



纳米 CeO_2 改性环氧树脂抗紫外老化

王 栋^{1,2}, 解立峰¹, 王翠华³, 王海洋¹

- (1. 南京理工大学 化工学院, 南京 210094;
2. 上海大众汽车有限公司 宁波分公司, 宁波 315336;
3. 山东诚泰安全技术咨询有限公司, 济南 250013)

摘 要: 采用自制的特种炸药利用爆轰法合成粒径为 50 nm 的纳米 CeO_2 。将纳米 CeO_2 以一定比例与环氧树脂(EP)混合, 采用浇铸的方法制备纳米 CeO_2 改性的 EP 薄膜。利用设计的紫外老化试验箱对制备的薄膜进行了 21 d 加速老化试验, 对比测试纯 EP 和改性 EP 老化前后薄膜的质量和力学性能变化规律。结果表明: 纳米 CeO_2 对紫外线表现出较强的屏蔽作用。当纳米 CeO_2 在 EP 中的质量分数为 0.8% 时, 改性 EP 薄膜对波长为 254 nm 的紫外吸光度最大, EP 薄膜的力学性能有所提高。相比纯 EP 薄膜, 添加纳米 CeO_2 后在紫外线条件下的使用寿命增加 62%, 对抗拉强度的保持率提高 35%。

关键词: 纳米氧化铈; 紫外屏蔽; 环氧树脂; 改性; 老化

中图分类号: TQ133.3

文献标志码: A

Anti ultraviolet aging of epoxy resin modified by nano CeO_2

WANG Dong^{1,2}, XIE Li-feng¹, WANG Cui-hua³, WANG Hai-yang¹

- (1. School of Chemical Engineering, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China;
2. Ningbo Branch, Shanghai Volkswagen Co.Ltd, Ningbo 315336, China;
3. Shandong Chengtai Security Technology Consulting Co.Ltd, Jinan 250013, China)

Abstract: CeO_2 nanoparticles with size of 50 nm were produced by detonation method using self-made special explosive. In order to study shielding effect to the ultraviolet, nano CeO_2 and epoxy resin (EP) were mixed in a certain proportion to prepare a modified epoxy resin thin film by casting method. The prepared films were accelerated aging for 21 d in ultraviolet inside a home-made test chamber to compare with no aging case, attempting to obtain the improvement of performance and mechanical properties of modified epoxy resin film. The results show that the modified nano ceria-epoxy resin film has strong shielding effect to ultraviolet. The absorbance of modified epoxy resin film to 254 nm UV wavelength is maximum when the mass fraction of nano CeO_2 is 0.8%. Meanwhile, the mechanical property of the films has been improved. Compared with the pure epoxy resin, the service life of modified epoxy resin extends by 60% and the tensile strength retention rate increases by 35%.

Key words: nano CeO_2 ; UV-shielding; epoxy resin; modification; aging

紫外辐射不仅对人类自身有伤害, 还使一些高分子材料在使用过程中发生老化, 导致其失去本来的利

用价值, 所带来的危害越来越受到人们的重视。国内外研究表明^[1-2], 在高分子材料中添加紫外吸收剂可有

基金项目: 江苏省自然科学基金资助项目(BK20130760)

收稿日期: 2014-10-13; 修订日期: 2015-09-18

通信作者: 解立峰, 教授, 博士; 电话: 025-84315526; E-mail: xielifeng319@sina.com

效抵御紫外线对它的破坏作用, 提高抗老化性能。传统的紫外吸收剂通常为有机类化合物, 如水杨酸酯类、苯酮类和受阻胺类等^[3]。但传统类紫外线吸收剂存在的缺点是本身为有机物, 容易受紫外线破坏, 影响其使用的持久性^[4]。而且对紫外线的吸收具有选择性, 并对人体有一定毒害作用。

