

文章编号: 2095—0411 (2014) 02 - 0014 - 04

## 凹凸棒土的表面改性及其在不饱和 聚酯树脂中的应用<sup>\*</sup>

蔡 晋<sup>1</sup>, 董如林<sup>1</sup>, 何越江<sup>2</sup>, 陈智栋<sup>1</sup>, 姚 超<sup>1</sup>

(1. 常州大学 石油化工学院, 江苏 常州 213164; 2. 常州同创复合材料有限公司, 江苏 常州 213144)

**摘要:** 采用硅烷偶联剂 KH - 151 对纳米凹凸棒土进行了表面改性, 并将其应用于不饱和聚酯树脂中。在改性温度为 80℃ 的条件下, 经偶联剂表面处理的凹凸棒土与不饱和聚酯树脂显示了良好的相容性, 由此填料与树脂的界面结合强度增大。与纯树脂固化体相比, 质量分数 5% 该填料填充的树脂样品其弯曲强度、断裂最大位移及破坏能量分别提高 20%, 55% 及 100%。

**关键词:** 凹凸棒土; 硅烷偶联剂; 不饱和聚酯树脂; 力学性能

**中图分类号:** TQ 323.4+2

**文献标识码:** A

**doi:** 10.3969/j.issn.2095—0411.2014.02.005

## Surface Modification of Attapulgite and Its Application in Unsaturated Polyester Resin

CAI Jin<sup>1</sup>, DONG Ru-lin<sup>1</sup>, HE Yue-jiang<sup>2</sup>, CHEN Zhi-dong<sup>1</sup>, YAO Chao<sup>1</sup>

(1. School of Petrochemical Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China;  
2. Changzhou Tongchuang Composite Materials Co., Ltd., Changzhou 213144)

**Abstract:** Attapulgite was modified with silane coupling agent KH - 151 and then was used as filler in unsaturated polyester resin. The modified attapulgite obtained at a treatment temperature of 80℃ exhibited an excellent compatibility with unsaturated polyester, which enhanced interface bonding between the filler and the resin in its cured body. As compared with the pure resin, the bending strength, displacement at rupture and fracture energy of the cured body with 5wt% filler increased by 20%, 55% and 100%, respectively.

**Key words:** attapulgite; silane coupling agent; unsaturated polyester resin; mechanical property

凹凸棒土是一种富含镁铝的天然黏土矿物, 在我国的江苏盱眙、六合, 安徽明光等地储量丰富。凹凸棒土的晶体呈针状或纤维状, 长约 1μm、直径 10~25nm<sup>[1-2]</sup>。这种特殊的结构形态使得其作为增强材料在高分子材料中有着良好的应用前景。不饱和聚酯树脂的固化收缩率较高, 因而固化制品

易出现微裂纹缺陷。关于不饱和聚酯树脂的增韧增强改性方法主要有两种, 通过改变树脂的骨架结构合成柔性树脂来改善其制品的脆性<sup>[3]</sup>; 另外, 利用 CaCO<sub>3</sub><sup>[4]</sup>, TiO<sub>2</sub><sup>[5-6]</sup>, SiO<sub>2</sub><sup>[7-8]</sup> 及蒙特土<sup>[9-10]</sup> 等纳米粒子的复合也可获得良好的效果。本实验采用硅烷偶联剂对凹凸棒土粒子表面进行改性, 然后将其

<sup>\*</sup> 收稿日期: 2013 - 09 - 22。

基金项目: 江苏省自然科学基金 (BK2009748)。

作者简介: 蔡晋 (1985—), 男, 江苏泰州人, 硕士生。通讯联系人: 董如林 (1967—), E-mail: dongrl@cczu.edu.cn

应用于不饱和聚酯树脂中。实验的主要目的是探索凹凸棒土粒子表面改性的合适条件, 考察其对不饱和聚酯树脂的固化特性、弯曲强度以及最大应变等力学性能的影响。

## 1 实验部分

### 1.1 主要试剂与仪器

硅烷偶联剂 (KH - 151 型,  $\geq 98.0\%$ ), 南京曙光化工有限公司; 凹凸棒土, 江苏南大紫金科技有限公司; 不饱和聚酯 (9605 型)、过氧化甲乙酮及环戊酸钴, 常州市同创复合材料有限公司; 正丁醇 ( $\geq 99.0\%$ )、无水乙醇 ( $\geq 99.7\%$ )、浓硝酸 ( $65\% \sim 68\%$ ), 国药集团化学试剂有限公司。

