

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2018.09.009

纳米 SiO₂ 改性室温固化环氧树脂的配方优化

黄远征, 黄智勇, 郭一, 胡盼

(火箭军工程大学, 西安 710025)

摘要: 使用硅烷偶联剂 KH-560 对纳米 SiO₂ 进行表面改性, 通过傅里叶变换红外光谱、扫描电子显微镜及比表面积测试等对纳米 SiO₂ 改性前后的官能团、形貌及比表面积进行了分析。将表面改性后的纳米 SiO₂ 与环氧树脂、改性聚酰胺固化剂、烯丙基缩水甘油醚稀释剂、偶联剂 KH-560 进行复配制室温固化环氧树脂浇铸体, 设计 L₉(3⁴) 正交实验, 研究了纳米 SiO₂、固化剂、稀释剂和偶联剂的用量对室温固化环氧树脂浇铸体力学性能及热稳定性的影响。结果表明, 偶联剂 KH-560 成功对纳米 SiO₂ 进行了表面改性, 改性后纳米 SiO₂ 比表面积增加了 108.34%, 粒子间团聚减少; 纳米 SiO₂ 用量是影响环氧树脂浇铸体性能的最重要因素, 当纳米 SiO₂ 用量为 3 份时, 浇铸体冲击强度最大, 较未加纳米 SiO₂ 时提高了 67.27%。通过综合平衡法确定最佳配方为: 纳米 SiO₂ 用量 3 份, 固化剂用量 35 份, 稀释剂用量 15 份, 偶联剂用量 1 份, 此时室温固化环氧树脂浇铸体冲击强度为 52.16 kJ/m², 拉伸强度为 53.8 MPa, 弯曲强度为 94.95 MPa, 最大热分解速率温度为 371.98℃。

关键词: 纳米 SiO₂; 环氧树脂; 室温固化; 力学性能; 正交实验

中图分类号: TB332 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2018)09-0047-06

Formula Optimization on Nano-SiO₂ Modified Epoxy Resin Cured at Room Temperature

Huang Yuanzheng, Huang Zhiyong, Guo Yi, Hu Pan

(Rocket Force University of Engineering, Xi'an 710025, China)

Abstract: Surface of nano-SiO₂ was modified with silanes coupling agent KH-560, the functional groups, morphology and specific surface area of the nano-SiO₂ before and after modification were analyzed by FTIR, SEM and BET test respectively. The modified nano-SiO₂ was compounded with epoxy resin, modified polyamide curing agent, allyl glycidyl ether diluent, and coupling agent KH-560 for preparing the epoxy resin casting body cured at room temperature. L₉(3⁴) orthogonal experiments were designed to study the influence of various factors including nano-SiO₂ content, curing agent content, diluent content and coupling agent content on the mechanical properties and thermal stability of the epoxy resin casting body. The results show that the surface of nano-SiO₂ is modified by the coupling agent successfully, after modification, the specific surface area of nano-SiO₂ increases by 108.34%, and the agglomeration between particles decreases. The nano-SiO₂ content is a foremost influence factor for the properties of the casting body, when the nano-SiO₂ content is 3 phr, the impact strength reaches maximum and increases by 67.27% compared with that without nano-SiO₂. The best formula is determined by comprehensive balance method, which is that the content of nano-SiO₂, curing agent, diluent and coupling agent are 3, 35, 15, 1 phr respectively. Under the best formula, the impact strength, tensile strength, bending strength and the temperature under maximum thermal decomposition rate of the epoxy resin casting body are 52.16 kJ/m², 53.8 MPa, 94.95 MPa, and 371.98 °C respectively.

Keywords: nano-SiO₂; epoxy resin; curing at room temperature; mechanical property; orthogonal experiment

室温固化环氧树脂可在室温下固化, 所用时间为数分钟到数小时, 而室温放置 7 d 后使用强度还可进一步提高^[1], 同时其具有热应力小、能耗低、操

作简单等优点, 在树脂传递模塑工艺、纤维增强塑料、环氧层压塑料等领域得到大量应用^[2-4]。但环氧树脂存在质脆、冲击强度差的缺点, 从而限制了其更

通讯作者: 黄智勇, 副教授, 博士, 主要从事特种能源安全与防护方面的研究 E-mail: 2282278152@qq.com

收稿日期: 2018-07-03

引用格式: 黄远征, 黄智勇, 郭一, 等. 纳米 SiO₂ 改性室温固化环氧树脂的配方优化 [J]. 工程塑料应用, 2018, 46(9):47-52.

