

# 纳米碳酸钙作为环氧树脂增韧材料的研究

李 蕾<sup>1</sup> 陈建峰<sup>1\*</sup> 邹海魁<sup>1</sup> 王国全<sup>2</sup>

(1. 北京化工大学纳米材料先进制备技术与应用科学教育部重点实验室;教育部超重力工程研究中心;

2. 北京化工大学材料科学与工程学院, 北京 100029)

**摘 要:** 文中研究了纳米碳酸钙作为增韧填料对环氧树脂力学性能的影响。纳米碳酸钙经表面处理后,填充到环氧树脂体系中,使环氧树脂拉伸强度提高 39%、弯曲弹性模量增大 52.9%、冲击强度提高 68.6%。冲击断面 SEM 照片分析结果表明,改性纳米碳酸钙在环氧树脂中能够均匀分散,并在纳米碳酸钙和其周围的基体界面相出现大量的银纹,从而提高了复合材料的抗冲击强度。

**关键词:** 纳米  $\text{CaCO}_3$ ; 环氧树脂; 复合材料; 表面改性; 增韧

**中图分类号:** TQ323.5

## 引言

环氧树脂具有良好的机械性能、电性能和热性能,广泛应用于机械、化工、电子电气和航空航天等领域<sup>[1]</sup>。普通环氧树脂质地硬而脆,耐开裂性差、冲击强度低。长久以来,如何对环氧树脂进行增韧改性成为国内外学者广泛关注的“焦点”问题。

填充改性是增韧增强聚合物的一种重要方法,用传统的弹性体增韧环氧树脂已经取得了很大成功,增韧机理也较为成熟。弹性体增韧虽然可以大幅度提高材料的韧性,却是以牺牲材料宝贵的强度和耐热性为代价<sup>[2]</sup>,而用刚性粒子填充环氧树脂可能同时起到增韧增强的作用。纳米粒子用于高分子树脂的增韧增强改性研究,取得了可喜的进展。常用于环氧树脂改性的无机纳米粒子主要有  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  等<sup>[3]</sup>,这些粒子与聚合物发生物理或化学结合的可能性大,增强了粒子与聚合物基体的界面结合,可承担一定的载荷,具有增韧增强的可能性。

纳米碳酸钙易得、价格低廉、毒性低、污染小、白度高、填充量大的特点,是目前有机高聚物基材料中广泛使用的无机填料<sup>[4]</sup>。纳米  $\text{CaCO}_3$  直接应用于

有机介质中时,存在两个缺点<sup>[5]</sup>:一是  $\text{CaCO}_3$  粒子粒径小,表面能高,粒子之间易相互团聚,无法在聚合物基体中很好地分散;二是纳米  $\text{CaCO}_3$  作为一种无机填料,粒子表面的性质是亲水疏油的,呈强极性,与聚合物界面结合较弱,受外力冲击时,易造成界面缺陷,导致材料性能下降。

本文使用钛酸酯偶联剂对纳米  $\text{CaCO}_3$  粉体进行表面改性,并对改性纳米  $\text{CaCO}_3$ /环氧树脂复合材料的力学性能及增韧机理进行了研究。

## 1 实验部分

### 1.1 主要原材料

纳米碳酸钙,平均粒径 40 nm,自制;环氧树脂 E-51,岳阳石油化工总厂环氧树脂厂;低分子聚酰胺树脂(固化剂) 651,北京香山助剂厂;钛酸酯偶联剂,工业级,南京曙光化工厂。

### 1.2 实验设备

扫描电子显微镜(SEM) 英国剑桥,250 MK3;透射电子显微镜(TEM) 日本 H-800;万能材料试验机 英国 Instron 1185,英国 Instron 公司;简支梁冲击试验机 XJ-5,承德市金建检测仪器制造厂;高速万能粉碎机 FW-100,天津泰斯特仪器有限公司;三辊研磨机 SG65,秦皇岛欧路化工机械有限公司。

### 1.3 纳米碳酸钙的表面改性

称取一定量的纳米碳酸钙粉体,预热至 100 左右。然后将碳酸钙和改性剂按一定比例置于粉碎机中混合约 15 min,再置于电热干燥箱中干燥 2 h

收稿日期: 2004-05-11

基金项目: 国家“十五”科技攻关计划(2001BA310A01)

