

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2014.06.009

圆锥式混炼器对 EP/ZnO 晶须复合材料性能的影响

张雪焯,潘典坤,陈浩,苏旺,严正

(四川大学高分子科学与工程学院,成都 610065)

摘要:采用自制的圆锥式混炼器对环氧树脂(EP)/ZnO 晶须复合材料进行共混。研究了 ZnO 晶须含量、混炼器混合和机械混合两种方式以及混炼器混炼间隙对 EP/ZnO 晶须复合材料力学性能和导热系数的影响。研究发现,无论采用何种混合方式,随着 ZnO 晶须含量的增加,EP/ZnO 晶须复合材料的力学性能都呈现出先增大后减小的趋势;混炼器混合的效果好于机械混合。EP/ZnO 晶须复合材料的拉伸强度和冲击强度在混炼器混炼间隙为 1 mm、ZnO 晶须质量分数分别为 5% 和 2% 时取得最大值,分别为 31.55 MPa 和 12 kJ/m²,相比同体系下的机械混合方式,EP/ZnO 晶须复合材料的拉伸强度和冲击强度分别提高了 14.3% 和 74.4%。继续增大混炼器混炼间隙会导致 EP/ZnO 晶须复合材料的力学性能变差。EP/ZnO 晶须复合材料的导热系数随 ZnO 晶须含量的增加而增大,但混合方式对其影响不大;当 ZnO 晶须含量相同时,随着混炼器混炼间隙的增大,EP/ZnO 晶须复合材料的导热系数有小幅增加。

关键词:环氧树脂; ZnO 晶须; 混炼器; 性能

中图分类号: TQ323.5 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2014)06-0040-05

Effect of Conical Mixer on Properties of EP/ZnO Whisker Composites

Zhang Xuexuan, Pan Diankun, Chen Hao, Su Wang, Yan Zheng

(College of Polymer Science & Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065, China)

Abstract : A self-made conical mixer was used to improve the dispersion behaviors of ZnO whisker in epoxy resin. Mechanical properties and thermal conductivities were investigated to discuss the influences of the content of ZnO whisker, the ways of the mechanical mixing and the conical mixer mixing, and the mixer clearance of the conical mixer. The results show that, no matter what the mixing method is, the mechanical properties of EP/ZnO whisker composites are increase with increasing ZnO whisker content to some extent and then decrease at higher ZnO whisker content. Compared to the mechanical mixing, better results are achieved when the conical mixer is used. The maximum tensile strength (31.55 MPa) or the impact strength (12.0 kJ/m²) of the composites are obtained with addition of 5% or 2%(mass fraction) ZnO whisker when the mixer clearance is 1 mm with 14.3% or 74.4% increase compared to mechanical mixing. Further increasing mixing clearance of the conical mixer will leads to worse results. Thermal conductivities of the composites is mainly affected by the ZnO whisker content, while mixing method do not have much influence on it. When ZnO whisker content is the same, a small increase of thermal conductivities of the composites is obtained with the increasing the mixer clearance.

Keywords : epoxy resin ; ZnO whisker ; conical mixer ; property

环氧树脂(EP)是一种综合性能优良的热固性树脂,由于其优良的力学性能、耐热性及绝缘性能,被广泛应用于复合材料、涂料、密封材料、粘接剂和电器元件浇注等方面。但是 EP 同时具有质脆、冲击强度差等缺点,限制了其在某些领域的应用。常见的 EP 改性手段包括:热塑性聚合物改性、弹性体改性以及无机填料改性等^[1]。

晶须作为一种高纯度单晶生长的短纤维,高度的取向结构使其具有较高的强度、弹性模量和断裂伸长率。在 EP 中作为增强材料使用较多的是钛酸

钾、氧化锌(ZnO)、硫酸钙等无机晶须,许多工作者在这一方面进行了卓有成效的工作^[2-4]。

填料在 EP 胶液中常见的分散方式是机械搅拌或者利用超声波分散^[1],但是细微填料的比表面积大、表面活性强,颗粒极易发生团聚^[5],机械混合通常需要时间较长,且混合效果不好。利用超声波分散虽然分散效果好,但设备成本高且不利于工业上连续生产。针对以上情况,本课题组自行设计了一