Huang Yuanzheng, Huang Zhiyong, Guo Yi, et al. Formula optimization on nano-SiO₂ modified epoxy resin cured at room temperature[J]. Engineering Plastics Application, 2018, 46(9):47-52.

广泛的应用,因此环氧树脂的增韧改性一直以来成为人们的研究热点^[5-6]。纳米粒子增韧具有粒子比表面积大、表面活性高,粒子表面丰富的悬挂键易与环氧树脂基体形成化学键等特点,是环氧树脂增韧的主要方法之一^[7-9]。为减少团聚、提高粒子分散性,纳米粒子通常经偶联剂表面改性后使用^[10]。纳米SiO₂因价格低廉、来源广泛而被大量用于环氧树脂增韧改性研究,但鲜有报道其在室温固化环氧树脂浇铸体中的应用。笔者首先使用含有柔性链段的硅烷偶联剂KH-560对纳米SiO₂填料进行表面改性,并将纳米SiO₂与固化剂、稀释剂复配以提高环氧树脂浇铸体的综合性能。不同添加剂对浇铸体性能影响错综复杂,因此使用正交实验法研究了各添加剂的不同用量对环氧树脂浇铸体力学性能和热稳定性的影响^[11],综合平衡法确定最优配方,为工程应用提供参考。

1 实验部分

1.1 主要原料

环氧树脂:E-51,工业级,中石化股份有限公司巴陵分公司;

硅烷偶联剂:KH-560,分析纯,济南兴驰化工有限公司;

纳米SiO₂:平均粒径20 nm,含量99.5%,江苏天行新材料有限公司;

烯丙基缩水甘油醚(AGE)稀释剂:工业级,广州市粤宝化工科技有限公司;

改性聚酰胺固化剂:自制;

丙酮:分析纯,西安三浦化工有限公司。

1.2 主要仪器及设备

真空干燥箱:DZF型,北京科伟永兴仪器有限公司;

超声波清洗器:KQ2200E型,昆山市超声仪器有限公司;

傅里叶变换红外光谱(FTIR)仪:Nexus型,美国尼高乐公司;

扫描电子显微镜(SEM):VEGA II XMU型,日本日立公司;

比表面孔径测定仪:Autosorb-iQ型,美国康塔仪器公司;

电子万能试验机:SANS CMT 7204型,深圳三思有限公司;

塑料摆锤冲击试验机:ZBC-50B型,深圳三思有限公司;

热重(TG)-差示扫描量热(DSC)分析仪:SDT-Q600型,美国TA公司。

1.3 纳米SiO₂的表面改性

称取一定量经160℃干燥12 h的纳米SiO₂于500 mL三口烧瓶中,加乙醇溶液(无水乙醇与去离子水体积比为4:1),加入用量为纳米SiO₂质量10%的KH-560;水浴加热升温至75℃并开启磁力搅拌,于75℃下反应2 h。将反应后的混合液于离心管中以5 000 r/min转速离心5 min,倒去上层液体,并用无水乙醇超声清洗固相,以去除未反应的剩余偶联剂。将清洗后的固相置于坩埚中,于60℃,0.08 MPa下真空干燥24 h,研磨后封存。

1.4 环氧树脂固化体系配置及浇铸体制备

将一定用量的改性纳米SiO₂溶于少量丙酮中,超声波处理10 min,使纳米SiO₂均匀分散在丙酮中;将纳米SiO₂的丙酮溶液加入到E-51环氧树脂中,搅拌均匀,70℃下超声分散2 h,使纳米SiO₂在E-51中分散均匀,而后保持70℃水浴加热10 h去除体系中的丙酮,得到E-51/纳米SiO₂混合液;按照一定比例将E-51/纳米SiO₂混合液、AGE稀释剂(其作用是降低环氧树脂黏度提高可操作性,减少搅拌过程中气泡产生)、KH-560偶联剂(其作用是改善环氧树脂的润湿性,并可提高环氧树脂固化物强度)搅拌混合均匀,真空脱气,最后加入一定用量的固化剂搅拌均匀,得环氧树脂固化体系。将该体系注入聚四氟乙烯模具中,与25℃下固化并放置7 d得环氧树脂浇铸体。

