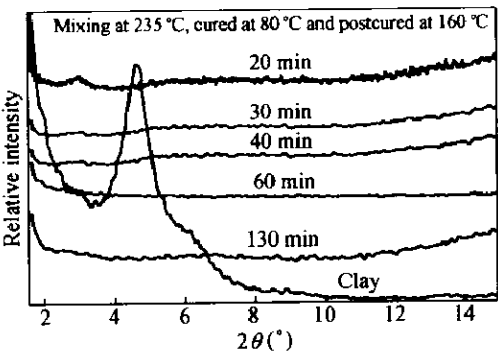


Fig. 7 XRD patterns of epoxy/clay 7% mixing at 235℃ for various time then cured at 80℃, 2h and postcured at 160℃, 3h

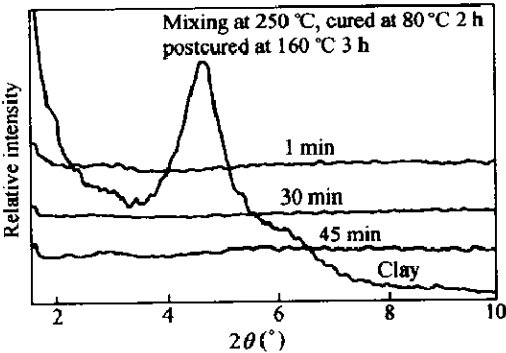


Fig. 8 XRD patterns of epoxy/clay 7% mixing at 250℃ for various periods of time, then cured at 80℃, 2h postcured at 160℃, 3h

综上所述,混合条件和固化条件对有机土的插层和剥离行为有很大的影响,但是,只有在一定的混合条件下进行固化才能达到完全剥离,换言之,它存在一个发生插层行为到剥离行为区域转变的混合条件.这将在下面深入讨论.

2.3 不同温度混合物的温度-时间-插层剥离转变的 3-T 图

我们将不同温度混合的混合物加入固化剂和促进剂,经 80℃ 固化和经 160℃ 后固化发生插层剥离转变所需要的混合时间画图,可以得到所谓混合温度-时间-插层剥离转变的 3-T 图,如图 9 所示.图中的实线是不同温度、时间混合的混合物经 80℃ 固化 2h 发生插层剥离转变的曲线,在此曲线的右边区域混合物经固化后可以完全剥离,否则只能插层.图中的虚点线是不同温度、时间混合的混合物经 80℃ 固化 2h 后,再经 160℃ 后固化 3h 发生插层剥离转变的曲线,同样在此曲线的右边区域混合物经后固化后可以完全剥离,否则只能插层.从图看出,经高温后固化可以使插层-剥离转变区向左边移动,即发生插层剥离转变所需要的混合时间缩短.由上说明,要得到剥离型纳米复合材料,所选择的混合物的混合温度和时间必须在剥离曲线的右边区域,固化后才能得到可以使用的剥离型纳米复合材料.另外要指出,混合温度不宜过高,否则混合液过于粘稠,而混合温度过低,消耗的时间过长.在 200℃ 至 235℃ 选择混合温度最佳.由此看出,混合温度-时间-插层剥离转变的 3-T 图是制备高性能剥离型纳米复合材料的工作曲线.虽然,本研究的体系是环氧/16 烷基伯胺蒙脱土,但相信在其它环氧/有机土体系当有类似的工作曲线,只不过随着采用的有机土的性质越好越有利于平衡层间内外的固化反应速度,发

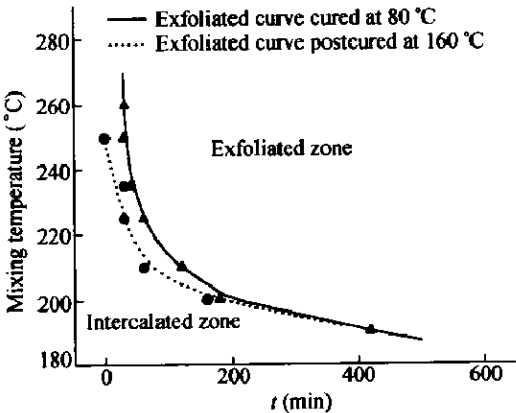


Fig. 9 3-T diagram for epoxy/organoclay nanocomposites

Table 1 Mechanical properties of epoxy and epoxy/organoclay 7% in various mixing condition

Mixing Temp (℃)	Time (min)	Type of nanocomposites	σ_B (MPa)	E (GPa)	σ_f (MPa)	E_f (GPa)	Impact strength (kJ/m ²)	HDT (℃)
225	1	Intercalation	32±2	1.25±0.05	100±3	3.01±0.06	5.0±0.5	113
225	60	Exfoliation	40±2	1.30±0.02	113±7	3.21±0.06	5.5±0.3	108
235	1	Intercalation	30±1	0.95±0.03	115±3	3.25±0.07	4.4±0.1	107
235	40	Exfoliation	47±3	1.24±0.01	109±5	3.41±0.06	5.7±0.5	107
250	1	Exfoliation	40±2	1.27±0.05	105±1	3.24±0.05	6.4±0.1	105
Neat	Epoxy	—	—	1.09±0.03	120±10	2.34±0.05	4.5±0.4	103

