

DOI: 10.3969/j.issn.1003-0972.2014.02.021

# 蒙脱土对环氧树脂微观结构及性能影响研究

朱建君\*, 陈慧娟, 于心爱, 朱锦锦

(信阳师范学院 化学化工学院 河南 信阳 464000)

**摘要:**以环氧树脂 E53 为研究对象,采用预剥离法制备出环氧树脂/蒙脱土纳米复合材料,并结合 XRD、SEM 及 DMA 等实验方法研究蒙脱土分散状态对环氧树脂的微观结构和性能影响。结果表明:在环氧树脂 E53 固化前,对蒙脱土进行预剥离处理有利于制备出剥离型环氧树脂/蒙脱土纳米复合材料;蒙脱土的加入,使环氧树脂/蒙脱土纳米复合材料的  $T_g$  比环氧树脂的升高  $5\text{ }^\circ\text{C} \sim 8\text{ }^\circ\text{C}$ ,其储能模量及刚性随之增加;较低的  $\beta$  转变温度使其具有最好的低温韧性。对于剥离型环氧树脂/蒙脱土纳米复合材料,其均匀分散的无机纳米片层能有效地阻止裂纹的扩展,对材料起到了增强增韧效果。

**关键词:**环氧树脂;蒙脱土;剥离;性能

中图分类号:O631.1 文献标志码:A 文章编号:1003-0972(2014)02-0247-04

## Effect of Montmorillonite on Microstructure and Mechanical Properties of Epoxy Resin

Zhu Jianjun\*, Chen Huijuan, Yu Xinai, Zhu Jinjin

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Xinyang Normal University, Xinyang 464000, China)

**Abstract:** The exfoliated epoxy resin/MMT nanocomposites were prepared by pre-exfoliated method, and the effect of montmorillonite on microstructure and mechanical properties of epoxy resin were studied by XRD, SEM and DMA. Experimental results showed that it's good for preparing exfoliated epoxy resin/MMT nanocomposites to pre-exfoliate montmorillonite before curing epoxy resin E53. Due to the addition of montmorillonite, the  $T_g$  of epoxy resin/MMT nanocomposites was about  $5\text{ }^\circ\text{C} \sim 8\text{ }^\circ\text{C}$  higher than that of the epoxy resin. The storage modulus and stiffness of the epoxy resin increased with the increasing of  $T_g$ , and lower  $\beta$  transformation temperature made the best low temperature toughness. So exfoliated inorganic nanosheets can effectively prevent cracks along the exhibition, and play the role of reinforcing and toughening in epoxy resin/MMT nanocomposites.

**Key words:** epoxy resin; montmorillonite; exfoliation; mechanical properties

## 0 引言

由于环氧树脂具有优良的物理力学性能、黏接性能、电绝缘性能、耐化学药品性能,在复合材料、涂料、胶黏剂等工业领域具有广泛的应用背景。研究表明,黏土在聚合物基体中的分散度是影响材料性能的重要因素<sup>[1]</sup>。其中,剥离型纳米复合材料中层状硅酸盐以纳米尺度无规的分散于聚合物基体中,聚合物与黏土片层之间存在强的协同效应,使得材料的性能得到最优化。近年来,通过控制蒙脱

土在环氧树脂中的分散状态,以较少的添加量对环氧树脂起到增强、增韧作用,实现从分子水平设计环氧树脂复合材料成为该领域的研究热点之一<sup>[2-4]</sup>。吕建坤等<sup>[5]</sup>研究了有机蒙脱土在环氧树脂中的插层/剥离行为,其剥离程度主要取决于固化程度,与固化温度关系不大。Lin 等<sup>[6]</sup>用不同分子量的聚醚二胺作为插层剂对蒙脱土进行插层,发现插层效果随着插层剂分子量增加而增加。制备理想的剥离型环氧树脂/蒙脱土纳米复合材料的条件比较复杂,相关的基础理论、微观机理和应用开发都

收稿日期:2013-10-28; 修订日期:2013-11-12; \* 通信联系人, E-mail: chemzhujj@126.com

基金项目:河南省教育厅自然科学研究项目(2011A150024);信阳师范学院青年骨干教师资助计划项目。

作者简介:朱建君(1979-),女,河南信阳人,副教授,博士,主要从事纳米复合材料研究。

需要深入研究,如:有机蒙脱土中有机阳离子交换剂的类型、交联剂的性质、固化反应速度的快慢、反应温度的高低等。如何提供一种简单、有效的途径获得高度剥离的环氧树脂/蒙脱土纳米复合材料是这一领域一直关注的问题<sup>[7-9]</sup>。

