

环氧树脂/层状无机物纳米复合材料

张亚涛, 姜俊青, 张延武^{*}, 刘金盾
(郑州大学化学工程学院, 郑州 450002)

摘要: 概述了近年来国内外环氧树脂/层状无机物纳米复合材料的研究现状, 详细介绍了环氧树脂/蒙脱土、环氧树脂/水滑石及环氧树脂/石墨三种代表性环氧树脂纳米复合材料的制备、性能及研究进展。

关键词: 环氧树脂; 蒙脱土; 水滑石; 石墨; 纳米复合材料

引言

环氧树脂是一类具有良好粘结、耐腐蚀、电气绝缘、高强度等性能的热固性高分子合成材料。它已被广泛地应用于多种金属与非金属的粘结、耐腐蚀涂料、电气绝缘材料、玻璃钢复合材料等的制造^[1]。但实际的生产和应用当中, 人们对其性能提出了越来越高的要求, 希望在提高树脂韧性的同时, 机械性能和耐热性能等也能同时提高。许多研究显示, 环氧树脂和无机纳米材料复合是一种行之有效的改性方法。由于无机纳米材料的表面非配对原子多, 与环氧树脂发生物理或化学结合的可能性大, 因而具有增强增韧的可能^[2]。

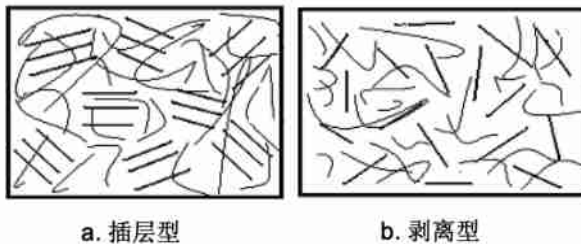


图1 两种类型的环氧树脂/层状无机物纳米复合材料结构示意图

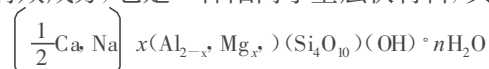
Figure 1 Structure of two types of epoxy resins / layered minerals nanocomposites

层状无机物由于其性能异向性和特殊的层状结构引起了人们的广泛关注, 利用层状无机物插层制备聚合物/无机纳米杂化材料成为高分子领域的一大研究热点^[3]。根据层状无机物的类型, 环氧树脂/层状无机物纳米复合材料可分成三大类: 以蒙脱土(MMT)为代表的——环氧树脂/阳离子型层状无机物复合材料, 以水滑石(LDH)为代表的环氧树脂/阴离子型层状无机物复合材料和以石墨为代表的环氧树脂/层间范德华力结合的无机物复合材料。由于层状无机物自身的特殊结构, 制得的纳米复合材料存在剥离型和插层型两种结构形态(如图1所示)。那么决定两种结构形态的因素是什么, 如何获得所需的结构? 下面就按上述层状化合物的分类分别进行论述。

1 环氧树脂/蒙脱土纳米复合材料的研究进展

1.1 蒙脱土的结构及有机改性^[3]

蒙脱土(MMT)是膨润土的有效成分, 它是一种阳离子型层状材料, 其理论结构式为:



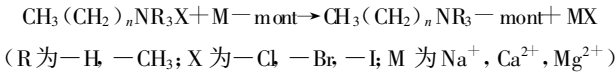
基金项目: 郑州大学引进人才基金资助;

作者简介: 张亚涛(1980—), 男, 河南人, 郑州大学化学工程学院硕士研究生。

^{*} 通讯联系人, Email address: zhangyanwu@zzu.edu.cn.

蒙脱土属于 2:1 型三层结构的粘土矿物,其单位晶胞由二层硅氧四面体中间夹一层铝氧八面体组成,四面体与八面体之间通过共用氧原子相连,其晶胞平行叠置。

蒙脱土具有强烈的亲水性,与聚合物的相容性不好,因此制备环氧树脂/粘土纳米复合材料时必须先对其进行有机化改性。利用长链季铵盐改性剂对蒙脱土进行离子交换处理,可制得有机蒙脱土(OMMT)。蒙脱土有机化改性的反应式如下:



