

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2019.05.010

有机蒙脱土对环氧树脂 / 聚氨酯体系性能的影响

于永建,李玲,段宪法

(中北大学材料科学与工程学院,太原 030051)

摘要:采用自制有机蒙脱土(OMMT)和聚氨酯(PUR)预聚体改性环氧树脂(EP),通过溶液共混方法制备了 EP/PUR/OMMT 纳米复合材料。通过傅里叶变换红外光谱、X 射线衍射、热失重分析、扫描电子显微镜(SEM)及力学性能测试等对其进行结构与性能表征。结果表明,在 EP/PUR 体系中加入质量分数 3% 的 OMMT 时,OMMT 以剥离的形式存在 EP/PUR 基体中,此时 EP/PUR/OMMT 体系的冲击强度最高,较 EP/PUR 体系的冲击强度提高了 1.4 倍,同时弯曲、拉伸强度也得到了良好的改善;SEM 分析证明其断面为典型的韧性断裂;热失重分析表明 OMMT 可以提高 EP/PUR 体系的初始热分解温度,并且残炭率随着 OMMT 含量的增加而提高,说明 OMMT 能提高 PUR/EP 体系的热稳定性。

关键词:环氧树脂;聚氨酯预聚体;有机蒙脱土;热性能;力学性能

中图分类号: TQ322.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2019)05-0048-06

Effect of Organic Montmorillonite on Properties of Epoxy Resin / Polyurethane System

Yu Yongjian, Li Ling, Duan Xianfa

(School of Materials Science and Engineering, North University of China, Taiyuan 030051, China)

Abstract : Self-made organic montmorillonite (OMMT) and polyurethane (PUR) prepolymer were used to modify epoxy resin (EP), and EP / PUR / OMMT composites were prepared by solution blending. The structure and properties were characterized by Fourier transform infrared spectroscopy, X-ray diffraction, thermogravimetric analysis, scanning electron microscopy (SEM) and mechanical property testing. The results show that when adding 3% OMMT to EP / PUR system, OMMT exists in the form of peeling. At this time, the impact performance of EP / PUR / OMMT system is the best, compared with that of EP / PUR system, the impact performance is increased by more than 1.4 times, and the bending and tensile strength are also improved. SEM analysis proves that the section is a typical ductile fracture. The thermogravimetric analysis shows that the addition of OMMT can increase the initial thermal decomposition temperature of EP / PUR system, and the carbon residue rate increases with the increase of OMMT mass fraction. It shows that OMMT can better improve the thermostability of EP / PUR system.

Keywords : epoxy resin ; polyurethane prepolymer ; organic montmorillonite ; thermal property ; mechanical property

环氧树脂(EP)是目前使用广泛的热固性材料之一,其具有各种理想的性能,如力学强度高,尺寸稳定性好,湿润能力好,优异的耐化学药品性及低固化收缩率,被广泛应用于商业、建筑、电子及航空航天等行业^[1-3]。但是,EP本身固有的脆性限制了其在对冲击强度和断裂韧性要求较高领域的应用。人们通过在EP中加入低分子量的液态橡胶、核壳橡胶、热塑性塑料及无机粒子填料对其进行了大量的改性研究^[4-8]。通常热塑性材料的加入往往会导致

其储能模量和强度方面的下降,损害了其良好的力学性能,所以研究人员考虑采用多元混合的方法使其在韧性改善的同时保持模量和强度下降幅度可控,从而得到综合性能良好的改性EP^[9-11]。

聚氨酯(PUR)预聚体是由大分子多元醇和异氰酸酯合成的一种线型高分子,由于大分子多元醇和异氰酸酯来源广泛,种类多种多样,所以可以人为地调控PUR预聚体的种类。在EP中加入线型的大分子链PUR预聚体,当两者共同固化后,PUR可

通讯作者: 李玲,副教授,主要研究方向为先进复合材料、高性能聚合物材料、医用复合材料,高温轻质高强复合材料 E-mail: imleeling@126.com

收稿日期: 2019-02-12

引用格式: 于永建,李玲,段宪法. 有机蒙脱土对环氧树脂 / 聚氨酯体系性能的影响[J]. 工程塑料应用,2019,47(5):48-53.

