

剪切分散工艺制备环氧树脂 / 粘土纳米复合材料的结构与力学性能研究

鹿海军¹, 梁国正¹, 陈祥宝², 张宝艳²

(1. 西北工业大学 理学院应用化学系, 西安 710072 2 北京航空材料研究院, 北京 100095)

摘要: 采用十二胺盐处理的蒙脱土 (MMT_{DDA}) 和环氧 (E-51) / 4,4'-二氨基二苯砜 (DDS) 体系为研究对象, 分别通过普通搅拌 (磁力搅拌) 和高速剪切分散 (高速乳化均质机) 两种分散 MMT_{DDA} 的工艺制备了环氧树脂 / MMT_{DDA} 纳米复合材料。透射电镜 (TEM) 观察表明, 普通搅拌分散法制备的纳米复合材料中存在较多粘土团聚体, 而通过高速剪切分散施加一定外部剪切力细化分散粘土团聚体, 则有利于粘土片层在固化过程中充分解离, 力学性能明显提高。在一定剪切速率下, 力学性能随剪切分散时间的增加而增加; 当粘土含量为 3w% 时, 冲击强度可由 32.1 kJ/m² 提高到 43.9 kJ/m², 提高近 36.8%, 弯曲强度也有一定提高。动态热机械性能 (DMA) 分析表明, 环氧树脂 / MMT_{DDA} 纳米复合材料的储能模量在玻璃态没有明显改善, 但在玻璃化转变区具有一定的提高; 玻璃化转变温度 (T_g) 和损耗模量都得到不同程度的提高, T_g 由纯环氧树脂的 209.6°C 提高到环氧树脂 / MMT_{DDA} (3w%) 纳米复合材料的 214.9°C, 提高近 5.3°C, 且粘土片层的分散解离效果越好, 提高的幅度越大。

关键词: 粘土; 剪切力; 解离; 纳米复合材料; 力学性能

中图分类号: TB332

文献标识码: A

文章编号: 1005-5053(2005)03-0011-05

聚合物 / 粘土纳米复合材料已成为近年的研究热点^[1], 并成为新的一类有机 - 无机杂化材料, 其制备方法主要有如下三种^[2]: 聚合物熔融插层, 溶液插层和单体原位插层。其中, 单体原位插层法最适于制备热固性树脂 / 粘土纳米复合材料^[3], 它又可以分为如下三种混合方式^[4]: 粘土先与固化剂机械混合; 粘土先与树脂机械混合; 三组分同时混合。无论哪种混合方式, 对热固性树脂 / 粘土纳米复合材料来说, 其性能的提高将取决于制备过程中所形成的微相结构即粘土片层分散与解离的效果, 而许多因素会影响粘土片层的插层 / 解离行为^[5], 因此, 有关环氧树脂 / 粘土纳米复合材料的研究与报道很多, 但很少能使粘土片层获得充分解离与分散, 力学性能也难以提高。通常在环氧树脂体系中分散粘土的方法主要是机械搅拌, 而没有考虑施加更大的外部剪切力对粘土团聚体的细化与分散的促进作用。实际上, 对高粘度的热固性树脂体系来说, 较大粒径的粘土团聚体将很难细化与分散, 固化过程中也就很

难使粘土聚集体的内部片层充分解离。因此, 粘土的细化与分散工艺无疑对粘土在热固性树脂基纳米复合材料中的充分解离有很大影响, Vaia 等^[6]认为在制备聚合物 / 粘土纳米复合材料时辅助于常规剪切装置如挤出机、混炼机、超声器等可提高粘土的解离程度, 并通过实验研究了剪切力对熔融插层法制备聚合物 / 粘土纳米复合材料的影响^[7], 提高了粘土片层的解离。利用三辊机的剪切力作用促进粘土与环氧树脂的混合, 短时间内也可获得良好的分散与解离效果^[8]。