1.5 正交实验设计

使用正交实验法研究室温固化环氧树脂体系中各添加剂用量对其力学性能及热稳定性的影响。以100份E-51环氧树脂为基础,选取KH-560偶联剂用量(A),AGE稀释剂用量(B),改性纳米SiO₂用量(C)和改性聚酰胺固化剂用量(D)为四因素,以每种添加剂相对于100份E-51环氧树脂的用量为因素的水平,每因素选取三水平,由此设计的L₉(3⁴)正交实验因素水平如表1所示。

表1 正交实验因素水平表

水 平	因 素			
	A/份	B/份	C/份	D/份
1	1	10	0	30
2	3	15	3	35
3	5	20	5	40

1.6 测试及表征

FTIR表征:使用KBr压片法制样,在400~

4000 cm⁻¹ 波数范围内对改性前后纳米 SiO₂ 填料进行结构表征;

比表面积及孔体积测定: 使用比表面孔径测定仪对改性前后纳米 SiO₂ 填料的比表面积及孔体积进行测定;

SEM 表征: 将浇铸体试样冲击断面喷金, 通过 SEM 观察浇铸体试样断面的微观形貌并拍照, 同时观察改性前后纳米 SiO₂ 的形态并拍照;

凝胶时间测定: 依据 GB/T 7193.6-1987 对环氧树脂固化体系凝胶时间进行测定;

浇铸体力学性能测试: 依据 GB/T 2567-2008 对环氧树脂浇铸体的拉伸、弯曲和冲击强度进行测定, 其中拉伸与弯曲测试速率均为 2 mm/min;

浇铸体热稳定性测试: N₂ 气氛下, 取约 10 mg 环氧树脂浇铸体置于氧化铝坩埚中, 然后将其放入 TG-DSC 分析仪中, 以 20℃/min 的升温速率从室温升至 700℃ 得 DTG 曲线, 以最大热分解速率温度 $T_{\max}$ 为材料热稳定性参考依据^[12]。

2 结果与讨论

2.1 改性前后纳米 SiO₂ 的表征

(1) FTIR 表征。

纳米 SiO₂ 表面改性前后的 FTIR 谱图如图 1 所示。由图 1 可以观察到纳米 SiO₂ 的特征峰: 472, 804 cm⁻¹ 处为 Si—O 的对称伸缩振动峰, 964 cm⁻¹ 处为 Si—OH 的弯曲振动峰, 1105 cm⁻¹ 处为 Si—O—Si 中的非对称伸缩振动峰, 1635 cm⁻¹ 处是自由水中羟基的弯曲振动峰, 3430 cm⁻¹ 处的宽峰为纳米 SiO₂ 粒子结合水中的不对称伸缩振动峰。对比改性前后纳米 SiO₂ 的 FTIR 曲线可发现, 改性纳米 SiO₂ 在 2940, 2875 cm⁻¹ 处有两组峰, 分别是亚甲基、甲基的伸缩振动峰, 这表明偶联剂对纳米 SiO₂ 粒子成功进行了改性, 使得 SiO₂ 粒子接枝上了有机基团^[13]。

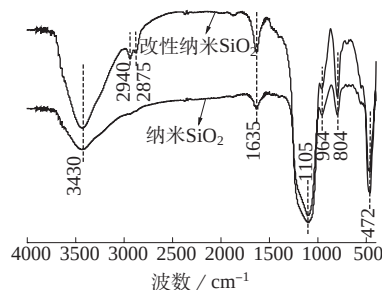


图 1 纳米 SiO₂ 改性前后的 FTIR 谱图

(2) 比表面积分析。

纳米 SiO₂ 改性前后的孔体积及比表面积等信息如表 2 所示。由表 2 可以看出, 改性后纳米 SiO₂

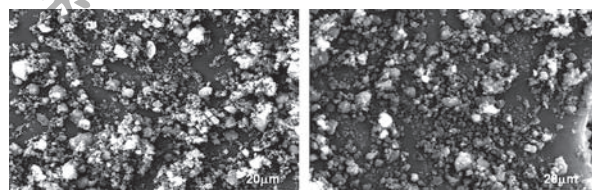
的比表面积及孔体积与改性前相比分别增加了 108.34% 和 147.88%, 这是因为改性后纳米 SiO₂ 表面成功枝接了偶联剂基团, 从而使纳米 SiO₂ 的表面活性降低, 在一定程度上阻碍了粒子之间的羟基形成强的分子间相互作用力, 进而促进了粒子之间的分散, 减少了粒子间的团聚, 增大了其比表面积。