改性后的蒙脱土与有机物有较好的亲和性。正常干燥条件下,蒙脱土的片层间距大约为 1nm,水合或改性后片层间距可达到 2~50nm。

1.2 环氧树脂/蒙脱土纳米复合材料的制备、性能及研究进展

从国内外文献报道来看,插层复合法是目前制备环氧树脂/蒙脱土纳米复合材料的主要方法。按照复合过程,插层复合法可分为插层聚合法和聚合物插层法,前者是先将环氧树脂单体分散、插层进入蒙脱土片层中,然后原位聚合,利用聚合时放出的大量热量,克服蒙脱土片层间的作用力,使其剥离,从而使蒙脱土片层与环氧树脂基体以纳米尺度相复合;后者是将环氧树脂熔体或溶液与蒙脱土混合,利用力学或热力学作用使蒙脱土剥离成纳米尺度的片层并均匀分散在环氧树脂基体中。

制备环氧树脂/蒙脱土纳米复合材料的一般方法如图 2 所示。虽然可以采用 MMT 直接进行混合浸润,但是多数报道仍然采用了有机化处理。有机化处理一方面扩大了层间距,一方面改善了 MMT 与有机物的亲和性。阳离子表面活性剂季铵盐是常用的有机改性剂。制备方法的不同之处主要在于季铵盐种类和固化剂类型的选择。表 1 列出了采用不同改性剂和固化剂所得复合材料的形态结构。

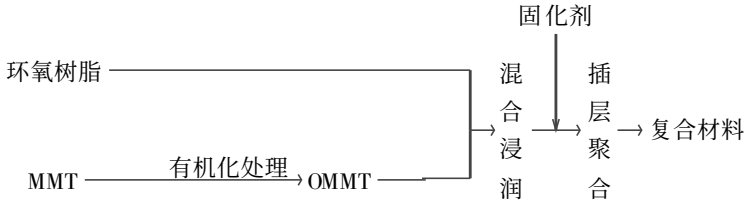


图 2 环氧树脂/蒙脱土纳米复合材料的一般制备方法
Figure 2 The usual preparing method of EP/MMT nanocomposites

表 1 采用不同改性剂、固化剂所得环氧树脂纳米复合材料的形态结构
Table 1 The structure of the epoxy nanocomposites prepared with different modifying agents and curing agents

研究者	改性剂	固化剂	形态结构
吕建坤等 ^[4]	十八烷基三甲基溴化铵	4,4'-二胺基二苯基甲烷(DDM)	剥离型
吕建坤等 ^[4]	十八烷基氯化铵	DDM	插层型
周莹等 ^[5]	十八烷基三甲基氯化铵	M-Q/DDM 混合固化剂	插层型
周莹等 ^[5]	N,N'-二(2-羟乙基)十二烷基甲基氯化铵	M-Q/DDM 混合固化剂	剥离型
哈恩华等 ^[6]	十六烷基三甲基氯化铵	甲基四氢苯酐(MeTHPA)	剥离型
哈恩华等 ^[6]	十六烷基三甲基氯化铵	DDM	插层型
傅万里等 ^[7]	十六烷基三甲基氯化铵	N,N'-二甲基苯胺(BDMA)	剥离型
李萃红等 ^[8]	2,2'-二[4-(4-氨基苯氧基)苯基]-丙烷(BAPP)	DDM	剥离型
徐卫兵等 ^[9]	十六烷基三甲基溴化铵	二亚乙基三胺	插层型
徐卫兵等 ^[10]	十六烷基三甲基溴化铵	桐油酸酐	剥离型
Zhang 等 ^[11]	带有羟乙基的烷基铵盐	四元酸酐	剥离型

从表 1 分析可知:一般而言,亲水官能团越大越多越有利于蒙脱土片层的剥离,酸酐型固化剂有利于蒙脱土片层的剥离。

此外,蒙脱土的离子交换容量和具体固化条件也是影响环氧树脂/蒙脱土纳米复合材料形态结构的主要因素。Kommann 等^[12]研究了蒙脱土离子交换容量对复合材料的合成及结构方面的影响。研究结果

