

环氧树脂/沸石纳米复合材料的制备及表征

陈艳玲, 袁军华, 范 畴, 叶立庭

(中国地质大学材料科学与化学工程学院, 湖北武汉 430074)

摘要: 提出了一种用原位插入法制取环氧树脂/沸石纳米复合材料的新方法, 详细探讨了钠化、有机化、环氧树脂插入、固化及制备环氧树脂/沸石纳米复合材料的条件, 在实验的基础上确定了最佳条件, 制成了纳米复合材料, 并用 XRD 和 TEM 对其结构进行了表征, 发现纳米复合材料的平均粒径在 50~60 nm 之间, 同时力学性能有明显提高, 可用于高性能的工程塑料和高品质的粘合剂。

关键词: 纳米复合材料; 沸石; 环氧树脂; 插入; 固化。

中图分类号: O633 文献标识码: A

文章编号: 1000-2383(2002)04-0403-05

作者简介: 陈艳玲(1955—), 女, 副教授, 1982 年毕业于武汉大学, 获学士学位, 2001 年毕业于中国地质大学(武汉), 获博士学位, 现从事分析化学、油田化学、材料化学的研究工作。

纳米材料是 20 世纪 80 年代末期诞生的新材料, 是指分散相尺度至少有一维小于 100 nm 的材料, 由于它具有量子尺寸效应、小尺寸效应、表面效应等特点而显示出超强独特的性能, 在很多领域里均有应用。

传统制备纳米材料的方法主要有惰性气体冷凝法、溅射法、化学汽相合成法、等离子法、醇盐水解法、溶液—凝胶法、水热法、高性能机械球磨法、有机配合物前驱法等^[1,2]。用这些方法制作纳米的基体材料单一, 对制作原料要求苛刻, 并且操作复杂, 条件要求严格, 制作成本高, 限制了纳米材料的应用。近来出现的插层复合^[3~6]引起广大研究者的关注。这种方法制备无机物/有机物复合纳米材料一般有两种方式^[7], 单体预先插入无机物片层间然后原位聚合成高分子即单体插层原位聚合方法, 如尼龙-6/蒙脱土纳米复合材料^[8]; 或高分子在溶液中或聚合物熔体直接插入而形成纳米复合材料即高分子直接插层法, 如硅橡胶/蒙脱土纳米复合材料^[9]。

沸石是一族含水的由硅氧四面体和铝氧四面体所形成的骨架状构造铝硅酸盐矿物, 其内部有许多大小均一的开放性孔洞和通道。利用这些孔洞和通道来插入高分子聚合物可以制作一种新型无机物/有机物纳米复合材料^[10]。

目前, 文献中对粘土(膨润土)/有机物复合材料研究报道^[11~14]得较多, 但对沸石/有机物纳米复合材料很少涉及。本文利用沸石的特性, 通过钠化、有机化、环氧树脂插入、固化, 制成环氧树脂/沸石纳米复合材料, 并对其结构和性能进行了表征。

1 实验部分

1.1 钠化

原沸石矿(河南信阳)经粉碎过 80 目筛, 称取 5 g 沸石, 加 80 mL 3 mol/L NaNO₃(分析纯)在水浴(80 °C)中搅拌 4 h 抽滤, 干燥。

1.2 沸石的有机化

量取 150 mL 5% 的十六烷基三甲基溴化铵(上海三爱思试剂有限公司, 化学纯)置于 250 mL 的圆底烧瓶中, 加热至水浴 80 °C, 称取 5 g 用 NaNO₃ 活化的沸石, 慢慢分散于十六烷基三甲基溴化铵(1631)中, 在恒温 80 °C 下搅拌 1.5 h, 静置分层后, 取上层溶液过滤、干燥, 取少量粉末用于 X 衍射观测。

1.3 环氧树脂/有机沸石混合物的制备

环氧树脂与有机沸石的溶液混合。将一定量的有机化沸石分散于适量的三氯甲烷(化学纯)中, 室温搅拌充分混合, 加入环氧树脂, 继续搅拌, 蒸馏除

去溶剂。

环氧树脂与有机沸石的直接混合. 将适量的环氧树脂及有机沸石混合搅拌, 制得的混合物保持液体状态, 取少量混合物涂在载玻片上进行 X 衍射测定, 剩余部分备用。

1.4 环氧树脂/有机沸石复合纳米材料的制备

取适量制备好的液体混合物, 将 4, 4'-二胺基二苯甲烷(上海三爱思试剂有限公司, 化学纯)置于烧杯中, 在 50 °C 下充分搅拌, 然后将其中一部分涂在载玻片上, 在固化前进行 X 衍射测定. 环氧树脂: 固化剂的配比为 5 : 4, 固化温度分别为常温和 80 °C, 常温下固化时间为 2 d; 在 80 °C 固化时间为 3 h. 固化后进行扫描电镜观察和 X 衍射观测。