表 2 纳米 SiO₂ 改性前后的孔体积及比表面积等信息

项 目	孔体积 / (cm ³ · g ⁻¹)	比表面积 / (m ² · g ⁻¹)	半孔径 / nm	置信下限 / nm
纳米 SiO ₂	0.236	50.85	0.37	0.25
改性纳米 SiO ₂	0.585	105.96	0.43	0.23

(3) SEM 表征。

图 2 为改性前后纳米 SiO₂ 的 SEM 照片。由图 2 可知, 未改性纳米 SiO₂ 界面模糊, 团聚非常严重, 这是因为未改性的纳米 SiO₂ 表面活性高, 其表面的羟基数量多, 粒子之间很容易在羟基作用下形成氢键, 从而加重了粒子之间的团聚。而经 KH-560 偶联剂改性后的纳米 SiO₂ 界面较为清晰, 分散状态良好, 这是因为改性后纳米 SiO₂ 的表面活性降低, 受偶联剂有机长链影响, 粒子间氢键缔合的空间位阻变大, 从而有效减少了团聚现象。



(a) (b)

a—纳米 SiO₂; b—改性纳米 SiO₂

图 2 纳米 SiO₂ 改性前后 SEM 照片

2.2 正交实验结果

设计的 $L_9(3^4)$ 正交实验表及测试结果如表 3 所示。由表 3 可知, 在所考察的实验因素水平范围内, 环氧树脂固化体系凝胶时间基本在 20 ~ 30 min 内, 说明不同配方下制得的固化体系均可满足室温快速固化, 故不对凝胶时间进行深入地讨论。

表 3 正交实验及测试结果

组别	因素水平 A B C D	冲击强度 / (kJ · m ⁻²)	拉伸强度 / MPa	弯曲强度 / MPa	t^1 / min	$T_{\max}$ / ℃
1 [#]	1 1 1 1	25.33	30.25	74.18	28	367.13
2 [#]	1 2 2 2	52.16	53.80	94.95	24	371.98
3 [#]	1 3 3 3	34.84	46.61	91.18	24	371.98
4 [#]	2 1 3 2	40.72	43.12	89.15	23	377.50
5 [#]	2 2 1 3	35.71	34.70	82.04	22	364.63
6 [#]	2 3 2 1	44.58	52.19	93.38	31	368.98
7 [#]	3 1 2 3	52.95	46.46	93.41	20	369.31
8 [#]	3 2 3 1	39.50	48.08	87.56	27	375.17
9 [#]	3 3 1 2	28.44	35.44	83.92	26	366.47

注: 1) t 为环氧树脂固化体系凝胶时间。

2.3 各因素对环氧树脂浇铸体力学性能及耐热性的影响

(1) 各因素对环氧树脂浇铸体冲击强度的影响。

表4为各因素不同水平下冲击强度的均值与极差分析。从表4可以看出,各因素对冲击强度的影响程度从大到小依次为 $C > D > B > A$,最优组合为A2B2C2D3。

表4 各因素不同水平下冲击强度的均值与极差分析 $\text{kJ} \cdot \text{m}^{-2}$

项 目	因 素			
	A	B	C	D
水平 1 均值	37.44	39.67	29.83	36.47
水平 2 均值	40.34	42.46	49.90	40.44
水平 3 均值	40.30	38.58	40.98	43.79
极 差	2.90	3.88	20.07	7.32

纳米 SiO_2 用量为3份时浇铸体冲击强度最大,比未添加填料的提高67.27%。加入纳米 SiO_2 填料的浇铸体受到冲击作用时,纳米粒子及与其键合的环氧树脂会发生银纹裂纹相互转化,吸收并转换掉部分冲击能,从而提高了浇铸体的冲击韧性。而当纳米 SiO_2 用量进一步增加会引起严重的粒子团聚,进而使冲击强度有所下降^[14]。

随着固化剂用量的增加,冲击强度不断增加。这是因为聚酰胺类固化剂本身为具有较长直链的柔韧性固化剂,在固化剂用量的考察范围内,随着其用量的增加,将会引起冲击韧性的提高。

