

碳酸钙级配填充对环氧树脂力学和热性能影响的研究

王 智^{1,2}, 马燕娟³, 马振毛¹

(1. 南京师范大学 化学与材料科学学院, 江苏 南京 210046)

(2. 南京市高淳县沧溪中学, 江苏 南京 211313)

(3. 扬州梅苑双语学校, 江苏 扬州 225000)

[摘要] 采用质量百分比为 3% 的纳米碳酸钙和不同比例微米碳酸钙进行复配, 并填充环氧树脂. 力学性能测试结果表明: 微米碳酸钙添加量为 5% 时, 复合材料的力学性能达到最佳. TGA 测试结果表明, 该配比碳酸钙级配填充提高了环氧树脂的耐热性能.

[关键词] 纳米碳酸钙, 微米碳酸钙, 环氧树脂, 机械性能, 耐热性能

[中图分类号] O631.2 **[文献标志码]** A **[文章编号]** 1672-4292(2011)03-0050-05

Study on Mechanical and Thermal Properties of Epoxy Filled With Different Size and Size Distribution CaCO_3

Wang Zhi^{1,2}, Ma Yanjuan³, Ma Zhenmao¹

(1. School of Chemistry and Material Science, Nanjing Normal University, Nanjing 210046, China)

(2. Cangxi Middle School, Nanjing 211313, China)

(3. Meiyuan Bilingual School, Yangzhou 225000, China)

Abstract: 3% nano- CaCO_3 and different content micro- CaCO_3 were blended and filled with epoxy composites. The results of mechanical property showed that the 3% nano- CaCO_3 /5% micro- CaCO_3 /epoxy sample had the best mechanical property. The results of TGA indicated that the 3% nano- CaCO_3 /5% micro- CaCO_3 /epoxy sample had the better thermal property than that of pure epoxy.

Key words: nano- CaCO_3 , micro- CaCO_3 , epoxy, mechanical property, thermal property

环氧树脂具有力学强度高、粘合力大、电绝缘性能优越、工艺性能好、固化收缩率小等优点, 因而被广泛应用于涂料、胶黏剂、层压材料、浇铸材料、电子电气绝缘材料及其他先进复合材料领域. 但环氧树脂存在价格较高、固化后脆性大、冲击裂纹扩展迅速、耐冲击性能较差、易开裂等缺点, 使其应用受到一定的限制. 因此, 对环氧树脂的填充改性一直是人们关注的焦点.

环氧树脂的改性一般包括以下几种方法: 纤维增韧尤其是玻璃纤维增韧改性^[1-3]; 加入橡胶弹性体改性^[4-8]; 热塑性树脂增韧改性^[5,9-11]; 核-壳聚合物增韧改性^[12,13]; 刚性无机粒子填充改性^[4,14-19]等. 随着纳米技术的发展, 无机纳米刚性粒子增韧改性技术成为环氧树脂增韧改性的重要手段: Zheng 等^[17]以纳米 Al_2O_3 增韧环氧树脂使其力学性能得到大幅提高; 李朝阳等人^[18]使用纳米 SiO_2 , Jin^[19]等人使用纳米 CaCO_3 分别对环氧树脂进行改性, 均取得了良好效果; Zhang 等^[20]将混凝土工业中的级配技术应用到高分子领域之中, 取得了较好的效果.

本文将该级配技术应用于环氧树脂中, 发现通过微米和纳米 CaCO_3 的合理配比, 可以使环氧树脂的力学性能得到提高, 同时提高了其热分解温度.

1 实验部分

1.1 实验原料及仪器

实验原料: 纳米级 CaCO_3 (硬脂酸钠表面处理), 实验室自制; 800 目微米级 CaCO_3 , 南京欧米亚公司

收稿日期: 2010-11-02.

