

n-SiO₂的表面改性及其增强环氧树脂复合材料的性能

孙磊, 梁志杰, 原津萍, 周克兵

(装甲兵工程学院 装备再制造工程系, 北京 100072)

摘要: 纳米粒子在聚合物中均匀、稳定分散, 是纳米复合材料具有优良性能的前提。文中通过选择表面活性剂改性纳米 SiO₂, 提高纳米粒子在环氧树脂中的分散性, 制备出不同含量的 n-SiO₂/环氧树脂聚合物复合材料, 探讨了纳米 SiO₂对复合材料强度的影响规律。研究表明: 改性后的纳米 SiO₂粒子在聚合物体系中呈单分散状态, 均匀分布的纳米粒子与基体结合紧密, 其在基体中起到了物理交联点的作用, 对剪切力的抵抗能力增强, 提高了复合材料的综合性能。加入 6% 质量分数的纳米粒子, 复合材料的拉伸剪切强度可提高 35.1%。

关键词: 聚合物; 纳米复合材料; n-SiO₂; 表面改性; 强度

中图分类号: O485; TB33 **文献标识码:** A **文章编号:** 1007-9289(2011)01-0069-04

Surface Modification of n-SiO₂ and the Properties of n-SiO₂ Reinforced Composite

SUN Lei, LIANG Zhi-jie, YUAN Jin-ping, ZHOU Ke-bing

(Department of Equipment Remanufacture Engineering, Academy of Armored Forces Engineering, Beijing 100072)

Abstract: To increase the properties of nano-polymer composite, the key job is how to disperse nano-particles equably and steadily. In this paper, modifying n-SiO₂ by surface activity agent to disperse nano-particles was studied. The results showed that n-SiO₂ particles modified disperses well in nano-polymer composite, and combined with Epoxy resin matrix closely, enhanced the properties of composite as the role of physical combination spot against the shear strengthens. When the nano particle was adulterated with 6%, the nano-polymer composite reached to the highest shear strengthen which is 35.1% higher than that of the composite with no nano-particles filled.

Key words: polymer; nanocomposite; n-SiO₂; surface modification; strengthen

0 引言

纳米材料由于其独特的小尺寸效应和表面效应等特性而呈现出性能上不同寻常的奇异变化, 在诸多领域已表现出诱人的应用前景。若将纳米粒子添加到聚合物中, 其具有不饱和性质的表面原子很容易同聚合物分子链段发生物理化学作用, 这样两者之间不但可以通过范德华作用力结合在一起。具有较高化学反应活性的纳米粒子, 还可以同聚合物分子链段上的活性点发生化学反应而结合在一起。正是由于纳米材料的粒径小、比表面积大、表面能高、表面原子数多, 且缺少配对原子等特点, 因而具有较高的物理化学反应活性。将纳米粒子添加到聚合物中, 两者之间不但能达到分子水平的混和,

而且易发生物理化学作用, 所得复合体系的综合性能, 就可以得到全面改善。资料表明, 纳米材料的加入对复合材料强度的影响较小, 主要原因在于纳米粒子在体系中以团聚的状态存在^[1-6]。文中选用离子型表面活性剂和偶联剂对纳米粒子进行改性, 以改善纳米粒子在复合材料中的分散性能及纳米粒子与树脂的界面作用, 并采用多溶剂机械化学复合法制备了 n-SiO₂ 复合材料。

1 试验

1.1 原材料组成

试验所用材料包括: 双酚 A 型环氧树脂(E-51、E-44) (工业纯), SiO₂ (10 nm), 氧化铝, 碳化硼, 4 号白炭黑。810、105 缩胺 (工业纯), KH-550 (化学纯)。丙酮 (分析纯)、无水乙醇 (分析纯)。

1.2 纳米复合材料的制备

基于对纳米粒子和复合材料本身特性的考虑, 试验确定了一种纳米粒子在胶粘剂中的分散方法—多溶剂机械化学复合法: 将一定量的分散剂 (3%) 和KH-550溶于无水乙醇介质中 (5%), 分别经超声分散和球磨分散, 制得悬浮稳定的纳米浆料; 再将混合树脂溶于丙酮中, 搅拌使其充分溶解, 将此混合溶液与先前制得的纳米料浆混合, 超声分散一定时间后, 去除溶剂, 放入烘箱, 缓缓升温至130℃, 反应1 h后, 体系随烘箱冷却至室温, 制得A组分; 将促进剂加入到固化剂搅拌均匀制得B组分; 将A和B按一定比例混合即制得纳米复合材料。

