复 合 材 料 学 报　　第21卷　第3期　6月　2004年
ACTA MATERIAE COMPOSITAE SINICA　　Vol. 21　No. 3　June　2004

文章编号: 1000-3851(2004)03-0033-05

Co_3O_4纳米粒子的表面改性及其对复合材料性能的影响

孙举涛, 黄玉东*, 曹海琳

(哈尔滨工业大学 高分子材料教研室, 哈尔滨 150001)

摘　要: Co_3O_4纳米粒子填充耐高温有机硅树脂复合材料,可用来制备耐高温热流传感器表面的吸收热辐射材料。Co_3O_4粒子表面采用接枝处理的方法接枝上甲基丙烯酸丁酯来改善纳米粒子与有机树脂的界面性能和防止粒子间的相互团聚。采用红外分析和热失重分析的方法研究了接枝状态和接枝率。Co_3O_4纳米粒子的表面处理对复合材料界面性能、吸热性能和耐热性能的影响通过透射电镜(TEM)、热流传感器的校正试验、热失重分析(TGA)和热失重的微分曲线(DTG)进行了研究。结果发现,Co_3O_4粒子的表面处理提高了其在有机硅树脂中的分散性能,同时提高热流传感器的热流灵敏度。未改性纳米Co_3O_4粒子的加入降低硅树脂的耐热性;经表面改性的Co_3O_4粒子的加入,提高硅树脂的耐热性。

关键词: Co_3O_4纳米粒子; 表面处理; 热性能; 热失重分析; 微分热失重分析

中图分类号: TB332　　文献标识码: A

EFFECTS OF SURFACE TREATMENT OF Co_3O_4 NANO-PARTICLES ON THE PROPERTIES OF THEIR NANOCOMPOSITES

SUN Jutao, HUANG Yudong*, CAO Hailin

(Department of Applied Chemistry, Faculty of Polymer Science, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China)

Abstract: The heat-resistant silicone resin was filled with Co_3O_4 nanometer particles to prepare composites to absorb the heat radiation, which was coated on the heat flow transducer. To improve the interfacial properties between Co_3O_4 particles and the matrix resin and to prevent the nano-particles aggregating, the surfaces of Co_3O_4 particles were treated by grafting BMA on them. The grafting characteristics and graft ratio were investigated using infrared (IR) and thermogravimetric analysis (TGA). The effects of the surface treatment of Co_3O_4 particles on the interfacial, endothermal and thermal properties of the composites were analyzed using TEM, the calibrating test of the heat flow transducer, TGA and differential thermogravimetric analysis (DTG). It is found that the surface treatment of Co_3O_4 particles improves their dispersibility in silicone resin, and the response rate of the transducer is also improved greatly. The untreated Co_3O_4 particles deteriorate the thermal properties of the silicone resin. However, after surface treating of Co_3O_4 particles, its thermal properties are improved.

Keywords: nanometer Co_3O_4 particles; surface treatment; thermal properties; thermogravimetric analysis; differential thermogravimetric analysis

纳米复合材料是一类新型复合材料,它是指一种或多种组分以纳米量级的微粒,即接近分子水平的微粒复合于基质中构成一种复合材料。有机-无机纳米复合材料因其综合了有机物和无机物各自的优点,赋予材料许多优异的性能,可以广泛地应用在力学、热学、光学、电磁学、生物医学和具有敏感性能、催化性能材料等方面,是开发新型功能复合材料的有效方法,成为材料科学研究的热点之一[1~3]。纳米Co_3O_4粒子是一种优良的催化剂材料,是制备热敏和压敏材料的重要原料[4, 5]。纳米Co_3O_4粒子具有较高的热发射率,与具有优良耐热性的有机硅树脂制成的复合涂层可作为辐射式热流传感器表面涂敷的耐热吸热涂层,具有较高的灵敏度。但纳米材料粒径小,表面能大,易于团聚,影响它在聚合物中均匀分

