

# 针状纳米 ZnO 制备 EP/ZnO 复合材料及其力学性能的研究

Preparation of EP/ZnO Composites with Needle Nano-ZnO and Its Mechanical Properties

张荣良, 柳亚输, 金云学

(江苏科技大学 材料科学与工程学院, 江苏 镇江 212003)

ZHANG Rong-liang, LIU Ya-shu, JIN Yun-xue

(School of Material Science and Engineering, Jiangsu University of Science and Technology, Zhenjiang 212003, Jiangsu, China)

**摘要:** 研究了用热镀锌渣作原料制得的针状纳米 ZnO 对 EP/ZnO 复合材料力学性能的影响。结果表明:使用具有空间结构的针状纳米 ZnO 所制备的环氧树脂复合材料,与普通 ZnO 所制备的环氧树脂复合材料相比力学性能得到了较大的提高和改善。当纳米 ZnO 的含量为 4%(质量分数)时,材料的力学性能得到了明显改善,其冲击强度提高 46.9%,抗拉强度提高 20.9%,抗弯强度提高 13.3%。

**关键词:** 纳米氧化锌;环氧树脂;增强增韧;力学性能

**中图分类号:** TB332 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2011)12-0078-05

**Abstract:** Effects of the needle nano-ZnO which was made from hot galvanizing slag on the mechanical properties of the EP/ZnO composites were investigated. The results showed that EP/ZnO composites prepared by nano-ZnO with spatial structure were better than that prepared by normal ZnO in mechanical properties. When the mass fraction of nano-ZnO reached 4%, the mechanical properties of the composites were improved prominently, the impact strength increased 46.9%, the tensile strength increased 20.9%, the bending strength increased 13.3%, respectively.

**Key words:** nano-ZnO; epoxy; strengthening and flexibilization; mechanical property

环氧树脂黏性强、稳定性高且收缩率小,是目前复合材料中应用较广泛的基体材料之一,被广泛应用在机械、电子、电器、航天、航空、涂料、黏接等领域。但是因其固有的缺点,固化后质脆、耐冲击性较差而且容易开裂等问题,利用环氧树脂制备的复合材料存在层间韧性不足,受冲击后容易发生分层等问题,从而严重影响其使用范围和寿命,这就要求对环氧树脂进行增韧改性。

长期以来,增韧环氧树脂主要以弹性体为主,但在增韧的同时却牺牲了环氧树脂的强度、刚性和耐热性等,而采用填料增强,韧性又会下降。近年来很多研究者使用无机纳米粒子对环氧树脂进行增强、增韧改性。这是由于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,增强了粒子与基体的界面结合,因而可承担一定的载荷,可取得既增强又增韧的效果。对于改性无机纳米粒子/环氧树脂的复合材料研究方兴未艾,是 EP 研究领域的一个前沿和热点。但是就目前而言,关于改性无机纳米粒子制备环氧树脂复合材料的研究主要集中在纳米  $\text{TiO}_2$ ,

$\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiC}$  等粒子上<sup>[1-5]</sup>。而对于改性纳米 ZnO 制备环氧树脂复合材料(EP/ZnO)的研究较少。王军<sup>[6]</sup>将氧化锌晶须加入环氧树脂后,制得高聚物阻尼材料,研究复合材料的减震性能的变化情况;陈尔凡<sup>[7,8]</sup>等研究偶联剂添加 T-ZnO 晶须对 T-ZnO/环氧树脂复合材料的增韧增强作用,以及 T-ZnO 晶须对环氧树脂复合材料的抗静电性能的影响;董福平<sup>[9]</sup>研究了纳米 ZnO 对环氧树脂透光性能及抗紫外线老化性能的影响。

本工作以热镀锌渣为原料制得的针状纳米 ZnO 经改性后制备了 EP/ZnO 复合材料,研究了不同纳米 ZnO 和普通 ZnO 含量对环氧树脂复合材料力学性能的影响。