1.3 性能测试

用液压式万能试验机 (WE-100) 对复合材料拉伸剪切强度进行测试 (参照国标GB 7124-86执行), 研究了纳米粒子对复合材料拉伸剪切强度的影响规律。试样为单搭接结构。在规定的条件下, 在试样的粘接面上施加纵向拉伸剪切力, 测定试样

能承受的最大负荷, 搭接面上的平均剪应力即为复合材料的拉伸剪切强度。

用透射电子显微镜 (TEM) 对复合材料中纳米粒子的分布情况进行观察, 探讨纳米粒子对环氧树脂复合材料的增强机理。

2 结果与讨论

2.1 透射电镜分析

2.1.1 改性前后纳米粒子的分散状态

改性前的纳米粒子因比表面积大、表面活性较高, 在介质中易团聚, 大部分纳米粒子呈一次或多次团聚状态分布 (如图1)。经表面活性剂改性后, 纳米粒子的分布状态有所改善, 但仍有严重团聚现象。

2.1.2 多溶剂机械化学复合法分散的纳米粒子的分布状态

由图2中可以看出, 经过多溶剂机械化学复合法分散后, 复合材料中的球形的纳米粒子大部分处于呈单分散状态均匀分布。

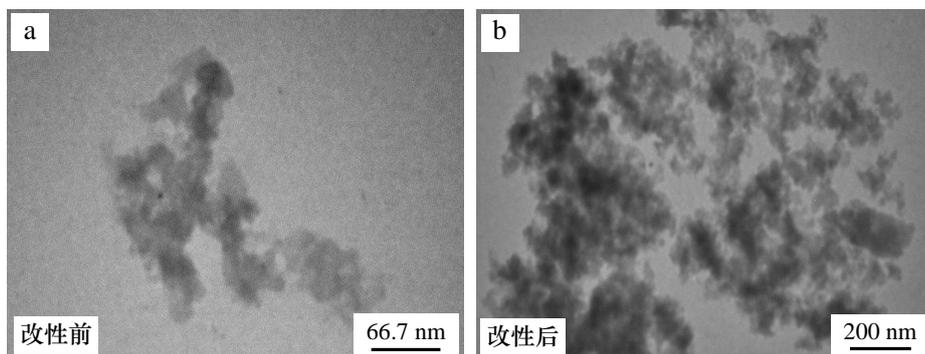


图1 改性前后纳米粒子在分散介质中的分布状态

Fig.1 The distribution of nano-particles in dispersing medium before and after modification

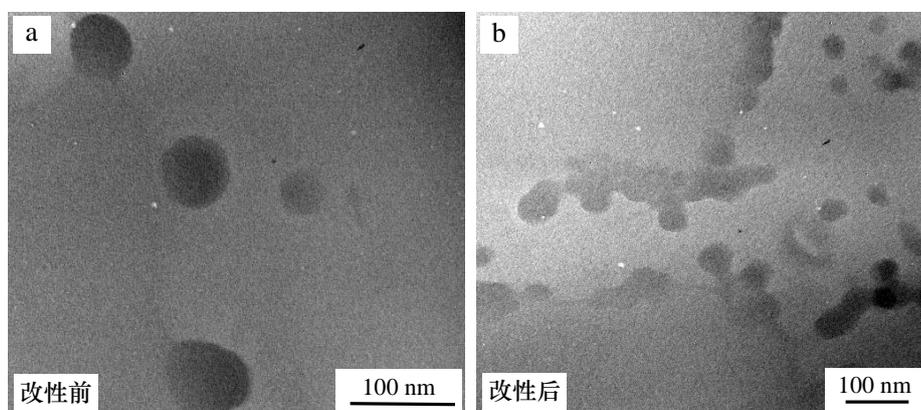


图2 机械化学法改性前后纳米粒子在复合材料中的分布状态

Fig.2 The distribution of nano-particle in composites before and after mechanochemical modification

2.2 纳米 SiO₂ 粒子对复合材料性能影响

在质量分数为 0%~10% 的范围内, 变更纳米粒子的加入量, 研究纳米复合材料的拉伸剪切强度随之而变的规律, 其结果如图 3 所示。随着纳米粒子添加量的增加, 拉伸剪切强度呈增大的趋势。当添加量达到 6% 时, 拉伸剪切强度最大, 与未加纳米粒子的复合材料相比提高了 35.1%。之后, 随着纳米粒子添加量的增加, 拉伸剪切强度反有所而降低。

