

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C08K 3/36 (2006.01)

C08L 63/00 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200410060769.9

[45] 授权公告日 2006年5月17日

[11] 授权公告号 CN 1256373C

[22] 申请日 2004.8.26

[21] 申请号 200410060769.9

[71] 专利权人 长江水利委员会长江科学院
地址 430010 湖北省武汉市汉口黄浦大街
23号(长江水利委员会长江科学
院)

[72] 发明人 汪在芹 李 珍 魏 涛 夏正斌
李晓鄂 苏 杰 黄良锐

审查员 刘 亚

[74] 专利代理机构 武汉开元专利代理有限责任公
司

代理人 陈家安

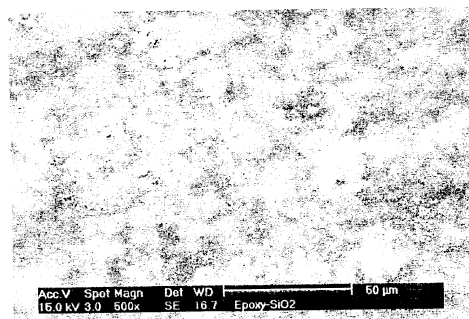
权利要求书1页 说明书7页 附图2页

[54] 发明名称

环氧树脂纳米二氧化硅复合材料制备工艺

[57] 摘要

环氧树脂纳米二氧化硅复合材料制备工艺, 它是在超声波的作用下, 将纳米二氧化硅粒子加入到硅烷偶联剂与环氧活性稀释剂的混合溶液中混合均匀, 在高速分散的作用下与环氧树脂混合均匀, 然后加入水性胺固化剂, 再低速分散, 熟化, 将混合物倒入模具中; 在 $T = 23 \pm 2^\circ\text{C}$, $\text{RH} = 55 \pm 5\%$ 条件下, 恒温恒湿固化 14d, 即得。本发明纳米二氧化硅粒子无须表面预处理, 而是直接加入到硅烷偶联剂和环氧树脂的体系中, 简化了传统方法中复杂的纳米离子表面预处理、干燥等操作程序, 同时提高了环氧树脂复合材料的各种性能, 有利于产品的产业化。



1、环氧树脂纳米二氧化硅复合材料制备工艺，其特征在于所述制备工艺为：在超声波的作用下，将0.1-5.0重量份的纳米二氧化硅粒子加入到2-8重量份的硅烷偶联剂与10-60重量份的环氧活性稀释剂的混合溶液中混合均匀，在5000-6000 r/min的分散速度作用下与95-105重量份的环氧树脂混合均匀，分散40min；然后加入40-60重量份的水性胺固化剂，再100-200 r/min的分散速度作用下混合均匀，熟化15-30min后，将混合物倒入模具中；在 $T=23\pm 2^{\circ}\text{C}$ ， $\text{RH}=55\pm 5\%$ 条件下，恒温恒湿固化14天，即得环氧树脂纳米二氧化硅复合材料。

2、根据权利要求1所述的环氧树脂纳米二氧化硅复合材料制备工艺，其特征在于所述环氧活性稀释剂为环氧丙烷丁基醚、乙二醇缩水甘油醚、多缩水甘油醚中的一种或几种。

3、根据权利要求1所述的环氧树脂纳米二氧化硅复合材料制备工艺，其特征在于所述水性胺固化剂为脂肪族改性胺。

4、根据权利要求1所述的环氧树脂纳米二氧化硅复合材料制备工艺，其特征在于所述硅烷偶联剂为乙烯基三乙氧基硅烷、苯胺甲基三乙氧基硅烷、 γ 丙基三甲氧基硅烷、 r 氨基丙基三乙氧基硅烷中的一种或几种。

5、根据权利要求1所述的环氧树脂纳米二氧化硅复合材料制备工艺，其特征在于所述模具为聚四氟乙烯为材料制得的模具。

6、根据权利要求1所述的环氧树脂纳米二氧化硅复合材料制备工艺，其特征在于所述纳米二氧化硅粒子为3.0重量份、环氧树脂为100重量份。

环氧树脂纳米二氧化硅复合材料制备工艺

技术领域

本发明涉及一种环氧树脂复合材料的制备工艺,更具体地说它是一种加入纳米二氧化硅粒子改性的环氧树脂复合材料的制备工艺。用该工艺制备的复合材料具有良好的物理力学性能、热学性能以及耐候性能;适用于在水利水电工程用作抗冲耐磨材料、抗气蚀材料、混凝土涂层材料、化学灌浆材料等。

