

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2012.01.021

钛酸钾晶须表面改性及增强环氧树脂研究

刘琳^{1,2}, 黄杰², 林文庆³

(1. 先进土木工程材料教育部重点实验室, 上海 200092; 2. 同济大学材料科学与工程学院, 上海 200092;

3. 上海三悠树脂有限公司, 上海 200092)

摘要: 采用表面包覆法对钛酸钾晶须 (PTW) 进行包硅处理, 并用硅烷偶联剂 KH550 和 KH560 对包硅后的 PTW 进行表面改性, 利用扫描电子显微镜和 X 射线荧光光谱对 PTW 进行分析。制备了环氧树脂 (EP) /PTW 复合材料, 考察了改性方法、晶须含量、偶联剂种类等对复合材料拉伸强度、弯曲强度的影响。结果表明, KH560 改性后的 PTW 能够较好地分散于 EP 中, 对拉伸强度能够起到增强作用, 当 PTW 用量为 5 份时, 复合材料拉伸强度达到最大值 45.33 MPa, 断裂伸长率为 3.19%, 弯曲强度为 171.41 MPa。

关键词: 钛酸钾晶须; 环氧树脂; 硅烷偶联剂; 复合材料; 力学性能

中图分类号: TQ323

文献标识码: A

文章编号: 1001-3539(2012)01-0081-05

Study on Surface Modification of Potassium Titanate Whiskers and Reinforcing Epoxy Resin

Liu Lin^{1,2}, Huang Jie², Lin Wenqing³

(1. Key Laboratory of Advanced Civil Engineering Materials, Ministry of Education, Shanghai 200092, China;

2. School of Material Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China;

3. Shanghai Sanyu Resin Company, Shanghai 200092, China)

Abstract: The surface of potassium titanate whiskers (PTW) is coated with a layer of silicon dioxide and then PTW is modified by silane coupling agent KH550 and KH560. PTW is characterized by scanning electron microscope and X-ray fluorescence spectrum. Epoxy resin (EP) /PTW composite is prepared and the effects of modification methods, whisker content, coupling agent on the mechanical properties of composite are studied. The results show that PTW which is modified by KH560 can be well dispersed in EP, with the tensile strength of composite rising. When the content of PTW is 5 phr, the maximum tensile strength is 45.33 MPa, elongation is 3.19% and the flexural strength is 171.41 MPa.

Keywords: potassium titanate whiskers; epoxy resin; silane coupling agent; composite; mechanical property

随着新材料的不断发展, 晶须作为一种新型改性材料逐渐受到广泛的重视。钛酸钾晶须 (PTW) 是开发的近百种晶须中投入工业化生产的少数几种晶须之一, 它不仅具有优良的性能, 而且价格相对便宜, 使之越来越受到关注, 其应用已经覆盖复合材料增强剂、摩擦材料、高温隔热材料、绝缘材料、触媒载体等众多领域^[1]。目前, PTW 已被广泛应用于聚丙烯^[2]、聚氯乙烯^[3]、尼龙^[4]、聚四氟乙烯^[5]等热塑性树脂的增强, 但是用来增强环氧树脂 (EP)^[6]、酚醛树脂等热固性树脂的研究较少。因此, 笔者对 PTW 在 EP 中的应用效果进行了研究。

在复合材料中, 增强体与基体之间的界面可以传递应力。为了使 PTW 增强 EP 时内部能够均匀传递应力, 本实验采取不同方法对 PTW 进行表面改性处理。

1 实验部分

1.1 原材料

PTW: 工业品, 上海晶链冶金材料科技有限公司;

双酚 A 型 EP: E-51, 工业品, 上海三悠树脂有限公司;

γ -氨丙基三乙氧基硅烷 (KH-550)、 γ -缩水甘油醚氧丙基三甲氧基硅烷 (KH-560): 工业品, 上海业昊化工有限公司;

4,4'-二氨基二苯甲烷 (DDM): 工业品, 无锡昌连合成材料有限公司;

联系人: 刘琳, 副教授, 主要从事高性能高分子材料的合成和高分子材料的改性、碳纳米管的修饰和改性及其在树脂基体中的应用研究

收稿日期: 2011-10-14

硅酸钠、乙酸乙酯、丙酮、乙醇、硫酸:分析纯,国药集团化学试剂有限公司。

1.2 仪器及设备

冲击试验机:XCJ-50 CHARPY 型,承德试验机总厂;

