

# 聚氨酯和蒙脱土协同增韧增强环氧树脂\*

贾庆明<sup>1</sup> 李金波<sup>1</sup> 徐长征<sup>1</sup> 朱杰武<sup>1</sup> 郑茂盛<sup>1,2</sup>

1. 西安交通大学材料科学与工程学院 西安 710049
2. 西北大学凝聚态物理与材料研究所 西安 710069

**摘要** 采用聚合物互穿技术与原位插层聚合相结合的方法制备了有机蒙脱土修饰的环氧树脂/聚氨酯互穿网络纳米复合材料。傅立叶红外光谱, X 射线衍射及透射电镜分析表明剥离或插层的蒙脱土片层表面羟基能与环氧树脂/聚氨酯基体发生交联反应, 并且均匀分散在环氧树脂/聚氨酯基体中。力学性能测试结果表明聚氨酯, 蒙脱土的加入同时增加了环氧树脂的拉伸强度和断裂韧性。扫描电镜分析表明聚氨酯和蒙脱土协同增韧增强环氧树脂的主要原因为剪切屈服和微裂纹增韧。

**关键词** 复合材料, 环氧树脂, 互穿网络, 纳米复合材料, 力学性能

**分类号** TB332

**文章编号** 1005-3093(2007)02-0220-05

## Synergistic effect of polyurethane and organophilic montmorillonite on toughening and reinforcing epoxy resin

JIA Qingming<sup>1</sup> LI Jinbo<sup>1</sup> XU Changzheng ZHU Jiewu<sup>1</sup> ZHENG Maosheng<sup>1,2\*\*</sup>

1.School of Material Science & Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049

2.Institute of Condensed Matter Physics and Material, Northwest University, Xi'an 710069

\* Supported by Tackling Key Problem Program of Shaanxi Sci. & Tech. Bureau 2004K07-G12, and Doctoral Foundation of Xi'an Jiaotong University.

Manuscript received June 21, 2006; in revised form August 25, 2006.

\*\* To whom correspondence should be addressed, Tel:(029)82674898; E-mail:mszheng@mail.xjtu.edu.cn

**ABSTRACT** Epoxy resin/polyurethane interpenetrating polymer network nanocomposites with various contents of polyurethane and organophilic montmorillonite(oMMT) were prepared by a sequential polymeric technique and *in situ* intercalation method. The analysis showed that oMMT interacted with epoxy resin/polyurethane interpenetrating polymer networks (IPNs). oMMT dispersed uniformly in epoxy resin/polyurethane IPNs, and formed the intercalated or exfoliated microstructures in the matrix. Mechanical properties tests indicated that oMMT and the IPNs of EP and PU exhibited synergistic effect on improving tensile strength and critical stress intensity factor of pure EP. Scanning electronic microscope observations prove that cavities and micro-cracks are responsible for improving toughness and strength of EP nanocomposites modified by polyurethane and oMMT.

**KEY WORDS** composite, epoxy resin, interpenetrating polymer network, nanocomposite, mechanical property

环氧树脂 (EP) 具有强度高、粘结性能好和热稳定性优异等特点, 得到了广泛的应用。环氧树脂具有较高的交联度, 在室温下具有较低的韧性, 因此环氧树脂的增韧成为目前环氧树脂改性的研究重点。可将具有较高韧性的橡胶成分或弹性体加入环氧树脂中,

以提高其韧性<sup>[1~4]</sup>。但是这些方法多以牺牲环氧树脂的强度为代价, 难以使环氧树脂的韧性和强度同时提高。互穿聚合物网络是由 2 种或 2 种以上交联网状聚合物相互贯穿, 缠结形成的聚合物合金。将环氧树脂和橡胶等其它聚合物通过互穿技术使之形成互穿聚合物网络, 能提高环氧树脂的韧性但其强度降低得不多。聚氨酯的结构可调, 与环氧树脂的相容较好, 因此常作为互穿网络的一组分来增韧环氧树脂<sup>[5~9]</sup>。尽管采用互穿技术将聚氨酯与环氧树脂共混, 在增韧环氧树脂的同时其强度比采用一般的共混方法所得

\* 陕西省科学技术研究发展计划 2004K07-G12 和西安交通大学博士学位论文基金资助项目。

2006 年 6 月 21 日收到初稿; 2006 年 8 月 25 日收到修改稿。

本文联系人: 郑茂盛, 教授

的环氧树脂复合材料的高, 但是仍低于纯环氧树脂的强度<sup>[10,11]</sup>. 日本丰田公司用插层聚合法制备出尼龙 6/蒙脱土纳米复合材料<sup>[12]</sup>, 以及性能优异的聚合物/黏土纳米复合材料<sup>[13~16]</sup>.

