

钛酸酯改性纳米 β -SiCw/赛璐珞复合材料的结构与性能研究

顾军渭, 张秋禹, 李洪春, 张军平, 孔 杰, 唐玉生, 张广成
(西北工业大学理学院应用化学系, 陕西 西安 710072)

摘要:利用钛酸酯偶联剂(NDZ-105)对纳米级 β -碳化硅晶须(β -SiCw)进行了表面改性处理。用静态沉淀法分析了改性前后 β -SiCw 的分散稳定性,用 Zeta 电位曲线表征了 β -SiCw 表面的吸附离子浓度及电性,对 β -SiCw 的处理效果进行了分析表征。研究表明 NDZ-105 以化学键合的方式结合在 β -SiCw 表面,并在 β -SiCw 表面形成了有机包覆层,改性后 β -SiCw 的表面性质由亲水变为亲油。经 NDZ-105 表面改性的 β -SiCw 能同时提高 β -SiCw/赛璐珞复合材料的强度和韧性。

关键词:钛酸酯偶联剂;纳米级 β -碳化硅晶须;表面改性;赛璐珞

中图分类号:TQ352.711

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2007)07-0038-04

Study on structure and mechanical properties of celluloid composites filled with titanate coupling reagent modified nano- β -SiCw

GU Jun-wei, ZHANG Qiu-yu, LI Hong-chun, ZHANG Jun-ping, KONG Jie, TANG Yu-sheng, ZHANG Guang-cheng

(Department of Applied Chemistry, School of Science, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

Abstract: The surface modification with titanate coupling reagent (NDZ-105) of nano- β -carborundum whisker (β -SiCw) was studied. Static precipitation method was used to analyze the dispersion stability of nano- β -SiCw before and after modification, the curve of zeta potential versus pH is measured to show the potential nature of the β -SiCw surface, and the prepared samples were characterized. Results showed that the NDZ-105 was bound onto the surface of nano- β -SiCw, a firm chemical bonding of NDZ-105 to nano- β -SiCw film and an organic layer was formed. Modified nano- β -SiCw changed from hydrophilic to lyophobic. Mechanical tests revealed that the strength and toughness of the nano- β -SiCw modified with NDZ-105 were improved simultaneously.

Key words: isopropyl trioleic titanate; nanosized β -SiCw; surface modification; celluloid

碳化硅晶须(SiCw)素有“晶须之王”的美称^[1-2],研究证明微米级颗粒的增韧补强效果远不如晶须^[3]。由于 β -SiCw 表面易与空气中的水作用而带有羟基,同时 β -SiCw 表面能高、易团聚、在塑料中分散困难,尤其是在黏度较大和流动性较差的塑料中分散更难,无法体现 β -SiCw 特殊功能。而赛璐珞存在黏度大、流动性差的缺点,为了改进 β -SiCw/赛璐珞复合材料的综合性能,需对 β -SiCw 进行表面处理。钛酸酯 NDZ-105 是一种重要的钛酸酯偶联剂,目前采用钛酸酯偶联剂对 β -SiCw 进行有机表面改性的研究和相关理论鲜有报道。笔者采用 β -SiCw 为增强剂,用 NDZ-105 对 β -SiCw 进行湿法表面改性处理,通过赛璐珞与 β -SiCw 的粉末共混复合制备了增韧、增强的纳米 β -SiCw/赛璐珞复合材料。

1 实验部分

1.1 主要原料

纳米级 β -SiCw,平均粒径 50 nm,长径比 > 10,徐州宏武纳米材料有限公司;钛酸酯偶联剂(NDZ-105),即异丙基三油酸酰氧基钛酸酯,南京曙光化工集团有限公司;二甲苯,天津博迪化工有限公司;无水乙醇,西安福晨化学试剂有限公司;赛璐珞 1#,上海大申纤维素塑料有限公司。

1.2 纳米 β -SiCw 表面改性处理

将 β -SiCw 放入真空干燥箱内干燥 4 h,然后称取一定质量的 β -SiCw 备用;将一定量的 β -SiCw 分散于乙醇中,浸泡 0.5 h 后,在机械搅拌下用超声波处理 30 min;称一定量的钛酸酯偶联剂 NDZ-105 溶于二甲苯中并用超声波分散 20 min,然后加入到

收稿日期:2007-03-30

作者简介:顾军渭(1979-),男,博士生;张秋禹(1965-),女,博士,教授,博士生导师,主要从事功能有机材料微结构设计及合成、高分子胶体及界面研究、精细化学品的设计、合成和制备的研究,通讯联系人,029-88495304, qzhang@nwpu.edu.cn。