电子拉力试验机:DXLL-5000 型,上海德杰仪器设备有限公司;

傅里叶变换红外光谱(FTIR)仪:EQUNOX55 型,德国 Bruker 公司;

扫描电子显微镜(SEM):S-2360N 型,日本日立公司;

X 射线荧光光谱仪:SRS3400 型,德国 Bruker 公司。

1.3 试样制备

(1) PTW 改性

方法一:将一定量的硅烷偶联剂 KH550 和 KH560 分别加入丙酮溶液中,硅烷偶联剂与未经改性的 PTW (标记为 P1) 质量比为 2/100 (以下两种方法质量比皆同)。在超声振荡作用下使其完全混溶,然后缓慢加入一定量的 PTW,搅拌脱出大部分溶剂后,置于 120℃ 的烘箱中烘干,标记为 P11, P12。

方法二:称取质量比为 100/5 的 PTW、硅酸钠。将 PTW 与水混合溶解,搅拌分散;硅酸钠用去离子水配成摩尔浓度为 0.1 mol/L 的稀溶液。PTW 浆液在水浴 85℃、搅拌状态下加入硅酸钠溶液,缓慢加入质量浓度为 0.1% 的稀硫酸至 pH 为 9~10,保温 2~4 h。过滤、洗涤、干燥,得到包硅后的 PTW 样品 P2。将包硅好的 PTW 按照方法一,用硅烷偶联剂处理,得到改性 PTW,标记为 P21, P22。

方法三:称取 PTW、硅酸钠,其质量比为 100/5,并溶于适量去离子水中配制成水解体系。将一定量的 PTW 加入水解体系中并超声分散水浴加热到 65℃,匀速搅拌状态下缓慢滴入一定量的乙酸乙酯,保温搅拌反应 2~4 h,过滤、洗涤、干燥得到包硅后的样品 P3。将包硅好的 PTW 样品按照方法一,用硅烷偶联剂处理,得到改性 PTW,标记为 P31, P32。

(2) 复合材料试样制备

将 PTW 与 EP 混合,再加入理论用量的 DDM,搅拌均匀。浇铸模具之中,抽真空处理 30 min,取出模具置于烘箱之中按 80℃/2 h+150℃/4 h 工艺进行固化,脱模后制备得到 EP/PTW 复合材料试样。

1.4 性能测试

拉伸性能按 GB/T 1040-2006 测试;

弯曲性能按 GB/T 9341-2008 测试;

微观形貌分析:将试样于液氮中脆断,断面经喷金处理后用 SEM 观察。

2 结果与讨论

2.1 PTW 表面改性

(1) PTW 表面 SiO₂ 包覆

为了改善硅烷偶联剂的改性效果,首先对 PTW 进行表面 SiO₂ 包覆。图 1 为 PTW 包覆 SiO₂ 前后的 FTIR 光谱。表 1 为 PTW 包覆前后 X 射线荧光光谱元素分析。图 2 为在不同包覆方法下 PTW 包覆 SiO₂ 前后的 SEM 照片。

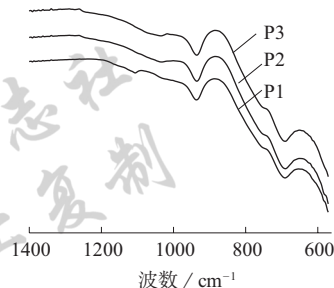
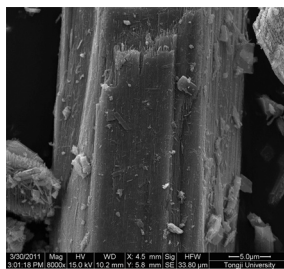


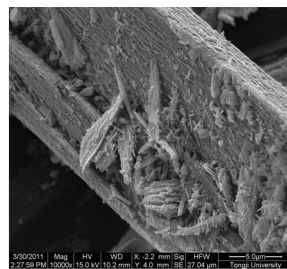
图 1 PTW 包覆 SiO₂ 前后的 FTIR 光谱

表 1 PTW 包覆 SiO₂ 前后 X 射线荧光光谱元素分析

样品名称	化学成分质量分数/%			
	TiO ₂	K ₂ O	SiO ₂	其他
P1	70.9	16.3	0	12.8
P2	70.9	15.2	6.51	7.39
P3	70.2	15.2	7.31	7.29



(a)