联系人:严正,副教授,主要从事高分子材料新型加工设备研究
收稿日期:2014-03-25

套多级圆锥式剪切混炼器,利用此混炼器,研究了 EP/ZnO 晶须复合材料在强剪切作用下的力学与导热性能,并与传统的机械混合进行了对比。

1 实验部分

1.1 主要原材料

EP: E44,南通星辰合成材料有限公司;

ZnO 晶须: 成都交大晶宇有限公司;

硅烷偶联剂: KH-570,成都科龙化工试剂厂;

固化剂: T31,四川蒲江精细化工厂;

邻苯二甲酸二丁酯、硬脂酸锌: 分析纯,成都科龙化工试剂厂;

白炭黑: 分析纯,成都市荃钰化玻有限公司。

1.2 主要仪器与设备

电子万能拉伸试验机: AG710 型,日本岛津公司;

悬臂梁冲击试验机: XJU-5.5 型,承德市金建检测仪器有限公司;

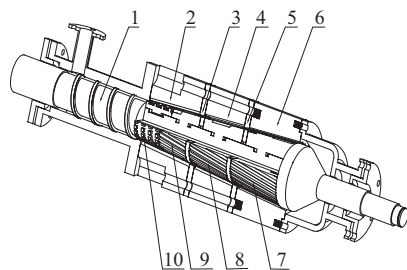
电子恒速搅拌机: DSI2-2 型,上海医械专机厂;

真空干燥箱: ZK-82B 型,上海实验仪器总厂;

热常数分析仪: 2500-QT 型,瑞典 Hot-Disk 公司;

浇注模具: 自制;

多级圆锥式混炼器: 自制。多级圆锥式混炼器由驱动系统、混炼系统和调节系统组成^[6],其中混炼系统如图 1 所示,主要由销钉式分散块、圆锥形螺纹式剪切块、挡流板及带有凹槽的外壳构成。各元件通过平键固定在主轴上,在主轴两端设有调节系统。调节系统包括: 滑座、轴承座和调节元件。通过调节元件可使轴承座在滑座内移动,进而改变剪切块与对应壳体的间距,即混炼间隙。



1—输送螺纹;2—粗螺纹壳体;3—挡流板 I;4—细螺纹壳体;
5—挡流板 II;6—微螺纹壳体;7—微螺纹剪切块;8—细螺纹剪切块;
9—粗螺纹剪切块;10—销钉式分散块

图 1 多级圆锥式混炼器混炼系统结构示意图

当 EP/ZnO 晶须复合材料胶液由加料口进入料筒后,经由螺杆带动而向前运动,首先被分散块上

的销钉反复分割,不断改变流料的流动方向。随后因为圆锥形螺纹剪切块的不断旋转而使其与对应壳体上的凹槽通道不断更替,胶液不断地被拖曳、剪切、分散。圆锥形的螺纹剪切块和外壳共分为 3 组,依次达到粗分散、细分散和精分散的目的。挡流板能防止胶液过于快速地通过混炼器,增强分散效果。

1.3 实验方法

实验流程如图 2 所示。首先按质量比 50:1 的比例称取 ZnO 晶须和硅烷偶联剂,再将硅烷偶联剂溶解于一定量的乙醇溶液中(乙醇:水:硅烷偶联剂的质量比为 90:10:5),将 ZnO 晶须加入到上述溶液中,搅拌均匀后烘干,得到经过表面处理的 ZnO 晶须。按实验配方(见表 1),将不同比例的 ZnO 晶须与其它助剂加入 EP 胶液中,在 60℃ 条件下恒温搅拌 30 min 进行初步混合。然后将部分初混料加入圆锥式混炼器中混合,剩余部分继续搅拌 90 min,然后分别加入固化剂,经真空脱泡后浇模、固化。对混炼器混合和机械混合方式进行实验对比。

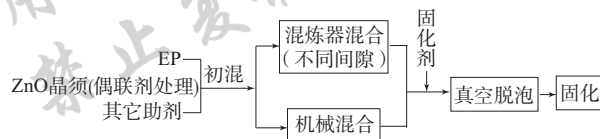


图 2 实验流程图

表 1 实验工艺配方

试样编号	EP	ZnO 晶须	固化剂	邻苯二甲酸二丁酯	硬脂酸锌	白炭黑
1 [#]	100	2	20	15	3	0.2
2 [#]	100	3	20	15	3	0.2
3 [#]	100	5	20	15	3	0.2
4 [#]	100	8	20	15	3	0.2
5 [#]	100	10	20	15	3	0.2
6 [#]	100	20	20	15	3	0.2

