

纳米 SiO_2 改性环氧复合泡沫塑料研究

张万强 杨鸿昌 裴雨辰 赵英民

(航天特种材料及应用研究所,北京 100074)

文 摘 为了提高环氧复合泡沫塑料 (ESF) 的性能, 扩大应用范围, 采用超声波和高剪切分散工艺制备了纳米 SiO_2 改性 ESF。结果表明: 纳米 SiO_2 的添加量质量分数为 3% 时, 改性效果最好, 其拉伸强度、弯曲强度和不加纳米粒子的 ESF 相比, 分别提高了 41%、19%; 采用扫描电镜 (SEM) 对材料的断口形貌进行了观察, 从微观结构上研究了纳米 SiO_2 的加入对 ESF 性能的影响; 对材料的介电性能测试表明, 纳米 SiO_2 粒子的加入对 ESF 的高频介电性能影响不显著; 动态力学分析 (DMA) 研究表明纳米 SiO_2 粒子质量分数为 1% 时, ESF 的 T_g 提高了 4 。

关键词 纳米 SiO_2 , 纳米复合材料, 环氧复合泡沫塑料, 超声波

Study on Nano- SiO_2 Reinforced Epoxy Syntactic Foam

Zhang Wanqiang Yang Hongchang Pei Yuchen Zhao Yingmin

(Aerospace Research Institute of Advanced Materials and Application Technology, Beijing 100074)

Abstract In order to improve the properties and extend the limits of application of ESF (epoxy syntactic foam), ESF filled with nano- SiO_2 is prepared by the process of ultrasonic-wave and supershear dispersion. The results indicate that 3% nano- SiO_2 content can achieve the best overall properties. Tensile strength and bend strength of ESF are improved by 41% and 19%. The fracture surfaces are examined by scanning electron microscopy (SEM). Electrical property is not changed remarkably. DMA analysis reveals that the T_g is increased by 4 while nano- SiO_2 content is 1%.

Key words Nano- SiO_2 , Nanocomposites, Epoxy syntactic foam, Ultrasonic-wave

1 前言

环氧复合泡沫塑料 (ESF) 是指以空心玻璃微珠或其他中空颗粒与环氧树脂经混合、成型、固化而得到的一种复合材料^[1]。由于其具有优越的介电性能、密度低、压缩强度高及加工性能优良等特点, 在用作透波材料方面获得了应用。在 ESF 中引入纳米粒子是一种行之有效的改性方法。由于纳米粒子粒径小, 表面能大, 极易团聚, 所以解决团聚问题, 使纳米粒子在基体中迅速、均匀分散成为影响纳米复合材料性能的关键。本文采用超声波和高剪切分散

工艺制备出了性能优良的 SiO_2 改性 ESF。

2 试验

2.1 原材料

环氧树脂 E-51, 上海树脂厂; 纳米 SiO_2 粒子, 粒径为 10~15 nm, 舟山明日纳米材料有限公司; 经漂洗、筛选、烘干处理的中空玻璃微珠, 粒径为 50~60 μm , 北京亚源益精科贸有限公司; 793 固化剂, 天津合成材料研究所; KH-560 偶联剂, 丹阳有机硅材料实业; 丙酮 (分析纯), 市售。

2.2 仪器设备

收稿日期: 2004-12-27; 修回日期: 2005-06-13

作者简介: 张万强, 1979 年出生, 硕士研究生, 主要从事先进复合材料的研究工作

超声波清洗器: KQ - 300DE型, 昆山超声波医用清洗器有限公司; 磁力加热搅拌器: 78 - 1型, 江苏金坛市正基仪器有限公司; 高剪切均质乳化机, 国营启东市长江机械厂; 电热鼓风干燥箱: GW - 03型, 天津市试验仪器厂。