日本电子 (JEOL) JSM - 6360LA 扫描电子显微镜; XHR - 151 型塑料洛氏硬度计, 上海材料试验机厂; 杭州普瑞特仪器有限公司 AGS - 10kN 电子万能材料试验机; 美国 TA 公司 SDTQ - 600 型热分析仪; 上海圣欣科学仪器有限公司 DHG - 9036A 电热恒温干燥箱。

### 1.2 凹凸棒土的表面改性

在 30mL 无水乙醇及 70mL 二次蒸馏水的混合溶剂中加入 2.0mL 硅烷偶联剂。将该溶液于水浴 (温度  $T = x$ ) 中加热 30min, 加入 10g 凹凸棒土 (标记为 AT) 样品, 超声分散 15min, 然后调节悬浊液酸度至  $\text{pH} = 3$ 。将该悬浊液继续于水浴中处理 3h, 接着进行固液分离, 分离后的固体样品用蒸馏水洗涤后加入到适量的正丁醇中进行共沸蒸馏脱水。脱水后的粉末在  $100^\circ\text{C}$  烘箱干燥 1h, 得到的样品标记为  $\text{AT}_x$ , 其中  $x$  表示所设定的水浴温度。改性凹凸棒土的热性能采用热分析仪进行分析。

### 1.3 复合材料试样的制备

选用过氧化甲乙酮及环戊酸钴分别作为引发剂和促进剂。纳米尺寸填料的复合量一般  $< 10\%$ , 本实验在选定的填料含量情况下, 考察偶联剂的修饰对树脂固化试样力学性能的影响。在不饱和聚酯树脂 (UP) 中加入质量分数为  $5\%$  的凹凸棒土样品, 搅拌分散后再利用超声波分散 5 min, 加入质量分数为  $1\%$  树脂作为促进剂及固化剂, 搅拌分散得到均匀的树脂糊体系, 将树脂糊注入到圆形 ( $\Phi 40\text{mm}$ ) 或长方形 ( $120 \times 15\text{mm}^2$ ) 模具中, 控

制试样的厚度为 10mm 左右, 室温固化 24h 后取出样品, 进行硬度及弯曲强度的测试。固化试样依照添加的填料分别标记为 AT - UP 或  $\text{AT}_x$  - UP。

### 1.4 样品力学性能的测试

样品的硬度采用塑料洛氏硬度计测定。样品弯曲强度的测定在电子万能材料试验机上完成, 铁砧跨度设为 100mm, 压头下降速度设定为  $2\text{mm}/\text{min}$ 。试样的破断面采用扫描电子显微镜观察。

## 2 结果与讨论

### 2.1 凹凸棒土的热重分析

图 1 表示 AT、AT40、AT60 及 AT80 样品的 TG 曲线。温度在  $200^\circ\text{C}$  以下时, 所有样品的 TG 曲线几乎重叠在一起, 该温度区域的重量损失为样品吸附的水分挥发所引起。在  $200 \sim 400^\circ\text{C}$  区域, 改性后凹凸棒土样品失重速率明显大于未改性凹凸棒土, 这一差别主要是由于改性样品中偶联剂的氧化分解所致。在  $400^\circ\text{C}$  以上的温度区域, 改性前后的凹凸棒土的 TG 曲线几乎平行。  $550^\circ\text{C}$  处, AT40、AT60、AT80 与 AT 样品间的失重量差分别为  $2.2\%$ 、 $2.8\%$  及  $3.0\%$ 。这一实验结果说明, 通过改性工艺, 偶联剂已吸附到凹凸棒土粒子的表面, 并且在实验工艺温度范围内, 其吸附量随温度的升高而增大。KH151 在凹凸棒土表面的化学吸附反应如式 (1)。

