

插层聚合制备粘土/环氧树脂纳米复合材料过程中 粘土剥离行为的研究*

吕建坤

(浙江大学高分子与复合材料研究室 杭州 310027)

柯毓才 漆宗能**

(中国科学院化学研究所工程塑料国家重点实验室 北京 100080)

益小苏

(北京航空材料研究院先进复合材料国防科技重点实验室 北京 100095)

摘 要 用 XRD、DSC 等手段研究了有机蒙脱土在环氧树脂中的插层与剥离行为,证明环氧树脂容易插层到粘土片层间,形成稳定的插层混合物,加入胺固化剂固化后,粘土被剥离而得到剥离型纳米复合材料,剥离程度与所采用的固化温度关系不大,主要取决于固化程度,全部剥离的时间与环氧树脂凝胶的时间接近。

关键词 环氧树脂,层状硅酸盐,纳米复合

纳米复合材料是指分散相至少有一维尺寸小于 10^2nm 量级的复合材料^[1]。由于分散相具有极大的比表面积以及与基体间有很好的界面结合,纳米复合材料与同组成的常规复合材料相比具有更好的物理力学性能,此外纳米复合材料还可能具备原组分所没有的性能,因此纳米复合为开发高性能多功能新材料提供了一条新途径。

插层聚合是将单体或齐聚物插入到层状结构硅酸盐的片层间,利用聚合反应的放热效应破坏硅酸盐的片状叠层结构,从而将微米尺度的硅酸盐原始颗粒剥离成纳米厚度的片层单元,并使其均匀分散于聚合物基体中,实现聚合物和硅酸盐片层在纳米尺度上的复合。粘土剥离并均匀分散是此方法制备纳米复合材料的关键。

对于用插层聚合改性热塑性塑料的研究已有不少报道,最成功的应用是制备了具有高强度、高模量、高热变形温度和良好阻隔性能的尼龙/蒙脱土纳米复合材料^[2~10],其它聚合物如聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET),聚苯乙烯(PS),聚二甲基硅氧烷(PDMS)^[11~15]与粘土的插层复合研究也取得了较好的结果。

利用同样方法制备粘土/热固性树脂复合材料的研究近年来也受到关注,其中对环氧树脂/粘土复合的研究较多。Usuki^[16]曾在专利上披露使

用胺类固化剂固化环氧,可使粘土剥离至面间距 $d_{001} > 5\text{nm}$,但需要二甲基甲酰胺做溶胀剂才能实现环氧对粘土的插层。Giannelis^[17]等使用酸酐类固化剂制得粘土剥离的粘土/环氧纳米复合材料,材料模量尤其是高弹态模量有所提高,但他们提出,使用胺类固化剂时粘土不能剥离,只能得到插层复合材料。Pinnavaia 等对环氧树脂/粘土复合进行了比较全面的研究^[18~20],他们认为使用胺固化剂时,粘土能否剥离与所采用的固化温度有关,只有在适宜的固化温度下才能够剥离。

从许多文献的报道看出,与插层聚合法制备热塑性纳米复合材料的原理一样,粘土在环氧树脂中的剥离主要是由插入在粘土层间的环氧齐聚物固化放热引起的。但固化进行到什么程度粘土才能充分剥离,相关的研究报道较少。

本文用 XRD 和 DSC 方法研究了不同固化阶段粘土在环氧树脂中的剥离行为,阐述了混合条件、固化条件对插层和剥离的影响,并进一步指出了粘土剥离与环氧固化程度的关系。

1 材料与实验

1.1 原材料与试剂

环氧树脂 E-51 市售,工业级,平均分子量为 390。

三氯甲烷 北京化工厂生产,化学纯.

4,4'-二胺基二苯甲烷(DDM) 上海试剂三厂生产,化学纯.

蒙脱土 钠基,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(18-Mont) 利用十八胺的卤盐对蒙脱土进行有机化处理得到,由中科院化学所制备提供.

1.2 环氧树脂/粘土混合物及复合材料的制备

环氧树脂与粘土的直接混合 将一定量的有机土加入到环氧树脂中,在 $70\sim 80^\circ\text{C}$ 下搅拌一定时间,抽真空除去气泡.

