

The Study on Preparations and Tensile Strength of Nanometer Ceria/Unsaturated Polyester Composites

Zhan-fu Chao, Fang-lin Du*

College of Materials Science and Engineering, Qingdao University of Science and Technology, Qingdao China, 266042

Email: dufanglin@qust.edu.cn

Abstract: The composites involving unsaturated polyester resin (UPR) and nanometer ceria ($n\text{-CeO}_2$) were prepared by ultrasonic and three-roll muller mixing method. Compared with un-grinding, the tensile strength of $n\text{-CeO}_2$ /UPR composites prepared by grinding, increased by 31.8%, and nanometer particles had better dispersion in the composites. Through the postcure treatment of $n\text{-CeO}_2$ /UPR composites, infrared spectra showed that the composites had the best performance with the treatment at 60°C by two hours, and compared with strength of samples at room temperature, the tensile strength increased by 53.6%. When the content of $n\text{-CeO}_2$ is 2 wt %, the tensile strength was improved, which increased by 9.7%, compared with pure UPR.

Keywords: nanometer ceria; unsaturated polyester resin; tensile strength

纳米氧化铈/不饱和聚酯复合材料的制备及拉伸强度研究

钞占府, 杜芳林*

青岛科技大学 材料科学与工程学院, 青岛, 中国, 266042

Email: dufanglin@qust.edu.cn

摘要: 采用超声和三辊研磨进行共混处理制备了纳米二氧化铈/不饱和树脂复合材料。拉伸强度及样条断面的 SEM 测试表明, 通过研磨制备的纳米 CeO_2 /UPR 复合材料强度提高 31.8%, 纳米 CeO_2 粒子在基体材料中有更好的分散性。对纳米 CeO_2 /UPR 复合材料进行后固化处理, 红外光谱结果表明, 60°C 下 2h 处理效果较好, 与室温下处理的样品相比, 拉伸强度提高 53.6%。考察了纳米 CeO_2 用量对纳米 CeO_2 /UPR 复合材料性能的影响, 当纳米 CeO_2 为 2% 时, 复合材料性能最好, 与纯 UPR 相比, 强度提高 9.7%。

关键词: 纳米氧化铈; 不饱和聚酯树脂; 拉伸强度

1. 引言

热固性树脂是一类具有交联网络状结构的高分子化合物。由于价格便宜、易成型加工、固化后产品质量较轻等优点, 在汽车工业、电力工业、家用电器等领域得到广泛的应用, 其中最具有代表性的是环氧树脂、酚醛树脂和不饱和聚酯树脂等。国内外有大量关于不饱和聚酯 (UPR) 的研究报道^[1-4], 但 UPR 本身固化后硬而脆, 冲击性能差, 需要对 UPR 进行增韧增强。

20 世纪 80 年代, Roy 等^[5]提出用纳米粒子改性聚合物达到增韧增强的目的。随着纳米粒子制备及纳米复合技术的不断成熟, 聚合物基纳米复合材料以其优异的性能引起了人们的广泛关注^[6-8]。

纳米氧化铈是一种用途广泛的材料, 可用作发光、

抗老化、电子陶瓷、玻璃抛光等功能材料, 与聚合物复合以后可以使聚合物的性能大大改善^[9]。本文研究了纳米 CeO_2 对 UPR 材料的增韧增强, 采用超声和三辊研磨进行分散处理, 获得了具有良好分散的复合体系, 考察了制备工艺对材料拉伸强度的影响。

2 实验

2.1 材料

191# 不饱和聚酯树脂 (UPR), 工业级, 山东天茂化工有限公司; 纳米 CeO_2 粉体, 工业级, 上海高纳粉体技术有限公司; 其它试剂和助剂均为市售商品, 使用时未经处理。