本研究分别通过普通机械搅拌 (磁力) 和高速均质剪切分散法制备了环氧树脂 / 粘土纳米复合材料, 研究并对比了剪切分散工艺对其结构与机械性能影响。

1 实验部分

Na 基蒙脱土 (MMT), 阳离子交换量 (CEC / 100g) 90~100 meq 浙江丰虹粘土化工有限公司提供; 双酚 A 型环氧树脂 (E-51), 环氧值 0.48~0.54 无锡树脂厂; 4,4'-二氨基二苯砜 (DDS), 工业品, 苏州; 十二 (月桂) 胺, 分析纯, 北京化学试剂公司; 盐酸, 分析纯, 北京化工厂。

将 50g 粘土分散于 1000ml 蒸馏水中, 在搅拌过

收稿日期: 2004-03-08; 修订日期: 2005-03-23

作者简介: 鹿海军 (1975-), 男, 山东郓城人, 博士研究生, 主要从事聚合物基 (纳米) 复合材料的研究, (Email) haijun_lu_hj@163.com

程中加入十二胺盐,升温至 70~80℃,继续搅拌数小时,自然冷却至室温,抽滤,水洗数次得有机改性粘土(MMT_{DDA})。干燥,研磨,过 400 目筛备用。

工艺 A: 将 100g 环氧树脂加热升温至 70~80℃,搅拌加入一定量的 MMT_{DDA},继续搅拌 3 小时,升温至 120℃加入 DDS(33g),搅拌使之溶解,浇入模具抽真空脱气,固化成型: 140℃/2h+180℃/2h。

工艺 B 将 100g 环氧树脂加热升温至 70~80℃,搅拌加入一定量 MMT_{DDA},用高速乳化均质机剪切分散(>5000rpm)一定时间,继续磁力磁搅以使环氧树脂充分插层,下同工艺 A。

环氧树脂/粘土纳米复合材料的微相结构采用日本 HITACHI H-800 透射电镜(TEM)观察,试样在液氮冷却后用 LKB bromma 2088 切片机进行超薄切片;热失重分析(TGA)采用美国 TA instruments 的 TGA 2050 热重分析仪,升温速率 5℃/min 氮气。

弯曲强度和冲击强度分别在 ZMGi250 试验机和 Charpy X CJ-400 冲击试验机上测试。冲击试验每组取十个试样,弯曲强度测试每组取 5 个试样,结果分析取平均值。

2 结果与讨论

2.1 纳米复合材料的微观结构

图 1 为不同制备工艺下环氧树脂/粘土纳米复合材料的典型微观结构,由图 1(a)可以看出,采用普通机械搅拌法分散粘土制备的纳米复合材料,虽然粘土的外部片层解离效果较好,但大部分粘土团

聚体未能分散开,因此,粘土只获得部分解离。这说明普通机械搅拌法的分散效果相对较差,粒径较大的粘土团聚体不能充分细化和均匀分散。这是因为要使粘土团聚体内部片层解离,需要克服的阻力比外部片层大^[9],环氧树脂固化反应驱动力并不能使团聚体所有片层充分解离,只有那些易于解离的小粒径粘土或大粒径粘土团聚体的外部片层才能解离。因此,我们通过改变分散工艺,使用具有较高剪切力的高速乳化均质机分散细化有机粘土,取得良好效果,如图 1(b1)所示。由图 1(b1)可以看出,小粒径粘土的所有片层间距都明显增大,可以充分解离。虽然大粒径粘土的内部片层解离效果稍差,但较普通搅拌法而言,片层仍可以充分膨胀而趋于解离(图 1(b2))。这说明粘土粒径的大小及其分散均匀性将是粘土片层能否完全解离的决定性因素之一,而施加外部剪切力对粘土团聚体的细化则具有明显的效果,所以利用一些能够对粘土施加剪切力的装置(如挤出机、混炼机、三辊机、球磨机、高速乳化均质机等)可制备解离型聚合物/粘土纳米复合材料。另外,由图 1 还可以看出,相当一部分粘土片层发生了扭曲,原因可能是环氧分子由层外迁移到片层内部而使其层间膨胀的过程中,片层受力不均;在固化初期,固化反应或外部加热供给能量不均也会造成片层各部受力不均,从而使有序的粘土片层发生扭曲。同时,片层的扭曲也说明粘土片层并非完全刚性,因此会对复合材料起到一定的增强增韧作用。