收稿日期: 2003-02-20; 收修改稿日期: 2003-06-02

通讯作者: 黄玉东,教授,博导,主要从事复合材料界面研究　E-mail: huangyd@hope.hit.edu.cn

散,致使复合材料的性能变差。为了提高纳米微粒的分散能力,增强纳米材料与聚合物的界面结合力,需对纳米材料的表面进行改性。目前常用的纳米粒子改性方法主要有:表面偶联剂处理[6]、机械化学改性[7]、高能射线改性[8,9]、等离子体刻蚀与接枝改性[10]和高分子的接枝改性[11~13]等。本文中采用甲基丙烯酸丁酯接枝改性 Co_3O_4 粒子,研究了表面接枝改性对粒子表面性质和复合材料界面性能的影响,以及 Co_3O_4 粒子的存在对复合材料耐热性能的影响。

1　实　验

1.1　Co_3O_4 纳米粒子的表面处理

首先配制 2% 的 A-172 偶联剂的水溶液,称量 30 g Co_3O_4 粉末和60 g 2% 的偶联剂水溶液,二者混合,用超声处理60 min,然后抽滤,将滤饼在100℃下烘干,再研磨成粉末。将装有搅拌器、滴液漏斗和温度计的四口瓶置于水浴中,在瓶中加入微量的聚乙烯醇(PVA)和 25 ml 水,加热搅拌,待 PVA 溶解后,在四口瓶中依次加入 50 ml 水、5 g 用硅烷偶联剂预处理过的 Co_3O_4 粉末和 0.5 g $K_2S_2O_8$;在滴液漏斗中装入 10 g 甲基丙烯酸丁酯和 1 g 甲基丙烯酸;当四口瓶中的温度达到 75℃时,缓慢地滴加单体,约 10 min 滴加完毕,然后控制反应温度在 75～80℃,继续反应 3 h,将反应物倒入试剂瓶中,静置后,倒去上层清液,将下层物质烘干,即得到表面接枝改性的 Co_3O_4 纳米粉末。

1.2　Co_3O_4 纳米粒子的表面改性的表征

将表面处理后的 Co_3O_4 粒子清洗干净后,采用 KBr 压片法用美国 NIGOLET-Nexus670 型 FTIR 光谱仪做红外光谱分析。将表面处理前后的 Co_3O_4 粒子在德国 NETZSCH 公司的 STA-449C 型热分析仪上做热失重分析。热失重分析在氩气气氛中,升温速率为 10℃/min,测试温度范围为 30～600℃。

1.3　Co_3O_4/硅树脂复合材料性能表征

把表面处理前后的 Co_3O_4 纳米粒子在 SB31213 型动态浸润测试仪上测试,表征表面处理对 Co_3O_4 纳米粒子与有机硅树脂间的浸润性能的影响。将所制备的纳米复合材料用切片机切成 50～80 nm 厚的薄片,然后在 H600-A 型透射电子显微镜上做透射分析,研究纳米微粒在基体树脂中的分散状况。将表面处理前后的 Co_3O_4 纳米粒子和基体树脂复合之后,涂敷在 CRL-DZ-1 型辐射热流传感器的表面上,根据 Q/Dj028-1997 辐射热流传感器检定方法,测量 Co_3O_4/有机硅树脂复合涂层对传感器灵敏度的影响。将传感器安装在热流测试仪上,连接好测试系统,激励供电。在传感器全量程范围内至少均布 6 点,示值校准从 0 W/cm^2 开始,按确定的校准点平稳地加载,并读取输出值,一直到量程的上限热流循环,测出各点的输出信号,获得相应的信号数据,得到传感器特性方程