本文选择聚醚二胺(PPA)为插层剂,采用预剥离法制备剥离型环氧树脂/蒙脱土纳米复合材料,即首先使蒙脱土片层高度剥离、无团聚化,然后将其作为预剥离前驱物加入到环氧树脂反应体系中。结合 XRD、SEM 及 DMA 等测试方法,研究这类纳米复合材料在固化前后的微观结构,并探讨蒙脱土片层的分散状态对环氧树脂增强增韧的作用。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

钠基蒙脱土(Na-MMT),天津有机黏土厂,离子交换容量(CEC)约 100 mmol/100 g,工业级;十八烷基三甲基氯化铵(C18A),东京化成工业株式会社;有机蒙脱土(十八烷基三甲基氯化铵改性的蒙脱土,C18-MMT),自制<sup>[10-11]</sup>;聚丙二醇二胺(PPA),广州诚达化工有限责任公司,工业级;环氧树脂 E53,中石化岳阳石化总厂环氧树脂厂,工业级。

衍射仪(XRD),Rigaku D/max-2500X,CuK $\alpha$ 辐射,管电压 40 kV,管电流 100 mA;扫描电子显微镜(SEM),Hitachi S-3500N,工作电压为 15 kV;动态力学分析仪(DMA),Netzsch DMA 242C,升温速率 2  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ,温度范围 -120  $^{\circ}\text{C}$  ~ 200  $^{\circ}\text{C}$ 。

### 1.2 样品制备

将固化剂 PPA 加入到环氧树脂 E53 中,所得样品先在室温下固化 24 h,然后升温至 120  $^{\circ}\text{C}$  固化 24 h。按照 E53 与 PPA 体积比为 5:4,蒙脱土质量百分含量为 5%,制备以下样品:

- (1) E53 直接用 PPA 固化,样品记为  $S_0$ ;
- (2) PPA 首先在室温下插层蒙脱土,然后对 E53 进行固化,样品记为  $S_1$ ;
- (3) PPA 首先在室温下插层蒙脱土,然后在 120  $^{\circ}\text{C}$  条件下加热使蒙脱土剥离,最后对 E53 进行固化,样品记为  $S_2$ ;
- (4) E53 先在 60  $^{\circ}\text{C}$  条件下插层蒙脱土,然后用 PPA 固化,样品记为  $S_3$ 。

### 1.3 样品表征

采用 Rigaku D/max-2500 型衍射仪,通过观察衍射峰所在位置及峰强分析蒙脱土片层在环氧树

脂中的分散状态;采用 Hitachi S-3500N 型扫描电子显微镜观察固化后环氧树脂及环氧树脂/蒙脱土纳米复合材料的断裂面和断裂纹路,以此来分析蒙脱土对环氧树脂的增强增韧效果;采用 Netzsch DMA 242C 型动态力学分析仪,在不同温度下对环氧树脂/蒙脱土纳米复合材料的动态力学性能进行测试,研究此材料的储能模量、刚性、低温韧性、冲击强度等性能。

## 2 结果与讨论

### 2.1 环氧树脂/蒙脱土纳米复合材料的结构研究

图 1 是 Na-MMT、C18-MMT、PPA/C18-MMT 和 E53/C18-MMT 的 XRD 谱图。

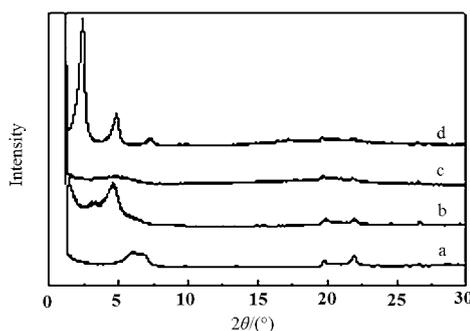


图 1 (a) Na-MMT; (b) C18-MMT;  
(c) PPA400/C18-MMT 和  
(d) E53/C18-MMT 的 XRD 谱图

Fig. 1 XRD patterns of (a) Na-MMT; (b) C18-MMT;  
(c) PPA400/C18-MMT; (d) E53/C18-MMT