## 1 实验

### 1.1 主要原料

纳米 ZnO 自制,以热镀锌渣为原料,采用真空控

氧法得到的,其根部直径为 50~80nm,针长 0.3~0.4 $\mu$ m,其形貌如图 1 所示;环氧树脂,双酚 A 型 E-51,浙江吉祥如意胶黏剂有限公司;普通 ZnO,分析纯,国药集团化学试剂有限公司;分析纯无水乙醇,上海中试化工总公司;WD-56 型硅烷偶联剂,南京新淮科技有限公司;三乙烯四胺交联剂,沈阳瑞丰精细化学制品有限公司。

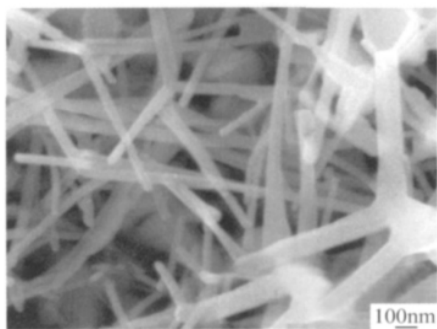


图 1 针状纳米氧化锌 SEM 图

Fig. 1 SEM image of needle nano-ZnO

## 1.2 测试表征及设备

固化温度的确定:Pyris Diamond TG-DTA/DOS 热分析仪;抗拉实验:使用万能电子力学仪,按 GB/T 2567—2008 执行;冲击实验:使用电子冲击试验机,按 GB/T 2567—2008 执行;弯曲实验:使用万能电子力学仪,按 GB/T 9341—2008 执行;断口形貌观察,使用 JSM-7001F 型热场发射扫描电子显微镜。

## 1.3 针状纳米 ZnO 的制备和改性

针状纳米 ZnO 的制备:以热镀锌渣为原料,空气为氧源,通过真空控氧法,在温度为 870 $^{\circ}$ C,真空度为 85.37kPa 的条件下反应 10min,便可得到产物针状纳米 ZnO。

针状纳米 ZnO 的改性:分别称取一定量的针状纳米 ZnO 和普通 ZnO,然后将其分别加入溶有 WD-56 型硅烷偶联剂(偶联剂用量为纳米粒子的 5%,质量分数,下同)的乙醇溶液(乙醇溶液用量为纳米粒子的 1000%)中,再将烧杯口封住,放入数控超声波清洗器中进行超声振荡 3h。

## 1.4 EP/ZnO 复合材料的制备

制备添加普通 ZnO 的 EP/ZnO 复合材料:将普通 ZnO 按照 2%,3%,4%,5% 加入环氧树脂中(已经预热到 80 $^{\circ}$ C 左右,这样做可以去除树脂中可能存在的结晶并降低树脂的黏度以利于后续添加物的均匀分散)搅拌均匀后,加入 12% 的三乙烯四胺,待粉状的 ZnO 完全溶解后,将其缓缓倒入事先制好的铝箔模具中,在空气中静置脱气 1h;将模具置于真空烘箱中,在室

温、负压为 0.07MPa 的条件下,脱气 30min 后,将其放入烘箱中,在 80 $^{\circ}$ C 的温度下固化 3h,然后脱模得到 EP/ZnO 复合材料的板材。最后将固化后的板材,按照国标 GB/T 2567—2008 的要求制成标准尺寸的样条。