纳米 CeO₂ 是一种新型的无机紫外吸收剂, 不仅对紫外线具有较好的屏蔽作用, 而且对可见光具有较好的透过性, 是一种宽波长的紫外屏蔽材料^[5]。而且本身是无机物, 在紫外线下生存周期长, 不易受侵害。本文作者采用炸药爆轰合成的纳米 CeO₂, 通过改性环氧树脂(EP), 以 EP 的质量和力学性能(拉伸强度)的改变情况来表征纳米 CeO₂ 对紫外线的屏蔽作用。

1 实验

1.1 纳米 CeO₂ 的爆轰法合成

以 Ce(NO₃)₃·6H₂O、NH₃NO₃ 和蜡为原料制备得到具有雷管感度的炸药。将该炸药置于密闭爆炸容器中起爆, 收集爆轰产物。将产物进行提纯, 利用马弗炉 600 °C 高温煅烧 60 min。采用布鲁克 D8 Advance 型 X 射线衍射仪(XRD)分析爆灰的晶型, 结果谱图如图 1 所示。利用软件 MDI Jade 对图谱进行处理分析, 按衍射曲线上 4 个最强峰所对应的 2 θ 角查 PDF 卡片, 确定产物成分是 CeO₂。

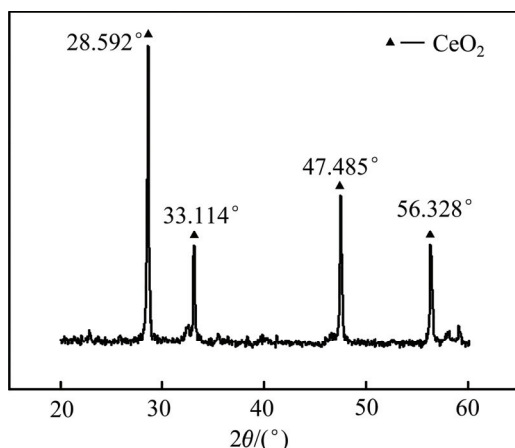


图1 爆灰产物 XRD 谱

Fig. 1 XRD pattern of explosion product

利用 Scherrer 公式: $D = K\lambda / (\beta \cos \theta)$, 计算纳米 CeO₂ 粒径。式中: D 为平均颗粒粒径; K 为形状因子, 为 0.89; λ 为铜靶波长, 为 1.54060 Å; β 为半高宽, 为 0.157°; θ 为衍射峰对应的半衍射角度。取图 1 中

2 θ =28.592° 处特征峰(111)半高宽代入公式中, 计算纳米 CeO₂ 的晶体粒径, 为 51.7 nm。

利用 JEM-2100 型透射电子显微镜(TEM)观察纳米 CeO₂ 的尺寸, 如图 2 所示。颗粒粒径在 50 nm 左右, 这与 Scherrer 公式计算结果一致。

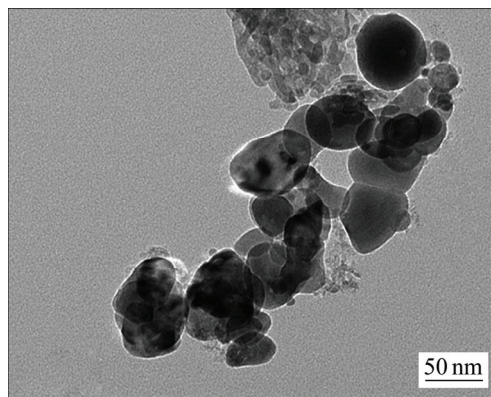


图2 纳米氧化铈 TEM 像

Fig. 2 TEM image of nano CeO₂

1.2 纳米 CeO₂ 紫外屏蔽性能试验

将 0.04%(质量分数)纳米 CeO₂ 分散在去离子水中, 加适量分散剂, 超声分散 20 min。利用 Evolution220 型紫外-可见分光光度计(UV-Vis), 测试其在波长为 190~400 nm 对紫外线的屏蔽作用。

