

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2014.09.022

含不同固化剂的 EP/T-ZnOw 复合材料的性能

陈浩,潘典坤,苏旺,张雪煊,严正

(四川大学高分子科学与工程学院,成都 610065)

摘要:研究加入不同固化剂 T31 和 JA-1 后对环氧树脂(EP)/四针状氧化锌晶须(T-ZnOw)复合材料性能的影响。测试了复合材料的拉伸强度、缺口冲击强度、导热性能和介电强度。结果表明,JA-1 固化体系的力学性能和介电强度比 T31 固化体系更优越。当 T-ZnOw 含量为 5 份时,加入 JA-1 及 T31 固化剂时 EP/T-ZnOw 复合材料的拉伸强度最大值分别是 31.4 MPa 和 27.6 MPa;加入 JA-1 固化剂时,当 T-ZnOw 含量为 3 份时 EP/T-ZnOw 复合材料的缺口冲击强度最高达到 29.5 kJ/m²,加入 T31 固化剂的复合材料的缺口冲击强度基本在 10 kJ/m² 以内;当 T-ZnOw 含量为 5 份时加入 JA-1 和 T31 固化剂后复合材料的介电强度分别比纯 EP 增加了 116% 和 106.7%。复合材料中加入 T31 固化剂后的导热性能要比 JA-1 固化剂的稍好。

关键词:环氧树脂;氧化锌晶须;性能;固化剂

中图分类号: TQ323.5 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2014)09-0090-04

Properties of EP/T-ZnOw Composites with Different Curing Agents

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

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

Abstract: The properties of epoxy resin(EP) / tetrapod-like zinc oxide whiskers(T-ZnOw) composites using different curing agents(T31 and JA-1) were investigated. The tensile strength, notch impact strength, thermal conductivity and dielectric strength were tested. The results show that mechanical performance and dielectric strength of the systems using JA-1 as curing agent are more superior than the systems adding T31 as curing agent. When T-ZnOw content is 5 phr, adding JA-1 and T31 curing agent, the maximum value of tensile strength of the composites is 31.4 MPa and 27.6 MPa respectively. When the content of T-ZnOw is 3 phr, the maximum value of notch impact strength is 29.5 kJ/m² for the composite adding JA-1 as curing agent, however the impact strengths of the composite using T31 as curing agent are mainly less than 10 kJ/m². When the content of T-ZnOw is 5 phr, the values of dielectric strength for the composites using JA-1 and T31 as curing agents increases 116% and 106.7% respectively than pure EP. The heat-conducting property of the composite using T31 as curing agent is a bit better than that of the composite adding JA-1 as curing agent.

Keywords: epoxy resin; ZnOw; property; curing agent

环氧树脂(EP)因其优越的力学和电性能,被广泛运用于电子元器件、结构补强材料、电绝缘材料等,还可用于军工产品,如火箭发动机壳体、火箭发射筒以及鱼雷仪器舱等基体材料^[1]。但是单纯的 EP 固化物内交联密度大、交联点刚性大,虽然材料的拉伸强度高,但韧性差,质脆。所以需要加入增韧剂,使材料受到应力时增韧剂的裂纹桥接与裂纹尖端钝化等能阻滞裂纹的快速扩展^[2-3]。

四针状氧化锌晶须(T-ZnOw)是高纯度的单晶短纤维,其具有较高的强度、弹性模量和断裂伸长率。许多文献对碳化硅、硫酸钙等无机晶须增韧复合材料这方面进行了研究^[4-6]。因此,笔者采用 T-ZnOw 作为增韧剂,通过改变其含量,研究了两种

固化剂 JA-1 和 T31 固化体系下的 EP/T-ZnOw 复合材料的力学性能、导热性能、介电强度,并进行性能对比。

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;

T-ZnOw: 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, JA-1, 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

联系人: 严正, 博士后, 副教授, 主要从事高分子材料新型加工设备研究

收稿日期: 2014-06-25

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 仪器及设备

热常数分析仪:2500-OT 型,瑞典 Hot Disk 公司;