Yu Yongjian, Li Ling, Duan Xianfa. Effect of organic montmorillonite on properties of epoxy resin / polyurethane system[J]. Engineering Plastics Application, 2019, 47(5):48-53.

以降低 EP 高度交联的三维网络密度,增加体系的柔性,能够有效增强材料的韧性,但同时也会带来材料刚性和热稳定性的下降。为了补偿刚性和热稳定性损失,在实验中加入经过有机改性的蒙脱土(MMT)作为第三组分。

MMT 是一维纳米结构的层状硅酸盐矿物质,具有产量丰富、有机化处理简单、有机化处理后在聚合物基体中分散均匀等优点。由于层状结构的硅酸盐具有独特的超大比表面积和长径比,可以使单体或聚合物插入到硅酸盐片层间,从而促使聚合物与层状硅酸盐的结合能力增强,对复合材料的性能产生一定影响^[12-15]。笔者通过将有机 MMT (OMMT)与 EP/PUR 预聚体溶液混合,经固化、脱泡浇注,制备了不同 OMMT 含量的 EP/PUR/OMMT 纳米复合材料,研究了 OMMT 对体系性能的影响。

1 实验部分

1.1 原材料

双酚 A 型 EP : E-51,星辰化工无锡树脂厂;

2,4- 甲苯二异氰酸酯 (TDI) : 工业级,山东佰仟化工有限公司;

聚四氢呋喃醚二醇 (PTMG) : 工业级,山东佰仟化工有限公司;

MMT : 工业级,河北寿县矿产品有限公司;

十六烷基溴化铵 (CTAB) : 分析纯,国药集团化学试剂有限公司;

无水乙醇: 分析纯,天津市大茂化学试剂厂;

二氨基二苯砜 (DDS) : 市售。

1.2 仪器及设备

傅里叶变换红外光谱 (FTIR) 仪: 4800S 型,日本岛津研究所;

X 射线衍射 (XRD) 分析仪: D/MAX-2550VB/PC 型,日本理学公司;

热重分析仪: TGA2 型,瑞士梅特勒-托利多公司;

扫描电子显微镜 (SEM) : SU-1500 型,日本日立公司;

电子材料万能试验机: UTM 6000 型,深圳三思纵横科技股份有限公司;

塑料摆锤式冲击强度试验机: PTM 1400 型,深圳三思纵横科技股份有限公司。

1.3 试样制备

(1) MMT 的有机改性处理。

取一定量的 MMT 利用超声波分散在去离子

水中配置得到质量分数 5% 的 MMT 分散液。将其置于在 80℃ 的水浴锅中搅拌 2 h,离心提纯。取适量的 CTAB 溶解在乙醇中后,将其加入到提纯后的 MMT 分散液中,80℃ 磁力搅拌 24 h,反复离心水洗后,直至滤液中加入硝酸银无沉淀,真空干燥,粉碎过筛,制得有机改性蒙脱土 (OMMT)^[16-17]。

(2) PUR 预聚体的制备。

在三口烧瓶中加入经过脱水处理的定量 PTMG,加入配量的 TDI,在氮气氛围下于 85℃ 搅拌反应 2 h,得到 PUR 预聚体^[18-19]。

(3) EP/PUR/OMMT 复合材料的制备。

称取定量 EP 在 120℃ 真空干燥箱中脱泡 15 min,无气泡后加入一定量的 PUR 预聚体,85℃ 下水浴磁力搅拌 2 h,使 PUR 与 EP 分散均匀。再将 EP/PUR 置于 120℃ 真空干燥箱中脱泡 15 min,无泡后称取一定量的 OMMT 加入其中,在 85℃ 下水浴磁力搅拌 2 h,使其完全分散在 EP/PUR 体系中。称取定量的 DDS 与其配合,于真空干燥箱中脱泡,进行浇注,固化条件为 130℃ / 2 h + 200℃ / 2 h^[20]。复合材料配方中,EP 与 PUR 的质量比固定为 3/1,OMMT 质量分数为 0 ~ 5%。