生插层剥离转变的混合温度和所需的混合时间应当会降低。

2.4 插层/剥离行为对性能的影响

表 1 列出了不同温度和时间含 7% 有机土混合物,经 80℃ 固化 2h 再经 160℃ 后固化 3h 纳米复合材料和纯环氧样品的力学性能数据。从表中

看出,剥离型纳米复合材料比插层型的拉伸强度 σ_B 、抗拉模量 E 及抗弯模量 E_f 、简支梁冲击强度都高,但抗弯强度 σ_f 和热畸变温度(HDT)变化不大,甚至热畸变温度略有所下降。但无论是剥离型还是插层型纳米复合材料的性能除强度外均比纯环氧的高。

REFERENCES

1 Pinnavaia T J. Science 1983, 220(4595):365~371

2 Theng B K G. Formation and Properties of Clay Polymer Complexes. Amsterdam:Elsevier Scientific Pub Comp, 1979

3 Enzel B, Bein T. J Phys Chem, 1989, 93:6270~6272

4 Mehrotra V, Giannelis E P. Solid State Commun, 1991, 77:155~158

5 Kojima Y, Usuki A, Kawasumi M, Okada A, Fukushima Y, Kurauchi T, Kamigaito O. J Polym Sci, Part A: Polym Chem, 1993, 31:983~986

6 Usuki A, Kawasumi M, Kojima Y, Okada Y, Kurauchi T, Kamigaito O, J Mater Res, 1993, 8:1174~1178; 1179~1184; 1185~1189

7 Zhao Zhudi (赵竹弟), Li Qiang (李强), Ou Yuchun (欧玉春), Qi Zongneng(漆宗能), Wang Fusong (王佛松). Acta Polymer Sinica(高分子学报), 1997, (5):519~523

8 Li Qiang (李强), Zhao Zhudi (赵竹弟), Ou Yuchun (欧玉春), Qi Zongneng(漆宗能), Wang Fusong (王佛松). Acta Polymer Sinica(高分子学报), 1997, (2):188~193

9 Qi Zongneng (漆宗能), Li Qiang (李强), Zhao Zhudi (赵竹弟), Zhou Yanzhu(周砚珠), Qiao Fang (乔放). China Patent, CN 1138593A. 1999-06-05

10 Qi Zongneng (漆宗能), Wang Shengjie(王胜杰), Li Qiang (李强), Xie Zemin (谢泽民), Wang Jingting(王京亭). China Patent, CN 1163288A, 1997-04-16

11 Qi Zongneng (漆宗能), Ke Yangchuan (柯扬船), Ding Youkang (丁右康). China Patent, CN 1187506A. 1998-04-03

12 Wang Shengjie (王胜杰), Long Chengfen (龙程奋), Wang Xinyu (王新宇), Qi Zongneng (漆宗能). J Appl Polym Sci, 1998, 69:1557~1561

13 Usuki A, Mizutani T, Fukushima Y. US Patent, 4889885. 1989-07-18

14 Kakimoto M, Iyoku Y, Morikawa A, Yamaguchi H, Imai Y. Polym Prepr, 1994, 35-1, 393~394

15 Messersmith P B, Giannelis E P. Chem Mater, 1994, 6:1719~1725

16 Lu Jiankun (吕建坤), Ke Yucai (柯毓才), Qi Zongneng (漆宗能), Yi Xiaosu (益小苏). Acta Polymer Sinica (高分子学报), 2000, (1):85~89

17 Pinnavaia T J, Lan Tie, Wang Zhen, Shi Hengzhen, Kaviratna P D. In: Ed Mark J E. Hybrid Organic-Inorganic Composites. ACS Symposium Science. Washington:ACS Washington, 1996. 250

18 Wang Muh S, Pinnavaia T J. Chem Mater 1994, 6:468~474

19 Shi Hengzhen, Lan Tie, Pinnavaia T J. Chem Mater, 1996, 8:1584~1587

20 Lan Tie, Kaviratna P D, Pinnavaia T J. Chem Mater, 1995, 7:2144~2150

21 Ke Yucai, Lu Jiankun, Yi Xiaosu, Zhao Jian, Qi Zongneng. J Appl Polym Sci, 2000, 18(4):808~815

THE EFFECT OF MIXING CONDITIONS ON INTERCALATION, EXFOLIATION BEHAVIOURS AND PROPERTIES OF EPOXY/ORGANOCLAY NANOCOMPOSITES

KE Yucai, WANG Ling, QI Zongneng

(*State Key Laboratory of Engineering Plastics, Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080*)

Abstract The effects of mixing conditions including mixing temperatures and mixing time on the intercalation and exfoliation behaviors of epoxy/*n*-hexadecylammonium-montmorillonite clay mixtures and their nanocomposites after curing with curing agent (MeTHPA) and catalyst (DMBA) have been investigated by XRD and TEM. The physical-mechanical properties of the nanocomposites have been measured by tensile testing machine, charpy impact test and heat distortion test instruments. The X-ray diffraction patterns revealed that organoclay was easily intercalated by the epoxy resin during mixing process. Either an intercalation or an exfoliation nanocomposite might be obtained after the mixtures were cured by the curing agent system. There is a mixing temperature-time-intercalation exfoliation transition diagram (3-T diagram). Only under certain mixing conditions, the exfoliation nanocomposite materials could be formed. The mechanical properties of exfoliation nanocomposite materials were better than those of the intercalation ones.

Key words Epoxy resin, Organo-montmorillonite, Nanocomposite, A mixing temperature-time-intercalation exfoliation transition 3-T diagram