1.4 性能测试

拉伸强度按 GB/T 1040-2006 测试,温度为 20℃,相对湿度为 70%,拉伸速率为 5 mm/min;

冲击强度按 GB/T 1843-2008 测试,温度为 20℃,相对湿度为 70%;

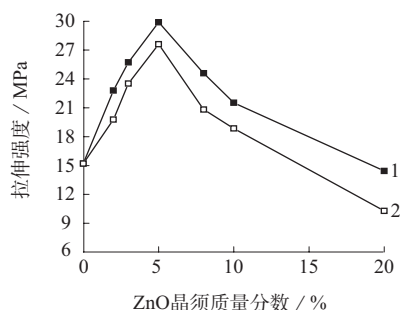
取拉伸后的测试试样端部,打磨平整后,放置 30 min,进行导热系数测定。

2 结果与讨论

2.1 EP/ZnO 晶须复合材料力学性能分析

(1) ZnO 晶须含量对 EP/ZnO 晶须复合材料力学性能的影响。

ZnO 晶须含量对 EP/ZnO 晶须复合材料拉伸强度的影响如图 3 所示。

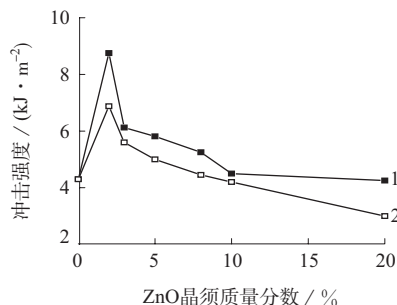


1—混炼器混合,混炼间隙为 2 mm; 2—机械混合

图3 ZnO晶须含量对EP/ZnO晶须复合材料拉伸强度的影响

由图3可以看出,无论采用何种混合方式,随着ZnO晶须含量的增加,EP/ZnO晶须复合材料的拉伸强度都呈现先增大后减小的趋势。当ZnO晶须的质量分数为5%时,复合材料的拉伸强度达到最大,此时,经过混炼间隙为2 mm的混炼器混合与机械混合后,拉伸强度分别为29.9 MPa和27.6 MPa,分别比纯EP提高了96%和81%。这是由于经过偶联剂处理的ZnO晶须与EP基体有良好的粘接,当复合材料受到力场作用时,EP基体内的应力能通过与基体相容性较好的界面层传递给晶须,使应力能分散均匀^[2]。当ZnO晶须质量分数超过5%后,填料开始出现团聚,基体内容易形成裂纹、空洞等缺陷,诱发应力集中,使复合材料的拉伸强度逐步降低,尤其是在ZnO晶须质量分数达到20%时,复合材料的拉伸强度比纯EP还低。此外,还可以看出,经过混炼器混合后,复合材料的拉伸强度比机械混合进一步提高,这是因为普通的机械混合过程,其剪切强度和分散能力有限,而混炼器中有多组剪切、混合元件,能使ZnO晶须在EP基体中达到更为理想的分散状态。

ZnO晶须含量对EP/ZnO晶须复合材料冲击强度的影响如图4所示。



1—混炼器混合,混炼间隙为 2 mm; 2—机械混合

图4 ZnO晶须含量对EP/ZnO晶须复合材料冲击强度的影响

由图4可以看出,随着ZnO晶须含量的增加,EP/ZnO晶须复合材料的冲击强度同样呈现先增大

后减小的趋势,且在相同ZnO晶须含量下,相比机械混合,经混炼器混合的复合材料的冲击强度进一步增加。当ZnO晶须质量分数为2%时,经混炼间隙为2 mm的混炼器处理的复合材料的冲击强度达到最大值,为8.75 kJ/m²,比纯EP提高了103%,比相同情况下的机械混合提高了27%。

刚性无机填料对EP的增韧作用通常可用“裂纹钉铆”和“裂纹偏转”的原理来解释。用硅烷偶联剂处理的ZnO晶须与EP基体在界面上有良好的粘接,能有效地吸收冲击能。同时,混炼器强烈的混合、剪切作用能有效地分散基体中的晶须粒子。当复合材料受到冲击时,能量在基体中的传递与吸收更均匀^[7]。

