

CaCO₃晶须改性UV固化材料的性能研究及应用^{*}

姚伯龙^{1,2} 杨同华² 罗侃² 栗利涛² 赵子千² 宋洪昌¹

(1. 南京理工大学化工学院, 南京 210094; 2. 江南大学化学与材料工程学院, 无锡 214122)

摘要 采用硅烷偶联剂(KH-570)对CaCO₃晶须进行表面改性,研究了改性CaCO₃晶须对紫外光固化顺丁烯二酸酐-端羟基聚丁二烯改性环氧丙烯酸酯和聚氨酯丙烯酸酯材料性能的影响。结果表明,当CaCO₃晶须质量分数为15%时,两种材料的拉伸强度均达到最大值,分别比基体树脂固化材料提高了110%和95%。当CaCO₃晶须质量分数为10%时,两种材料的冲击性能、耐磨性能最好,冲击强度比基体树脂分别提高40%和25%,磨损量比基体树脂分别降低91.25%、91.70%。另外,探讨了CaCO₃晶须改善材料耐磨性的机理。

关键词 碳酸钙晶须 紫外光固化 复合材料 环氧丙烯酸酯 聚氨酯丙烯酸酯

紫外光(UV)固化材料具有节能、固化速度快(只需数秒钟)、不含溶剂、无有机挥发物挥发等优点,是新一代绿色复合材料,尤其适于制备涂层/薄层、热敏性复合材料等,近年来发展非常迅速,已被广泛应用于化工、机械、电子、轻工、生物医学等领域。但UV固化材料同时也存在体积收缩率大、韧性差及耐磨性能欠佳等缺点,在很大程度上降低了其综合性能^[1-3]。近年来,晶须增强复合材料已成为复合材料研究领域极为活跃的一个方面^[4-6]。晶须增强复合材料表现出的优异性能也推动了各种晶须的研制和开发,但大部分高品质晶须(如SiC、Si₃N₄等)价格昂贵,极大地限制了它们的应用。而CaCO₃晶须、硼酸铝晶须、钛酸钾晶须等不仅具有性能、价格上的优势,而且以其改性的聚合物也具有极好的加工性能,尤其是CaCO₃晶须以其广泛的来源及低廉的价格更受到特别的关注,同时还具有白度高、填充量大等优点,可望在浅色复合材料领域广泛使用。笔者研究了CaCO₃晶须对UV固化顺丁烯二酸酐(MAH)-端羟基聚丁二烯(HTPB)(MAH-HTPB)改性环氧丙烯酸酯、聚氨酯丙烯酸酯材料性能的影响,此类研究目前少有报道。

1 实验部分

1.1 主要原材料

MAH-HTPB改性环氧丙烯酸酯光敏预聚物:自制^[7];

聚氨酯丙烯酸酯光敏预聚物:自制;

CaCO₃晶须:工业级,无锡同盛高新材料有限公司;

硅烷偶联剂:KH-570,分析纯,南京化学试剂厂;

2-羟基-甲基苯基丙烷-1-酮:Darocure 1173,工

业级,瑞士汽巴精化公司;

分散剂、消泡剂、流平剂:德国BYK公司;

三缩丙二醇二丙烯酸酯(TPGDA)、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯(TMPTA)、1,6-己二醇二丙烯酸酯(HDDA):工业级,江苏三木集团公司。

1.2 主要仪器、设备

光学显微镜:DMBA450型,厦门麦克奥迪实业有限公司;

高速均质分散机:FJ-200型,上海普申化工机械有限公司;

微机控制电子万能试验机:WDT-10型,深圳凯强利机械有限公司;

漆膜冲击器:QCJ型,上海普申化工机械有限公司;

UV固化机:UV-125型,河北涿州兰天光源设备公司。

1.3 试样制备

(1) CaCO₃晶须的表面改性

向100 g乙醇中加入1 g硅烷偶联剂,混合溶解,再加入10 g CaCO₃晶须,超声分散1 h。然后置于离心分离机中以2000 r/min的转速分离10 min,去掉上层清液,用乙醇洗涤,再离心分离,移去上层清液,如此重复3次,然后置于80℃烘箱中干燥2 h,得改性CaCO₃晶须。

(2) CaCO₃晶须改性复合材料试样制备

用高速均质分散机按配方将改性CaCO₃晶须分散于活性稀释剂TPGDA、HDDA的混合液中,分散20 min后,再分别与两种不同的光敏预聚物、TMP-

^{*} 江苏省环保科技项目(2005025)