第一作者: 女,1979 年生,硕士生

\*通讯联系人

E-mail: lilianlei@sina.com

(温度 110 ) ,然后用标准筛筛分,即得到改性纳米碳酸钙粉体。

#### 1.4 复合材料试样的制备

将未改性及经表面改性的纳米  $\text{CaCO}_3$  与环氧树脂在三辊研磨机上进行充分研磨混合,并预热到 35 ,加入固化剂,浇入到准备好的模具中,在 35 下经 4 d 固化完全,即可脱模,进行力学性能的测试。

#### 1.5 复合材料试样的性能测试

##### (1) 冲击性能测试

冲击性能测试在 XJJ-5 型简支梁冲击实验机上按 GB 2571 - 81 进行无缺口冲击测试。

##### (2) 拉伸、弯曲性能测试

复合材料样条在万能实验机上按 GB 2568 - 81、GB 2570 - 81 进行拉伸及弯曲性能的测试。

##### (3) 扫描电镜观察

从已冲断的样条断口附近 1 ~ 3 cm 处锯下断口,断口面朝上,用导电胶粘于样品台上,喷金,在 250MK3 型扫描电子显微镜观察断面形貌。

## 2 结果与讨论

### 2.1 改性剂对纳米 $\text{CaCO}_3$ / 环氧树脂复合材料的影响

钛酸酯偶联剂是分子中同时具有两种不同的反应活性基团的有机化合物,能使两种不同性质的材料很好地“偶联”起来,形成无机相-偶联剂-有机相的结合层。纳米  $\text{CaCO}_3$  粉体经钛酸酯偶联剂处理后,表面由亲水性转变为亲油性,既可以提高与环氧树脂的相容性,同时也降低了  $\text{CaCO}_3$  颗粒间的附聚力,改进它在基体中的分散性和分散稳定性,增强聚合物与填料之间的粘接力<sup>[6]</sup>,使复合材料获得较好的强度(见表 1)。

表 1 环氧树脂及其复合材料力学性能

Table 1 Mechanical properties of EP and EP + nano- $\text{CaCO}_3$  composite

	拉伸强度 $\sigma_t$ / MPa	拉伸弹性模量 $E_t$ / MPa	断裂伸长率 $\epsilon_t$ / %	弯曲强度 $\sigma_b$ / MPa	弯曲弹性模量 $E_b$ / MPa	冲击强度 $A_k$ / (kJ/m <sup>2</sup> )
1	55.057	1374.3	3.9946	57.817	1509.3	10.2196
2	54.029	1461.4	4.5097	59.542	1974.7	10.9934
3	76.421	1648.7	6.3914	84.857	2307.4	16.8755

表 1 列出了环氧树脂复合材料的力学性能的测试结果,其中样品 1 为未添加纳米  $\text{CaCO}_3$  的环氧树脂空白样,样品 2 为添加了未改性的纳米  $\text{CaCO}_3$  的复合材料,样品 3 为添加用改性剂表面处理过的纳米  $\text{CaCO}_3$  的复合材料。

由表 1 数据可以知道,在添加了未改性的纳米碳酸钙时,环氧树脂样条的拉伸及弯曲性能的变化不大,弯曲弹性模量相对于环氧树脂空白样有所增加,说明碳酸钙粒子作为无机刚性填料对环氧树脂体系能够起到增强的作用。纳米碳酸钙经过表面处理后再添加到环氧树脂中时,复合材料的性能出现了明显的变化。复合材料的力学性能发生明显改善:与空白样相比,拉伸强度增加了 39%,弯曲弹性模量提高了 52.9%,冲击强度提高了 68.6%。说明偶联剂的存在使环氧树脂与纳米碳酸钙粒子能够更好地“结合”,钛酸酯偶联剂分子中的长碳链部分与环氧树脂分子缠结,降低填料表面能,提高无机相与有机相之间的相容性,使纳米粒子能够发挥出其增强、增韧的作用。

