

EP/ZnS 纳米复合材料的制备及紫外老化性能的研究

张海英 戚嵘嵘 童铭康

(上海交通大学化学化工学院,上海 200240)

摘要 采用水热法制备了环氧树脂 (EP) 包覆的纳米 ZnS,并将其与 EP 复合制备了 EP/ZnS 纳米复合材料。研究了 ZnS 含量对复合材料紫外吸收及透射性能的影响,同时研究了不同紫外线照射时间下试样的热失重情况。结果表明,EP/ZnS 纳米复合材料在 300 ~350 nm 波长范围内的紫外吸收可达 90% 以上,具有很强的紫外吸收性;当紫外线照射时间为 36 h 时,ZnS 的加入可以提高 EP 的抗紫外性,且 ZnS 含量越多,抗紫外性越强。

关键词 ZnS 环氧树脂 水热法 抗紫外性

环氧树脂 (EP) 因其优良的粘接性、耐腐蚀性及电性能等特性而广泛应用于机械化工、电子器件等领域^[1-2],但在生产、贮存、加工和产品的使用过程中会接触大量的热和紫外线,造成严重的热降解和紫外线降解,从而影响材料的正常使用。材料接触的紫外线中,波长为 300 ~400 nm 的紫外线可以引起聚合物的光降解^[3]。提高材料抗老化性能的传统方法是添加有机紫外线吸收剂如二苯酮、苯并三唑类等^[4],但其中也存在固有的缺陷,如本身也是一种有机物,容易被紫外线侵害等,从而影响其使用的持久性。

近年来,使用无机纳米粒子如纳米 ZnO、纳米 TiO₂ 等来提高 EP 的耐候性成为一大研究热点^[5-8]。这些无机纳米粒子对紫外线有很强的吸收性,能够较好地克服有机紫外线吸收剂的不足。纳米 ZnS 作为一种过渡金属硫化物无机纳米粒子,具有许多优异的光电性能,在传感器、红外窗口材料、光催化等领域有着广泛应用^[9-10]。目前,国内外用纳米 ZnS 来改善 EP 紫外老化性能的研究较少。笔者通过水热法制备了 EP 包覆的纳米 ZnS,并制备了不同 ZnS 含量的 EP/ZnS 纳米复合材料,对复合材料的紫外吸收及透射性能进行了研究,测试了经过不同紫外线照射时间后的材料的热失重情况。

1 实验部分

1.1 主要原材料

醋酸锌、硫脲:分析纯,国药集团化学试剂股份有限公司;

EP: 618 (E-51),上海树脂厂有限公司;

固化剂:5784,上海树脂厂有限公司;

乙醇:分析纯,上海凌峰化学试剂有限公司。

1.2 主要设备及仪器

平板硫化机:XLB-D 型,湖州顺力橡胶机械有

限公司;

真空干燥箱:DZF-6050 型,上海一恒科技有限公司;

X 射线衍射 (XRD) 仪:XRD-6000 型,日本岛津仪器有限公司;

透射电子显微镜 (TEM):JEM-2100 型,日本 JEOL 公司;

紫外/可见分光光度计:UV-2450 型,日本岛津仪器有限公司;

热重 (TG) 分析仪:Q5000IR 型,美国 TA 公司;

三用紫外仪:ZF-2 型,上海安亭电子仪器厂;

场发射扫描电子显微镜 (SEM):JSM-7401F 型,日本 JEOL 公司。

1.3 试样制备

(1) 水热法制备 EP 包覆纳米 ZnS

准确称取 1.456 g 经脱水处理的醋酸锌、2.436 g 硫脲和 0.056 g EP,用适量去离子水溶解醋酸锌和硫脲,并与 EP 混合均匀,搅拌 0.5 h 后将溶液置入内衬聚四氟乙烯的反应釜中,加去离子水至反应釜体积的 85%,密封后放在真空干燥箱中于 160 ℃ 下反应 10 h。反应完成后拿出反应釜冷却至室温,倒出产物,用去离子水充分洗涤数次并抽滤,得到白色的 EP 包覆纳米 ZnS,将其置于 80 ℃ 真空干燥箱中干燥 5 h,备用。