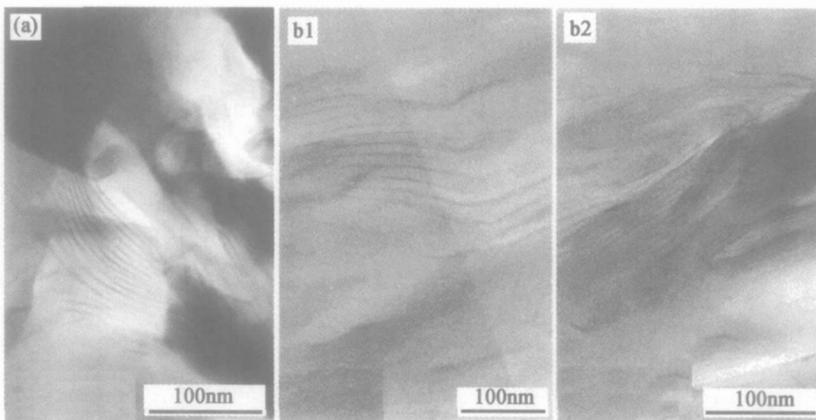


图 1 环氧树脂/粘土纳米复合材料的微观结构 (a) 普通搅拌; (b) 高速剪切

Fig. 1 Microstructure of epoxy/clay nanocomposites (a) General stirring (b) High-speed shearing

2.2 纳米复合材料的力学性能

2.2.1 粘土含量对力学性能的影响

粘土含量对纳米复合材料力学性能有重要影响,除制备功能性纳米复合材料,一般低含量粘土

(2w%~5w%)就可使纳米复合材料的力学性能明显提高。图 2 给出了不同 MMT_{DDA} 含量下环氧树脂/粘土纳米复合材料的力学性能,可以看出,无论是冲击强度还是弯曲强度都随 MMT_{DDA} 含量的增加

而增加。这是因为含量过低,分散的粘土片层起不到物理交联点的作用,增强增韧效果不明显。当 MMT_{DDA} 达到 3wt% 含量时,力学性能最好,冲击强度可由 32.1 kJ/m^2 提高到 43.9 kJ/m^2 , 提高近 36.8%, 弯曲强度也有一定程度的提高。正如前文所述,解离的粘土片层并非完全刚性,可以发生部分弯曲或交叉重叠,所以充分解离后的粘土片层具有一定的强度和韧性,同时,片层在材料断裂过程将增加裂纹

扩展路径,吸收更多能量,裂纹扩展变得缓慢,从而对纳米复合材料起到明显的增韧增强效果。继续增加粘土含量,虽经剪切力的细化与分散,但细化粘土含量较高仍可能发生聚集,固化反应驱动力将不能克服片层解离的各种阻力而使其充分解离,所以仍有一部分未解离的团聚体存在,力学性能反而又呈下降趋势。

