

环氧树脂/纳米介孔分子筛复合材料的制备及性能研究

王 娜 张 静 戴彩云 富露祥

(沈阳化工学院, 沈阳 110142)

摘要 通过溶液共混法制备出环氧树脂(EP)/纳米介孔分子筛 MCM-41(with template) (以下简称 MCM-41) 复合材料。研究了不同的 MCM-41 粒子含量对其在 EP 中的分散性和 EP/MCM-41 复合材料拉伸性能的影响。结果表明, 这种具有独特的有机-无机复合结构的 MCM-41 直接用作填料时, 能与 EP 形成新型网络复合结构, 当 MCM-41 粒子的用量为 1.5 ~2.5 份时, 它能均匀地分散在 EP 基体中, 有效地提高 EP/MCM-41 复合材料的拉伸性能。

关键词 纳米介孔分子筛 环氧树脂 复合材料

环氧树脂(EP)具有粘接力强、电绝缘性能和稳定性好及成型收缩率小等优良特性,所以在涂料、电子电气、土木建筑和粘接等领域获得了广泛的应用。但 EP 固化后交联密度高,呈三维网状结构,存在内应力大、质脆、耐热性和耐冲击性差等缺点,在很大程度上限制了其在高新技术领域的应用。纳米粒子的问世,为 EP 的改性提供了新途径。在以往的文獻报道中人们大都采用纳米 SiO₂、纳米 TiO₂、纳米 Mg 粉,以及具有层状硅酸盐结构的蒙脱土等为填料,将其直接或经表面改性后填充到 EP 中以达到对 EP 增强或增韧的目的^[1]。

本课题组曾采用具有双重纳米结构(纳米级粒子尺寸和纳米级介孔结构)的介孔分子筛粉体或经硅烷偶联剂处理内孔道的介孔分子筛代替传统的实心纳米粉体增强 EP 和聚丙烯^[2,3],而这种具有双重纳米结构的无机填料均需经过高温焙烧以除去孔道内合成介孔分子筛时使用的混合表面活性剂,而后再用偶联剂处理介孔内孔道和外表面以增加其与有机聚合物的相互作用。这种做法不仅使制备工艺复杂而且在高温焙烧脱出混合表面活性剂的过程中会因有机物的分解而对环境造成大量的污染。因此笔者尝试将溶胶-凝胶法合成的纳米介孔分子筛 MCM-41(with template) (以下简称 MCM-41)粉体不经高温焙烧步骤(以便使其介孔孔道内仍保留着合成介孔分子筛时使用的混合表面活性剂)而直接作为无机填料使用,并通过溶液共混法制备出 EP/MCM-41 复合材料,研究了不同的 MCM-41 粒子含量对其在 EP 中的分散性和 EP/MCM-41 复合材料拉伸性能的影响。结果表明,这种 MCM-41 具有独特的有机-无机复合结构,无机相为孔壁(小于 1 nm),有机相充满孔道(2 ~10 nm),二者以

纳米尺寸相隔,作为软、硬结合的纳米填料对 EP 进行改性,可大幅度提高 EP/MCM-41 复合材料的拉伸性能。

1 实验部分

1.1 主要原料

EP: 无锡树脂厂;

MCM-41: 自制;

酰胺类固化剂: 天津燕海化学有限公司。

1.2 仪器与设备

超声波清洗机: CQ250 型, 上海超声仪器厂;

球磨机: XQM 型, 杭州中阳化工机械总公司;

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, 日本理学机电公司;

热分析系统(TG): NETCH STA449C 型, 德国耐驰公司;

电子拉伸仪: Instron1211 型, 日本岛津制作所;

扫描电子显微镜(SEM): LEO1450 型, 日本电子公司。

1.3 试样制备

(1) MCM-41 的合成

采用溶胶-凝胶法合成, 详见参考文献[3]。为了保留其孔道内的混合表面活性剂, 未经高温焙烧而直接使用。

(2) 浇注体的制备

分别按 100 0、100 1.5、100 2.5、100 5.0 的质量比将 EP 与 MCM-41 粒子等混合, 采用超声波分散 15 min 和球磨机球磨分散 6 h, 在球磨后的混合

