

环氧树脂固相有机改性 MMT 的研究^{*}

盛仲夷^{1,2} 周雪琴² 谢松桂¹ 申屠宝卿² 毛明忠¹ 翁志学²

(1. 杭州鸿雁电器有限公司, 杭州 310007; 2. 浙江大学, 杭州 310027)

摘要 利用环氧树脂(EP)改性钙基(或钠基)蒙脱土(MMT)制备了有机 MMT。研究了 EP 的用量和 MMT 的层间含水量对有机改性效果的影响。对 EP 改性 MMT 的机理进行了探讨。X 射线衍射、红外光谱、热重分析结果表明,EP 进入 MMT 层间。EP 改性 MMT 的耐热温度高达 380.3℃。

关键词 环氧树脂 蒙脱土 固相 有机蒙脱土

1987 年,日本丰田研究中心首次采用原位插层方法制得了尼龙(PA)6/蒙脱土(MMT)纳米复合材料^[1]。与传统聚合物/无机填料复合材料相比,该纳米复合材料仅需添加少量的 MMT 便可具备优异的力学性能、热学性能和气体阻隔性能等。此后聚合物/层状硅酸盐(PLS)纳米复合材料备受关注。目前用来制备 PLS 纳米复合材料的大多是具有层状结构的 MMT。MMT 的基本结构单元是由一层铝氧八面体夹在两层硅氧四面体之间^[2],通过共用氧原子而形成的层状结构,属于 2:1 型硅酸盐。

制备聚合物/MMT 纳米复合材料时,为增加 MMT 与聚合物的亲和性,扩大 MMT 的层间距,需对 MMT 进行有机改性。目前常用有机阳离子如十二烷基磺酸钠(SDS)、十八烷基氯化铵等^[3-5]与 MMT 进行交换,利用有机部分增加 MMT 的层间距,同时使 MMT 片层由亲水性转变为亲油性。但阳离子交换法存在一定局限性,如耗水量大,单次交换的 MMT 量少,插层剂昂贵等。而固相有机插层则不需要溶剂,不污染环境,且利于工业生产^[6]。自美国 Nanocor 公司于 1990 用固相插层法改性处理 MMT 以来,十八胺^[7]、脂肪醇类、醛类、*n*-烷基吡咯烷酮类^[8]、苯胺盐类^[9]均被用作固相插层剂。这些固相插层剂改性 MMT 都是基于离子-偶极子反应,有机分子的极性基团附到 MMT 片层上,形成的阴离子则与层间的阳离子和游离水反应^[6]。环氧化合物中环氧基具有强极性,根据离子-偶极子反应,是一种潜在的 MMT 改性剂。笔者利用环氧树脂(EP)固相熔融共混改性 MMT,并以 X 射线衍射(XRD)、傅立叶变换红外光谱(FTIR)、热重(TG)分析等对其改性效果进行分析。

1 实验部分

1.1 原材料

双酚 A 型 EP: E54, 环氧值 0.52 ~0.56 ep/100

g, 粘度 5 ~10 Pa·s, 蓝星化工新材料有限公司无锡树脂厂;

MMT-1: PGW, 钙基, MMT 质量分数≥95%, 美国 Nanocor 公司;

MMT-2: BP-188L, 钠基, MMT 质量分数≥98%, 浙江华特实业集团;

MMT-3: SD1005, 钠基, MMT 质量分数≥97%, 浙江三鼎科技集团;

MMT-A14: 三甲基十四烷基溴化铵改性, 季铵盐质量分数 19%, 市售。

1.2 主要仪器、设备

双辊炼胶机: SK-160B 型, 上海橡胶机械厂;

XRD 仪: ARL XTRA 型, 美国 Thermo Electron 公司;

FTIR 仪: FT-IR60SXB 型, 美国 Nicolet 公司;

TG 分析仪: Pyris 1 型, 美国 PE 公司。

1.3 试样制备

按表 1 配方, 将 MMT 和 EP 于 150 ~200℃ 双辊混炼机上混炼 10 ~20 min, 粉碎, 过筛, 制得试样。为了排除 EP 在极性水的作用下可能发生固化反应的影响, 笔者设计了对照试验。在相同温度和剪切条件下, 将纯 EP 在空气中反应 10 ~15 min, 取适量放入一定体积的丙酮中, 20 min 后完全溶解, 也就是说反应过的 EP 并没有形成不溶于丙酮的交联结构, 形成的是可溶解于丙酮的线性结构。将反应后的 EP 与 MMT 进行混合制得试样, 这一试样记为 6[#] 试样。