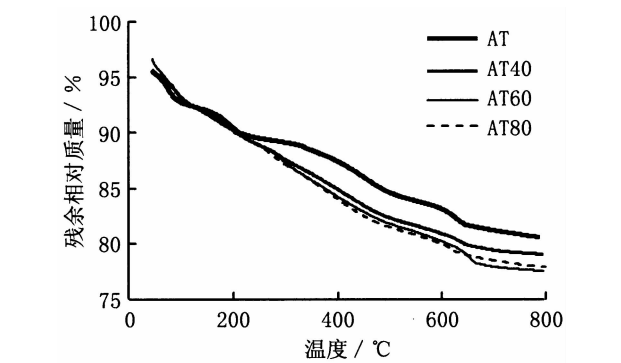
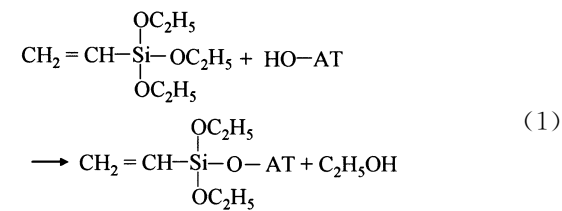


图 1 AT、AT40、AT60 及 AT80 样品的 TG 曲线  
Fig. 1 TG curves of AT, AT40, AT60 and AT80 samples

2.2 不饱和聚酯树脂的固化特性

表 1 列出了纯树脂, 含凹凸棒土树脂糊体系的胶凝化时间及相应固化试样硬度的测试结果。可以发现, 纯凹凸棒土加入到树脂中, 延长了树脂的胶凝化时间, 但经偶联剂包覆后, 这一影响作用明显

表 1 树脂体系的胶凝化时间及相应固化试样的硬度  
Table 1 Gelation time of resin system and hardness of corresponding cured sample

测试项目	AT - UP	AT40 - UP	AT50 - UP	AT60 - UP	AT70 - UP	AT80 - UP	AT90 - UP	UP
胶凝时间/ min	17	12	9	9	8	8	8	7
洛氏硬度	72	106	111	112	105	109	112	119

2.3 复合材料的弯曲试验

图 2 表示 AT40 - UP~AT90 - UP 固化试样的弯曲试验应力 - 位移曲线。其中, AT80 - UP 表现了较高的弯曲模量及强度, 并且具有最大的断裂位移值。凹凸棒土表面改性温度在 80℃ 以下时, 随着处理温度的上升, 固化试样的弯曲强度增大, 处理温度为 90℃ 时, 弯曲强度出现了下降现象。较低改性处理温度相应的固化试样显示了较小的弯曲强度, 其原因主要有两方面。第一, 凹凸棒土填料在树脂中的分散性较差, 不能发挥纳米填料的增强增韧作用。第二, 树脂交联密度较低, 因而弯曲模量较低。

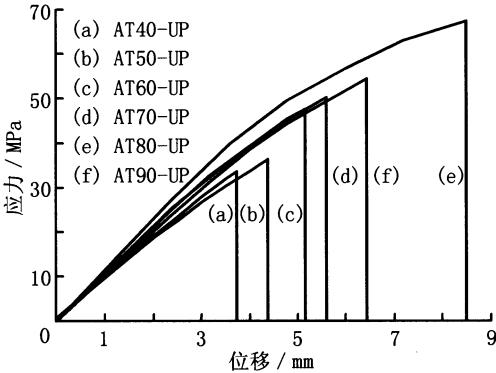


图 2 凹凸棒土的改性温度对固化试样力学性能的影响  
Fig. 2 Effect of modification temperature for attapulgite on the mechanical property of cured sample

