

环氧树脂/有机累托石纳米复合材料的研究

姚雪丽 马晓燕 王金花 屈小红 陈芳

(西北工业大学理学院应用化学系,西安 710072)

摘要 用十二烷基二甲基苄基氯化铵对累托石进行有机化处理,采用不同量的有机累托石与环氧树脂进行原位插层聚合,制得环氧树脂/有机累托石纳米复合材料。采用红外光谱分析、X 射线衍射分析、扫描电镜分析、差示扫描量热分析和力学性能测试研究了有机累托石在环氧树脂中的分散性、纳米复合材料的力学性能和热性能。结果表明,有机累托石含量为 3 份时纳米复合材料的综合性能最佳,冲击强度和弯曲强度分别提高 40% 和 33%;热变形温度和玻璃化转变温度分别提高 30℃ 和 11.5℃;而其热稳定性与纳米累托石粒子的分布和界面作用有关。

关键词 纳米复合材料 有机累托石 环氧树脂 结构与性能

环氧树脂具有优良的工艺性能、力学性能和物理性能,被广泛应用于机械、电器、电子、航空、航天、化工、交通运输、建筑等领域^[1]。但是由于环氧树脂固化物脆性大、冲击性能不足,限制了其进一步广泛应用。有机累托石具有特殊的层间结构,在聚合物改性中可同时起到增韧补强的作用^[2~4]。笔者以有机累托石为改性剂,采用原位插层聚合法制备了环氧树脂/有机累托石纳米复合材料,并研究了复合材料的结构及有机累托石对其力学性能、热性能的影响。

1 实验部分

1.1 原材料

环氧树脂: E-51, 星辰化工无锡树脂厂;

累托石: 阳离子交换容量为 45 mmol/100 g, 湖北钟祥累托石开发有限公司;

十二烷基二甲基苄基氯化铵: 工业纯, 上海合成洗涤剂厂;

其它试剂: 均为化学纯, 市售。

1.2 仪器与设备

弯曲试验机: ZMF1250 型, 德国莱比锡试验机厂;

冲击试验机: XCL-41 型, 德国莱比锡试验机厂;

扫描电子显微镜 (SEM): H-600 型, 日本日立公司;

傅立叶变换红外光谱 (FTIR) 仪: WQF-31 型, 北京第二光学仪器厂;

X 射线衍射 (XRD) 仪: D/MAX-3C 型, 日本理学株式会社;

差示扫描量热 (DSC) 仪: UsatamDSC-2901 型, 美国 TA 公司;

热变形温度仪 (HDT): 自制。

1.3 试样制备

(1) 累托石的有机化处理

将累托石放入适量蒸馏水中, 高速搅拌使累托石充分分散后转入三口烧瓶, 滴加适量十二烷基二甲基苄基氯化铵, 再搅拌升温至 80~90℃, 在此温度下高速搅拌 4 h, 将反应混合液自然冷却到室温后抽滤, 再将滤饼反复洗涤抽滤至无氯离子后, 干燥、研磨并过筛后备用。

(2) 环氧树脂/有机累托石纳米复合材料的制备

将环氧树脂在 60℃ 加热熔融, 加入一定量的有机累托石, 高速均匀搅拌 10 min, 加入 2-乙基-4-甲基咪唑固化剂, 搅拌均匀后, 浇入涂有硅脂并提前预热的模具中, 真空脱气泡 15 min, 然后按 80℃/2 h + 120℃/4 h 进行固化, 即得纳米复合材料试样。

1.4 性能测试

XRD 测试: Cu 辐射, 管电压/管电流为 30 kV/30 mA, 扫描速率为 2℃/min;

FTIR 测试: 将粉末状样品与溴化钾共磨压片, 采用 FTIR 对累托石和有机累托石进行红外光谱分析;

DSC 测试: 升温速率 5℃/min, 氮气氛围;

SEM 测试: 试样断面清洗后经喷金处理, 扫描加速电压为 20 kV。

HDT 按 GB/T 1634-1979 测试, 弯曲应力为 1.815 MPa, 升温速率为 2℃/min, 试样尺寸为 120 mm × 10 mm × 4 mm;