(2) EP/ZnS 纳米复合材料的制备

将所制备 EP 包覆的纳米 ZnS 按表 1 配方在 EP 中进行超声分散 30 min,冷却至室温后加入固化剂,搅拌均匀后在 50 ℃ 真空干燥箱中脱泡 30 min。最后倒入涂有脱模剂的模具中固化成型(固化程序为 80 ℃ /2 h + 100 ℃ /3 h),即制得 EP/ZnS 纳米复合

表 1 试样配方

材料	EP 质量/g	EP 包覆纳米 ZnS 质量/g	固化剂质量/g
EP	50	0	25
EP/ZnS(1 [#])	50	0.225	25
EP/ZnS(2 [#])	50	0.375	25
EP/ZnS(3 [#])	50	0.750	25

材料。按相同条件制备纯 EP, 以进行对照实验。

1.4 性能测试

XRD 分析: 管压 40 kV, 管流 30 mA, 铜靶 K α , $\lambda = 0.154$ nm, 扫描范围 $2\theta = 5^{\circ} \sim 80^{\circ}$, 扫描速度为 $6^{\circ}/\text{min}$;

TEM 分析: 取少量试样超声分散于无水乙醇中, 滴到铜网上, 干燥后观察纳米粒子的形貌、粒径及分布情况;

紫外/可见光谱: 扫描范围为 200 ~ 800 nm, 分辨率为 1 nm;

TG 分析: 氮气氛围, 升温速率为 $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$;

紫外线照射: 照射波长 253.7 nm;

SEM 分析: 试样用液氮脆断, 蒸金, 观察其断面。

2 结果与讨论

2.1 EP 包覆纳米 ZnS 的表征

(1) XRD 分析

图 1 示出水热法制备的 EP 包覆纳米 ZnS 的 XRD 谱图。

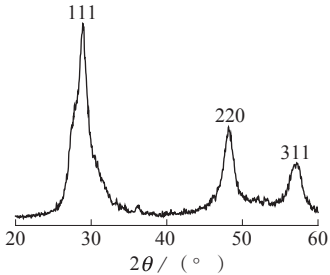


图 1 EP 包覆纳米 ZnS 的 XRD 谱图

由图 1 可知, 位于 28.9° 、 48.2° 、 57.3° 处的 3 个较强衍射峰分别对应于立方相 ZnS 的 (111)、(220)、(311) 晶面(JCPDS No. 05-0566), 图 1 中没有出现其它衍射峰, 表明产物纯度较高。根据 Scherrer 公式:

$$\beta(2\theta) = 0.94 \lambda / L \cos \theta \tag{1}$$

式(1)中 $\beta(2\theta)$ 表示主峰半高宽所对应的弧度值, $\lambda = 0.154$ nm(铜靶)。通过计算, 水热法合成的 EP 包覆纳米 ZnS 的平均尺寸约为 4.0 nm。

(2) TEM 分析

图 2 为 EP 包覆纳米 ZnS 的 TEM 照片。

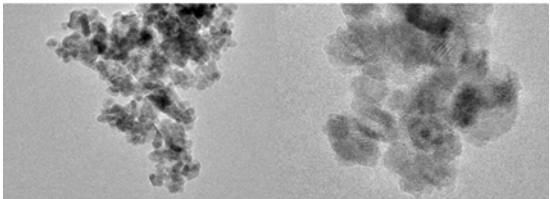


图 2 EP 包覆纳米 ZnS 的 TEM 照片

从图 2 可以看出, 纳米 ZnS 存在部分团聚现象, 其平均尺寸约为 10 nm, 与根据 XRD 谱图所计算出的值有差别, 原因是经 XRD 及 Scherrer 公式计算的是 ZnS 晶胞粒径, 而 TEM 所反映的是 ZnS 的实际形貌, 表明水热法合成的 EP 包覆纳米 ZnS 存在部分团聚现象。