表明,低离子交换容量 CEC (94 meq/100g) 的蒙脱土在膨胀过程中,要先于环氧树脂固化而发生剥离;高离子交换容量 CEC (140 meq/100g) 的蒙脱土的膨胀持续时间对合成剥离型纳米复合材料是至关重要的。TEM 结果显示,低 CEC 蒙脱土的层间距为 9nm,高 CEC 蒙脱土的层间距为 11nm。宋春芳等^[13]认为在合适的固化条件下,当环氧树脂在粘土层间的固化速度大于层外固化速度,达到基本固化时,就能实现粘土的剥离。Chin 等^[14]认为较少的固化剂加入量和不完全固化有利于得到剥离型纳米复合材料。

对于环氧树脂/蒙脱土纳米复合材料的性能研究,目前主要集中在力学性能和热性能上。剥离型纳米复合材料的性能优于插层型纳米复合材料,剥离型环氧树脂/蒙脱土纳米复合材料的力学性能的改善主要表现在拉伸强度与拉伸模量、抗冲击强度及弯曲强度均得到大幅提高^[4~6,11];而热性能的改善主要表现在玻璃化转变温度、热变形温度和热分解温度的提高上^[5,11],且热稳定性和蒙脱土在环氧树脂中的分散形态密切相关^[15]。具体相对增幅数据列在表 2 中。此外,环氧树脂/蒙脱土纳米复合材料的动态存储模量也随蒙脱土含量的增加而增加^[8],Liu 等^[16]的研究结果表明纳米复合材料的断裂性能也明显改善。

于智等^[17]研究了改性剂烷基链长度对复合材料冲击强度的影响,烷基链越长冲击强度越好。Isik 等^[18]在制备过程中引入聚醚型多元醇抗冲改性剂,所得复合材料的冲击强度明显改善。

表 2 环氧树脂/蒙脱土纳米复合材料的力学性能与热性能

Table 2 The thermal and mechanical properties of EP/MMT nanocomposites

研究者	MMT 含量/%	拉伸强度/模量(%)	弯曲强度/%	抗冲强度/%	玻璃化转变温度/℃	热变形温度/℃	热分解温度/℃
周莹等 ^[5]	2	46.5/33		177.8		13.2	
吕建坤等 ^[4]	2~3		10	50			
Zhang 等 ^[11]	3	20.9/~		87.8	14.7	8.7	24.7
哈恩华等 ^[6]	1		19.4	28.1			

Salahuddin 等^[19]成功地制备了填充度高达 70%的剥离型环氧树脂/蒙脱土纳米复合材料,同时保留了环氧树脂的透明性。Park 等^[20]研究了烷基铵离子的热分解对纳米粘土剥离的负面影响,研究表明要达到较好的剥离效果,环氧树脂的固化温度必须低于烷基铵离子的热分解温度。因为固化温度高于烷基铵离子的热分解温度时,粘土层间的环氧树脂的存储模量和可能的增塑效果会降低,只能形成插层型的复合材料。

2 环氧树脂/水滑石复合材料的研究进展

2.1 水滑石的结构及阻燃性能

水滑石(LDH)是一种阴离子型层状材料,由MgO₆八面体共用棱形成单元层,位于层上的Mg²⁺可在一定范围内被半径相似的Al³⁺同晶取代,使Mg²⁺、Al³⁺、OH⁻层带正电荷,层间可交换的阴离子CO₃²⁻与层板正电荷平衡,使这一结构呈电中性。此外在金属氢氧化物层间存在一些水分子。层间阴离子与层板以静电力及通过层间水或层板上的羟基以氢键的方式相结合。

由于其特殊的结构和组成,受热分解时吸收大量热,能降低燃烧体系的温度;分解释放出的水和CO₂气体能稀释、阻隔可燃性气体;分解后的产物为碱性多孔性物质,比表面大,能吸附有害气体特别是酸性气体。因而具有阻燃抑烟双重功能^[21]。

2.2 环氧树脂/水滑石复合材料的制备、性能及研究进展

和蒙脱土相似,水滑石也是一种二维层状材料,差别在于它是阴离子型层状材料,所以同样可以通过离子交换来改变水滑石的层间结构,从而进行有机改性。比如北京化工大学的孙幼松等分别制备了对苯二甲酸柱撑水滑石^[22]和己二酸柱撑水滑石^[23]。由于水滑石是人工合成材料,对于水溶性差的改性剂可以在水滑石合成过程中加入,直接制得有机改性水滑石^[24,25]。