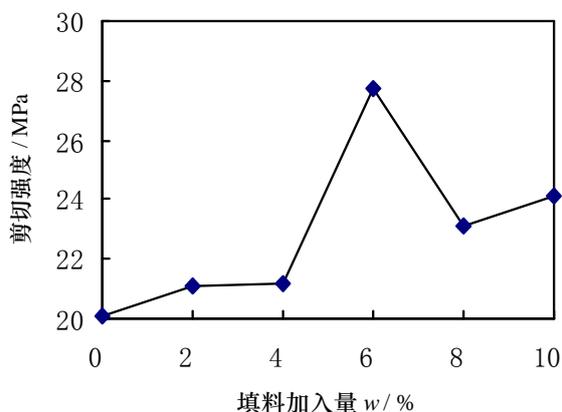


图 3 纳米粒子对复合材料拉伸剪切强度的影响

Fig.3 The effect of nano-particles on the shear strength of composites

纳米粒子的比表面积大、易团聚, 因此在聚合物中分散时有均匀分散和不均匀分散现象, 不均匀分散时就可能以较大的颗粒状出现, 这就相当于普通填料, 改性效果不明显^[7]。而当纳米粒子在基体中得到均匀分散, 就能充分利用其比表面积大的特性, 与基体接触面积增大, 且纳米粒子表面活性中心多, 可以与基体紧密结合, 相容性比较好。

在所研究的复合材料体系中, 通过超声波处理, 纳米 SiO₂ 粒子均匀分散在环氧树脂基体之中, 当基体受到外力作用时, 纳米 SiO₂ 粒子与基体之间可产生出大量的银纹(或称微裂纹), 粒子之间的基体也产生塑性变形, 从而大大吸收冲击能, 达到增韧效果。在一定的范围内, 若纳米 SiO₂ 粒子加入量增多, 则产生的银纹和塑性变形也会增加, 增韧效果也将越好^[8]。如果纳米 SiO₂ 粒子的加入量超过临界值, 纳米粒子之间距离加大, 材料受外力时产生的银纹过多、塑性变形过大, 从而演变成大的裂纹, 导致材料的强度和韧性均下降。

2.3 纳、微米填料对复合材料性能的影响及机理

为对比纳、微米填料对复合材料性能的影响, 在环氧树脂中分别加入质量分数为 6%, 尺寸约为 48 μm 的氧化铝、碳化硼、白炭黑和相同质量分数的纳米 SiO₂ 填料, 测试复合材料的拉伸剪切强度, 其结果如图 4 所示。

从图 4 中可以看出, 在相同的加入量的情况下, 纳米 SiO₂ 粒子的加入使复合材料性能的提高幅度要明显大于加入白炭黑和其它微米级填料。

这可用修正后的分散强度理论来解释, 如下式^[9]:

$$\tau_c = \tau_m(1 - V_f^{2/3}) + \frac{Gb}{k(d) \left[\left(\frac{3\pi}{4f} \right)^{1/3} - 2 \right] \cdot d/2} \quad (1)$$

式中 τ_c 为复合材料的剪切强度, τ_m 为基体树脂的剪切屈服强度, V_c 为填料的体积填充分数, G 为基体树脂的剪切模量; b 为 Burger 向量, d 为填料颗粒的直径。在相同填充量的情况下, 粒径越小, 复合材料的强度越高, 即粒子对基体的增强效率越高。

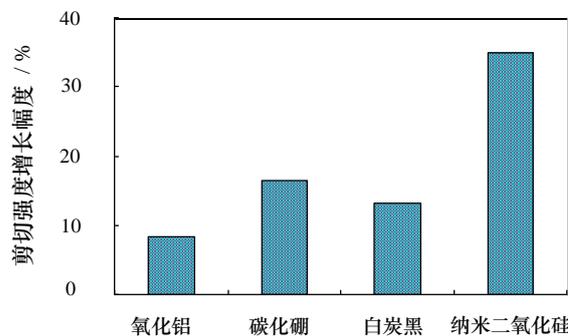


图 4 纳微米填料对复合材料拉伸剪切强度的影响

Fig.4 The effect of fillers on the shear strength of composites

随着填料粒径的减小, 粒子的比表面积增大, 填料与基体接触面积增大, 材料受冲击时产生更多的微裂纹, 吸收更多的冲击能。微米级填料一般分布在环氧树脂大分子链间, 而纳米 SiO₂ 因其特殊的结构层次, 表现出独特的量子尺寸效应及表面效应, 显著区别于微米级填料^[10]。纳米粒子的表面效应则指纳米粒子表面原子与总原子数之比随纳米粒子尺寸的减小而急剧增大后引起的性质变化, 这一效应使纳米粒子的比表面积、表面能及表面结合能迅速增大, 因为表面原子的增多, 原子配位不满