1.3 改性环氧树脂抗老化试验

1.3.1 薄膜制备

按照 GB/T 2567-2008^[6]的规定, 样品采用浇铸的方法制备。首先将 CeO₂ 分散在适量无水乙醇中, 采用 PS-20A 型桌面型超声波清洗机超声分散 30 min。在环氧树脂中添加适量无水乙醇使其充分溶解, 每 100 g EP 中添加 0、0.2、0.4、0.6、0.8、1.0 和 1.2 g CeO₂, 搅拌 15 min 后添加 EP 固化剂。在 50 °C 条件下, 高速搅拌加热蒸发多余无水乙醇。超声消泡后浇铸到 180 mm×180 mm 见方, 深度为 1 mm 的模具中, 室温固化 48 h 后脱模, 在 40 °C 加热条件下放置 72 h。利用 UV-Vis 测试薄膜对紫外线的屏蔽作用, 挑选紫外线波长为 254 nm 吸光度 A 最大的做抗老化试验。

1.3.2 抗老化试验

参照 GB/T 16422-2006^[7], 设计一个紫外老化试验箱。老化条件为温度 60 °C、254 nm 紫外线照射下加速老化 21 d。

在温度和紫外线的作用下, 薄膜的性能发生变化: 质量减少和力学性能(拉伸强度)降低。质量减少用质量损失率 η_m 表示。

$$\eta_m = \frac{m_0 - m_t}{m_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中： m_0 表示初始的薄膜质量； m_t 表示老化时间为 t 时的质量。

按照 GB/T 2567-2008 在 CMT4254 型微机控制电子万能(拉力)试验机进行拉伸试验。研究 CeO_2 对 EP 薄膜抗紫外老化的影响，影响结果以拉伸强度(TS)随断裂伸长率的变化来评定。

2 结果与分析

2.1 纳米 CeO_2 紫外屏蔽性能分析

图3所示为纳米 CeO_2 悬浮液的紫外吸收光谱图。从图3中可以看到，纳米 CeO_2 在浓度很低的情况下，在紫外线波长 220~350 nm 范围内依旧存在较强的屏蔽作用，其最高吸收峰的吸光度 A 为 0.69，而对大于 400 nm 的可见光表现出较好的透过性。

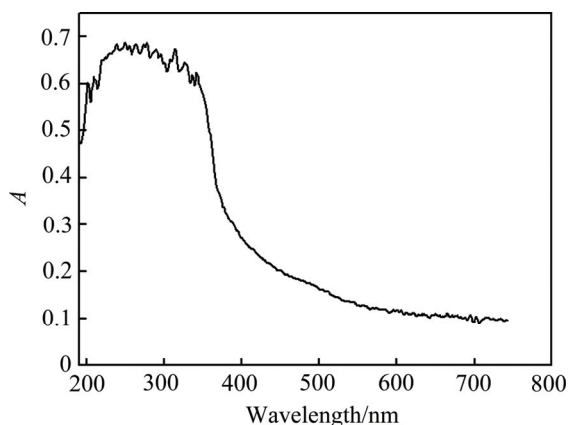


图3 纳米 CeO_2 悬浮液紫外吸收光谱

Fig. 3 UV-Vis spectrum of nano CeO_2 soliquoid

有研究表明^[8]， CeO_2 电子结构由充满电子的价电子带(O_{2p})和无电子空轨道形成的导带(Ce_{4f})构成，存在禁带宽度 $E_g=3.1\text{ eV}$ ^[9]。当一定能量的光线入射到 CeO_2 粒子上时，比禁带宽度能量大的光子被吸收，价电子带的电子跃迁至导带^[10]，使 CeO_2 具有吸收紫外线的的能力。根据公式 $\lambda_g(\text{nm})=1240/E_g(\text{eV})$ ，计算得出电子跃迁的临界波长 $\lambda_g=400\text{ nm}$ 。所以，当入射光波长 $\lambda<400\text{ nm}$ 时， CeO_2 电子结构发生电子能级跃迁，使 CeO_2 在 190~400 nm 波段表现出强烈吸收紫外线的的能力。且由于纳米 CeO_2 颗粒小，比表面积大，对紫外线具有较强的光散射和反射作用。