1.4 性能测试

XRD 分析: 将试样研磨, 室温下对其进行 XRD 测试, Cu 靶, K α 射线辐射源, Ni 滤波, 加速电压 40

^{*} 浙江省科技厅重大科技专项项目(2007C11151)

收稿日期: 2009-12-29

表 1 MMT 与 EP 的配方

试样编号	MMT 的种类	MMT 质量分数 / %	EP 质量分数 / %
1 [#]	MMT - 1	80	20
2 [#]	MMT - 1	66.7	33.3
3 [#]	MMT - 2	80	20
4 [#]	MMT - 2	66.7	33.3
5 [#]	MMT - 2	71.5	28.5
6 [#]	MMT - 2	71.5	28.5
7 [#]	MMT - 3	80	20
8 [#]	MMT - 3	66.7	33.3

kV, 管电流 40 mA, 扫描速率 1.2°/min, 角度范围 2θ = 1° ~ 30°。

FTIR 分析: 利用索氏抽提法除去有机改性 MMT 中游离的 EP, 将该有机改性 MMT 和 MMT 在室温下用 KBr 压片法制样, 在干燥环境下进行 FTIR 分析。

TG 分析: 取试样 2 mg 左右, 采用 TG 仪, 在氮气气氛下, 以 20℃/min 的升温速率, 在 30 ~ 700℃ 内对试样进行 TG 分析。

2 结果与讨论

2.1 EP 的用量对改性效果的影响

采用 EP 改性 MMT, 因在固相状态下进行, 无法通过计算 MMT 的阳离子交换容量(CEC)得到 EP 的准确用量, 故笔者研究了改性过程中 EP 的用量对改性效果的影响。不同 EP 用量改性 MMT 的 XRD 结果如图 1 所示。利用 Bragg 方程(式 1)计算出 MMT 的层间距, 结果列于表 2。

$$2d\sin\theta = n\lambda \tag{1}$$

式中: d ——层间距;

θ ——衍射角;

λ ——入射线波长, X 射线的 $\lambda = 0.154\text{ nm}$;

n ——衍射级数, 此处 $n = 1$ 。

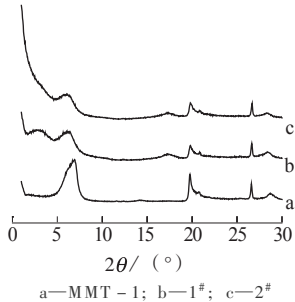


图 1 不同含量 EP 改性 MMT-1 的 XRD 谱图

由图 1 及表 2 可知, MMT-1 的 d_{001} 衍射特征峰出现在 $2\theta = 6.68^\circ$ 的位置, 层间距为 1.32 nm; 1[#] 试样曲线的 2θ 向小角方向偏移至 2.72° , 此时层间距达 3.24 nm。同时可以看到, 其 d_{001} 衍射特征峰虽然

表 2 不同含量 EP 改性 MMT-1 的 XRD 结果

试样	2θ / (°)	$d_{001}^{(1)}$ / nm	2θ / (°)	d / nm
MMT - 1	6.68	1.32		
1 [#]	6.08	1.45	2.72	3.24
2 [#]	5.92	1.49		

注: 1) d_{001} : 001 晶面衍射峰对应的硅酸盐片层平均距离。

存在, 但其宽度加大、强度降低, 说明 MMT 原有的片层结构部分受到破坏, 此时得到的是部分插层的有机 MMT; 2[#] 试样曲线的 2θ 向小角方向有比较宽泛的漫反射峰, 这表明 MMT 的层间距已经扩大到相当大的程度, 以至于在 XRD 谱图上无法显示出来。此时可认为 MMT 的大部分片层结构已被完全破坏, 达到了剥离程度。综合可知, EP 质量分数为 33.3%, 即 EP 与 MMT 的质量比为 1:2 时, 改性效果较好。