1.5 测试

XRD 是在 D/MAX III B X 光粉晶衍射仪上进行, 以测试沸石孔径的变化, 测试条件为: CuK α 辐射($\lambda=0.154$), 管电压 40 kV, 电流 100 mA, 扫描范围为 $2\theta=3^{\circ}\sim 65^{\circ}$, 扫描速度 5° 。

TEM 观察是将样品固化切片后, 放在铜网上, 在日立 H-800 透射电镜上进行。

2 结果与讨论

2.1 沸石的钠化和有机化

(1) 有机化沸石与原沸石的结构比较. 沸石是一种介孔结构, 具有较强的吸附能力和离子交换能力. 从其 X 衍射图(图 1)可知, 其衍射峰在 $2\theta=6.01^{\circ}$, 其层间距 $d_{001}=0.23$ nm, 经钠化、有机化的沸石的衍射峰移至 $2\theta=4.80^{\circ}$, 其层间距 $d_{001}=0.98$ nm. 显然, 有机化的沸石比原沸石、活化后沸石的比表面积都有明显的增大, 这表明十六烷基三甲基溴化铵已经插入到沸石穴间, 增大了沸石的孔径。

(2) 影响钠化(活化)的因素. 影响沸石钠化的因素有: NaNO_3 浓度、搅拌时间、水浴温度、沸石的粒度. 经实验发现, Na^+ 浓度在 2~4 mol/L, 搅拌时间为 4~6 h, 水浴温度为 $(80\pm 5)^{\circ}\text{C}$, 沸石粒度为 80~100 目较好。

(3) 影响有机化的因素. 影响有机化的因素有: 十六烷基三甲基溴化铵的百分比浓度、水浴的温度、搅拌的时间. 由表 1 可知, 水浴的温度为 80~90 °C, 十六烷基三甲基溴化铵的浓度为 5%, 搅拌的时间为 1.5~2 h 为好. 搅拌时间大于 2 h 后, 有机化程度并没有明显提高. 浓度过低、温度过低、搅拌时间短都会影响有机化的效果. 浓度高, 搅拌时泡沫多,

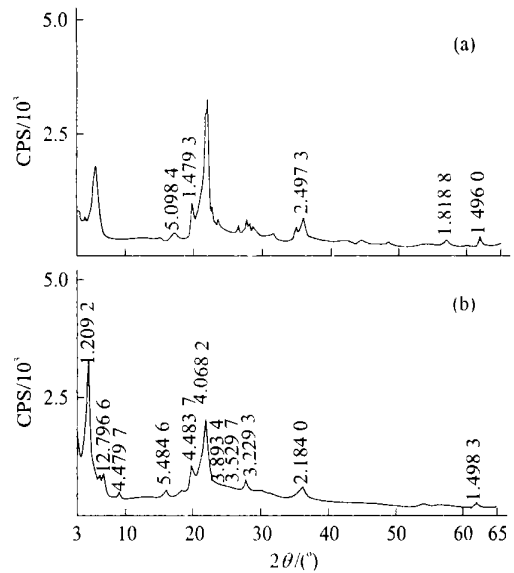


图 1 沸石(a)及有机化沸石(b)的 X 衍射图
Fig. 1 XRD pattern of zeolite (a) and organo zeolite (b)

表 1 温度、浓度、时间对有机化的影响

Table 1 Influence of temperature, concentration and mixing time on zeolite organizing

序号	$\theta/^{\circ}\text{C}$	1631 浓度/%	t/h	w(有机化沸石)/%
1	70	4	1	2.6
2	70	5	1.5	3.2
3	70	6	2	9.4
4	80	4	1.5	8.9
5	80	5	2	58.2
6	80	6	1	7.8
7	90	4	2	8.3
8	90	5	1	7.5
9	90	6	1.5	49.8
10	80	5	2.5	58.9
11	90	5	3	59.3
12	85	5	3.5	59.1

对有机化不利; 温度高, 同样也会产生大量泡沫. 沸石经钠化、有机化后, 分成三层, 最下面一层为硅酸盐, 中间为十六烷基三甲基溴化铵溶液, 最上面一层为有机化的沸石. 有机化沸石含量愈高, 表明沸石有机化程度越高。