有关环氧树脂/水滑石复合材料制备的报道不是很多,目前在这方面的研究大致如下:
赵芸等^[26]将纳米尺寸水滑石加入到环氧树脂中制备成复合材料,考察了纳米LDH对环氧树脂的阻

燃及抑烟效果。结果表明,在每克环氧树脂中纳米 LDH 的添加量在 0.20~0.60g 范围内,就可显示出显著的抑烟效果,并可使环氧树脂的氧指数略有提高。

徐燕莉等^[24]采用共沉淀法成功制备了 *N*-十四烷基甘氨酸柱撑水滑石(简称 *N*-LDH),实验结果表明,在环氧胶粘剂体系中加入 *N*-LDH 可有效改善其力学性质,当 *w* (*N*-LDH)为 5%时,拉伸剪切强度提高了 53.7%。

Hsueh 等^[25]采用氨基月桂酸作纳米 LDH 的有机插层剂,运用共沉淀法制成了有机纳米 LDH。在固化剂聚氧丙烯肼的作用下,通过与环氧树脂复合,得到了剥离型纳米 LDH/环氧树脂纳米复合材料。实验结果表明,与纯环氧树脂相比,复合材料的热学及力学性能都有明显改善。

此外,Guan 等^[27]把水滑石分散于环氧树脂涂料中,作为铝合金材料的涂层,表现出良好的防腐性能。

与环氧树脂/蒙脱土纳米复合材料相比,环氧树脂/水滑石纳米复合材料除了可以改善材料的力学及热学等性能外,还有良好的阻燃性。虽然目前常用的含卤阻燃体系阻燃效率高,但其在环保上产生的问题不容忽视。而采用纳米水滑石作为新的阻燃剂,其效率高,无污染,有着广阔的发展前景。

3 环氧树脂/石墨纳米复合材料的研究进展

3.1 石墨的结构及导电性能

石墨晶格是由碳元素组成的六角网平面层状结构,层平面上的碳原子以共价键结合,层与层之间以微弱的范德华力结合。层间距为 0.335nm。因此,许多化合物可以插入石墨层间,有些可与层内电子发生局部化学反应,形成层间化合物^[28]。天然鳞片石墨具有优良的导电性,其室温电导率可以达到 10^4 S/cm ^[29]。在不降低有机/无机纳米复合材料优良的物理机械性能条件下,石墨与环氧树脂进行复合而制得的环氧树脂/石墨复合材料,则具有较高的导电性能^[30~34]。

3.2 环氧树脂/石墨纳米复合材料的制备、性能及研究进展

由于石墨的化学惰性,并且石墨不象蒙脱土与水滑石那样具有剩余电荷,所以不能通过离子交换的方法对石墨进行改性。所以,相对于环氧树脂/蒙脱土、环氧树脂/水滑石复合材料,制备环氧树脂/石墨复合材料难度要大。目前对石墨进行酸化膨胀处理^[29]是一种扩大石墨层间距的常用方法。有关可膨胀石墨的合成及应用,于任光等^[31]作了详尽地介绍。

井新利等^[30]用天然鳞片石墨和环氧树脂制备了一种具有良好工艺性、导热性和机械性能的导热复合材料。以具有良好性能的环氧树脂为基体,配以潜伏型固化剂,可以保证较长的存贮期。选用具有优异导热性能的天然鳞片石墨为导热成分,使复合材料具有质轻、耐腐蚀等特点。

翁建新等^[31]研究了环氧树脂/石墨微片复合导电材料的制备方法,结果发现使用稀释剂分散填料不利于该种材料获得较低的电阻率和较好的结构性能,而在电热恒温箱中使环氧树脂升温降低粘度以分散填料,不仅是可行的,而且有利于获得较低的电阻率和较好的结构性能。

韩永芹等^[32]以石墨与环氧树脂为原料通过模压成型得到一种新型导电复合材料,试验结果表明,石墨粒径的减少有利于复合材料强度的提高,导电复合材料的弯曲强度与体积电阻率均随环氧树脂的增加而增加。

Kim 等^[33]采用紫外臭氧对石墨进行改性,并在复合材料制备过程中施加超声波促进石墨片层的分散及剥离,发现多孔层状结构的纳米复合材料导电性优于剥离型纳米复合材料,而力学性能不及剥离型纳米复合材料;对石墨的改性有助于复合材料导电性和力学性能的提高。