(2) 混炼器混炼间隙对EP/ZnO晶须复合材料力学性能的影响。

选取ZnO晶须质量分数分别为2%和5%的EP/ZnO晶须复合材料,考察混炼器混炼间隙对复合材料力学性能的影响,结果如图5所示。

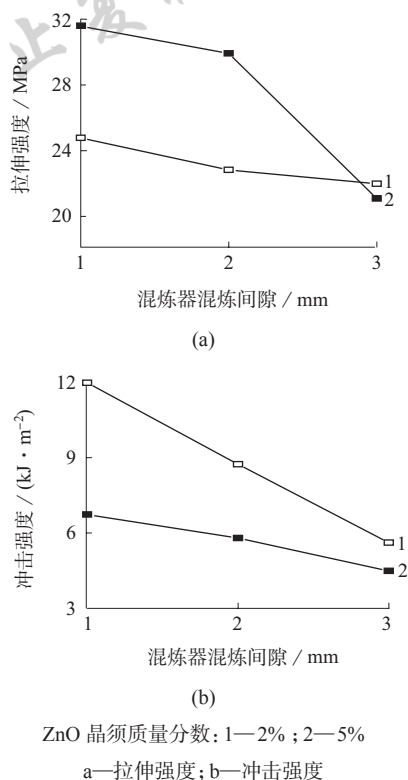


图5 混炼器混炼间隙对EP/ZnO晶须复合材料力学性能的影响

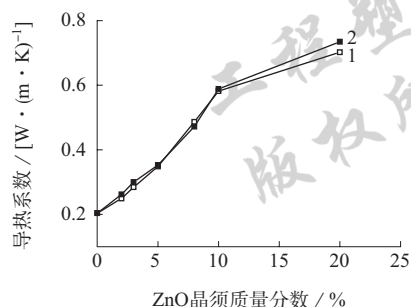
由图5可以看出,随着混炼器混炼间隙的增大,EP/ZnO晶须复合材料的拉伸强度和冲击强度均呈现逐步降低趋势。混炼器混炼间隙为1 mm时,EP/ZnO晶须复合材料的力学性能最佳,EP/ZnO晶须复合材料的拉伸强度和冲击强度分别在

ZnO 晶须质量分数为 5%,2% 时达到最大值,分别为 31.55 MPa,12 kJ/m²,而相同体系下机械混合所得结果分别为 27.60 MPa,6.88 kJ/m²,分别提高了 14.3% 和 74.4%。这是因为混炼间隙越小,复合材料胶液在剪切块中受到的剪切作用越强,ZnO 晶须在 EP 基体中的分布和分散情况越好,当基体受到载荷作用时,能量的传递和吸收越均匀。而随着混炼器混炼间隙增大到 3 mm,胶液在混炼器中受到的剪切作用变小,混炼作用变差,ZnO 晶须发生团聚,导致复合材料力学性能变差,例如 ZnO 晶须质量分数为 5% 的 EP/ZnO 晶须复合材料的拉伸强度和冲击强度分别为 21.05 MPa 和 4.5 kJ/m²,而相同条件下机械混合所得复合材料的拉伸强度和冲击强度分别为 27.6 MPa 和 5 kJ/m²,可见混炼器的混合效果甚至不如机械混合。

2.2 EP/ZnO 晶须复合材料导热系数分析

(1) ZnO 晶须含量对 EP/ZnO 晶须复合材料导热系数的影响。

ZnO 晶须含量对 EP/ZnO 晶须复合材料导热系数的影响如图 6 所示。



1—混炼器混合,混炼间隙为 2 mm; 2—机械混合

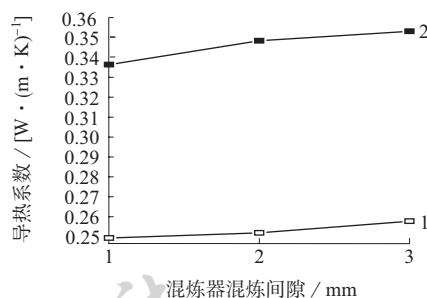
图6 ZnO 晶须含量对 EP/ZnO 晶须复合材料导热系数的影响

由图 6 可以看出, EP/ZnO 晶须复合材料的导热系数主要受 ZnO 晶须含量的影响,而混合方式对 EP/ZnO 晶须复合材料导热系数的影响不如对其力学性能的影响明显,经机械混合所得复合材料的导热系数略微大于混炼器混合所得复合材料的导热系数。这是由复合材料的导热机理决定的,EP 属于无定形聚合物,其热传导主要靠材料内部原子之间的振动,导热性能差,而 ZnO 晶须依靠晶须晶格振动,导热性能好,复合材料的热传导是二者共同作用的结果。当 ZnO 晶须质量分数小于 5% 时,大部分 ZnO 晶须孤立地分散在 EP 基体中,相互之间无法接触,其优良的导热性能得不到发挥,EP/ZnO 晶须复合材料的导热系数增加不明显。当 ZnO 晶须