由图 1 可知,蒙脱土经有机改性之后,(001)面衍射峰显示蒙脱土片层的层间距由 1.44 nm (Na-MMT,图 1a)增加到 1.92 nm (C18-MMT,图 1b),说明机插层剂 C18A 经离子交换反应后已插入到蒙脱土片层间使其层间距扩大;PPA/C18-MMT 是经 PPA 插层的有机蒙脱土,其(001)面的主衍射峰消失,预示 PPA 已经充分进入蒙脱土片层间,蒙脱土片层的有序排列被破坏而形成剥离结构(图 1c);E53/C18-MMT(图 1d)的层间距扩大到 3.65 nm,说明 C18A 和 E53 已进入蒙脱土片层间使层间距进一步扩大。

为了研究蒙脱土或 PPA 对环氧树脂的增韧作用,本文选择环氧树脂 E53 为研究对象,蒙脱土的质量百分含量为 5%,E53 与 PPA 的体积比为 5:4 制备出一组样品,并对其进行了对比测试。图 2 是样品  $S_1$ 、 $S_2$ 、 $S_3$  经 120  $^{\circ}\text{C}$  固化前后的 XRD 对比谱图。

由图 2 可知,样品  $S_1$ (图 2a)和  $S_3$ (图 2c)在固化前后都有明显的衍射峰,说明蒙脱土在体系中呈

插层状态; 样品  $S_2$  (图 2b) 在固化前后都无衍射峰, 说明蒙脱土在体系中呈剥离状态. 实验结果说明, 环氧树脂体系中蒙脱土的微观结构并没有因固化

反应的发生而改变. 因此, 在环氧树脂进行固化前, 对蒙脱土的预插层处理将会直接影响到材料的最终结构和性能.

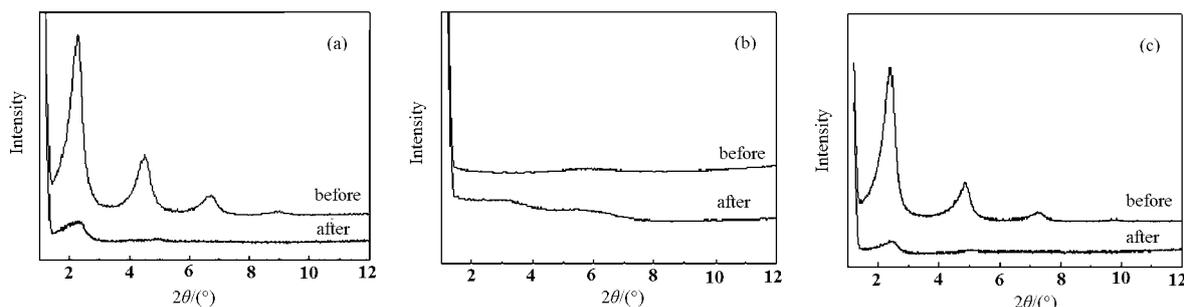


图 2 样品 (a)  $S_1$  (b)  $S_2$  (c)  $S_3$  经固化前后的 XRD 谱图

Fig. 2 XRD patterns of (a)  $S_1$ ; (b)  $S_2$ ; (c)  $S_3$  before and after curing

为了更直观地说明蒙脱土片层在环氧树脂中的分散, 本文对上述 4 种样品进行 SEM 测试, 结果如图 3 所示.

材料在不同温度下的动态力学性能测试结果, 具体实验数据列于表 1 中.

