

超声分散制备环氧树脂/纳米 SiO₂ 复合材料研究^{*}

富永祥 林广义 汪传生

(青岛科技大学机电工程学院, 青岛 266061)

摘要 采用超声分散法制备了环氧树脂/纳米 SiO₂ 复合材料, 探讨了不同超声分散时间对复合材料性能的影响。采用扫描电子显微镜、傅立叶变换红外光谱仪、热失重分析仪和硬度计分别表征了复合材料的形态、结构、热稳定性和硬度。结果表明, 随着超声分散时间的延长, 分散效果、热稳定性都呈先提高后降低的趋势, 分散时间为 20 ~ 30 min 时复合材料的性能较佳。

关键词 超声分散 环氧树脂 纳米 SiO₂ 复合材料

环氧树脂(EP)是目前普遍应用的复合材料树脂基体,但其固化后交联密度高,呈三维网状结构,存在内应力大、质脆、耐热性和耐冲击性差等缺点,很大程度上限制了其在高新技术领域的应用^[1]。近年来,聚合物基纳米复合材料以其优异的性能受到人们的关注。无机纳米粒子由于具有独特的量子尺寸效应和表面效应等性质^[2],可以有效地对 EP 进行改性,从而提高复合材料的力学性能和热性能^[3-4]。

然而对于聚合物/无机纳米粒子复合材料,纳米粒子的分散性对纳米复合材料的性能至关重要^[5]。如何将无机材料在纳米尺度上均匀分散于聚合物基体中而制得新型纳米复合材料,已成为亟待解决的问题。这需要同时控制纳米相的形成及与聚合物之间的相容性。纳米 SiO₂ 比表面积大,表面活性高,易发生聚集从而失去应有的作用,其在 EP 中的分散性和与 EP 之间的相界面结构是目前需要解决的关键问题,也是影响复合材料诸多性能的主要因素^[6-7],但此方面的研究报道较少。根据目前的研究现状,EP 基纳米复合材料的制备方法主要有溶胶-凝胶、插层复合、超声分散等方法^[6,8],其分散效果尚需进一步研究。

笔者采用纳米 SiO₂ 对 EP 进行改性,利用超声分散法^[9]对该填充体系进行了分散处理,系统研究了超声分散时间对复合材料性能的影响,得到了复合材料分散效果、热稳定性等性能较好的超声分散时间范围。

1 实验部分

1.1 主要原材料

EP: E-44(6101),环氧值 0.41 ~ 0.47 eq/100 g,淄博天丹化工有限公司;

纳米 SiO₂: 经硅烷偶联处理,平均粒径(30 ± 5)

nm,比表面积为(160 ± 20) m²/g,浙江弘昇材料科技有限公司;

甲基四氢苯酐(MeTHPA): 如皋固化剂厂;

无水乙醇: 分析纯,莱阳经济技术开发区精细化工厂。

1.2 仪器及设备

傅立叶变换红外光谱(FTIR)仪: Vertex70 Bruker 型,德国 Netzsch 公司;

场发射扫描电子显微镜(FESEM): Philips XL30TMP 型,日本电子公司;

热重(TG)分析仪: 209F1 型,德国 Netzsch 公司;

数显显微硬度计: HVS-1000 型,莱州华银试验仪器有限公司;

数控超声波清洗器: KQ-500DB 型,超声功率 500 W,昆山市超声仪器有限公司;

电子天平: BS210S 型,北京赛多利斯仪器系统有限公司。

1.3 试样制备

将定量的纳米 SiO₂ 加入到 EP 中,搅拌混合均匀,加入化学计量的固化剂 MeTHPA,先用玻璃棒搅拌均匀,然后用超声波处理一定时间混合均匀,抽真空脱气后浇入涂有脱模剂并预热好的钢模中,置入真空干燥箱经程序升温固化完全后随箱冷却脱模,制成标准试样。

1.4 性能测试与表征

断面形貌用 FESEM 分析;

相界面结构用 FTIR 仪分析;

^{*} 国家自然科学基金项目(50703019),山东省教育厅计划项目(J08LA56)

耐热性用 TG 分析仪分析, 升温速率为 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$, 升温至 600°C , 氮气气氛;