1.4 性能测试与表征

FTIR 测试: 将样品与 KBr 研磨均匀后压片制样,扫描范围为 4000 ~ 500 cm⁻¹。

XRD 分析: 管电压 40 kV,管电流 100 mA,铜靶,扫描速度 1°/min,扫描范围 2° ~ 10°,λ = 0.154 nm。

热重分析: 测试温度范围 50 ~ 800℃,升温速率 20℃ / min, N₂ 氛围下进行。

SEM 分析: 对冲击断口喷金处理,拍摄断口照片。

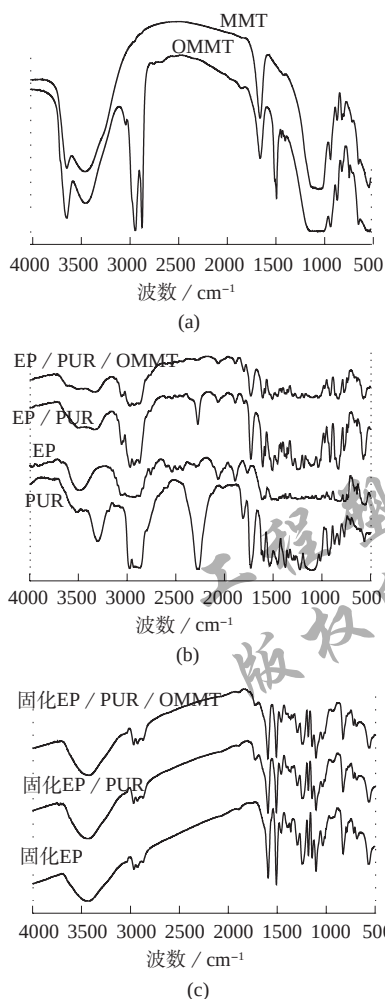
弯曲性能按 GB/T 2567-2008 采用三点弯曲测试,在挠度等于 1.5 倍试样厚度下记录相关数值;拉伸性能按 GB/T 2567-2008 测试,拉伸速率 2 mm / min;冲击性能按 GB/T 2567-2008 测试,采用悬臂梁无缺口冲击试验。

2 结果与讨论

2.1 FTIR 分析

图 1 为 MMT 及复合材料的 FTIR 谱图。在图 1a 中,MMT 改性后在 2936,2851,1489 cm⁻¹ 处出现了新的吸收峰,这些峰为 CTAB 的 -CH₂, -CH₃ 和 -N-CH₃ 的吸收峰。这些峰的出现证明了 CTAB 的有机基团进入了 MMT 层间结构中,并且

与其进行了层间阳离子的交换;同时 3625 cm^{-1} 的峰值为 MMT 中的羟基伸缩振动峰, 3300 cm^{-1} 左右的宽峰是氢键的 O—H 伸缩振动吸收峰, 1642 cm^{-1} 的峰为 MMT 层间水的弯曲振动峰, 1046 cm^{-1} 处较强的吸收带是 Si—O—Si 的伸缩振动峰,这些峰与 MMT 的吸收峰基本一致,说明用 CTAB 改性 MMT,除了有离子交换反应外,没有生成新基团的反应。