2.3 试样制备

在磁力加热搅拌器的搅拌下, 将烘干脱水的纳米 SiO_2 粒子及偶联剂加入到适量丙酮中, 搅拌 10 min。后对溶液进行一定时间和强度的超声处理, 随后加入到 70 的环氧树脂中, 并对该复合体系进行高剪切处理。之后利用磁力加热搅拌器的加热搅拌脱除丙酮。待树脂复合体系冷却后, 按配比加入固化剂、偶联剂和玻璃微珠, 搅拌均匀, 真空脱泡后浇入涂有脱模剂的模具中, 进行程序升温固化, 固化条件: 50 / 2 h, 90 / 3 h。冷却后脱模。

2.4 性能测试

力学性能测试按 GB/T2568—1995《树脂浇铸体拉伸性能试验方法》、GB/T2569—1995《树脂浇铸体压缩性能试验方法》、GB/T2571—1995《树脂浇铸体冲击试验方法》进行。在日产的 Shimadzu AG - 1型 250 kN 电子万能材料试验机上测试; 材料的 SEM 断口形貌观察使用日产的 HITACHI S - 4300 型扫描电镜, 对试样断口进行喷金处理; 材料的介电性能采用短路波导法测试, 频率为 10 GHz; 材料的动态热力学性能使用 DMA 242 型动态力学分析仪, 加载方式为单悬臂梁式, 测试频率为 5 Hz, 温度为 20 ~ 200, 升温速率为 3 /min。

3 结果与讨论

3.1 SiO_2 含量对改性 ESF 力学性能的影响

纳米 SiO_2 粒子对 ESF 力学性能的影响见表 1。从表 1 可以看出, 随着纳米 SiO_2 粒子用量的增加, ESF 的力学性能逐渐增加。当纳米 SiO_2 粒子的质量分数为 3% 时, 其拉伸、压缩、弯曲强度均达到最大值, 继续增加纳米 SiO_2 粒子的用量, 材料的力学性能逐渐下降。

将纳米粒子分散在环氧树脂中, 由于纳米粒子粒径小、比表面积很大, 表面严重配位不足, 使其表现出极强的活性, 很容易和环氧分子中的氧起键合作用, 提高分子间的键力, 增强了粒子与环氧树脂基体的界面结合; 同时纳米粒子与环氧分子链相连, 起到类似物理交联的作用, 当其中某一条大分子链受到应力时, 可通过微粒将应力传递到其他分子链上, 使应力分散, 即使分子链的某点断裂, 其它链仍可起作用, 而

不致迅速危及整体。由于纳米粒子与环氧树脂基体良好的界面结合以及在树脂基体中起到传递应力、均匀应力的作用, 从而提高了材料的力学性能。

表 1 SiO_2 /ESF 的力学性能

纳米 SiO_2 粒子质量分数 / %	拉伸强度 /MPa	压缩强度 /MPa	弯曲强度 /MPa	无缺口冲击强度 /kJ·m ⁻²
0	25.6	85.0	44.3	2.31
1	26.0	86.7	49.4	3.60
2	29.1	91.6	49.0	-
3	36.0	95.7	52.7	3.40
4	34.6	87.0	49.3	-
5	32.5	84.4	49.1	3.42

在 SiO_2 粒子质量分数为 1% 时, ESF 的冲击韧性上升至最大, 为 56%, 以后随 SiO_2 含量增加而逐渐减小。纳米粒子均匀分散于 ESF 的基体之中, 当 ESF 受到冲击时, 粒子与基体之间产生微裂纹 (银纹); 同时粒子之间的基体产生塑性变形, 吸收冲击能, 达到增韧的效果。若纳米粒子含量过高, 微裂纹易发展成宏观开裂, 体系性能变差。