通讯联系人: 马振毛, 实验师, 研究方向: 有机合成. E-mail: mazhenmao@njnu.edu.cn

(硬脂酸表面处理, 纯度 $\geq 98.0\%$ $d_{98}=25.0\ \mu\text{m}$ $d_{50}=4.8\ \mu\text{m}$ $d(3,2)=3.54\ \mu\text{m}$); 环氧树脂(EP) E-51, 蓝星新材料无锡树脂厂; 甲基四氢苯酐(MeTHPA) 无锡三友化工有限公司; 2,4,6-三(二甲氨基甲基)苯酚(DMP-30) 广州伟伯化工有限公司。

实验仪器: JEM-200CX 透射电子显微镜(TEM), 日本 JOEL 公司; X650 扫描电子显微镜(SEM), 日本日立公司; XC J-50 冲击试验仪, 承德市材料实验机厂; Instron-IX 型 4200 万能力学测试仪, 英国 Instron 公司; Pyres 1 型热重分析仪(TGA), PerkinElmer 公司。

1.2 实验步骤

1.2.1 纳米碳酸钙的 TEM 观察

用 TEM 观察纳米碳酸钙颗粒, 放大倍数为 100 000 倍。

1.2.2 环氧树脂的固化

称取 100 phr 环氧树脂和 70 phr MeTHPA 以及 1.0 phr DMP-30, 将环氧树脂放置于 60℃ 烘箱中恒温 30 min, MeTHPA 和 DMP-30 分别加入环氧树脂中, 加入质量百分比为 3% 纳米碳酸钙和一定质量的 800 目微米碳酸钙(各样品编号及其微米碳酸钙含量如表 1 所示), 快速搅拌 15 min, 抽空脱泡。

将混合物浇入模具中进行固化, 先于 100℃ 下预固化 2 h, 再置于 150℃ 下固化 5 h, 成型。模具自然冷却后脱模。

1.2.3 力学性能测试

参照 GB1304-77 标准进行冲击强度测试;

参照 GB/T1040-1992 标准进行拉伸强度测试, 拉伸速度 20 mm/min。

1.2.4 SEM 观察

将各样品的冲击断面喷金, 用 SEM 进行观察, 放大倍数 500 或 20 000 倍。

1.2.5 TGA 测试

将各样品在氮气气氛下以 10℃/min 的升温速率从室温升至 700℃, 观察相应变化。

2 结果与讨论

2.1 纳米碳酸钙的 TEM 分析

图 1 是纳米碳酸钙的 TEM 照片。从照片中可以看出, 纳米碳酸钙外形接近正方体结构, 直径约在 30 ~ 40 nm 之间, 且粒径分布较窄, 适合于聚合物的填充改性。

2.2 力学性能测试

图 2 和图 3 分别显示的是不同复配样品的冲击强度和拉伸强度。从图中可以看出, 当纳米碳酸钙含量为 3%、微米碳酸钙含量为 5% 时, 环氧树脂/CaCO₃ 复合材料的力学性能最好, 冲击强度和拉伸强度均达到最高。当微米碳酸钙含量小于 5% 时, 复合材料的冲击强度和拉伸强度随微米碳酸钙加入量的增加而提高; 当微米碳酸钙含量大于 5% 时, 复合材料的冲击强度和拉伸强度呈下降趋势。

2.3 SEM 观察

图 4 是不同样品冲击断面扫描电镜照片。从图 4 可以看出, 1 ~ 3 号样品的冲击断面较粗糙, 显示出一定的韧性断裂特征, 而 4 号样品的冲击断面相对平滑, 呈现明显脆性断裂特征。微米碳酸钙加入量少于 7% 时, 微米碳酸钙/纳米碳酸钙复配填充对环氧树脂具有一定的增韧效果。

图 5 为级配填充改性 EP 样品的 SEM 照片。从图 5 可以看出, 1 ~ 4 号样品中纳米碳酸钙和微米碳酸钙填料与环氧树脂的界面结合良好, 无剥离和空洞出现。1 号、2 号样品中纳米和微米碳酸钙在环氧树脂基

表 1 1~4 号样品中微米碳酸钙含量

Table 1 Content of micro-CaCO₃ in samples 1-4

样品编号	1	2	3	4
微米碳酸钙含量/%	1	5	7	10

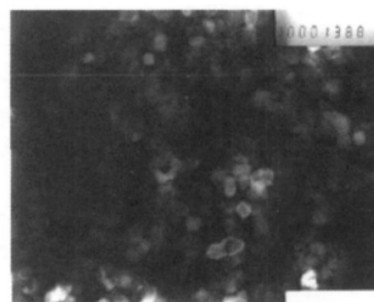


图 1 纳米碳酸钙的 TEM 照片($\times 100\ 000$)