收稿日期:2007-10-10

TA、光敏引发剂 2-羟基-甲基苯基丙烷-1-酮混合并加入各种助剂, 继续搅拌 20 min, 直至晶须在体系中均匀分散, 使用涂膜制备器 (30 μm) 进行涂膜, 然后经 UV 固化制得 CaCO_3 晶须改性复合材料。

1.4 性能测试

拉伸性能按 GB/T 13022-1979 测试, 拉伸速率 50 mm/min;

冲击性能按 GB/T 1732-1993 测试;

耐磨性能按 GB/T 1768-1979 测试;

固化时间按 GB/T 1728-1979 测试;

附着力按 GB/T 9286-1998 测试;

柔韧性按 GB/T 1731-1993 测试;

铅笔硬度按 GB/T 6739-1996 测试;

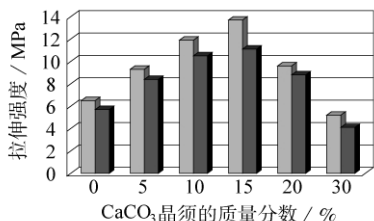
光泽度按 GB/T 13891-1992 测试。

2 结果与讨论

2.1 CaCO_3 晶须对 UV 固化材料力学性能的影响

(1) 拉伸强度

图 1 示出 CaCO_3 晶须含量对 UV 固化 MAH- HTPB 改性环氧丙烯酸酯、聚氨酯丙烯酸酯复合材料拉伸强度的影响。由图 1 可以看出, 在 CaCO_3 晶须含量相同的情况下, 前者的拉伸强度比后者略高。随着 CaCO_3 晶须含量的增加, 两种复合材料的拉伸强度都逐渐增加, 当 CaCO_3 晶须质量分数为 15% 时, 其拉伸强度均达到最大值, 分别为 13.7、11.1 MPa, 比其基体树脂 UV 固化材料分别提高了 110% 和 95%。之后随 CaCO_3 晶须含量的继续增加, 两种材料的拉伸强度均迅速下降。这是因为随着 CaCO_3 晶须含量的增多, 其与基体树脂的相容性变差而得不到很好的分散, 进而容易形成应力集中, 最终使得材料的拉伸强度变小。

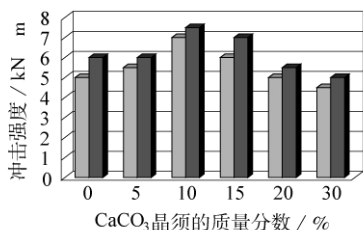


■—MAH- HTPB 改性环氧丙烯酸酯; ■—聚氨酯丙烯酸酯

图 1 CaCO_3 晶须含量对复合材料拉伸强度的影响

(2) 冲击强度

图 2 示出 CaCO_3 晶须含量对两种复合材料冲击强度的影响。由图 2 可以看出, 在 CaCO_3 晶须含量相同的情况下, MAH- HTPB 改性环氧丙烯酸酯的冲击强度比聚氨酯丙烯酸酯略低。随着 CaCO_3 晶须



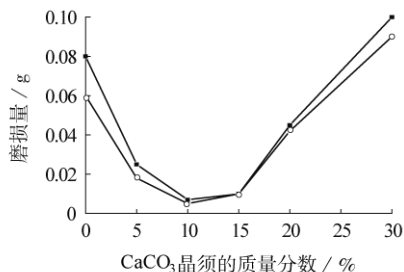
■—MAH- HTPB 改性环氧丙烯酸酯; ■—聚氨酯丙烯酸酯

图 2 CaCO_3 晶须含量对复合材料冲击强度的影响

含量的增加, 两种复合材料的冲击强度均呈缓慢上升趋势, 在 CaCO_3 晶须质量分数为 10% 时两种复合材料均达到最高, 分别为 7、7.5 $\text{kJ} \cdot \text{m}$, 比其基体树脂分别提高 40% 和 25%; 之后, 涂膜的冲击强度随 CaCO_3 晶须含量的增加而逐渐降低。