制备添加纳米 ZnO 的 EP/ZnO 复合材料:将纳米 ZnO 依照同样的方法和比例添加到环氧树脂中制得 EP/ZnO 复合材料的标准样条。

## 2 结果与讨论

### 2.1 拉伸性能

图 2 是普通 ZnO 和针状纳米 ZnO 含量与环氧树脂抗拉强度的关系。由图 2 可知,在 ZnO 含量相同的情况下,纳米 ZnO 比普通 ZnO 对环氧树脂的增强效果好。随普通 ZnO 含量的增大,复合材料抗拉强度也随之增大,而添加纳米 ZnO 的环氧树脂则是先增大后减小。普通 ZnO 含量为 5% 时,环氧树脂的抗拉强度达到最大(65.35MPa),比纯环氧树脂提高了 12%,而针状纳米 ZnO 含量为 4% 时,环氧树脂的抗拉强度达到最大值(70.55MPa),比纯环氧树脂提高了 20.9%。纳米 ZnO 含量为 5% 时,环氧树脂的抗拉强度为 67.3MPa,仅仅比纯环氧树脂的抗拉强度提高了 15.3%,与含量 4% 的环氧树脂的抗拉强度相比反而降低了。由此可见,纳米 ZnO 含量在 0%~4% 范围内时,可以显著提高环氧树脂的抗拉强度,从而起到增强、增韧的作用。

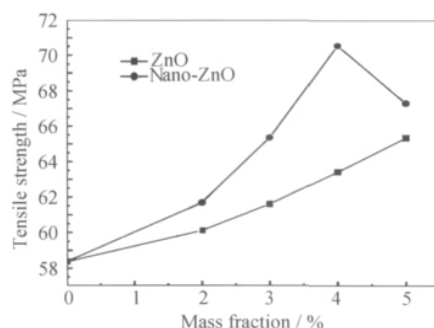


图 2 环氧树脂的抗拉强度和 ZnO 含量的关系

Fig. 2 The relationship between the tensile strength and the mass fraction of ZnO

### 2.2 弯曲性能

图 3 是普通 ZnO 和针状纳米 ZnO 含量与环氧树脂抗弯强度的关系。随普通 ZnO 含量的增加,环氧树脂的抗弯强度也随之增大。当普通 ZnO 含量达到 5% 时,环氧树脂的抗弯强度达到最大值(106.63MPa),比

纯环氧树脂提高了 8.3%; 而纳米 ZnO 含量为 4% 时, 环氧树脂的抗弯强度达到最大值(111.54MPa), 比纯环氧树脂的抗弯强度提高了 13.3%。可见在含量相等的情况下, 纳米 ZnO 比普通 ZnO 对环氧树脂的增强、增韧效果好。至于随纳米 ZnO 含量的增加, 环氧树脂的抗弯强度先增大后减小的现象, 主要是由于纳米粒子尺寸比较小(仅有 50~80nm), 因而具有极大的比表面积, 其表面活性比较大, 从而使得微粒之间的相互作用力显著增大, 所以容易引起团聚, 导致了材料抗弯强度变小。

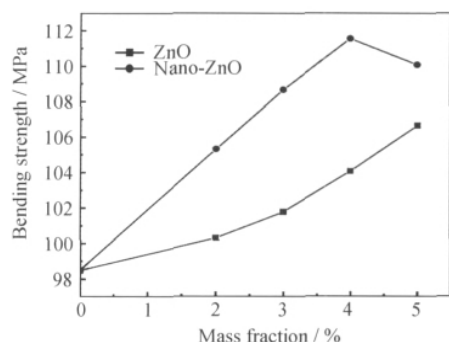


图 3 环氧树脂的抗弯强度与 ZnO 含量的关系

Fig. 3 The relationship between the bending strength and the mass fraction of ZnO

### 2.3 冲击性能

图 4 是普通 ZnO 和针状纳米 ZnO 含量与材料冲击强度的关系。从图 4 可知, 纯环氧树脂的冲击强度为 37.34MPa, ZnO 的加入提高了环氧树脂的冲击强度。当 ZnO 的含量为 2% 时, 复合材料的冲击强度提高到 38.27MPa, 随着普通 ZnO 含量的增加, 复合材料的冲击强度也逐渐增大, 直到 ZnO 的含量为 5%, 复合材料的冲击强度增加至最大值(42.81MPa), 比纯环氧树脂的冲击强度提高了 14.65%。随着纳米 ZnO 含量的增加, 复合材料的冲击强度先增加后降低。当纳米 ZnO 含量达到 4% 时, 复合材料的冲击强度达到最大值(54.87MPa), 比纯环氧树脂的冲击强度提高了 46.9%。可见在实验范围内, 针状纳米 ZnO 可以明显提高环氧树脂的抗冲击性能, 起到增强、增韧的效果; 而普通 ZnO 对环氧树脂的抗冲击性能改善效果不很明显, 其增韧效果较差。