2.2 MMT 的原始层间距对改性效果的影响

图 2、图 3 分别是 MMT 原始层间距为 1.22 nm 和 0.99 nm 时 EP 改性 MMT 的 XRD 谱图。表 3 为不同含量 EP 改性 MMT-2 和 MMT-3 的 XRD 结果。

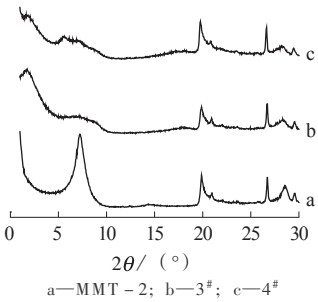


图 2 不同含量 EP 改性 MMT-2 的 XRD 图

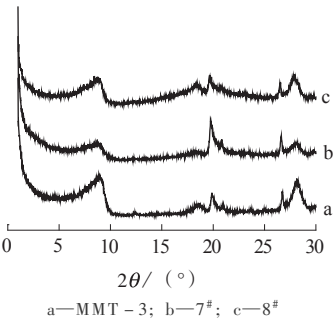


图 3 不同含量 EP 改性 MMT-3 的 XRD 图

从图 2 可以看到, 3[#]、4[#] 试样的层间距可分别达到 5.13、5.16 nm, 此时 d_{001} 衍射特征峰仍然存在, 略向小角度方向偏移, 但是强度下降非常多。结合图 1 可知, 在相同 EP 含量下, 有机改性 MMT 的层间距也有一定程度的扩大, 尤其在 EP 质量分数为 33.3% 时, 可以达到部分剥离。而图 3 中不管 EP

表 3 不同含量 EP 改性 MMT-2 和 MMT-3 的 XRD 结果

试样	2 θ (°)	d ₀₀₁ / nm	2 θ (°)	d / nm
MMT-2	7.24	1.22		
3 [#]	6.80	1.29	1.72	5.13
4 [#]	5.60	1.58	1.71	5.16
MMT-3	8.92	0.99		
7 [#]	8.85	1.00		
8 [#]	8.85	1.00		

含量多少, MMT 的层间距基本保持不变, 表明 EP 分子未进入 MMT 层间, 此 MMT 未有机化。

经研究发现, MMT 原始层间距为 1.0、1.2、1.5 nm, 分别对应含水层 0、1、2^[10]。结合 XRD 结果, MMT 不含水层时, EP 对 MMT 基本没有改性作用; 当 MMT 含有 1 个水层或更多时, 改性效果比较明显, 并且含水越多, EP 用量越多, 改性效果越好, 可以达到剥离。

2.3 EP 改性 MMT 的耐热性

图 4 为 EP 改性 MMT 的 TG 曲线。由图 4 可知, 质量保持率为 90% (视为粘土结构存在和能分散于聚合物中的界限^[11]) 时, 5[#] 试样的温度高达 380.3℃。而市场上长链烷基季铵盐的降解温度只有 180℃左右, 高于此温度时会发生霍夫曼消除反应和亲核消除反应^[12-15], 最终使得 EP 改性 MMT 制备的 PA6/MMT 复合材料的热稳定性下降。质量保持率为 90% 时, MMT-A14 降解温度为 250℃, 其属于季铵盐改性有机 MMT 中热稳定性较好的品种。这证明笔者制备的 EP 改性 MMT 的耐热性优于市场上的有机改性 MMT。

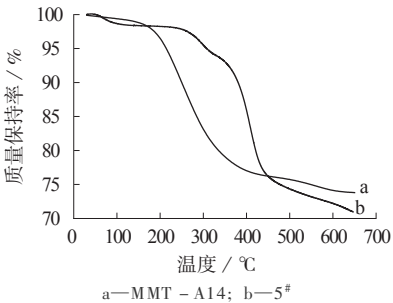


图 4 有机改性 MMT 的 TG 曲线

2.4 EP 改性 MMT 的机理

EP 中含有的环氧基易在活泼氢下开环, 属于极性基团。EP 改性 MMT 与层间极性水有关, 通过极性作用, EP 分子附着在 MMT 层上。这一点可利用 FTIR 分析来证明, 结果如图 5 所示。从图 5 可以看出, 有机改性 MMT 在波数为 2 940、2 860 cm⁻¹ 处出现—CH₂ 的伸缩振动吸收峰, 1 640、1 500 cm⁻¹ 处的双峰为苯环的骨架振动吸收峰, 这表明带有苯环、