$$Q = E/K \tag{1}$$

式中:E 为传感器输出电压(mV);Q 为传感器输入热流(W/cm^2);K 为传感器的灵敏度值(mV · cm^2/W)。

2　结果与讨论

2.1　Co_3O_4 纳米粒子表面接枝处理的红外光谱分析

将处理后的 Co_3O_4 粒子表面以二氯甲烷为溶剂进行反复冲洗,将清洗干净的 Co_3O_4 粒子在烘箱中烘干,然后进行红外光谱分析,红外光谱图见图 1。

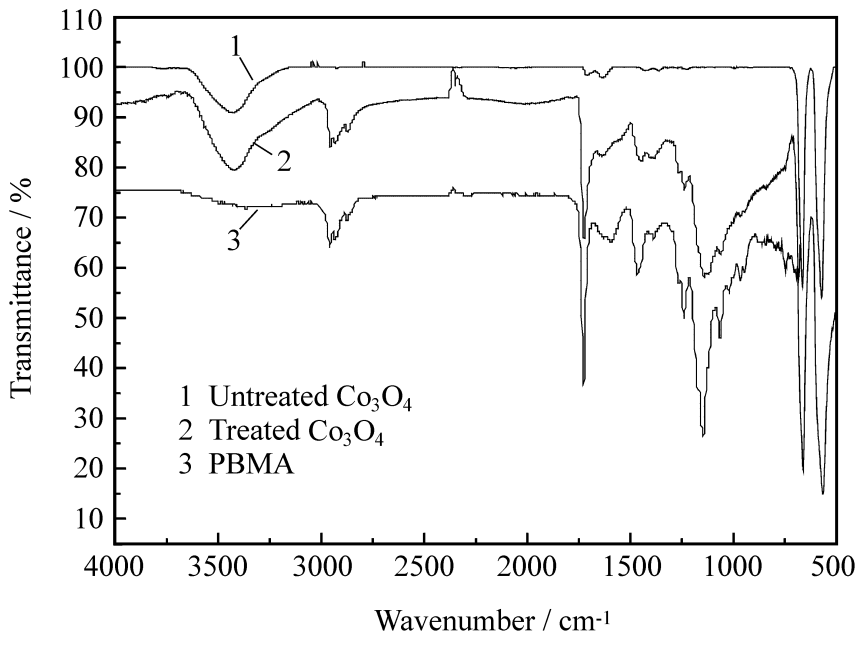
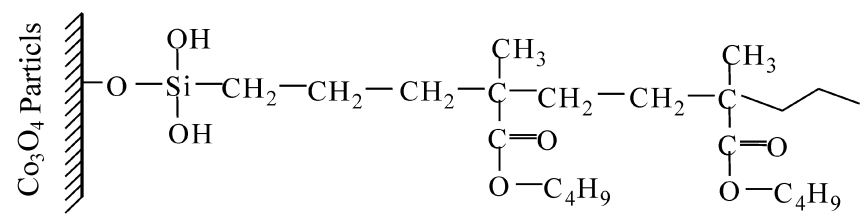


图 1　未改性 Co_3O_4、表面接枝改性的 Co_3O_4 和 PBMA 红外谱图

Fig. 1　IR spectrums of Co_3O_4 particles, treated Co_3O_4 particles and PBMA

从图 1 可以看出,表面接枝改性的 Co_3O_4 在 1730 cm^{-1} 附近出现了羰基的吸收峰,在 1140 cm^{-1} 附近出现了酯基 C-O-C 的伸缩振动吸收峰,这些新出现的峰与聚甲基丙烯酸丁酯的特征吸收峰相一致,这说明聚甲基丙烯酸丁酯已经成功地接枝到了纳米 Co_3O_4 粒子的表面上,接枝的示意图如下:



2.2　Co_3O_4 纳米粒子表面接枝处理后的热失重分析

图 2 是在最佳接枝条件下,表面接枝改性前后

Co_3O_4 纳米粒子和聚甲基丙烯酸丁酯的热失重曲线。从图 2 中可以看出, 聚甲基丙烯酸丁酯在 500℃左右时已经分解完全, 而且改性前后的 Co_3O_4 纳米粒子在 500℃以后也基本上不再失重。因此, 通过比较改性前后 Co_3O_4 的 TG 曲线上失重的变化, 可以粗略计算 Co_3O_4 表面的接枝率