2.2 纳米 CeO_2 改性环氧树脂对紫外线的屏蔽特性

老化试验采用的紫外线波长为 254 nm，光能量为 470 kJ/mol，大于 C—C 的离键能(413 kJ/mol)和 C—H 的离键能(347 kJ/mol)^[11]。当 EP 薄膜暴露在紫外线下，紫外线的能量使材料中的 C—C 和 C—H 等共价键断裂，引起薄膜中成膜物质分子链发生断裂，形成活性游离基^[12]。游离基能进一步加速起成膜作用的分子链发生降解，且材料处在 60 °C 较高温条件下使聚合物发生热降解，最终导致薄膜老化^[13]。为防止紫外线对 EP 薄膜的上述裂解破坏产生，在薄膜中添加纳米 CeO_2 来提高 EP 的抗紫外线性能，将紫外线通过物理转化为热能或其他波长光的形式来分散大部分能量，降低紫外线对材料的老化程度。

以改性 EP 薄膜在紫外线波长为 254 nm 的吸光度 A 与添加纳米 CeO_2 含量之间的关系作图(见图4)。

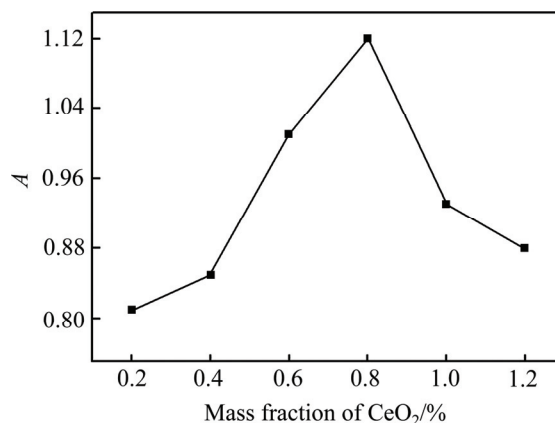


图4 不同 CeO_2 含量的 EP 吸光度

Fig. 4 Absorbance of EP with different contents of nano CeO_2

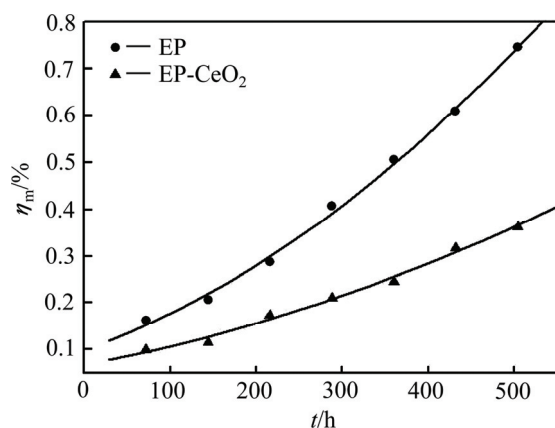
由图4可知，吸光度 A 随着纳米 CeO_2 含量的增加而增大，当纳米氧化铈的含量为 0.8% 时，吸光度 A 达到最大值。当 CeO_2 继续增加时， A 反而减小。这是由于纳米 CeO_2 颗粒的紫外吸收效果受颗粒本身分散效果的影响，分散性越好，紫外吸收越强。 CeO_2 的量不断增加，加剧了纳米颗粒的团聚作用，导致在 EP 中分散效果下降。过多的颗粒发生团聚， CeO_2 对紫外线的接触面减少，导致 A 下降。

2.3 抗老化试验

2.3.1 EP 质量减少分析

根据试验结果，取多次试验平均值，得到薄膜在 60 °C 加热、254 nm 紫外线条件下不同老化时间的质量损失率 η_m 。

将质量损失率 η_m 与老化时间 t 作图，并线性拟合，其结果如图5所示。式(2)和(3)分别为两者的拟合曲线方程，纯 EP 拟合曲线的相关系数为 0.9971，EP- CeO_2