随着稀释剂用量的增加,冲击强度先增加后减少。这是因为少量稀释剂的加入造成环氧树脂体系黏度降低,纳米粒子能更均匀地分散于体系中;AGE为多烷基单环氧化合物,其用量继续增加时会使浇铸体的冲击强度下降^[15]。

随着偶联剂用量增加,冲击强度先增加后趋于稳定,这是因为KH-560本身含有柔性链段,适量加入可在一定程度上提高浇铸体冲击强度,但达到一定用量后KH-560对冲击强度的影响变得不显著。

(2) 各因素对环氧树脂浇铸体拉伸强度的影响。

表5为各因素不同水平下拉伸强度的均值与极差分析。从表5可以看出,各因素对拉伸强度的影响程度从大到小依次是 $C > B > D > A$,最优组合是A1B2C2D2。

表5 各因素不同水平下拉伸强度的均值与极差分析 MPa

项 目	因 素			
	A	B	C	D
水平 1 均值	43.55	39.94	33.46	43.51
水平 2 均值	43.34	45.53	50.82	44.12
水平 3 均值	43.33	44.75	45.94	42.59
极 差	0.23	5.58	17.35	1.53

适量刚性粒子纳米 SiO_2 的加入可使环氧树脂浇铸体拉伸强度显著提高,纳米 SiO_2 用量为3份时,拉伸强度最大,较未加纳米 SiO_2 的提高了51.82%。纳米 SiO_2 通过Si—O键与环氧树脂连接,而Si—O键键能(460 kJ/mol)比C—C键(332 kJ/mol),C—O键(326 kJ/mol)更大,受力时可吸收更多能量^[16]。但当纳米 SiO_2 用量为5份时纳米粒子更加容易团聚产生应力集中,造成拉伸强度下降。

随着稀释剂用量的增加,拉伸强度先增加后稍有减小,这是因为稀释剂的加入显著降低环氧树脂体系的黏度,有效避免制样过程中气泡的引入,刚性纳米颗粒也能均匀地分散于体系中,进而使得拉伸强度有所提高,但其用量超过15份时,可能由于固化物中交联密度下降幅度较大,从而造成拉伸强度有所下降。

随着固化剂用量的增加,浇铸体拉伸强度先上升后下降,这是因为固化剂用量过低或过高均会降低固化交联密度,从而降低浇铸体拉伸强度,当固化剂用量为35份时,交联密度最大。偶联剂的用量对浇铸体拉伸强度影响很小,基本可以忽略。

(3) 各因素对环氧树脂浇铸体弯曲强度影响。

表6为各因素不同水平下弯曲强度的均值与极差分析。从表6可以看出,各因素对弯曲强度的影响程度从大到小依次为 $C > D > B > A$,最优组合是A3B3C2D2。

表6 各因素不同水平下弯曲强度的均值与极差分析 MPa

项 目	因 素			
	A	B	C	D
水平 1 均值	86.77	85.58	80.05	85.04
水平 2 均值	88.19	88.18	93.91	89.34
水平 3 均值	88.30	89.49	89.30	88.88
极 差	1.53	3.91	13.87	4.30

适量纳米 SiO_2 的加入能够提高浇铸体弯曲强度,纳米 SiO_2 用量为3份时,弯曲强度最大,较未加纳米 SiO_2 的提高17.33%。而随着纳米 SiO_2 用量增加,纳米粒子的二次团聚造成环氧树脂浇铸体弯曲强度下降。

随着固化剂用量增加,弯曲强度呈先增加后减少的趋势,固化剂用量为35份时弯曲强度最大,进一步说明此含量下固化物交联密度最大。

随着稀释剂用量增加,浇铸体弯曲强度有所提高。这可能是因为稀释剂一方面有效避免了体系中气泡的产生,另一方面也降低了体系黏度,从而提高了纳米粒子的分散性,这两种作用在弯曲强度方面

占主要地位,故使弯曲强度不断增加。偶联剂的加入有助于纳米 SiO₂ 与环氧基体化学键合,进而能承受更大的弯曲应力,故使弯曲强度有所增加。

(4) 各因素对环氧树脂浇铸体热稳定性的影响。

表 7 为各因素不同水平下 $T_{\max}$ 的均值与极差分析。从表 7 可以看出,各因素对环氧树脂浇铸体 $T_{\max}$ 的影响程度从大到小依次为 $C > D > B > A$, 最优组合是 A1B1C3D2。