$$G = \frac{W_0}{W_1} - 1 \times 100\% \qquad (2)$$

式中: W_1 为改性的 Co_3O_4 粒子在 500℃时残留物的百分比; W_0 为未改性的 Co_3O_4 在 500℃时残留物的百分比。

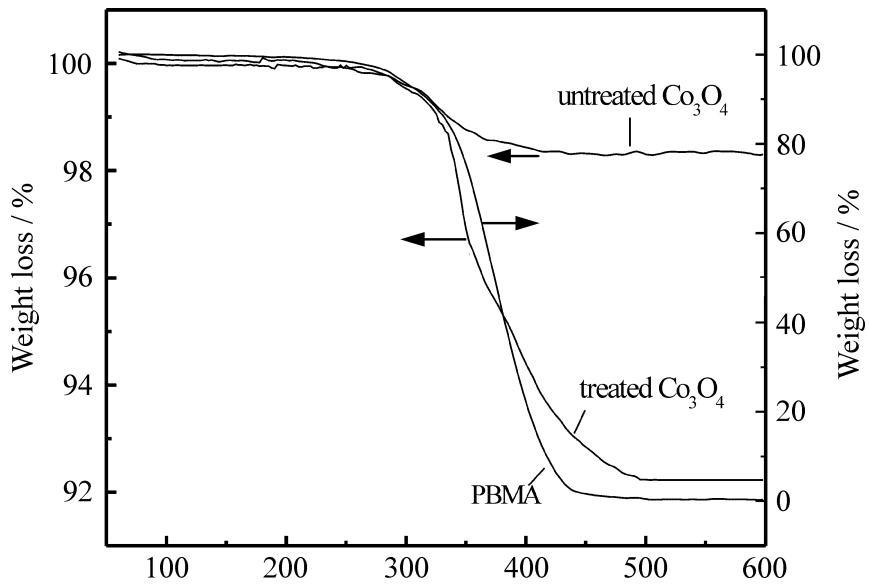


图 2 Co_3O_4 表面改性前后的热失重曲线

Fig. 2 TG curves of Co_3O_4 particles and treated Co_3O_4 particles

从图 2 中可以看出, 表面接枝改性的 Co_3O_4 在 300～500℃之间有较强烈的失重, 与聚甲基丙烯酸丁酯的分解温度相符合, 说明了对 Co_3O_4 表面接枝的成功。在 500℃时, 改性 Co_3O_4 粒子的残重率大约为 92.2%, 而未经表面处理的 Co_3O_4 粒子的残重率大约为 98.3%, 则根据公式(2)计算的 Co_3O_4 表面的接枝率为 6.6%。

2.3 纳米 Co_3O_4 表面改性对复合材料界面性能的影响

纳米粉末与树脂基体的充分浸润是制备优良纳米复合材料的必要条件。浸润理论认为, 若增强体与树脂基体完全浸润, 则由物理吸附所提供的粘接强度能超过树脂的内聚能。测量 Co_3O_4 对树脂基体的浸润性能是衡量纳米 Co_3O_4 表面改性效果的一种重要手段, 但由于有机硅树脂的粘度较大, 对 Co_3O_4 的浸润平衡需要很长时间。因此, 采用极性与硅树脂相近的有机溶剂为浸润液, 来比较表面改性前后 Co_3O_4 表面极性的变化。图 3 是以乙二醇为浸润液, 表面接枝改性前后 Co_3O_4 对乙二醇的吸附量