### 2.2 改性纳米 $\text{CaCO}_3$ 添加量对复合材料冲击性能的影响

图 1 为复合材料冲击性能随纳米  $\text{CaCO}_3$  添加量变化曲线。

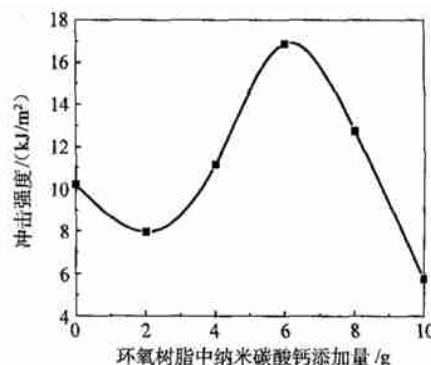


图 1 复合材料的冲击强度和  $\text{CaCO}_3$  添加量的关系

Fig. 1 Impact strength of epoxy composite filled with nano- $\text{CaCO}_3$

从图 1 中可以看出,在不添加改性纳米  $\text{CaCO}_3$  时,环氧树脂的冲击强度为 10.21 kJ/m<sup>2</sup>,随着改性

纳米  $\text{CaCO}_3$  添加量的增加,复合材料的冲击强度逐渐提高,当纳米  $\text{CaCO}_3$  与环氧树脂质量比为 6 100 时,塑料的冲击强度最大,达到  $16.88 \text{ kJ/m}^2$ ,这说明改性纳米  $\text{CaCO}_3$  的添加能够提高环氧树脂的冲击强度。之后,当  $\text{CaCO}_3$  的添加量继续增大时,冲击强度开始降低,并且降低速度很快,当纳米  $\text{CaCO}_3$  与环氧树脂质量比为 10 100 时,冲击强度已经下降了很多,只有  $5.76 \text{ kJ/m}^2$ 。由图 1 可见,当纳米  $\text{CaCO}_3$  与环氧树脂质量比为 2 100 时,复合材料的冲击性能出现下降,这是因为在混合过程中,填料以团聚态加入到基体中,经混合设备对体系施加的强大的作用力,利用粒子团之间的挤压使团聚体破碎、变形,增大填料与基体之间的接触面积,使粒子表面的亲油基与之形成“桥联”,将团聚体打开。在填料添加量较小时,混合过程粒子团相遇的几率减小,即粒子团之间互相发生挤压变形的几率较小,根据能量最小原理,粒子始终是团聚体,因此,在应用过程中不能体现出纳米粒子所应具有的作用;在纳米  $\text{CaCO}_3$  添加量加大时,粒子团之间发生挤压变形几率增大, $\text{CaCO}_3$  分散为纳米粒子,在冲击过程中易引发银纹,这些银纹可以吸收冲击能量,从而提高冲击能,使得冲击强度较大;当  $\text{CaCO}_3$  添加量继续增大时, $\text{CaCO}_3$  在环氧基体中的添加量超出了基体所能承担的饱和量,多余的粒子又形成了大尺寸的粒子团,这样在进行冲击时团聚粒子易引发破坏性断裂,使得冲击能量降低, $\text{CaCO}_3$  的加入量越多,冲击能量降低的也就越多,使得整个冲击强度降低。因此,改性纳米  $\text{CaCO}_3$  的添加量应该控制在与环氧树脂质量比为 6 100 左右。

### 2.3 纳米 $\text{CaCO}_3$ /环氧树脂复合材料的微观结构

将环氧树脂空白样与加入纳米碳酸钙(其质量比为 6 100)的环氧树脂复合材料的冲击断面进行扫描电镜(SEM)观察。

从图 2 可以看出,纯环氧树脂的断面非常规整,断面上没有塑性形变,属于典型的脆性断裂。图 3 是添加了未改性的纳米碳酸钙的环氧树脂样条断面,可以看到,在断口表面有许多碳酸钙粒子是以团聚状态存在的,在  $\text{CaCO}_3$  粒子的周围虽然出现了银纹,但是由于粒子处于团聚状态,它所引发的银纹最终导致成断裂纹,使得冲击能量降低。图 4 是冲击强度提高的材料断面,可以看出断面非常粗糙,基体在冲击方向上存在明显的突起和滑移,纳米碳酸钙和其周围基体界面相引发银纹,表明基体发生了大

面积的塑性形变,塑性形变的产生吸收了大量的冲击能,从而使体系的韧性得以提高。

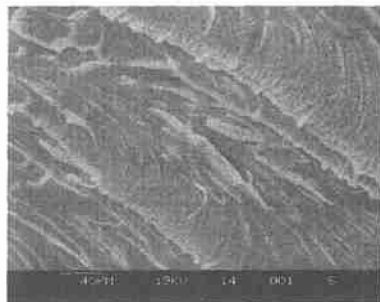


图 2 纯环氧树脂冲击断面

Fig. 2 SEM micrograph of rupture surfaces of impact-loaded EP specimen without nano- $\text{CaCO}_3$