质量分数大于 5% 时, ZnO 晶须粒子之间的接触增多,开始形成局部导热网络。当众多小导热网路聚集成较大的导热网路时,复合材料的导热系数才明显开始增大。

(2) 混炼器混炼间隙对 EP/ZnO 晶须复合材料导热系数的影响。

图 7 为混炼器混炼间隙对 EP/ZnO 晶须复合材料导热系数的影响。



ZnO 晶须质量分数: 1—2%; 2—5%

图7 混炼器混炼间隙对 EP/ZnO 晶须复合材料导热系数的影响

由图 7 可以看出,虽然不同混炼间隙下复合材料的导热系数差距不明显,但依然可以看出,混炼器的混炼间隙大小与材料的热导率呈正比。实验证明,当 ZnO 晶须的质量分数分别为 2%,5% 时,经机械混合所得 EP/ZnO 晶须复合材料的导热系数分别为 0.26,0.35 W/(m · K),略高于混炼间隙为 1 mm 和 2 mm 时所得结果。这是由于混炼间隙越小,剪切块对复合材料施加的剪切作用越强,晶须被破坏的程度越高,基体内的局部导热网络被破坏程度也越高,传热效果降低,复合材料的导热系数下降。

3 结论

(1) 无论采用何种混合方式,随着 ZnO 晶须含量的增加,EP/ZnO 晶须复合材料的力学性能都呈现先增大后减小的趋势;混炼器混合的效果好于机械混合。

(2) EP/ZnO 复合材料的拉伸强度和冲击强度分别在 ZnO 晶须质量分数为 5% 和 2%、混炼间隙为 1 mm 时取得最大值,分别为 31.55 MPa 和 12.0 kJ/m²,相比同体系下的机械混合分别提高了 14.3% 和 74.4%。继续增大混炼器混炼间隙导致复合材料的力学性能变差。

(3) EP/ZnO 复合材料的导热系数随着 ZnO 晶须含量的增加而增大。当 ZnO 晶须质量分数小于 5% 时,复合材料的导热系数增加不明显。复合材料的导热系数受混合方式及混炼间隙影响较小,同

一体系下随着混炼器混炼间隙的增大,导热系数有小幅增加。

参考文献

- [1] 郭江涛,何亮,马铁成,等.无机纳米粒子增韧改性环氧树脂的研究进展[J].塑料科技,2008,36(12):96-100.
Guo Jiangtao, He Liang, Ma Tiecheng, et al. Research progress on toughening epoxy resin by inorganic nano-particles[J]. Plastics Science and Technology, 2008, 36(12):96-100.
- [2] 张亮,郝文涛.晶须对环氧树脂改性的研究[J].塑料助剂,2013(2):12-17.
Zhang Liang, Hao Wentao. Review on modification of epoxy resin by whiskers[J]. Plastics Additives, 2013(2):12-17.
- [3] 王德波,杨继萍,黄鹏程.硫酸钙晶须改性聚氨酯环氧树脂的粘接性能[J].复合材料学报,2008,25(4):1-6.
Wang Debo, Yang Jiping, Huang Pengcheng. Adhesive properties of calcium sulfate whisker-modified polyurethane-epoxy resins[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2008, 25(4):1-6.
- [4] 孟琨.环氧树脂/碳化硅晶须导热复合材料的制备研究[J].粘

接,2010(2):42-46.

Meng Kun. Preparation of EP/SiCw thermal conductive composites [J]. Adhesion, 2010(2):42-46.

- [5] 周海英.多级磨盘式强剪切分散混炼器对聚烯烃及其碳酸钙填充体系流变行为和分散性能影响的研究[D].成都:四川大学,2006.

Zhou Haiying. Studies on influence of intensive shear and disperse of multi-stage-mill mixer on rheological performance and dispersing of polyolefin and polyolefin / CaCO₃ composites[D]. Chengdu: Sichuan University, 2006.