2.2 CaCO_3 晶须对 UV 固化材料耐磨性的影响

图 3 示出 CaCO_3 晶须含量对 MAH- HTPB 改性环氧丙烯酸酯、聚氨酯丙烯酸酯复合材料耐磨性能的影响。由图 3 可知, 随着 CaCO_3 晶须含量的增加, 两种复合材料的磨损量均降低, 当 CaCO_3 晶须质量分数小于 5% 时, 其磨损量急剧减小。随着晶须含量继续增加, 两种复合材料的磨损量下降趋势减缓并维持在较低水平, 在晶须质量分数为 10% 时均达到最低, 分别比其基体树脂的磨损量降低 91.25% 及 91.70%; 当 CaCO_3 晶须质量分数超过 10% 以后, 其磨损量随晶须含量的增加呈上升趋势。综合考虑, CaCO_3 晶须质量分数为 10% ~15% 时, 复合材料具有较好的耐磨性能。



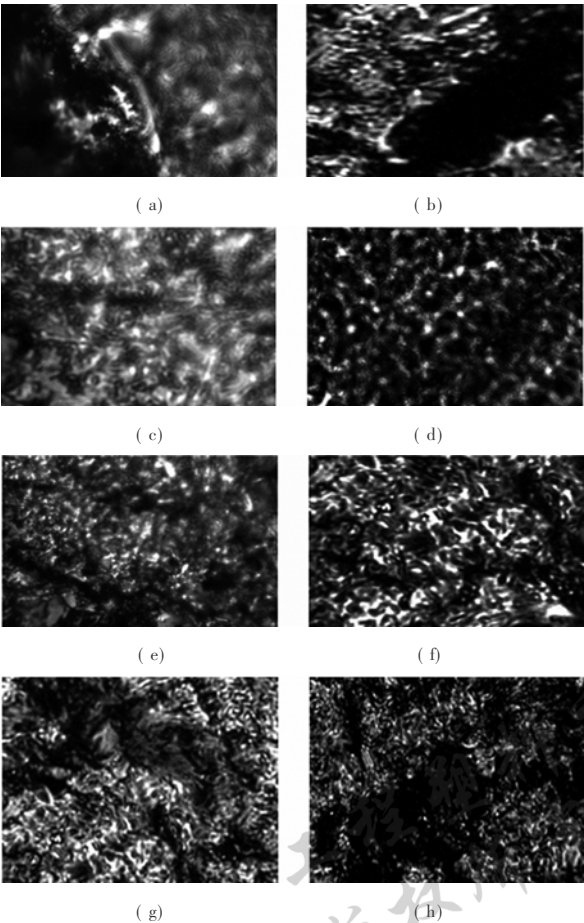
—MAH- HTPB 改性环氧丙烯酸酯; —聚氨酯丙烯酸酯

图 3 CaCO_3 晶须含量对复合材料耐磨性能的影响

(500 r/min, 750 g)

对不同 CaCO_3 晶须含量的 UV 固化复合材料磨损后的表面形貌用显微镜观察分析, 见图 4。

由图 4a、图 4b 可以看出, 两种树脂基体 UV 固化材料的磨损表面呈现出许多面积较大的剥落坑, 磨损表面存在明显的损伤。由于没有晶须的承载, 两种基体树脂的界面剪切强度较低, 基体很容易被撕裂而形成磨屑, 大的磨屑又在磨损过程中形成对基体的刮削作用。因此可以看到磨损表面有部分龟



a、c、e、g—MAH- HTPB 改性环氧丙烯酸酯, CaCO₃ 晶须质量分数分别为 0.5%、10%、20%; b、d、f、h—聚氨酯丙烯酸酯, CaCO₃ 晶须质量分数分别为 0.5%、10%、20%

图 4 不同 CaCO₃ 晶须含量的复合材料磨损形貌的显微镜照片

裂、剥落现象,这是摩擦副表面的粘着作用及基体树脂表面在周期交变剪应力作用下材料表层产生裂纹与扩展的粘着、疲劳磨损。由图 4 可知,当 CaCO₃ 晶须含量较低时,试样磨损表面只有轻微磨损的痕迹(图 4c ~图 4f)。这是因为晶须降低了树脂与对偶件表面的相互作用,使树脂粘着减少,同时由于晶须部分取代基体而直接承载,而晶须本身具有较高的硬度且耐磨性极好,所以使其磨损量较小。晶须对树脂耐磨性的贡献要持续到被磨碎或从基体脱落。晶须破碎或从基体脱落不仅丧失了减摩阻磨作用,而且由于自身硬度高会导致材料表面发生磨粒磨损,产生不利的影响。由图 4g、图 4h 可以看出,当 CaCO₃ 晶须含量较高时,试样磨损表面变得粗糙,不仅有晶须脱落的痕迹,还能看到磨屑碎片及少量的晶须团聚现象。这是因为摩擦产生的晶须碎片增多,并且晶须间树脂减少,部分晶须团聚使得摩擦过