电子万能拉伸试验机:AG710 型,日本岛津株式会社;

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;

放电球隙测压器:Ø100M/m,泸州实验变压器厂;

恒速干燥箱:DB-206 型,成都电烘箱厂;

浇注模具:自制。

1.3 实验方法

按照表 1 配方所示,先将一定比例的 T-ZnOw 和 KH-570 加入到 50 份的无水乙醇中,充分搅拌,烘干后得到表面处理后的 T-ZnOw。再按照比例将处理后的 T-ZnOw、邻苯二甲酸二丁酯、硬脂酸锌和白炭黑加入到 EP 中,在常温下混合搅拌 30 min。将获得的混合物真空脱泡 30 min(温度为 25℃,真空度为 0.04~0.06 MPa),分别加入一定比例的固化剂 T-31 和 JA-1,混合均匀后真空脱泡 10 min(温度为 25℃,真空度为 0.04~0.06 MPa),浇注到预热 80℃并覆盖有聚酯膜的标准样条模具中,进行固化反应。经过 80℃固化 2 h,100℃固化 1 h,获得所需的标准试样。

表 1 实验配方

试样编号	EP	T-ZnOw	JA-1/T31	KH-570	邻苯二甲酸二丁酯	硬脂酸锌	白炭黑
1	100	2	20	0.1	15	3	0.2
2	100	3	20	0.15	15	3	0.2
3	100	5	20	0.25	15	3	0.2
4	100	8	20	0.4	15	3	0.2
5	100	10	20	0.5	15	3	0.2
6	100	20	20	1	15	3	0.2

1.4 性能测试

拉伸强度按 GB/T 1040-2006 测试,测试条件为室温 18℃,湿度 70%,拉伸速率 5 mm/min,试样尺寸为 150 mm×10 mm×4 mm。

缺口冲击强度按 GB/T 1843-2008 测试,测试条件为室温 18℃,相对湿度 70%,试样尺寸为 80 mm×10 mm×4 mm。

导热性能按照 ISO/DIS 22007-2.2 测试,室温 20~25℃,相对湿度 65%,试样尺寸为 40 mm×20 mm×4 mm。

介电强度按 GB 311.6-83 测试,室温 20℃,相对湿度 60%,试样尺寸 11 mm×11 mm×1 mm,以 2.0 kV/s 的速度连续均匀升压至试样击穿,快速记录此时电压,变压器调零,每组试样测量 3 个不同的点,取算术平均值。

2 结果与讨论

2.1 复合材料的力学性能

图 1 为 JA-1 与 T31 固化剂加入 EP/T-ZnOw 复合材料后的拉伸强度。由图 1 可以看出,复合材料的拉伸强度随晶须含量的变化总体呈现先升高后降低的趋势,晶须含量在 5 份附近时材料的拉伸强度最好,T31 体系的最大值为 27.6 MPa,JA-1 体系的最大值为 31.4 MPa,相比 T31 体系增加了

13.8%。芳香胺类固化剂能较好地改善 EP 基复合材料的拉伸强度。晶须的增强效果非常明显,晶须长度在 10~50 μm,单个晶须可将周围 $4.2 \times 10^{-6} \sim 5.2 \times 10^{-4} \text{ mm}^3$ 的基体桥联为一个受力的整体,粒子在基体内的分散,能快速均衡地传递应力,材料变形协调,材料的力学性能得到显著提高^[7]。但是当晶须含量大于 8 份后,基体内缺陷较多,拉伸强度迅速下降。