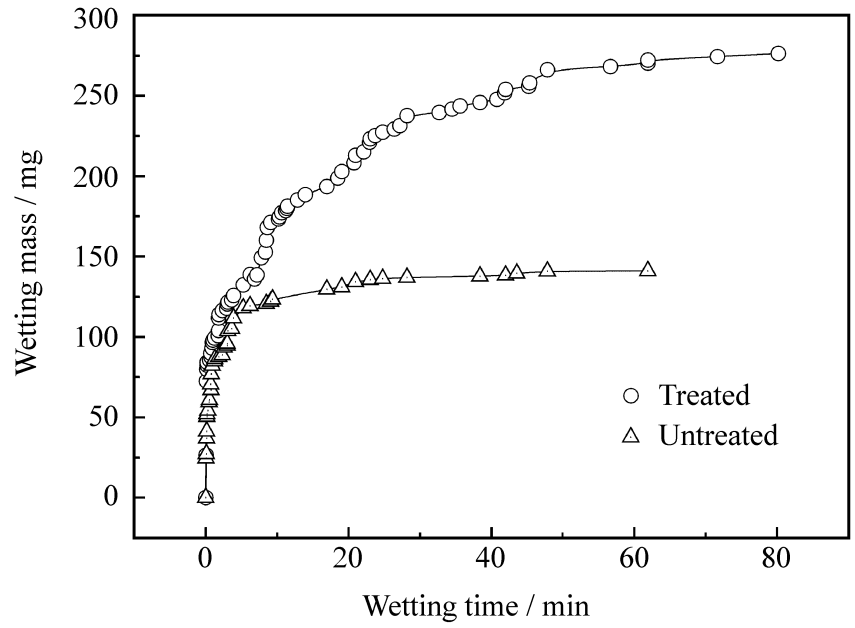


图 3 表面处理前后 Co_3O_4 对乙二醇的吸附曲线

Fig. 3 Curves of adsorption in glycol for Co_3O_4 and modified Co_3O_4

随时间的关系曲线。

从图3 可以看出, 表面改性后的Co_3O_4 纳米粒子对乙二醇的吸附量大大高于未改性 Co_3O_4 对乙二醇的吸附量。这是因为未经表面改性的Co_3O_4 表面含有羟基, 表面极性大, 与有机溶剂的相容性差; 而改性后的 Co_3O_4 表面覆盖接枝了聚甲基丙烯酸丁酯, 减小了 Co_3O_4 的表面极性, 提高了它与有机溶剂的相容性。这说明经表面接枝改性后的Co_3O_4, 表面亲水性下降, 亲油性提高, 可以提高 Co_3O_4 对有机树脂的浸润性。因此, 表面接枝改性有利于提高纳米粒子与基体树脂的界面性能。

2.4 Co_3O_4 纳米粒子在基体树脂中的分散

为了研究 Co_3O_4 粒子在硅树脂中的分散性能, 对 Co_3O_4 粒子/硅树脂复合材料进行透射电镜观察, 图 4 是纳米 Co_3O_4 粒子/硅树脂复合材料的透射电镜照片。从TEM 照片可以看到, 未改性的 Co_3O_4 纳米粒子/硅树脂复合材料体系中, Co_3O_4 纳米粒子团聚成大团分散在基体树脂中, 团聚的尺寸大约为400～600 nm, 说明未经改性的纳米 Co_3O_4 的复合体系中 Co_3O_4 纳米粒子团聚严重, 与基体树脂间的界面清晰, 说明纳米 Co_3O_4 分散性能很不好, 此时纳米复合材料已经发挥不出纳米特性, 纳米复合材料已经名不副实了。而 Co_3O_4 纳米粒子经过表面接枝改性后, 虽然也有一定程度的团聚现象, 但团聚的尺寸在 100 nm 以下, 其尺寸比较均一, 说明接枝改性后的纳米 Co_3O_4 之间由于有一定刚性的高分子链的作用, 抑制了它们之间的团聚, 而且改性后的 Co_3O_4 粒子与有机硅树脂间的界面模糊, 说明与硅树脂的相容性增加, 提高了它们在基体树脂中的分散性。