程中容易发生界面破坏而脱落导致涂膜的磨损,磨损表面开始变得较粗糙,从而使磨损量增大。

从上述分析的磨损机理出发,减少晶须破碎和脱落量是材料提高耐磨性的关键。可通过对晶须进行表面改性以改善晶须与树脂的粘结,调整晶须在复合材料中的含量,以及采用较大长径比的晶须,减少晶须团聚,提高其在基体树脂中的分散度等措施来获得较佳的耐磨性。

2.3 复合材料的性能及应用

综合考虑,以质量分数 10% 的 CaCO₃ 晶须对 MAH- HTPB 改性环氧丙烯酸酯及聚氨酯丙烯酸酯进行改性,其性能测试结果如表 1 所示。

表 1 两种 CaCO₃ 晶须改性 UV 固化复合材料的性能¹⁾

项 目	MAH- HTPB 改性 环氧丙烯酸 酯/CaCO ₃ 晶须	聚氨酯丙烯酸 酯/CaCO ₃ 晶须
固化时间/s	32	38
附着力/级	1	1
柔韧性/mm	1.0	0.5
铅笔硬度/H	4	4
光泽度/(°)	85.3	84.7
磨损量 ²⁾ /g	0.008	0.006

注:1) 试样厚度为 30 μm; 2) 500 r/min, 750 g。

由表 1 可知,所研制的 CaCO₃ 晶须改性 UV 固化复合材料除具有较好的拉伸强度、冲击强度及较高的耐磨性之外,还具有较好的成膜性能。由于该复合材料具有固化速度快、节能、环保及适于自动化流水线作业等优点,现已试用于木器地板上作高档装饰、耐冲击、耐磨保护涂层材料使用,应用试验效果良好,具有广阔的市场前景。

3 结 语

(1) 经硅烷偶联剂 KH-570 表面改性的 CaCO₃ 晶须对 UV 固化 MAH- HTPB 改性环氧丙烯酸酯及聚氨酯丙烯酸酯的力学性能有较大改善。晶须质量分数以 10% ~15% 为宜。

(2) 材料的磨损量随 CaCO₃ 晶须含量的增加呈先降低后升高趋势,当 CaCO₃ 晶须质量分数为 10% 时,材料的磨损量达到最小值。

(3) CaCO₃ 晶须改性 UV 固化复合材料具有较好的成膜性能,非常适合用于高档装饰、耐冲击、耐磨保护涂层复合材料。

参 考 文 献

[1] Kahraman M V, Kayaman A N, Arsu N, et al. Flame retardance of epoxy acrylate resin modified with phosphorus containing compounds[J]. Progress in Organic Coatings, 2004 (51): 213 -219.

- [2] Madhu B, Vipin S, Firdous H. Development of a heat resistant UV-curable epoxy coating [J]. Progress in Organic Coatings, 2005 (53): 239 - 245.
- [3] Madhu B, Vipin S, Arun K. Film performance and UV curing of epoxy acrylate resins [J]. Progress in Organic Coatings, 2002 (44): 271 - 278.
- [4] 徐兆瑜. 晶须的研究和应用新进展 [J]. 化工技术与开发, 2005, 34(2): 11 - 17.
- [5] Ljungberg N, Cavaille J Y, Heux L. Nanocomposites of isotactic polypropylene reinforced with rod-like cellulose whiskers [J]. Polymer, 2006(47): 6285 - 6292.
- [6] Xua H H K, Smith D T, Simon C G. Strong and bioactive composites containing nano-silica-fused whiskers for bone repair [J]. Biomaterials, 2004(25): 4615 - 4626.
- [7] 赵子千, 姚伯龙, 陈明清. MAH- HTPB 改性环氧丙烯酸酯光敏涂料的研制 [J]. 上海涂料, 2007, 45(3): 34 - 37.