a—MMT 改性前后; b—未固化复合材料; c—固化复合材料

图1 MMT及复合材料的FTIR谱图

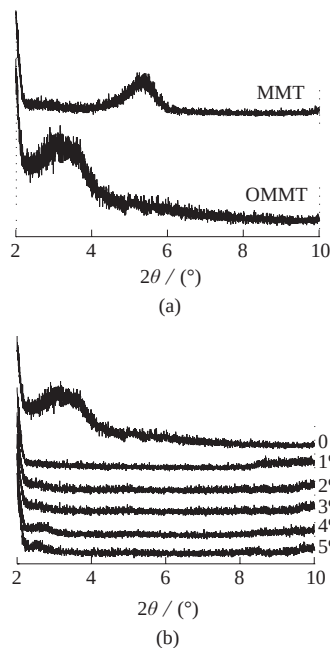
在图1b中, PUR谱图中 2269 cm^{-1} 为—NCO伸缩振动峰, 1737 cm^{-1} 和 1540 cm^{-1} 处为氨酯键中 C=O 及 N—H 的弯曲振动吸收峰,这些峰的出现说明 PUR 预聚体的合成是成功的。在 EP/PUR 谱图中, 2269 cm^{-1} 处—NCO 伸缩振动峰没有完全消失, 910 cm^{-1} 处为 EP 中的环氧基团出峰位置,这些基团的存在说明 PUR 预聚体与 EP 只是物理混合,没有发生化学反应。在 EP/PUR/OMMT 谱图

中, 2269 cm^{-1} 处—NCO 伸缩振动峰的消失,说明 PUR 分子链进入 OMMT 层间并与 OMMT 层间的羟基反应完全。

在图1c中, EP 和 EP/PUR 谱图中, 910 cm^{-1} 处环氧基团峰的消失,说明 EP 均固化完全; 2269 cm^{-1} 处—NCO 伸缩振动峰消失,并在 1730 cm^{-1} 处出现了氨酯键中 C=O 弯曲振动吸收峰,说明 PUR 预聚体中的—NCO 在 EP 固化过程中同 EP 中的羟基发生反应; EP/PUR/OMMT 固化谱图与 PU/EP 固化图谱一样,说明 EP 和 PUR 预聚体固化完全。

2.2 XRD 分析

图2为 MMT 及复合材料的 XRD 谱图。在图2a中,未改性的 MMT 衍射峰在 5.36° , 对应的 MMT 层间距为 1.65 nm ; 经过 CTAB 改性后, OMMT 在 5.36° 处的 MMT 特征衍射峰消失,而在 3.16° 出现了一个新的衍射峰,由 Bragg 方程计算可知, OMMT 的层间距为 2.80 nm , 比改性前扩大了 1.15 nm , 说明 CTAB 插入 MMT 片层之间,置换了其中的水合阳离子,并且撑开了 MMT 片层, MMT 的插层改性成功。



a—MMT 改性前后; b—不同 OMMT 含量的复合材料

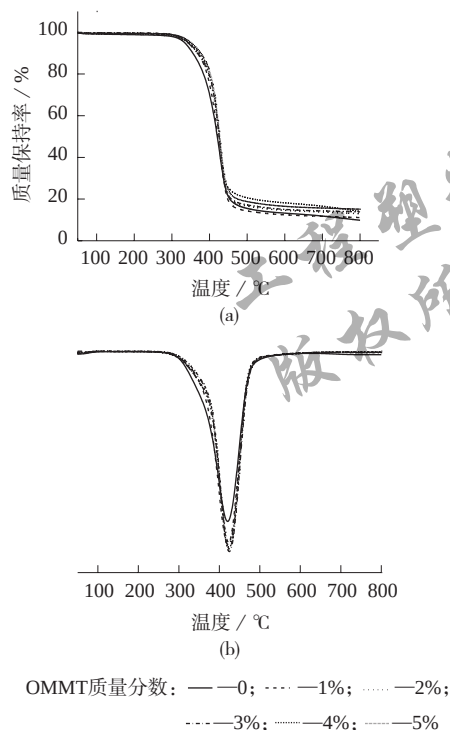
图2 MMT及EP/PUR/OMMT复合材料的XRD谱图

在图2b中,当 OMMT 质量分数为 $1\%\sim 3\%$ 时,在 $2^\circ\sim 10^\circ$ 范围内已经检测不到明显的衍射峰,说明 OMMT 以片层形式完全剥离分散在 EP/PUR 基体中,这是因为 EP/PUR 在 OMMT 片层间固化时