硬度用数显显微硬度计测试。

2 结果与讨论

2.1 纳米 SiO_2 在复合材料中的分散性能

(1) FESEM 分析

图 1 为超声分散 20 min 制备的 EP/纳米 SiO_2 复合材料试样冲击断口的 FESEM 照片。从图 1 可以看出, 复合材料受力后产生许多微空穴, 这些空穴分布很均匀。理论上可以直接从图中看到粒径为 30 nm 左右的颗粒, 并可以观察到纳米 SiO_2 在 EP 中的分散情况, 但是从图 1 的 FESEM 照片中却难以找到纳米 SiO_2 颗粒, 这是因为纳米 SiO_2 表面严重配位不足, 有很大的比表面积且表面缺氧, 因此表现出很强的活性, 容易与 EP 中的环氧基发生反应而融为一体。因此可以说纳米 SiO_2 在 EP 中的分散很好且与 EP 之间的界面结合力也很好。

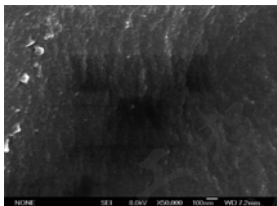
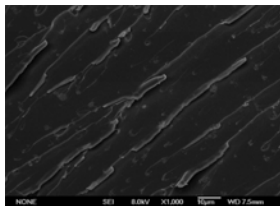
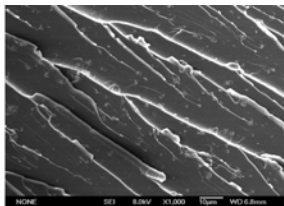


图 1 复合材料冲击断口的 FESEM 照片 (放大 5000 倍)

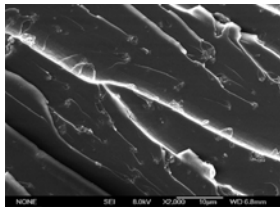
图 2 为不同超声分散时间制备的 EP/纳米 SiO_2 复合材料冲击断口的 FESEM 照片。由图 2 可见, 复合材料的冲击断口表面形成清晰的河流线, 随着超声分散时间的不同, 断口河流线呈现有规律的变化。超声分散时间为 30 min 时, 断口的河流线最清晰,



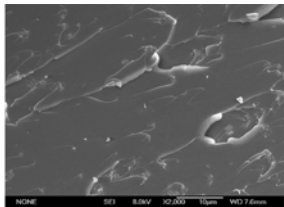
(a)



(b)



(c)



(d)

a—10 min, 放大 1000 倍; b—30 min, 放大 1000 倍;
c—30 min, 放大 2000 倍; d—40 min, 放大 2000 倍

图 2 不同超声分散时间制备的复合材料冲击断口 FESEM 照片

且河流线四周都分布有明亮的鱼鳞片; 超声分散时间为 10 min 时, 断口也具有清晰的河流线, 但是鱼鳞片的数量相对少一些; 超声分散时间为 40 min 时, 断口的河流线较为微弱, 鱼鳞片的数量较少。因此随着超声分散时间的延长, 鱼鳞片数量的变化规律是先增加后减少, 分散时间为 20 ~ 30 min 时较多, 分散效果较好。

据有关文献^[5], 聚合物/无机纳米刚性粒子复合材料相界面具有一定程度的粘结。当纳米粒子均匀分散于基体中, 并在基体受到冲击时, 粒子与基体之间产生微裂纹(银纹)。同时粒子之间的基体也产生塑性变形, 吸收冲击能, 从而达到增韧的效果。纳米粒子越微细, 分散越好; 粒子的比表面积越大, 其与基体的接触面积越大, 材料受冲击时产生的微裂纹也越多, 吸收的冲击能也越大。

