

环氧树脂/蒙脱土纳米复合材料制备及性能的研究进展

侯天伟

陈勇军

(华南理工大学国家大学科技园, 广州 510641) (华南理工大学材料科学与工程学院, 广州 510641)

摘要 介绍蒙脱土(MMT)的性质及其有机化改性,详细阐述了环氧树脂(EP)/MMT纳米复合材料的制备方法及其性能,以及MMT在EP中的剥离机理,指出实现MMT在EP基体中完全剥离的方法仍是目前制备EP/MMT纳米复合材料的关键问题。

关键词 环氧树脂 蒙脱土 纳米复合材料

环氧树脂(EP)具有良好的拉伸性能、热稳定性、突出的耐化学腐蚀性及优越的尺寸稳定性,广泛应用于涂料、复合材料、高性能胶粘剂、电绝缘材料等领域^[1]。但是其质脆,耐热性、抗冲击性能较差。常用的改性方法主要有橡胶弹性体改性、热塑性树脂改性、液晶聚合物改性、用核-壳粒子增韧改性等。近年来,随着纳米材料的出现和纳米技术的发展,聚合物/蒙脱土(MMT)纳米复合材料以其优异的综合性能引起了人们的广泛关注,因而利用层状硅酸盐通过插层复合法制备有机-无机杂化材料已逐渐成为研究热点^[2-6]。自从T.Lan等^[7]在1994年发现少量的MMT能使EP的拉伸强度和拉伸弹性模量最大增幅超过10倍以来,引发了科学工作者对EP/MMT体系研究的兴趣。

1 MMT的结构特征及有机化改性

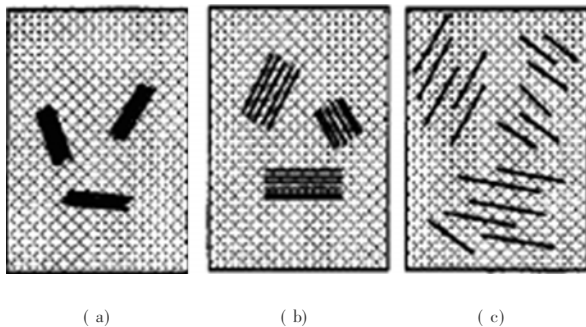
MMT的化学组成为 $\text{Ca}_{0.35}(\text{Al}_{1.3}\text{Mg}_{0.7})\text{Si}_8\text{O}_{20}(\text{OH})_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$,属于2:1型层状硅酸盐结构,每个单位晶胞由两个硅氧四面体中间夹带一层铝氧八面体构成,二者之间靠共用氧原子连接,这种四面体和八面体的紧密堆积结构使其具有高度有序的晶格排列,单元结构层厚度约为1 nm,长度和宽度约为100 nm,具有很高的刚度。片层之间存在范德华力的相互作用,不易滑移。片层内硅氧四面体中的部分 Si^{4+} 和铝氧八面体中的部分 Al^{3+} 可以被其它低价离子取代,如四面体中 Si^{4+} 被 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 等取代,八面体中的 Al^{3+} 被 Mg^{2+} 、 Fe^{2+} 等取代,这样就在这些片层表面产生了过剩的负电荷,过剩的负电荷通常通过层间吸附的阳离子(主要有 Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等水合阳离子)来补偿以保持电中性。

MMT的有机化改性主要是利用有机阳离子改性剂分子的亲水基与MMT中的 Na^+ 进行交换。同时由疏水端的烷基长链进入层间后撑开MMT片层以达到膨润的效果,层间距的增大有利于聚合物分子链插层进入MMT片层间,而且烷基长链增加了聚合物基体与MMT之间的相容性,从而在其它作用力的影响下,进一步达到纳米级分散的效果。常用的插层剂有烷基铵盐、季铵盐、吡啶类衍生物和其它阳离子型表面活性剂等。

2 EP/MMT纳米复合材料的形态结构

根据MMT在EP中分散的情况,EP/MMT纳米复合材料

可分为三类,即常规型、插层型和剥离型,其结构示意图见图1^[8]。由图1可知,在常规型EP/MMT纳米复合材料中,MMT仍保持原有状态,以简单的颗粒形式分散于EP基体中,分散相尺度为微米级。在插层型复合材料中,EP插层进入MMT片层间,MMT的层间距虽有扩大,但片层仍具有一定的有序性,即MMT在近程仍保留其层状有序结构。在剥离型复合材料中,MMT片层完全被EP打乱,无规分散在EP基体中,此时MMT片层与EP实现了纳米尺度上的均匀混合,MMT片层有序结构被完全破坏。由于高分子链输运特性在层间受限空间与层外自由空间有很大的差异,因此插层型EP/MMT纳米复合材料可作为各向异性的功能材料,而剥离型EP/MMT纳米复合材料具有很强的增强效应,是理想的强韧型材料。