β -SiCw 中,磁力搅拌 30 min 后再用超声波分散 40 min,在室温下静置 2 h,使 NDZ-105 充分结合或吸附到纳米级 β -SiCw 表面,取出离心分离后,放置于 60℃ 烘箱中烘 4 h,再于 80℃ 真空干燥箱中烘 24 h,粉碎后即得经 NDZ-105 改性的 β -SiCw 样品。

1.3 纳米 β -SiCw/赛璐珞复合材料的制备

将赛璐珞粉体和表面处理好的纳米 β -SiCw 按配方称量,一起放入高速混合机中高速搅拌(采用多次短时搅拌防止局部温度过高,至充分混合均匀),进行粉末共混复合,采用模压成型法制备纳米级 β -SiCw 增韧补强赛璐珞复合材料,机械制取各种测试试样。

1.4 实验分析与表征

采用英国 PE 公司的 pH15400 型 X 射线光电子能谱(XPS)探测纳米 β -SiCw 表面改性处理前后的元素组成和电子结合能变化;使用美国尼高力公司生产的 Nicolet-550 型傅里叶红外光谱仪分析表征 β -SiCw 改性前后表面的红外光谱的变化;采用上海市检测技术所上立检测仪器厂生产的 BDL-B 型表面电位粒径仪测量 Zeta 电位;使用德国 Netzsch 公司生产的 TGA-Q50 型热失重仪分别对处理前后的 β -SiCw 进行热分析;在室温下利用接触角测定仪测定液滴在涂膜表面的接触角;拉伸和弯曲测试采用深圳新三思公司生产的 SANS2CMT5105 电子万能试验机,分别按 GB/T 1040-1992 和 GB/T 9341-2000 标准执行;冲击测试采用悬臂梁冲击试验机,按 GB/T 1843-96 标准执行。

2 结果与讨论

2.1 静态沉淀法分析

根据颗粒在水中的沉浮现象,定性表征 β -SiCw 颗粒的疏水或亲水特性。等量称取 4 份改性前后的 β -SiCw 样品,分别加入到等体积的蒸馏水中,用超声振荡,使其充分分散,静置。结果发现,未改性的 β -SiCw 在水中迅速沉降,12 h 后完全沉淀,呈现出显著的亲水性;而经 1% (质量分数,下同)的 NDZ-105 改性后的 β -SiCw 部分悬浮在水面上,部分缓慢沉降,可见只有部分的 β -SiCw 被 NDZ-105 包覆,体现一定的疏水性;当用 3% 或 5% 的 NDZ-105 改性后的 β -SiCw 静置 10、30 min 和 5 h 后均悬浮在水面上,不发生沉降现象,12 h 后有少量的沉淀,14 h 后沉淀量没有明显变化,可见具有较强的疏水性。

2.2 接触角及润湿作用分析

通过测量不同含量的钛酸酯偶联剂 NDZ-105

改性纳米级 β -SiCw 的相对润湿接触角来研究其表面浸润性,结果见图 1。随着 NDZ-105 用量的增大, β -SiCw 与水的接触角不断增大,这说明 β -SiCw 表面的性质发生了明显的改变,由原来的亲水性变为疏水性,这也有力证明了 NDZ-105 的分子已经作用在 β -SiCw 表面了。

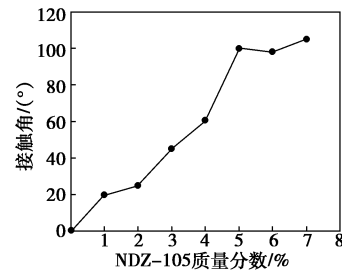
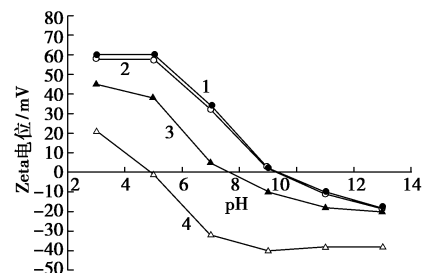