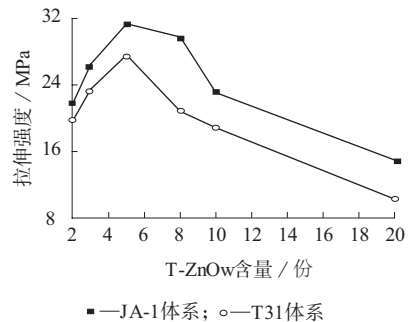


图 1 两种固化剂加入 EP/T-ZnOw 复合材料后的拉伸强度

图 2 为两种固化剂加入 EP/T-ZnOw 复合材料的缺口冲击强度。两者的缺口冲击强度差异较大,JA-1 和 T31 固化纯 EP 体系的缺口冲击强度分别为 26.5 kJ/m² 和 4.3 kJ/m²。JA-1 体系中加入 3 份 T-ZnOw 的缺口冲击强度最高,达到 29.5 kJ/m²,再增加 T-ZnOw 含量,复合材料的缺口冲击

强度急剧下降。这是因为复合材料受冲击作用时, T-ZnOw 附近的基体出现界面脱粘, 在粒子周围出现缝隙, 阻滞裂纹生长, 改善了基体的缺口冲击强度, 并且 T-ZnOw 尖端萌生的微裂纹较多, 可吸收部分冲击能量^[7], 材料韧性变好。但是当 T-ZnOw 含量大于 5 份后, T-ZnOw 开始在基体内团聚形成缺陷, 材料的缺口冲击强度开始下降。T31 体系的缺口冲击强度基本上在 10 kJ/m^2 以内, 这主要是因为 T31 基体内存在大量气孔等缺陷, 冲击载荷作用时, 应力迅速集中增大, 材料在较低冲击载荷下就被破坏。

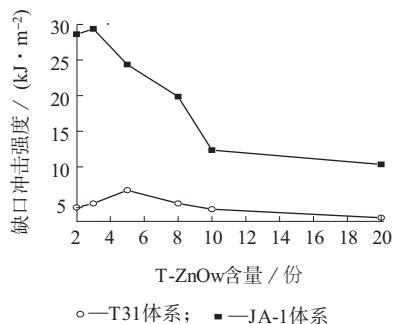


图2 两种固化剂加入 EP/T-ZnOw 复合材料的缺口冲击强度

2.2 复合材料的导热性能

图3为两种固化剂加入 EP/T-ZnOw 复合材料的导热系数。从图3可知, JA-1 与 T31 固化剂加入复合材料的热导率变化情况类似: 当 T-ZnOw 含量增加, 复合材料的导热系数也随之增大。晶须对复合材料热导率的增大起主导作用, 晶须导热网络形成后这种影响更加显著^[8]。T31 固化体系的热导率比 JA-1 固化体系的大, 这可能是交联点密度增大后, 分子链运动受限对基体导热系数的影响超过内部气孔两相间的导热差对传热的影响。

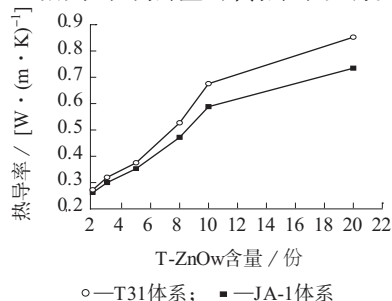


图3 两种固化剂加入 EP/T-ZnOw 复合材料的导热系数

2.3 复合材料的介电强度

图4为不同固化体系的介电强度曲线。由图4可见, JA-1 与 T31 固化体系介电强度变化规律相似: 添加 T-ZnOw 后, 复合材料的介电强度得到改善。T-ZnOw 含量加大, 材料的介电强度值呈现先