背景技术

环氧树脂具有较好的力学性能、介电性能和突出的粘接能力,作为复合材料基体、涂料、电绝缘材料、胶粘剂等得到了广泛的应用,在热固性树脂中处于主导地位。在水工材料应用领域,因环氧树脂的这些性能在一定程度上满足了水工材料的一些特殊要求,因而在水利工程中也有着极为广泛的应用。如用作抗冲耐磨材料、抗气蚀材料、混凝土涂层材料、化学灌浆材料等。但随着环氧树脂应用领域的拓展和水工建设的发展需求,对环氧树脂的技术要求越来越高。一方面,人们希望在提高环氧树脂韧性的同时,机械性能与耐热性能也同时得到提高。

目前,国外(日、美、欧等)广泛采用有机硅改性环氧树脂,即通过两者之间的共混、共聚或接枝反应而达到既能降低环氧树脂内应力又能形成分子内增韧,提高耐高温性能,同时也提高有机硅的防水、防油、抗氧性能。但其需要的固化时间较长(几个小时到几天),要加快固化反应,需要在较高温度(60℃-100℃以上)或增大固化剂的使用量,这不但增加成本,而且还难于满足大规模器件生产线对封装材料

的要求(时间短、室温封装)。另外,在现有的改性方法中,若采用橡胶增韧环氧树脂,则会使材料强度、刚度下降;若采用填料增强,韧性又会下降。

纳米材料的表面非配对原子多,与环氧树脂发生物理或化学结合的可能性大,可增强粒子与基体的界面结合,并承担一定的载荷,具有增强增韧的可能。有机和无机纳米复合材料就是以纳米级颗粒与第二相相互作用而形成的材料,通常是无机填料分散在有机聚合物骨架中,以其大的表面积与骨架材料相互作用,降低聚合物键的能动性,这种相互作用提高了纳米级复合材料的韧性和其他机械性能。另外解决环氧树脂的老化(耐候性)也尤为重要,先进的有机-无机纳米环氧树脂复合材料,通过精细控制无机超微粒子在环氧树脂中的分散与复合,能以很少的无机粒子体积含量,在一个相当大的范围内有效地改善复合材料的综合性能,增强、增韧、抗老化,且不影响材料的加工特性。

有研究证实适量的粘土纳米颗粒能显著地增强环氧树脂的强度,提高基体的弹性模量。纳米复合制备技术大大拓宽了环氧树脂的应用领域,近年来国、内外许多科研单位开展了这方面的研究。

传统的环氧树脂纳米二氧化硅复合材料制备工艺是首先使用分散剂对纳米 SiO_2 表面进行改性,再在外力作用下把改性好的纳米 SiO_2 分散到环氧树脂中,由于纳米 SiO_2 表面首先需要改性,因此其工艺复杂;另外如何解决纳米颗粒在环氧树脂基体中的均匀分散问题、环氧树脂的老化(耐候性)问题,提高制备水平和制备效率,依然有待进一步的研究。同时,纳米材料改性环氧树脂在水工方面的应用研究还是一个空白。

发明内容

本发明的目的在于克服上述背景技术的不足之处而提供一种环氧树脂纳米二氧化硅复合材料制备工艺；本发明纳米二氧化硅粒子无须表面预处理，而是直接加入到硅烷偶联剂和环氧树脂的体系中，简化了传统方法中复杂的纳米离子表面预处理、干燥等操作程序，同时提高了环氧树脂复合材料的各种性能，有利于产品的产业化。

本发明的目的是通过如下措施来达到的：环氧树脂纳米二氧化硅复合材料制备工艺为：在超声波的作用下，将0.1-5.0重量份的纳米二氧化硅粒子加入到2-8重量份的硅烷偶联剂与10-60重量份的环氧活性稀释剂的混合溶液中混合均匀，在5000-6000 r/min的分散速度作用下与95-105重量份的环氧树脂混合均匀，分散40min；然后加入40-60重量份的水性胺固化剂，再在100-200 r/min的分散速度作用下混合均匀，熟化15-30min后，将混合物倒入模具中；在 $T=23\pm 2^{\circ}\text{C}$ ， $\text{RH}=55\pm 5\%$ 条件下，恒温恒湿固化14d，即得环氧树脂纳米二氧化硅复合材料。