及较高的表面能,因而产生许多缺陷而呈现很高活性,易于与环氧树脂中部分氧原子产生键合,产生一系列其他可导致强度增大的化学及物理作用。除了处于激发状态有极高反应活性的单分散性一次粒子外,体系中相对稳定的部分团聚的二次粒子仍分布在环氧树脂大分子链间^[11]。但与微米级填料相比,却具有较好流动性,所以导致加入纳米 SiO₂ 要比加入微米 SiO₂ 和其它微米填料对复合材料的性能影响更显著。

3 结论

(1) 采用多溶剂机械化学复合法分散后,大部分纳米 SiO₂ 粒子在复合材料中呈球形单分散状态均匀分布。

(2) 在复合材料中添加纳米 SiO₂ 粒子进行改性,与未加纳米粒子的复合材料相比,拉伸剪切强度提高了 35.1%,其强化效果优于白炭黑等微米填料。

(3) 呈单分散状态均匀分布于复合材料体系中的纳米粒子与基体结合紧密,其间产生了较强界面粘合,纳米粒子在基体中起到了物理交联点的作用,对剪切力的抵抗能力提高,增强了复合材料的力学性能。

参考文献:

- [1] 高善民,孙树声. 纳米材料的应用与科研开发 [C]. 中国材料研究学会. 中材料研究学会出版社, 2001, 69-71.
- [2] 皮特·斯壮 [美]. 聚合物-无机纳米复合材料 [M]. 柯扬船. 化学工业出版社, 2003: 3-18.
- [3] 高德财,刘瑜. 聚合物-纳米粒子复合材料的应用研究 [J]. 化学建材, 2001(5): 14-16.
- [4] 严海标,陈名华. 聚合物/无机纳米复合材料的进展 [J]. 石化技术与应用, 1999, 17(2): 118-120.
- [5] 李小兵,傅万里. EP 基纳米复合材料的研究进展 [J]. 热固性树脂, 1999, (2): 19.
- [6] 肖泳. 环氧树脂/粘土纳米复合材料的制备与性能 [J]. 工程塑料应用, 1998, (8): 28.
- [7] 边蕴静. 纳米材料在涂料中的应用 [J]. 化工新型材料, 2001, 29(7): 31-32.
- [8] 原津萍,梁志杰. 纳米金刚石粉胶粘剂性能的初步研究 [J]. 粘接, 1999, (1): 1-3.

- [9] 吴崇浩,王世敏. 纳米微粒表面修饰的研究进展 [J]. 化工新型材料, 2002, 3(7): 1-5.
- [10] Giannelis E P. Polymer-layered silicate nanocomposites: synthesis, properties and applications [J]. Applied Organometallic Chemistry, 1998, 12(10, 11): 675-680.
- [11] 郭小龙,陈沙鸥,戚凭,等. 纳米陶瓷粉末分散的微观过程和机理 [J]. 青岛大学学报. 2002, 15(1): 78-88.

作者地址: 北京市丰台区长辛店杜家坎 21 号 100072
装甲兵工程学院 装备再制造工程系

Tel: 139 1145 8112

E-mail: sun2001lei@163.com

(上接第 68 页)

3 结论

(1) 通过化学镀方法成功地制备了镀层较为均匀的纳米C60晶体,镀层含非晶态的镍磷。

(2) 化学镀镍纳米C60晶体在水中的Zeta电位绝对值在pH>4的位置(等电位点pH=11.5附近除外)比未镀纳米C60晶体的高15 mV左右,表明其在水中的分散性有很大改善。

参考文献:

- [1] 李宁. 化学镀实用技术 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2004.
- [2] 冯彩梅,王为民. 粉体表面改性技术及其效果评估 [J]. 现代技术陶瓷, 2004, (2): 48-52.
- [3] 刘传慧,钟良,等. 稀土镧元素对高温自润滑复合镀层性能的影响 [J]. 人工晶体学报, 2008, (6): 60-62.
- [4] 钟良,刘传慧,等. 多层电磁屏蔽镀层制备工艺研究 [J]. 制造技术与机床, 2008, (11): 102-103.
- [5] 陈卫祥,涂江平,等. 无机类富勒烯过渡金属硫化物纳米材料的合成及其摩擦学应用研究进展 [J]. 摩擦学学报, 2003, 23(1): 76-80.
- [6] 李宁,袁国伟. 化学镀镍基金属理论与技术 [M]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学出版社, 2000.

作者地址: 四川省绵阳市

621010

西南科技大学 制造学院

Tel: 1389 0125 338

E-mail: zhongliang@swust.edu.cn