

4,4'-二氨基二苯醚二苯酮固化环氧树脂/ 粘土纳米复合材料的研究

崔继文^{1,2}, 于莲香¹, 张春玲³, 米新艳¹, 付铁柱¹, 那 辉¹

(1. 吉林大学化学学院, 长春 130021; 2. 佳木斯大学化学与药学院, 佳木斯 154000;
3. 吉林大学材料科学与工程学院, 长春 130025)

摘要 采用离子交换法, 用十六烷基三甲基溴化铵处理钙基蒙脱土(MMT), 使蒙脱土的层间距由 1.49 nm 扩大到 2.21 nm, 制备了环氧树脂/BADK/MMT 纳米复合材料, 并用 XRD 等手段研究了有机蒙脱土在环氧树脂中的插层及剥离行为. 研究表明, 蒙脱土含量及环氧树脂与有机土的混合温度和时间均对固化后复合材料的剥离产生影响, 只有在特定条件下才能得到剥离型纳米复合材料.

关键词 钙基蒙脱土; 4,4'-二氨基二苯醚二苯酮(BADK); 环氧树脂; 纳米复合材料; X 射线衍射

中图分类号 O633.13 **文献标识码** A **文章编号** 0251-0790(2007)03-0592-04

广义的纳米材料是指在三维空间中至少有一维处于纳米尺度范围或由它们作为基本单元构成的材料^[1]. 任何含有直径在 1 ~ 100 nm 的颗粒或类似厚度的层状材料都可以认为是纳米复合材料^[2]. 纳米复合材料是近十年发展起来的新领域, 由于其纳米尺度效应、纳米分散相大的比表面积和强的界面相互作用, 使其表现出不同于传统复合材料的机械性能、热学、电磁学和光学性能^[3]. 环氧树脂是一类综合性能优异的热固性树脂基体, 然而其固化物脆性大、冲击强度低、易开裂, 因而限制了其进一步应用^[4~6]. 将原位插层聚合法推广到环氧树脂中, 可制备出插层型、剥离型以及兼具两种结构的纳米复合材料, 研究表明, 该类材料具有较好的光学透明性、气体阻隔性能、力学性能和耐溶剂腐蚀性能等, 现已用于密封材料和薄层产品的制备, 并在作为结构材料、保护膜及包装材料方面具有广阔的应用前景^[7~11].

本文用钙基蒙脱土与双酚 A 型环氧树脂 E-51 进行插层复合, 用 4,4'-二氨基二苯醚二苯酮(BADK)作为固化剂. 采用 X 射线衍射仪研究了不同蒙脱土的含量、不同混合温度和时间对环氧/粘土固化物插层、剥离行为的影响, 并对环氧树脂/蒙脱土复合材料的力学性能进行了研究.

1 实验部分

1.1 试 剂

钙基蒙脱土(Ca-montmorillonite), 粒径 400 目, 阳离子交换容量为 100 mmol/100 g, 吉林大学无机合成与制备化学国家重点实验室提供; 十六烷基三甲基溴化铵[CH₃(CH₂)₁₅N(CH₃)₃Br], 分析纯, 分子量 364.46, 上海惠世生化试剂有限公司; E-51 为市售双酚 A 型缩水甘油醚, 分子量为 390(EP), 凤凰牌, 型号 WSR 618(E-51), 无锡星辰化工树脂厂; 固化剂为 4,4'-二氨基二苯醚二苯酮(BADK), 分子量 396, 纯度 99%, 吉林大学麦克德米德实验室提供.

1.2 有机蒙脱土的制备

在 1000 mL 三口瓶中加入 250 mL 蒸馏水、250 mL 体积分数为 95% 乙醇和 0.02 mol 十六烷基三甲基溴化铵, 搅拌, 升温至 75 °C 时, 加入 10 g 蒙脱土, 搅拌回流一定时间后, 将所得到的混浊液减压抽滤, 再用乙醇-蒸馏水洗涤, 反复数次直至分离液中不含 Br⁻ (加入 0.1 mol/L AgNO₃ 不产生淡黄色沉

收稿日期: 2006-03-27.

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 20320120169)资助.

联系人简介: 那 辉(1962 年出生), 男, 博士, 教授, 博士生导师, 主要从事聚合物功能材料研究. E-mail: huina@jlu.edu.cn

淀), 最后, 将分离物在常温下真空干燥至恒重后, 研磨为粉末, 过 300 目筛, 得到有机蒙脱土备用.

