

PMMA/MCM-41 复合粒子对环氧树脂复合材料性能的影响

王娜 张静 王蕾 刘艺

(沈阳化工学院材料科学与工程学院, 沈阳 110142)

摘要 采用气相法先将聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)引入纳米介孔分子筛MCM-41的一维孔道内,制备出PMMA/MCM-41复合粒子,再与环氧树脂(EP)共混,研究了PMMA/MCM-41复合粒子对EP/(PMMA/MCM-41)复合材料拉伸性能的影响。结果表明,PMMA分子链引入到MCM-41的孔道内,并且孔口处的PMMA与EP产生了较强的界面相互作用,增加了两者的相容性。PMMA/MCM-41复合粒子使EP的拉伸强度、拉伸弹性模量、断裂伸长率均有所提高。

关键词 PMMA/MCM-41 环氧树脂 纳米复合材料

环氧树脂(EP)因具有优良的力学、电学和化学等性能而得到广泛应用。文献中大多报道的是将纳米 SiO_2 粒子、纳米 TiO_2 粒子或具有层状硅酸盐结构的蒙脱土直接或经表面改性后填充到聚合物中使聚合物增强或增韧,但都存在纳米粒子与基体间相容性差和纳米粒子很难在基体中均匀分散的问题^[1-2]。纳米介孔分子筛MCM-41具有孔径均匀的一维直孔道、比表面积大(一般大于 $700\text{ m}^2/\text{g}$)、水热稳定性好及孔径可在 $2\sim 10\text{ nm}$ 范围内调节等优点。MCM-41具有双重纳米结构(纳米级粒子尺寸和纳米级的介孔结构),当作为刚性填料填充到聚合物基体中时,在一定的实验条件下,有机高分子链可进入到介孔孔道中,这种延伸到孔口处的有机高分子链可与聚合物基体产生较强的界面相互作用,增加二者的相容性和防止纳米粒子在聚合物基体中的团聚^[3-4]。

笔者采用气相法先将大分子链聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)引入介孔MCM-41的一维孔道内,制得PMMA/MCM-41复合粒子,再与EP共混制得有机-无机纳米复合材料,研究了复合材料的拉伸性能与填充复合粒子的关系。

1 实验部分

1.1 主要原材料

EP: 无锡树脂厂;

酰胺类固化剂: 天津燕海化学有限公司;

MMA: 天津市科密欧化学试剂开发中心;

过氧化苯甲酰(BPO): 天津市科密欧化学试剂开发中心;

纳米介孔分子筛MCM-41: 自制。

1.2 主要仪器、设备

红外光谱(IR)仪: Nicolet MNGNA-IR560型,

美国Nicolet公司;

电子拉伸仪: Instron1211型,日本岛津制作所;

透射电子显微镜(TEM): Philips EM420型,荷兰PHILIPS公司;

X射线衍射(XRD)仪: D/max-2500PC型,日本理学公司;

热失重分析(TG)仪: NETCH STA449C型,德国耐驰公司。

1.3 试样制备

(1) 纳米介孔分子筛MCM-41的合成

采用溶胶-凝胶法制备纳米介孔分子筛MCM-41,制备过程见参考文献[4]。为了消除纳米介孔分子筛的形状和尺寸对复合材料性能的影响,笔者制备的介孔分子筛填料均为球形,单分散,粒子直径为 $80\sim 100\text{ nm}$,具有长程有序的规则的六方孔道结构。其结构参数为: 比表面积 $732.3\text{ m}^2/\text{g}$,孔径 3.6 nm ,孔容积 $0.86\text{ cm}^3/\text{g}$,标记为MCM-41(无模板)(简称为“MCM-41”)。作为对比,对部分MCM-41未经过高温焙烧步骤,保留孔道内的混合表面活性剂,标记为MCM-41(带模板)[简化为“MCM-41(WT)”]。