表 7 各因素不同水平下 $T_{\max}$ 的均值与极差分析 $^{\circ}\text{C}$

水 平	因 素			
	A	B	C	D
水平 1 均值	370.37	371.31	366.08	370.43
水平 2 均值	370.36	370.59	370.09	371.98
水平 3 均值	370.32	369.14	374.88	368.64
极 差	0.05	2.17	8.81	3.34

改性纳米 SiO₂ 与环氧树脂基体存在化学键合,随着填料的加入使得链段热运动受缚,进而提高了材料的热稳定性。固化剂用量为 35 份时固化交联密度最大,此时热稳定性最佳。单环氧稀释剂的加入降低了交联密度,随着其用量增加热稳定性有所降低。偶联剂对浇铸体热稳定性影响不大,可忽略。

2.4 综合平衡法确定最佳配方组合

由正交实验结果可知,总体上纳米 SiO₂ 用量对环氧树脂浇铸体力学性能及热稳定性的影响程度最大,远高于其它添加剂,而偶联剂的影响最小。另外,以不同性能为指标,得到的最优配方不尽相同,为此,需使用综合平衡法确定最终的最优配方^[17]。

因素 C(纳米 SiO₂ 用量)是影响浇铸体力学性能及热稳定性的首要因素,对于力学性能,取 C2 最佳,对于热稳定性,取 C3 最佳,但改善力学性能是主要目的,故确定因素 C 的水平为 C2。

因素 D(固化剂用量)是影响冲击强度、弯曲强度及热稳定性的第二因素,是影响拉伸强度的第三因素,对于热稳定性、拉伸及弯曲强度,取 D2 最优;对于冲击强度,取 D3 最优;综合考虑,确定因素 D 的水平为 D2。

因素 B(稀释剂用量)是影响拉伸强度的第二因素,是影响冲击强度、弯曲强度和热稳定性的第三因素,对于拉伸和冲击强度,取 B2 最优;对于弯曲强度,取 B3 最优;对于热稳定性,取 B1 最优。从表 6 和表 7 来看,取 B2 水平时,其对应的弯曲强度和 $T_{\max}$ 均值与相应的最优水平下的均值相差不大,故为兼顾 4 种性能,确定因素 B 的水平为 B2。

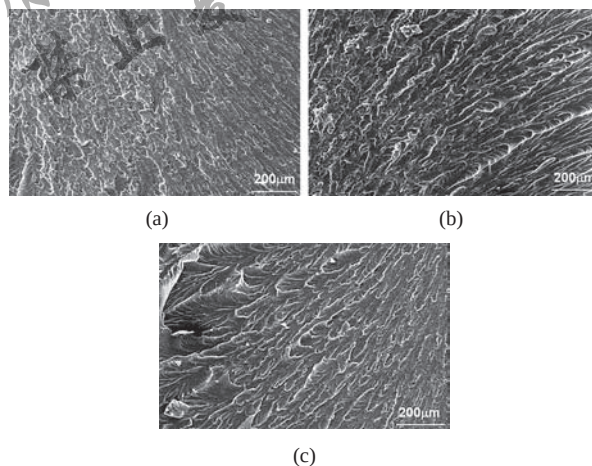
因素 A(偶联剂用量)对浇铸体性能的影响程度最小,对于拉伸强度及热稳定性,取 A1 最优;对

于冲击强度,取 A2 最优;对于弯曲强度,取 A3 最优。考虑应用成本,确定因素 A 的水平为 A1。

最终确定室温固化环氧树脂的最佳配方为 A1B2C2D2(为正交实验的 2[#] 配方),即偶联剂 KH-560 用量为 1 份、稀释剂用量为 15 份、纳米 SiO₂ 用量为 3 份、固化剂用量为 35 份,此时浇铸体拉伸强度为 53.8 MPa,冲击强度为 52.16 kJ/m²,弯曲强度为 94.95 MPa, $T_{\max}$ 为 371.98 $^{\circ}\text{C}$,可以看出,在 9 组正交实验中,该配方下的浇铸体冲击强度较高,与最高值(正交实验的 7[#] 配方)仅降低 1.5%,且拉伸和弯曲强度最高,凝胶时间为 24 min, $T_{\max}$ 也保持在较高的水平,具有最好的综合性能。