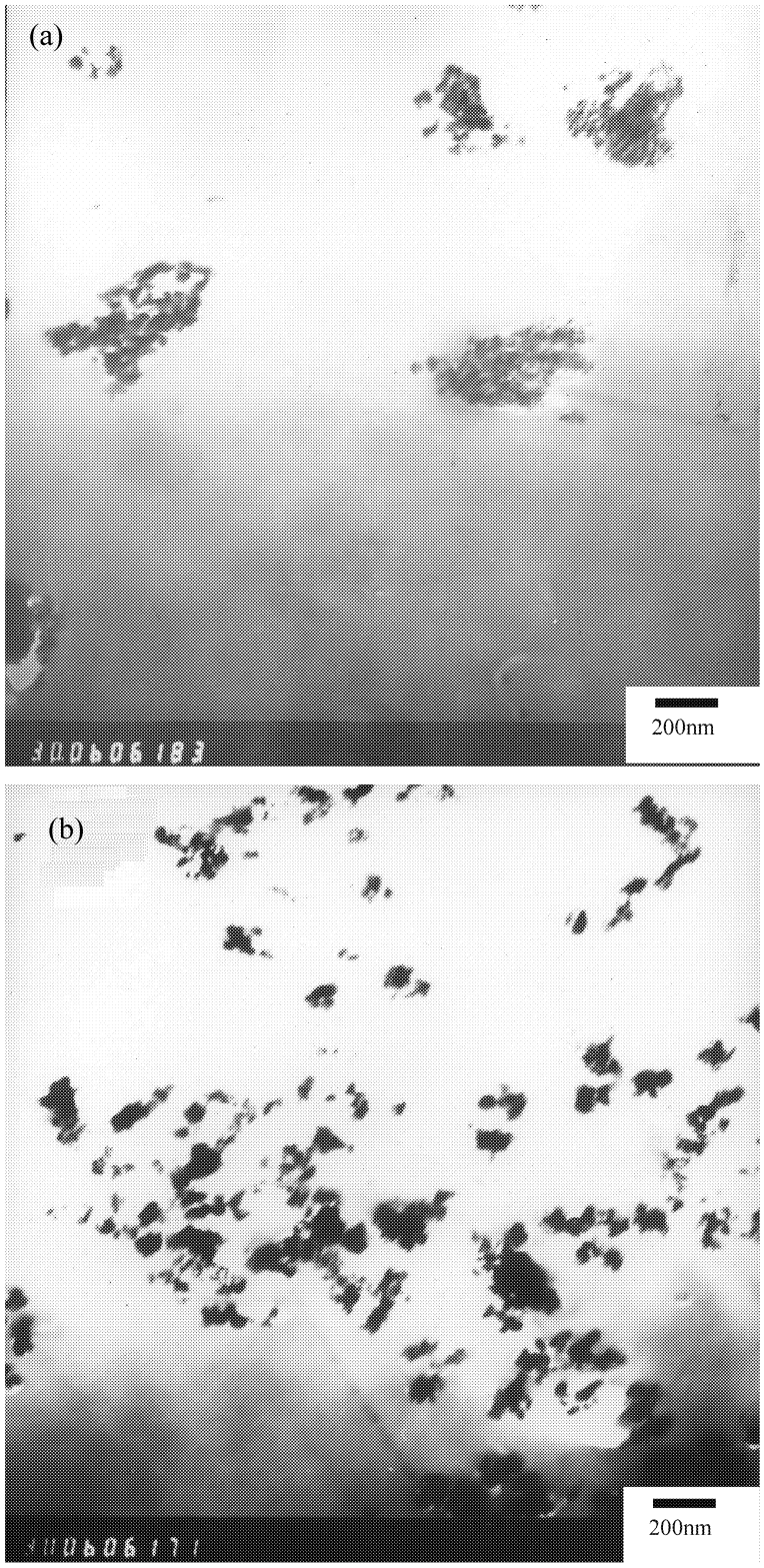


图 4　未处理 Co_3O_4(a)和处理后的 Co_3O_4(b)/有机硅复合材料的透射电镜照片

Fig. 4　TEM photos of the composite of untreated Co_3O_4 particles (a) and treated Co_3O_4 particles (b)

2.5　Co_3O_4 粒子表面改性对复合涂层的热流灵敏度的影响

灵敏度是衡量热流传感器性能的重要性能参数,吸热涂层是影响灵敏度值大小的重要因素之一,Co_3O_4 是吸热涂层主要的吸收辐射热的介质,对吸热涂层的热流敏感性能影响很大。为保证复合涂层的黑度大于 0.94, Co_3O_4 纳米粒子在涂层中的含量不能小于 30%(质量分数)。由于 Co_3O_4 纳米粒子的含量很高,因此 Co_3O_4 在基体树脂中的分散状况将对纳米复合涂层的性能产生影响。图 5 是 Co_3O_4 含量为 30% 时, Co_3O_4 表面处理对传感器特性曲线的影响。由图 5 可见, Co_3O_4 的表面处理对热流传感器

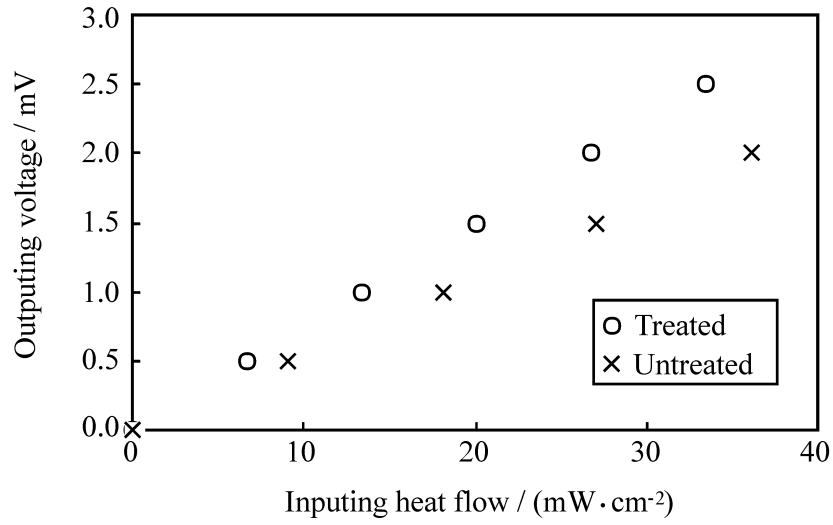


图 5　Co_3O_4 粒子表面处理对传感器热流特性曲线的影响

Fig. 5　Effects of the surface treatment of Co_3O_4 particles on the characteristic curve of heat flow transducer