弯曲强度按 GB/T 2570-1995 测试; 冲击强度

按 GB/T 2571 - 1995 测试, 分别选用 10 个试样测定, 偏差在 10% 以内, 试样尺寸为 15 mm × 10 mm × 4 mm。

2 结果与讨论

2.1 纳米复合材料的结构分析

累托石是一种具有规则层间结构的层状硅酸盐, 与蒙脱土类似, 层间具有可交换的水合阳离子。图 1 为累托石、有机累托石的红外光谱图。从图 1 可看出, 有机累托石红外谱图上除了有未处理的累托石红外光谱特征峰外, 在约 2 927 cm^{-1} 和 2 853 cm^{-1} 处出现了一 CH_3 —和一 CH_2 —的伸缩振动峰, 在 1 460 cm^{-1} 附近也出现了一 CH_3 —和一 CH_2 —的弯曲振动吸收峰, 在 1 550 cm^{-1} 附近出现了苯环的 C—C 伸缩振动吸收峰, 由此可以说明季铵盐与累托石发生了阳离子交换反应。

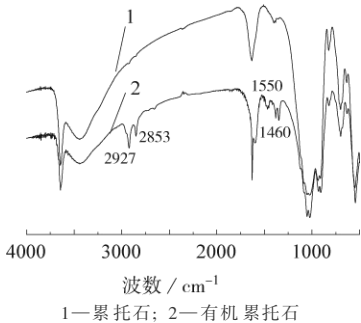


图 1 累托石的红外光谱图

图 2 是累托石和有机累托石的 X 射线衍射曲线。由图 2 可知, 无论是累托石还是有机累托石, 都明显存在很强的 (001) 衍射峰, 而 X 射线底面衍射 (001) 是确定层间距的依据。根据 Bragg 方程: $2d \sin \theta = \lambda$ 可算出累托石片层之间的距离。其中, 累托石的层间距 $d_{001} = 2.2182 \text{ nm}$; 有机累托石的层间距 $d_{001} = 2.5563 \text{ nm}$ 。由此可知, 累托石经有机化处理后层间距增大, 这说明有机长链试剂在进入累托石层间的同时, 撑开了累托石片层, 增大了片层间的距离。

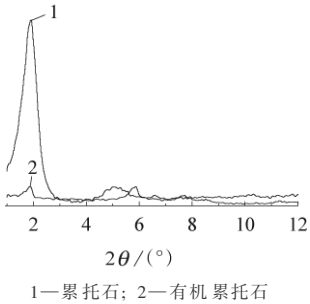
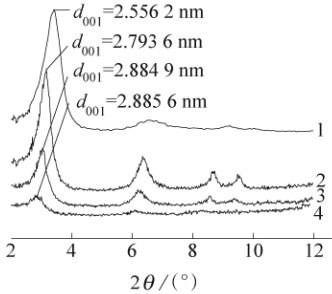


图 2 累托石的 X 射线衍射图

图 3 为有机累托石及环氧树脂/有机累托石纳米复合材料的 X 射线衍射曲线。由图 2 已知, 有机累托石的层间距为 2.556 2 nm, 形成纳米复合材料后层间距增大, 且随着有机累托石含量的逐渐增加, 纳米复合材料中有机累托石的层间距先逐渐增大而后略微减小。在填充量为 3 份时, 纳米复合材料中有机累托石的层间距最大, 达到 2.885 6 nm。由此可以看出, 环氧树脂大分子可以插入有机累托石的层间, 进一步扩大累托石的层间距, 从而形成环氧树脂/有机累托石插层纳米复合材料。



1—有机累托石; 2—含 1 份有机累托石的复合材料;
3—含 7 份有机累托石的复合材料;
4—含 3 份有机累托石的复合材料

图 3 有机累托石及纳米复合材料的 X 射线衍射图

2.2 纳米复合材料的力学性能

图 4 和图 5 分别为不同有机累托石含量对环氧树脂/有机累托石纳米复合材料冲击强度和弯曲强度的影响。由图 4 和图 5 可看出, 有机累托石的加入不但可改善体系的冲击强度, 而且还可提高材料的弯曲强度。随着有机累托石含量的增加, 纳米复合材料的冲击强度和弯曲强度都是先提高后降低,