图5 质量损失率 η_m 与老化时间 t 关系Fig. 5 Relationship between mass loss rate η_m and aging time t

拟合曲线的相关系数为 0.9928。

$$\eta_m|_{EP} = 1.22 \times 10^{-6} t^2 + 6.71 \times 10^{-4} t + 0.097 \quad (2)$$

$$\eta_m|_{CeO_2} = 3.41 \times 10^{-4} t^2 + 3.41 \times 10^{-4} t + 0.068 \quad (3)$$

通过图 5 可以直观的看到, 纯 EP 和 EP-CeO₂ 两个样品在老化过程中质量减少。纯 EP 拟合曲线的增长趋势明显大于 EP-CeO₂ 拟合曲线的。为了更加清楚地比较两者之间的差别, 利用理论寿命来分析。

根据 GB/T 11026-2012 电气绝缘材料试验判断标准的选择^[14]中规定, 当 $\eta_m=3.0$ 时, EP 材料失效。将 $\eta_m=3.0$ 代入式(2)和(3)中, 分别求得 $t_2=1291$ h, $t_3=2102$ h。这表明, EP 经纳米 CeO₂ 改性处理后, 在设定的紫外老化环境中, 抗老化能力得到了提高, 理论推测寿命增加了 62.82%。

2.3.2 EP 力学性能改变分析

纯 EP 薄膜以及 EP-CeO₂ 的老化前后拉伸强度随断裂伸长率的变化情况如图 6 所示。

图 6(a)为老化前 EP-CeO₂ 和纯 EP 的曲线图。从图 6(a)中可以看到, 添加纳米 CeO₂ 后, EP 的拉伸强度和断裂伸长率均有所提高。图 6(b)为老化后 EP-CeO₂ 和纯 EP 的曲线图。与图 6(a)中曲线 1 和 2 相比, 经过老化之后, 两者的拉伸性能和断裂伸长率均有所下降。为了更好地体现两者老化前后的差距, 利用式(4)计算拉伸强度保持率(E)。

$$E = P_1/P_0 \quad (4)$$

式中: P_0 为未老化拉伸强度; P_1 为老化后拉伸强度。

老化前后相比得出, EP-CeO₂ 的保持率 $E=67.17\%$, 纯 EP 的 $E=31.92\%$ 。可知, 添加 CeO₂ 后, EP 对于抗拉强度的保持率提高了 35.25%。从中可以得出结论, 在 EP 薄膜中添加纳米 CeO₂ 后, 提高了

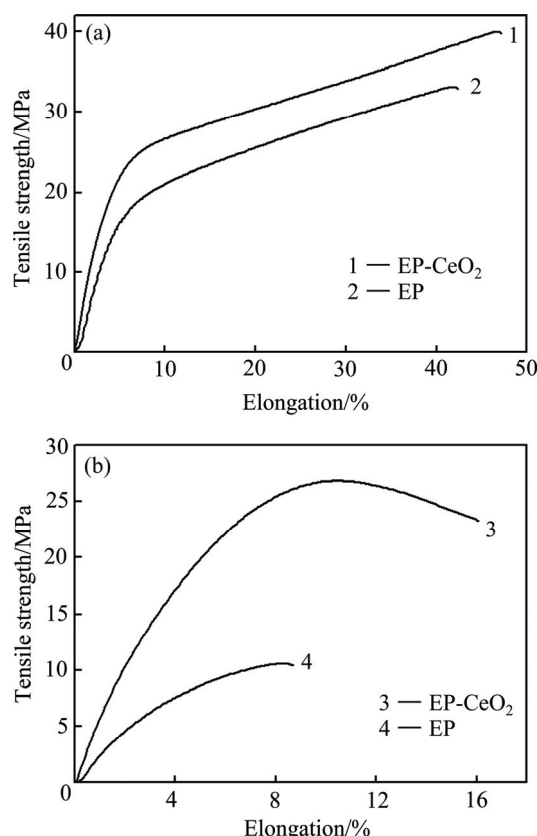


图6 EP 老化前后力学性能变化

Fig. 6 Change of EP before(a) and after(b) aging about mechanical properties

EP 的抗紫外老化性能。

纳米颗粒由于表面配位不足, 存在大量的悬空键, 表现出强烈的表面效应, 易与高分子树脂中的氧起键合作用^[15]。纳米粒子与高分子通过表面作用力提高彼此间的键力, 构成一个由共价键连接而成的界面层, 实现无机纳米粒子同有机高分子材料间的有效连接^[16]。