物中加入固化剂,搅拌均匀后,抽真空脱气去除溶剂,然后浇入预热的模具中,按一定程序升温固化,冷却脱模后制得 MCM-41 粒子含量不同的 EP/MCM-41 复合材料试样。

1.4 性能测试

MCM-41 粒子的粒径通过 TEM 照片随机选取不同区域的 10 个以上的粒子测得,加速电压为 100 kV;

XRD 测试条件为 $\text{CuK}\alpha$ 辐射,衍射束石墨单色器单色化,管压 50 kV,管流 200 mA;

TG 测试条件为升温速率 $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$,氮气气氛;

拉伸性能按 GB/T 1040-1992 测试,拉伸速率 $10\text{ mm}/\text{min}$ 。

2 结果与讨论

2.1 MCM-41 的表征

图 1 为 MCM-41 的 TEM 照片。这种呈单分散状态的球形粒子尺寸为 $80\sim 100\text{ nm}$,其内孔道充满了十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)、(氧化乙烯醚/氧化丙烯醚/氧化乙烯醚)三嵌段共聚物(EPE)等混合表面活性剂。图 2 是 MCM-41 的 XRD 谱图。由图 2 可见,样品在小角区 2° 附近出现一个很强的衍射峰,对应着 MCM-41 介孔氧化硅材料的(100)特征衍射峰,在 $3^\circ\sim 6^\circ$ 出现 2 个衍射峰分别对应着材料的(110)和(200)衍射峰^[4]。

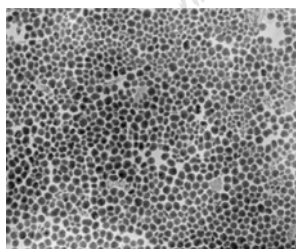


图 1 MCM-41 的 TEM 照片

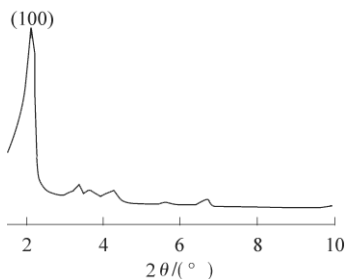


图 2 MCM-41 的 XRD 谱图

图 3 为 MCM-41 的 TG 曲线。由图 3 可看出, MCM-41 粒子介孔孔道内的混合表面活性剂与合成过程中未经洗涤而残存在表面的混合表面活性剂的总含量约 68%。

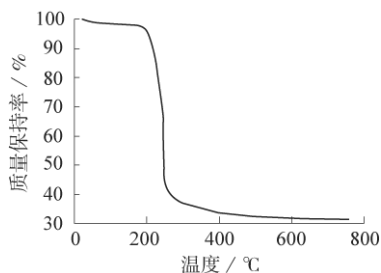
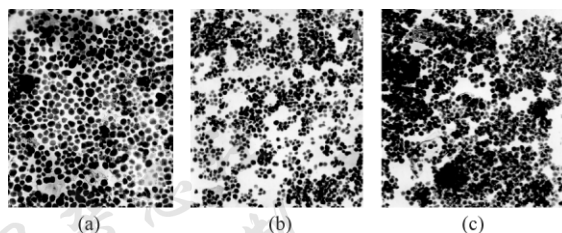


图 3 MCM-41 的 TG 曲线

2.2 MCM-41 粒子在 EP 中的分散性

图 4 为 MCM-41 粒子含量不同的 EP/MCM-41 复合材料的 TEM 照片。



a—1.5 份; b—2.5 份; c—5.0 份

图 4 MCM-41 粒子含量不同的 EP/MCM-41 复合材料的 TEM 照片

由图 4 可见,在 EP/MCM-41 复合材料中,当 MCM-41 粒子的用量为 1.5、2.5 份时, MCM-41 粒子基本上以单分散状态分散在 EP 中(见图 4a、图 4b);而其用量为 5.0 份时, MCM-41 粒子的分散出现不均匀状态,在某些位置出现了粒子的聚集现象,但没有大面积团聚体出现(见图 4c)。通常,无机纳米粒子的活性高、粒径小、比表面积大,容易聚集成尺寸超过纳米数量级的团聚体。但加入 MCM-41 这种特殊结构的纳米粒子时,其介孔一维孔道口处的混合表面活性剂和合成过程中未经洗涤而残存在表面的混合表面活性剂与 EP 基体间发生一定的相互作用,阻止了 MCM-41 粒子的聚集,有利于形成纳米网络结构。图 5 示出 EP/MCM-41 复合材料的模型。