Fig.1 TEM photos of nano-CaCO₃($\times 100\ 000$)

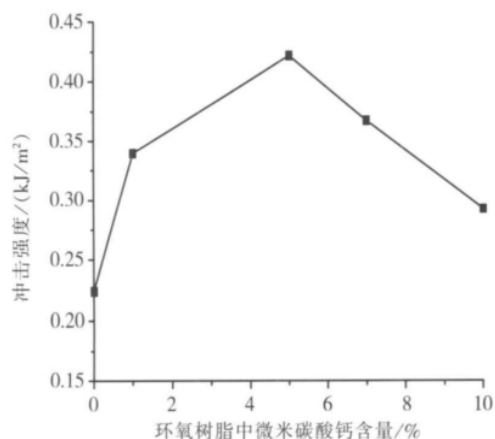


图 2 空白及 1~4 号样品的冲击强度

Fig.2 Impact strength of EP and samples 1~4

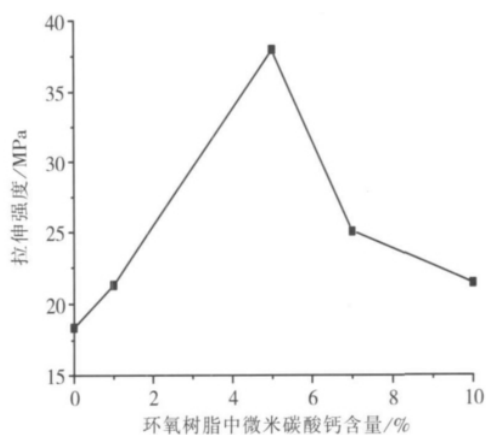
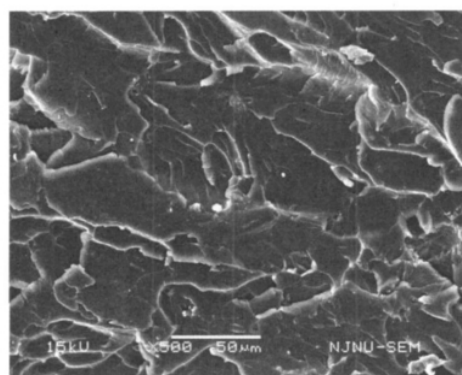
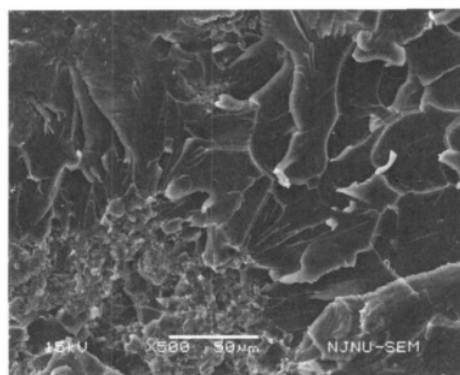


图 3 空白及 1~4 号样品的拉伸强度

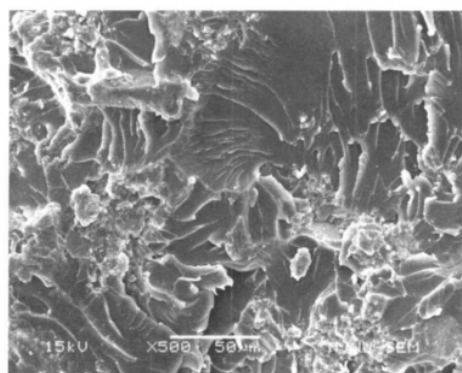
Fig.3 Tensile strength of EP and samples 1~4



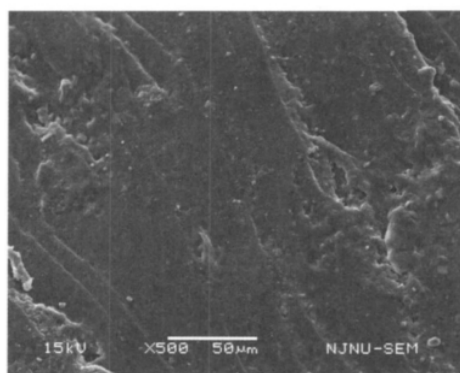
样品 1



样品 2



样品 3



样品 4

图 4 1~4 号样品冲击断面的 SEM 照片($\times 500$)Fig.4 SEM photo of impact surface of samples 1~4($\times 500$)