由图 2~4 可知, 在实验范围内, 随着普通 ZnO 含量的增加, 环氧树脂的抗拉强度和抗弯强度都随之增大, 但是冲击强度的提高不很明显。普通 ZnO 对环氧树脂的抗冲击性能改善效果不很明显, 说明其增韧效果较差。

由此可知, 普通 ZnO 为刚性粒子, 加入环氧树脂

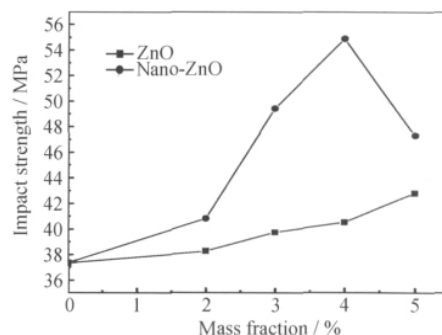


图 4 环氧树脂的冲击强度与 ZnO 含量的关系

Fig. 4 The relationship between the impact strength and the mass fraction of ZnO

后只能起到一定程度的增强作用, 而其增韧效果较差。普通氧化锌粒子尺寸较大(一般而言是微米级的, 是纳米粒子尺寸的 10 倍以上), 所以导致了它与环氧树脂两者之间的界面不能良好地结合, 容易发生界面处的断裂, 从而对环氧树脂复合材料的增强效果较弱。而用硅烷偶联剂有机化的纳米氧化锌与环氧树脂之间有着很强的界面结合, 所以, 处理后的纳米氧化锌粒子对环氧树脂有着显著的增强作用<sup>[6-8]</sup>。

在实验范围内, 随着纳米 ZnO 含量的增加, 复合材料的抗拉强度、抗弯强度和冲击强度也随着不断增大。但是当继续增加纳米 ZnO 的含量(大于 4%)时, 复合材料的抗拉强度、抗弯强度和冲击强度反而降低了。尤其对于材料的抗冲击性能, 其增强趋势非常的明显, 出现这种现象主要是因为: 一般来说, 在脆性高分子材料中填加脆性增强体, 都会使高分子基复合材料的冲击强度下降<sup>[9]</sup>。冲击强度很大程度上取决于复合材料的黏度和裂纹现象。

纳米粒子的粒径小, 比表面积大, 表面层内原子所占比例大, 故可以与聚合物充分吸附、键合, 增强了纳米粒子与基体的界面黏合, 有利于应力的传递, 因而可承担一定的载荷, 具有增强、增韧的能力, 但纳米氧化锌粒子均匀分散量具有一定的饱和值, 当超过一定限度时, 将产生局部纳米粒子的聚集, 此处为薄弱环节, 受力后在此处最先破坏, 所以力学性能反而下降<sup>[6-8]</sup>。因此, 也就出现了当纳米 ZnO 的含量超过 4% 时, 环氧树脂的抗拉强度、抗弯强度和冲击强度均出现降低的现象。

此外, 由于制备针状纳米 ZnO 的原料热镀锌渣中含有铅和铁等杂质元素, 因此得到的产物纳米 ZnO 中也含有极少量的其他杂质元素, 这些杂质的存在将可能会使纳米 ZnO 更容易发生团聚, 最终导致制备的 EP/ZnO 复合材料产生更多薄弱环节, 从而影响了抗拉强度、抗弯强度和冲击强度的提高。