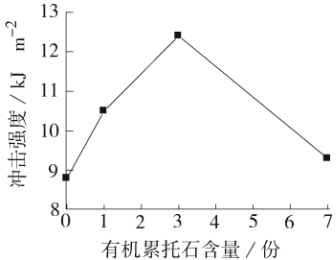


图 4 有机累托石含量对纳米复合材料冲击强度的影响

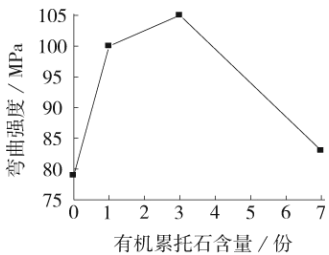


图 5 有机累托石含量对纳米复合材料弯曲强度的影响

当有机累托石含量为 3 份时, 冲击强度和弯曲强度都达到最大值: 冲击强度由 8.8 kJ/m^2 提高到 12.4 kJ/m^2 , 增幅达 40%; 弯曲强度由 79 MPa 提高到 105 MPa , 增幅达 33%。当有机累托石含量大于 3 份时, 冲击强度和弯曲强度均有所降低, 但都比纯环氧树脂的高。由以上分析可知, 较低含量的有机累托石就有很强的增韧补强作用, 表明填料与基体间存在很强的相互作用。这种强的增韧补强作用可归因于有机累托石在环氧树脂中纳米尺度的分散。随着填料含量的增大, 纳米累托石的团聚现象增加, 削弱了其与环氧树脂基体间的相互作用, 导致材料的力学性能降低。另外, 有机累托石层间距的增大, 有利于环氧树脂插入到累托石层间, 增加了相互之间的作用, 从而使冲击强度和弯曲强度比纯环氧树脂提高。

2.3 纳米复合材料的 SEM 分析

图 6 为不同有机累托石含量的环氧树脂/有机累托石纳米复合材料冲击断面的 SEM 照片。从图 6a 可看出纯环氧树脂体系的冲击断面呈现明显的河流花样, 为典型的脆性断裂。而从图 6b 到图 6d 的断面呈现出韧性断裂的特性。用纳米粒子增韧机理^[5]可以解释上述现象。当纳米粒子均匀地分散于基体中, 在基体受到冲击时, 粒子与基体之间产生微裂纹(银纹); 同时粒子之间的基体也产生塑性变形, 吸收冲击能; 另外, 刚性无机粒子的存在产生应力集中效应, 易引发微裂纹, 吸收一定的能量从而达到增韧的效果; 但若填料用量过大, 微裂纹易发展成宏观开裂, 使体系性能变差。所以, 从图 6c 可看出当有机累托石含量为 3 份时, 断裂面呈现大量的、细碎的韧窝, 这与冲击性能在累托石含量为 3 份时最

好相符。

2.4 纳米复合材料的热性能

图 7 为不同有机累托石含量的环氧树脂/有机累托石纳米复合材料的热变形温度。从图 7 可看出, 当有机累托石含量为 3 份时, 纳米复合材料的热变形温度比纯环氧树脂提高 $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。但当有机累托石含量为 7 份时, 热变形温度约下降 $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

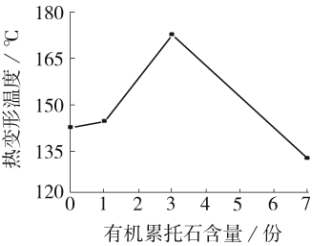


图 7 纳米复合材料的热变形温度

用 DSC 分析测得不同有机累托石含量的环氧树脂/有机累托石纳米复合材料的玻璃化转变温度(T_g), 如表 1 所示。从表 1 同样可以看出, 当有机累托石含量为 3 份时, 纳米复合材料的 T_g 达到最高, 比纯环氧树脂提高 $11.5\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。但当有机累托石含量为 7 份时, T_g 下降了 $3\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