2.2 环氧树脂对有机沸石的插入

(1) 直接混合法与间接法的比较. 从直接混合法和间接混合法制得的混合物的 XRD 谱图(图 2)可以看出: 两种方法所得环氧树脂/有机沸石的 XRD 衍射几乎完全相同: 有机沸石原有的在 $2\theta=4.80^{\circ}$ 的衍射峰消失, 取而代之的是在 $2\theta=2.60^{\circ}$ 处的衍射(见图 2). 通过直接法和间接法得到的环氧树脂/

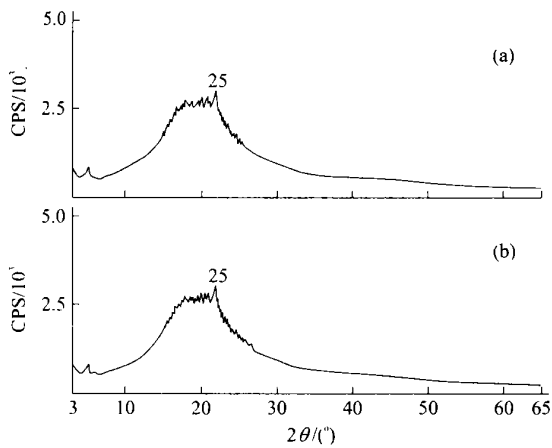


图 2 环氧树脂/有机沸石的 X 衍射图

Fig. 2 XRD pattern of epoxy resin/ organozeolite synthesized by direct method (a) and indirect method (b)

a. 直接法; b. 间接法

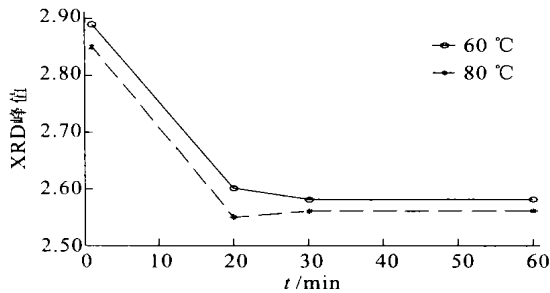


图 3 环氧树脂/有机沸石 96% 在不同混合时间、温度的衍射峰位置

Fig. 3 XRD peaks of epoxy resin/ organozeolite 96% in different mixing times and different temperatures

有机沸石的混合物静止 2 d 后, 没有分层现象, XRD 谱图显示衍射峰没有发生变化, 说明存放过程中环氧树脂未从有机沸石穴间析出。

以上结果说明: 首先, 无论使用直接混合还是间接混合法, 环氧树脂分子可以插入到沸石穴间, 尤其采用直接法, 不需要溶剂或特殊处理, 在 60~80 °C 搅拌混合一段时间即可插入沸石穴间; 其次, 穴间可容纳的环氧树脂量有一定的饱和值, 达到该值后, 继续延长混合时间, 并不能使穴径进一步增大; 另外, 环氧树脂在有机沸石穴间相对稳定, 长时间存放后不会从有机沸石穴间析出。

(2) 混合温度和时间(直接法)对环氧树脂插入沸石行为的影响. 从图 3 实验结果可以看出有机沸石和环氧树脂混合后的衍射峰均出现在比有机沸石更低角度的位置上, 且随着时间的增加, 温度的升高

逐渐向更低角度移动, 但并不消失, 这说明环氧树脂容易插入到有机沸石穴间, 其原因可能是环氧树脂在沸石穴间的溶剂化作用能足以克服环氧树脂间的范德华力和沸石穴间弱的作用力, 而使沸石穴腔膨胀从而插入沸石中. 图 3 同时说明环氧树脂与有机沸石混合 20~30 min 就达到环氧树脂插入的饱和值。

2.3 有机沸石/环氧树脂固化的影响因素及结构表征

(1) 有机沸石的掺入量和温度对固化结果的影响. 实验研究了掺入的沸石含量对制取环氧树脂/沸石纳米复合材料的影响, 结果见表 2。

表 2 不同含量沸石固化后的 XRD 分析

Table 2 Relation between peaks and organozeolite concentration

w (掺入的有机沸石)/%	1	3	5	7
衍射峰	无	无	无	有

表 3 不同的固化温度所需的固化时间

Table 3 Relation between cured temperature and cured time

固化温度/°C	25	60	80	120	160
固化时间/h	24	6	3	0.7	0.1

从表 2 可以看出当复合材料掺入的有机沸石含量超过 7% 时, 固化后的复合材料出现衍射峰, 其晶格结构没有破坏, 不能够制得纳米复合材料. 所以, 有机沸石的含量应控制在 3%~5%. 在不同的温度下, 其所需要的固化时间不同(表 3). 从表 3 可知, 固化温度越高, 固体所需时间越短. 但固化温度越高, 对模具的损害越大. 一般在 60~80 °C 固化即可。