2.2 纳米 CeO_2 /UPR 复合材料的制备

将一定量纳米 CeO_2 加入到 250 g 树脂中, 搅拌

均匀，超声分散 20 min 后在三辊研磨机上研磨分散，研磨 10 min，停止 10 min，间歇式操作是为了防止三辊研磨机发热而使树脂升温交联。然后，把固化剂过氧化环己酮按树脂质量的 1.2% 和促进剂环烷酸钴树脂质量的 1.0% 分别加到树脂里，迅速搅拌均匀；混合物在真空干燥箱中进行脱气处理后，将其倒入铝合金模具中进行固化，树脂在室温下固化 24h 后从模具中取出，放入干燥箱不同温度下恒温固化 2 h，常温放置 10 天后进行表征测试。

2.3 纳米 CeO₂ 及其复合材料表征及性能测试

采用透射电子显微镜 (JEM-2000EX, 日本电子公司) 观察氧化铈的形貌和粒径, 操作电压为 160 kV; 采用场发射扫描电子显微镜 (JSM-6700F 型, 日本电子公司) 观察试样断面形貌, 观察前断面进行喷金处理; 采用德国 Bruker 公司 VERTEX-70 型红外光谱分析仪测定材料样条的表面反射信号, 扫描范围 2000-600 cm⁻¹; 拉伸强度用万能试验机 (GT-TCS-2000 型, 台湾高铁检测仪器有限公司) 按 GB/T 2568-1995 测试, 拉伸速度为 2 mm/min。

3. 结果与讨论

3.1 纳米 CeO₂ 粒子 TEM 表征

图 1 是纳米 CeO₂ 粒子 TEM 照片, 可以看出所用原料 CeO₂ 粒子的粒径分布较宽, 多数粒子的粒径小于 100 nm, 有较大的块状团聚体存在。粒子的形貌不太规整, 大都为多面体。

3.2 机械研磨对纳米复合材料性能的影响

实验考查了研磨次数对制备的复合材料拉伸强度的影响, 结果如图 2 所示。



Fig.1 TEM micrographs of nanometer ceria

图 1 纳米 CeO₂ 粒子 TEM 图片

由图 2 可知, 与未研磨处理的相比, 随着研磨次数的增加, 复合材料拉伸强度呈先上升后下降的趋势, 其中, 研磨一次时达到最大, 强度增长 31.8%。

分别对不同研磨次数制备的复合材料的拉伸断面进行了 SEM 观察, 如图 3 所示。

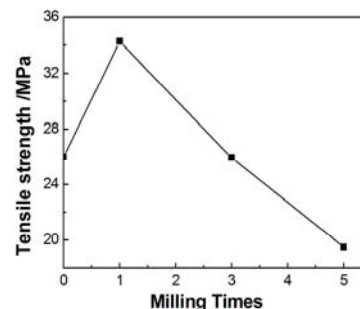


Fig.2 Tensile strength of composites with milling times

图 2 研磨次数对复合材料拉伸强度的影响

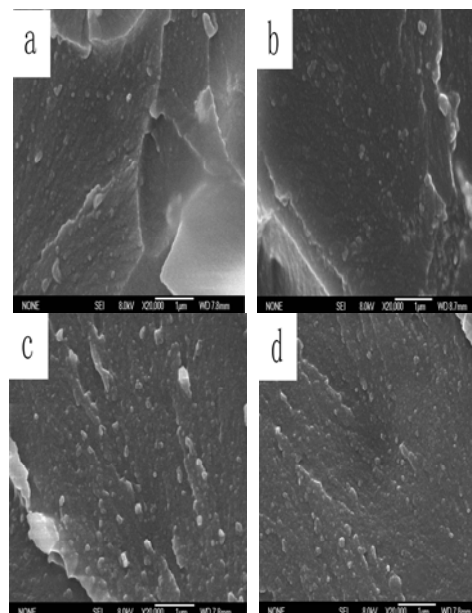


Fig.3 SEM images of the composites by different milling times

(a) without milling (b) one times (c) three times (d) five times

图 3 不同研磨次数得到的复合材料拉伸断面 SEM 照片 (a) 未研磨 (b) 研磨一次 (c) 研磨三次 (d) 研磨五次

由图 3 可知, 研磨次数对纳米粒子在材料基体中的分散有着很大影响, 与未研磨处理相比, 研磨一次时, 纳米 CeO₂ 在不饱和聚酯中的分散性得到提高, 但随着研磨次数的增加, 纳米 CeO₂ 分散性下降。