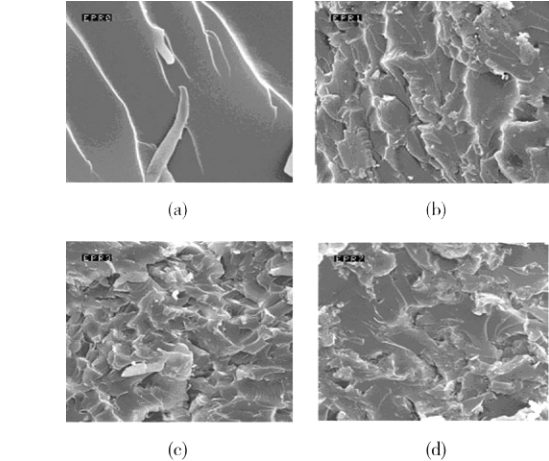
表 1 不同有机累托石含量纳米复合材料的 T_g

项目	有机累托石含量			
	0 份	1 份	3 份	7 份
$T_g / ^{\circ}\text{C}$	137.4	145.1	148.9	134.4

从以上分析可知, 当有机累托石含量较小时, 可提高材料的热变形温度和 T_g 。原因是少量的有机累托石易于分散在基体中, 其表面羟基与环氧树脂有更好的结合力, 能充分吸附、键合, 可在基体中形成坚实的增强骨架, 在受热条件下能有效地限制高分子链段的运动, 故可提高体系的热变形温度; 并且长链有机季铵盐阳离子表面处理剂与环氧基体发生化学作用, 增强累托石与环氧树脂的界面结合, 起到化学交联点的作用, 增大交联密度, 使 T_g 提高。但当有机累托石添加量过高(含量为 7 份) 时, 颗粒团聚增加, 不利于分散在树脂基体中, 从而影响其与基体之间的插层作用, 反而会降低材料的热稳定性。由此也说明, 纳米复合材料的热稳定性与纳米粒子的分散和界面作用有关, 并不随着有机累托石含量的增加而增大。

3 结论

(1) 经十二烷基二甲基苄基氯化铵改性的有机累托石可与环氧树脂进行原位插层聚合, 形成环氧



a—环氧树脂; b—含 1 份有机累托石的复合材料;
c—含 3 份有机累托石的复合材料; d—含 7 份有机累托石的复合材料
图 6 环氧树脂及纳米复合材料冲击断面的 SEM 照片

树脂/有机累托石纳米复合材料。

(2) 加入 3 份有机累托石可使环氧树脂的综合性能达到最佳,冲击强度和弯曲强度分别提高 40% 和 33%,热变形温度和玻璃化转变温度分别提高 30℃ 和 11.5℃。

(3) 纳米复合材料的热稳定性与纳米粒子的分散和界面作用有关,并不随有机累托石含量的增加而增大。

参考文献

1 Carter J T, Emmerson G F, Faro C Lo, et al. The development of a low temperature cure modified epoxy resin system for aerospace com-

posites, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2003, 34(1) : 83

2 Luo J J, Isaac U Daniel. Characterization and modeling of mechanical behavior of polymer/clay nanocomposites. *Composites Science and Technology*, 2003, 63(11) : 1 607

3 Kathleen A. Synthetic organo-and polymer clays: preparation, characterization, and materials applications. *Applied Clay Science*, 2000, 17(1 ~2) : 1

4 Kormmann X, Lindberg H, Berglund L A, et al. Berglund synthesis of epoxy-clay nanocomposites: influence of the nature of the clay on structure. *Polymer*, 2001, 42(4) : 1 303

5 黄锐,王旭,李忠明,等. 纳米塑料. 北京: 中国轻工业出版社, 2002. 86

STUDY ON EPOXY RESIN/ORGANIC RECTORITE NANOCOMPOSITE

Yao Xueli, Ma Xiaoyan, Wang Jinhua, Qu Xiaohong, Chen Fang

(Department of Applied Chemistry, Northwestern Polytechnical University, Xi' an 710072, China)

ABSTRACT The epoxy resin/organic rectorite nanocomposite was prepared by in situ intercalated polymerization with different content of epoxy resin and organic rectorite treated with dodecyl dimethyl benzyl chloride ammonium. The dispersibility of organic rectorite in epoxy resin, the mechanical properties and thermo characteristics of the composite were studied with FTIR, wide-angle XRD, SEM, DSC, and mechanical properties test. The results showed that the nanocomposite had optimal combined properties with 3 parts organic rectorite in the nanocomposite. The impact strength and flexural strength of the nanocomposite increased by 40% and 33% respectively; The thermal deformation temperature and glass transition temperature increased by 30℃ and 11.5℃ respectively; The thermal stability of the nanocomposite and dispersibility of the organic rectorite were associated with interface action.