### 3 针状纳米 ZnO 制备的 EP/ZnO 复合材料的断口形貌分析

图 5 是不同含量的纳米 ZnO 和普通 ZnO 改性后冲

击断裂的断口形貌 SEM 图。从图 5(a)可以看出,未加入纳米 ZnO 的环氧树脂断面光滑平整,形成明显的河流线,断裂方向比较集中,基本朝向同一个方向,没有出现明显的应力分散现象,表现出经典的脆性断裂特征。

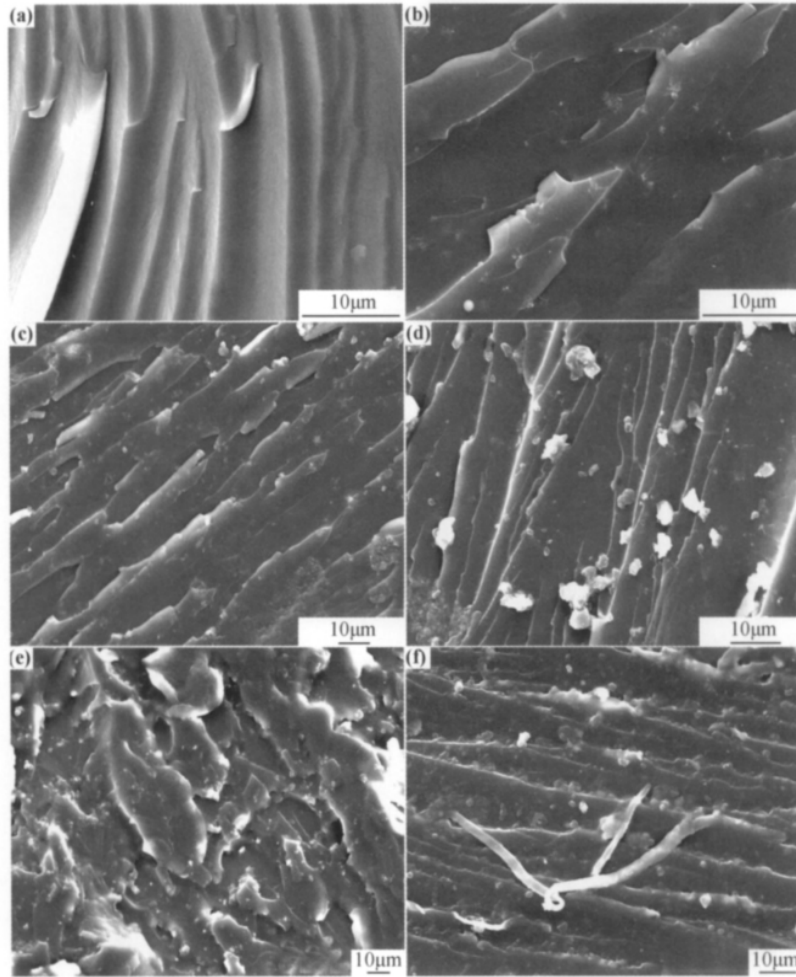


图 5 复合材料的断口形貌 SEM 图

(a)0% 纳米 ZnO; (b)2% 纳米 ZnO; (c)3% 纳米 ZnO; (d)4% 纳米 ZnO; (e)5% 纳米 ZnO; (f)5% 普通 ZnO

Fig. 5 SEM images of the impact fracture of the composite with nano-ZnO

(a)0% of nano-ZnO; (b)2% of nano-ZnO; (c)3% of nano-ZnO; (d)4% of nano-ZnO; (e)5% of nano-ZnO; (f)5% of normal ZnO