放出的热量大于 OMMT 片层间的范德华力,使片层剥离;在 OMMT 质量分数为 4% 和 5% 的体系中,在 2.5° 出现了一个小的衍射峰,此时的层间距为 3.53 nm,说明在此体系中有部分 OMMT 以插层形式共存于 EP/PUR 体系中,原因是 OMMT 加入量过多导致分散性不好,不易剥离。

2.3 热失重分析

图 3 为 EP/PUR/OMMT 复合材料的 TG 和微分热重 DTG 曲线,相关数据列于表 1。由表 1 可以看出,EP/PUR 体系的初始分解温度为 355℃,失重 20% 时的温度为 384℃。当加入质量分数 1% 的 OMMT 时,其初始分解温度达到了 367℃,提高了 12℃;失重 20% 时的温度提高了 12℃。当加入 4% 的 OMMT 时,其初始分解温度提高了 17℃,失重 20% 时的温度提高了 14℃。当加入 5% 的 OMMT



a—TG 曲线; b—DTG 曲线

图 3 EP/PUR/OMMT 复合材料的 TG 和 DTG 曲线

表 1 EP/PUR/OMMT 复合材料的热失重数据¹⁾

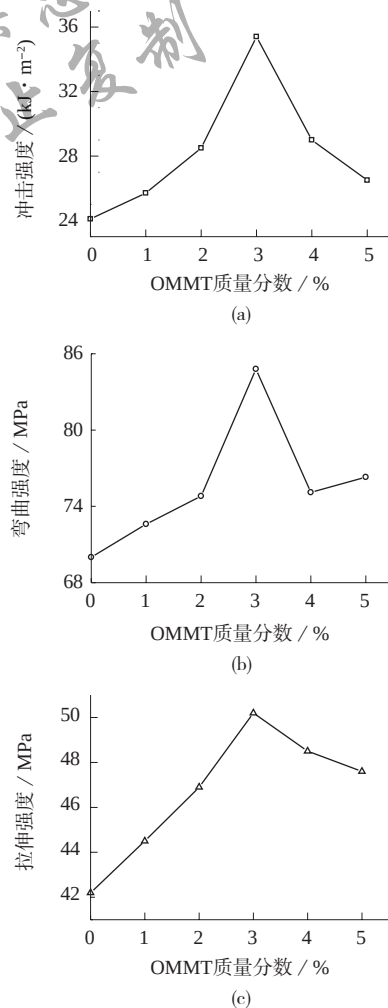
OMMT 质量分数 / %	T_{10} / °C	T_{20} / °C	T_{max} / °C	800℃残炭率 / %
0	355	384	420	9.8
1	367	396	425	11.1
2	369	393	422	12.9
3	367	398	425	13.8
4	372	400	426	14.1
5	376	402	427	15.1

注: 1) T_{10} 为失重 10% 时的温度,即初始分解温度; T_{20} 为失重 20% 时的温度; T_{max} 为最大分解速率温度。

时,其初始分解温度提高了 21℃,失重 20% 时的温度提高了 18℃。并且随着 OMMT 含量的增加,EP/PUR/OMMT 体系的残炭率也随之增加,说明加入 OMMT 可以提高体系的热稳定性,原因是分散在 EP/PUR 基体中的 OMMT 片层结构有效地阻隔了在热分解过程中热量的传递。