KEYWORDS nanocomposite, organic rectorite, epoxy resin, structure and property

巴塞尔加速向中国转让聚烯烃技术

巴塞尔加速向中国转让聚烯烃技术和承包聚烯烃项目。目前,巴塞尔在中国的大型项目有 10 多个。巴塞尔将为建设中的大庆石化 30 万 t/a 聚丙烯装置、兰州石化 30 万 t/a 聚丙烯装置和大连石化 20 万 t/a 聚丙烯装置提供 Spheripol 专利技术。

巴塞尔的 Lupotech T 技术在国内应用较多,已成为中国低密度聚乙烯(LDPE)的推荐技术,至今已转让 5 家企业。该技术最初于 2002 年转让给大庆石化 20 万 t/a LDPE 装置,由 Techimont 公司承包工程,已于今年初投产。国内第二家使用 Lupotech T 专利技术的是兰州石化,其与巴塞尔签署合同,建设 20 万 t/a LDPE 装置,总投资 1 亿美元,定于 2006 年建成。兰州石化将使其 24 万 t/a 乙烯装置扩能至 60 万 t/a,该裂解装置产能将用于新的 20 万 t/a LDPE 装置和 30 万 t/a HDPE/LLDPE 切换式装置。同时建设的 30 万 t/a 聚丙烯装置将采用巴塞尔 Spheripol 技术。采用 Lupotech T 技术的中国其它 LDPE 装置也在建设中。其中,壳牌/中海油合资的南海石化联合企业 25 万 t/a 装置,定于 2006 年初投产;扬巴公司南京 40 万 t/a 装置,定于 2005 年三季度投产;茂名石化公司与其 42 万 t/a 乙烯扩建至 80 万 t/a 相配套的 25 万 t/a LDPE 装置,由乌德公司负责工程建设,定于 2007 年投产。乌德公司还将采用巴塞尔 Hastalen 技术为吉林石化

建设 30 万 t/a HDPE 装置,定于 2005 年底建成。(金伯)

使用 GE 公司的树脂可减少车重和燃料消耗

塑料制品在当今的汽车材料中发挥着重要作用。据美国塑料委员会统计,一辆汽车每减重 10%,1 加仑(3.78541 L)汽油所行驶的里程就增加 5%。某些汽车通过使用塑料制品可使汽车减重多达 317.5 kg。通常平均每辆汽车约使用 116 kg 塑料。

现在,GE 公司向汽车行业 19 个以上品牌的制造商出售大量的热塑性树脂,并占有 80% 以上的市场份额。该公司每年生产的热塑性树脂可供汽车制造商生产 300 万辆汽车(平均每辆汽车总重的 7.5% 由 GE 公司的塑料构成),这将使全球在燃料方面共节省约 50 亿美元。

其典型的应用为:①透明窗用材料。用以替代玻璃,可减重 50%,并提高部件的集成性,改进汽车外观和天气适应性性能,降低安装成本;②挡泥板和后挡板。使用 NORYL GTX[®] 树脂代替钢材,可减重 40%,且易于设计、具备较高耐冲击性能;③发动机罩下部件(如电子节流装置)。使用耐热级 ULTEM[®] 树脂可减重 50%;④汽车电子部件。现用 NORYL[®] CRX 树脂绝缘线可减重 21%;⑤LNP[®] 特种复合材料系列产品。可用作金属的替代品。此外,GE 公司还为刮水器、传动部件、燃油系统、气门套、恒温器壳体等提供了一系列代替金属的轻量部件。(侯健)