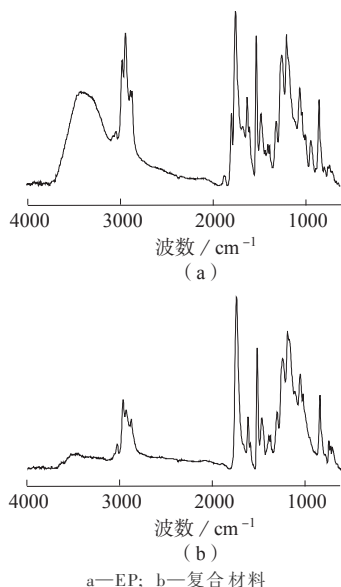
由于超声分散是在超声波震荡时产生了空化现象, 液体介质中有微泡形成和破裂及伴随能量释放瞬间产生强烈的振动波, 液体中空气泡的快速形成和突然崩溃产生了短暂的高能微环境, 由此产生局部高温、高压或强冲击波和微射流等, 较大幅度地弱化了纳米粒子间的纳米作用能, 能有效地防止纳米粒子团聚而使之充分分散, 分散时间越长分散效果越好; 而当分散时间超过某一临界点时, 如果再延长超声分散时间, 超声空化时产生的热效应增加, 使体系温度升高, 随着热能和机械能的增加, 颗粒碰撞的几率也增加, 反而导致进一步团聚, 分散效果受到影响, 从而使鱼鳞片数量减少, 影响了复合材料的性能。因此超声分散存在一最佳分散时间。

(2) FTIR 分析

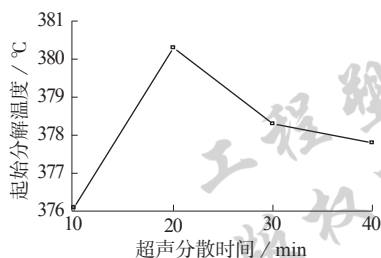
图 3 为 EP 及 EP/纳米 SiO_2 复合材料的 FTIR 谱图。由图 3 可发现, 在 EP 的 FTIR 谱图中, 916 cm^{-1} 处存在环氧基的特征吸收峰, 856.34 、 1776 cm^{-1} 处存在固化剂的特征吸收峰, 说明固化不完全。而在复合材料中环氧基消失, 1084 cm^{-1} 处出现了 Si—O 键的特征峰, 这是由纳米 SiO_2 引起的^[4], 其促使 EP 与固化剂充分固化反应, 因此纳米 SiO_2 的加入使复合材料在此处的吸收强度有所增强, SiO_2 已通过化学键连接到 EP 的分子上。因此更加确定纳米 SiO_2 与 EP 之间的界面结合力很强。

2.2 超声分散时间对 EP/纳米 SiO_2 复合材料耐热性的影响

通过对 EP/纳米 SiO_2 复合材料进行 TG 分析, 可测定复合材料的起始分解温度。图 4 示出超声分

图3 EP及EP/纳米 SiO₂复合材料的 FTIR 谱图

散时间对 EP/纳米 SiO₂复合材料起始分解温度的影响。

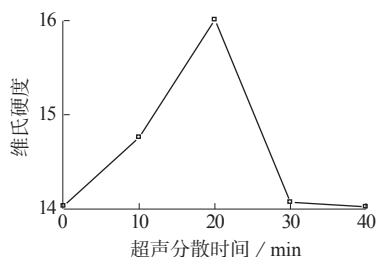
图4 超声分散时间对 EP/纳米 SiO₂复合材料起始分解温度的影响

由图4可见,随着超声分散时间的增加,复合材料的起始分解温度呈先升后降的趋势。当超声分散时间为20 min时,起始分解温度达到最高,为380.3℃。结合前面分析可知,材料的耐热性与纳米 SiO₂分散性的好坏有着相同的趋势,由此可见提高纳米 SiO₂在EP的分散性可以提高材料的耐热性。这是因为纳米 SiO₂分散越充分,其与EP的相互作用越强烈,EP分子链在加热过程中断裂所需要的能量就会大大提高,若分散不充分,纳米 SiO₂聚集成块状物,与EP的界面作用弱,易形成缺陷,降低了耐热性,使起始分解温度降低。

2.3 超声分散时间对 EP/纳米 SiO₂复合材料硬度的影响

图5示出超声分散时间对 EP/纳米 SiO₂复合材料硬度的影响。由图5可看出,复合材料的硬度随着超声分散时间的延长呈先升高后降低的趋势,分散时间为20 min时硬度最大。由此可见硬度与分散效果好坏呈正比关系。究其原因,分散效果越好,

组织越致密,抗挤压性能越好,硬度相对要高一些。但是提高空间有限,这是因为纳米 SiO₂与EP相界面粘结非常好。可以通过调整超声分散时间来使硬度特性达到最佳值,但是空间有限。