本文在已有研究工作的基础上<sup>[17,18]</sup>, 将先进的聚合物互穿技术与原位插层聚合相结合, 制备有机蒙脱土修饰的环氧树脂/聚氨酯互穿网络纳米复合材料, 研究聚氨酯及蒙脱土含量对环氧树脂性能及微观结构的影响.

## 1 实验方法

实验用原料有: 甲苯二异氰酸酯 (TDI)、2, 4, 6-三 (*N, N*-二甲基胺亚甲基) 苯酚 (DMP-30)、十八烷基胺、环氧树脂 (E-44)、有机蒙脱土 (oM, 按文献<sup>[19]</sup>的方法制备) 以及蓖麻油 (羟值 163 mg KOH/g)(使用前真空干燥脱水).

将按照文献<sup>[17]</sup>自制的聚氨酯预聚体、蓖麻油和 DMP-30(E-44 质量的 1.5%) 按一定配比加入到 E-44 中 (聚氨酯预聚体与蓖麻油的质量共占树脂质量的 10%, 25%, 35%), 搅拌均匀后脱气, 将其倒入预热的聚四氟乙烯模具中. 把填充好的模具放入 120 °C 烘箱中固化 5 h, 得到不同组成比例的聚氨酯/环氧树脂互穿网络, 分别记为: 10% PU、25%PU 和 35%PU.

将不同含量的有机蒙脱土 (占有树脂质量的 1%, 3%, 5%) 加入到聚氨酯预聚体、蓖麻油和 E-44 的混合体系中 (聚氨酯质量分数为 25%), 在 80 °C 剧烈搅拌 10 h, 降温并加入计量的 DMP-30, 然后按制备聚氨酯/环氧树脂互穿网络的步骤, 制备出有机蒙脱土 (含量为 1%、3%、5%) 修饰的聚氨酯-环氧树脂/蒙脱土纳米复合材料, 分别记为: PU/EP1、PU/EP3、PU/EP5.

用 IRprestige-21 型红外光谱仪测定不同材料的红外光谱图; 用 D/MAX-2400 型 X 射线衍射仪测定不同材料的 XRD 图 ( $\text{CuK}\alpha$ ,  $\lambda=0.15418$  nm), 管电压 40 kV, 管电流 40 mA, 扫描速度  $0.02^\circ/\text{s}$ ; 用 JSM-35C 型扫描电镜观测不同材料的经真空喷金处理的拉伸断面; 用 LKB Bromma 2088 型超薄切片机在常温下截取约 100 nm 厚的材料试样, 并用 H-600 型透射电镜 (加速电压为 120 kV) 观察蒙脱土在不同复合材料基体中的分散情况; 用 PDL 系列拉伸机按照 GB/T 528-1998 测定材料的拉伸性能, 拉伸速度 5 mm/min, 常温; 采用三点弯曲模型在 MTS-880 型万能拉伸机上测定临界应力强度因子 ( $K_{\text{IC}}$ ), 试样为 10.00 mm×4.00 mm×80.0 mm 矩形条, 测试跨距 60.0 mm, 预制裂纹长度大约为 0.5 mm. 其断裂韧性<sup>[20]</sup>为  $K_{\text{IC}}=Y\sigma_0a^{1/2}$ ;  $\sigma_0=3SP_b/2Bw^2$ , 其中  $Y=1.93-3.07(a/w)+14.53(a/w)^2-25.11(a/w)^3+25.80(a/w)^4$ ,

$P_b$  为临界加载量,  $N, S$  为跨距 (m),  $B$  为试样厚度 (m),  $w$  为试样宽度 (m),  $a$  为预制裂纹长度 (m).