(b)



(c)

a—P1; b—P2; c—P3

图 2 PTW 包覆 SiO₂ 前后的 SEM 照片(放大 8000 倍)

由图 1 可知,谱线 2,3 在 $1\,100\text{ cm}^{-1}$ 左右都出现了较为明显的特征吸收峰,这是 Si—O 的振动吸收峰;并且在 $1\,250\text{ cm}^{-1}$ 左右出现了 Ti—O—Si 吸收峰,这两个特征吸收峰的出现说明 PTW 表面与 SiO_2 存在着化学键而不是简单的物理吸附。

由表 1 可知, P2, P3 中 SiO_2 的包覆量分别达到 6.51% 和 7.31%,说明 PTW 表面包覆形成了 SiO_2 。P3 中 SiO_2 含量高于 P2,初步说明有机包覆方法对 PTW 的包硅效果优于无机包覆方法。

从图 2 可以看出,包覆前的样品 P1 表面光滑,而包覆后的 P2, P3 表面变得粗糙不平整,形成了一层连续均匀的表皮状膜,同时 P2, P3 的表面结构与 P1 相比显得更加膨松,从而与树脂混合时,接触表面积更大。其中 P3 比 P2 表面粗糙程度更大,结合 FTIR 谱图和 X 射线荧光光谱元素分析进一步可知,硅酸钠溶液在乙酸乙酯水解体系中能够更好地沉积在 PTW 表面,因而对 PTW 表面包硅处理的效果更好。

PTW 表面包覆 SiO_2 的过程如图 3 所示,硅酸钠水解成硅酸,硅酸能与 PTW 表面的羟基缩合,形成 SiO_2 包覆层。在方法二的无机包覆过程中,由于硅酸钠和稀硫酸的反应剧烈,瞬间完成,生成的原硅酸聚集在局部区域,易形成 SiO_2 大颗粒,导致 PTW 表面包覆效果不佳;而在方法三的有机包覆过程中,乙酸乙酯水解时,反应均匀缓慢进行,生成 H^+ 也逐步释放出来,从而生成的原硅酸能够均匀缓慢地沉积到 PTW 的表面,从而可得到比较理想的包覆效果。

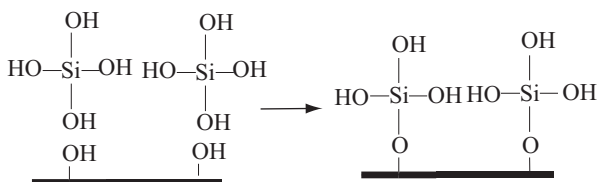


图 3 PTW 表面包覆 SiO_2 过程(黑色粗线为 PTW)

(2) PTW 包覆 SiO_2 后偶联剂处理

图 4 为 PTW 包覆 SiO_2 后采用 KH560 偶联处理的 FTIR 谱图。

由图 4 可知,偶联处理后 $1\,100\text{ cm}^{-1}$ 左右的特征吸收峰变强,这说明偶联处理后 PTW 中生成了新的 Si—O 键,因而特征吸收峰更强。

KH560 与 PTW 的偶联机理如下: 由于在 PTW 表面已负载了 SiO_2 ,表面有大量的羟基存在。

KH560 上烷氧基团水解时生成硅醇,生成的硅醇与 PTW 表面的羟基进行脱水缩合,形成 Si—O—Si 键。同时硅醇间也可以发生脱水缩合,从而在 SiO_2 表面生成一层新的包覆层。结合过程如图 5 所示。

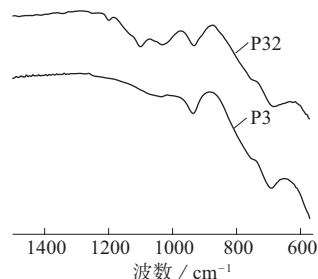
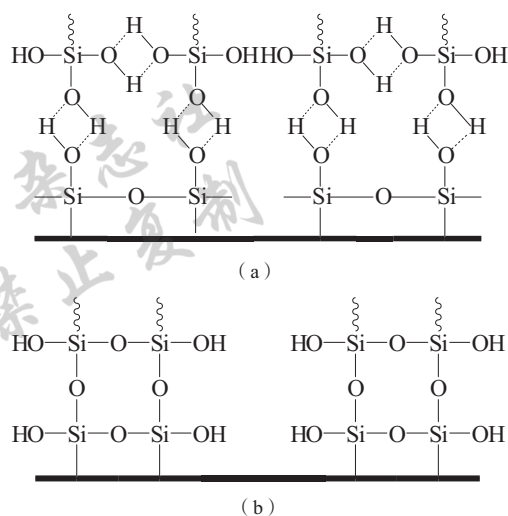