图 1 改性纳米级 β -SiCw 的相对润湿接触角

2.3 Zeta 电位分析

图 2 是纳米级 β -SiCw 经钛酸酯偶联剂 NDZ-105 包覆处理前后的 Zeta 电位与 pH 的变化曲线。NDZ-105 包覆改性使 β -SiCw 的表面电位产生了较大的变化。未处理 β -SiCw 的等电点 (IEP) 值在 pH = 4.8 附近,最大正电位值为 +21 mV,最大负电位值为 -40 mV 左右。经 NDZ-105 包覆改性处理 β -SiCw 后,Zeta 电位与 pH 的关系曲线发生突变。当 NDZ-105 的用量为 1% 时,IEP 值升高到 pH = 7.0 附近,而当 NDZ-105 的用量达到 3% 或 5% 时,其 IEP 值升高到 pH = 9.4。这主要是因为 NDZ-105 与 β -SiCw 表面发生键合作用, β -SiCw 表面电性的变化明显影响了其在水中的分散性质。



NDZ-105 质量分数/%: 1—5; 2—3; 3—1;
4—0(β -SiCw 未处理)

图 2 纳米级 β -SiCw 经处理前后的 Zeta 电位与 pH 的曲线

笔者用质子迁移理论,对在不同 pH 条件下 β -SiCw 的 Zeta 电位的变化趋势进行分析^[4]。 β -SiCw 表面有很多羟基,在等电点处 β -SiCw 表面的羟基得质子和失质子速度达到平衡,使得 β -SiCw 的表面总体带电为零。而在等电点以下的低 pH 条件下,水

中的质子浓度比较高,有向粒子表面迁移的趋势,使得 β -SiCw 表面的羟基得到质子而带正电。随着 pH 的下降,水中的质子浓度逐渐上升,质子从水向粒子表面迁移的趋势更加明显,使得 β -SiCw 表面所带的正电更多(Zeta 电位的值更大)。反之在等电点以上的高 pH 的条件下,质子迁移的趋势相反,使得 β -SiCw 的表面的羟基失去质子而带负电。

2.4 X 射线光电子能谱(XPS)分析

采用 X 射线光电子能谱谱仪对改性前后样品进行表面成分分析^[5-7]。结果显示未经表面处理的 β -SiCw 部分氧化形成了 SiO_2 ,因而表面元素中存在一定量的氧,同时还存在一定的杂质元素氮。改性后的 β -SiCw 由于 NDZ-105 的覆盖作用, $\text{Si}2\text{p}$ 峰明显降低,而且表面杂元素 $\text{N}1\text{s}$ 峰基本消失。与之相对应的是 $\text{O}1\text{s}$ 峰有明显的增长,这主要是 NDZ-105 分子中氧的贡献。同时发现改性后并经长时间抽提的 β -SiCw 表面存在元素 Ti,从而证实改性颗粒表面存在 NDZ-105。

为进一步分析改性后 β -SiCw 表面成分的变化,对 $\text{C}1\text{s}$ 、 $\text{Si}2\text{p}$ 峰进行了精细扫描并采用高斯函数对改性后的 $\text{C}1\text{s}$ 、 $\text{Si}2\text{p}$ 谱线进行分峰拟合,并根据各个峰的面积,计算出各种化合态碳、硅含量及其可能对应的基团,结果表明钛酸酯 NDZ-105 改性后 β -SiCw 的 $\text{C}1\text{s}$ 峰在 283.75 eV 处的一 C—Si—结构峰几乎消失,只占碳元素总量的 8.78%,出现了 NDZ-105 中的一 C—C 键和酯键结构对应的峰,分别占碳元素总量的 30.75% 和 5.94%;同时 NDZ-105 的包覆使改性后样品的 $\text{Si}2\text{p}$ 峰强度下降。除在结合能 100.78 eV 处仍存在 Si 元素外,有 19.88% 的 Si 元素结合能增加了 1.78 eV,即产生了化学位移。由于 O 的电负性比 Si 大,使 Si 周围的电子向 O 转移,进而 Si 周围的电子云密度减小,屏蔽效应减小,电子结合能增加。因此可以推测,19.88% 的 Si 元素结合能增加是由于 NDZ-105 以化学键结合于 β -SiCw 表面,形成一 C—O—Si—键。

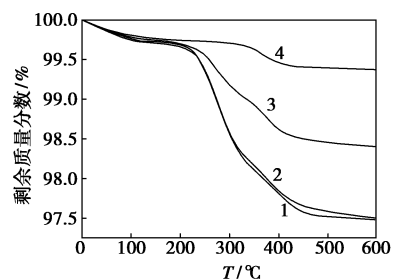
2.5 傅里叶红外光谱(FT-IR)分析

不同含量钛酸酯偶联剂 NDZ-105 处理纳米级 β -SiCw 前后的红外光谱显示,原始的 β -SiCw 的红外光谱中只有少数的几个吸收峰:500 ~ 680 cm^{-1} 之间极强的 Si—C 键伸缩振动峰和 1 100 cm^{-1} 附近的 Si—O 键伸缩振动峰,以及 3 447 cm^{-1} 出现的 β -SiCw 吸水潮解表面的一 OH 振动峰。当用 NDZ-105 处理 β -SiCw,其红外谱图中出现了新的特征吸收峰。