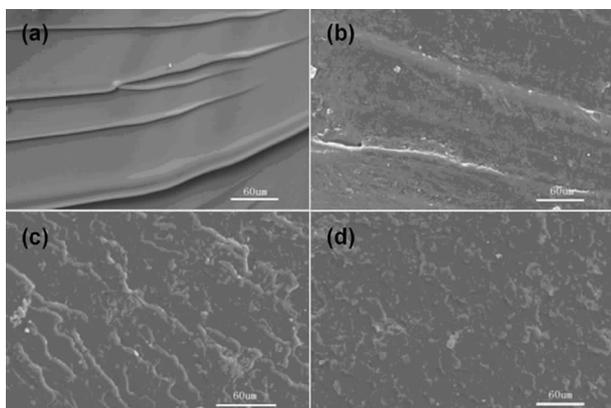


图 3 样品 (a)  $S_0$  (b)  $S_1$  (c)  $S_2$  (d)  $S_3$  的 SEM 图

Fig. 3 SEM images of sample (a)  $S_0$  (b)  $S_1$  (c)  $S_2$  (d)  $S_3$

由图 3 可知, 纯环氧树脂 E53 固化后, 断裂面光滑、断裂纹路清晰整齐且呈树根状, 表明材料的韧性较差 (图 3a); 在 E53 中添加含插层型蒙脱土的 PPA 固化后, 断裂面略微粗糙、断裂纹路清晰可见 (图 3b), 说明含插层型的蒙脱土片层对环氧树脂有一定的增韧作用; 在 E53 中添加含剥离型蒙脱土的 PPA 固化后, 断裂面极其粗糙、呈鳞片状, 无明显断裂条纹, 说明剥离型蒙脱土片层可以有效地阻止裂纹扩展而起到较强的增韧作用 (图 3c); E53 先插层蒙脱土再用 PPA 固化后, 断裂特征与样品  $S_2$  的几乎相同 (图 3d), 说明当 PPA 作为交联剂时, 较长的柔性脂肪链对样品同样具有增韧作用.

## 2.2 环氧树脂/蒙脱土纳米复合材料的性能研究

为了研究环氧树脂/蒙脱土纳米复合材料的性能, 以及蒙脱土或 PPA 对材料性能的影响, 对其进行了 DMA 测试. 图 4 是环氧树脂/蒙脱土纳米复合

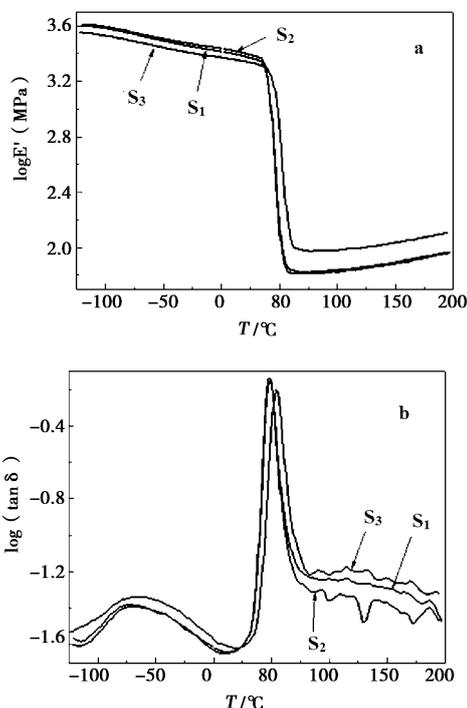


图 4 环氧树脂/蒙脱土纳米复合材料在不同温度下的 DMA 测试曲线

Fig. 4 DMA curves of epoxy resin/MMT nanocomposites under different temperature.

由图 4 和表 1 可知, E53 直接插层蒙脱土样品 ( $S_3$ ) 的玻璃化转变温度  $T_g$  比  $S_1$  和  $S_2$  的稍高些, 说明体系中的 PPA 交联固化较完全, 交联度高, 耐高温性能更好; 样品  $S_1$  和  $S_2$  中由于交联剂 PPA 有部分处于蒙脱土夹层内, 在交联过程中 PPA 不可能完全反应, 使体系的整体交联度稍低. 此外, 由于样品  $S_2$

中蒙脱土的分散度较样品  $S_1$  的更好,而且更大的层间距使样品  $S_2$  中 PPA 更容易参与固化反应,所以样品  $S_2$  的  $T_g$  高于样品  $S_1$ ,而且蒙脱土片层的高分散度对于小分子的阻隔性、抗老化性等性能都有很好的作用。

表 1 环氧树脂/蒙脱土纳米复合材料的 DMA 测试数据

Tab. 1 The data of DMA test of epoxy resin/MMT nanocomposites

样品	$T_g/^\circ\text{C}$	$\log E'/\text{MPa}(25^\circ\text{C})$	$T_\beta/^\circ\text{C}$	$\log(\tan\delta_{\max})$
$S_0$	43.7	3.35	-68.9	-1.52
$S_1$	48.3	3.37	-68.3	-1.39
$S_2$	48.6	3.39	-73.6	-1.39
$S_3$	54.4	3.33	-66.0	-1.34