2.5 冲击断面形貌分析

由上述分析可知,纳米 SiO₂ 用量是影响环氧树脂浇铸体性能的最重要因素,故通过 SEM 观察纳米 SiO₂ 用量分别为 0, 3, 5 份时的浇铸体冲击断面形貌,来分析加入纳米 SiO₂ 后浇铸体冲击强度提升显著的原因,相关 SEM 照片如图 3 所示。



纳米 SiO₂ 用量: a—0 份; b—3 份; c—5 份

图 3 不同纳米 SiO₂ 用量的环氧树脂浇铸体冲击断面 SEM 照片

由图 3 可知,未加入纳米 SiO₂ 的环氧树脂浇铸体断面相对较为平坦,而加入纳米 SiO₂ 后,浇铸体断面变得更加粗糙,且裂纹有较多分支,出现明显的鱼鳞片及波纹,这些都是典型的韧性断裂特征^[18]。其中纳米 SiO₂ 用量为 3 份时,断面中韧窝含量最多,且由韧窝形成的河流线方向分布较为发散,说明用量为 3 份的纳米 SiO₂ 能够有效吸收部分冲击能并中断或改变裂纹的扩展,此时对应的冲击强度最大。纳米粒子用量为 5 份时,韧窝含量相对 3 份时有所变少,但多于未加纳米 SiO₂ 时。

3 结论

(1) 使用硅烷偶联剂 KH-560 成功对纳米 SiO₂

进行表面改性,降低了纳米 SiO_2 粒子的团聚。改性前纳米 SiO_2 比表面积为 $50.85 \text{ m}^2/\text{g}$, 改性后为 $105.96 \text{ m}^2/\text{g}$, 增加了 108.34%。

(2) 纳米 SiO_2 用量是影响室温固化环氧树脂力学性能及热稳定性的最重要因素。通过正交实验及综合平衡法确定室温固化环氧树脂的最佳配方为: 纳米 SiO_2 用量 3 份, 固化剂用量 35 份, 稀释剂用量 15 份, KH-560 用量 1 份。此时环氧树脂浇铸体冲击强度为 52.16 kJ/m^2 , 拉伸强度为 53.8 MPa, 弯曲强度为 94.95 MPa, T_{max} 为 371.98°C 。