STUDY AND APPLICATION OF UV-CURING COMPOSITE MODIFIED BY CaCO_3 WHISKER

Yao Bolong^{1,2}, Yang Tonghua², Luo Kan², Li Litao², Zhao Ziqian², Song Hongchang¹

(1. School of Chemical and Engineering, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China;

2. School of Chemical and Material Engineering, Jiangnan University, Wuxi 214122, China)

ABSTRACT CaCO_3 whisker surface was treated with silane coupling agent. The effects of modified CaCO_3 whisker on the performance of UV-curing epoxy acrylate modified by maleic anhydride (MAH) and hydroxy-terminated polybutadiene (HTPB) and UV-curing polyurethane acrylate were studied. As a result, when adding 15% CaCO_3 whisker, the two composites reached the maximal tensile strength, which was increased by 110% and 95% respectively compared with UV-curing pure resin material. When adding 10% CaCO_3 whisker, the two composites reached the maximal impact strength and the best wearability. The impact strength increased by 40% and 25%, and their minimum abrasion loss reduced by 91.25% and 91.70% respectively compared with UV-curing pure resin material. In addition, the wearability mechanism of the composite improved by CaCO_3 whisker was also discussed.

KEYWORDS CaCO_3 whisker, UV-curing, composite, epoxy acrylate, polyurethane acrylate

燕化研发聚乙烯新型管材专用料成功

近日,燕山石化公司自主研发成功聚乙烯新型管材专用料 7300M。经分析显示,产品各项指标均达到质量标准,可满足口径在 400 ~800 mm 之间的管材的生产需要。该产品的开发成功,不仅填补了此领域的国内空白,同时使燕山石化聚乙烯管材专用料产品系列品种更加丰富,进一步满足了市场需求。

(芳)

拜耳推出医用部件用热塑性聚氨酯牌号

德国材料生产商拜耳材料科技推出名为 Texin 的 4 种医用领域专用的热塑性聚氨酯新牌号。它们满足医用原始设备制造者和设计公司更为严格的要求,如高透明要求等。据该公司介绍,这种新材料可以和人体组织接触 30 天时间。一般应用于导尿管、柔性薄壁管道系统、连接器和耐穿刺薄膜等产品。

(工塑网)

三庆全自动塑料吹瓶机通过鉴定

河北三庆塑机有限公司生产的全自动旋转式塑料吹瓶机,日前通过有关部门鉴定,并获得 3 项国家专利。

该公司历经两年研制的全自动旋转式塑料吹瓶机,具有性能先进、简捷实用、操作简单、价格低廉等特点。据介绍,该设备连同挤出机组价格仅为进口设备的 1/20,而且适宜瓶型变化,有利于普及推广。

(吴化)

生物分解塑料项目成为“十一五”国家攻关重点

近日从科技部高新司材料处获悉,“全生物分解塑料的产业化关键技术”已列为“十一五”国家科技支撑计划重点项目,国家将拨款 3000 万元支持相关科研单位重点开发该

技术。科技部要求该项目 3 年内申报国际专利 5 ~8 项,申报中国发明专利 12 ~16 项。

生物分解塑料是以生物质为原料,采用生物技术生产的塑料,是能完全降解成二氧化碳和水的一类量大面广的新型环保基础原材料,它可代替石油基塑料,从而减少对石油资源的依赖。

据介绍,此次国家重点支持的全生物分解塑料的产业化关键技术开发项目,将主要完成万吨级二氧化碳基塑料工业生产、万吨级聚乳酸工业生产、千吨级聚羧基丙烯酸酯的工业化、万吨级魔芋葡甘聚糖生产和应用、食品包装用生物分解塑料的成型加工和应用、生物分解塑料的医学评价及医用制品研发等六大关键技术的开发。该项目的总体目标是:对不同耐温性能的二氧化碳基塑料、聚乳酸、聚羧基丁酸酯等三类典型生物分解塑料的连续工业化生产的共性关键技术进行研究开发,建立工业化示范生产线并形成成套工艺包;通过改善生物分解塑料的热学和力学性能,形成生物分解塑料专用料的制备技术,突破医用和食品包装等制品的成型加工关键技术;同时,对医用和食品包装用生物分解塑料的安全性和生命周期开展系统研究,建立评价体系,推动建立相关的国家标准,加速生物分解塑料制品的规模化应用。

据了解,中科院长春应化所、中科院化学所(北京)、上海有机所、南京大学、复旦大学、浙江大学等单位在生物质塑料方面已开展大量工作,取得了产业化技术成果,但成本问题一直是困扰生物质塑料产业发展的核心。专家表示,降低成本的主要措施有两方面,一是降低生物质原料的成本,二是通过生物化工技术进步降低成本。

(芳)