在上述技术方案中所述环氧活性稀释剂为环氧丙烷丁基醚、己二醇缩水甘油醚、多缩水甘油醚等等中的一种或几种。

在上述技术方案中所述水性胺固化剂为脂肪族改性胺固化剂。

在上述技术方案中所述硅烷偶联剂为乙烯基三乙氧基硅烷、苯胺甲基三乙氧基硅烷、 γ 丙基三甲氧基硅烷、 r 氨丙基三乙氧基硅烷等等中的一种或几种。

在上述技术方案中所述模具为聚四氟乙烯为材料制得的模具，聚四氟乙烯模具易于脱模。

在上述技术方案中所述纳米二氧化硅粒子为3.0重量份、环氧树

脂为 100 重量份。

上述环氧树脂纳米二氧化硅复合材料在制备水工材料中的应用。

本发明制备的环氧树脂纳米二氧化硅 (SiO_2) 复合材料具有优良的机械性能、热性能及耐候性。当纳米粒子用量达到3.0重量份、环氧树脂为100重量份时，环氧树脂复合材料的力学性能达到最佳，冲击强度提高66%，拉伸强度提高52%，断裂伸长率提高9%；纳米 SiO_2 粒子的加入提高了环氧体系的热稳定性，降低了环氧树脂体系的玻璃化温度，并使得纳米/环氧复合材料的玻璃化转变区域 T_g 变宽，从而提高了材料的柔韧性；纳米粒子的加入，使得环氧树脂材料的加速老化时间从250小时提高到700小时。研究结果还表明，当环氧树脂复合材料基体受到冲击时，粒子与基体之间产生微裂纹(银纹)；同时粒子之间的基体也产生塑性变形，吸收冲击能，从而达到了增强增韧的效果。另外采用硅烷偶联剂对纳米粒子进行表面处理，提高了环氧树脂和纳米 SiO_2 界面结合力，增加了 SiO_2 粒子在基体中的分散性和分散稳定性，提高纳米粒子与聚合物的相容性，使复合材料混合得更加均匀。纳米 SiO_2 粒子的平均粒径为43.83nm(如图2所示)，分散到环氧树脂的平均粒径为49.61nm(如图3所示)。

附图说明

图1为本发明实施例1所得到的改性树脂的SEM图；

图2为本发明使用的纳米 SiO_2 粒子的起始粒径图；

图3为本发明实施例5处理后纳米 SiO_2 粒子的粒径图。

具体实施方式

本发明人经过反复研究、并通过大量的实验反复验证，终于找到制备环氧树脂纳米二氧化硅复合材料的简化工艺。下面结合几个有代

表性的实施例来详细说明本发明的实施情况，但下述实施例并不构成对本发明的限制。

实施例 1

在高速分散（5000-6000 r/min）的情况下，将 0.1-5.0 重量份的纳米二氧化硅（SiO₂）粒子直接加到 95-105 重量份的液态环氧树脂中，高速分散 40min；然后加入 40-60 重量份的水性胺固化剂，慢速（100-200 r/min）混合均匀，熟化 20min 后，将混合物倒入聚四氟乙烯制得的模具中，恒温恒湿固化 14d 后（T=23±2℃，RH=55±5%），得到的聚合物膜用于各种性能测试。

实施例 2

在超声波的作用下，纳米粒子直接分散于液态环氧树脂中。其他同方法一。

实施例 3

在超声波的作用下，纳米二氧化硅粒子先分散于 10-60 重量份的环氧活性稀释剂中，然后再在高速分散机的作用下与环氧树脂混合均匀。其他同方法一。

实施例 4

在高速分散机的作用下，先将 2-8 重量份的硅烷偶联剂与 10-60 重量份的环氧活性稀释剂混合均匀，然后加入纳米二氧化硅粒子，高速分散 40min，然后再在高速分散机的作用下与环氧树脂混合均匀。其他同方法一。