(2) PMMA/MCM-41复合粒子的制备

将 1 g 纳米介孔分子筛MCM-41在 200°C 真空装置中放置 12 h ,以除去吸附在纳米颗粒表面上的水。待MCM-41粒子冷却到室温后,与甲基丙烯酸甲酯(MMA)单体蒸气反应 2 h ,随后将其转移到装有 10 mg BPO的氮气密封的手套箱中,将此密封的容器加热到 70°C 反应 12 h ,然后加热到 120°C 反应 2 h ,得到PMMA/MCM-41复合粒子。

(3) 试样制备

将 EP 分别与 MCM-41、MCM-41(WT) 及 PMMA/MCM-41 复合粒子按质量比 100:5 混合, 采用超声波分散 15 min, 球磨机球磨分散 6 h。在球磨后的混合物中加入酰胺类固化剂, 搅拌均匀后, 抽真空脱气去除溶剂后, 浇入预热的模具中, 按一定程序升温固化, 冷却脱模后制备标准试样。

1.4 性能测试

TEM 观察并拍照: 加速电压为 100 kV;

XRD 测量: CuK α 辐射, 衍射束石墨单色器单色化, 管压 50 kV, 管流 200 mA;

TG 测量: 升温速率为 5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$, 氮气气氛;

拉伸性能按 GB/T 1040-1992 测试, 拉伸速率为 10 mm/min。

2 结果与讨论

2.1 MCM-41 的结构及其引入 PMMA 后的组成

图 1 为 MCM-41、PMMA/MCM-41 复合粒子及其在 EP 中分散的 TEM 照片。图 1a 中清晰可见 MCM-41 规则有序的六方孔道结构。在 MCM-41 中引入 PMMA 后, MCM-41 的孔道变得模糊不清(见图 1b), 在 SBA-15 孔道内填充聚苯胺, 也有同样的结果^[5]。从图 1c 和图 1d 中可看出, 采用气相法将 PMMA 引入到 MCM-41 孔道中后, 并没有影响到 MCM-41 的单分散性和粒子的尺寸, 并且 PMMA/MCM-41 复合粒子在 EP 低聚物中仍保持良好

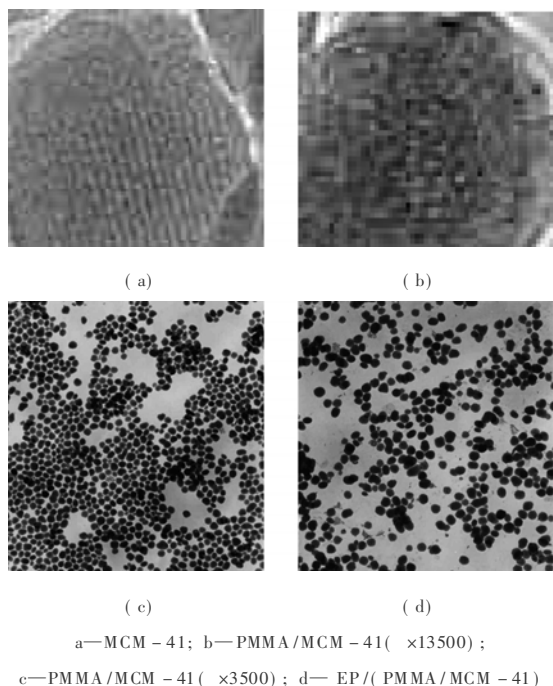


图 1 MCM-41、PMMA/MCM-41 及其在 EP 中分散的 TEM 照片

的分散。

图 2 为通过气相法将 PMMA 引入 MCM-41 孔道前、后的 XRD 谱图。MCM-41 在 2θ 为 2.1° 处有与衍射面为 (100) 相应的强衍射峰, 在 2θ 为 3.9° 、 4.5° 处有两个与衍射面为 (110)、(200) 相应的弱衍射峰^[6](见图 2a)。将 PMMA 引入 MCM-41 孔道后, 其 (100) 衍射峰强度明显减弱。这表明 PMMA 已经填充到 MCM-41 孔道内(见图 2b)。在 SBA-15 孔道内填充聚苯胺^[5]及在介孔 MCM-41 孔道内填充聚丙烯酸^[7]也有同样的结果。同时, $4\sim 6^{\circ}$ 处两个清晰可见的 (110)、(200) 特征弱衍射峰也表明 PMMA 引入到 MCM-41 孔道后, MCM-41 仍保持长程有序的孔道结构。