2.4 力学性能分析

图 4 为不同 OMMT 含量时复合材料的力学性能,EP 的冲击强度、弯曲强度、拉伸强度分别为 12 kJ/m², 99.1 MPa 和 60 MPa。由图 4a 可看出,在 EP 中加入 PUR 预聚体能明显改善 EP 的韧性,其冲击强度提高了 206%,当在 EP/PUR 体系中加入 OMMT 时,EP/PUR/OMMT 复合材料的冲击强度较 EP 和 EP/PUR 体系显著提高,当 OMMT 质量分数为 3% 时,其冲击强度最高,较 EP/PUR 体系提高了 142%,较纯 EP 的冲击强度提高了近



a—冲击性能; b—弯曲性能; c—拉伸性能

图 4 不同 OMMT 含量时复合材料的力学性能

300%, OMMT 的加入使 EP/PUR 的韧性得到进一步的增强,其与 PUR 对 EP 的增韧起到了协同作用。

由图 4b 可看出,当在 EP 中加入 PUR 预聚体,EP 弯曲强度和拉伸强度有所下降,分别下降了 23.6% 和 26.6%。加入 OMMT 后其弯曲和拉伸强度较 EP/PUR 分别提高 120% 和 118%,较纯 EP 只下降了 11% 和 13%,说明 OMMT 的加入能补偿 EP/PUR 体系在弯曲和拉伸强度方面的性能损失,使其综合性能得到提高。

在 EP/PUR 体系中加入 OMMT,固化后 OMMT 在基体中剥离程度越高、分散越好的组分能呈现出越优异的力学性能。在 OMMT 质量分数为 1%~3% 的体系中,OMMT 完全剥离且分散较好,OMMT 质量分数为 3% 时剥离片层浓度最高,所以力学性能最好。在 OMMT 质量分数为 4% 和 5% 的体系中,OMMT 部分是以插层形式存在的,有可能是 OMMT 添加量过多,导致了 OMMT 分散不均匀,剥离不充分,所以其力学性能低于 OMMT 质量分数为 3% 的体系。