图 4 PTW 包覆 SiO_2 后偶联剂处理 FTIR 谱图



a—KH560 水解; b—KH560 与晶须 PTW 之间脱水

图 5 PTW 与 KH560 作用过程

2.2 偶联剂种类对 EP/PTW 复合材料力学性能的影响

表 2 示出偶联剂种类对 EP / PTW 复合材料力学性能的影响。

表 2 偶联剂种类对 EP/PTW 复合材料力学性能的影响

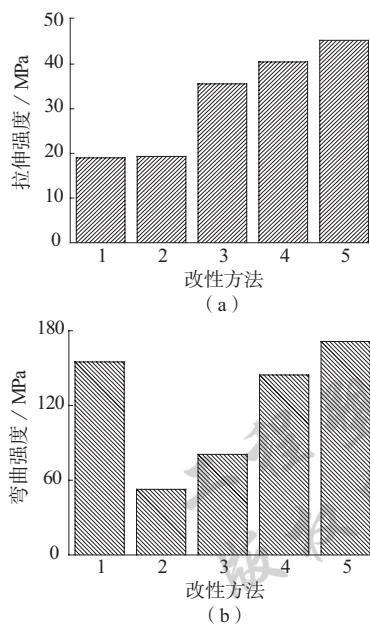
材料	偶联剂	拉伸强度 / MPa	断裂伸长率 / %	弯曲强度 / MPa
纯 EP		19.01	1.40	154.99
EP/PTW (100/2.5)	KH550	26.96	1.84	87.33
	KH560	40.13	2.40	166.79
EP/PTW (100/5)	KH550	30.11	1.93	92.69
	KH560	45.33	3.19	171.41
EP/PTW (100/7.5)	KH550	27.03	1.80	83.21
	KH560	36.98	2.03	138.18

由表 2 所知, KH550 和 KH560 修饰后的 PTW 改性 EP 复合材料的拉伸强度和断裂伸长率都比纯 EP 提高很大且变化规律相同,随修饰后的 PTW 含量的增加而先提高后降低;修饰后的 EP/PTW 复合材料的弯曲强度变化规律不同: KH550 修饰的

复合材料弯曲强度比纯 EP 低, KH560 修饰的复合材料弯曲强度与纯 EP 相比变化不大。综合来看, KH560 修饰的 EP/PTW 复合材料的力学性能优于 KH550 修饰的 EP/PTW 复合材料,这是由于 KH560 与 EP 都有环氧基团,两者的“相似相容”易于 PTW 与 EP 的结合。

2.3 不同改性方法对复合材料力学性能的影响

图 6 示出不同改性方法对 EP/PTW 复合材料力学性能的影响,其中 EP 与 PTW 的质量比为 100/5。



a—拉伸强度; b—弯曲强度

1—纯 EP; 2—EP/P1; 3—EP/P12; 4—EP/P22; 5—EP/P32

图 6 不同改性方法对 EP/PTW 复合材料力学性能的影响

由图 6 可知,不同改性方法使拉伸强度有不同程度的提高,但弯曲强度则大多降低。

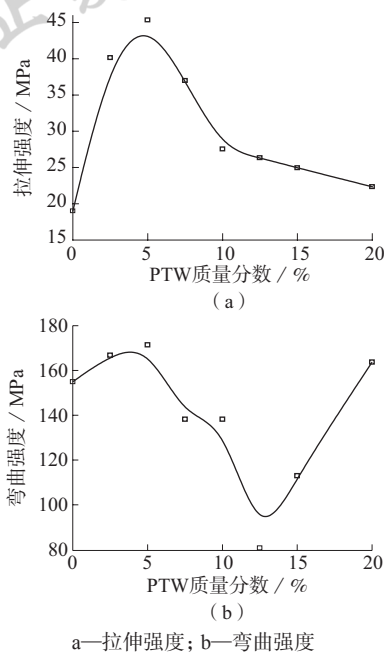
由图 6a 可看出,方法 2 与 1 相比,拉伸强度增大不明显,说明未作任何改性处理的 PTW 加入 EP 中时,其与 EP 的相容性不好,两者未能充分浸润,复合材料界面的粘接作用不强,性能增强不明显。方法 3,4,5 的拉伸强度都比纯 EP 增加了 1 倍多,说明 KH560 改性 PTW 后,PTW 表面引入了环氧基团,同时 EP 也有大量的环氧基团,由于“相似相容”,二者的相似性极大地改善了 PTW 与 EP 的相容性,浸润增强,界面的粘接更加牢固,从而使复合材料的拉伸强度得到大幅度的提高。方法 4,5 与 3 相比,分别又提高了 13.8% 和 27.4%,说明 PTW 表面包覆硅后, KH560 偶联处理时 Si—O—Si 键合作用使得 PTW 表面包覆了更多数量的 KH560 分子,表面具