体中分散较好,而 3 号和 4 号样品则出现了部分碳酸钙颗粒聚集,这可能是因为碳酸钙含量过多所致,进而影响了主体的力学性能。

纳米/微米碳酸钙复配填充环氧树脂复合材料体系中,受到外力时,裂纹首先在纳米碳酸钙的周围形成,这一过程可以吸收冲击能量,但裂纹的进一步生长也会造成纳米复合材料遭受彻底的破坏。当在纳米复合材料中加入一定量的微米 CaCO_3 颗粒以后,纳米填料所形成的微裂纹只有绕过微米填料方能继续生长,而此过程也会耗散冲击能量,从而达到增韧目的。

2.4 纳米/微米碳酸钙对环氧树脂热分解性能影响的研究

图 6 是 EP 和 EP/ CaCO_3 复合材料的 TGA 曲线,其数据如表 2 所示。由图 6 和表 2 可以看出,纳米/微米碳酸钙的添加,提高了 EP 的热分解温度。

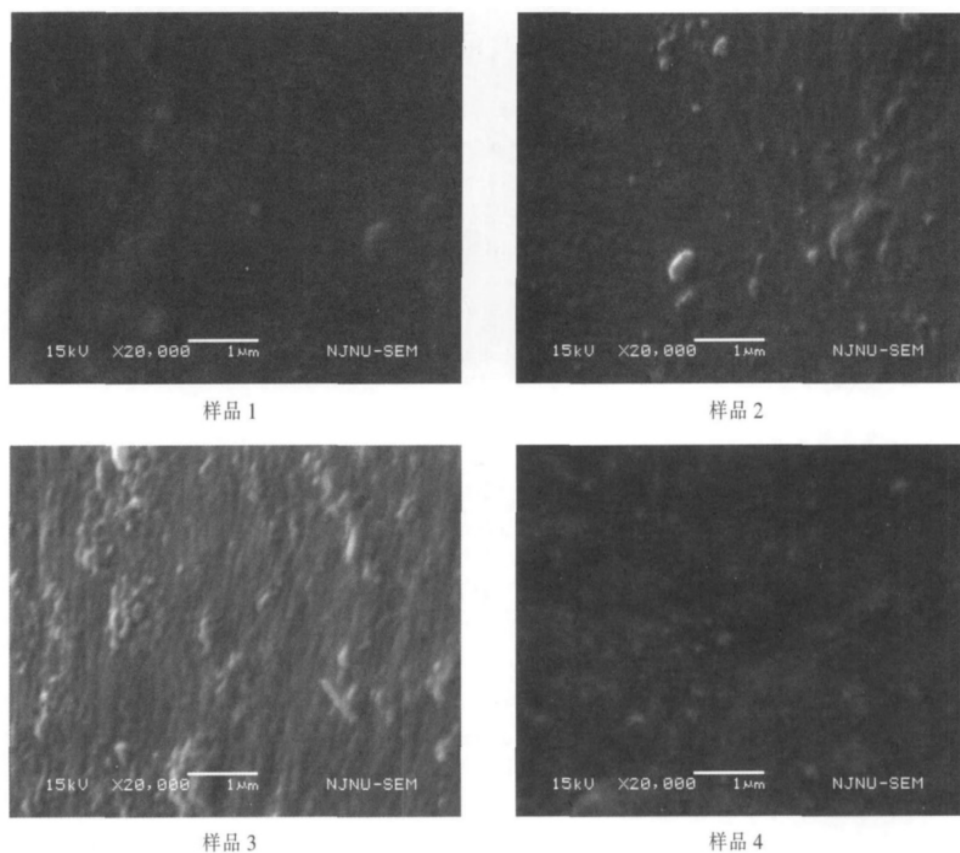
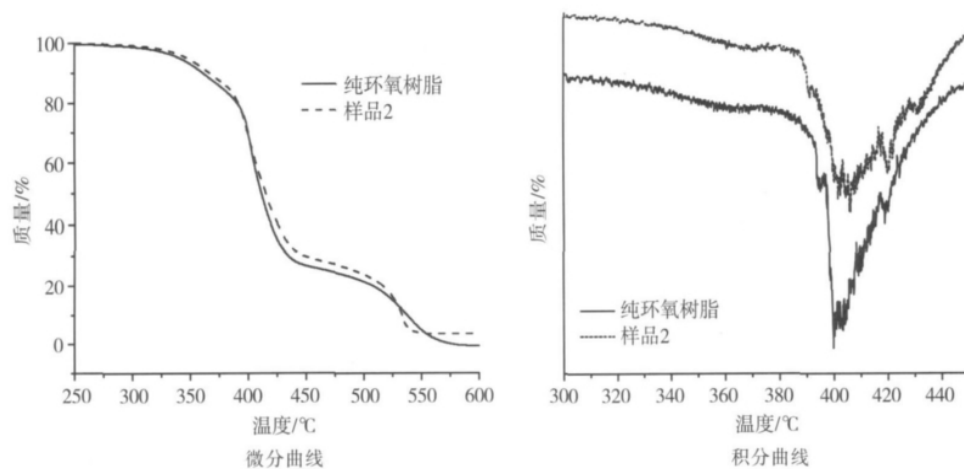
图5 1~4号样品冲击断面的SEM照片($\times 20\,000$)Fig.5 SEM photo of texture of sample 1~4($\times 20\,000$)