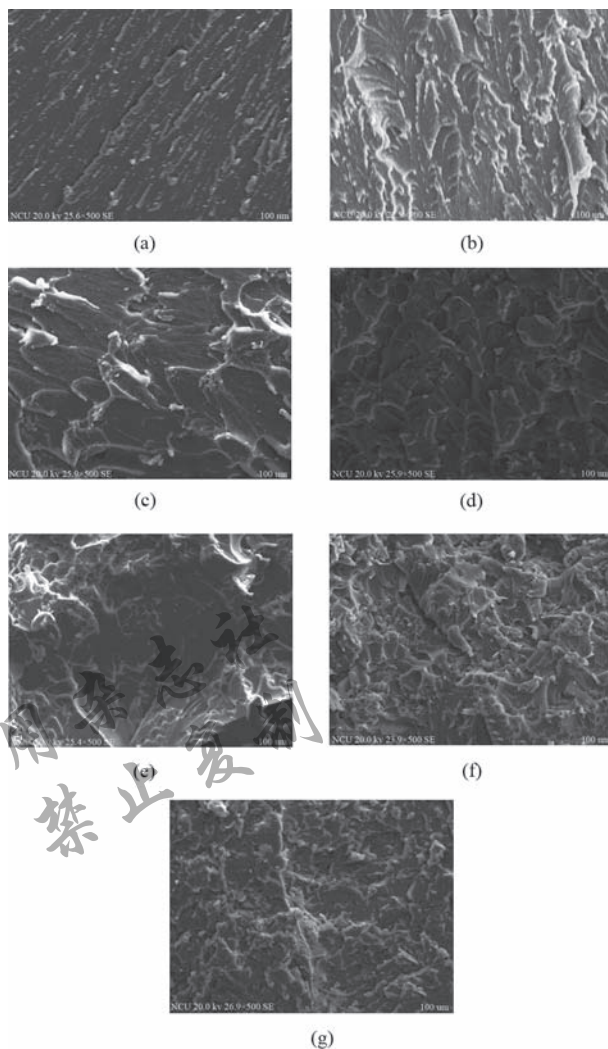
2.5 断口形貌分析

图 5 为 EP 及复合材料的冲击断口形貌。由图 5 可以看出,纯 EP 的断口形貌比较光滑,断口棱角尖锐,断裂后产生的应力条纹很少,而且断裂方向集中,未出现明显的应力分散现象,是典型的脆性断裂;EP/PUR 的断口较纯 EP 的断口形貌粗糙,断裂纹趋于分散并产生大量的根须状分枝,呈明显的韧性断裂特征;而在 EP/PUR/OMMT 的断口形貌中,可以看见其均呈现明显的片层结构,这些片层结构增加了大量的断裂表面积,断裂纹也更加曲折、复杂,所以 EP/PUR/OMMT 体系的冲击性能能得到大幅度的提高,同时也证明了剥离程度是基体中微粒表面积的重要决定因素,剥离程度越高,剥离片层越多,断裂表面积增加的越多,韧性越好。

3 结论

(1) 通过 FTIR 和 XRD 等手段对自制的 PUR 预聚体和改性 MMT 进行表征,结果表明 PUR 预聚体合成成功,MMT 插层改性成功。

(2) 通过溶液共混的方法制备了不同 OMMT 含量的 EP/PUR/OMMT 复合材料,采用固化剂 DDS 对其进行固化,固化后经过 XRD 表征发现在 OMMT 质量分数为 1%~3% 时,OMMT 完全剥离分散在 EP/PUR 基体中;在 OMMT 质量分数为 4%~5% 时,OMMT 以插层-剥离形式分散在 EP



a—EP; b—EP/PUR;

c~g—OMMT 质量分数分别为 1%; 2%; 3%; 4%; 5% 的复合材料

图 5 EP 及复合材料的冲击断口形貌

/PUR 基体中。

(3) 热失重分析发现,加入 OMMT 可以提高 EP/PUR 的热稳定性,是因为片层结构的 OMMT 可以阻隔热分解过程中的热量的传递和渗透。

(4) 力学性能测试结果显示,OMMT 在 EP/PUR 基体中剥离程度越高,分散越均匀的 EP/PUR/OMMT 复合材料其力学性能越好,其冲击强度较纯 EP 提高了近 3 倍,较 EP/PUR 提高了 1 倍多,同时刚性也得到提升。通过冲击断口的形貌分析,也证明了剥离程度是基体中微粒表面积的重要决定因素,剥离程度越高,剥离片层越多,断裂表面积增加得越多,韧性越好。