实施例 5

在超声波的作用下，将 0.1-5.0 重量份的纳米二氧化硅粒子加入到 2-8 重量份的硅烷偶联剂与 10-60 重量份的环氧活性稀释剂的混合

溶液中混合均匀，然后再在高速分散机的作用下与环氧树脂混合均匀。其他同方法一。

本发明采用的环氧树脂纳米二氧化硅复合材料制备方法为实施例5，经测试结论如下：

(1) 实施例1所得到的改性环氧树脂中有未分散开的纳米二氧化硅粒子的团聚体。

(2) 实施例2所得到的复合材料中纳米 SiO_2 粒子分散较均匀，效果比方法一好得多，但是材料中有少许空洞存在，表明超声波振动可以有效地解决纳米粒子的结团问题，但另一方面，由于纳米粒子与环氧树脂之间存在着相容性问题，从而影响了复合材料的性能（见表1）。

(3) 实施例3所得的复合材料，因为环氧活性稀释剂的粘度低，所以在超声波作用时间超过10min的情况下，纳米粒子就能够均匀分散在其中。但是分散后的纳米粒子在高速分散机的作用下与环氧树脂混合后所制得材料的性能仍然较差（见表1）。

(4) 实施例4制得的复合材料，试验结果表明，虽然分散体系的粘度降低了，但仅在高速分散机的作用下，仍然难以将纳米 SiO_2 粒子均匀分散到低粘度的环氧活性稀释剂体系中。所得材料的SEM照片如实施例1的基本类似，但本方法中添加的硅烷偶联剂在一定程度上增加纳米粒子与环氧树脂之间存在的相容性，因而所得复合材料的力学性能较实施例1所得材料的力学性能有了一定程度的提高（见表1）。所以，仅仅通过高速分散机的扯裂与剥离的作用是难以将纳米 SiO_2 粒子分散成原级粒子的。

(5) 实施例5，试验结果表明，在超声波的作用时间超过10min

的条件下,就可以将纳米 SiO₂ 粒子均匀分散到硅烷偶联剂与环氧活性稀释剂的混合溶液中。图 2 是采用马耳文粒度仪测定的纳米 SiO₂ 粒子的起始粒径,图 3 是采用本方法分散后测得的体系中的纳米 SiO₂ 粒子的粒径。比较图 2 和图 3 可以看出,采用实施例 5 可以将纳米 SiO₂ 粒子分散成原级纳米粒子,但处理后的纳米粒子粒径和分散指数均有较小的增大,这是由于硅烷偶联剂吸附在纳米粒子表面引起的。

表1 不同制备方法所以对复合材料力学性能的影响

力学性能	实施例1	实施例2	实施例3	实施例4	实施例5
冲击强度 (kJ. m ⁻²)	9.6	13.0	11.6	13.5	15.0
拉伸强度 (MPa)	35.2	44.6	43.3	45.0	49.6
断裂伸长率 (%)	18.3	19.0	18.6	19.2	19.8