灵敏度的影响较大, Co_3O_4 纳米粒子处理后复合涂层的热流灵敏度从未处理时的 0.056 mV·cm²/W 提高到 0.077 mV·cm²/W,提高了 37.5%。这是因为未处理的 Co_3O_4 纳米粒子在基体树脂中团聚严重,妨碍了对辐射热的吸收与传导。而对 Co_3O_4 进行表面处理,可以防止 Co_3O_4 纳米粒子的团聚,使 Co_3O_4 粒子均匀分散在树脂基体中,能充分发挥其纳米特性。

2.6　Co_3O_4 表面改性对复合材料耐热性能的影响

Visser[14]研究了填料(金属氧化物)的类型及用量等对聚硅氧烷弹性体在高温下的动态力学行为的影响。认为在高温、循环应力下,金属氧化物对硅树脂稳定性能的影响取决于参与网络降解的能力,即它是作为降解反应的催化剂还是抑制剂。图 6 是纯硅树脂和表面改性前后的 Co_3O_4 填充硅树脂复合材料的 DTG 曲线。从图 6(a)中可以看出,纯硅树脂分解速率最快对应的温度为 478℃,而填充 Co_3O_4 粒子后,硅树脂的分解速率最快对应的温度为 461℃,比纯硅树脂降低了大约 17℃。这说明未改性 Co_3O_4 粒子的加入降低了有机硅树脂的耐热性能,因为未改性 Co_3O_4 表面含有较多羟基和少量的吸附水,它们的存在对硅树脂的‘解扣’式降解起了催化作用[15]。由图 6(b)可见,将 Co_3O_4 粒子进行表面接枝处理后的复合材料,硅树脂分解速率最大时对应的温度为 530℃,比纯硅树脂分解速率最快时对应的温度提高了 52℃。这是因为 Co_3O_4 表面经接枝以后,一方面 Co_3O_4 表面的羟基数量减小,减少了端羟基‘回咬’反应而引起的聚硅氧烷降解;另一方面 Co_3O_4 表面用于参加反应的羟基也被聚甲基丙烯酸丁酯所覆盖,有效地抑制了羟基对硅树脂热分解的催化作用。

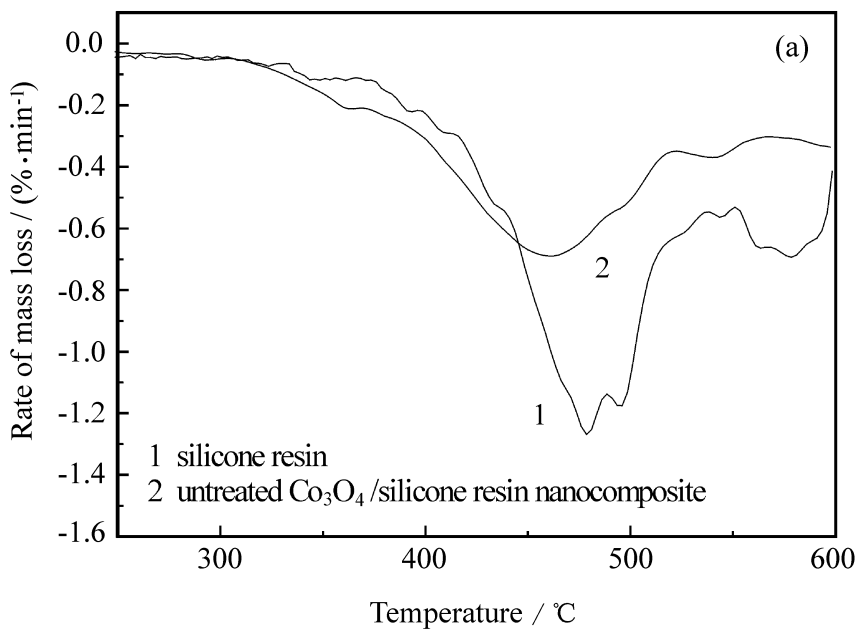


图6 硅树脂与未改性Co_3O_4(a)和改性Co_3O_4(b)复合材料的DTG曲线

Fig. 6 DTG curves of silicone resin and untreated Co_3O_4(a) and treated Co_3O_4(b) composites

