

UP/纳米CaCO₃复合材料体积收缩性能的研究^{*}

高喜平 李志争 陆 昶 燕小然 张玉清

(河南科技大学化工与制药学院,高分子科学与纳米技术重点实验室,洛阳 471003)

摘要 研究了纳米CaCO₃对不饱和聚酯树脂(UP)体积收缩性能的影响及其作用机理。结果表明,随着纳米CaCO₃用量的增加,UP/纳米CaCO₃复合材料的体积收缩率先下降后上升;用不同偶联剂对填料进行表面处理后,复合材料的体积收缩率较未用偶联剂处理的复合材料低,且用偶联剂硬脂酸处理填料比用偶联剂KH-570更有利于复合材料体积收缩率的下降。

关键词 纳米CaCO₃ 不饱和聚酯 体积收缩 偶联剂

不饱和聚酯树脂(UP)是三大热固性树脂之一,在工业、农业、交通、建筑以及国防工业方面有广泛的应用。UP固化过程中的体积收缩会导致制品产生裂纹、弯曲、尺寸精度和表面平滑性不良以及玻璃纤维(玻纤)与树脂界面剥离导致的强度降低等问题,严重影响了其应用^[1]。可加入低收缩添加剂来抵制UP固化时的体积收缩^[2]。

在UP中常加入填料来降低其成本、改变体系流动性、提高复合材料的刚性等,同时,有少量文献报道填料也可降低UP固化时的体积收缩^[3]。近年来,纳米填料与UP复合的研究工作日益发展^[4-5],但尚未见到关于纳米填料对UP体积收缩率影响的报道。笔者研究了纳米CaCO₃对UP体积收缩率的影响,并阐述了其影响机理。

1 实验部分

1.1 主要原材料

UP:深圳雅联化工实业有限公司;

苯乙烯:分析纯,天津市福晨化学试剂厂;

叔丁基过氧化甲酯:宜兴市宏达塑化有限公司;

γ-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷:KH-570,南京曙光化工厂;

硬脂酸:杭州万事达油脂有限公司;

纳米CaCO₃:上海冬建化工有限公司。

1.2 仪器

扫描电子显微镜(SEM):JSM-5610LV型,日本电子株式会社。

1.3 试样制备

将UP、苯乙烯、引发剂叔丁基过氧化甲酯按100:32:2.5的质量比混合均匀后,按一定比例加入纳米CaCO₃或经偶联剂处理的CaCO₃(偶联剂用量为纳米CaCO₃质量的1%)混合均匀(CaCO₃与UP质量比分别为0、0.08、0.16、0.24、0.32)。称取一

定量混合好的试样加入模具中,在平板硫化机中固化成型。固化温度为150℃,固化压力为5 MPa,固化时间为10 min。

1.4 测试与表征

体积收缩率的测定:对于固化前的试样,称取一定量置于密度瓶中,在25℃下采用密度法测量其密度;对于固化后的试样,将其粉碎后在25℃下测量其密度。运用式(1)计算试样固化前后体积收缩率(η)的变化,每组试样测量5次,取平均值。

$$\eta = \frac{\rho_2 - \rho_1}{\rho_2} \times 100\% \quad (1)$$

式中:ρ₁——固化前的密度;

ρ₂——固化后的密度。

断裂面表征:将纳米CaCO₃与UP质量比为0.16的试样固化后冲击断裂,将断裂面喷金处理,用SEM观察试样并拍照。

苯乙烯挥发量的测定:将填料、UP、苯乙烯及引发剂按一定比例混合好后,称取质量为G₁的样品置于质量为G₂的表面皿中,置于烘箱中于120℃固化1 h,取出称量质量得G₃,运用(2)式计算苯乙烯挥发量(V)(每组试样测量5次,取平均值)。

$$V = \frac{G_1/G_2 - G_3}{G_1} \times 100\% \quad (2)$$

2 结果与讨论

2.1 纳米CaCO₃用量对UP体积收缩率的影响

图1示出纳米CaCO₃用量对UP体积收缩率的影响。由图1可知,随着纳米CaCO₃用量的增加,复合材料的体积收缩率呈现先下降后上升的趋势,说明纳米CaCO₃可有效降低UP在固化过程中的体积