Drzal 等^[34]把环氧/石墨纳米复合材料和环氧/蒙脱土纳米复合材料的性能进行了对比,研究结果表明环氧/石墨纳米复合材料的杨氏模量是环氧/蒙脱土纳米复合材料的 3 倍,同时抗阻降低 10 个数量级。

六方氮化硼、氮化铝、五氧化二钽和硫化钼等化合物,具有相似的结构。其中氮化硼外观为白色,因而有时也称氮化硼为类石墨氮化硼或白石墨。它们同样也都可以作为无机填料来制备聚合物复合材料。不同的是,氮化硼具有导热不导电、硫化钼具有润滑的性能。

XU 等^[39]研究了氮化硼、氮化铝微粒/环氧树脂复合材料的热传导性,结果表明,氮化硼、氮化铝微粒/

环氧树脂复合材料的导热系数提高了 97%，当氮化硼的含量为 57vol%时，复合材料的导热系数可达到 103W/m·K，当氮化铝的含量为 60vol%时，复合材料的导热系数可达到 11.0W/m·K，但是作者未对氮化硼、氮化铝在环氧树脂种的具体分散形态进行表征说明。

4 结语与展望

综上所述，三种类型的环氧树脂复合材料由于填料不同而有着特有的性能，尤其是水滑石的阻燃抑烟性能、石墨的导电性能及氮化硼的导热性能。与以往环氧复合材料相比，先进的环氧树脂/二维层状无机物纳米复合材料获得了更多优异的综合性能，但是还存在一些值得深入研究的问题。譬如，改进现有的纳米复合材料制备方法，新型固化剂的开发等等。随着新方法、新理论的创新与形成，环氧树脂/二维层状无机物纳米复合材料一定会有更广阔的应用前景和经济效益。

参考文献:

[1] 陈平, 王德中. 环氧树脂及其应用, 北京: 化学工业出版社, 2004.

[2] 康文韬, 占德权, 沈宁祥. 中国胶粘剂, 2002, 12(3): 55 ~ 61.

[3] 傅万里, 刘竞超. 湘潭大学自然科学学报, 2002, 24(1): 68 ~ 70.

[4] 吕建坤, 柯毓才, 漆宗能, 等. 复合材料学报, 2002, 19(1): 117 ~ 121.

[5] 周莹, 詹晓力, 方和良, 等. 中国塑料, 2004, 18(1): 25 ~ 29.

[6] 哈恩华, 寇开昌, 颜录科, 等. 西北工业大学学报, 2004, 22(2): 251 ~ 255.

[7] 傅万里, 刘竞超. 工程塑料应用, 2002, 30(5): 1 ~ 4.

[8] 李萃红, 朱子康, 史子兴. 塑料工业, 2004, 32(3): 44 ~ 48.

[9] 徐卫兵, 鲍素萍, 聂康明, 等. 应用化学, 2001, 18(6): 469 ~ 472.

[10] 徐卫兵, 鲍素萍, 唐述培, 等. 高分子材料科学与工程, 2002, 18(2): 183 ~ 191.

[11] Zhang K L, Wang L X, Wang F, et al. J Appl Polym Sci, 2004, 91: 2649 ~ 2652.

[12] Kommann X, Lindberg H, Berglund L A. Polymer, 2001, 42: 1303 ~ 1310.

[13] 宋春芳, 林薇薇, 王齐, 等. 复合材料学报, 2003, 20(2): 30 ~ 34.

[14] Chin I J, Albrecht T T, Kim H C, et al. Polymer, 2001, 42: 5947 ~ 5952.

[15] Guo B C, Jia D M, Cai C G. Eur Polym J, 2004, 40: 1743 ~ 1748.

[16] Liu W P, Hoa S V, Pugh M. Composites Sci and Tech, 2005, 65: 307 ~ 316.

[17] 于智, 王登科. 辽宁化工, 2004, 33(5): 261 ~ 266.

[18] Isik I, Yilmazer U, Bayram G. Polymer, 2003, 44: 6371 ~ 6377.

[19] Salahuddin N, Moet A, Hilner N, et al. Eur Polym J, 2002, 38: 1477 ~ 1482.

[20] Park J, Jana S C. Polymer, 2004, 45: 7673 ~ 7679.