3.2 SiO_2 /ESF 断口形貌分析

从图 1 可以看出, 圆球状的中空玻璃微珠均匀分散于环氧树脂中, 微珠粒径为 30 ~ 90 μm 。

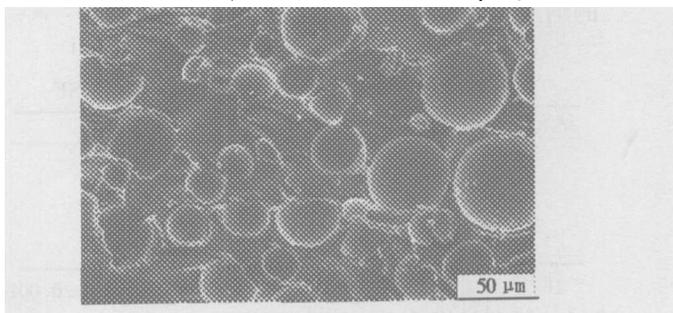
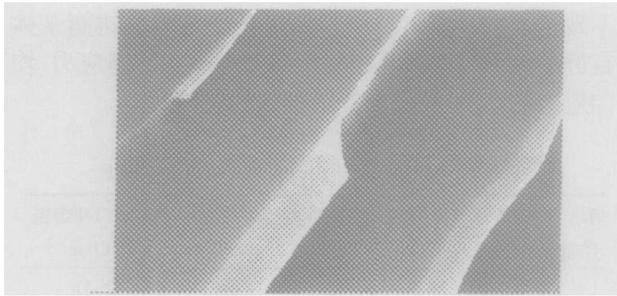


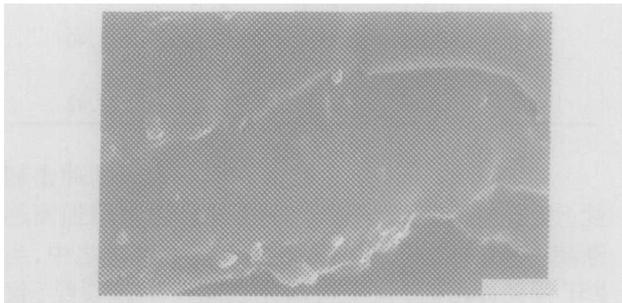
图 1 ESF 断口 SEM 照片 300 ×

Fig 1 SEM photographs of ESF's surfaces

图 2(a) 为没有添加纳米粒子的 ESF 拉伸断口形貌, 其拉伸强度为 25.6 MPa。由图可以看到清晰的河流线, 断口平滑, 裂纹起伏较少, 且无纳米 SiO_2 粒子。图 2(b) 为所得纳米 SiO_2 改性 ESF 试样的断口形貌, 其中纳米粒子质量分数为 3%。复合材料的拉伸强度为 36.0 MPa, 与图 2(a) 相比, 可以看到分散基本上达到纳米级的纳米粒子, 同时断面起伏不平, 河流线蜿蜒曲折, 断口形成较多的波纹和鱼鳞片, 可以看出破坏时其吸收更多的能量, 故加入纳米粒子 SiO_2 后使 ESF 的性能明显提高。