^{*} 河南科技大学人才科研基金项目(05-71)、校科研基金项目(2006ZY029)

收缩。由图 1 还可看出,偶联剂处理后的纳米 CaCO_3 对降低 UP 体积收缩的效果要好于未用偶联剂处理的纳米 CaCO_3 。硬脂酸处理纳米 CaCO_3 后使复合材料的体积收缩率下降程度比 KH-570 处理的大。由于纳米 CaCO_3 在固化前后的体积不会发生变化,故可认为对于复合材料,由于大量不可收缩的填料替代了 UP,因此复合材料的体积收缩率下降。但由图 1 可知,当填料用量达到一定程度时,体系收缩率会上升,故对于该复合材料,除了填料替代 UP 导致复合材料体积收缩率下降外,还有其它影响复合材料体积收缩的因素。为了探究纳米 CaCO_3 抵制复合材料体积收缩的机理,笔者研究了填料影响复合材料体积收缩的机理。

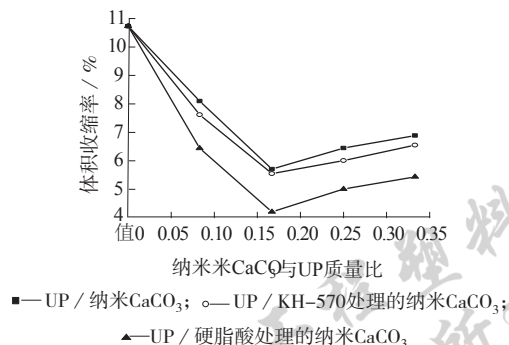


图 1 纳米 CaCO_3 用量对 UP 体积收缩率的影响

2.2 纳米 CaCO_3 影响 UP/纳米 CaCO_3 复合材料体积收缩率的机理

(1) SEM 分析

图 2 为 UP/纳米 CaCO_3 复合材料断面的 SEM 照片。由图 2 可发现,对于未经偶联剂处理的 UP/纳米 CaCO_3 复合材料,纳米 CaCO_3 在断面大量堆积,表明纳米 CaCO_3 与 UP 的界面作用力较弱,导致纳米 CaCO_3 在 UP 中不能充分分散,出现聚集现象。将纳米 CaCO_3 用 KH-570 处理后,断面仍存在大量纳米 CaCO_3 的团聚现象;而将纳米 CaCO_3 用硬脂酸处理后,断面几乎看不到填料的痕迹。对于未经偶联剂处理的 UP/纳米 CaCO_3 复合材料,由于纳米 CaCO_3 与 UP 的界面作用力较弱,在纳米 CaCO_3 与树脂界面处会存在大量空隙,而空隙的存在则会导致复合材料的体积收缩率下降。而用偶联剂处理纳米 CaCO_3 后,可增加纳米 CaCO_3 与树脂的界面作用力,从而使纳米 CaCO_3 与树脂界面的空隙减少。由此可知,偶联剂处理纳米 CaCO_3 使复合材料的体积收缩率高于未用偶联剂处理的复合材料。但由图 1 可知,用偶联剂处理复合材料的体积收缩率低于未用