有更多数量的环氧基团,PTW 与 EP 的相容性更好。方法 5 与 4 相比,强度提高了约 12.5%,说明有机包覆 PTW 效果好于无机包覆,这与前面 SEM 照片、X 射线荧光光谱元素以及 FTIR 分析的效果一致。

由图 6b 可看出,方法 2 与 1 相比,弯曲强度大幅度下降,一是由于 PTW 未经任何改性,与 EP 的相容性差,界面粘接作用小,应力不能均匀传递;另一方面 PTW 的加入破坏了 EP 内部连续相结构,使得内部存在缝隙缺陷,从而弯曲强度降低。方法 3,4,5 与 2 相比,弯曲强度又逐渐增加,这是由于 PTW 表面改性后,与 EP 相容性增强,界面的粘接作用加强,界面强度变大,使得 PTW 对原来 EP 内部连续相的破坏影响降低。弯曲强度降低也说明了增强和增韧之间存在着矛盾^[7]。

2.4 PTW 用量对复合材料力学性能的影响

图 7 示出 PTW 经过有机包覆 SiO₂ 和 KH560 处理后, EP/PTW 复合材料力学性能随 PTW 用量的变化趋势。



a—拉伸强度; b—弯曲强度

图 7 EP/PTW 复合材料力学性能随 PTW 用量的变化趋势

由图 7 可知,复合材料的拉伸强度随着 PTW 用量的增加呈现先上升后下降趋势,当 PTW 用量为 5 份时出现最大值 45.33 MPa。弯曲强度随着 PTW 用量的增加总体呈先下降后上升趋势,当用量为 12.5 份时,弯曲强度出现最小值 80.74 MPa,当用量高于 12.5 份后,弯曲强度逐渐增加,用量为 20 份时,复合材料的弯曲强度为 163.71 MPa,与纯 EP 基本相等。复合材料的力学性能与 PTW 的分散状

况有很大关系。EP 胶液固化之前,胶液黏度很低,当 PTW 用量不大时,容易分散在其中,所以复合材料的拉伸强度很好;但当 PTW 用量较大时,胶液的黏度增加,EP 胶液与 PTW 的浸润性变差,PTW 难以均匀分散而呈团聚现象,容易产生缺陷,从而使拉伸强度下降。

3 结论

(1) 乙酸乙酯-硅酸钠水解体系包覆 SiO_2 的方法对 PTW 的改性效果优于硫酸-硅酸钠水解体系的包覆方法。

(2) PTW 经过有机包覆和 KH560 偶联处理后,对 EP 树脂的增强效果明显,用量为 5 份时拉伸强度达到最大值 45.33 MPa,断裂伸长率为 3.19%,弯曲强度为 171.41 MPa。

(3) KH560 处理 PTW 得到的 EP 复合材料力

学性能优于 KH550 处理 PTW 得到的复合材料。

参考文献

- [1] 胡晓兰,林众,梁国正. 钛酸钾晶须对双马来酰亚胺树脂的改性研究[J]. 功能材料,2006,37(增刊): 569-571.
- [2] 周健,王毓琦,孟海宾. 钛酸钾晶须改性聚丙烯的性能研究[J]. 工程塑料应用,2005,33(11): 21-24.
- [3] 熊英,陈光顺,郭少云. 聚氯乙烯/钛酸钾晶须复合材料性能的研究[J]. 塑料工业,2004,32(7): 32-35.
- [4] 李子舫. 钛酸钾晶须增强尼龙[J]. 哈尔滨理工大学学报,2008,13(4): 94-96.
- [5] 冯新,陈东辉,江晓红,等. 钛酸钾晶须增强聚四氟乙烯复合材料的摩擦磨损性能[J]. 高分子材料科学与工程,2004,20(5): 129-132.
- [6] 刘琳,赵磊,李琳. 钛酸钾晶须在环氧树脂中的应用研究[J]. 工程塑料应用,2008,36(3): 13-16.
- [7] 郭明波,徐宏,古宏晨. 钛酸钾晶须表面处理及对聚烯烃增强[J]. 上海交通大学学报,2004,38(10): 1677-1681.