- [6] 严正.多级圆锥式强剪切分散混炼器:中国,200920079756.4[P]. 2009-12-16.

Yan Zheng, Multi-stage-Conical Intensive Shear and Disperse Mixer:CN, 200920079756.4[P]. 2009-12-16.

- [7] 孟得惠子,潘殿坤,严正.圆锥式强剪切分散混炼器对环氧树脂/硅藻土体系性能影响的研究[J].塑料工业,2013,41(5):64-67.

Meng Dehuizi, Pan Diankun, Yan Zheng. Research on the effect of conical intensive shear and disperse mixer on the property of EP / diatomite blends[J]. China Plastic Industry, 2013, 41(5):64-67.

中科院成功实现甲烷高效转化生产乙烯等化学品

近日,中国科学院大连化学物理研究所包信和院士团队基于“纳米限域催化”的新概念,创造性构建出硅化物晶格限域的单中心铁催化剂,成功实现甲烷在无氧条件下选择活化,一步高效生产乙烯、芳烃和氢气等高值化学品。

中国科学家完成的这一重要科研成果,发表于最新一期国际权威期刊《科学》上,并通过《专利合作条约》(PCT)专利申请,进入美国、俄罗斯、日本、欧洲和中东等国家和地区。目前,中外多家能源和化学企业等都对这一产业变革性技术表现出极大兴趣。

包信和团队在20多年甲烷催化转化研究基础上,将具有高催化活性的单中心低价铁原子通过两个碳原子和一个硅原子镶嵌在氧化硅或碳化硅晶格中,形成高温稳定的催化活性中心;甲烷分子在配位不饱和的单铁中心上催化活化脱氢,获得表面吸附态的甲基物种,进一步从催化剂表面脱附形成高活性的甲基自由基,在气相中经自由基偶联反应生成乙烯和其它高碳芳烃分子,如苯和萘等。

与天然气转化的传统路线相比,包信和团队的研究彻底摒弃高耗能的合成气制备过程,大大缩短工艺路线,反应过程本身实现二氧化碳的零排放,碳原子利用效率达到100%。

加州大学伯克利分校贝尔教授评价称,该成果使甲烷直接转化研究又向前迈出崭新的一步,可能成为未来产业界关注的焦点。德国巴斯夫集团副总裁穆勒认为它是一项“即将改变世界”的新技术,未来推广应用将为天然气、页岩气高效利用开辟一条全新的途径。北京大学纳米科学与技术研究中心主任刘忠范院士表示,甲烷无氧直接催化转化新成果,为高效利用丰富的天然气资源和在中国形成具有原创性知

识产权的甲烷绿色转化新技术奠定了理论基础。

据了解,随着世界范围内富含甲烷的页岩气、天然气水合物、生物沼气等大规模发现与开采,以储量相对丰富和价格低廉的天然气替代石油生产液体燃料和基础化学品,已成为学术界和产业界的研发重点,科学家们一直在探索天然气直接转化利用的有效方法与过程。(工程塑料网)

2020年欧洲塑料门窗销售将新增2.25亿套

日前,德国知名研究机构Ceresana公布了其关于欧洲市场塑料门窗在建筑行业应用的最新研究报告。

随着各国建筑行业的逐渐回温,未来几年欧洲塑料门窗市场有望迎来发展高峰期。据Ceresana预测,2020年整个欧洲市场上塑料门窗销量将新增2.25亿套。

研究人员称,因气候不同,加之消费者偏好各异,欧洲各国对门窗材质的要求也有所差别。尽管如此,塑料尤其是聚氯乙烯(PVC)材质在欧洲门窗市场上占有举足轻重的地位,是该地区广大客户的首选材料。

数据显示,波兰、俄罗斯和土耳其有65%以上的窗框为PVC,但北欧各国则更倾向于木框。

近年来,塑料门窗的生产和应用发展较快,已成为门窗市场主导产品之一。楼市反弹将刺激市场,日益增长的非住宅与住宅建筑的出现,也是门窗需求大幅增长的主要原因。

Ceresana市场分析师指出,塑料门窗的未来从建筑节能大局和行业发展角度来看,是属于高质量、高档次的产品。塑料型材门窗都要走高档产品的路,要以高质量、高档次产品赢得市场。根据欧洲的塑料门窗市场行情,国内门窗企业应多加思考,未来几年,我国塑料门窗发展定位也应向高质量、高档次方向发展。(工程塑料网)