## 2 结果与讨论

### 2.1 蒙脱土与基体间的相互作用

比较图 1 中蒙脱土改性前后的红外光谱可看出, 有机蒙脱土 (oM) 在  $2918\text{ cm}^{-1}$  和  $2856\text{ cm}^{-1}$  处出现  $-\text{CH}_2-$  的吸收峰, 说明插层剂阳离子已插层进入蒙脱土片层中. 这一点可以通过下文的 XRD 及 TEM 分析得到进一步的证明. 在  $3600\text{ cm}^{-1}$  和  $3400\text{ cm}^{-1}$  左右出现较强的吸收峰, 说明在有机和无机蒙脱土中都存在游离的和缔合的羟基. 而在蒙脱土修饰的环氧树脂/聚氨酯纳米复合材料 (EP/PU5) 中, 游离的羟基峰 ( $3600\text{ cm}^{-1}$ ) 消失, 同时缔合的羟基峰变得更加宽而钝. 这说明蒙脱土片层表面的羟基能与聚氨酯预聚体或环氧树脂基体通过氢键发生化学交联反应.

### 2.2 蒙脱土微观结构

图 2 给出了改性前后纯的蒙脱土粉末及不同蒙脱土含量的有机蒙脱土在环氧树脂/聚氨酯中的

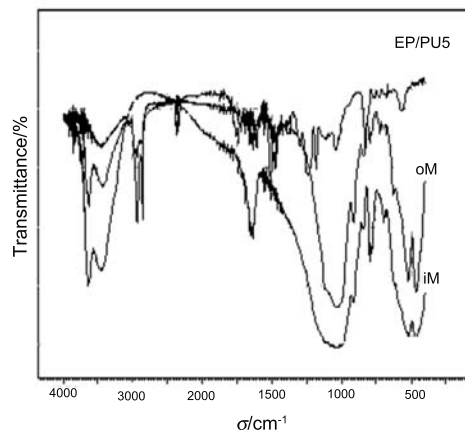


图 1 不同材料的红外光谱图

Fig.1 FT-IR spectra of the different materials

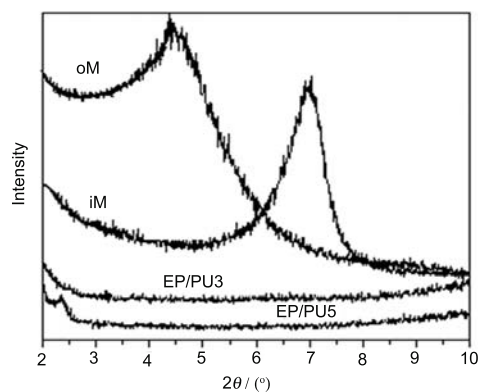


图 2 不同材料的 X 光衍射图

Fig.2 XRD curves of the different materials

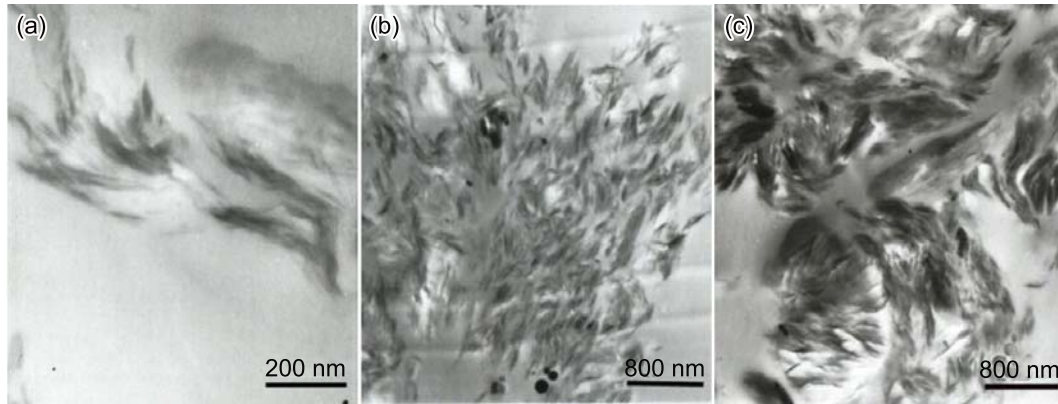


图3 复合材料在不同蒙脱土含量下的透射电镜图

Fig.3 TEM patterns of EP nanocomposites with different oM contents (a) EP/PU1, (b) EP/PU3, (c) EP/PU5