参考文献

- [1] Paluvai N R, Mohanty S, Nayak S K. Synthesis and modifications

- of epoxy resins and their composites:A review[J]. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 2014, 53(16):1 723–1 758.
- [2] Zhang Y, Sun Y, Ke X, et al. Brucite modified epoxy mortar binders:Flame retardancy, thermal and mechanical characterization[J]. *Construction & Building Materials*, 2015, 93:1 089–1 096.
- [3] Sun Y, Zhang Y, Xu K, et al. Thermal, mechanical properties, and low-temperature performance of fibrous nanoclay-reinforced epoxy asphalt composites and their concretes[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2015, 132(12):41 694.
- [4] Zhang J, Wang Y, Wang X, et al. Effects of amino-functionalized carbon nanotubes on the properties of amine-terminated butadiene-acrylonitrile rubber-toughened epoxy resins[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2014, 131(13):40 472.
- [5] Thomas S, Sinturel C, Thomas R. 18.Comparison of epoxy / rubber blends with other toughening strategies:Thermoplastic and hyperbranched modifiers[M] / / *Micro-and nanostructured epoxy / rubber blends*. WILEY-VCH, 2014.
- [6] Jin H, Zhang Y, Wang C, et al. Thermal, mechanical, and morphological properties of soybean oil-based polyurethane / epoxy resin interpenetrating polymer networks (IPNs) [J]. *Journal of Thermal Analysis & Calorimetry*, 2014, 117(2):773–781.
- [7] Alsagayar Z S, Rahmat A R, Arsad A, et al. Tensile and flexural properties of montmorillonite nanoclay reinforced epoxy resin composites[J]. *Advanced Materials Research*, 2015, 1112:373–376.
- [8] Arjmandi R, Hassan A, Haafiz M K M, et al. Effects of micro-and nano-cellulose on tensile and morphological properties of montmorillonite nanoclay reinforced polylactic acid nanocomposites[M] / / *Nanoclay reinforced polymer composites*. Springer Singapore, 2016.
- [9] Deng S, Djukic L, Paton R, et al. Thermoplastic-epoxy interactions and their potential applications in joining composite structures—A review[J]. *Composites Part A:Applied Science and Manufacturing*, 2015, 68:121–132.
- [10] Vijayan P P, Puglia D, Al-Maadeed M A S A, et al. Elastomer / thermoplastic modified epoxy nanocomposites:The hybrid effect of ‘micro’ and ‘nano’ scale[J]. *Materials Science and Engineering:R-Reports*, 2017, 116:1–29.
- [11] Ahmed M A, Kandil U F, Shaker N O, et al. The overall effect of reactive rubber nanoparticles and nano clay on the mechanical properties of epoxy resin[J]. *Journal of Radiation Research and Applied Sciences*, 2015, 8(4):549–561.
- [12] LászlóSzázdi, András Pozsgay, Béla Pukánszky. Factors and processes influencing the reinforcing effect of layered silicates in polymer nanocomposites[J]. *European Polymer Journal*, 2007, 43(2):345–359.
- [13] Kim K N, Kimm H, Lee J W. Effect of interlayer structure, matrix viscosity and composition of a functionalized polymer on the phase structure of polypropylene-montmorillonite nanocomposites[J]. *Polymer Engineering & Science*, 2010, 41(11):1 963–1 969.
- [14] 何敏, 龚吉勇, 李莉萍, 等. 纳米有机蒙脱土对尼龙 6 / N- 苯基马来酰亚胺-马来酸酐的结构及耐热性能影响 [J]. *高分子材料科学与工程*, 2018, 34(3):30–35.
- He Min, Gong Jiyong, Li Liping, et al. Effect of nano organic montmorillonite on structure and heat resistance of PA6 / NMA[J]. *Polymer Materials Science & Engineering*, 2018, 34(3):30–35.
- [15] 张晓虹, 石泽祥, 李琳, 等. 蒙脱土-SiO₂ / 低密度聚乙烯复合材料结晶行为及电树枝化特性 [J]. *复合材料学报*, 2018, 35(11):3 034–3 043.
- Zhang Xiaohong, Shi Zexiang, Li Lin, et al. Crystallization behavior and electrical tree resistance property of montmorillonite-SiO₂ / low density polyethylene composite[J]. *Acta Materialiae Compositae Sinica*, 2018, 35(11):3 034–3 043.
- [16] Toor M, Jin B, Dai S, et al. Activating natural bentonite as a cost-effective adsorbent for removal of Congo-red in wastewater[J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2015, 21:653–661.
- [17] 李志娟, 王晓飞. 阳离子改性的有机复合膨润土吸附材料的制备、表征及吸附性能研究 [J]. *化工新型材料*, 2016(1):92–94.
- Li Zhijuan, Wang Xiaofei. Preparation, characterization and adsorbability of modified bentonite[J]. *New Chemical Materials*, 2016(1):92–94.
- [18] Wang Chengshuang, Xu Feng, He Meng, et al. Castor oil-based polyurethane / silica nanocomposites:Morphology, thermal and mechanical properties[J]. *Polymer Composites*, 2018.doi:10.1002 / pc.24798.
- [19] Hao N, Wu J, Wan J, et al. Morphology and mechanical properties of UV-curable castor oil-based waterborne polyurethane / organic montmorillonite nanocomposites[J]. *Plastics Rubber & Composites*, 2017, 46(8):1–9.
- [20] Cho S C, Park M C, Keam B, et al. DDS, 4,4'-diaminodiphenylsulfone, extends organismic lifespan[J]. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2010, 107(45):19 326–19 331.