纳米 CeO₂ 与 EP 基体形成结合良好的柔性过渡层, 当环氧树脂基体受外力拉伸时, 可以转移和分散应力, 使分子间不易分离, 起到强化作用^[17]。同时, 由于纳米氧化铈的粒径小, 超大的比表面积使氧化铈在树脂体系中具有很大的接触面积。当材料受外力作用时会产生比一般填料存在时更多的微裂纹, 耗散更多的力, 可以阻止和钝化裂纹的进一步扩展, 达到增韧的目的。

3 结论

1) 利用炸药爆轰合成粒径为 50 nm 的纳米 CeO₂, 此纳米 CeO₂ 在 220~350 nm 波段表现出较强的紫外屏

蔽作用。EP薄膜中添加0.8%的纳米 CeO_2 ,薄膜对254 nm的紫外线吸光度达到最大值,拉伸强度和断裂伸长率均有所提高。

2) 在温度为60℃、254 nm紫外线的条件下老化21 d。对比发现,添加纳米 CeO_2 后EP薄膜的使用寿命增加62%,对抗拉强度的保持率提高35%。由此得出,纳米 CeO_2 具有较强的紫外屏蔽作用,提高了EP对紫外线的抗老化能力。

REFERENCES

- [1] 何小芳, 杨南南, 贺超峰, 王爽, 王运霞. 纳米 TiO_2 在聚合物抗紫外光老化中的研究进展[J]. 材料导报, 2013, 27(8): 50–53.
HE Xiao-fang, YANG Nan-nan, HE Chao-feng, WANG Shuang, WANG Yun-xia. Research progress on nano- TiO_2 for enhancing UV aging resistance of polymer[J]. Materials Review, 2013, 27(8): 50–53.
- [2] EL-FEKY O M, HASSAN E A, FADEL S M, HASSAN M L. Use of ZnO nanoparticles for protecting oil paintings on paper support against dirt, fungal attack, and UV aging[J]. Journal of Cultural Heritage, 2014, 15(2): 165–172.
- [3] FRANÇOISE D, FABIENNE F, VIRGINIE M. The influence of UV aging of a styrene/butadiene/styrene modified bitumen: Comparison between laboratory and on site aging[J]. Fuel, 2007, 86(10/11): 1446–1451.
- [4] 万静, 何茗. 超细氧化铈结晶度和粒径对抗紫外性能影响研究[J]. 西南民族大学学报(自然科学版), 2012, 38(1): 106–112.
WAN Jing, HE Ming. The influence of the crystallinity and particle size on the ultraviolet absorption of CeO_2 powder[J]. Journal of Southwest University for Nationalities (Natural Science Edition), 2012, 38(1): 106–112.
- [5] 史艳丽, 张金生, 李丽华, 李秀萍. Ti^{4+} 掺杂纳米 CeO_2 的制备及其抗紫外性能[J]. 稀土, 2012, 33(3): 60–63.
SHI Yan-li, ZHANG Jin-sheng, LI Li-hua, LI Xiu-ping. Preparation of Ti^{4+} doped nano- CeO_2 and its anti-ultraviolet performance[J]. Chinese Rare Earths, 2012, 33(3): 60–63.
- [6] GB/T 2567–2008. 树脂浇铸体性能试验方法[S].
GB/T 2567–2008. Test methods for properties of resin casting body[S].
- [7] GB/T 16422–2006. 塑料实验室光源暴露试验方法[S].
GB/T 16422–2006. Plastics methods of the exposure to laboratory light sources[S].
- [8] 朱兆武, 龙志奇, 崔大立, 张顺利, 张国成. 超细 CeO_2 粉体的制备及其紫外线吸收性能[J]. 中国有色金属学报, 2005, 15(3): 435–440.
ZHU Zhao-wu, LONG Zhi-qi, CUI Da-li, ZHANG Shun-li, ZHANG Guo-cheng. Preparation of ultra-fine particle-sized CeO_2 powder and its UV absorbance[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2005, 15(3): 435–440.