不少环氧树脂在室温附近或低温下有  $\beta$  转变,而且它们的冲击强度与  $\beta$  转变的力学内耗峰值 ( $\tan\delta_{\max}$ ) 几乎成正比。从图 4 和表 1 可以推测:样品  $S_1$  和  $S_2$  的冲击强度要大于样品  $S_0$  而稍小于样品  $S_3$ ;从  $\beta$  转变温度看,样品  $S_2$  分别比样品  $S_1$  和  $S_3$  低 5.3 和 7.6  $^\circ\text{C}$ ,因此具有最好的低温韧性。造成此现象的原因可能是样品  $S_2$  中剥离型蒙脱土片层使 PPA 的分子运动较强,而样品  $S_1$  中插层型蒙脱土片层使得分子运动受束缚而较弱。

#### 参考文献:

- [1] LeBaron P C, Wang Z, Pinnavaia T J. *Polymer-layered silicate nanocomposites: an overview* [J]. *Applied Clay Science*, 1999, 5: 11-29.
- [2] Kormmanna X, Lindberg H, Berglund L A. *Synthesis of epoxy-clay nanocomposites: influence of the nature of the clay on structure* [J]. *Polymer*, 2001, 42(4): 1303-1310.
- [3] Xie J, Shen S Y, Luo Y X, et al. *Preparation of epoxy resin/montmorillonite composites by monomer insert in situ polymerization* [J]. *Advanced Materials research* 2011, 178: 236-241.
- [4] 黄芬, 景录如, 董晓娜. 无溶剂不饱和环氧树脂-有机蒙脱土纳米复合材料制备及其性能研究 [J]. *非金属矿* 2008, 31(1): 28-29, 33.
- [5] 吕建坤, 柯毓才, 漆宗能, 等. 插层聚合制备粘土/环氧树脂纳米复合材料过程中粘土剥离行为的研究 [J]. *高分子学报* 2000(1): 85-89.
- [6] Lin J J, Juang T Y. *Intercalation of layered double hydroxides by poly(oxyalkylene)-amidocarboxylates: tailoring layered basal spacing* [J]. *Polymer* 2004, 45(23): 7887-7893.
- [7] Li X, Zhan Z J, Peng G R, et al. *Nano-disassembling method-a new method for preparing completely exfoliated epoxy/clay nanocomposites* [J]. *Applied Clay Science* 2012, 55: 168-172.
- [8] Lipinskaa M, Hutchinsonb J M. *Elastomeric epoxy nanocomposites: Nanostructure and properties* [J]. *Composites Science and Technology* 2012, 72(5): 640-646.
- [9] 杨性坤, 白玉萍, 岳闪闪. SBS/蒙脱土纳米复合材料的研制 [J]. *信阳师范学院学报: 自然科学版* 2012, 25(4): 500-504.
- [10] Chen T H, Zhu J J, Li B H, et al. *Exfoliation of organo-clay in telechelic liquid polybutadiene rubber* [J]. *Macromolecules* 2005, 38(9): 4030-4033.
- [11] 朱建君, 宋力, 李安琪, 等. 有机蒙脱土在液体橡胶中的自发分散剥离 [J]. *信阳师范学院学报: 自然科学版* 2010, 23(3): 438-442.

责任编辑: 张建仓

由以上 DMA 测试结果可知: 蒙脱土的加入, 使环氧树脂/蒙脱土纳米复合材料 ( $S_1$ 、 $S_2$ 、 $S_3$ ) 的  $T_g$  比环氧树脂 ( $S_0$ ) 的升高 5  $^\circ\text{C}$  ~ 8  $^\circ\text{C}$ , 储能模量及刚性也随之增加; 从  $T_\beta$  和  $\tan\delta_{\max}$  数据上看, 剥离型环氧树脂/蒙脱土纳米复合材料 ( $S_2$ ) 具有更好的低温韧性。因此, 对于剥离型环氧树脂/蒙脱土纳米复合材料, 体系中的 MMT 粒子具有纳米尺度、无团聚现象, 对纳米复合材料性能起到了增强/增韧的双重作用。

### 3 结论

以环氧树脂 E53 为研究对象, 采用预剥离法制备环氧树脂/蒙脱土纳米复合材料, 在环氧树脂 E53 固化前对蒙脱土预插层处理将会直接影响到纳米复合材料的最终结构和性能, 剥离型环氧树脂/蒙脱土纳米复合材料中均匀分散的无机纳米结构使材料具有更高的冲击强度, 并且可以有效阻止裂纹扩展而起到较强的增韧作用。用这种低分子量聚合物改性的 MMT 可以很好地与其他树脂相混溶, 并可以作为高性能的增强/增韧添加剂加入到其他聚合物中, 以提高纳米复合材料的性能。