1.3 环氧树脂/有机土复合材料的制备

将有机蒙脱土与环氧树脂 E-51 在不同温度、不同时间下以不同的比例混合, 混合温度范围 150 ~ 200 °C, 混合时间 0.5 ~ 2.5 h, 所得到的混合物仍保持液体状态. 取一定量的混合物, 加入一定量的固化剂(固化剂与环氧树脂是等摩尔配比), 在一定的温度下熔融混合, 注入涂有脱模剂的玻璃模具中; 然后放入固化炉中, 在指定的温度下固化后, 自然冷却至室温, 脱模, 即得固化物样品.

1.4 测试与表征

FTIR-683 型红外光谱仪, Perkin Elmer 公司; 日本岛津 XRD6000 仪(Shimadzu), 连续记谱扫描, Cu K α 辐射($\lambda = 0.154$ nm), 管电压 40 kV, 电流 100 mA, 扫描范围 $2\theta = 1^\circ \sim 10^\circ$, 扫描速度 $1^\circ/\text{min}$; 日本产 Shimatsu AG-1 型万能试验机, 按 GB/T 1040-79 测试拉伸性能和弯曲性能, 实验速度为 2 mm/min; XJ-6 型悬臂梁冲击仪, 按 GB/T 1043-79 标准测定 Notched Izod 缺口冲击强度; 用 Hitachi S-530 型扫描电镜(SEM)观察材料断口形貌.

2 结果与讨论

2.1 有机蒙脱土的制备

2.1.1 离子交换蒙脱土的红外光谱分析 对照蒙脱土改性前后的红外光谱图(图 1)知, 在 1035 cm^{-1} 处的强烈吸收带指认为 Si—O—Si 骨架振动, 在 2925, 2850, 1475, 726 cm^{-1} 处的谱峰指认为季铵盐上有机基团的吸收峰, 表明季铵盐的有机链进入了蒙脱土的硅酸盐片层之间; $3400 \sim 3650\text{ cm}^{-1}$ 间的 —OH 吸收带表明, 试样中仍含微量水分, 并且有机土的含水量比蒙脱土少. 谱线 *a* 中 $1640, 875\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收带在谱线 *b* 中消失, 这是由于蒙脱土片层中所吸附的阳离子被有机季铵阳离子置换所致.

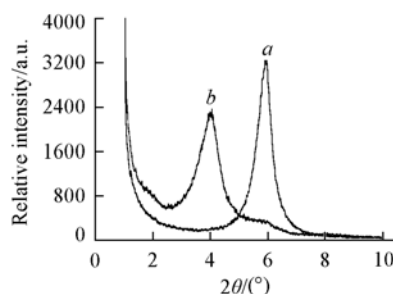
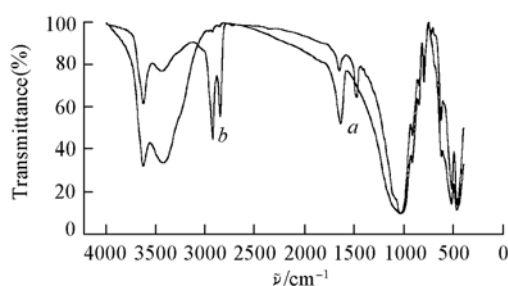


Fig. 1 FTIR spectra of Ca-montmorillonite (MMT) (*a*) and organic-montmorillonite (O-MMT) (*b*)

2.1.2 离子交换蒙脱土的 X 射线衍射分析 由图 2 可知, 原始蒙脱土与有机蒙脱土 d_{001} 面的衍射角分别为 $2\theta = 5.9203^\circ$ 和 $2\theta = 3.9988^\circ$; 由 XRD 数据可知, 利用 Bragg 方程可以计算原始蒙脱土硅酸盐片层之间 ($n = 1$) 的距离约为 1.49 nm, 而有机蒙脱土的层间距达到 2.21 nm; 说明季铵盐阳离子已经成功地进入到硅酸盐片层之间, 蒙脱土的层间距扩大, 从而有利于环氧单体的进入.

2.2 环氧树脂/BADK/MMT 复合材料的 X 射线衍射测试

2.2.1 蒙脱土含量对固化产物的影响 在相同的固化条件下制备不同含量的 E51/MMT 固化物, 在有机蒙脱土质量分数为 1% 的固化产物(图 3 谱线 *a*)中, 有机蒙脱土(001)面在 $2\theta = 3.9988^\circ$ 处的衍射峰(层间距 2.21 nm)消失, 在 5° 附近亦无(001)面二级衍射峰出现, 可以认为环氧树脂进入层间固化, 将粘土片层撑开, 制备出剥离型的纳米复合材料. 有机蒙脱土质量分数为 3%, 5%, 7% 的三种固化产物(图 3 谱线 *b ~ d*) 在 2.75° 处有微弱的衍射峰, 说明大部分有机蒙脱土片层被撑开, 还有部分有机蒙脱土仅被环氧树脂插层, 层间距为 3.21 nm, 得到的混合型纳米复合材料兼具插层型和剥离型特征.