环氧树脂与粘土的溶液混合 将一定量的粘土分散于适量的三氯甲烷中,室温搅拌充分混合,加入环氧树脂,继续搅拌,蒸馏除去溶剂.

复合材料的成型 在环氧/粘土混合物中加入适量固化剂,混合均匀,抽真空除去气泡,浇模固化.

1.3 测试

X-射线衍射(XRD)在日本 Rigaku-D/max-rA 型 X-射线衍射仪上进行,连续记谱扫描, $\text{CuK}\alpha$ 辐射($\lambda = 0.154\text{nm}$),管电压 40KV ,电流 100mA ,扫描范围 $2\theta = 1.5\sim 40^\circ$,扫描速度 $5^\circ/\text{min}$.

差示扫描量热分析(DSC)在 perkin-Elmer DSC-7 型热分析仪上进行,动态扫描升温速率为 $10^\circ\text{C}/\text{min}$.

2 结果与讨论

2.1 环氧树脂对粘土的插层

经有机化处理的蒙脱土,由于体积较大的有机离子交换了原来的 Na^+ ,层间距增大,同时因片层表面被有机阳离子覆盖,粘土由亲水性变为亲油性.当有机化粘土与单体或聚合物混合时,亲和作用将使单体或聚合物分子向有机土的层间迁移并插入层间,使粘土层间距进一步胀大,得到插层混合物(Intercalated hybrid).

将 10phr 的有机蒙脱土 18-Mont 分别通过直接法和溶液法与环氧树脂混合,均得到分散均匀的半透明混合物,它们的 XRD 谱如图 1.从该图看出,两种方法所得环氧/粘土混合物的 XRD 衍射几乎完全相同:有机土 18-Mont 原有的 $d_{001} = 2.4\text{nm}$ 处的衍射峰消失,取而代之的是 $d_{001} = 3.7\text{nm}$ 的衍射. $2\theta = 5.0^\circ$ 和 $2\theta = 7.5^\circ$ 处的峰分别为 $d_{001} = 3.7\text{nm}$ 的二级和三级衍射(即 Bragg 方

程 $2d\sin\theta = n\lambda$ 中 $n = 2$ 和 $n = 3$ 的衍射).

通过直接法混合得到的环氧/粘土混合物经两个月静置存放后,没有分层分相现象,XRD 衍射图(图 1e)显示粘土层间距未变,仍为 $d_{001} = 3.7\text{nm}$,说明存放过程中环氧未从粘土层间析出.

以上结果说明,首先,无论使用直接混合还是溶液混合法,环氧分子均很容易插入到粘土层间,尤其是采用直接法,不需溶剂或特殊处理,在 $70\sim 80^\circ\text{C}$ 搅拌混合 20min 即可完成插层;其次,层间可容纳的环氧量有一饱和值,达到该值后,继续延长混合时间或使用能保证充分混合的溶剂法并不能使层间距进一步增大;另外,环氧在粘土层间相当稳定,长时间存放后不会从粘土层间析出.

从热力学角度,环氧分子向粘土插层后,粘土层间距扩大,有序度减小,体系熵增大,即 $\Delta S > 0$,由于溶剂分子更小,使用溶剂时插层时体系熵变 ΔS 更大些,因此应更利于插层的进行.但实际上直接法与溶液法得到的插层结果基本相同,说明插层过程中主要是环氧分子与有机土表面的结合能在起作用,即 $\Delta H \gg T\Delta S$,证明环氧分子和有机土亲和性较好.另一方面,当层间距达到 $d_{001} = 3.7\text{nm}$ 后,继续延长混合时间或使用能保证充分混合的溶剂法并不能使层间距进一步增大,说明此时已达热力学平衡状态.