XRD 图. 从图 2 可见, 无机蒙脱土 (iM) 在衍射角  $2\theta=7.0^\circ$  的位置出现衍射峰, 根据 Bragg 的衍射方程  $2d\sin\theta=n\lambda$  (其中  $d$  为蒙脱土片层的晶面间距;  $\theta$  为入射角;  $\lambda$  为 X 射线的波长;  $n$  为衍射级数), 蒙脱土的片层间距约为 1.26 nm; 用烷基季铵盐处理后的蒙脱土 (oM) 的 X 射线衍射峰向低角方向移动, 由未处理前的  $7.0^\circ$  减小到  $4.5^\circ$ , 对应的蒙脱土层间距由 1.26 nm 增加到 1.96 nm. 这说明季铵盐阳离子已经进入蒙脱土片层间, 扩大了蒙脱土层间距, 有利于聚氨酯预聚体或环氧树脂分子进入蒙脱土片层间, 并进行聚合. EP/PU1 的 XRD 曲线在  $2\theta=2^\circ \sim 10^\circ$  之间没有衍射峰, 说明蒙脱土层间距进一步被扩大, 几乎完全剥离. 而 EP/PU5 的 XRD 曲线在  $2\theta=2.4^\circ$  出现衍射峰. 说明蒙脱土片层没有被很好地剥离. 从图 3 可进一步看出, 随着蒙脱土含量的增加, 蒙脱土在基体中的剥离程度下降<sup>[13]</sup>.

### 2.3 力学性能和增韧增强机理

表 1 列出了不同聚氨酯及蒙脱土含量下得到的环氧树脂复合材料的拉伸强度和断裂韧性测试的结果. 表 1 表明, 纯环氧树脂的拉伸强度较高, 而断裂韧性很差. 加入聚氨酯后, 随着聚氨酯含量的增大, 环氧树脂/聚氨酯互穿网络的断裂韧性逐渐提高, 但是拉伸强度有些降低. 而当聚氨酯质量分数为 25% 时, 环氧树脂/聚氨酯互穿网络具有最佳的拉伸强度和断裂韧性. 与纯环氧树脂相比, 断裂韧性提高了约 1 倍, 而拉伸强度降低了 16%. 在确定聚氨酯含量为 25% 后, 进一步研究不同蒙脱土含量对复合材料力学性能的影响. 从图 4 可以看出, 蒙脱土的加入同时使复合材料的拉伸强度和断裂韧性提高. 当蒙脱土含量为 3% 时, 得到的纳米复合材料的拉伸强度和断裂韧性分别是纯环氧树脂的 1.2 倍和 2.6 倍, 是环氧树脂/聚氨酯互穿网络的 1.4 倍和 1.3 倍. 当蒙脱土含量继续

增加时, 拉伸强度仍有增加, 但断裂韧性有些降低. 这与本文作者以前的研究结果相似<sup>[17]</sup>. 上述结果表明, 聚氨酯与蒙脱土具有协同增强增韧环氧树脂的作用. 纯环氧树脂断面非常光滑, 显示出明显的脆性断裂特征 (图 4a). 聚氨酯相与环氧树脂相相容非常好, 没有出现宏观的相分离 (图 4b, 4c, 4d). 环氧树脂/聚氨酯互穿网络断面出现明显的剪切屈服形貌. 随着聚氨酯含量的增大, 断面还出现由于剪切屈服而形成的韧窝 (图 4d). 这说明, 环氧树脂/聚氨酯互穿网络的主要增韧机理为剪切屈服. 该体系有两个靠得很近的玻璃化温度, 说明该体系存在微相分离. 这对提高环氧树脂韧性和强度都有促进作用<sup>[21]</sup>. 蒙脱土的加入能显著提高复合材料的力学性能, 包括材料的拉伸强度和断裂韧性 ( $K_{IC}$ ). 其原因为: (1) 有机蒙脱土片层能与环氧树脂/聚氨酯基体形成交联反应, 促进了环氧树脂与聚氨酯之间的相容性及相互作用力, 使力学性能有所提高. (2) 蒙脱土均匀地分散在基体中 (图 4e, 4f), 在蒙脱土片层周围产生很多微裂纹 (图 4e, 4f 中白箭头所示), 这些微裂纹也是增韧的原因之一. 蒙脱土加入得越多, 在基体中团聚现象越明显, 且产生

表 1 不同材料的力学性能

Table 1 Mechanical properties of the different materials

Sample	Tensile strength /MPa	Fracture toughness /(MPa·m <sup>1/2</sup> )
Pure EP	57.0	0.53
10%PU	55.2	0.67
25%PU	47.8	1.03
35%PU	23.4	0.93
EP/PU1	51.1	1.17
EP/PU3	68.6	1.38
EP/PU5	80.2	1.19