2.2.2 混合温度和时间对固化后复合材料的影响 环氧树脂与有机蒙脱土的含量相同, 在不同温度下混合不同时间后, 在相同的固化工艺条件下制备了 E51/MMT 固化物. 与图 3 的分析结果相同, 由图 4 谱线 *a* 以及图 4 谱线 *b* 和 *c* 分别在 2.80° 和 2.84° 有微弱的衍射峰, 说明前者得到的是剥离型纳米复合材料, 而后者得到的是兼具插层型和剥离型特征的混合型纳米复合材料.

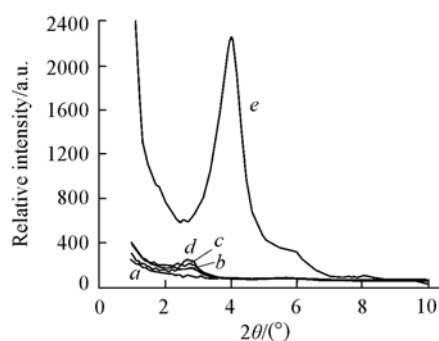


Fig. 3 XRD patterns of epoxy/MMT with 1% (a) and 3% (b), 5% (c), 7% (d) loading, mixing at 200 °C for 2 h then cured with BADK and comparing with O-MMT (e)

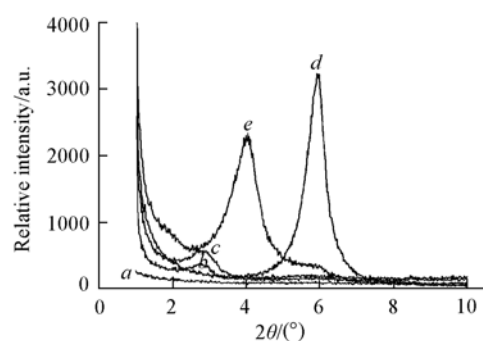


Fig. 4 XRD patterns of epoxy/MMT with 1% loading, then cured with BADK

a. Mixing for 2 h at 200 °C; b. mixing for 1.5 h at 200 °C; c. mixing for 2 h at 180 °C; d. MMT; e. O-MMT.

2.3 环氧树脂/BADK/MMT 复合材料的力学性能

环氧/粘土纳米复合材料的力学性能测试结果列于表 1, 可见剥离型纳米复合材料(1% MMT)比插层型具有更高的拉伸强度、弯曲模量和冲击强度, 其力学性能都较单纯的环氧树脂固化物优异.

Table 1 Mechanics properties of epoxy/MMT nanocomposites

Mass fraction of MMT (%)	Tensile strength/MPa	Flexural moduls/MPa	Impact strength/(kJ · m ⁻²)
0	29.1452	2428.63	1.7236
1	35.9815	2800.96	2.6538
3	31.2006	2771.33	2.3438
5	29.2102	2467.01	2.1475
7	22.0625	2419.79	1.8447

2.4 扫描电镜 (SEM) 观察环氧树脂复合材料基体断口形貌

基体受拉伸时, 在薄弱处出现损伤, 形成裂纹扩展. 一般脆性断裂的断裂面光滑如镜, 随着向韧性破坏过渡, 断裂面逐渐变成鱼鳞状凹凸面, 韧性越大, 鱼鳞状凹凸面越粗糙, 最后变为拉丝状的延性断裂, 断裂面犹如拉断了的面团, 裂纹呈放射状扩展. 由图 5 可以看出, 在添加无机粒子的情况下, 复合材料的断面出现的拉丝状较多, 断裂面存在延性断裂, 从而改善了材料的韧性.

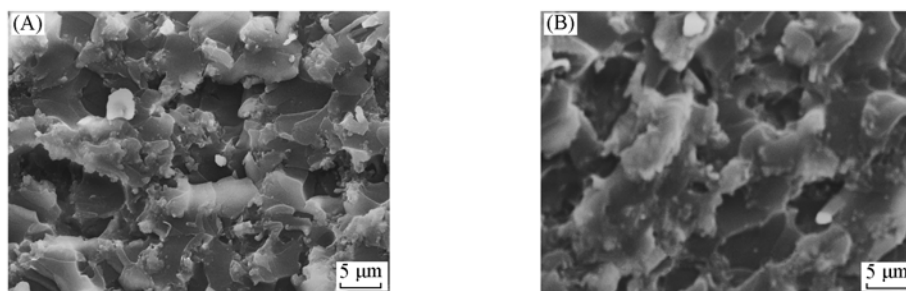


Fig. 5 SEM photographs of cured E51/1%MMT BADK nanocomposite

(A) Surface of tensile; (B) surface of impact.