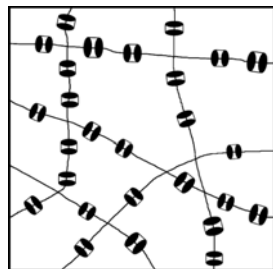


图 5 EP/MCM-41 复合材料的模型

2.3 MCM-41 用量对 EP/MCM-41 复合材料拉伸性能的影响

表 1 列出 MCM-41 用量对 EP/MCM-41 复合

材料拉伸性能的影响。从表 1 可知,随着 MCM - 41 粒子用量的增加,EP/MCM - 41 复合材料的拉伸强度和拉伸弹性模量呈现先增大后减小的趋势。当添加 1.5 份 MCM - 41 粒子时,EP/MCM - 41 复合材料的拉伸强度和拉伸弹性模量达到最大值;而在添加 5.0 份 MCM - 41 粒子时,该复合材料的拉伸强度和拉伸弹性模量反而降低到比纯 EP 还要差的程度。复合材料的界面作用决定应力转移率和基体的变形程度,最终决定复合材料的性能^[5]。这种实验结果实际上反映了刚性粒子对 EP 基体强度与模量的提高与混合表面活性剂(包括介孔一维孔道口处的混合表面活性剂和合成过程中未经洗涤而残存在表面的混合表面活性剂)同 EP 基体间因形成相对柔软的界面层而引起模量和强度降低之间的矛盾。这与笔者采用硅烷偶联剂处理的纳米介孔分子筛粒子增强 EP 所得的研究结果相近^[2]。

表 1 MCM - 41 用量对 EP/MCM - 41 复合材料拉伸性能的影响

MCM - 41 用量/份	拉伸强度 /MPa	拉伸弹性模量 /MPa	断裂伸长率/%	断裂能 ¹⁾ / m · J
0	7.58	266	18	206.5
1.5	16.80	504	17	339.6
2.5	7.94	272	33	334.3
5.0	7.32	259	25	211.1

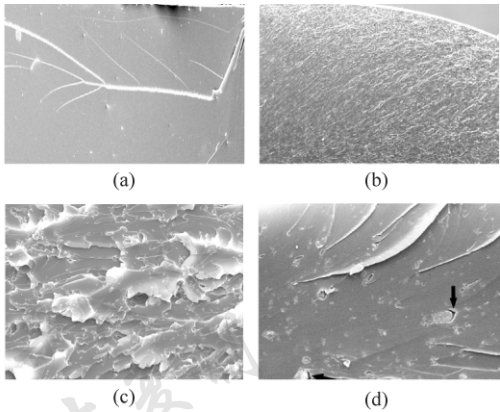
注:1) 断裂能即拉伸曲线下的面积。

拉伸曲线下的面积代表拉伸破坏能,是材料准静态条件下强度和韧性的共同体现,它最终与界面粘结强度和界面松弛紧密程度相关^[6]。由表 1 可看出,添加适量的(1.5 份) MCM - 41 粒子可显著提高 EP/MCM - 41 复合材料的断裂能,最大可达纯 EP 的 1.64 倍。这是由于 MCM - 41 粒子中的混合表面活性剂与 EP 间所形成的相对柔软的界面层有利于界面松弛,加之这种新型的网络结构也有利于纳米填料在 EP 基体中分散的缘故。