偶联剂处理的复合材料。这说明还存在其它影响体积收缩率的因素。

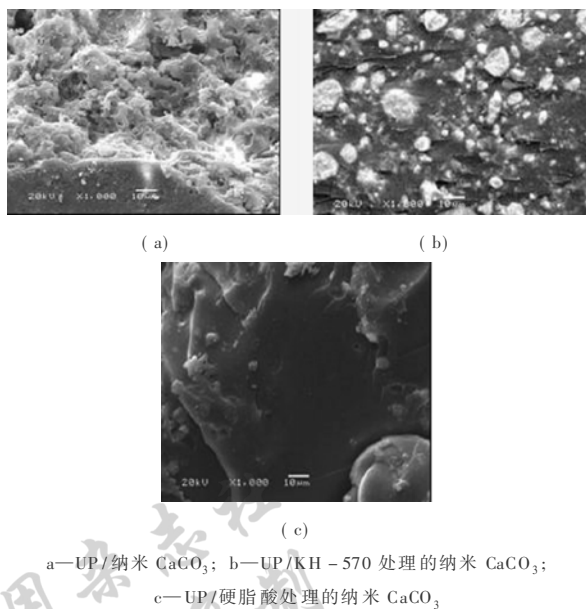


图 2 UP/纳米 CaCO_3 复合材料断面 SEM 照片

(2) 苯乙烯挥发量的测量

图 3 示出纳米 CaCO_3 用量对 UP/纳米 CaCO_3 复合材料中苯乙烯挥发量的影响。由图 3 可以看出,加入少量纳米 CaCO_3 可导致复合材料中苯乙烯挥发量大幅下降;随着纳米 CaCO_3 用量的进一步增加,复合材料中苯乙烯的挥发量继续下降。说明加入纳米 CaCO_3 会抑制苯乙烯的挥发,使得更多的苯乙烯参与固化反应,导致复合材料中 UP 的交联密度高于未加填料的 UP,从而导致复合材料中 UP 的体积收缩程度高于未加纳米 CaCO_3 的复合材料。

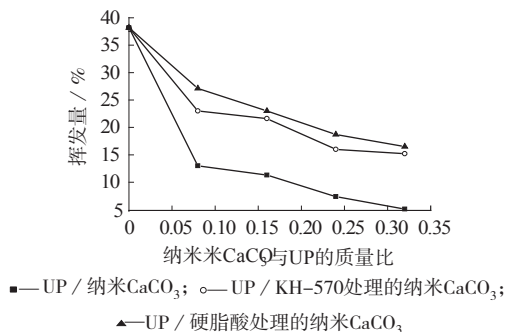


图 3 纳米 CaCO_3 用量对 UP/纳米 CaCO_3 复合材料中苯乙烯挥发量的影响

由图 3 也可知,对于经偶联剂处理的复合材料,其苯乙烯的挥发量大于未处理的复合材料,且用硬脂酸处理的复合材料的苯乙烯挥发量较 KH-570 处理的大。说明填料经偶联剂处理后,比未用偶联剂处理的体系中苯乙烯的挥发量增大,从而使得

复合材料的交联密度下降,有利于复合材料体积收缩率的下降。由于KH-570较之硬脂酸能更有效抑制苯乙烯的挥发,因而采用KH-570为偶联剂的复合材料的交联密度高于采用硬脂酸处理的复合材料,故其体积收缩率相应更大。

综上所述,对于未经处理的UP/纳米CaCO₃复合材料,填料取代部分UP、纳米CaCO₃与树脂界面的空隙可导致复合材料体积收缩率下降,而纳米CaCO₃对苯乙烯挥发的抑制作用又可导致体系的体积收缩率上升,以上3种因素的综合作用使得在不同的填料用量下,复合材料的体积收缩率出现不同的变化趋势。对于UP/纳米CaCO₃复合材料,当填料用量较低时,填料分散性较好,使得填料与UP界面处可生成大量空隙,有利于复合材料体积收缩率下降;虽然填料会抑制苯乙烯挥发,导致复合材料交联密度上升,不利于复合材料体积收缩率下降,但该影响因素较弱,故复合材料的体积收缩率呈现下降趋势。当纳米CaCO₃用量达到一定程度时,由于纳米CaCO₃粒子表面积大,表面能极高,导致其在UP中分散程度较低,出现大量团聚现象,导致界面空隙量减少,同时由于纳米CaCO₃的加入使得复合材料中苯乙烯挥发量大幅度降低,导致复合材料体积收缩率上升。