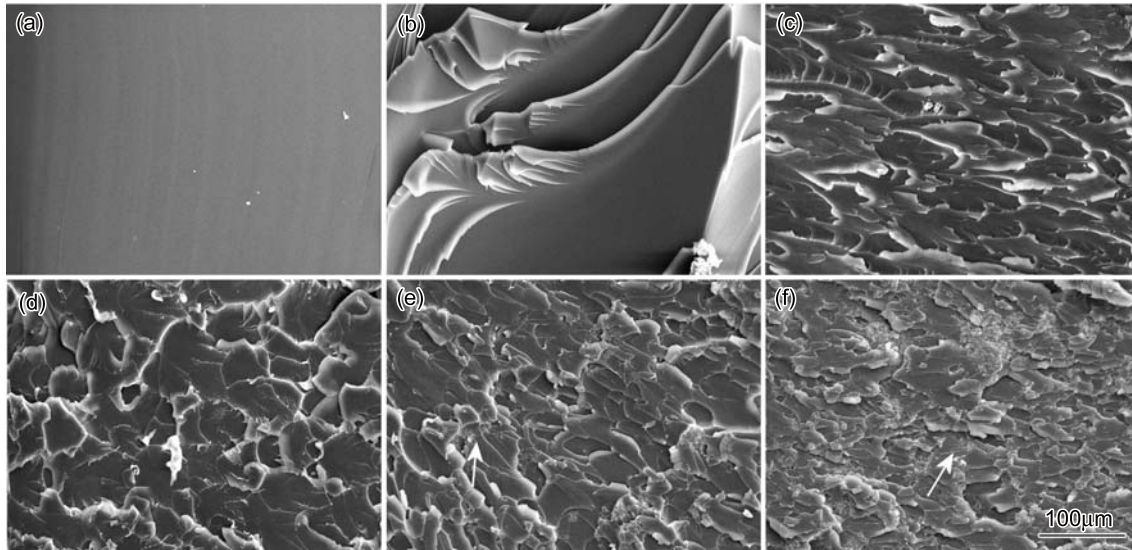


图 4 不同材料拉伸断面的扫描电镜图

Fig.4 SEM patterns for tensile fracture of the different materials (a) Pure EP, (b) 10% PU, (c) 25% PU, (d) 35% PU, (e) EP/PU1, (f) EP/PU5

的微裂纹越少, 对应的复合材料的韧性反而越差. (3) 在拉伸过程中蒙脱土片层间的相对滑移吸收能量也是材料韧性提高的原因之一.

### 3 结 论

采用聚合物互穿技术与原位插层聚合相结合的方法制备的有机蒙脱土修饰的环氧树脂/聚氨酯互穿网络纳米复合材料, 当聚氨酯含量为 25%, 蒙脱土含量为 3% 时, 其力学性能优异, 拉伸强度和断裂韧性分别是纯环氧树脂的 1.2 倍和 2.6 倍, 是环氧树脂/聚氨酯互穿网络的 1.4 倍和 1.3 倍.

有机蒙脱土在环氧树脂/聚氨酯基体中以剥离或插层的微观结构存在, 蒙脱土片层与环氧树脂/聚氨酯基体发生一定的交联反应. 聚氨酯和蒙脱土协同增韧增强环氧树脂的主要原因是剪切屈服和微裂纹增韧.