2.4 EP/MCM - 41 复合材料的拉伸断裂形态

通常,试样的拉伸断面显示填料的性质及其在基体树脂中的分散性和复合材料的表面性质。图 6 为纯 EP、EP/MCM - 41 及 EP/纳米 SiO₂ 复合材料拉伸断面的 SEM 照片。由图 6a 可见,纯 EP 试样的断口较为平整和光滑,羽状微裂纹对裂纹的扩展有很弱的抵挡能力;而 EP/MCM - 41 复合材料试样则出现较为粗糙的断裂表面,有明显的发白区(见图 6b);即使从放大 1 000 倍的 SEM 照片(图 6c)上也未能观察到其断面上有尺寸较大的团聚体,这说明 MCM - 41 粒子已较为均匀地分散在 EP 基体中;而

在以相同粒子尺寸的纳米实心 SiO₂ 填充 EP 复合材料断面上却能观察到尺寸较大(2 ~3 μm)的团聚体(见图 6d)。这种具有特殊结构的 MCM - 41 粒子正是依靠其在介孔一维孔道口处的混合表面活性剂和合成过程中未经洗涤而残存在表面的混合表面活性剂与 EP 基体间的缠结作用才均匀地在 EP 基体中分散。因此在材料受到拉伸时起到了分散应力、阻止裂纹扩散的作用。



a—纯 EP(放大 50 倍); b—加入 2.5 份 MCM - 41(放大 50 倍); c—加入 2.5 份 MCM - 41(放大 1 000 倍); d—加入 2.5 份纳米 SiO₂(放大 4 000 倍)

图 6 纯 EP、EP/MCM - 41 及 EP/纳米 SiO₂ 复合材料断面的 SEM 照片

3 结论

(1) 由溶胶 - 凝胶法制备的 MCM - 41 粒子为球形,粒径为 80 ~100 nm,呈单分散状态,在其介孔孔道内与粒子外表面的混合表面活性剂的总含量约为 68%。

(2) 在 EP 中加入 1.5 ~2.5 份 MCM - 41 粒子时,这些纳米粒子能均匀地分散在 EP 基体中,与 EP 形成新型网络复合结构。

(3) 在 EP 中加入适量的 MCM - 41 可使 EP/MCM - 41 复合材料的拉伸强度、拉伸弹性模量与断裂能得到大幅度的提高。

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.工程塑料应用,2002,30(1):49
2 王娜,李明天,张军旗,等. MCM - 41 填充量与偶联修饰对复合材料拉伸性能的影响.复合材料学报,2005,22(2):27
3 Wang Na, Li Mingtian, Zhang Jinsong. Polymer-filled porous MCM - 41: An effective means to design polymer-based nanocomposite. Materials Letters, 2005, 59: 2 685
4 Kresge C T, Leonowicz M E, Roth W J C, et al. Orderd mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism. Nature, 1992, 359: 710
5 惠雪梅,张炜,王晓洁.环氧树脂/SiO₂纳米复合材料性能的研究.

工程塑料应用, 2004, 32(2): 18

6 Wu Chunlei, Zhang Mingqiu, Rong Minzhi, et al. Tensile performance

improvement of low nanoparticles filled-polypropylene composites.

Composites Science and Technology, 2002, 62: 1 327

PREPARATION AND PROPERTY OF EPOXY RESIN/NANO-SIZED MESOPOROUS MOLECULAR SIEVE NANOCOMPOSITE

Wang Na, Zhang Jing, Dai Caiyun, Fu Luxiang

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

ABSTRACT Epoxy resin/nano-sized mesoporous molecular sieve MCM-41 nanocomposite was prepared by solution blending.

The effects of MCM-41 particulate content on the disperse properties and mechanical properties were investigated. The results showed that MCM-41 with special organic-inorganic structure could be used as filler and form novel nanonetwork composite with the matrix. MCM-41 could disperse homogeneously in epoxy resin matrix when the content was 1.5-2.5 phr, as a result the tensile properties were improved efficiently.