a—常规型; b—插层型; c—剥离型

图1 EP/MMT纳米复合材料结构示意图

3 EP/MMT纳米复合材料的制备

目前原位插层复合法是制备EP/MMT纳米复合材料最常用的方法。一般先将MMT进行有机化处理,然后将其与EP混合均匀,EP单体或共聚物进入MMT片层间进行插层,然后固化,通过原位聚合放热反应将MMT片层剥离并分散到EP基体中。制备高性能EP/MMT纳米复合材料的关键是使MMT片层剥离成独立片层并均匀分散到EP基体中。有机改性剂及固化剂的类型和固化温度等因素都会对MMT的剥离产生影响。

T. Lan 等^[9-10]分别用阳离子交换容量(CEC)不同的 MMT 制备出 EP/MMT 纳米复合材料。CEC 较小的 MMT 比较容易剥离。这是因为 CEC 较小时,有机阳离子在 MMT 片层间由平行排列、倾斜排列转变成垂直于 MMT 片层的排列,EP、固化剂进入 MMT 层间的量增多,固化反应在层间的放热量增大,更利于 MMT 片层的剥离。

X. Kornmann 等^[11-12]认为 EP 在溶胀相中发生了均相聚合,从而使新的 EP 分散进入 MMT 片层间,增大的层间距更有利于分散的进行。而对于较高 CEC 的 MMT,其溶胀的过程对剥离型 EP/MMT 纳米复合材料的制备具有重要的作用。同时他们还发现所制得的 EP/MMT 纳米复合材料仍然存在没有完全剥离的 MMT 片层。MMT 的剥离受到相对不同的层内和层外聚合速率的共同控制。固化温度同时控制着固化动力学及固化剂在 MMT 片层间的扩散速率。因此,通过改变固化温度可以控制层内和层外聚合的相对程度。而固化剂的柔顺性和反应性是影响层内和层外反应速率的两个重要的参数。

崔继文等^[13]用十六烷基三甲基溴化铵处理钙基 MMT,制备了 EP/MMT 纳米复合材料。结果表明,MMT 含量及 EP 与 MMT 的混合温度和时间均对 MMT 片层的剥离产生影响,只有在特定条件下才能得到剥离型 EP/MMT 纳米复合材料。将 EP 加入到有机化 MMT 的悬浮溶液中,充分分散后能得到剥离程度更好的纳米复合材料。

Chen Bin 等^[14-15]采用淤浆混合法制得了高度剥离的 EP/MMT 纳米复合材料。先将 MMT 在水中分散,然后将固化促进剂 2,4,6-三(二甲氨基甲基)苯酚通过离子交换负载到 MMT 上,洗涤并过滤分离后,用热丙酮洗涤改性的 MMT 3 次除去残留的水分,将得到的改性 MMT 丙酮淤浆和 EP 混合后升温搅拌使丙酮挥发,最后加入固化剂经真空脱气和加热固化后得到高度剥离的 EP/MMT 纳米复合材料。这种方法可能是目前最好的制备剥离程度大的 EP/MMT 纳米复合材料的方法之一,但是需要消耗大量的丙酮。将 MMT 与 EP 混合物进行高速剪切混合或采用超声分散的方法,使 MMT 在 EP 中充分分散,有利于 MMT 在 EP 中进行剥离。

Zhou Yuanxin 等^[16]采用高强度超声分散的方法制备了 EP/MMT 纳米复合材料。先将双酚 A 型 EP 和 MMT 用超声分散,然后加入固化剂经高速搅拌均匀,最后真空脱除气泡和低挥发物质,固化后得到纳米复合材料。研究发现,在 MMT 质量分数为 2% 时,材料性能达到最佳值,与纯 EP 相比,拉伸弹性模量提高了 31.6%,拉伸强度提高了 27.1%,此时复合材料的玻璃化转变温度也达到最高值,其片层结构能很好地剥离并均匀分散在 EP 中,此时复合材料具有很好的界面性能。当 MMT 质量分数为 4% 时,材料中有大尺寸的聚集体存在,这些聚集的 MMT 当受到外力作用时成为应力集中点而导致裂纹的产生。