- [9] 戴艳, 侯永可, 龙志奇, 黄小卫, 崔大立. 掺杂纳米氧化铈紫外屏蔽材料的表征与性能[J]. 中国稀土学报, 2011, 29(2): 195–200.
DAI Yan, HOU Yong-ke, LONG Zhi-qi, HUANG Xiao-wei, CUI Da-li. Characterization and UV-shielding properties of doped ceria nanoparticles[J]. Journal of the Chinese Rare Earth Society, 2011, 29(2): 195–200.
- [10] 郭刚, 杨定明, 熊玉竹, 段小平, 黄婉霞, 涂铭旌. 纳米 TiO_2 和纳米 ZnO 的紫外光学特性及其在聚丙烯抗老化改性中的应用研究[J]. 功能材料, 2004, 35(z1): 183–187.
GUO Gang, YANG Ding-ming, XIONG Yu-zhu, DUAN Xiao-ping, HUANG Wan-xia, TU Ming-jing. Study on optical properties and application in polypropylene ageing resistance of nano- TiO_2 and nano- ZnO [J]. Journal of Functional Materials Contents, 2004, 35(z1): 183–187.
- [11] 汪斌华. 半导体无机纳米材料的光学特性及其应用研究[D]. 成都: 四川大学, 2003.
WANG Bin-hua. Optical properties of nano-semiconductor material and their applications[D]. Chengdu: Sichuan University, 2003.
- [12] HU J W, LI X G, JIN G, ZHAO Q L. UV aging characterization of epoxy varnish coated steel upon exposure to artificial weathering environment[J]. Materials and Design, 2009, 30(5): 1542–1547.
- [13] 张书第, 文松林, 杨国生, 赵春英. 纳米 TiO_2 + SiO_2 复合粉体改性外墙乳胶漆的研究[J]. 沈阳理工大学学报, 2011, 30(1): 90–94.
ZHANG Shu-di, WEN Son-lin, YANG Guo-sheng, ZHAO Chun-ying. Research of nano- TiO_2 + SiO_2 powder modified exterior wall latex coating[J]. Transactions of Shenyang Ligong University, 2011, 30(1): 90–94.
- [14] GB/T 11026–2012. 电气绝缘材料: 耐热性[S].
GB/T 11026–2012. Electrical insulating materials: Thermal endurance properties[S].
- [15] PRASHANT G, MADHU B. Development of siliconized epoxy resins and their application as anticorrosive coatings[J]. Advances in Chemical Engineering and Science, 2011, 1(3): 133–139.
- [16] 吴炬, 程先华. 稀土改性剂处理对芳纶/环氧复合材料层间剪切强度的影响[J]. 稀有金属材料与工程, 2005, 34(12): 1917–1920.
WU Ju, CHENG Xian-hua. Effect of rare earth modifier treatment on interlaminar shear strength of aramid/epoxy composites[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2005, 34(12): 1917–1920.
- [17] 周衡志, 李子全, 陈建康, 胡孝昀. 纳米 CeO_2 /Zn-4.5%Al复合材料的高能超声制备及其力学性能[J]. 中国有色金属学报, 2007, 17(5): 757–762.
ZHOU Heng-zhi, LI Zi-quan, CHEN Jian-kang, HU Xiao-yun. Preparation and mechanical properties of nano- CeO_2 /Zn-4.5%Al composite materials by high-power ultrasonic technology[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2007, 17(5): 757–762.

(编辑 王超)