由图 5(b)~(e)可以看出,经过纳米 ZnO 改性后的环氧树脂,断口形貌比较复杂,形成了较多的断面,这些断面在断裂过程中会吸收更多的能量,表现为断裂能的提高和韧性的增强,这与前面冲击强度的结果是相吻合的。在添加量为 2% 时,开始出现轻微的台阶式的断裂和大片的撕裂,并且出现了很少量的韧窝。随着纳米 ZnO 含量的增加,大片的撕裂变成了小片状的撕裂,韧窝的数量也开始增加。当含量达到 4% 时,出现了非常明显的台阶式断裂、应力分散,台阶数量也迅速增加。当含量达到 5% 时,大面积撕裂和台阶并存且以大面积断裂为主,韧窝数量明显增加,从总体上

看,表现出明显的韧性断裂的特征。这说明纳米 ZnO 起到了明显的增韧作用,结合图 2~4,可以看出,纳米 ZnO 的加入对环氧树脂起到了增强、增韧的效果,可以显著地改善环氧树脂的抗拉强度、抗弯强度和冲击性能。

在纳米 ZnO 含量为 4%,环氧树脂各项力学性能达到了最优,这表明当复合材料因受力而产生裂纹时,纳米氧化锌粒子与环氧树脂良好的界面结合和相互作用,可以在颗粒附近产生更多的微裂纹并使裂纹转向,或者阻碍裂纹扩展,导致了断面的波纹与鱼鳞片,从而提高材料的强度以及断裂能<sup>[10]</sup>。

根据 Masao 修正后的分散强度理论<sup>[15]</sup>,一般材料的实际强度远远低于有化学键计算出的理论值,这是由于材料本身都会存在许多缺陷(微裂纹、空洞等),一旦受到外力冲击,就会导致这些裂纹扩展,这些能量就转化为产生新裂纹的表面能。当这些裂纹超过一定长度,开裂速率就明显加快,导致材料破坏。在树脂中加入无机纳米颗粒,由于纳米粒子表面有大量缺陷,不仅有储蓄能量作用,还能与树脂大分子链之间形成较强的范德华力作用,此外纳米粒子进入了树脂的缺陷内部,使基体的应力集中状态发生了很大的变化,大大减少了基体的固有缺陷,从而较大地提高了复合材料的力学性能。

当纳米 ZnO 含量为 5% 时,环氧树脂的各项力学性能反而降低了。这是因为:首先,纳米氧化锌粒子在环氧树脂基体中的均匀分散量具有一定的饱和值,当超过一定限度时,将导致局部纳米粒子的团聚,从而在环氧树脂中形成众多的团聚地带,这些地带成了整个材料的薄弱部位,导致裂纹扩展,应力集中,最先被破坏;其次,因为纳米 ZnO 是脆性材料,环氧树脂是高分子脆性材料,一般来说,在脆性高分子材料中填加脆性增强体,都会使高分子基复合材料的冲击强度下降<sup>[9]</sup>,所以在其含量达到 5% 时,其各项力学性能下降符合这个基本规律;第三,由于制备的纳米 ZnO 含有极少量的其他杂质元素,这些杂质的存在将可能会使纳米 ZnO 更容易发生团聚,造成应力集中,从而更容易形成缺陷,最终导致复合材料的力学性能开始降低,这与前面抗拉、抗弯和冲击测试的结果相吻合。

由图 5(e), (f) 可以看出,经过相同含量的纳米 ZnO 和普通 ZnO 改性的环氧树脂,其断面差别非常明显。经纳米 ZnO 改性的断面,凸凹不平,方向散乱,应力分散很明显,而且出现了较多的韧窝,表现出韧性断裂的特征。而经普通 ZnO 改性的断面,断裂方向基本上集中于一个方向,虽然也出现高低错落的台阶,但基本没有出现应力分散现象,没有出现韧窝,仍然表现出脆性断裂的特征,由此可知,普通 ZnO 增韧效果较差,这与前面抗拉、弯曲和冲击测试的结果也相吻合。