—CH₂ 基团的有机物进入到层间, 根据实验条件判断, 可能是 EP 进入到 MMT 层间。

此外还发现, 层间无水时, EP 对 MMT 的改性没有任何效果。

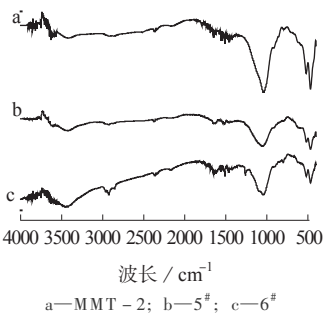


图 5 不同试样的 FTIR 谱图

另一方面, 考虑分子间相互作用以及电子云密度等因素, 模拟计算得到 EP 的体积为 1.7263 nm × 0.6882 nm × 0.4353 nm, 此时, EP 分子可在极性水的作用下以单分子层平行或倾斜进入 MMT 层间。根据酸催化机理^[16], MMT 层间的极性水在反应中可作为催化剂, 而不是固化剂, EP 会形成线性分子而不是交联结构; 并且单分子层排列的 EP 从空间上考虑也有利于插层。由图 5 可能性知, 6[#] 试样仍有 EP 进入到 MMT 层间, 这也进一步说明, EP 分子在极性水的作用下形成的是宽度小于 MMT 层间距的活性线性分子, 仍带有环氧基。EP 分子在外部热能的作用下, 加剧在 MMT 表面和层间发生开环反应, 形成活性线性分子, 并不断进入 MMT 片层间^[17-18]。加上溶剂化作用^[19], 线性的 EP 分子发生重取向, 形成垂直取向或倾斜排列, 因此, MMT 层间距扩大以至剥离。

3 结论

EP 改性 MMT 具有较好的耐热性, 耐热温度高达 380.3℃。MMT 的层间含水越多, 越有利于 EP 对 MMT 的改性。MMT 层间极性水的存在, 使 EP 容易进入层间, 并发生开环反应, 形成线性分子, 增大了 MMT 的层间距。

参考文献

[1] Okada A, Kawasumi M, Kurauchi T, et al. Synthesis and characterization of a nylon 6-clay hybrid[J]. Polymer Preprints, 1987, 28 (2): 447-448.

[2] Suprakas S R, Masami O. Polymer/layered silicate nanocomposites: A review from preparation to processing[J]. Progress in Polymer Science, 2003, 28(11): 1539-1641.

[3] 陈海群, 李英勇, 朱俊武, 等. 十二烷基磺酸钠改性蒙脱土的制备与表征[J]. 无机化学学报, 2004, 3(3): 251-256.