图6 纯环氧树脂和样品2的热重图

Fig.6 TGA curves of pure epoxy and sample 2

表2 纯环氧树脂和2号样品热分解温度

Table 2 Thermal decomposition temperatures of pure epoxy and sample 2

样品	$T_{\text{onset}} / ^\circ\text{C}$	$T_{\text{max}} / ^\circ\text{C}$
纯环氧树脂	308.00	399.841
2号样品	318.657	402.36

3 结论

3%的纳米碳酸钙和5%的微米碳酸钙复配可以提高环氧树脂复合材料的力学性能和耐热性能。

[参考文献](References)

- [1] 杨明. 玻璃纤维增强环氧改性树脂基复合材料的研制[J]. 湖北汽车工业学院学报, 2002, 3(16): 28-30.
Yang Ming. The development of glass cloth laminate based on bismaleimide resin modified by epoxy resin[J]. Journal of Hubei Automotive Industries Institute, 2002, 3(16): 28-30. (in Chinese)
- [2] 李陶琦. 玻璃纤维加工用环氧改性醋丙树脂乳液合成研究玻璃纤维[J]. 玻璃纤维, 2006(6): 4-7.
Li Taoqi. Research on the synthesis of epoxy-modified vinyl acetate-acrylate emulsion for glass fiber processing[J]. Fiber Glass, 2006(6): 4-7. (in Chinese)
- [3] 任铮钺, 张晓杰. 环氧树脂建筑结构胶粘剂增韧改性研究[J]. 粘结, 2009(2): 58-59.
Ren Zhenyue, Zhang Xiaojie. Study on toughening modification of structural epoxy resin adhesive for building[J]. Adhesion in China, 2009(2): 58-59. (in Chinese)
- [4] 陈平, 王德中. 环氧树脂及其应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004.
Chen Ping, Wang Dezhong. Epoxy Resin and Its Application[M]. Beijing: China Chemical Industry Press, 2004. (in Chinese)
- [5] 陈平, 孙明, 唐忠鹏, 等. 环氧树脂增韧技术研究进展及发展方向[J]. 纤维复合材料, 2003, 2(12): 12-15.
Chen Ping, Sun Ming, Tang Zhongpeng, et al. Advances and development trend in the toughening modification of epoxy resin[J]. Fiber Composites, 2003, 2(12): 12-15. (in Chinese)
- [6] 胡少坤. 羧基液体丁腈橡胶增韧改性环氧树脂研究[J]. 特种橡胶制品, 2009, 30(5): 7-9.
Hu Shaokun. Modification of epoxy resin with CTBN rubber[J]. Special Purpose Rubber Products, 2009, 30(5): 7-9. (in Chinese)
- [7] 姚兴芳, 张世锋. 端羟基液体丁腈橡胶增韧环氧树脂研究[J]. 化学与黏合, 2008, 30(6): 13-15.
Yao Xingfang, Zhang Shifeng. Study on toughening epoxy resin by using CTBN rubber[J]. Chemistry and Adhesion, 2008, 30(6): 13-15. (in Chinese)
- [8] 曾敏峰, 陈宁, 季根忠, 等. 端羟基液体丁腈增韧环氧树脂体系的正电子谱学研究[J]. 核技术, 2007, 30(3): 204-207.
Zeng Minfeng, Chen Ning, Ji Genzhong, et al. Positron annihilation analysis of epoxy/hydroxyl terminated butyl nitrile rubber (EP/HTBN) system[J]. Nuclear Techniques, 2007, 30(3): 204-207. (in Chinese)
- [9] 胡兵, 曾黎明, 耿东兵. 聚醚醚酮增韧改性环氧树脂[J]. 化工新型材料, 2007, 35(3): 60-62.
Hu Bing, Zeng Liming, Geng Dongbing. Toughening of epoxy resin with poly(ether ether ketone) [J]. New Chemical Materials, 2007, 35(3): 60-62. (in Chinese)
