

纳米 CaCO_3 填充环氧树脂分散技术及力学性能研究

刘建林 肖久梅 史孝群 龚春秀 马文江

(北京科技大学应用科学学院, 北京 100083)

摘要 对纳米 CaCO_3 填充环氧树脂 (EP) 的均匀分散技术进行了探讨。采用超声波振动和对纳米 CaCO_3 进行硅烷偶联处理两种方法改进纳米 CaCO_3 在 EP 中的分散效果。通过扫描电镜观察表明, 采用以上两种方法比普通搅拌混合效果显著, 实现了纳米 CaCO_3 在 EP 中的均匀分散。并测试了试样的力学性能, 进一步证明纳米 CaCO_3 的增强、增韧作用。

关键词 环氧树脂 纳米 CaCO_3 超声波 硅烷偶联 力学性能

普通环氧树脂 (EP) 脆性较大, 弹性模量较低, 冲击强度低, 容易开裂, 力学性能较差, 所以对 EP 增韧改性是长期以来研究的“热点”。最初, 用加入增韧剂、柔韧剂的方法来提高韧性, 但却降低了材料的耐热性、硬度、弹性模量和介电性能。

纳米材料因其独特的小尺寸效应、表面效应、量子效应而表现出常规填料所不具备的优异性能和特性, 用纳米材料对 EP 进行增韧改性的研究也取得了可喜的进展, EP 基纳米复合材料与普通 EP 基复合材料相比, 其强度、韧性、刚性等性能均得到大幅度提高, 比如, 在 EP 中掺入纳米 CaCO_3 对其改性, 可以显著提高其力学性能^[1]。

纳米 CaCO_3 与有机高聚物 (如 EP) 的界面性质不同, 相容性差, 纳米 CaCO_3 在 EP 中很难达到均匀分散, 这是因为纳米 CaCO_3 粒子表面能高, 处于热力学非稳定状态, 极易聚集成团, 不易与高聚物充分混合, 且纳米 CaCO_3 表面亲水疏油, 在有机介质中难于均匀分散, 与高聚物之间没有结合力, 易造成界面缺陷, 使高聚物的某些性能降低, 特别是过量填充使高聚物的性能急剧下降, 以至于制品无法使用^[2]。

为了获得力学性能较好的纳米复合材料, 需要解决的关键问题是: (1) 提高纳米 CaCO_3 与 EP 基体之间的相容性; (2) 使纳米 CaCO_3 在 EP 基体中均匀分散。如何提高纳米 CaCO_3 与 EP 基体之间的相容性, 并且使纳米 CaCO_3 在 EP 中均匀分散, 是提高 EP/纳米 CaCO_3 复合材料力学性能的关键之所在。笔者先采用硅烷偶联剂对纳米 CaCO_3 表面改性后再进行超声波振动这两种方法来实现纳米 CaCO_3 在 EP 基体中的均匀分散。

1 实验部分

1.1 主要原材料

纳米 CaCO_3 : 80 nm, 清华大

学; EP: 6101[#], E-44, 岳阳化工厂;

低分子聚酰胺树脂: 651 (固化剂), 北京香山助剂厂;

硅烷偶联剂: KH-550, 中科院化学研究所。

1.2 实验仪器、设备

扫描电子显微镜 (SEM): 剑桥 S-250, 北京科技大学;

超声波振动仪: JXD-03Y, 北京金星超声波应用技术研究所;

冲击试验机: JB-5, 吴忠材料试验机厂;

电子万能试验机: 深圳市瑞格尔仪器有限公司。

1.3 纳米 CaCO_3 的表面改性

将硅烷偶联剂用一定量的酒精溶解后, 使硅烷偶联剂在酒精中充分水解, 按硅烷偶联剂与纳米 CaCO_3 的质量比 1:100 和 5:100 两种配比加入纳米 CaCO_3 , 进行充分搅拌, 使之混合均匀, 然后在 100 ~ 120 °C 下将混合物恒温 1 h 后, 待用^[3]。

1.4 超声波振动

将表面改性及未改性纳米 CaCO_3 分别与 EP 充分搅拌均匀后, 放在超声波振动仪中振动 2 h。

1.5 复合材料试样的制备

分别采用以下 3 种方法制备 EP/纳米 CaCO_3 复合材料: (1) 将未经改性处理的纳米 CaCO_3 与 EP 用玻璃棒机械搅拌混合 2 h; (2) 将未经改性处理的纳米 CaCO_3 与 EP 用超声波振动 2 h; (3) 将经硅烷偶联剂处理的纳米 CaCO_3 与 EP 用超声波振动 2 h。然后分别将 3 种混合料浇铸到模具中, 待 48 h 固化后, 即脱模制得试样。