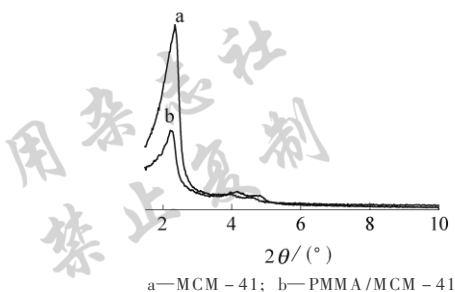


图 2 MCM-41 及 PMMA/MCM-41 的 XRD 衍射谱图

2.2 IR 分析

图 3 示出 MCM-41、PMMA/MCM-41 的 IR 谱图。图 3 中 MCM-41 在 3440 cm^{-1} 附近的吸收峰是表面羟基的特征吸收峰, 在 PMMA/MCM-41 中该吸收峰变弱, 这是由于 MMA 可以与羟基反应生成氢键, 消耗许多羟基。PMMA/MCM-41 在 1730 cm^{-1} 附近出现了羧基的特征吸收峰, 在 2989 cm^{-1} 附近出现了 PMMA 中 $\alpha\text{-CH}_3$ 中的 CH_2 和 C-H 的伸缩振动吸收峰, 同时, 2848 cm^{-1} 与 1458 、 1443 cm^{-1} 附近的吸收峰组合同时证明了 PMMA 中的 OCH_3 基团存在^[8]。由以上分析可知, PMMA 确实引入到了 MCM-41 中。

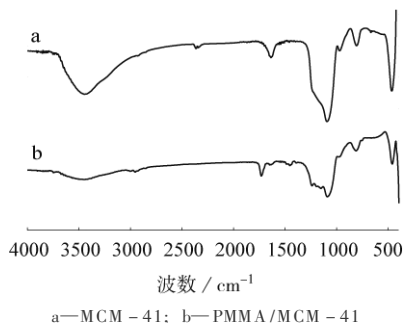
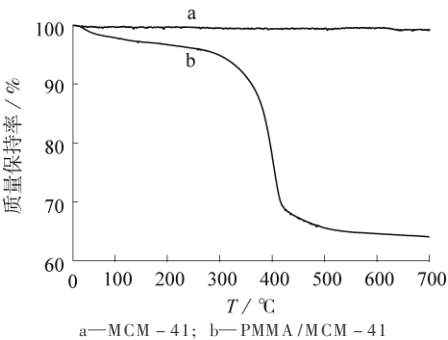


图 3 MCM-41、PMMA/MCM-41 的 IR 谱图

2.3 TG 分析

图 4 示出 MCM-41、PMMA/MCM-41 的 TG 曲线。从图 4 可以看出,在室温 ~700℃ 范围内, MCM-41 基本上没有失重,说明模板剂基本无残留。而 PMMA/MCM-41 在该温度范围内有较大的失重,这归属于 PMMA 的热分解。从 TG 曲线可以估算出在复合粒子中 PMMA 的质量分数约为 22%。