Liu Weiping 等^[17]采用高压混合法制备了高性能 EP/MMT 纳米复合材料,高压能将 MMT 团聚粒子打碎,运用

这种高压混合法制备了韧性、强度同时得到提高的高性能纳米复合材料。Chen Chenggang 等^[18]以丙酮为溶剂,运用超声分散和高速剪切混合的方法,制备出了完全剥离的 EP/MMT 纳米复合材料。

4 EP/MMT 纳米复合材料的剥离机理

MMT 在 EP 中的剥离机理早期是由 T. Lan 等^[8-10]提出的,他们认为,片层内部的有机改性剂为质子化的铵离子,它具有催化 EP 分子发生均相聚合的作用,层内的聚合速率大于层外的聚合速率,这降低了层内 EP 的极性,导致层外的 EP 单体或齐聚物进入层内进行反应,从而扩大了层间距。

Wang Zhen 等^[19]认为,随着 EP 和固化剂进入片层的内部,MMT 层间距逐渐增加。随着固化过程的进行,片层间形成凝胶,片层被部分剥离,并最终被完全剥离,分散在固化的 EP 中。同时,研究发现剥离型的 MMT 片层对 EP 的力学性能的改善效果优于插层型的 MMT 片层。

Jong Hyun Park 等^[20-21]系统地研究了 MMT 在 EP 中的剥离机理。他们认为 EP 共聚形成的聚合物弹性力是使 MMT 片层发生剥离的主要原因。由于 MMT 片层间存在的有机阳离子与片层之间的静电吸引力、有机阳离子中有机链段间的范德华力及 EP 分子链的三维交联等因素,使层间聚合物的构象熵增加,当聚合物弹性力增大到大于相反的力时,MMT 片层开始剥离,层间距开始增大,直到层外 EP 开始凝胶后剥离过程结束。这种观点解释了在制备纳米复合材料的过程中 MMT 只在一个特定的时间段内进行剥离与剥离时间很短的现象。

5 EP/MMT 纳米复合材料的性能

5.1 力学性能

金范龙等^[22]采用阳离子交换的方法对 MMT 进行了有机化改性,并制备了 EP/MMT 纳米复合材料。结果表明,改性使 MMT 层间距变大,纳米复合材料的力学性能与纯 EP 相比提高了 50%。

葛金龙等^[23]以十六烷基三甲基溴化铵为插层剂制备了有机化改性 MMT,并以此制备了 EP/MMT 纳米复合材料。研究发现,质量分数 5% 的有机化 MMT 可以使 EP 的冲击强度提高 155.3%,断裂强度提高 45.5%。

李相武等^[24-25]发现在 MMT 含量较少的情况下(质量分数在 2% 左右),MMT 易剥离并能均匀分散在 EP 基体中,有效地提高了材料的力学性能,但随着 MMT 含量的进一步增加,材料力学性能下降。这是因为 MMT 片层与 EP 基体间形成的界面是影响材料韧性的一个重要因素。当 MMT 质量分数为 2% 左右时,材料的自由体积及强度明显降低,而正电子湮没的中间寿命分量的强度达到最大。

5.2 热稳定性

Guo Baochun 等^[26]对所制备的 EP/MMT 纳米复合材料进行热重分析。结果表明,MMT 使得 EP 的耐热性提高,当 MMT 质量分数为 6% 时耐热性最好。

B. Peter 等^[27]用十八铵盐改性的 MMT 制备了 EP/MMT

纳米复合材料。当改性 MMT 的质量分数为 5% 时,复合材料的力学性能、耐热温度有大幅度的提高。

欧阳星等^[28]用椰油酰胺丙基甜菜碱制备了一种负载羧基的有机化 MMT,并将这种有机化 MMT 加入甲基四氢苯酐固化 EP 体系中制得 EP/MMT 纳米复合材料。制备的负载羧基的 MMT 被充分插层且很容易分散在 EP 中。复合材料的热稳定性与有机化 MMT 在 EP 中的分散状态有关。

黄芬等^[29]以苯乙烯为活性稀释剂制备了无溶剂型不饱和 EP,并在此基础上制备了不饱和 EP/MMT 纳米复合材料。研究表明,剥离的 MMT 片层在不饱和 EP 基体中均匀分散,不饱和 EP/MMT 纳米复合材料比纯不饱和 EP 的起始失重温度明显提高,最大失重温度提高了近 20℃。