1.6 性能测试

(1) 力学性能 拉伸强度按 GB/T 1040-1992

测试; 三点弯曲最大挠度按 GB 9341 - 88 测试; 简支梁冲击强度按 GB/T 1043 - 1993 测试。

(2) 微观结构剖析 将试样断口磨平、抛光, 喷碳后采用 SEM 观察纳米 CaCO_3 在 EP 中的分散情况并拍照。

2 结果与讨论

2.1 超声波振动对纳米 CaCO_3 在 EP 中分散性的影响

通常超声波装置采用 20 ~ 80 kHz 频率范围的超声波, 其主要组成部分为超声波发生器和超声波换能器。超声波发生器是一个大功率的信号发生器, 其作用是给超声波换能器一个一定频率的电磁振荡能量, 如果这个频率刚好是超声波换能器本身的谐振频率, 就可使超声波换能器产生最有效的超声波振动, 也就是产生了共振。当超声波换能器工作时, 从超声波发生器送过来的电振荡信号引起换能材料中电场或磁场的变化, 这种变化借助于某种物理效应对换能器的机械振动部分产生一个推动力, 使其进入振动状态。超声波振动的主要作用机理是超声波空化作用。存在于液体中的微气泡(空化核)在声场的作用下振动, 当声压达到一定值时, 气泡将迅速变大, 然后突然闭合, 在气泡闭合时产生的冲击水波能在其周围产生几百兆帕的压力。蒸气型空化对粉体的直接反复冲击可以引起聚团的疲劳破坏, 从而将粉体团粒打碎成为超细粉^[4]。

因此笔者采用超声波分散技术促使纳米 CaCO_3 与 EP 充分混合均匀, 纳米材料在分散过程中很容易再次结团, 当采用机械搅拌法初步混合后, 通过超声波振动技术将纳米 CaCO_3 聚团的粉体打碎, 使其团粒变小, 从而易于与 EP 充分结合。

图 1 是分别采用普通机械搅拌和超声波振动工艺制备的 EP/纳米 CaCO_3 复合材料的 SEM 照片。由图 1 a 可以看出, 经机械搅拌工艺混合的 EP/纳米 CaCO_3 复合材料, 两相界面清晰, CaCO_3 团粒较大

且在大范围内聚集成团, 同时, 纳米 CaCO_3 难以与 EP 均匀混合, 在基体中分布很不均匀, 且混合后存在不少空洞。这是由于机械搅拌时引入大量气泡, 固化速度快, 加之混合体系粘度高, 引入的气泡很难冒出来, 因而直接影响到复合材料的力学性能。由图 1 b 可以看出, 经超声波振动工艺制得的试样, 分散较为均匀, 分散效果比机械搅拌的要好得多。但是材料仍有少许空洞存在, 表明超声波振动可以有效地解决纳米 CaCO_3 的结团问题, 但另一方面, 纳米 CaCO_3 与 EP 的相容性仍较差。

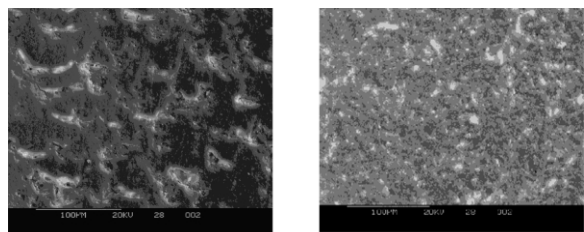
2.2 硅烷偶联剂处理对纳米 CaCO_3 在 EP 中分散性的影响

硅烷偶联剂是分子中同时含有两种不同反应活性基团的有机硅化合物, 其化学结构一般可用通式 RSiX_3 来表示, X 为可水解性基团, 通常是烷氧基、卤素及酰氧基等, 能够与无机材料发生化学反应或吸附在材料表面, 以提高与无机材料的亲和性; R 代表可与高聚物进行反应的有机官能团, 如乙烯基、氨基、环氧基、甲基丙烯酸基等。通过硅烷偶联剂能使两种不同性质的材料很好地“偶联”起来, 形成无机相 - 硅烷偶联剂 - 有机相的结合层, 使复合材料获得较好的粘结强度^[3]。