图5 超声分散时间对 EP/纳米 SiO₂复合材料硬度的影响

3 结论

(1) 超声分散时间对纳米 SiO₂在EP中的分散效果影响很大。随着超声分散时间的延长,分散效果先提高再下降,分散时间为20~30 min时分散效果较佳。纳米 SiO₂已通过化学键连接到EP的分子上,使其固化更充分。

(2) 超声分散时间会对 EP/纳米 SiO₂复合材料的耐热性产生影响,超声分散时间为20 min时热稳定性最好。

(3) 超声分散处理可以使 EP/纳米 SiO₂复合材料的硬度增加。材料硬度同纳米 SiO₂分散状况有相似的变化规律,超声分散20 min时的硬度最大。

参考文献

- [1] 顾军渭,张广成,刘铁民,等.环氧树脂基纳米复合材料制备的研究进展[J].粘接,2005,26(4):43-45.
- [2] Thostenson E, Li Chunyu, Chou Tsu-wei. Nanocomposites in context[J]. Composites Science and Technology, 2005, 65: 491-498.
- [3] Fiedler B, Gojny F H, Wichmann M H G. Fundamental aspects of nano-reinforced composites[J]. Composites Science and Technology, 2005, 14: 1-5.
- [4] 汪在芹,李珍,蒋硕忠,等.环氧树脂基纳米 SiO₂复合材料制备研究[J].中国建筑防水,2005,9:9-10.
- [5] Zheng Yaping, Zheng Ying, Ning Rongchang. Effects of nanoparticles SiO₂ on the performance of nanocomposites[J]. Materials Letter, 2003, 57: 2940-2944.
- [6] 王芳,刘剑洪,罗仲宽,等.纳米 SiO₂-聚合物复合材料的研究进展[J].材料导报,2006,20:184-186.
- [7] 刘竞超,张华林,李小兵,等.粒子分散性对环氧树脂/纳米 SiO₂复合材料性能的影响[J].合成树脂及塑料,2002,19(1):30-33.
- [8] Schmidt D, Shah D, Giannelis E P. New advances in polymer/layered silicate nanocomposites[J]. Current Opinion in Solid State & Materials Science, 2002, 6(2): 205-212.
- [9] Li Xiaobing, Liu Jingchao. Ultrasonic waves in preparing of nano-

meter SiO₂/epoxy nanocomposites[J]. Thermoset Resin, 1999(2): 19-23.

RESEARCH ON ULTRASONIC DISPERSION PREPARATION OF EPOXY/NANO-SiO₂ COMPOSITES

Fu Yongxiang, Lin Guangyi, Wang Chuansheng

(College of Mechanical and Electrical Engineering, Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266061, China)

ABSTRACT Epoxy/nano-SiO₂ composites were prepared by ultrasonic dispersion methods. The influence of ultrasonic dispersion time on the properties of composites was studied. The form, structure, heat resistance and hardness of composites were respectively characterized by SEM, FT-IR, TG and hardness test. The results showed that the trends for the dispersion effect and thermal stability were same with the extension of ultrasonic time, which first increased and then decreased, the dispersion effect was the best during 20-30 min.

KEYWORDS ultrasonic dispersion, epoxy resin, nano-SiO₂, composite

大庆石化聚乙烯异型瓶专用树脂上市

由大庆石化塑料厂开发的聚乙烯异型瓶专用树脂 HDPE5500B 近期将实现批量生产。这种新产品满足了饮料企业对儿童饮料瓶外形上的特殊要求,既为用户解了燃眉之急,也进一步拓宽了产品市场空间。

大庆石化塑料厂注重捕捉市场信息,根据市场需求推出适销对路产品。2008 年底,该厂了解到杭州一家饮料公司急需用于生产饮料瓶的聚乙烯异型瓶专用树脂,年需求量在 10 万 t 以上。由于国内外均没有厂家生产这种专用树脂,用户只能使用几种通用树脂以掺混的方式生产异型瓶,产品质量不稳定、定型难、成本高。大庆石化塑料厂急用户所急,开发出满足用户要求的新品。首批工业化试生产出 180 t 异型瓶专用树脂,用其生产的异型瓶的外观、质量、垂直载压、跌落性能、热封、口感等指标均满足客户要求。(慧聪)