从表1可知:材料的力学性能测定结果也表明实施例5所制得的材料力学性能最佳。

在上述实施方案中采用的高速分散机是上海现代环境工程技术有限公司生产的。型号为 GFJ—0.4, 调速范围为: 0-8000r/min。也可采用其它厂商的设备。

需要说明的是:对于所属领域的技术人员来说,在不改变本发明原理的前提下还可以对本发明作出若干的改变或变形,这同样属于本发明的保护范围。

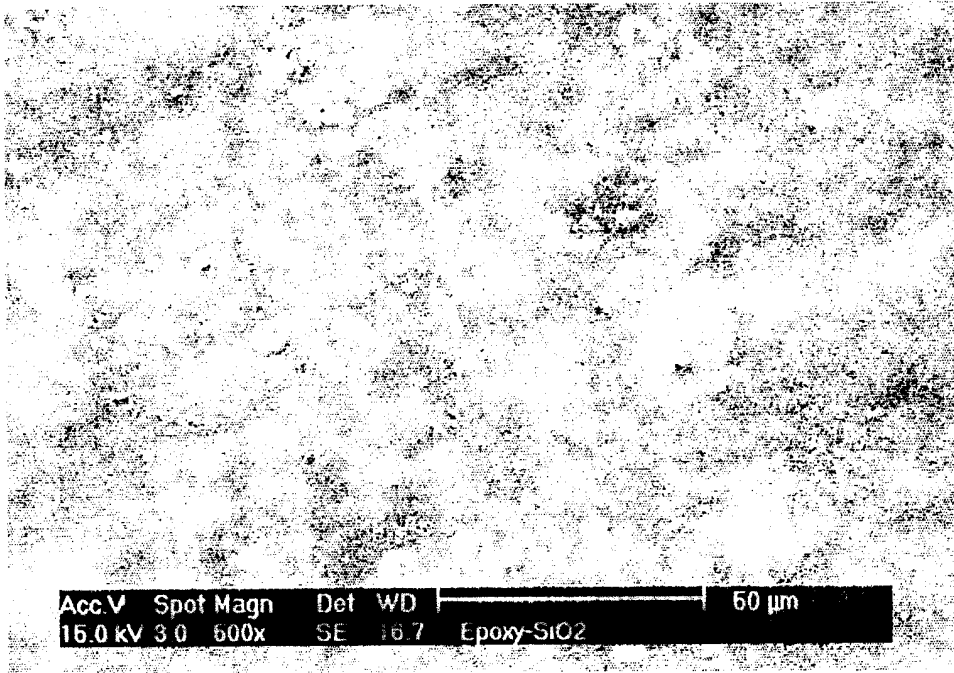
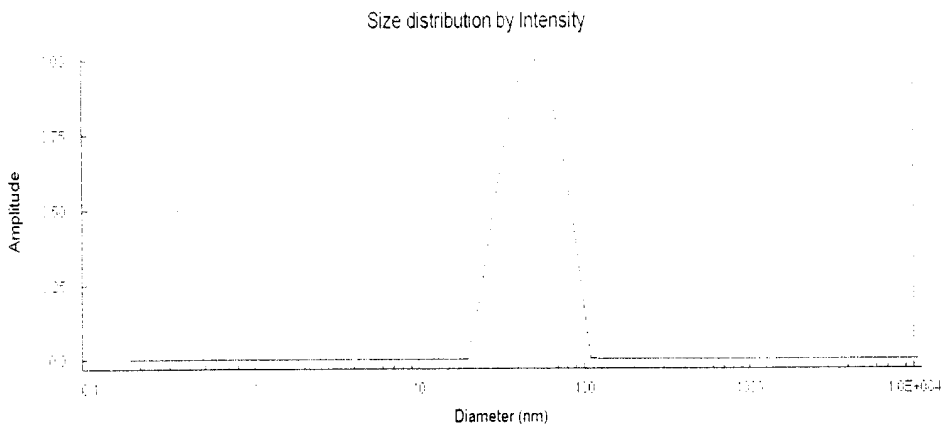


图 1



Z-Average size (nm): 43.83
Polydispersity index: 0.112

图 2

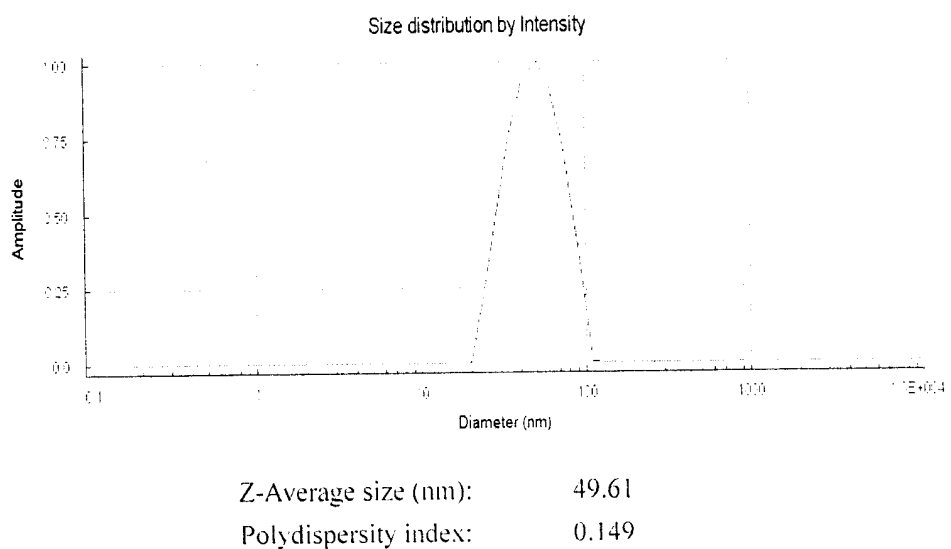


图 3