(3) 紫外吸收性能

图 3 示出 EP 包覆纳米 ZnS 在 200 ~ 800 nm 波长范围内的吸收光谱。从图 3 可以看出, EP 包覆纳米 ZnS 在 200 ~ 400 nm 波长范围内均有吸收, 且在 300 ~ 350 nm 范围内有较强的紫外吸收, 并在 350 nm 左右达到最大吸收峰。这表明所制备的 EP 包覆纳米 ZnS 在紫外波长范围内具有很强的紫外吸收性能。

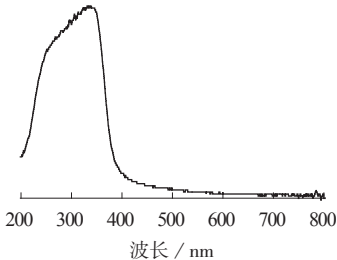


图 3 EP 包覆纳米 ZnS 的紫外/可见光谱谱图

2.2 EP/ZnS 纳米复合材料

(1) EP/ZnS 纳米复合材料的 SEM 形貌

图 4 为 EP/ZnS 纳米复合材料的 SEM 照片。由图 4 可知, EP 包覆纳米 ZnS 在 EP 基体中分散比较均匀, 尺寸多为几十纳米, 但仍存在少量的团聚。

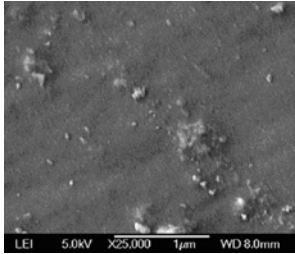


图 4 EP/ZnS 纳米复合材料的 SEM 照片

(2) EP/ZnS 纳米复合材料的紫外吸收性能

塑料在使用过程中会不可避免地接触到阳光的照射, 包括可见光和紫外线等, 通过研究材料的紫外

线透射和吸收来表征其光学性质,是考察材料光降解性的重要方法。图 5 为 EP、EP/ZnS 纳米复合材料在紫外/可见光区的透过光谱与吸收光谱。

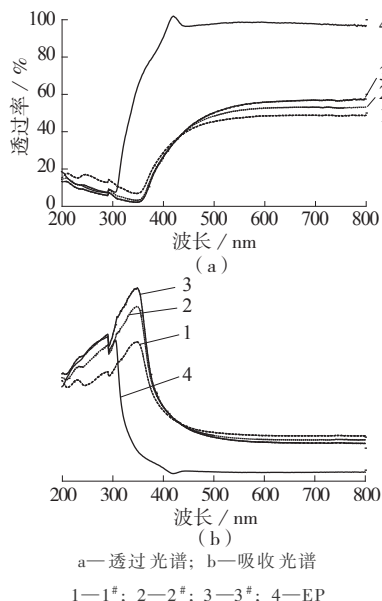


图 5 EP、EP/ZnS 纳米复合材料的紫外/可见光谱谱图

从图 5 可以看出, EP/ZnS 纳米复合材料在 350 nm 波长处的吸收达到最大值,这与图 3 中纳米 ZnS 的最强紫外线吸收位置相吻合。由图 5a 可知,在 300 ~ 350 nm 的紫外线区,复合材料的透过率随着 ZnS 含量的增加而降低;当 ZnS 质量分数为 0.3% (1[#]) 时,对于 300 ~ 350 nm 范围内的紫外线屏蔽效率可达 90% 以上,当 ZnS 质量分数达到 1.0% (3[#]) 时,紫外线几乎被完全屏蔽。由图 5b 可知,随着 ZnS 含量的增加,在 300 ~ 350 nm 的紫外线区,吸收强度逐渐增加,这与图 5a 的透射光谱图相对应。EP/ZnS 纳米复合材料在紫外区的强吸收性表明, ZnS 可以增强 EP 的抗紫外性。

(3) EP/ZnS 纳米复合材料的紫外线降解性

EP/ZnS 纳米复合材料在使用过程中会受到不同程度的紫外线照射,从而产生一定的降解。所以表征其在紫外线照射情况下的降解性能对 EP/ZnS 纳米复合材料的实际应用具有重要的指导作用。笔者通过对不同 ZnS 含量的 EP/ZnS 纳米复合材料进行 36 h 的紫外线照射,然后对照射后的试样进行 TG 分析,从而定性表征 ZnS 含量对 EP/ZnS 复合材料紫外性能的影响。