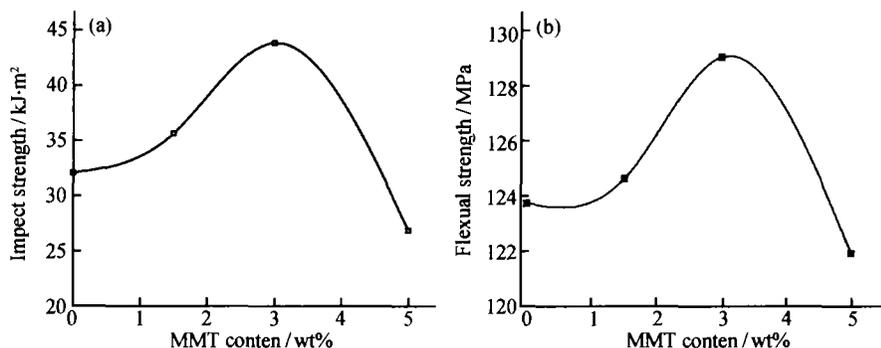


图 2 纳米复合材料的力学性能随粘土含量变化曲线 (a) 冲击强度; (b) 弯曲强度

Fig 2 Mechanical properties of epoxy/clay nanocomposites at different clay contents (a) Impact strength (b) Flexural strength

2.2.2 剪切分散时间对力学性能的影响

施加一定的外部剪切作用力可以促进粘土团聚体的细化与分散,很明显,细化分散的效果将与剪切力的大小和分散时间密切相关,剪切力愈大,所需分散时间愈短。而对高速乳化均质机来说,将与剪切速率和剪切时间有关。本工作研究了一定剪切速率下分散时间对环氧树脂 / 粘土纳米复合材料力学性能的影响,如图 3 所示。可以看出,粘土与环氧树脂混合后不经高速剪切分散,复合材料的冲击强度和弯曲强度与纯树脂基体相比都有所下降。随着剪切

分散时间的增加,其力学性能呈上升趋势,但达到一定分散时间后,性能基本保持不变。这是因为随着剪切时间的增加,粘土团聚体的细化程度会增大,这种经过细化的小粒径粘土在固化过程中将易于解离而均匀分散,从而起到增强增韧作用;但一定剪切速率下的剪切力基本不变,达到一定细化分散效果后,继续延长分散时间,其细化程度将不明显,而且随着粘土的进一步细化,其比表面积增加,易于重新团聚,所以继续延长分散时间,纳米复合材料力学性能提高并不明显。

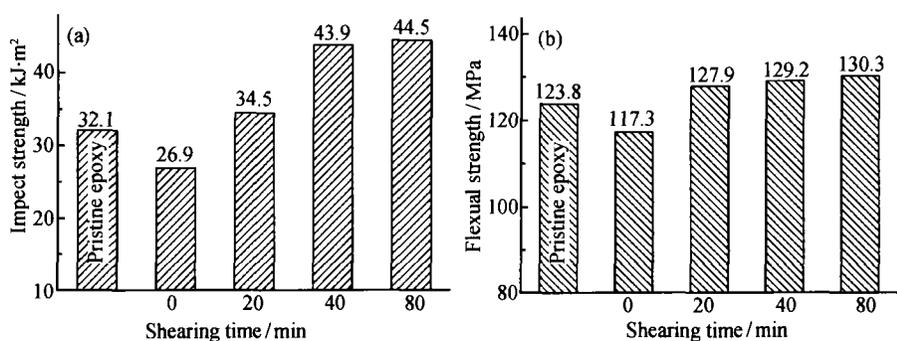


图 3 不同剪切时间下环氧树脂 / 粘土纳米复合材料的力学性能 (a) 冲击强度; (b) 弯曲强度

Fig 3 Mechanical properties of epoxy/clay nanocomposites at different shearing time (a) Impact strength (b) Flexural strength

2.3 动态热机械性能

储能模量 (E') 是材料刚度的一种度量,图 4(a)

给出了其与温度的关系曲线,可以看出,当温度较低时,基体树脂处于玻璃态,分子链段的运动被冻结,

储能模量较高,且粘土含量增加,储能模量升高。随着温度的升高,处理剂小分子和大分子链锻内开始运动, E' 将降低,且在玻璃态时(167°C前),纳米复合材料的 E' 低于纯环氧树脂,说明此时 DDA 处理剂的小分子链可能具有一定的增塑作用,纳米 MMT_{DDA}片层使环氧树脂的刚性和抗变形能力降低。温度继续升高,基体树脂分子链锻本身开始运动,进入高弹区,此时, E' 急剧下降,由 1410MPa(167°C)迅速降低至 43MPa(230°C),且很快达到一个相对平稳的值,但在 167°C后的玻璃化转变区,环氧树脂 MMT_{DDA}纳米复合材料的 E' 又会高于纯树脂,这是因为尽管基体树脂的分子链锻开始运动,刚性下降,但粘土片层的刚性变化很小,这种刚性较大的粘土片层无疑会增大纳米复合材料的刚性,从而使 E' 增加。