[21] 赵芸, 李峰, Evan D G, 等. 塑料, 2002, 31(4): 57 ~ 63.

[22] 孙幼松, 矫庆泽, 赵芸, 等. 应用化学, 2001, 18(10): 782 ~ 784.

[23] 孙幼松, 矫庆泽, 赵芸, 等. 无机化学学报, 2001, 17(3): 414 ~ 417.

[24] 徐燕莉, 吴双九, 王大全. 精细化工, 2004, 21(6): 465 ~ 467.

[25] Hsueh H B, Chen C H. Polymer, 2004, 44: 5275 ~ 5283.

[26] 赵芸, 李峰, Evan D G, 等. 应用化学, 2002, 19(10): 954 ~ 957.

[27] Guan H, Mahajanam S, Wong F. Progress in Organic Coatings, 2003, 47(3, 4): 174 ~ 182.

[28] 吴翠玲, 翁文桂, 陈国华. 华侨大学学报(自然科学版), 2003, 24(2): 147 ~ 150.

[29] 潘玉璠, 于中振, 欧玉春, 等. 高分子学报, 2001, 1: 42 ~ 47.

[30] 井新利, 李立匣. 西安交通大学学报, 2000, 34(10): 106 ~ 110.

[31] 翁建新, 陈国华. 热固性树脂, 2004, 19(4): 13 ~ 15.

[32] 韩永芹, 刘长维, 陶嵘. 工程塑料应用, 2004, 32(1): 10 ~ 13.

[33] Li J, Kim J K, Sham M L. Scripta Materialia, 2005, 53: 235 ~ 240.

[34] Drazl L T, Fukushima H. International SAMPE Symposium and Exhibition (Proceedings), 2003, 48: 1635 ~ 1642.

[35] 于任光, 乔小晶. 材料导报, 2003, 17: 125 ~ 126.

[36] XU Y S, CHUNG D L. Composite Interfaces, 2000, 7(4): 243 ~ 256.

aging when used outdoors and their services lives were thus cut down. In order to protect effectively the polymeric materials from photo-deterioration, the mechanisms of photo-aging and photostabilization of polymers had been studied widespreedly and several types of light stabilizers developed successively. But since the photo-aging of polymers had been being made more and more complicated by the continuously extended ranges of use and deteriorated environment and their photo-protection becoming more and more difficult, the study of the mechanisms of photo-aging and photostabilization of polymers and development of light stabilizers were very active all the way at home and abroad. In the first part of this paper, the mechanisms of photo-aging of polymers were expounded.

Key words: Polymer; Photo-aging; Mechanism

(上接第 51 页)

Research Progress of Epoxy Resins /Layered Minerals Nanocomposites

ZHANG Ya-Tao, JIANG Jun-Qing, ZHANG Yan-Wu, LIU Jin-Dun

(College of Chemical Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450002, China)

Abstract: The research and development of epoxy resins /layered minerals nanocomposites during the last few years are summerized. In this paper the research progress about preparation and properties of EP /MMT, EP /LDH and EP /Graphite nanocomposites as three typical nanocomposites are introduced in detail.

Key words: Epoxy resin; Montmorillonite; Layered double hydroxides; Graphite; Nanocomposites

(上接第 59 页)

[49] Qi L, Göl fen H, M ann S. et al. Chem Eur J, 2001, 7: 3526 ~ 3532.
[50] Qi L, Göl fen H, Antonietti M. Angew Chem Int Ed, 2000, 39: 604 ~ 607.
[51] Yu S H, Antonietti M, Göl fen H, et al. Nano Lett, 2003, 3: 379 ~ 382.
[52] Bates F.S. Science, 1991, 251: 898 ~ 903.
[53] Chen Z R, Komfield J A, Satkowski M M, et al. Science, 1997, 277: 1248 ~ 1253.

Nanomaterials Based on Block Copolymers

LIU Ying, LU Zai-jun^{*}, LI Mei-shun

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Shandong University, Jinan 250100, China)

Abstract: The fabrication of nanomaterials based on block copolymer self-assembly has attracted widespread attention recently. In this paper, the progress in this field has been reviewed, including block copolymers as nanomaterials, block copolymers as templates, and block copolymer-based nanocomposites. Furthermore, their advance in the future was also introduced briefly.

Key words: Block copolymers; Self-assembly; Nanomaterials