增大后减小的趋势, 当 T-ZnOw 含量为 5 份时, EP/T-ZnOw 体系的介电强度均较好, 较纯 EP 基体分别增长了 116% 和 106.7%, T-ZnOw 含量为 20 份的体系的介电强度差。T-ZnOw 为电子型半导体, 针尖活性高, 表层原子周围空穴有一定的势垒, 促进载流子在晶针尖部被约束而聚集, 在强电场作用下, 载流子“活化”而高速碰撞, 直至出现电离, 基体被电击穿。添加量较少 (< 5 份) 时, 基体内没有形成导电网络, 载流子被孤立, 受电场作用加速运动, 但较难交碰, 材料的介电强度较高。T-ZnOw 含量从 2 份至 5 份, 粒子与基体接触点增多, 以晶须为“交联点 (可理解为具有双重作用的连接点)”的基体分子数增加, 对基体内自由电子的束缚作用 (即库伦阻塞效应) 增强, 体系介电强度逐渐升高。添加量超过 5 份后, 粒子在基体内的存在逐渐困难, 团聚愈发严重, 形成物理桥联点的粒子相对减少, 宏观的电子隧穿增加, 库伦效应逐渐减弱, 材料的介电强度逐步降低。

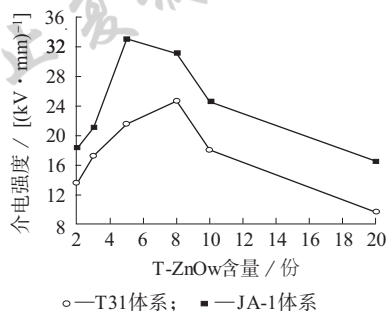


图4 两种固化剂加入 EP/T-ZnOw 复合材料的介电强度

3 结论

(1) 当 T-ZnOw 含量为 5 份时, 加入 JA-1 及 T31 固化剂时 EP/T-ZnOw 复合材料的拉伸强度最大值分别是 31.4 MPa 和 27.6 MPa ; 加入 JA-1 固化剂时, 当 T-ZnOw 含量为 3 份时 EP/T-ZnOw 复合材料的缺口冲击强度最高达到 29.5 kJ/m^2 , 加入 T31 固化剂的复合材料的缺口冲击强度基本在 10 kJ/m^2 以内。

(2) 当 T-ZnOw 含量为 5 份时加入 JA-1 和 T31 固化剂复合材料介电强度分别比纯 EP 增加了 116% 和 106.7%。

(3) 复合材料中加入 T31 固化剂后的导热性能要比加入 JA-1 固化剂的稍好。

参考文献

- [1] 俞翔霄, 俞赞琪, 陆惠英. 环氧树脂电绝缘材料 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2007.
- Yu Xiangxiao, Yu Zhanqi, Lu Huiying. Electrical insulating materials

- of epoxy resin[M]. Beijing:Chemical Industry Press,2007.
- [2] 毛健. 环氧树脂耐热模型与硬质链段增韧改性的研究[D]. 武汉:武汉理工大学,2006.
- Mao Jian. Study on the model of heat resistant epoxy resin and toughening modification of rigid chain segments[D]. Wuhan: Wuhan University of Technology,2006.
- [3] 袁钻如,谢鸿峰,刘炳华,等. 碳纳米管/环氧树脂复合物的固化行为[J]. 高分子科学与工程,2005,21(5):235-237.
- Yuan Zuanru, Xie Hongfeng, Liu Binghua, et al. Curing behavior of carbon nanotubes/epoxy resin composites[J]. Polymer Science & Engineering,2005,21(5):235-237.
- [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] 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.
- [6] 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.
- [7] Liu Weiqiu, Ma Songqi, Wang Zhengfang, et al. Morphologies and mechanical and thermal properties of highly epoxidized polysiloxane toughened epoxy resin composites[J]. Macromolecular Research,2010,9(18):858-859.
- [8] Heo Y, Im H, Kim J, et al. The influence of $\text{Al}(\text{OH})_3$ -coated graphene oxide on improved thermal conductivity and maintained electrical resistivity of Al_2O_3 /epoxy composites[J]. J Nanopart Res,2012,14:1196-1205.