图 4(b)为损耗模量随温度变化的曲线,可以看出,在 158°C前,纳米复合材料(3wt%)的损耗模量明显高于纯环氧树脂体系,且随着粘土含量的增加,损耗模量降低。这说明粘土含量较低时,片层可以充分分散和解离,与环氧树脂基体具有较好的界面相互作用,而随着粘土含量的增加,体系中将存在未分散开的粘土团聚体,从而使界面相互作用减弱,造成损耗模量的降低。继续升高温度,基体大分子链锻趋于自由运动,使得体系的损耗模量大幅度增加,且在 183~186°C之间达到峰值,然而,在 158°C至峰值温度之间,纳米复合材料的损耗模量又略低于同温度下纯环氧树脂体系,这是因为温度的升高使基体大分子链锻趋于自由运动,而粘土片层及其‘悬垂’于粘土片层的处理剂小分子与基体大分子相比将更易于自由运动,从而使纳米复合材料的损耗模量低于纯树脂体系。

图 4(c)为环氧树脂及其纳米复合材料的损耗角正切(内耗)与温度的关系曲线,其内耗曲线上的最高峰为玻璃化转变峰,峰顶所对应的温度即为试样的玻璃化转变温度 T_g 。可以看出,纳米复合材料的 T_g 有不同程度的提高,纯环氧树脂、3wt%、5wt%含量的纳米复合材料的 T_g 分别为 209.6°C、214.9°C和 212°C。相对于纯环氧树脂来说,3wt%含量时纳米复合材料的 T_g 可以提高 5.3°C,但随着粘土含量的增加, T_g 又有所下降。这说明粘土片层的分散与解离效果越好,其 T_g 提高的幅度越大。除玻璃化转变峰外,内耗曲线上还出现了次级转变峰,且纳米复合材料的次级转变峰更加明显,这主要归因于粘土片层及‘悬垂’的处理剂小分子链的运动。

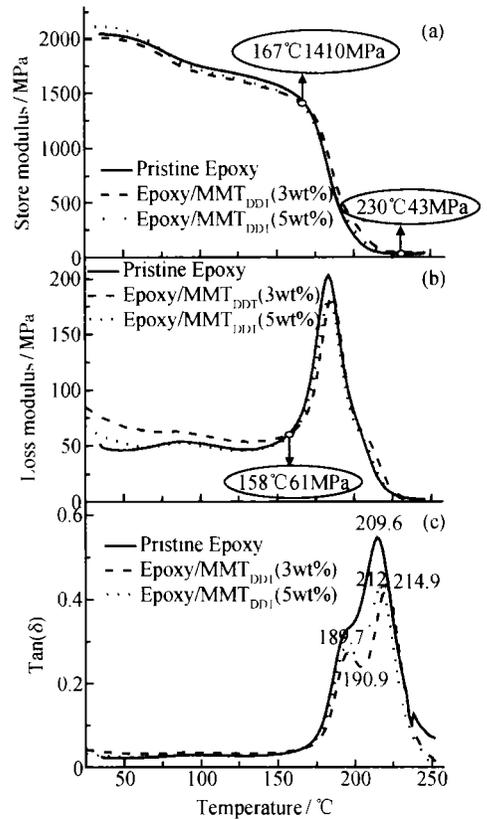


图 4 环氧树脂和环氧树脂 MMT_{DDA} 纳米复合材料的动态热机械性能曲线 (a) 储能模量; (b) 损耗模量; (c) 损耗角正切

Fig 4 DMA Cures of epoxy and epoxy/MMT_{DDA} nanocomposites (a) Store Modulus (b) Loss Modulus (c) $\tan\delta$