5.3 阻隔性能

T. Ogasawara 等^[30]考察了 EP/MMT 纳米复合材料对氮气的阻隔性能,MMT 使复合材料的氮气透过率大大降低。金国呈等^[31]通过原位插层复合法制备了 EP/MMT 纳米复合材料。MMT 的加入使 EP 的阻隔性能大幅增加,所有纳米复合材料的氧气透过系数均低于纯 EP。当 MMT 用量为 7 份时,氧气透过系数最小,比纯 EP 降低了 49%。其原因可以用曲折理论解释,即由于 MMT 片层均匀无规分散在 EP 基体中,导致气体分子通过的路径变得更曲折、更长。

6 结语

目前已经对 EP/MMT 纳米复合材料的制备及性能研究进行了大量的工作,但对 MMT 在 EP 中的插层剥离机理和微观研究还存在不足,今后研究的重点是 MMT 在 EP 中的均匀分散方法及插层剥离机理,并研究出一种通用的工业化制备 EP/MMT 纳米复合材料的方法。

参考文献

- [1] 孙曼灵. 环氧树脂应用原理与技术[M]. 北京: 机械工业出版社, 2002.
- [2] Lebaron P C, et al. Applied Clay Science, 1999, 15(1-2): 11-29.
- [3] Manias E, et al. Chemistry of Materials, 2001, 13(10): 3516-3523.
- [4] Fu X, et al. Polymer, 2001, 42(2): 807-813.
- [5] 陈勇军, 等. 化工学报, 2008, 59(3): 761-765.

- [6] 陈勇军, 等. 橡胶工业, 2006, 53(12): 709-714.
- [7] Lan T, et al. Chemistry of Materials, 1994, 6(12): 2216-2219.
- [8] Lan T, et al. Chemistry of Materials, 1995, 7(11): 2144-2150.
- [9] Lan T, et al. Materials Research Society Symposium-Proceedings, 1996, 435: 79-84.
- [10] Lan T, et al. Polymeric Materials Science and Engineering, 1994, 71: 527-528.
- [11] Kommann X, et al. Polymer, 2001, 42(4): 1303-1310.
- [12] Kommann X, et al. Polymer, 2001, 42(10): 4493-4499.
- [13] 崔继文, 等. 高等学校化学学报, 2007, 28(3): 592-595.
- [14] Chen Bin, et al. Chemistry of Materials, 2004, 16(24): 4864-4866.
- [15] Wang Ke, et al. Langmuir, 2005, 21(8): 3613-3618.
- [16] Zhou Yuanxin, et al. Material Letters, 2006, 60(7): 869-873.
- [17] Liu Weiping, et al. Composites Science and Technology, 2005, 65(2): 307-316.
- [18] Chen Chenggang, et al. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 2004, 42(21): 3981-3986.
- [19] Wang Zhen, et al. Chemistry of Materials, 1998, 10(7): 1820-1826.
- [20] Jong Hyun Park, et al. Macromolecules, 2003, 36(8): 2758-2768.
- [21] Jong Hyun Park, et al. Macromolecules, 2003, 36(22): 8391-8397.
- [22] 金范龙, 等. 吉林化工学院学报, 2008, 25(3): 33-36.
- [23] 葛金龙, 等. 中国非金属矿工业导刊, 2008, 4: 25-27.
- [24] 李相武, 等. 武汉大学学报: 理学版, 2005, 51(1): 43-46.
- [25] Wang B, et al. Radiation Physics and Chemistry, 2007, 76(2): 146-149.
- [26] Guo Baochun, et al. European Polymer Journal, 2004, 40(8): 1743-1748.
- [27] Peter B, et al. Polymer Engineering and Science, 2001, 41: 1794-1802.
- [28] 欧阳星, 等. 热固性树脂, 2006(2): 1-4.
- [29] 黄芬, 等. 非金属矿, 2008, 31(1): 28-29, 33.
- [30] Ogasawara T, et al. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2006, 37(12): 2236-2240.
- [31] 金国呈, 等. 华东理工大学学报, 2006, 32(12): 1422-1426.

RESEARCH PROGRESS IN PREPARATION AND PROPERTIES OF EPOXY/MONTMORILLONITE NANOCOMPOSITES

Hou Tianwei

(National Science Park of South China University of Technology, Guangzhou 510641, China)

Chen Yongjun

(College of Materials Science and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510641, China)

ABSTRACT The properties of montmorillonite and its organizing modification was introduced. Preparation methods of the EP/MMT nanocomposites, properties of the nanocomposites and exfoliated mechanism of montmorillonite in epoxy nanocomposite were described in detail. It was pointed out that MMT stripped from the EP matrix completely was crucial for the preparation of EP/MMT nanocomposite.

KEYWORDS epoxy resin, montmorillonite, nanocomposites