笔者采用硅烷偶联剂对纳米 CaCO_3 进行表面改性。因为硅烷偶联剂中亲有机物的基团可以与 EP 发生反应, 所以能促进它们之间的相容性^[5]。

虽然纳米 CaCO_3 粒子为非极性物质, 但硅烷偶联剂所带的胺基有催化作用, 会促使纳米 CaCO_3 粒子表面凝聚成一层坚硬、难溶的外壳, 纳米 CaCO_3 粒子表面含有的杂质也会与硅烷偶联剂反应, 使硅烷偶联剂与纳米 CaCO_3 粒子间形成强的粘接力。经过表面改性, 通常形成芯 - 壳结构的粒子, 使纳米 CaCO_3 表面由亲水性转变为亲油性, 蓬松且易分散。于是, 硅烷偶联剂就把纳米 CaCO_3 与 EP 以化学键联结起来, 使它们的表面交界处结合得非常牢固, 提高了界面粘接力。这样, 既可提高纳米 CaCO_3 与 EP 的相容性, 同时也降低了纳米 CaCO_3 粒子间的附聚力, 改进它在 EP 基体中的分散性和分散稳定性, 增强纳米 CaCO_3 与 EP 之间的粘接力, 使复合材料混合得更加均匀^[6]。

图 2 是采用偶联剂处理和超声波振动工艺制备的 EP/纳米 CaCO_3 复合材料的 SEM 照片。由图 2 可见, 纳米 CaCO_3 经硅烷偶联处理和超声波振动后在 EP 中的分散效果更好, 纳米 CaCO_3 聚团的粉体均



(a) 机械搅拌工艺; (b) 超声波振动工艺

图 1 EP/纳米 CaCO_3 复合材料的 SEM 照片

被打碎, 粒径变小, 与 EP 混合很均匀, 说明硅烷偶联剂处理和超声波振动实现了纳米 CaCO₃ 在 EP 中的均匀分散。

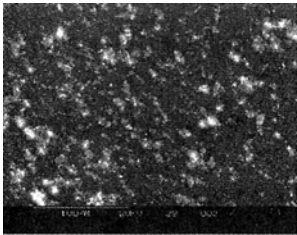


图 2 经偶联剂处理和超声波振动工艺制备的 EP/纳米 CaCO₃ 复合材料的 SEM 照片

2.3 纳米 CaCO₃ 含量对 EP/纳米 CaCO₃ 复合材料力学性能的影响

表 1、表 2 分别列出经机械搅拌和偶联剂处理 + 超声波振动制备的 EP/纳米 CaCO₃ 复合材料的力学性能。

表 1 经机械搅拌制备的 EP/纳米 CaCO₃ 复合材料力学性能

纳米 CaCO ₃ 质量分数 / %	冲击强度 / J · m ⁻²	拉伸强度 / MPa	弯曲最大挠度 / mm	断裂伸长率 / %
0	46.49	14.47	8.00	2.50
3	67.20	41.50	9.72	3.00

表 2 经偶联剂处理 + 超声波振动制备的 EP/纳米 CaCO₃ 复合材料的力学性能

纳米 CaCO ₃ 质量分数 / %	冲击强度 / J · m ⁻²	拉伸强度 / MPa	弯曲最大挠度 / mm	断裂伸长率 / %
0	46.49	14.47	8.00	2.50
1	92.20	42.25	19.64	3.56
2	136.59	44.02	21.87	3.78
3	169.20	45.16	23.83	4.69
4	66.29	44.87	20.66	3.54
5	61.64	39.32	12.04	3.21

从表 1、表 2 可以看出, 加入 3% 的纳米 CaCO₃ 时, 材料的力学性能都得到很大提高, 而经偶联剂处理 + 超声波振动的纳米复合材料的力学性能比单纯机械搅拌的复合材料有了很大提高。从表 2 还可看出, 经两种方法改性的复合材料的力学性能呈现出规律性的变化。填充纳米 CaCO₃ 后复合材料的冲击强度、拉伸强度、断裂伸长率及弯曲最大挠度都比未含纳米 CaCO₃ 的材料要高, 而且复合材料的拉伸强度、冲击强度、断裂伸长率及弯曲挠度有最大值, 超过此范围后, 随着纳米 CaCO₃ 含量的增加, 力学性能反而降低 (见图 3)。这说明纳米 CaCO₃ 粒子起到了增强、增韧作用, 它突出了纳米 CaCO₃ 优良的填充特性, 使材料性能得到了较大提高。由此可以认为, 对于纳米粒子来说, 因其粒径很小, 比表面积大, 表面