2014年上半年我国塑料制品行业具体情况

2014年1月~6月,全国塑料制品行业累计完成产量3471.85万t,同比增长6.38%。其中,6月份完成产量682.96万t,同比增长8.74%,塑料制品产量月度增速连续3个月回升。2014年1月~5月,我国塑料制品行业累计完成出口交货值880.8亿元,同比增长3.7%,累计产销率达98.2%;其中5月份当月完成出口交货值193.3亿元,同比增长5.6%,当月产销率达98.0%。1月~5月,我国塑料制品生产企业累计主营业务收入7622.9亿元,同比增长11.4%;实现利润总额401.6亿元,同比增长14.3%,完成税金总额199.1亿元,同比增长16.4%。(慧聪塑料网)

中国石化聚丙烯工艺技术出口美国

近日,中国石化与台塑美国公司签署“气相聚丙烯连续预聚合技术”技术许可合同。该技术由此成为中国石化首项出口美国的聚丙烯工艺技术。

多年来,北京化工研究院在聚烯烃催化剂技术、聚合工艺技术、聚烯烃新产品开发方面取得长足进步。在聚烯烃催化剂方面,开发出具有国际领先水平的BCE催化剂、DQ-HA催化剂,已实现大规模工业应用并出口国外。在烯烃聚合工艺技术方面,开发了气相聚丙烯连续预聚合技术、高温气相聚丙烯工艺技术,已进入大规模工业实施阶段。在聚烯烃新产品开发方面,成功开发了G[®]树脂、高熔体强度聚丙烯、高纯度聚丙烯等高附加值新产品,并成功实现产业化。

“气相聚丙烯连续预聚合技术”是北化院历时多年研发的高效、绿色、低成本聚丙烯工艺技术,可有效提高催化剂活性,抑制反应器床层温度波动,减少结块和细粉,延长装置运行周期,同时还可大幅减少己烷用量,降低聚丙烯产品中挥发性有机物含量和装置运行费用。截至今年上半年,该技术已在国内许可4套。(中聚网)

瑞典 ELASTO 新建医用 TPE 生产线

瑞典 ELASTO 是 HEXPOLTPE 集团旗下子公司,日前

其宣布计划在瑞典 Åmål 工厂投资一条新的 TPE 生产线。

据悉,新的 TPE 生产线包括高品质的双螺杆技术、先进的原料控制、子系统支持和设备分析等,预计在2015年投入使用。ELASTO 专门从事基于苯乙烯嵌段共聚物的 TPE 化合物的开发、配方和定制生产,其产品广泛应用于医疗、消费、玩具和食品等行业,故其对产品的生产管理、可追溯性、一致性和洁净度有严格要求。

该公司主要经营 HEXPOLTPE 集团的医用 TPE 业务,是欧洲第一家被授予 ISO13485 认证的 TPE 化合物生产者。公司总经理认为,他们主要为医疗和消费行业的某些关键应用领域提供独特的高质量产品,公司为致力于成为世界上最清洁的 TPE 工厂而努力。(中聚网)

汽车用纳米粘土生物塑料问世

在历时四年之后,欧洲研发团队完成了一个名为 ECOplast 的研究项目。该项目旨在为汽车行业研制出可再生的高性能塑料。

日前,ECOplast 项目负责人正式对外宣布,一种以聚乳酸(PLA)和纳米粘土为原料的生物基塑料已成功问世。该种塑料专为汽车零部件生产倾心打造。

四年期间,研究人员对聚羟基丁酸酯不同种类的混合材料进行研究,并融入各种自然纤维以增强其内在性能。

在一次偶然的材料配备过程中,研究人员发现 PLA 与纳米粘土的结合能够制造出一种高性能复合塑料。经仔细分析后,专家们表示该种塑料各项性能均符合当前汽车内饰对原料的需求。他们断定,这种生物塑料是理想的车用塑料。

此外,ECOplast 研究团队还以玉米长须中的蛋白质为原料,通过特殊工艺研制出了一种名为 PBP 的人工合成聚合物。该种材料目前尚处于研究阶段,并未真正上市。作为欧盟第七框架计划的重要组成部分,ECOplast 项目由欧盟委员会全额拨款,由西班牙、葡萄牙、德国、芬兰及荷兰多国科学家共同携手完成。(工程塑料网)