- [4] Sanchez-Solis A, Romero-Ibarra I, Estrada M R, et al. Mechanical and rheological studies on polyethylene terphthalate montmorillonite nanocomposites[J]. Polymer Engineering & Science, 2004, 44 (6) : 1 094 - 1 102.
- [5] Pozsgay A, Fr ter T, Sz zdi L, et al. Gallery structure and exfoliation of organophilized montmorillonite: effect on composite properties[J]. European Polymer Journal, 2004, 40(1) : 27 - 36.
- [6] Lucilene B P, Ana R M, Francisco R, et al. Organoclays: Properties, preparation and applications[J]. Applied Clay Science, 2008, 42(1 - 2) : 8 - 24.
- [7] Merinska D, Malac Z, Pospisil M, et al. Polymer /clay nanocomposites on MMT/ODTA intercalates[J]. Composite Interfaces, 2002, 9 (6) : 529 - 540.
- [8] Beall G W, Goss M. Self-assembly of organic molecules on montmorillonite[J]. Applied Clay Science, 2004, 27 (3 - 4) : 179 - 186.
- [9] Yoshimoto S, Osashi F, Kameyama T. X-ray diffraction studies of intercalation compounds prepared from aniline salts and montmorillonite by mechanical processing[J]. Solid State Communications, 2005, 136 (5) : 251 - 256.
- [10] Aliouane N, Hammouche A, Doncker R W, et al. Investigation of hydration and protonic conductivity of *H*-montmorillonite[J]. Solid State Ionics, 2002, 148(1 - 2) : 103 - 110.
- [11] Elodie N A, C éric C B, Christophe D A, et al. Supercritical CO₂ as an efficient medium for layered silicate organomodification: Preparation of thermally stable organoclays and dispersion in polyamide 6[J]. Polymer, 2009, 50(6) : 1438 - 1446.
- [12] Li J, Oberhauser J P et al. The effect of free surfactant and grafted surfactant surface coverage on the rheology of organoclay dispersions[J]. Journal of Rheology, 2006, 50(5) : 729 - 747.
- [13] Davis R D, Gilman J W, Sutto T E, et al. Improved thermal stability of organically modified layered silicates[J]. Clays and Clay Minerals, 2004, 52(2) : 171 - 179.
- [14] Cervantes-Uc J M, Cauch-Rodr uez J V, V zquez-Torres H, et al. Thermal degradation of commercially available organoclays studied by TGA - FTIR[J]. Thermochimica Acta, 2007, 457(1 - 2) : 92 - 102.
- [15] Xie Wei, Gao Zongming, Liu Kunlei, et al. Thermal characterization of organically modified montmorillonite[J]. Thermochimica Acta, 2001, 367 - 368: 339 - 350.
- [16] Pinnavaia T J, Lan T, Kaviratna P D, et al. Nanotechnology[M]. Washington: American Chemical Society, 1996.
- [17] 谢松桂.一种高有机蒙脱土含量的有机蒙脱土母料及其制备方法:中国,03137638. X[P]. 2003-12-24.
- [18] 谢松桂,盛仲夷.一种纳米蒙脱土的固相插层制备方法及其制备的纳米蒙脱土母料:中国,200410015775. 2[P]. 2004-12-22.
- [19] Lan T, Kaviratna P D, Pinnavaia T J. Mechanism of clay tactoid exfoliation in epoxy-clay nanocomposites[J]. Chemistry of Materials, 1995, 7(11) : 2144 - 2150.

NOVEL ORGANIC MODIFICATION OF MONTMORILLONITE BY SOLID-STATE REACTION WITH EPOXY COMPOUND

Sheng Zhongyi^{1, 2}, Zhou Xueqin¹, Xie Songgui¹, Shentu Baoqing¹, Mao Mingzhong², Weng Zhixue¹

(1. State Key Laboratory of Chemical Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China;

2. Hangzhou Honyar Electrical Co. Ltd., Hangzhou 310007, China)

ABSTRACT Ca²⁺ - Montmorillonite or Na⁺ - Montmorillonite (MMT) was modified by using epoxy compound (EP) to obtain the organic montmorillonite (OMMT). The effect of EP content and interlayer water content on modification was studied. The mechanism of organic modification of montmorillonite by solid-state reaction with epoxy compound was discussed. The results of X - ray diffraction (XRD) and infrared spectroscopy (FTIR) showed that EP intercalated into MMT layers. The heat resistant temperature of EP - modified OMMT was up to 380.3℃.

KEYWORDS epoxy resin, montmorillonite, solid-state reaction, organic montmorillonite

碳纤维将成汽车动力来源

近日科学家宣布,一项由欧盟资助的为期三年,耗资3400万英镑的环保汽车车身电池改进项目即将完成。该研究项目旨在将碳纤维复合材料制成一种可以存储和释放电能的新型原材料。

伦敦大学帝国学院的相关研究人员以及欧洲合作伙伴沃尔沃公司正在共同开发一种可以根据用户需求来存储和释放电能的新型原材料,该种原材料强度高、质量轻,可以用来制作生产汽车零部件。

这种新型材料可用于混合动力和电动汽车,使其车身重量轻、车身轻巧、能源效率高、充电间隔时间更长、驾驶距离更远。

(工 塑 网)

有机高分子发光材料获系列创新成果

近日,中科院长春应用化学研究所在有机高分子发光材料研究方面获重要进展,“有机高分子发光材料及其在显示器件中的应用”成果,荣获2009年度国家自然科学奖二等奖。

有机高分子发光材料是发展大尺寸、超薄、柔性高分子发光显示屏的重要物质基础,具有发光效率高、颜色可调、容易加工等突出特点,已成为国际上材料科学、信息科学领域的重要研究方向和高技术竞争焦点。

该成果的取得对于开发具有自主知识产权的有机高分子发光材料体系,提升我国在国际平板显示领域的核心竞争力等具有重要的意义。

(工 塑 网)