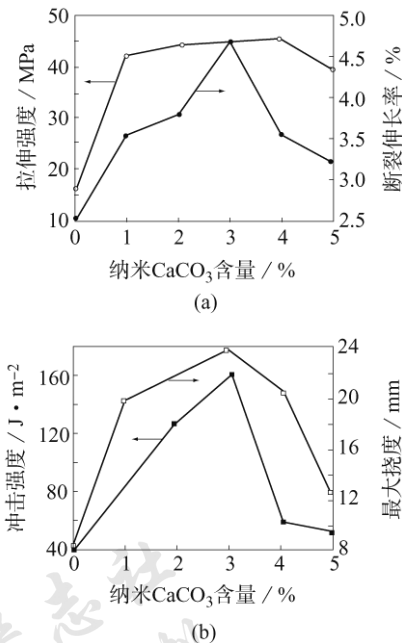


图 3 纳米 CaCO₃ 含量对 EP/纳米 CaCO₃ 复合材料力学性能的影响

层内原子所占比例大, 故可以与聚合物充分地吸附、键合, 增强了纳米粒子与基体的界面粘接力, 有利于应力传递, 因而可承担一定的载荷, 具有增强、增韧的能力, 但纳米 CaCO₃ 粒子均匀分散量具有一定的饱和值, 当超过一定限度时, 将产生纳米粒子的局部聚集, 受力后在此处最先破坏, 所以力学性能反而降低^[7,8]。

3 结论

(1) 用机械搅拌工艺混合制备 EP/纳米 CaCO₃ 复合材料时, 纳米 CaCO₃ 与 EP 难以均匀混合, 两相界面清晰, 纳米 CaCO₃ 在大范围内集结成团, 且有不少空洞。而经硅烷偶联剂处理和超声波振动混合后, 纳米 CaCO₃ 聚团的粉体均被打碎, 粒径变小, 与 EP 混合很均匀, 实现了纳米 CaCO₃ 在 EP 中的均匀分散。

(2) 经硅烷偶联剂处理及超声波振动两种方法制备的 EP/纳米 CaCO₃ 复合材料的力学性能比机械搅拌的力学性能高。

(3) 在 EP 中加入 3% 的纳米 CaCO₃, 经硅烷偶联剂处理和超声波振动后, 所得材料的拉伸强度、冲击强度、断裂伸长率及弯曲挠度有最大值, 超过此范围后, 随着纳米 CaCO₃ 含量的增加, 其力学性能反而降低。

参考文献

1 史孝群, 肖久梅, 龚春秀, 等. 环氧树脂增韧研究进展. 绝缘材料, 2002 (1) : 313

- 2 邹海魁, 陈建峰, 刘润静, 等. 纳米 CaCO_3 的制备、表面改性及表征. 中国粉体技术, 2001, 7(5): 15
- 3 郑水林. 粉体表面改性. 北京: 中国建材出版社, 1995.
- 4 任建新. 物理清洗. 北京: 化学工业出版社, 2000.
- 5 刘程, 张万福, 陈长明. 表面活性剂应用手册(第二版). 北京: 化学工业出版社, 1995.

- 6 潘顺龙, 容敏智, 章明秋. CaCO_3 填充聚合物复合材料的研究进展. 工程塑料应用, 2001, 29(12): 47
- 7 Kuna-Douglass S, Beaumont P W R, Ashby M F. A model for the toughness of epoxy-rubber particulate composites. J of Mate Sci, 1980, 15: 1109
- 8 张立德, 牟季美. 纳米材料和纳米结构. 北京: 科学出版社, 2001.

STUDY ON THE DISPERSION AND MECHANICAL PROPERTIES OF NANO- CaCO_3 FILLED EPOXY RESIN

Liu Jianlin, Xiao Jiumei, Shi Xiaoqun, Gong Chunxiu, Ma Wenjiang

(College of Applied Science in University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

ABSTRACT The uniform dispersion of nano- CaCO_3 particles filled epoxy resin is studied. Ultrasonic wave and treatment of silicone coupling are used to improve the dispersion of nano- CaCO_3 in epoxy resin. By means of SEM, ultrasonic wave and treatment of silicone coupling are proved to promote the dispersion of nano- CaCO_3 in epoxy resin effectively, which are ideal mixing methods for nano- CaCO_3 in epoxy resin and better than mechanical mixing. Through testing machine, the materials' mechanical properties have been tested. The reinforcing and toughening function of nano- CaCO_3 particles have been furtherly proved.