(3) 当纳米 SiO_2 用量为 3 份时, 室温固化环氧树脂的冲击强度最大, 较未加纳米 SiO_2 时提高了 67.27%, 冲击断面中韧窝含量最多。

参考文献

- [1] 胡三明, 魏巍, 杨天博, 等. 一种新型室温固化、耐高温环氧树脂体系及其性能 [J]. 应用化学, 2016, 33(2): 175-180.
Hu Sanming, Wei Wei, Yang Tianbo, et al. Properties of a new type heat-resistant system of epoxy resin cured at room temperature [J]. Applied Chemistry, 2016, 33(2): 175-180.
- [2] 王嵘, 郝春功, 陈振坤, 等. 混合型固化剂对环氧树脂室温和低温力学性能的影响 [J]. 复合材料学报, 2008, 25(4): 7-12.
Wang Zheng, Hao Chungong, Chen Zhenkun, et al. RT and cryogenic mechanical properties of epoxy resins cured with mixed curing agent [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2008, 25(4): 7-12.
- [3] Achary P S, Latha P B, Ramaswamy R. Room temperature curing of CTBN-toughened epoxy adhesive with elevated temperature service capability [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2010, 41(1-2): 151-162.
- [4] 郭帅, 杨旭静, 方文俊, 等. 快速固化环氧树脂/碳纤维复合材料的性能 [J]. 工程塑料应用, 2017, 45(4): 12-16.
Guo Shuai, Yang Xujing, Fang Wenjun, et al. Properties of rapid curing epoxy resin/carbon fiber composites [J]. Engineering Plastics Application, 2017, 45(4): 12-16.
- [5] 胡传群, 万式青. 环氧树脂增韧技术进展 [J]. 化工新型材料, 2017, 45(1): 4-6.
Hu Chuanqun, Wan Shiqing. Progress of toughening technology of epoxy resins [J]. New Chemical Materials, 2017, 45(1): 4-6.
- [6] 卢亚汝, 张森, 刘源仁, 等. 端氨基丁腈橡胶与纳米 SiO_2 粒子增韧环氧树脂性能 [J]. 工程塑料应用, 2018, 46(5): 1-5, 11.
Lu Yaru, Zhang Sen, Liu Yuanren, et al. Performance of modified epoxy resin with amine liquid NBR and nano SiO_2 [J]. Engineering Plastics Application, 2018, 46(5): 1-5, 11.
- [7] Mo Z, Pu B, Meng S, et al. Synthesis and characterization of modified epoxy resin/modified nano- SiO_2 composite [J]. Advanced Composites Letters, 2013, 22(2): 25-30.
- [8] Roenner N, Hutheasing K, Fergusson A, et al. Simultaneous improvements in flammability and mechanical toughening of epoxy resins through nano-silica addition [J]. Fire Safety Journal, 2017, 91: 200-207.
- [9] 陈健, 杨云峰. 环氧树脂增韧改性研究进展 [J]. 工程塑料应用, 2014, 42(5): 130-133.
Chen Jian, Yang Yunfeng. Research progress in toughening and modifying of epoxy resin [J]. Engineering Plastics Application, 2014, 42(5): 130-133.
- [10] 沈威, 王小萍, 贾德民. 环氧树脂增韧改性技术研究进展 [J]. 热固性树脂, 2010, 25(3): 49-54.
Shen Wei, Wang Xiaoping, Jia Demin. Research progress in toughening modification techniques of epoxy resin [J]. Thermosetting Resin, 2010, 25(3): 49-54.
- [11] 李强, 王永维, 李桂琴, 等. 环氧树脂复合增韧改性配合比正交试验研究 [J]. 新型建筑材料, 2017, 44(2): 7-9.
Li Qiang, Wang Yongwei, Li Guiqin, et al. Orthogonal experimental research on mixing ratio of epoxy resin composite toughening modified [J]. New Building Materials, 2017, 44(2): 7-9.
- [12] 柴春鹏, 王小辰, 张雅, 等. 超支化聚(胺)酯基二茂铁/E-51 环氧树脂复合材料的制备及性能 [J]. 高分子材料科学与工程, 2013, 29(6): 124-128.
Chai Chunpeng, Wang Xiaochen, Zhang Ya, et al. Preparation and property of HAPE-Fc/E-51 epoxy composite material [J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2013, 29(6): 124-128.
- [13] 陈兴芬, 李秀艳, 张磊, 等. 不同聚合物对纳米 SiO_2 表面改性的研究进展 [J]. 高分子通报, 2014(3): 75-80.
Chen Xingfen, Li Xiuyan, Zhang Lei, et al. Progress in researching on surface modification of nano- SiO_2 with different polymers [J]. Polymer Bulletin, 2014(3): 75-80.
- [14] Zhang Z, Tan Y, Wang X, et al. Mechanical behavior and fracture toughness of epoxy composites reinforced with combination of fibrous and spherical nanofillers [J]. Polymer Composites, 2016, 36(12): 2147-2156.
- [15] 霍淑平, 吴国民, 陈健, 等. 腰果酚环氧稀释剂与 E-51 树脂共混体系固化性能研究 [J]. 林产化学与工业, 2015, 35(3): 38-42.
Huo Shuping, Wu Guomin, Chen Jian, et al. Curing reaction and properties of cardanol-based epoxy diluent/E-51 blends [J]. Chemistry and Industry of Forest Products, 2015, 35(3): 38-42.
- [16] Sprenger S. Epoxy resins modified with elastomers and surface-modified silica nanoparticles [J]. Polymer, 2013, 54(18): 4790-4797.
- [17] 游彦茹, 刘泓滨, 高利. 基于正交试验法塑料齿轮浇注系统优化及收缩分析 [J]. 工程塑料应用, 2014, 42(9): 63-67.
You Yanru, Liu Hongbin, Gao Li. Optimization of gating system and shrinkage analysis of plastic gear based on orthogonal experimental method [J]. Engineering Plastics Application, 2014, 42(9): 63-67.
- [18] 左银泽, 陈亮, 朱斌, 等. 纳米氧化锌负载氧化石墨烯/环氧树脂复合材料性能研究 [J]. 材料工程, 2018(5): 22-28.
Zuo Yinze, Chen Liang, Zhu Bin, et al. Properties of graphene oxide loaded by nano-ZnO/epoxy resin composites [J]. Journal of Material Engineering, 2018(5): 22-28.