图 3 表示 UP、AT - UP 及 AT80 - UP 固化试样弯曲试验的应力 - 位移曲线。UP 固化试样在整个试验过程中基本表现为弹性变形, 而 AT80 - UP 在位移较小的弹性范围内, 其模量与纯树脂相当, 但是强度与最大位移却分别提高了 20% 及 55%。依据 Griffith 理论<sup>[10]</sup>, 材料的强度可由下式表示:

减弱。与纯树脂相比, AT80 填充树脂糊有相近的胶凝化时间, 但 AT 填充的树脂糊其胶凝化时间延长了一倍以上。相应样品的硬度显示了相似的规律, 即纯凹凸棒土相应试样表现较小的硬度值, 而改性凹凸棒土相应试样则显示与纯树脂试样相近的硬度值。

$$\sigma = A ( E \gamma / C )^{0.5} \tag{2}$$

式中:  $E$ —为材料的弹性模量,  $\gamma$ —有效表面能,  $C$ —有效缺陷尺寸,  $A$ —比例系数。

根据这一理论, 复合材料中的缺陷尺寸依赖于填料粒子的大小。填料粒子尺寸越小, 形成的缺陷就越小, 材料的强度也就会越高。因此, 与微米尺寸的普通填料相比, 纳米凹凸棒土能显著减小缺陷尺寸, 有效提高材料的强度。

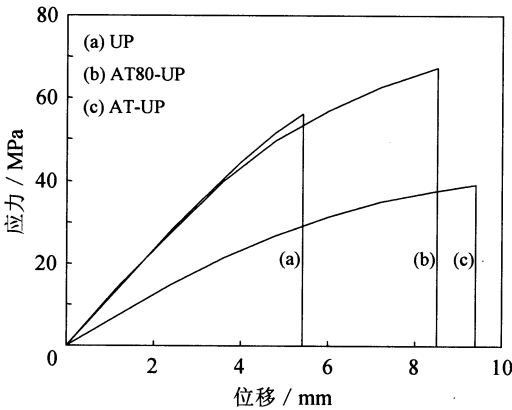


图 3 凹凸棒土及其改性对固化样品力学性能的影响  
Fig. 3 Effects of attapulgite and its surface modification on the mechanical property of cured sample

当达到树脂基体破坏的最大应变时, 复合材料中的纳米尺寸的填料由于与树脂基体优异的界面结合性能而阻止了基体裂纹的扩展, 使得 AT80 - UP 复合材料的应变及承受的应力能持续的增大。偶联剂的表面修饰, 一方面使纳米凹凸棒土在树脂中能获得良好的分散性, 另一方面由于偶联剂参与树脂的交联反应, 因而大大提高了填料粒子与树脂基体的界面结合强度。所以虽然其添加的量较少, 但是能较大幅度地提高树脂的强度。图 3 中曲线与横轴所包围的面积反映了材料破坏过程中所消耗的能量。显然, 在所有样品中, AT80 - UP 具有最

大的破坏能量,与UP样品相比,其破坏消耗的能量提高了约100%。AT-UP样品弯曲模量较低,与纯树脂固化体相比,其弯曲强度下降了30%,然而其断裂最大位移达到了9.4mm,相对增大了73%。一方面,AT填料的使用延长了树脂的胶凝时间,固化样品的交联密度相应较低。另一方面,由于AT填料与树脂的相容性较差因而分散性不佳,同时两者的界面缺乏牢固的结合强度,由此AT填充的固化样品在弯曲试验中显示了较小的模量及较大的破坏应变。

图4表示AT80-UP及AT-UP试样断面的SEM照片。两个样品均显示蜂窝状断面结构,表现为一些凹陷或凸起。这些密集分布的凹陷或凸起是由于试验过程中树脂基体产生的裂纹在纳米凹凸棒土粒子处受到阻碍发生偏向所引起。前者蜂窝状结构的组成单元尺寸相对较小且分布均匀,而后者则显示了一些较大尺寸的块状凸起。这表明,偶联剂的修饰提高了凹凸棒土粒子在不饱和聚酯树脂中的分散性及其与基体的界面结合强度。正是由于基体中分散的这些凹凸棒土粒子,使得试样弯曲特性表现了由弹性变形向塑性变形的转变,并且使材料显示较大的弯曲强度,材料的韧性得到了改善。