KEYWORDS epoxy resin, nano- CaCO_3 , ultrasonic wave, silicone coupling, mechanical property

透明聚酰胺应用前景广阔

透明聚酰胺具有优良的性能, 其应用领域不断拓展, 应用前景看好。

1986 年日本三菱化学公司用几种二元胺和二元酸为原料共缩聚制得非结晶型聚酰胺(PA), 与一般结晶型 PA 不同的是它具有透明性。现在三菱化学公司生产牌号为 Novamid X21 的透明 PA, 由三菱工程塑料公司销售。

Novamid X21 的基本性能为: 折光指数 1.58, 拉伸强度 95 MPa, 弯曲强度 150 MPa, 热变形温度(1.86 MPa 下) 118℃, 玻璃化转变温度 125℃, 吸水率 1%。另外, 商业化的透明 PA 牌号还有尤尼奇卡公司的 CX-3000, 宇部兴产公司的 7-25U, 东洋纺公司的 T-714。据介绍, 透明 PA 具有以下特点: 优良的尺寸稳定性、耐化学药品性, 特别是耐有机溶剂和油类, 良好的电性能(可作为绝缘材料), 气体阻隔性好, 比一般 PA 吸水性小, 耐冲击性好。

透明 PA 可用作食品(冷冻食品、火腿、肉类、奶酪)包装用薄膜、饮用水瓶、电子部件和燃油桶, 目前以食品包装为主。

(唐伟家)

绿色环保新型管道材料问世

一种广泛应用于建筑、食品、化工等行业输送液体的绿色环保型无规聚丙烯(PP-R)管材最近在河北省冀州市北内实业集团开发成功, 并投放市场。

该产品除具有一般塑料管质轻、强度高、耐腐蚀、不结垢、使用寿命长等优点外, 还具有不含有害有毒元素, 卫生性能可靠, 在加工、使用全过程中均不会对人体及环境造成不利影响, 施工中的剩余废品, 经清洁、粉碎后可再利用等特点。同时该产品既有 PE 管的抗低温脆性, 又有 PP 管的耐高温性能, 耐冲击性好, 在温度 80℃ 及工作压力 1 MPa 的长期连续使用条件下, 寿命可达 50 年。产品经国家化学建材测试中心、中国预防医学科学院环境卫生检测所检验, 各项指标完全达到了国外同类产品水平。

(双林)

玻璃钢垃圾屋研制成功

一种集阻燃、封闭、无臭味、实用美观和保护环境的玻璃钢垃圾屋, 最近由湖南涟钢振兴防腐公司研制成功, 并通过有关部门和环保专家的评审鉴定。

专家一致认为, 玻璃钢垃圾屋精美雅致、坚固耐用、防腐阻燃, 特别是由于设计合理, 方便人们往里扔垃圾, 加之其中装有透气筒透气而又密封性能好, 从而使扔垃圾者能免受臭味熏鼻之苦。玻璃钢垃圾屋装载倾倒垃圾方便, 对周围环境具有一定的保护作用, 且使用寿命长达 20 年, 完全可以批量生产。

(孙友)

东岳黑马欲领跑聚四氟乙烯

山东东岳集团年产 3000 t/a 聚四氟乙烯(PTFE)装置已竣工投料, 生产出了优质产品, 它是中国 PTFE 行业的一匹黑马。

据介绍, 东岳集团公司的优势是: ①选用的生产设备水平高, 控制精良, 为生产高质量的 PTFE 单体提供了设备保障; ②在生产工艺上采用了目前国际上最先进的水蒸气稀释放解工艺, 实现了稀释放解比小、转化率高、选择性强、产品杂质少, 且副产的废盐酸浓度高, 具有很高的回收利用价值; ③对有用氟烃实现了回收利用。因此其产品具有质量和价格优势, 所生产的悬浮级、分散级 PTFE 的各项指标均居国内领先水平。

(关世太)

广东顺德市建成华南最大塑料城

据广东省塑料工业协会理事长符岸介绍, 广东省是我国最大的塑料加工工业基地, 年塑料制品产量占全国总产量的 1/3, 广东具有相当的塑料原料市场需求。

广东省顺德市乐从镇周边地区汇聚了众多的塑料加工企业群体, 加上该镇具有 10 余年的塑料经营历史, 客户基础稳固, 商业信誉好, 因此, 成为华南地区最大的塑料市场——德富塑料城, 使该镇从此成为我国重要的塑料产业的物流中心。

(沈镇平)