图 6 为三种未进行紫外线照射试样的微商热重 (DTG) 曲线,它是 TG 曲线对温度的一阶导数。从图 6 可以看出,随着 ZnS 含量的增加,EP/ZnS 纳米

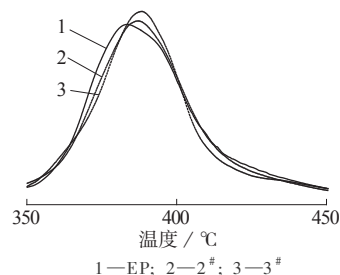


图 6 未进行紫外线照射时三种试样的 DTG 曲线

复合材料的热分解温度升高,材料的耐热性提高,表明 ZnS 的加入可以在一定程度上提高材料的耐热性,这是因为无机粒子本身具有优异的耐热性,故 ZnS 的加入会提高复合材料整体的耐热性。

图 7 给出未辐照 EP 及紫外辐照 36 h 后不同材料的最大热分解温度比较。

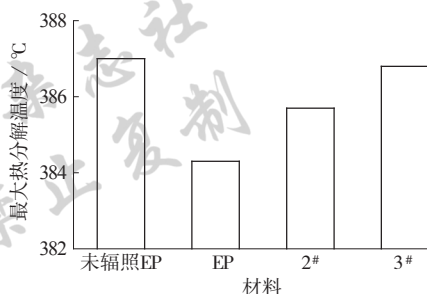


图 7 未辐照 EP 及紫外照射 36 h 后不同材料的最大热分解温度

从图 7 可以看出,纯 EP 经紫外辐照后,其最大热分解温度有所下降,说明紫外辐照可使材料降解,性能下降;当在 EP 中加入纳米 ZnS 时,其最大热分解温度比纯 EP 高,这说明纳米 ZnS 的加入可以起到一定程度的抗紫外作用。从图 7 还可以看出, ZnS 质量分数为 1.0% 的 EP/ZnS 复合材料 (3[#]) 的最大热分解温度比 ZnS 质量分数为 0.5% 的 EP/ZnS 纳米复合材料 (2[#]) 的要高,这说明纳米 ZnS 含量越大, EP/ZnS 纳米复合材料的抗紫外性越强。

纳米 ZnS 对紫外线的屏蔽作用主要通过对外紫外线的散射和吸收来实现。当纳米粒子的尺寸小于入射光波长时,可以明显观察到光散射现象^[11]。另外,纳米 ZnS 为半导体型化合物,其存在一个满的价带和一个空的导带。纳米粒子在吸收紫外线后,电子被激发,从价带跃迁到导带,在价带形成一个带正电荷的空穴,约 90% 的空穴电子对很快重新复合,发射出更长波长的光或者释放出热能^[12],这样就可以起到屏蔽紫外线作用,从而提高 EP 的抗紫外性。

3 结论

(1) 采用水热法成功合成了 EP 包覆的立方相纳米 ZnS。

(2) 成功制备了 EP/ZnS 纳米复合材料, ZnS 以纳米尺度分散于 EP 基体中。

(3) EP/ZnS 纳米复合材料在 300 ~ 350 nm 波长范围内的紫外线吸收可达 90% 以上, 表明 ZnS 的加入使复合材料具有很强的紫外吸收性。

(4) 当紫外线照射时间为 36 h 时, 纳米 ZnS 的加入可以提高 EP 的抗紫外性, 且 ZnS 含量越大, 抗紫外性越强。

参考文献

- [1] 陈立新, 齐晔华, 王汝敏. 纳米粒子/环氧树脂基复合材料研究进展[J]. 河南化工, 2002(11): 4-6.
- [2] 崔益华, 陶杰, 徐勇, 等. 无机纳米粒子/环氧树脂基复合材料的研究现状[J]. 宇航材料工艺, 2003(4): 10-15.
- [3] 朱福海. 高分子材料光降解和光稳定[J]. 合成材料老化与应用, 1999(1): 24-26.
- [4] 王玲, 胡世伟, 云高杰, 等. 环氧树脂降解与稳定化研究进展[J]. 热固性树脂, 2009, 24(3): 46-49.