a—MCM-41; b—PMMA/MCM-41

图4 MCM-41、PMMA/MCM-41 的 TG 曲线

2.4 不同纳米介孔粒子对 EP 拉伸性能的影响

表 1 列出填充 5% 纳米介孔分子筛 MCM-41 (WT)、MCM-41、PMMA/MCM-41 复合粒子对 EP 复合材料拉伸性能的影响。从表 1 可知,纳米介孔分子筛 MCM-41 (WT) 使 EP 的拉伸强度和拉伸弹性模量降低,而断裂伸长率略有提高;而当加入相同用量的 PMMA/MCM-41 复合粒子时,EP/(PMMA/MCM-41) 复合材料的拉伸强度和拉伸弹性模量比 EP 基体提高约 83% 和 72%,而其断裂伸长率比 EP 也有所提高。这是因为 MCM-41 (WT) 粒子表面残存的混合表面活性剂含量已达到 68% 左右^[3],其与 EP 之间形成的柔性界面层引起的强度与弹性模量的降幅高于刚性粒子填充所带来的强度与弹性模量的提高幅度。而对于 PMMA/MCM-41 复合粒子,孔道内的 PMMA 与在表面残存的 PMMA 总质量分数约为 22%,同时 PMMA 的分子量要远远高于低分子混合表面活性剂的分子量,所以导致这种刚性粒子对模量和强度的提高与柔性界面层引起的模量和强度降低之间的矛盾相对削弱。一方面,PMMA 高分子链插入介孔孔道与基体树脂形成网状结构,避免了粒子间团聚现象的发生;另一方面,孔口处的 PMMA 与 EP 发生了强烈的键合作用,或缠绕在一起,增强了复合粒子与 EP 间的界面粘结,使材料受

力时有更多的基体树脂参与形变。由表 1 还可看出,在相同用量时,纳米介孔分子筛 MCM-41 粒子使 EP 的拉伸强度和拉伸弹性模量大幅度提高,而断裂伸长率降低。这说明纳米介孔 MCM-41 对 EP 只起到较好的增强作用。

表 1 不同 MCM-41 对 EP 复合材料拉伸性能的影响

材料	拉伸强度 / MPa	拉伸弹性模量 / MPa	断裂伸长率 / %
纯 EP	7.58	266	18.0
填充 5% MCM-41 (WT) 的 EP	7.32	259	25.0
填充 5% MCM-41 的 EP	14.20	595	9.1
填充 5% PMMA/MCM-41 的 EP	13.90	459	20.0

3 结论

(1) 在没有影响到 MCM-41 的单分散性和粒子尺寸的前提下,采用气相法可以将 PMMA 引入到 MCM-41 孔道中,并且 PMMA/MCM-41 复合粒子的用量为 5% 时,其在 EP 中仍保持良好的分散。

(2) 在相同用量时,MCM-41 (WT) 使 EP 的拉伸强度和拉伸弹性模量降低,断裂伸长率提高;MCM-41 使 EP 的拉伸强度和拉伸弹性模量提高,断裂伸长率降低;而 PMMA/MCM-41 却使 EP 的拉伸强度、拉伸弹性模量、断裂伸长率均有所提高。

参考文献

[1] 傅万里,刘竞超. 环氧树脂/粘土纳米复合材料研究现状[J]. 工程塑料应用,2002,30(1):49-52.

[2] Macan J, Ivankovi'c H, Ivankovi'c M, et al. Study of cure kinetics of epoxy-silica organic-inorganic hybrid materials[J]. Thermo-chimica Acta,2004,414:219-222.

[3] 王娜,张静,富露祥. 环氧树脂/纳米介孔分子筛复合材料的制备及性能研究[J]. 工程塑料应用,2006,34(5):15-18.

[4] Wang Na, Li Mingtian, Zhang Jinsong. Polymer-filled porous MCM-41: An effective means to design polymer-based nanocomposite[J]. Materials Letters,2005,59:2685-2687.

[5] Min S Cho, Hyoung J Choi, Kyong Y Kim, et al. Synthesis and characterization of polyaniline/mesoporous SBA-15 nanocomposite[J]. Macromol Rapid Commun,2002,23:713-716.

[6] Kresge C T, Leonowicz M E, Roth W J C, et al. Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism[J]. Nature,1992,359:710-715.

[7] Liu Zhimin, Dong Zexuan, Han Buxing, et al. Preparation of mesoporous MCM-41/poly(acrylic acid) composites using CO₂ as a solvent[J]. J Mater Chem,2003,13:1373-1376.

[8] 常建华,董琦功. 波谱原理及解析[M]. 北京: 科学出版社,1992.