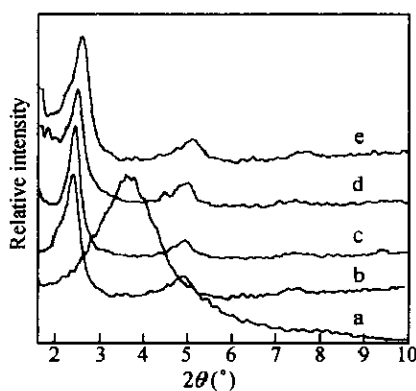


Fig.1 XRD of the organoclay 18-Mont and 18-Mont/EP hybrids

a) 18-Mont; b) 18-Mont/EP hybrid blended for 20min ; c) 18-Mont/EP hybrid blended for 1hour ; d) 18-Mont/EP hybrid blended by solution; e) 18-Mont/EP hybrid after 2 months storage

3.2 粘土在环氧树脂中的剥离

对浇模固化得到的粘土/环氧复合材料进行 XRD 分析,可观察粘土在环氧树脂中经不同条件

固化后的剥离情况。

Pinnavaia^[18~20]等使用间苯二胺固化剂研究了有机土在环氧中的剥离,发现低温(75℃)或高温(140℃)固化时,粘土均不能剥开,只有在中温(120℃)固化时粘土才能发生剥离,他们认为这是由于低温时固化剂向层间迁移的速度太慢,层间固化剂浓度低于层外固化剂浓度,因而层间环氧固化速度低于层外环氧的速度,不能引起粘土剥离;而高温时,因高温更利于层外环氧固化,结果也是使层外环氧固化速度高于层间环氧固化速度;只有中温比较利于固化剂向层间的迁移及层间环氧的固化,使层间环氧和层外环氧固化速度基本相等,他们进一步认为层间环氧与层外环氧固化速度基本相等是致使粘土剥离的根本原因。

我们对 18-Mont/EP-DDM 体系在 80~160℃ 温度范围内固化时粘土的剥离情况进行了研究。图 2 是该体系在不同温度下经 2h 固化后产物的 XRD 图,从该图中看出,在 80~160℃ 的温度范围内固化后得到的产物均无 XRD 衍射,证明在这些温度下固化,粘土均可剥离,即剥离能否发生并不取决于所采用的固化温度,这点与 Pinnavaia 所得到的结果不同。

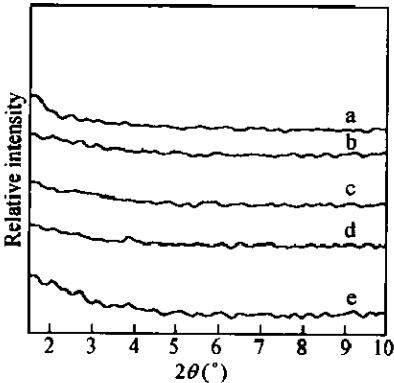


Fig.2 XRD of Clay/EP nanocomposites cured for 2h at different temperatures
a) 80℃, b) 100℃, c) 120℃, d) 150℃, e) 160℃

我们对粘土的剥离过程进一步进行了研究,图 3 是在 100℃ 经不同时间固化后试样的 XRD 图,可以看出,随着固化反应的进行,粘土的衍射峰强度和衍射角度逐渐减小,表示随着环氧的固化,粘土逐步剥离,经 15min 固化后试样的衍射峰消失,表明粘土全部剥离。

分别在 80℃, 120℃ 和 150℃ 进行同样的实

验,得到在这些温度下粘土全部剥离的时间分别为 40min, 8min 和 5min。

用加热板抽丝方法测出 18-Mont/EP-DDM 体系在不同温度下的凝胶时间列于表 1 中,与粘土全部剥离的时间对照,发现粘土全部剥离时间与树脂体系的凝胶时间接近,说明剥离主要发生在凝胶前的固化阶段。

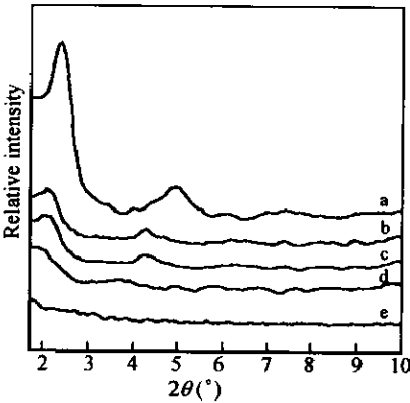


Fig.3 XRD of Clay/EP nanocomposites cured at 100℃
a)0min, b)5min, c)8min, d)10min, e)15min