- [10] 周建芳, 饶保林. 亚胺改性环氧树脂胶黏剂的研究[J]. 化学与黏合, 2007, 29(5): 326-331.
Zhou Jianfang, Rao Baolin. Study on epoxy resin adhesive modified by imide[J]. Chemistry and Adhesion, 2007, 29(5): 326-331. (in Chinese)
- [11] Mimura K, Ito H, Fujioka H. Improvement of thermal and mechanical properties by control of morphologies in PES-modified epoxy resins[J]. Polymer, 2000, 41(12): 4451-4459.
- [12] 张凯, 郝晓东, 黄渝鸿, 等. 用核壳型聚合物粒子增韧改性环氧树脂[J]. 化工新型材料, 2003, 31(12): 14-17.
Zhang Kai, Hao Xiaodong, Huang Yuhong, et al. Toughening of epoxy resin by core-shell polymer particles[J]. New Chemical Materials, 2003, 31(12): 14-17. (in Chinese)
- [13] 张绪刚, 王巍, 张斌. 丙烯酸酯核壳纳米粒子的合成及其改性环氧树脂[J]. 中国胶粘剂, 2009, 18(9): 14-19.
Zhang Xugang, Wang Wei, Zhang Bin. Synthesis of acrylate core-shell nano-particles as modifier of EP[J]. China Adhesives, 2009, 18(9): 14-19. (in Chinese)
- [14] Wang J L, Lee M, Yu X M, et al. Polybutylacrylate/poly(methyl methacrylate) core-shell elastic particles as epoxy resin toughener: Part I-design and preparation[J]. Journal of Materials Science and Technology, 2004, 20(5): 522-526.
- [15] Wang J L, Lee M, Yu X M, et al. Polybutylacrylate/poly(methyl methacrylate) core-shell elastic particles as epoxy resin toughener: Part II-toughness on DGEBA/DDM system[J]. Journal of Materials Science and Technology, 2004, 20(6): 787-790.
- [16] Frohlich J, Kautz H, Thomann R, et al. Reactive core/shell type hyperbranched blockcopolyethers as new liquid rubbers for epoxy toughening[J]. Polymer, 2004, 45(7): 2155-2164.
- [17] Zheng Y P, Zhang J X, Li Q, et al. The influence of high content nano-Al₂O₃ on the properties of epoxy resin composites[J]. Polymer-Plastics Technology and Engineering, 2009, 48(4): 384-388.
- [18] 李朝阳, 邱大健, 谢国先, 等. 纳米 SiO₂ 增韧改性环氧树脂的研究[J]. 材料保护, 2008, 41(4): 21-23.
Li Chaoyang, Qiu Dajian, Xie Guoxian, et al. Structure and properties of epoxy resin modified by nano-SiO₂ [J]. Materials Protection, 2008, 41(4): 21-23. (in Chinese)
- [19] Jin F, Park S. Thermal stability of trifunctional epoxy resins modified with nanosized calcium carbonate[J]. Bull Korean Chem Soc, 2009, 30(2): 334-338.
- [20] Zhang J, Cheng J, Hu B, et al. Effects of CaCO₃ particles size and size distribution on property and structure of PP[J]. Polym Mater Sci Eng, 2003, 19: 184-191.

[责任编辑: 严海琳]