#### 4 结论

(1) 在实验范围内,随着普通 ZnO 含量的增加,环氧树脂的抗拉强度和抗弯强度随之增大,但是冲击强度提高不很明显,其增韧效果较差。

(2) 相同含量的纳米 ZnO 比普通 ZnO 对环氧树脂的增强和增韧效果要好得多,而普通 ZnO 增韧效果较差。

(3) 随着纳米 ZnO 含量的增加,环氧树脂的抗拉、抗弯和冲击性能先增大后减小,在 4% 时达到最大值。当纳米 ZnO 的含量为 4% 时,材料的力学性能得到了明显改善,其冲击强度提高了 46.9%,抗拉强度提高了 20.9%,抗弯强度提高了 13.3%。

#### 参考文献

- [1] ZHANG H, TANG L C, ZHANG Z, et al. Fracture behaviours of in situ silica nanoparticle-filled epoxy at different temperatures [J]. *Polymer*, 2008, 49(17): 3816—3825.
- [2] 张之圣, 樊攀峰, 李海燕. 纳米 SiO<sub>2</sub>/环氧树脂的制备与表征[J]. *材料工程*, 2004, (10): 50—53.
- [3] 胡幼华, 高辉, 闫逢元, 等. 纳米 ZnO/环氧树脂复合材料的力学性能和摩擦学性能[J]. *摩擦学报*, 2003, 23(3): 216—220.
- [4] 张斌, 张会, 孙明, 等. 纳米氧化铝改性环氧树脂性能研究[J]. *化学与黏合*, 2009, 31(5): 15—18.
- [5] ZHANG H, ZHANG Z, FRIEDRICH K, et al. Property improvements of in situ epoxy nanocomposites with reduced interparticle distance at high nanosilica content [J]. *Acta Materialia*, 2006, 54(7): 1833—1842.
- [6] 王军. 氧化锌晶须/环氧树脂复合材料自由振动试验研究[J]. *曲阜师范大学学报*, 2000, 26(2): 61—63.
- [7] 陈尔凡, 田雅娟, 周本廉. 偶联剂对 T-ZnO 晶须/环氧树脂复合材料的影响[J]. *塑料工业*, 2003, 31(4): 19—21.
- [8] 陈尔凡, 周本廉. T-ZnO 晶须增强环氧树脂复合材料的抗静电性[J]. *塑料工业*, 2003, 31(10): 40—42.
- [9] 董福平. 纳米 ZnO 改性 LED 封装用环氧树脂的抗紫外线老化研究[D]. 重庆: 重庆大学化学化工学院, 2007. 46—47.
- [10] 高岩. 纳米材料对环氧树脂增强作用的研究[D]. 北京: 清华大学硕士学位论文, 2005. 20—22.
- [11] LIN Q J, LIAN G. Modified carbon nanotubes: an effective way to selective attachment of gold nanoparticles[J]. *Carbon*, 2004, (5): 456—461.
- [12] HU F A, LI J L, ZHAO B Y. The friction and wear characteristics of nanometer ZnO filled polytetrafluoroethylene[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2001, 249(10—11): 877—882.
- [13] 陈尔凡, 田雅娟, 周本廉. T-ZnO 晶须增强环氧树脂复合材料的力学行为[J]. *高分子材料科学与工程*, 2003, 19(2): 111—113.
- [14] AMERIO E, SANGERMANO M. Preparation and characterization of hybrid nanocomposite coatings by photopolymerization and sol-gel process [J]. *Polymer*, 2005, 46(25): 11241—11246.
- [15] MASAO S, YASUTOSHI T, KEIZO M. Tensile yield stress of polypropylene composites filled with ultra fine particles [J]. *J Mater Sci*, 1983, 18(6): 1758—1764.

基金项目: 江苏省基础研究计划资助项目(Bk2009574)

收稿日期: 2010-12-22; 修订日期: 2011-06-14

作者简介: 张荣良(1968—), 男, 博士, 副教授, 主要从事纳米材料研究, 联系地址: 江苏省镇江市梦溪路 2 号江苏科技大学材料科学与工程学院(212003), E-mail: zhangrlx19201@163.com