以上实验表明, 研磨一次时, 纳米 CeO₂ 在不饱和聚酯中有很好的分散性, 拉伸强度得到了很大提高。但随着研磨次数或研磨时间的增加, 体系的粘度急剧增加, 研磨剪切力破坏了不饱和聚酯的内部结构, 导

致复合材料力学性能的下降。

3.3 后固化温度对纳米复合材料性能的影响

实验考查了后固化温度对材料力学性能的影响。样条从模具取出后放入干燥箱中，在不同温度下恒温固化 2h。

由图 4 可知，随着后固化温度的升高，纳米 CeO₂/UPR 复合材料的拉伸强度呈先上升后下降的趋势。其中，60℃固化 2h 复合材料拉伸强度达到最大，与室温固化相比，强度提高了 53.6%。

对 20℃、60℃、100℃恒温固化后制备的复合材料试样进行了红外光谱测试，分析其内部成键变化，结果见图 5。

图 5 中，1716cm⁻¹ 处的峰是不饱和聚酯中的羰基 (C=O) 伸缩振动产生的吸收峰，羰基是聚酯中吸收光谱中最强的峰。1255cm⁻¹ 是酯基中的碳氧键 (C-O) 的不对称伸缩振动。由图中可以看出，在 1716cm⁻¹ 处，60℃ 静置的不饱和聚酯吸收峰最强，100℃ 次之，20℃ 最弱。1255cm⁻¹ 处，不饱和聚酯吸收峰强度具有同样

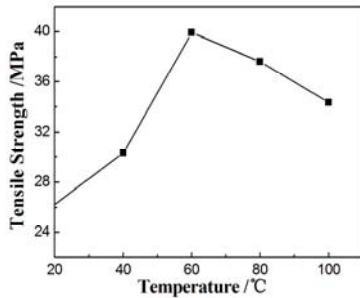


Fig.4 Tensile strength of the composites at different solidifying temperature

图 4 固化温度对复合材料拉伸强度的影响

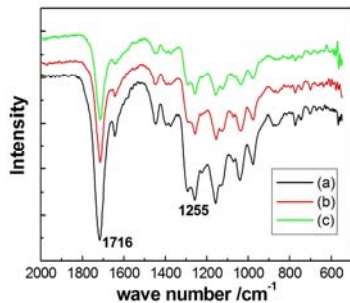


Fig.5 Infrared spectra of composites with standing at various solidifying temperatures

(a) 60°C (b) 100°C (c) 20°C

图 5 不同固化温度下得到的复合材料的红外光谱图 (a) 60°C; (b) 100°C (c) 20°C

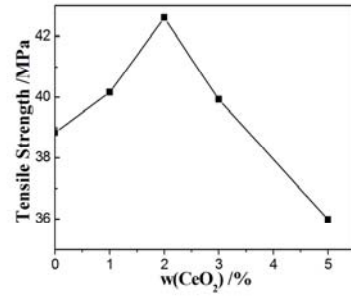


Fig.6 Tensile strength of composites with content of nanometer ceria

图 6 纳米 CeO₂ 用量对复合材料拉伸强度的影响

的规律。这说明，与室温下相比，较高温度下后固化处理，纳米复合材料中含有更多的羰基 (C=O) 和碳氧键 (C-O)，提高了不饱和聚酯的固化程度，能使固化反应充分进行，提高了复合材料的力学性能。其中，60℃ 下处理效果较好，100℃ 下纳米复合材料羰基 (C=O) 和碳氧键 (C-O) 含量下降，这是由于温度较高时不饱和聚酯发生热氧老化，破坏了纳米复合材料的性能。