2008 年华东地区塑料工业发展状况

2008 年华东地区塑料树脂及共聚物产量总产量为 1356.5 万 t,其中,聚氯乙烯树脂 292.6 万 t,聚乙烯树脂 255.8 万 t,聚丙烯树脂 285.9 万 t,聚酯 890 万 t,分别占全国同类产品产量的 43.3%、33.2%、37.1% 和 84.2%。2008 年华东地区各类塑料制品产量为 1903 万 t,占全国塑料制品产量的 51.3%。其中,塑料薄膜 335 万 t,占全国的 56.7%;塑料板、片及类似型材 178 万 t,占全国的 49.9%;塑料管材及管件 203.9 万 t,占全国的 44.4%;塑料编织制品 212.7 万 t,占全国的 44.6%;人造革 89.3 万 t,占全国的 75.9%;合成革 46.7 万 t,占全国的 70.8%;泡沫塑料 88.7 万 t,占全国的 51.9%;塑料包装箱及容器 85.8 万 t,占全国的 49.6%;日用塑料制品 227 万 t,占全国的 55.6%;其它塑料制品 435.8 万 t,占全国的 48.7%。(改塑网)

锦湖日丽推出高光免喷涂“黑又亮”阻燃 ABS 树脂

针对原料成本上涨对注塑厂家形成的压力,锦湖日丽成功开发出了牌号为“高光 HFA700”的阻燃 ABS 树脂。高光 HFA700 具有“黑又亮”免喷涂的特点,且满足 RoHS 要求,UL 94 阻燃级别达 V-0 级。该材料可用于替代高光阻燃 PC/ABS 树脂,以制作 LCD 电视机高光免喷涂的前框和底座,以及有阻燃要求的家用电器外包装。注射成型的制品不

仅成本低,而且外观黑亮,高贵典雅,稳重大气,可与高光阻燃 PC/ABS 媲美。目前,锦湖日丽公司生产的高光产品还包括高光 PMMA/ABS HAM8541、高光 ABS728、高光阻燃 PC/ABS HAC8250NH 和 HAC8265FR。(黄予霞)

巴斯夫 Luran 苯乙烯可替代传统 ASA 装饰

波兰 Wital 公司最近开始使用来自巴斯夫公司的苯乙烯基特种塑料 Luran S778T 以用于制造保护性路障反光镜,以替代之前由(丙烯酸/苯乙烯/丙烯腈)共聚物(ASA)装饰的钢铁灰产品。Luran S778T 不仅具有优异的耐冲击性能、强度及较轻的质量,并且无论在任何环境条件下其表面均能保持高质量。Luran S778T 已经被应用于路面交通系统的路灯中。(中塑)

高性能汽车用复合尼龙管投放市场

一种广泛应用于汽车液、汽路使用的高性能复合尼龙管,日前在河北宏广橡塑金属制品有限公司研制成功。该产品的生产工艺填补了我国在尼龙材料制品行业的一项空白。

目前我国汽车产品在液、汽路上大多还采用单层尼龙管,由于其爆破压力小、耐磨性能差,特别是使用中易渗透等缺点,使得此类尼龙管不得不依赖进口。

作为生产尼龙材料制品的专业厂家,河北宏广经过一年多的反复试验,开发出高性能汽车用复合尼龙管新产品。该产品具有物理性能好、使用安全可靠等优点,其爆破压力达到 14 MPa,比单层尼龙管提高一倍以上。该产品在耐磨性、防渗透性上更为出色,各项技术指标达到和部分超过国外同类产品水平。

由于新技术、新工艺的大量应用,使该产品的生产成本明显降低,产品价格比国外同类进口产品低 20% 以上,有着良好的市场推广前景。(中工)

德国推出玻纤增强 PVC 树脂

德国 Rehau 公司推出了玻纤增强聚氯乙烯(PVC)树脂,用于薄板及栅栏异型材的成型加工。其中牌号为 Rehau AG 的玻纤增强 PVC 树脂的强度较高,可应用于外窗异型材的成型加工。据称,由新品材料加工而成的外窗其防盗能力得到了极大的提高,且门窗质量可减轻 40%,还具有好的隔音性能。(中工塑)