INFLUENCE OF PMMA/MCM-41 ON THE PROPERTIES OF EPOXY RESIN COMPOSITE

Wang Na, Zhang Jing, Wang Lei, Liu Yi

(Shenyang Institute of Chemical Technology, Shenyang 110142, China)

ABSTRACT Epoxy resin/(PMMA/MCM - 41) nanocomposite was prepared by solution blending after encapsulation of PMMA within the channels of MCM - 41. The effect of PMMA/MCM - 41 on the tensile properties of the composite was investigated. The results showed that PMMA was entrapped in the pores of MCM - 41. Encapsulation of PMMA into the pores of MCM - 41 could improve the compatibility between the matrix and MCM - 41 because the PMMA at the ends of the pores of PMMA/MCM - 41 could interact with epoxy matrix. The tensile strength, elastic modulus intension and breaking elongation were raised efficiently by adding PMMA/MCM - 41.

KEYWORDS PMMA/MCM - 41, epoxy resin, nanocomposite

《工程塑料应用》杂志开设“技术转让与合作”、“企业风采”栏目

为做好广大作者、读者单位最新科研成果及新产品、新技术的推广服务,《工程塑料应用》杂志和“工程塑料网”(www.epa1973.com)网站已开设“技术转让与合作”栏目,以方便买卖双方的有效交流与沟通。栏目内容可涉及科研成果及专利技术的转让,公司新产品、新技术简介等方面。

另外,为了全方位宣传塑料行业精英企事业单位形象,《工程塑料应用》杂志增设“企业风采”栏目。报道内容主要是企业发展历史、企业文化、企业管理、研发创新能力、新产品发布、攻关项目介绍,人物专访等。来稿字数控制在 5000 字以内,可以附带图片。

《工程塑料应用》为中文核心期刊,是中国工程塑料工业协会会刊,国内外公开发行,屡获国家期刊奖,是中国塑料行业的权威媒体,知名度高,发行量大。可确保您发布的信息有足够的浏览量。

欢迎各有关企事业单位踊跃投稿! 投稿时请提供所发布信息的真实性证明,并加盖单位公章。具体刊登事宜请与编辑部直接联系。

地址: 山东省济南市 108 信箱杂志社 邮编: 250031

电话: 0531 - 85878057 85878278 传真: 0531 - 85947355 85878224 E-mail: epa@epa1973.com

欢迎订阅 2006 年《工程塑料应用》增刊(总第 205 期)

由中国机械工程学会、中国机械工程学会特种加工分会、全国快速成形技术学术委员会等单位主办,华南理工大学等单位承办的“第四届全国快速成形与快速制造学术会议”于 2006 年 11 月在华南理工大学召开。应华南理工大学等承办单位的委托,《工程塑料应用》杂志社以 2006 年增刊形式编辑、出版了本次会议的论文专辑。该期刊物编入连续期刊号(总第 205 期),已于 11 月 20 日出版。该增刊共收录 39 篇优选会议论文,内容涉及快速成形新工艺、新设备,快

速成形软件与数据处理技术等,定价为 20 元/册。欢迎读者通过邮局或银行汇款订阅。

邮局汇款:

收款单位: 山东省济南市 108 信箱杂志社 邮编: 250031

银行汇款:

户 名: 中国兵器工业集团第五三研究所

开户银行: 济南市工商银行经十一路支行

帐 号: 1602001229014425546

欢迎查询有关广告

对于在我刊刊登的所有广告,如读者需要查询更详细的资料或了解情况,请填好《读者查询广告资料服务卡》后寄回或来函。本杂志社将为您提供或转请有关单位提供资料,以满足您的要求。如需购买任何广告单位的材料、设备、仪器及配件等产品,我社将帮助您联系,以保证产品质量,争取优惠价格。欢迎各单位在我刊刊登广告。刊登办法函索即寄。

《工程塑料应用》读者查询广告资料服务卡

No. _____

读者姓名 _____ 单位 _____

通讯地址 _____ 电话 _____ 邮政编码 _____

欲获得《工程塑料应用》_____ 年第 _____ 期第 _____ 页 _____

广告中有关 _____ 的详细资料。

如空位不够,请另附纸。填好后请寄回。

山东省济南市 108 信箱杂志社

邮政编码: 250031