KEYWORDS nano-sized mesoporous molecular sieve, epoxy resin, composite

四大问题制约我国塑料模具业“攀高”

近年来,我国塑料加工业的年均增长速度达到 10% 以上,推动了塑料模具需求的增长,其中中高档塑料模具需求更是一路走强。然而目前我国的塑料模具企业受四大问题制约,“攀高”能力仍相当弱,这种状况令人担忧。

据国家统计局、海关总署等部门和相关行业协会统计数据表明,近 10 年来我国模具工业一直以年均 15% 左右的增长速度快速发展。但专家分析认为,在国内塑料模具业快速发展的背后仍存在发展不平衡、工艺装备落后、研发能力弱、管理落后等四大问题,这些使得我国塑料模具业不能很好地适应塑料加工业高速发展的需求。

(1) 发展不平衡。首先表现在国内模具工业地域分布上,东南沿海地区的发展快于中西部地区,南方的发展快于北方。模具生产最集中的地区在珠三角和长三角地区,其模具的产值约占全国总产值的 2/3 以上。其次表现在产品水平发展不均上,总体水平较低。虽然有个别企业的部分产品已达到或接近国际水平,但总体来看,模具精度、型腔表面粗糙度、生产周期、使用寿命等指标与国外先进水平相比尚有较大差距。

(2) 工艺装备落后,组织协调能力弱。虽然部分企业经过近几年的技术改造,工艺装备水平已比较先进,有些“三资”企业的装备水平也并不落后于国外企业,但国内大部分企业的工艺装备仍比较落后。更主要的是国内企业组织协调能力弱,难以整合或调动社会资源为己所用,从而难以承接大项目。

(3) 开发能力弱。一方面是技术人员比例低、水平不高;另一方面是科研开发投入少,而且观念落后,对开发工作不重视。

(4) 管理落后甚于技术落后。国内模具企业大多是中小企业,大多从作坊式成长起来,甚至目前仍有许多模具企业是作坊式管理,在交货期、成本、质量控制方面问题较多,包括生产方式和企业管理在内的总体水平与国外工业发达国家相比尚有 10 年以上的差距。可以说,管理差距所带来的问题比技术差距更为严重。

令人高兴的是,目前国内一些塑料模具企业已开始正视自身的不足,加强内部管理,加快行业共性技术攻关,完善技术及生产等方面的服务。余姚市的塑料模具工业作为当地三大主导产业之一,现已初步形成融研发、设计、加工制造为一体的产业链,年产值达 16 亿元以上,并带动了余姚市新材料、光机电一体化、精细化工三大新兴产业的迅速兴起。为能充分利用这些优势,提升区域经济发展水平,目前余姚市已经开始建设“中国模具城”二期及模板交易中心、小型模具企业孵化基地等一批项目。同时,余姚市还出台政策鼓励模具企业加大科技投入,不断提高技术创新能力。一些有了一定规模的模具企业也已经将目光放得更长远。如宁海县第一注塑模具有限公司是宁海模具骨干企业,模具年产值 3000 多万元,近两年已开始筹划发展模具下游产业,现在是荣事达洗衣机定点加工贴牌企业之一。(石油网)

中富 PET 啤酒瓶全面入市

在啤酒销售旺季到来之际,广东珠海中富公司将自主研发的聚对苯二甲酸乙二酯(PET)啤酒瓶全面推向市场。

经过三年多的反复开发和试用,广东珠海中富公司研发的 PET 啤酒瓶生产技术趋于成熟,继去年通过国家有关部门组织的技术成果鉴定并荣获珠海市科技进步一等奖后,今年他们将这一更安全、更便于携带的啤酒包装新产品全面推向市场,一上市就赢得众多客户的青睐和欢迎。

目前,国内著名的啤酒生产商如金星、燕京、蓝带、联威等公司纷纷订购中富 PET 啤酒瓶,其中 380 mL 小容量和 1600 mL 大容量的 PET 啤酒瓶较受欢迎,特别是大容量啤酒瓶在市场上供不应求。(中化)

越南塑料及模具制造需现代设备

据日本驻胡志明市贸易促进中心的消息称,越南塑料加工业生产技术落后,模具加工设备陈旧,检测精确度及生产效率低下,导致模具加工受限,出口产品质量不高。

据报道,目前越南市场标准塑料模具很少,企业不得不自行设计制造,从而影响了产品质量、生产成本及交货时限。为了提高上述行业的竞争力,除培养各种技术人才外,越南塑料企业必须更新现代化的模具加工设备。(国际商报)