而且，聚甲基丙烯酸丁酯热分解产生的小分子和自由基能有效地淬灭硅树脂热分解产生的自由基，从而使硅树脂的热分解温度提高了。

3 结 论

采用表面接枝的方法对Co_3O_4纳米粒子进行了表面处理，研究了纳米粒子的表面处理对纳米复合材料界面性能、吸热性能、耐热性能的影响，得到如下主要结论：

(1) 成功地将甲基丙烯酸丁酯接枝到Co_3O_4纳米粒子的表面，热失重分析表明，Co_3O_4粒子表面接枝率可达到6.6%左右。

(2) Co_3O_4纳米粒子表面接枝后，降低了它的表面极性，提高了对有机树脂浸润性能。而且表面处理后，Co_3O_4纳米粒子在复合涂层中的分散性能提高。

(3) 热流传感器的检定试验表明，Co_3O_4纳米粒子表面处理后，热流传感器的热流灵敏度大大提高，相对于未处理的Co_3O_4提高了37.5%。

(4) 通过纳米复合材料的TG-DTG测试发现，Co_3O_4的接枝改性处理不但减轻了Co_3O_4对有机硅树脂耐热性的不利影响，而且使硅树脂的耐热性能得到提高。

参考文献：

[1] Lopez D, Cendoya I. Preparation and characterization of polystyrene-based magnetic nanocomposites thermal, mechanical and magnetic properties [J]. Polymer Engineering and Science, 2001, 41(11): 1845- 1853.

[2] Sudaryanto N T. Interfacial and mechanical properties of V-Fe_2O_3/ segmented polyurethane/poly (vinyl chloride) composites[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2001, 82(3): 3030- 3035.

[3] Upadhyay R D, Kale D D. Properties of polypropylene filled with synthetic sodium aluminum silicate [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2001, 81(8): 2297- 2303.

[4] 王晓慧，王子忱，李 煦，等. 超微粒Co_3O_4的合成与表征[J]. 高等学校化学学报，1991, 12(11): 1421- 1424.

[5] 庄 稼，迟燕华，王 曦，等. 室温固相反应制备纳米Co_3O_4粉体[J]. 无机材料学报，2001, 16(6): 1023- 1027.

[6] Teofil J, Andrzej K. Influence of silane coupling agents on surface properties of precipitated silica[J]. Applied Surface Science, 2001, 172: 18- 32.

[7] Marcel P. Mechanochemical treatment of $CaCO_3$ for reducing hydrophylicity [J]. Polyplastic Technology Engineering, 1998, 37: 115- 126.

[8] Rong M Z, Zhang M Q. Structure-property relationships of irradiation grafted nano-inorganic particle filled polypropylene composites[J]. Polymer, 2001, 42(1): 167- 183.

[9] 王 勇. 碳酸钙的表面辐照处理-丙烯酰胺在碳酸钙粉末上的接枝聚合[J]. 成都科技大学学报，1994, 78(1): 19- 24.

[10] Garcia A B, Alonso A M. Modification of the surface properties of an activated carbon by oxygen plasma treatment[J]. Fuel, 1998, 77(6): 613- 624.

[11] Haworth B, Raymond C L. Polyethylene compounds containing mineral fillers modified by acid coatings Ⅱ: Factor influencing mechanical properties [J]. Polymer Engineering and Science, 2001, 41(8): 1345- 1363.

[12] Fujihi K, Taubokawa N. Graft polymerization of vinyl monomers initiated by azo groups introduced onto carbon black surface[J]. Polymer Journal, 1990, 22: 661- 670.

[13] 吴春蕾，章明秋，容敏智. 纳米SiO_2表面接枝聚合改性及其聚丙烯基复合材料的力学性能[J]. 复合材料学报，2002, 19(6): 62- 67.

[14] Visser S A. Effect of filler type on the response of polysiloxane elastomers to cyclic stress at elevated temperatures[J]. Journal of Applied Polymer Science, 1997, 63(13): 1805- 1820.

[15] Jelena D J, Milutin N G. The thermogravimetric analysis of some polysiloxanes[J]. Polymer Degradation and Stability, 1998, 61(1): 87- 93.