Table 1 Gel time of 18-Mont/EP-DDM system and completed exfoliation time of 18-Mont

Temperature (℃)	Gel time (min)	Clay exfoliation time (min)
80	42	40
100	15.4	15
120	8.5	8
150	4.5	5

我们的实验结果证明,使用 DDM 胺固化剂,粘土的剥离与所采用的固化温度无关,而主要决定于固化进行的程度,在 80~160℃ 范围内的任一温度下固化,当固化接近或达到凝胶点时,粘土均可全部剥离。

为进一步确定粘土完全剥离时环氧的固化程度,对 18-Mont/环氧体系的固化过程进行了热分析。图 4 是 18-Mont/EP-DDM 体系动态扫描差示量热分析 DSC 曲线,热分析得出该体系的固化反应放热为 $\Delta H_d = 472\text{J/g}$ 。图 5 是该体系在 100℃ 进行等温固化的 DSC 曲线,通过对该等温固化 DSC 曲线求积分可计算出经不同时间固化后体系的固化程度 $\alpha(t)$:

$$\alpha(t) = \int (dQ/dt)dt/H_d$$

H_d 是体系的总固化反应热, 对 18-Mont/EP-DDM 体系, $H_d = 472 \text{ J/g}$, dQ/dt 为固化反应放热速率.

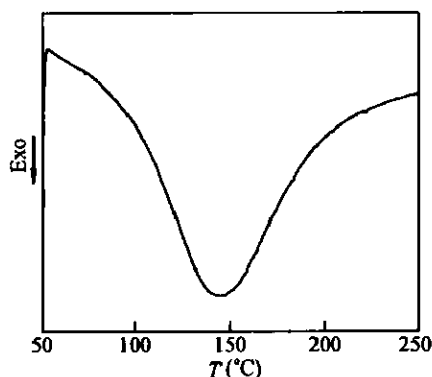


Fig. 4 Dynamic DSC curve of 18-Mont/EP-DDM system

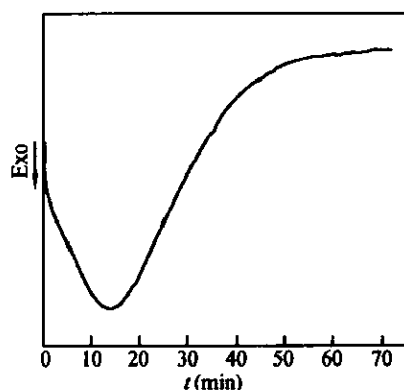


Fig. 5 Isothermal curing DSC curve of 18-Mont/EP-DDM system at 100°C

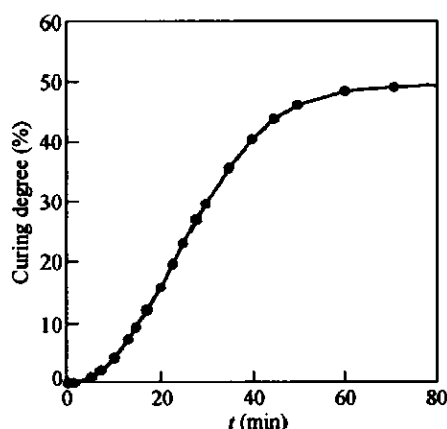


Fig. 6 Relationship between curing degree and curing time of 18-Mont/EP-DDM system

固化程度 $\alpha(t)$ 对时间作图得到图 6, 从该图看出, 经 100°C , 15min 的固化后环氧的固化程度仅 10% 左右, 图 3 表明此时粘土已剥离, 再次证明粘土剥离主要发生在环氧固化程度较低的阶段. 从图 5 还可看出, $t = 15 \text{ min}$ 时的固化放热速率最大, 此时间正好接近于固化体系的凝胶点时间, 因此可能是临近凝胶点时极大的放热速率导致了粘土的最终全部剥离.

致谢 本研究中所使用的有机土 18-Mont 承蒙中科院化学研究所工程塑料国家重点实验室王永梅博士特意制备提供, 在此表示诚挚感谢.