3.4 纳米 CeO₂ 含量对纳米复合材料力学性能的影响

由图 6 可知，与纯不饱和聚酯树脂相比，加入纳米 CeO₂ 后，纳米 CeO₂/UPR 复合材料拉伸强度呈上升趋势，说明纳米粒子发挥了其本身独有的纳米效应，对不饱和聚酯起到了增韧增强的作用。当纳米 CeO₂ 用量达到 2.0% 时，复合材料拉伸强度达到最大值，其与纯不饱和聚酯树脂相比，强度增加了 9.7%。但随着纳米 CeO₂ 用量的增加，复合材料的力学性能呈下降趋势，这是由于纳米 CeO₂ 含量较高时，粒子团聚，分散困难，交联点变少，粒子在应力的作用下很难移动，不能及时填充裂纹，导致性能下降。

4. 结论

(1) 研磨法制备纳米 CeO₂/UPR 复合材料，研磨一次能提高纳米 CeO₂ 在树脂中的分散性，与未研磨相比，纳米复合材料强度提高了 31.8%。

(2) 在较高温度下固化能加速不饱和聚酯的固化反应，增加树脂的固化程度，60℃ 下固化的样品与室温固化相比，其拉伸强度增加了 53.6%。

(3) 纳米 CeO₂ 的加入能对不饱和聚酯起到增韧增强的作用，当纳米 CeO₂ 用量达到 2.0% 时，纳米 CeO₂/UPR 复合材料强度达到最大，与未加纳米粒子

的纯 UPR 相比，拉伸强度增加 9.7%。

References (参考文献)

- [1] Zhang Z, Zhu S. Microvoids in unsaturated polyester resins containing poly (vinyl-acetate) and composites with calcium carbonate and glass fibers [J]. Polym, 2000, 41: 3861-3870.
- [2] Valeria M R, Maris I F. Unsaturated polyester resin modified with resin modified with poly (organosiloxanes)[J]. J Appl Polym Sci, 2001, 81: 3272-3279.
- [3] Schmieder H, Foerster R, Geiss D, et al. Procedure for thermal hardening of composite materials by radiation cure: Germany; DE, 10126150[P]. 2002- 12-05.
- [4] Medhat S F, Abdel A, Manar E A. Modified unsaturated polyester resins synthesized from poly (ethylene terephthalate) waste, synthesis and curing characteristics [J]. Macromol Mater Eng, 2000, 283: 1-6.
- [5] Roy R, Komar R S, Roy D M. Multi-phasic ceramic composites made by sol-gel technique[J]. Mater Res Proc, 1984, 32: 347-359.
- [6] Heyi Ge, Jihui Wang. Study of UP resins modified with nano material[J]. Fiber Reinforced Plastics/composite, 1999(3):13-15. 葛曷一, 王继辉. 纳米材料改性 UP 树脂的研究[J]. 玻璃钢/复合材料, 1999 (3): 13-15.
- [7] Ying Xu, Mingli Liu. Study of Simultaneous Strengthening and Toughening of Unsaturated Polyester Resin (TiO₂/UPR) by Nanometer TiO₂[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2002, 3(5):341-344. 徐莹, 李明利. 纳米 TiO₂ 同时增韧增强 UP 树脂 (TiO₂/UP) 的研究[J]. 稀有金属材料与工程, 2002, 3 (5): 341-344.
- [8] Qunhua Xu, Wei Meng. Toughened and strengthened unsaturated polyester resin by nano-titanium dioxide[J]. Polymer Materials Science And Engineering, 2001, 17(2):158-160. 徐群华, 孟卫. 纳米 TiO₂ 增韧增强 UP 树脂的研究[J]. 高分子材料科学与工程, 2001, 17 (2): 158-160.
- [9] Rui Huang, Yang He, De Zheng. The Applications of Rare-earth Compound in Polymer and Its Research and Development[J]. Plastic Additives, 2008, (5):15-19. 黄锐, 何阳, 郑德. 稀土化合物在高分子领域的应用及其研发进展[J]. 塑料助剂, 2008, (5): 15-19.