(a) 未添加纳米粒子



(b) 添加 3% 质量分数的纳米粒子

图 2 材料拉伸断口 SEM 照片 10 000 ×

Fig 2 SEM photographs of tensile fracture surfaces

3.3 纳米 SiO_2 粒子对 ESF 介电性能的影响

从表 2 可以看出, 纳米 SiO_2 粒子的加入对 ESF 的高频介电性能影响不明显, 这对于用作透波材料的纳米 SiO_2 改性 ESF 具有重要意义。

表 2 纳米 SiO_2 改性 ESF 的高频介电性能¹⁾

Tab 2 Electrical properties of nano- SiO_2 /ESF

纳米粒子质量分数 / %	tan	
0	2.48	0.015
1	2.48	0.015
3	2.48	0.015
5	2.45	0.015

注: 1) 测试温度为室温; 测试误差 ± 0.02 , tan ± 0.001 。

3.4 材料的动态热-力性能

采用 DMA 方法测得的纳米 SiO_2 粒子改性 ESF 的 T_g 和 tan 峰值见表 3。

表 3 纳米 SiO_2 改性 ESF 的 T_g 和 tan 峰值

Tab 3 T_g and tan of nano- SiO_2 /ESF

纳米粒子质量分数 / %	T_g /	tan 峰值
0	84.4	0.633
1	88.8	0.607
3	86.6	0.581
5	84.5	0.635

从表 3 可以看出, 纳米 SiO_2 粒子的质量分数为 1% 时, 使 ESF 的 T_g 达到最大, 随着纳米 SiO_2 粒子质量分数的继续增大, ESF 的 T_g 开始下降。纳米 SiO_2 粒子的加入使 tan 峰值降低, 当粒子质量分数

为 3% 时达到最低, 随着纳米粒子质量分数增加, tan 的峰值开始升高。

4 结论

(1) 采用超声波和高剪切工艺制作纳米 SiO_2 改性 ESF, 可以得到分散均匀的纳米复合材料。

(2) 纳米 SiO_2 的加入, 可以使 ESF 的拉伸、压缩、弯曲强度以及冲击韧性明显提高。纳米 SiO_2 粒子质量分数为 3% 时, ESF 的拉伸、压缩强度达到最大值; 纳米 SiO_2 粒子质量分数为 1% 时, ESF 的冲击韧性达到最大值。

(3) 纳米粒子的分散程度对其改性效果具有重要的影响, 纳米粒子分散越均匀, 其改性效果越明显。

(4) 纳米 SiO_2 粒子的加入对 ESF 的高频介电性能无明显影响。

(5) 纳米 SiO_2 粒子的加入使材料的 T_g 有所提高。纳米 SiO_2 粒子质量分数为 1% 时, ESF 的 T_g 达到最大; 纳米 SiO_2 粒子质量分数为 3% 时, ESF 的 tan 的峰值降至最低。

参考文献

- Huang Chuanjun, Zhang Yihe et al Mechanical properties of epoxy composites filled with SiO_2 Nano-particles at room and cryogenic temperatures Acta Material Composite Science, 2004; 21 (4): 77 ~ 81
- 李鹏, 刘德安, 杨学忠. 微球复合泡沫材料的研究和应用. 玻璃钢 / 复合材料, 2000; (4): 21 ~ 24
- 王贵军, 樊洪斌等. 玻璃微珠在复合材料中的应用. 纤维复合材料, 2001; (3): 11 ~ 13
- 郑亚萍, 宁荣昌. 纳米 SiO_2 环氧树脂复合材料性能研究. 高分子材料科学与工程, 2002; 18 (5): 148 ~ 154
- 李小兵. nm SiO_2 环氧树脂复合材料的制备和性能. 湘潭大学硕士学位论文, 1999
- 张文栓, 罗运军等. 纳米 SiO_2 改性环氧复合材料研究. 热固性树脂, 2003; 18 (4): 10 ~ 13
- 刘泽, 李永祥, 吴冲若. BaTiO_3 纳米粒子 环氧精细功能复合材料的制备及其介电性能的研究. 复合材料学报, 1998; 15 (4): 20 ~ 23
- 汤戈, 王振家, 马全友等. 纳米 Al_2O_3 粉末改善环氧树脂耐磨性的研究. 热固性树脂, 2002; 17 (1): 4 ~ 8
- 高辉. 环氧树脂基纳米复合材料的制备、表征及摩擦学性能的研究. 兰州大学硕士学位论文, 2002
- 王文一, 王国全, 陈建峰等. 纳米 CaCO_3 /EPR /PP 复合材料性能和结构研究. 复合材料学报, 2004; 21 (4): 67 ~ 70
- Ochi M, Takahashi R, Terauchi A. Phase structure and mechanical and adhesion properties of epoxy / silica hybrids Polymer, 2001; 42: 5 151 ~ 5 158

(编辑 吴坚)

宇航材料工艺 2006年 第3期