REFERENCES

- Colvert P. Nature, 1996, 383(26): 300~306
- Usuki A, Kawasumi M, Kojima Y. J Mater Res, 1993, 18(5): 1174~1178
- Usuki A, Kawasumi M, Kojima Y. J Mater Res, 1993, 18(5): 1179~1184
- Usuki A, Kawasumi M, Kojima Y. J Mater Res, 1993, 18(5): 1185~1189
- Qiao Fang(乔放), Li Qiang(李强), Qi Zongneng(漆宗能), Wang Fusong(王佛松). Polymer Communication(高分子通报), 1997, (3): 135~143
- Zhao Zhudi(赵竹第), 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
- Liu Limin(刘立敏), Qiao Fang(乔放), Zhu Xiaoguang(朱晓光), Qi Zongneng(漆宗能). Acta Polymer Sinica(高分子学报), 1998, (3): 304~310
- Li Qiang(李强), Zhao Zhudi(赵竹第), 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
- Qi Zongneng(漆宗能), Li Qiang(李强), Zhao Zhudi(赵竹第), Zhou Yanzhu(周砚珠), Qiao Fang(乔放). China patent, CN 1138593A. 1996-06-05
- Qi Zongneng(漆宗能), Wang Shengjie(王胜杰), Li Qiang(李强), Xie Zemin(谢择民), Wang Jinting(王金亭). China patent, CN 1163288A. 1997-04-16

- 11 Qi Zongneng(漆宗能), Ke Yangchuan(柯扬船), Ding Youkang(丁幼康). China patent, CN 1187506A. 1998-04-30
- 12 Qi Zongneng(漆宗能), Ke Yangchuan(柯扬船), Li Qiang(李强), Ding Youkang(丁幼康), Zhou Yanzhu(周砚珠). China patent, Application No. 97104194. 6. 1997-04-23
- 13 Wang Shengjie(王胜杰), Li Qiang(李强), Qi Zongneng(漆宗能). Acta Polymer Sinica(高分子学报), 1998, (2): 149~155
- 14 Wang Shengjie(王胜杰), Li Qiang(李强), Wang Xinyu(王新宇), Qi Zongneng(漆宗能). Acta Polymer Sinica(高分子学报), 1998, (2): 129~135
- 15 Wang Shengjie(王胜杰), Wang Xinyu(王新宇), Qi Zongneng(漆宗能). J Appl Polym Sci, 1998, 69: 1557~1562
- 16 Usuki A, Mizutani T, Fukushima Y. US patent, 4889885. 1989-07-18
- 17 Messersmith P B, Giannelis E P. Chem Mater, 1994, 6: 1719~1725
- 18 Lan T, Pinnavaia T. J Chem Mater, 1994, 6: 2216~2219
- 19 Wang M S, Pinnavaia T. J Chem Mater, 1994, 6: 468~474
- 20 Lan T, Kaviratna P D, Pinnavaia T. J Chem Mater, 1995, 7: 2144~2150

STUDY ON INTERCALATION AND EXFOLIATION BEHAVIOR OF EPOXY RESIN IN ORGANOCCLAY

LU Jiankun

(Institute of Polymer and Composite, Zhejiang University, Hangzhou 310027)

KE Yucai, QI Zongneng

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

YI Xiaosu

(Key Laboratory of Advanced Composites, Beijing Institute of Aeronautic Materials, Beijing 100095)

Abstract The intercalation and exfoliation behaviour of epoxy resin in an organoclay have been investigated by XRD and DSC methods. It was found that the affinity between the organoclay and epoxy resin was very good and the organoclay was easy to be intercalated by epoxy resin with or without solvent. By direct or solution mixing a stable and homogeneous clay/epoxy intercalated hybrid could be obtained in which the layer spacing of the organoclay was about 3.7nm. At the curing temperature ranging from 80℃ to 160℃ the organoclay was ready to be exfoliated during curing process of the resin and exfoliated nanocomposite could be achieved. It was found that completed exfoliation of the clay could be reached, while the curing degree of the resin was only about 10%. The experiments conducted at 80℃, 100℃, 120℃ and 150℃ indicated that the time at which complete exfoliation occurred was near to the gelting time of the epoxy resin, meaning that that exfoliation of the clay was dependent on the curing process.

Key words Epoxy resin, Layered silicate, Nanocomposite