用偶联剂处理的UP/纳米CaCO₃复合材料,虽然偶联剂可增加纳米CaCO₃与树脂的界面作用力,

使得界面处生成的空隙减少,但由于偶联剂的加入使苯乙烯的挥发量较未加偶联剂的体系大,导致参与反应的苯乙烯量减少,使得交联密度下降,进而导致复合材料收缩率较之未用偶联剂处理的体系小。对于UP/硬脂酸处理的纳米CaCO₃复合材料,由于其界面处产生的空隙较用KH-570处理纳米CaCO₃体系的多,且交联密度低,故其体积收缩率更小。

3 结论

(1) 纳米CaCO₃的加入导致UP/纳米CaCO₃复合材料的体积收缩率呈现先下降后上升的趋势。

(2) 加入偶联剂后,复合材料的体积收缩率较未加偶联剂时有了较大幅度的降低。且硬脂酸比KH-570更有利于UP/纳米CaCO₃复合材料体积收缩率的下降。

参考文献

- [1] 黄家康. 聚酯模塑料生产与成型技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2002: 155.
- [2] Liu C J, Kiasat M S, Nijhof A H J, et al. Effect of the addition of a low profile additive on the curing shrinkage of an unsaturated polyester resin[J]. Polymer Engineering and Science, 1999, 39(1): 18-25.
- [3] 陆昶, 燕小然, 高常有, 等. 碳酸钙填料对不饱和聚酯树脂体积收缩的影响及其机制[J]. 复合材料学报, 2008(6): 33-38.
- [4] 陆昶, 彭宜海, 刘继纯, 等. 不饱和聚酯/蒙脱土纳米复合材料制备及性能研究[J]. 塑料工业, 2008(3): 55-57.
- [5] 黄国丰, 黄玉东, 王兴华, 等. 纳米SiO₂在玻璃钢拉挤制品中的应用[J]. 玻璃钢/复合材料, 2002(3): 35-36.

RESEARCH ON VOLUME SHRINKAGE PROPERTY OF UNSATURATED POLYESTER/NANO-CaCO₃

Gao Xiping, Li Zhizheng, Lu Chang, Yan Xiaoran, Zhang Yuqing

(Key Lab of Polymer Science and Nanotechnology, Chemical Engineering & Pharmaceuticals School, Henan University of Science and Technology, Luoyang 471003, China)

ABSTRACT The effect and mechanism of nano-CaCO₃ on the volume shrinkage of the unsaturated polyester(UP) was studied. With the increasing of the fillers in the UP/CaCO₃ composites, the volume shrinkage ratio of the composites was decreased first, and then increased. Comparing with the composites obtained with the CaCO₃ fillers untreated with coupling agent, the composites obtained with the CaCO₃ fillers treated with different coupling agent had smaller volume shrinkage ratio. The volume shrinkage ratio of composites applied with coupling agent stearic acid was lower than that of composites applied with coupling agent KH-570.

KEYWORDS nano-CaCO₃, unsaturated polyester, volume shrinkage, coupling agent

2010年前10月我国塑料制品产量超出2009年全年

据统计局统计,2010年10月,我国塑料制品产量为525.9万t,1~10月累计产量为4547.1万t,同比增长20.5%,超过2009年全年产量。

广东是塑料制品产量龙头老大,10月产量为131.2万t,前10月累计产量1074.6万t,同比增长18.8%,占全国总产量的23.6%。继广东之后,产量较大的仍是浙江、山东、

江苏、辽宁等省份,分别占全国总产量的16%、9.2%、7.9%和6%,其中,山东增速较快,达26%;辽宁为18.6%;浙江和江苏分别为16%和12.3%。

塑料薄膜、管及附件、丝绳及编织品产量较高,10月当月分别达到71.5万t、75万t及65.5万t的产量,累计产量均超过550万t。其中,塑料管机器附件增速较快,达到28%,日用塑料制品累计产量也达512.2万t。(雅榕网)