日本味之素采用完全再生 PET 瓶做瓶装饮料包装

据日本媒体报道,日本味之素通用食品公司(AGF)将以废旧 PET 瓶为原料的环保型 PET 瓶用于“Blendy”品牌的瓶装饮料,并将从 2012 年 2 月开始陆续应用于所有主力商品。每年将使用 4500 t 再生原料。

日中环保生态网报道称,为 AGF 提供新瓶的是东洋制罐集团属下的 PET Refine Technology 公司。该公司拥有自主开发的化学再循环技术,将回收的报废 PET 瓶分解至分子水平去除杂质,恢复到和新料相同的品质,实现完全“瓶到瓶”循环。

据悉,常见的将 PET 瓶粉碎清洗来进行材料回收的方法达不到饮料容器标准,只能用于纤维等品质较差的产品。“瓶到瓶”的化学回收利用虽然达到质量要求,但通常存在着成本太高的瓶颈。

但是 AGF 表示,此次 AGF 采用的新瓶“成本与新料相同”。东阳制罐称,通过设备改进,提高了成品率,降低了生产成本,从而提高了竞争力。

此前,PET Reverse 和帝人纤维两家公司也曾开展过“瓶到瓶”业务。但由于废瓶大量出口到中国,造成原材料采购困难,PetReverse 于 2008 年申请破产,帝人也不得不中止了该业务。PET Refine Technology 公司接手了 PET Reverse 业务,2010 年度已总计向饮料厂商提供了 1.95 万 t 再生 PET 树脂。

报道还称,饮料厂商中,三得利集团率先采用了瓶到瓶技术。在向 PET Refine Technology 采购树脂的同时,自 2011 年 5 月起还开始使用以机械回收新方法制造的树脂——把报废 PET 瓶粉碎、清洗,利用高温、低压去除异物后回收利用,属于材料回收的改进方式。由三得利和协荣产业共同开发。与化学回收相比,工序少、成本低。(慧聪网)

塑料半导体太阳能电池可提升效率至 44%

得克萨斯大学化学家朱晓阳的研究团队已经发现,通过应用塑料半导体材料,可以显著提高太阳能光子的吸收。

目前常见的太阳能电池最大理论效率约是 31%,太阳光到达电池表面后,大部分作为热能丧失掉了,如果能使用太阳能集中器捕获这部分“热电子”,那么我们将看到高达 66% 的转换效率。

朱晓阳和他的团队之前已经证实了通过使用半导体奈米晶体——也可称为量子点,可以捕获“热电子”,但实施是有挑战性的。研究人员发现,光子产生后会出现一个黑暗量子阴影状态的替代,他们称之为多种激发子。

关于多种激发子,朱晓阳表示这将是最高效率的两个电子源,它可以被并五苯半导体中的富勒烯材料吸收。

“塑料半导体太阳能电池产品有很大的优势,成本低就是其中之一,”朱晓阳说:“结合分子设计与合成的广阔能力,我们的研究打开了太阳能转换新方法之门,非常令人兴奋,这将提高太阳能电池的转化效率。”

朱晓阳认为此项发现可以提升太阳能电池转换效率到 44%,而且不需要集中器。朱晓阳的研究受到美国国家科学基金会和能源部门的大力支持。(慧聪网)

英国 ACG 推出火车内饰用酚醛树脂预浸料

英国先进复合材料集团有限公司(ACG)日前在德国科隆举行的铁路内饰件展览会上展示了其 MTM82S-C 酚醛树脂预浸系统。

据介绍,使用该材料可以为火车内饰件生产薄而轻质型材,并具有优异的力学性能。MTM82S-C 典型的应用包括墙板、窗框、隔墙、连接拱门、地板、天花板、行李架、座椅和门。MTM82S-C 预浸料可以由碳纤维和玻璃纤维增强材料制成,适用于单片和夹层结构。(中聚网)