(2) 有机沸石/环氧树脂固化的结构. 对浇模固化得到的环氧树脂/有机沸石复合材料进行 XRD (图 4) 分析, 发现有机化的沸石在环氧树脂固化后其衍射峰全部消失, 猜想可能是环氧树脂在有机沸石穴间内部发生交联放热反应使沸石穴腔大大膨胀甚至完全撑裂。

从环氧树脂/有机沸石固化后的样品的透射电镜图(图 5)中可看出, 环氧树脂/有机沸石固化后, 形成一种粒径为 50~60 nm 小颗粒互相团聚在一起的紧密堆积结构, 而沸石(未改性)是一种疏松的介孔组织结构. 显然, 固化后的环氧树脂/沸石纳米复合材料结构与沸石的天然结构迥然不同, 说明了这种紧密堆积的纳米结构正是由于环氧树脂的插入, 使得沸石穴腔撑裂而形成的。

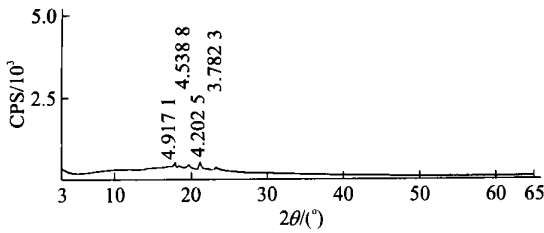


图 4 环氧树脂/有机沸石固化后的 X 衍射图

Fig. 4 XRD pattern of cured epoxy resin/ organozeolite



图 5 环氧树脂/有机沸石复合材料的扫描电镜($\times 2700$)

Fig. 5 TEM photograph of cured epoxy resin/ organozeolite nanocomposite

2.4 有机沸石/环氧树脂纳米复合材料的力学性能在 NHY 型冲击试验机(河北承德材料试验机厂)上,按 GB1043—79 测试有机沸石/环氧树脂纳米复合材料的冲击强度,结果表明:该纳米复合材料的冲击强度比纯环氧树脂的冲击强度提高了 130%。

3 结语

本文在原位插层法的基础上插入合成环氧树脂/沸石纳米复合材料,其工艺简单,条件易控制,设备要求不高,成本低。这种环氧树脂/沸石纳米复合材料在高性能工程塑料、高品位的粘合剂等领域里的实用价值大,应用前景好,值得推广。

参考文献:

[1] 严东生. 纳米材料的合成和制备[J]. 无机材料学报, 1995, 1(10): 1.

YAN D S. Synthesis and fabrication of nanostructured ma-

terials [J]. Journal of Inorganic Materials, 1995, 1(10): 1.

[2] 汪信, 陆路德. 纳米金属氧化物的制备及应用的若干进展[J]. 无机化学学报, 2000, 2(16): 14.

WANG X, LU L D. Progress of preparation and applications of metal oxide nanocrystallines [J]. Chinese Journal of Inorganic Chemistry, 2000, 2(16): 14.

[3] Theng B K G. The chemistry of clay-organic reactions [M]. London: Adam Hilger, 1979.

[4] Theng B K G. Formation and properties of clay-polymer complexes [M]. Amsterdam: Elsevier, 1979.

[5] 刘晓辉, 范家起, 李强, 等. 聚丙烯/蒙脱土纳米复合材料 I. 制备、表征及动态力学[J]. 高分子学报, 2000, 5: 563.

LIU X H, FAN J Q, LI Q, et al. Polypropylene/montmorillonite nanocomposites preparation characterisation and dynamic methnical propretites [J]. Acta Polymerica Sinica, 2000, 5: 563.

[6] 徐卫兵, 何平笙. Arrami 法研究环氧树脂/蒙脱土/咪唑纳米复合材料的固化动力学[J]. 功能高分子学报, 2001, 14(1): 66.

XU W B, HE P S. Study on cure kinetics of epoxy resin/montmorillonite/midazole nanocomposite by Arrami equation [J]. Journal of Functional Polymers, 2001, 14(1): 66.

[7] 陈光明, 毛永梅, 漆宗能. 甲苯-2, 4-二异氰酸酯修饰蒙脱土及聚苯乙烯/蒙脱土纳米复合材料的制备与表征[J]. 高分子学报, 2000, 10(5): 599.

CHEN G M, MAO Y M, QI Z N. Modification of montmorillonite with toluene-2, 4-di-isocyanate and preparation and characterization of polystyrene/montmorillonite nanocomposite [J]. Acta Polymerica Sinica, 2000, 10(5): 599.