- [5] 郭刚, 汪斌华, 黄婉霞, 等. 纳米 TiO_2 的紫外线学特性及在粉末涂料抗老化改性中的应用[J]. 四川大学学报: 工程科学版, 2004, 36(5): 53-56.
- [6] 赵敏, 高俊刚, 李刚. 纳米 SiO_2 /邻甲酚醛环氧树脂复合材料的性能与固化特性[J]. 塑料工业, 2004, 32(9): 11-14.
- [7] 姜利祥, 何世禹, 杨德庄. M40/EP648 复合材料的抗真空紫外辐射性能[J]. 材料研究学报, 2003, 17(4): 427-431.
- [8] 汪斌华, 黄婉霞, 李彦峰, 等. 纳米 TiO_2 和 ZnO 的抗老化性应用研究[J]. 四川大学学报: 工程科学版, 2003, 35(4): 103-105.
- [9] 杨桦, 王子忱, 宋利珠, 等. 发光材料硫化锌纳米晶的合成与结构表征[J]. 功能材料, 1996, 27(4): 302-306.
- [10] 舒磊, 俞书宏, 钱逸泰. 半导体硫化物纳米微粒的制备[J]. 无机化学学报, 1999, 15(1): 1-7.
- [11] 李原芳, 黄承志, 护小莉. 共振光散射技术的原理及其在生化研究和分析中的应用[J]. 分析化学, 1998(12): 1508-1515.
- [12] Anderson M W, Hewitt J P, Spruce S R. Sunscreens: Development, evaluation and regulatory aspects[M]. New York: Dekker, 1997: 353-397.

PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF ULTRAVIOLET RESISTANCE OF EPOXY/ZnS NANOCOMPOSITES

Zhang Haiying, Qi Rongrong, Tong Mingkang

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Shanghai Jiaotong University, Shanghai 200240, China)

ABSTRACT Epoxy coated ZnS nano-particles were first synthesized via hydrothermal process, then ZnS/epoxy nano-composites were prepared with different ZnS contents. The effects of ZnS content on UV absorbance and UV transmittance of nano-composites as well as TGA curves of different samples with different UV irradiation time were studied in detail. The results demonstrated that ZnS/epoxy nano-composites showed strong UV light absorbance with over 90% absorbance between 300nm and 350nm. The results of TGA showed that when the UV light irradiation time is 36h, the addition of ZnS could improve UV resistance of ZnS/epoxy nano-composites. And moreover, the more ZnS contents were, the better the UV resistance of ZnS/epoxy nano-composites was.

KEYWORDS ZnS, epoxy resin, hydrothermal process, UV resistance

鞍山君利工程塑料有限公司

鞍山君利工程塑料有限公司是股份制企业, 生产以工程塑料为主的改性材料。由教授级高级工程师、中国塑料加工工业协会专家委员会专家赵文聘负责生产技术。可为用户提供增强、增韧、复合、阻燃、环保阻燃、抗静电、耐磨、塑料合金类系列改性工程塑料。公司竭诚为用户“量身订做个性化需求的产品, 为客户创造价值”。公司通过 ISO9001:2000 国际质量管理体系认证。公司宗旨: 信誉第一; 质量第一。

欢迎新老客户前来指导、合作!

- 改性品种: PA66、PA6、PP、PE、ABS、AS、HIPS、POM、PC、PC/ABS、PBT、PET、PVC 等系列改性塑料。
- 适用行业: 家电、汽车、机械、铁路、纺织、石油化工、煤矿、农业等。

经理: 徐长旭 13604228259, xuchangxu315@163.com

总工: 赵文聘 13804910274, zhaowenpin315@163.com

地址: 辽宁省鞍山市腾鳌镇黄县 邮编: 114225

电话: 0412-8935903 传真: 0412-8935803