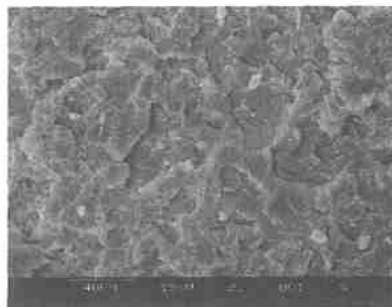


图 3 未改性  $\text{CaCO}_3$ /环氧树脂复合材料

Fig. 3 SEM micrograph of rupture surfaces of impact-loaded EP specimen filled with unmodified nano- $\text{CaCO}_3$



图 4 改性纳米  $\text{CaCO}_3$ /环氧树脂复合材料冲击断面

Fig. 4 SEM micrograph of rupture surfaces of impact-loaded EP specimen filled with modified nano- $\text{CaCO}_3$

纳米  $\text{CaCO}_3$  增韧增强塑料基体的机理为:无机粒子的存在产生应力集中效应,易引发周围树脂产生微开裂,吸收一定的变形功;无机粒子的存在使基体树脂裂纹扩展受阻和钝化,最终终止裂纹不致发

展为破坏性开裂;随着填料的微细化,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,产生更多的微开裂,吸收更多的冲击能。在复合体系中添加改性纳米  $\text{CaCO}_3$  以后,在冲击过程中,在冲击方向上会出现一些银纹状突起,这些银纹状突起会吸收大量的冲击能,同时,改性纳米  $\text{CaCO}_3$  在复合体系中分散较开,这些都有利于复合体系冲击能量的提高,即韧性的提高。

### 3 结论

(1) 偶联剂的加入改善了纳米  $\text{CaCO}_3$ /环氧树脂的相容性及纳米  $\text{CaCO}_3$  在环氧基体中的分散,有利于复合材料的增强、增韧。

(2) 纳米  $\text{CaCO}_3$  的加入使环氧树脂复合材料的力学性能得到了提高:拉伸强度提高 39%、弯曲弹性模量增大了 52.9%,冲击强度提高 68.6%。

(3) 纳米  $\text{CaCO}_3$  的添加量存在一个最佳值,在环氧树脂体系中,纳米碳酸钙的适宜添加量为与环氧树脂的质量比为 6:100 左右。

(4) 冲击断口的 SEM 照片分析结果表明,当纳米碳酸钙均匀分散在环氧树脂中时,能够引发银纹,吸收冲击能,中止裂纹的生长,这就是纳米碳酸钙能够增韧环氧树脂的原因。

### 参 考 文 献

- [1] 赵稼祥. 先进复合材料的发展与展望[J]. 材料工程, 2000(10): 40 - 48
- [2] 王小洁, 张 炜, 谢群炜. 热塑性树脂改性环氧树脂基配方研究[J]. 宇航材料工艺, 1999(2): 21 - 23
- [3] 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
- [4] 杜国强. 纳米级碳酸钙的生产、应用和开发前景[J]. 现代涂料与涂装, 2000(4): 36 - 38
- [5] 邹海魁, 陈建峰, 刘润静, 等. 纳米  $\text{CaCO}_3$  的制备、表面改性及表征[J]. 中国粉体技术, 2001, 7(5): 17 - 18
- [6] 潘顺龙, 容敏智, 章明秋.  $\text{CaCO}_3$  填充聚合物复合材料的研究进展[J]. 工程塑料应用, 2001, 29(12): 47 - 49

## Mechanical properties of epoxy composite with nano-sized calcium carbonate fillers

LI Lei<sup>1</sup> CHEN Jian-feng<sup>1</sup> ZOU Hai-kui<sup>1</sup> WANG Guo-quan<sup>2</sup>

(1. Key Lab for Nanomaterials, Ministry of Education; Research Center of the Ministry of Education for High Gravity Engineering and Technology;

2. College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

**Abstract:** This paper focus on the influence of the nano-sized calcium carbonate particle on the mechanical properties of epoxy resin. The nano-sized  $\text{CaCO}_3$  was treated by a dry modification routine, and then added to epoxy resin as filler to improve its mechanical properties. The results show that the tensile strength increases 39%, flexural elastic modulus enhances 52.9%, and the impact strength is improved 68.6%. At last, the mechanism of nano  $\text{CaCO}_3$  improving epoxy resin was discussed by SEM photograph. The homogeneous dispersion of the modified nano  $\text{CaCO}_3$  in the epoxy resin and the formation of many silver grains on the rupture surfaces remarkably improve the impact strength of the composites.

**Key words:** nano- $\text{CaCO}_3$ ; epoxy resin; composite; surface modification; toughen

(责任编辑 云志学)