当 NDZ-105 的用量为 1% (质量分数) 时,在 3 447 cm^{-1} 附近仍然存在比较宽的峰,说明还存在小的一部分一 OH,即 NDZ-105 没有完全把 β -SiCw 的表面包覆。随着 NDZ-105 用量的增加(超过 3% 时),3 447 cm^{-1} 处的一 OH 振动峰已消失,证明 β -SiCw 表面已经被 NDZ-105 很好地包覆。由于 NDZ-105 包覆 β -SiCw 经过多次洗涤并用异丙醇浸泡,通过物理吸附作用停留在 β -SiCw 表面的 NDZ-105 分子应当很少,在粉体表面出现 NDZ-105 分子中的基团和化学结构说明 NDZ-105 是以化学键合的方式与 β -SiCw 表面的羟基反应,1 100 cm^{-1} 附近的 Si—O 键的变化也证实了这种反应的发生。添加不同含量 NDZ-105 的 β -SiCw 在 690 cm^{-1} 均出现了 Ti—O 的吸收峰,在 725 cm^{-1} 亦出现了一 CH_2 的平面摇摆振动峰。NDZ-105 中其他有机官能团吸收峰由于添加量太少而未能表现出来,但上述的解释足以说明 β -SiCw 表面存在 NDZ-105。

2.6 热失重分析(TGA)

在较高温度下,钛酸酯偶联剂 NDZ-105 会发生氧化或热裂解反应。对 NDZ-105 表面处理的 β -SiCw 用异丙醇抽提 12 h 后烘干制得样品,与未经改性处理的 β -SiCw 进行 TGA 比较实验,图 3 为不同含量 NDZ-105 改性 β -SiCw 的 TGA 曲线图。



NDZ-105 质量分数/%: 1—5; 2—3; 3—1;
4—0(β -SiCw 未改性)

图 3 不同含量 NDZ-105 改性 β -SiCw 的 TGA 曲线图

未经改性的 β -SiCw 在 400°C 时,失重率约为 0.58%,在 400°C 后质量基本不变,这主要是 β -SiCw 表面的吸附水(或 β -SiCw 表面的羟基)的损失;经不同含量 NDZ-105 改性处理后的 β -SiCw 的质量随着温度升高而减小,在 250°C 之前,NDZ-105 改性 β -SiCw 的失重曲线与 β -SiCw 基本一致,在 250°C 之后其质量迅速减小,一部分是因为水分的损失造成的,另外一部分为 β -SiCw 表面的 NDZ-105 在较高温度下发生氧化或热裂解反应造成的。随着 NDZ-105 用量的增加,其足以包覆 β -SiCw 表面,对比谱图可

以确定 NDZ-105 在 β -SiCw 表面牢固包覆的最大量为质量分数 1.88%。

2.7 复合材料的力学性能测定及分析

β -SiCw 在赛璐珞基体中的加入将影响到材料的各项力学性能。将改性前后的 β -SiCw 粉体与赛璐珞基体进行粉末共混复合,采用模压成型法制备纳米级 β -SiCw 增韧补强赛璐珞复合材料,机械制取各种测试试样材料,力学性能测试结果如表 1,经 NDZ-105 表面处理的 β -SiCw 能同时提高复合材料的强度和韧性。

表 1 复合材料力学性能测试结果

质量分数/%	β -SiCw					改性 β -SiCw				
	0	1.0	3.0	5.0	7.5	1.0	3.0	5.0	7.5	
抗张强度/ MPa	28.95	32.06	37.57	42.46	39.07	31.23	36.98	41.84	38.25	
弯曲强度/ MPa	35.40	38.56	44.14	50.58	47.03	43.24	47.98	54.04	50.34	
冲击强度/ $\text{kJ}\cdot\text{m}^{-2}$	4.15	5.54	7.44	9.84	8.24	7.23	8.76	11.26	9.43	