参考文献:

- [1] 鹿海军, 马晓燕, 梁国正, 等. 累托石/热塑性聚氨酯弹性体纳米复合材料的制备与性能[J]. 复合材料学报, 2003, 20(5): 57-62.
- [2] SUPRAKAS S, INHA RAY, MASAMI OKAMOTO. Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing[J]. Prog Polym Sci 2003, 28: 1539-1641.
- [3] KORNMANN X, LINDBERG H, BERGLUND L A. Synthesis of epoxy-clay nanocomposites. Influence of the nature of the curing agent on structure[J]. Polymer 2001, 42: 4493-4499.
- [4] NAND K A P B, D' SOUZA A, GOLDEN T D, et al. Epoxy + Montmorillonite Nanocomposite: Effect of Composition on Reaction Kinetics[J]. Polymer Engineering and Science, 2001, 41(10): 1794-1802.
- [5] 鹿海军, 梁国正, 马晓燕, 等. 环氧/粘土纳米复合材料插层/解离行为的研究进展. 材料工程, 2004, (9): 14-18.
- [6] VAJRA R, JANDT K D, KRAMER E J et al. Microstruc-

- tural evolution of melt intercalated polymer organically modified layered silicates nanocomposites [J]. *Chem Mater* 1996, 8: 2628–2635.
- [7] VAIA R A, JANDT K D, KRAMER E J *et al*. Kinetics of polymer melt intercalation [J]. *Macromolecules* 1997, 28: 8080–8085.
- [8] YASMIN Asma, ABOT Jandro L, DANIEL Isaac M. Processing of clay/epoxy nanocomposites by shearing mixing [J]. *Scripta Materialia* 2003, 49: 81–86.
- [9] PARK Jong Hyun, JANA Sadhan C. Mechanism of exfoliation of nanoclay particles in epoxy/clay nanocomposites [J]. *Macromolecules* 2003, 36: 2758–2768.

Study on Structure and Mechanical Properties of Epoxy/clay Nanocomposites Prepared by Shear Dispersing Method

LU Hai-jun¹, LIANG Guo-zheng¹, ZHANG Bao-yan², CHEN Xiang-bao²

(1. College of Science, Applied chemistry, Northwestem Polytechnical University, Xi'an 710072, China; 2. Beijing Institute of aeronautical Materials, Beijing 100095, China)

Abstract Two comparative processing methods—general stirring with magnetic bar and high shear dispersing with high-speed emulsifying and homogenizing mixer (HEHM), were used to disperse and pulverize clay particles modified with dodecyl amine (DDA) in order to prepare finely exfoliated epoxy/clay nanocomposites. It can be observed from Transmission Electron Microscopy (TEM) graph that large clay aggregates still exist in the cured epoxy/MMT_{DDA} nanocomposites prepared by general dispersing method, only the small clay particles or the external layers of large clay aggregates can be partially exfoliated. While the fine exfoliation can be achieved by exerting external shearing force on clay aggregates and the mechanical properties are dramatically improved. At a constant shearing speed, the mechanical properties are increased with the dispersing time. Impact strength is enhanced to 43.9 kJ/m² from 32.1 kJ/m², which is about 36.8% higher than that of pristine epoxy. The flexural strength also can be increased. Dynamic Mechanical Analysis (DMA) indicates that storage modulus of epoxy/MMT_{DDA} nanocomposites is not improved in glassy region, but have an increase in glass transition region. The glass transition temperature (T_g) of epoxy/MMT_{DDA} (3w%) nanocomposites is increased up to 214.9°C from 209.6°C, which is about 5.3°C higher than that of pristine epoxy, and the increase of T_g will depend on the dispersion and exfoliation of clay particles.

Key words clay; shearing force; exfoliation; nanocomposites; mechanical properties