[8] 刘立敏, 朱晓光, 漆宗能. 尼龙 6/蒙脱土纳米复合材料的等温结晶动力学研究[J]. 高分子学报, 1997, (5): 519.

LIU I M, ZHU X G, QI Z N. Kinetics of isothermal crystallization for nylon 6/montmorillonite nanocomposites [J]. Acta Polymerica Sinica, 1997, (5): 519.

[9] 赵竹第, 李强, 欧玉春, 等. 尼龙 6/蒙脱土纳米复合材料的制备、结构与力学性能的研究[J]. 高分子学报, 1999, 71: 1133.

ZHAO Z D, LI Q, OU Y C, et al. Synthesis, structure and mechanical properties of nylon 6/montmorillonite nanocomposites [J]. Acta Polymerica Sinica, 1999, 71: 1133.

[10] 中国科学院地质研究所. 沸石矿物与应用研究论文集 [M]. 北京: 科学出版社, 1979.

Geology Institute of Chinese Academy of Sciences. The research paper series of zeolite and its application [M] . Beijing: Science Press, 1979.

[11] Akane O, Masaya K, Toshio, et al. Synthesis and characterization of a nylon 6-clay hybrid [J] . Polymer Preprints, 1987, 28(2): 447—451.

[12] Philip B M, Emmanuel P, Giannelis E. Synthesis and barrier properties of poly (ε-caprolactone)-layered silicate naocomposites [J] . Journal of Polymer Science, 1995, 33

(5): 1047—1051.

[13] Kelly P, Akelah A, Qutubuddin S, et al. Reduction of residual stress in montmorillonite/ epoxy compounds [J] . Journal Materials Science, 1994, 29: 2274—2278.

[14] Luca B, Mauro A R, Francesco C. Functionalization of montmorillonite by methyl methacrylate polymers containing side-chain ammonium cations [J] . Polymer, 1994, 35(15): 3296—3301.

Characterization and Preparation of Epoxy Resin/ Zeolite Nanocomposite

CHEN Yan-ling, YUAN Jun-hua, FAN Chou, YE Li-ting

(Faculty of Material Sciences and Chemistry Engineering, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China)

Abstract: This paper proposes a new method to synthesize the epoxy resin/zeolite nanocomposite. In this method, zeolite was previously treated with sodium nitrate, and organized with ceyltrimethyl ammonium bromide. Epoxy resin was interposed in the cavity of zeolite and polymerized in situ. Then, the polymer mixtures were solidified by pp'-diaphenyl-methane to prepare for nanocomposite. The synthesis condition such as mixing temperature, mixing time and concentrations are discussed extensively, and the epoxy resin/zeolite nanocomposite was characterized by XRD and TEM. This composite is found to be formed by the nanometer aggregated particles, ranging from 50 to 60 nm in diameter based on the analysis of the TEM image. The epoxy resin/zeolite nanocomposite exhibits dramatic increases in their mechanical properties, which can be used in engineering plastic and high quality adhesive.

Key words: nanocomposite; zeolite; epoxy resin; interpose; solidify.

(上接 366 页)

别是九龙瀑布,九瀑连珠,原始状态保存完好,极有开发价值。

(4) 交通与区位优势,周边旅游资源。郧县为原郧阳府、郧阳地区所在地,明代以来即为鄂西北及鄂豫陕交界区域的政治经济文化中心之一。郧县水路、铁路、公路交通均较为便利。长江最大的支流汉江自西向东穿腹而过。209 国道线由北向南犹如十字贯穿全境。襄渝铁路跨越郧县境内。郧县周边旅游资源有武当山(距郧县不到 100 km)、神农架(不到 200 km)、古隆中(约 240 km)。可以考虑把郧县本地的旅游资源与周边的旅游资源联系起来,使郧县成为武当山、神农架、西安等旅游线路的重要一环。

2 郧县恐龙蛋产地保护区建设中的成绩与存在的问题

青龙山恐龙蛋化石群自 1995 年 3 月被发现后,各级党委、政府对恐龙蛋化石的保护工作极为重视,1995 年 8 月县人民政府决定在青龙山设立县级地质遗迹保护区。1996 年 8 月、1997 年 1 月市政府、省政府分别行文批准在该地设立市级、省级地质遗迹保护区。

数年来,郧县主要从 3 个方面入手,使这一举世罕见的地质遗迹得到了较好的保护:(1)切实加强现场管护。恐龙蛋化石发现并经确认后,县政府迅速成立了领导小组,并责成柳陂镇政府和地矿等部门组织发动产地周围群众,进行全方位保护,加强重点区