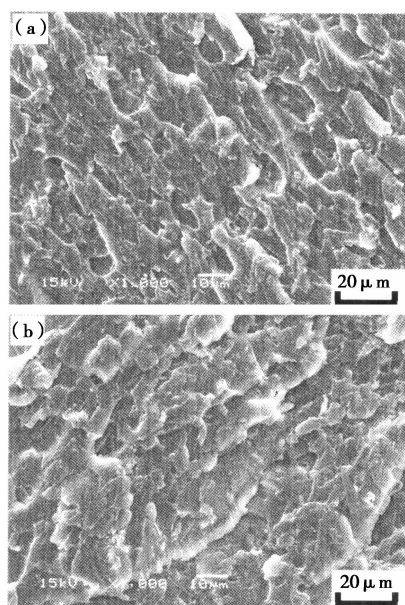


图4 (a) AT80-UP及(b) AT-UP试样断面的SEM照片

Fig. 4 SEM images of the fractured cross-section of (a) AT80-UP and (b) AT-UP samples

### 3 结 论

实验采用硅烷偶联剂KH-151对纳米凹凸棒土的表面进行了改性,将其应用于不饱和聚酯中,测试并分析了纳米凹凸棒土填充树脂样品的力学特性。在40~80℃温度范围内,随着改性处理温度的升高,粒子表面吸附的偶联剂量增大。当纳米凹凸棒土引入到不饱和聚酯树脂中,未经改性的凹凸棒土对树脂具有阻聚作用,使得树脂体系的凝胶化时间延长。凹凸棒土经KH-151改性后,其阻聚作用减弱,处理温度80℃相应的树脂糊体系与纯树脂有相近的凝胶时间。处理温度在80℃以下时,随着温度的上升,复合材料的弯曲强度增大,AT80-UP样品显示了最大的弯曲强度、破坏位移及破坏能量,与纯树脂UP相比,3项指标分别提高了20%、55%及100%。

### 参考文献:

- [1] 仰榴青. 国产凹凸棒土的研究[J]. 江苏理工大学学报, 1995, 16(1): 55-60.
- [2] 钱运华, 金叶玲, 陈振国. 凹凸棒土填充硬聚氯乙烯塑料[J]. 塑料, 1998, 27(2): 37-39.
- [3] 唐克亚, 冯光柱, 尹国强. 改性不饱和聚酯树脂的研究进展[J]. 辽宁化工, 2011, 40(2): 151-155.
- [4] 郑小玲, 徐喻琼, 游敏.  $\text{CaCO}_3$ 对UPR浇铸体拉伸性能的影响[J]. 弹性体, 2006, 16(3): 22-24.
- [5] Xiao Y H, Wang X, Yang X J, et al. Nanometer-sized  $\text{TiO}_2$  as applied to the modification of unsaturated polyester resin[J]. Materials Chemistry and Physics, 2002, 77: 609-611.
- [6] Victor M, EVora F, Arun S. Fabrication, characterization, and dynamic behavior of polyester/ $\text{TiO}_2$  nanocomposites[J]. Materials Science and Engineering, 2003, A361: 358-366.
- [7] 史丽萍, 顾红艳, 路琴, 等. 纳米 $\text{SiO}_2$ 改性不饱和聚酯树脂的研究进展[J]. 固热性树脂, 2010, 25(3): 59-62.
- [8] 雷文, 徐菡芳, 朱智慧. 不同纳米粒子改性不饱和聚酯树脂的对比研究[J]. 热固性树脂, 2008, 23(6): 35-37.
- [9] 董丙祥, 孙海霞, 孙根班. 不饱和聚酯/粘土纳米复合材料的制备与性能[J]. 热固性树脂, 2007, 22(4): 21-23.
- [10] Dhakal H N, Zhang Z Y, Richardson M O W. Nanoindentation behavior of layered silicate reinforced unsaturated polyester nanocomposites[J]. Polymer Testing, 2006, 25: 846-852.