### 参 考 文 献

- 1 S.J.He, X.B.Wang, X.Z.Guo, K.Y.Shi, Z.J.Du, B.L.Zhang, Studies of the properties of a thermosetting epoxy modified with block copolymers, *Polymer International*, **54**(11), 1543(2005)
- 2 F.Huang, Y.Q.Liu, X.H.Zhang, J.M.Gao, Z.H.Song, B.H.Tang, G.S.Wei, J.L.Qiao, Interface and properties of epoxy resin modified by elastomeric nano-particles, *Science in China Series B: Chemistry*, **48**(2), 148(2005)
- 3 A.Zubeldia, M.Larranaga, P.Remiro, P.Remiro, I.Mondragon, Fracture toughening of epoxy resins of different molecular matrices with blends of weights and other modifiers, *Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics*, **42**(21), 3920(2004)
- 4 C.Yan, K.Q.Xiao, L.Ye, Y.W.Mai, Numerical and experimental studies on the fracture behavior of rubber-toughened epoxy in bulk specimen and laminated composites, *Journal of Materials Science*, **37**(5), 921(2002)
- 5 S.Guhanathan, R.Hariharan, M.Sarajadevi, Studies on castor oil-based polyurethane/polyacrylonitrile interpenetrating polymer network for toughening of unsaturated polyester resin, *Journal of Applied Polymer Science*, **92**(2), 817(2004)
- 6 H.W.Zhang, B.Wang, H.T.Li, Y.Jiang, J.Y.Wang, Synthesis and characterization of nanocomposites of silicon dioxide and polyurethane and epoxy resin interpenetrating network, *Polymer International*, **52**(9), 1493(2003)
- 7 S.J.Park, J.G.Kang, S.H.Kwon, Rheological and mechanical properties of epoxy/polyurethane blends initiated by N-benzylpyrazinium hexafluoroantimonate salt, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, **42**(21), 3841(2004)
- 8 K.P.O.Mahesh, M.Alagar, S.A.Kumar, Mechanical, thermal and morphological behavior of bismaleimide modified polyurethane-epoxy IPN matrices, *Polymers for Advanced Technologies*, **14**(2), 137(2003)
- 9 S.Bhuniya, B.Adhikari, Toughening of epoxy resins by hydroxy-terminated, silicon-modified polyurethane oligomers, *Journal of Applied Polymer Science*, **90**(6), 1497(2003)
- 10 V.Robert, C.Istvan, T.Gabor, R.Istvan, I.Attila, V.Andras, Toughening epoxy using hydroxy-terminated polyurethane, *Journal of Applied Polymer Science*, **68**(1), 111(1998)
- 11 Y.Li, S.F.Mao, A study on the glass transition behavior and morphology of semi-interpenetrating polymer networks, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, **34**(12), 2371(1996)

- 12 A.Usuki, Y.Kojima, A.Okada, Morphology and performance of epoxy nanocomposites modified with organoclay, *Journal of Material Research*, **8**(11), 1179(1993)
- 13 W.P.Liu, S.V.Hoa, P.Matrin, Organoclay-modified high performance epoxy nanocomposites, *Composites Science and Technology*, **65**(2), 307(2005)
- 14 D.J.Voorn, W.Ming, A.M.Herk, Polymer-clay nanocomposite latex particles by inverse pickering emulsion polymerization stabilized with hydrophobic montmorillonite platelets, *Macromolecules*, **39**(6), 2137(2006)
- 15 HONG Haoqun, HE Hui, DING Chao, JIA Demin, Effect of compound organification of montmorillonite on the structure and properties of polypropylene/montmorillonite nanocomposites, *Chinese Journal of Materials Research*, **20**(2), 197(2006)  
(洪浩群, 何 慧, 丁 超, 贾德民, 聚丙烯/蒙脱土纳米复合材料的结构与性能, *材料研究学报*, **20**(2), 197(2006))
- 16 LIU Lan, LUO Yuanfang, JIA Demin, FU Weiwen, Preparation and properties of NR/montmorillonite nanocomposites, *Chinese Journal of Materials Research*, **20**(1), 99(2006)  
(刘 岚, 罗远芳, 贾德民, 傅伟文, 天然橡胶/蒙脱土原土纳米复合材料的制备与性能, *材料研究学报*, **20**(1), 99(2006))
- 17 Q.M.Jia, M.Zheng, R.J.Shen, H.X.Chen, Synthesis, characterization and properties of organoclay modified-polyurethane/epoxy interpenetrating polymer networks nanocomposites, *Polymer Bulletin*, **54**(1~2), 65(2005)
- 18 JIA Qingming, ZHENG Maosheng, SHEN Renjie, CHEN Hongxiang, The glass transition temperature and microstructure of polyurethane/epoxy resin interpenetrating polymer networks nanocomposites, *Chinese Science Bulletin*, **51**(3), 293(2006)
- 19 I.J.Chin, T.Thurn-Albrecht, H.C.Kim, T.P.Russell, J.Wang, On exfoliation of montmorillonite in epoxy, *Polymer*, **42**(13), 5947(2001)
- 20 H.Harani, I.S.Fellahi, M.Bakar, Toughening of epoxy resin using hydroxyl-terminated polyesters, *Journal of Applied Polymer Science*, **71**(1), 29(1999)
- 21 J.B.Li, High performance epoxy resin nanocomposites containing both organic montmorillonite and castor oil-polyurethane, *Polymer Bulletin*, **56**(4~5), 377(2006)