β -SiCw 的存在能够发生定向结构,但不发生各向异性,可减少缺陷形成,有效传递应力,阻止裂纹扩展。 β -SiCw 的表面改性改善了其在赛璐珞中的相容性和分散性,在受力时产生一定的形变,更容易均匀分布应力,使应力松弛更加容易,消除了界面应力集中和残余应力,使复合材料内聚强度增大,薄弱环节减少,显著提高机械强度。同时 β -SiCw 表面包覆的 NDZ-105 分子中含有不饱和 C=O 双键,在与赛璐珞复合时,它和赛璐珞分子链发生缠绕,增强和基体的粘接力,在 β -SiCw 和赛璐珞基体之间形成一个柔性界面层,从而在受力时可以促进 β -SiCw 表面附近的聚合物屈服和塑性变形,但这种柔性界面层的存在也在一定程度上影响了复合材料的拉伸性能。

2.8 偶联机理的初步分析

对于钛酸酯偶联剂的作用机理一直是人们研究和关注的重点,弄清偶联机理对于指导钛酸酯偶联剂的开发和应用将会有极其重要的意义^[8-9],先后出现化学键理论^[10]和单分子层模型^[11]。依据 Ishida 提出有关含有偶联剂层的无机填料与有机基体界面的结构模式,笔者相应推断出含有 NDZ-105 层的 β -SiCw 和赛璐珞基体界面的结构模型:NDZ-105 在 β -SiCw 和赛璐珞的界面之间能形成有机活性单分子层,如同桥梁一般,一端与 β -SiCw 表面上

的游离质子反应,生成牢固的化学键;另一端和赛璐珞发生交联反应或通过范德华力产生缠绕作用,使 β -SiCw 和赛璐珞成为一个有机结合整体。基于化学键单分子吸附模型,可计算出 NDZ-105 在纳米级 β -SiCw 中的理论最佳用量为质量分数 34.4%。而 TGA 结果得到的 NDZ-105 包覆量仅约为 1.88%,与用单分子层模型的计算值相差较大。这是因为单分子层模型忽略了包覆在 β -SiCw 表面的 NDZ-105 分子之间的作用力和有机长链的位阻效应。 β -SiCw 是纳米级的微粒,表面不是均布一层 NDZ-105 分子,所以分子间的作用力和有机长链的位阻效应不能忽略,需要通过引入位阻因子来修正^[6]。NDZ-105 的最佳包覆量需要依靠实验来确定。

3 结语

用钛酸酯 NDZ-105 对纳米级 β -SiCw 进行有机改性能够使纳米级 β -SiCw 由亲水性变为疏水性,NDZ-105 以牢固的化学键合方式结合在纳米级 β -SiCw 表面,并形成了有机包覆层,钛酸酯 NDZ-105 在纳米级 β -SiCw 表面最大包覆量约 1.88%。将经钛酸酯 NDZ-105 表面改性的纳米级 β -SiCw 填充到赛璐珞中,能同时提高复合材料的强度和韧性。

参考文献

- [1] 宋祖伟,李旭云,赵茹,等.催化剂对合成碳化硅晶须的影响[J].中国陶瓷,2005,41(2):28-30.
- [2] 戴长虹,赵茹,孟永强.碳化硅纳米晶须的研究进展[J].中国陶瓷,2003,39(1):29-31.
- [3] 高家化,沈志坚,丁子上.陶瓷基纳米复合材料[J].复合材料学报,1994,11(1):1-7.
- [4] 林嵩,徐宏,古宏晨.纳米 TiO₂ 表面电位特性的研究[J].材料科学与工程学报,2004,22(4):544-547.
- [5] 姚超,高国生,林西平,等.硅烷偶联剂对纳米二氧化钛表面改性的研究[J].无机材料学报,2006,21(2):315-320.
- [6] 林玉兰,王亭杰,覃操,等.钛酸酯偶联剂对包铝铝钛白粉表面的有机改性[J].物理化学学报,2001,17(2):169-172.
- [7] 车剑飞,周莉,马佳郡,等.纳米 SiC 表面接枝修饰的 XPS 研究[J].真空科学与技术学报,2005,25(4):252-255.
- [8] Selvin T P, Kuruvilla J, Sabu T. Mechanical properties of titanium dioxide-filled polystyrene microcomposites[J]. Materials Letters, 2004, 58(3/4):281-289.
- [9] Christiansen A W, Okkonen E A. Improvements to hydroxymethylated resorcinol coupling agent for durable bonding to wood[J]. Forest Products Journal, 2003, 53(4):81-84.
- [10] E. P. 普鲁特曼.硅烷和钛酸酯偶联剂[M].上海:上海科学技术出版社,1987:202-306.
- [11] 施凯,田立英. CaCO₃ 填充体系中钛酸酯系列偶联剂用量关系式的导出[J].中国塑料,1990,4(1):35-39. ■