FTIR 和 XRD 测试结果表明, 改性蒙脱土的层间距扩大, 更有利于环氧单体的进入. 蒙脱土含量与混合温度和混合时间均对固化后复合材料是否剥离产生影响, 蒙脱土含量较低、混合温度较高和混合时间的延长均有利于复合材料中蒙脱土的剥离. 蒙脱土含量为 1% 时得到了剥离型纳米复合材料, 纳米复合材料的层间距大于 8.8 nm.

参 考 文 献

- [1] ZHANG Li-De (张立德), MU Ji-Mei (牟季美). Nanomaterial and Nanostructure (纳米材料和纳米结构) [M], Beijing: Science Press, 2001
- [2] KE Yu-Cai (柯毓才), WANG Ling (王玲), QI Zong-Neng (漆宗能). Acta Polymerica Sinica (高分子学报) [J], 2000, (6): 768—

773

- [3] DENG Yu-Ming(邓玉明), GU Ai-Juan(顾媛娟), FANG Zheng-Ping(方征平). *Materials Science & Engineering(材料科学与工程)* [J], 2002, **20**(1): 115—119
- [4] LÜ Chang-Li(吕长利), CUI Zhan-Chen(崔占臣), ZHAO Dong-Xue(赵冬雪), *et al.*. *Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)* [J], 2001, **22**(11): 1924—1928
- [5] ZHANG Chun-Ling(张春玲), NA Hui(那辉), MU Jian-Xin(牟建新), *et al.*. *Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)* [J], 2004, **25**(9): 1756—1758
- [6] CAI Hong-Li(蔡红莉), NA Hui(那辉). *Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)* [J], 2006, **27**(2): 372—374
- [7] Lan T., Kaviratna P. D., Pinnavaia T. J.. *Chem. Mater.* [J], 1995, (7): 2144—2150
- [8] Kormmann X., Lindberg H., Berglund L. A.. *Polymer* [J], 2001, (42): 1303—1310
- [9] LÜ Jian-Kun(吕建坤), KE Yu-Cai(柯毓才), QI Zong-Neng(漆宗能), *et al.*. *Acta Material Compositae Sinica(复合材料学报)* [J], 2002, **19**(1): 117—121
- [10] LÜ Jian-Kun(吕建坤), KE Yu-Cai(柯毓才), QI Zong-Neng(漆宗能), *et al.*. *Polymer Bulletin(高分子通报)* [J], 2000, (2): 18—26
- [11] LÜ Jian-Kun(吕建坤), KE Yu-Cai(柯毓才), QI Zong-Neng(漆宗能), *et al.*. *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)* [J], 2000, (1): 85—89

Studies on Epoxy Resin/Montmorillonite Nanocomposites Cured with 4,4'-Diamino Diphenyl Ether Diphenyl Ketone

CUI Ji-Wen^{1,2}, YU Lian-Xiang¹, ZHANG Chun-Ling³, MI Xin-Yan¹, FU Tie-Zhu¹, NA Hui^{1*}

(1. *College of Chemistry, Jilin University, Changchun 130021, China;*

2. *College of Chemistry and Pharmacy, Jiamusi University, Jiamusi 154000, China;*

3. *College of Materials Science and Engineering, Jilin University, Changchun 130025, China)*

Abstract Ca-montmorillonite was directly modified by ion-exchange method using hexadecyl trimethyl ammonium bromide. The interlamellar spacing of the montmorillonite, corresponding to the (001) plane peak, increases from 1.49 nm for the purified MMT to 2.21 nm for the organophilic clay (C₁₆-MMT). The epoxy resin/BADK/MMT nanocomposites were prepared. The effects of content of montmorillonite and mixing conditions including mixing temperatures and mixing time on the intercalation and exfoliation behavior of epoxy/alkylammonium-montmorillonite nanocomposites after curing with curing agent (BADK) were investigated by X-ray diffraction (XRD). The X-ray patterns reveal that organoclay was intercalated by the epoxy resin during mixing process. When E51 was cured with equimolar amounts of BADK, either an intercalated or an exfoliated nanocomposites were obtained. Only under certain mixing conditions, the exfoliation nanocomposite materials could be formed.

Keywords Ca-montmorillonite; 4,4'-Diaminodiphenylether diphenyl ketone; Epoxy resin; Nanocomposite material; XRD

(Ed.: W, Z)