

环氧树脂/SiO₂ 纳米复合材料性能的研究

惠雪梅 张 炜 王晓洁

(中国航天科技集团公司第四研究院 43 所,西安 710025)

摘要 采用直接共混法制备环氧树脂纳米复合材料,研究纳米 SiO₂ 的用量对纳米复合材料力学性能、耐热性以及粘度的影响。结果表明,当纳米 SiO₂ 用量为 3% 时,复合材料的综合性能最佳,其中冲击强度为 37.9 kJ/m²,弯曲强度为 192.8 MPa,弯曲弹性模量为 4.5 GPa,马丁耐热温度为 118℃。

关键词 环氧树脂 纳米 SiO₂ 纳米复合材料 性能

环氧树脂是目前普遍应用的先进复合材料树脂基体,具有优异的粘接性、力学性能、电绝缘性、化学稳定性,以及收缩率低、成型加工容易、应力传递性较好、成本低廉等优点。但环氧树脂固化后交联密度高,呈三维网状结构,存在内应力大、质脆、耐热性和耐冲击性差等缺点,在很大程度上限制了其在高新技术领域的应用^[1,2]。纳米粒子的问世,为环氧树脂的改性提供了新途径。由于纳米粒子具有独特的表面效应和量子尺寸效应,表现出较高的活性,很容易与环氧树脂中的某些官能团发生物理或化学作用,有可能提高复合材料的力学性能和热性能^[3~5]。

TDE-85 是一种三官能团高性能环氧树脂,具有稳定的饱和六元环,侧链上含有活性较高的环氧基,克服了双酚 A 型环氧树脂耐候性差、冲击性能差等缺点,具有高耐热温度、高强度、高粘接强度和优良的耐低温性及电绝缘性。但由于 TDE-85 的价格昂贵,不能单独使用,因此笔者采用环氧 E-51 和 TDE-85 作为树脂基体,加入一定量的纳米 SiO₂,制备环氧树脂/SiO₂ 纳米复合材料,研究纳米 SiO₂ 用量对复合材料力学性能、耐热性以及粘度特性的影响,为高性能复合材料的制备提供一定的试验基础。

1 实验部分

1.1 原材料

环氧树脂: E-51, 无锡树脂厂;
环氧树脂: TDE-85, 天津市津东化工厂;
纳米 SiO₂: 舟山明日纳米制造有限公司;
芳香胺固化剂: 化学纯, 上海试剂三厂;
环氧类稀释剂: 化学纯, 上海涂料有限公司;
硅烷偶联剂: KH-550, 南京曙光化工总厂;
丙酮: 工业级, 西安试剂厂。

1.2 仪器与设备

超声波清洗机: CQ250 型, 上海超声仪器厂;

高剪切乳化机: BME100L 型, 上海威宇机电公司;

电子万能试验机: DDS-10 型, 日本岛津公司;

旋转粘度计: NDJ-1 型, 上海天平仪器厂;

精密恒温浴槽: HC-4 型, 成都仪器厂;

马丁耐热试验箱: DL110A 型, 上海试验设备厂。

1.3 试样制备

(1) 纳米 SiO₂ 的表面处理

取纳米 SiO₂ 质量 0.5% ~1.0% 的 KH-550, 用 2 ~5 倍的丙酮稀释, 用超声波分散 30 min, 然后加入纳米 SiO₂ 充分搅拌、溶解, 放入烘箱烘干, 备用。

(2) 浇注体的制备

将环氧 E-51 和 TDE-85 混合加热至 90℃ 左右, 然后加入已表面处理的纳米 SiO₂, 用玻璃棒搅拌、溶解后, 采用高剪切分散 15 min(转速为 5000 r/min) 和超声波分散 15 min, 然后加入固化剂和稀释剂, 真空脱泡后浇入涂有脱模剂并预热好的钢模具中, 按一定程序升温固化, 冷却脱模后进行力学性能测试。

1.4 性能测试

弯曲性能按 GB/T 2570-1995 测试;

冲击性能按 GB/T 2571-1995 测试;

马丁耐热温度按 GB/T 1035-1970 测试;

粘度按 GB/T 2794-1995 测试。

2 结果与讨论

2.1 纳米 SiO₂ 用量对复合材料力学性能的影响

图 1 为纳米 SiO₂ 用量对环氧树脂/SiO₂ 纳米复合材料冲击强度的影响, 图 2 为纳米 SiO₂ 用量对环氧树脂/SiO₂ 纳米复合材料弯曲性能的影响。由图 1 和图 2 可见, 在纳米 SiO₂ 用量小于 5% 时, 随纳米

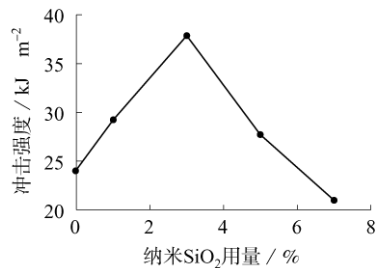


图1 纳米 SiO₂ 用量对环氧树脂/SiO₂ 纳米复合材料冲击强度的影响

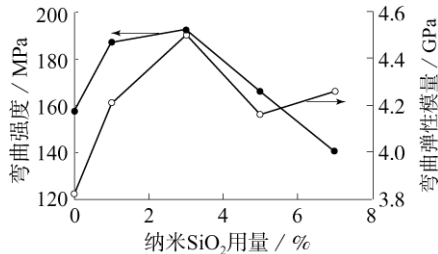


图2 纳米 SiO₂ 用量对环氧树脂/SiO₂ 纳米复合材料弯曲性能的影响

SiO₂ 用量的增加, 环氧树脂/SiO₂ 纳米复合材料的冲击强度、弯曲强度及弯曲弹性模量呈先升后降的趋势, 当纳米 SiO₂ 用量为 3% 时, 纳米复合材料的冲击强度、弯曲强度及弯曲弹性模量均达到最大值, 分别为 37.9 kJ/m²、192.8 MPa 和 4.5 GPa, 然后随着纳米 SiO₂ 用量的继续增加, 纳米复合材料的力学性能逐渐降低。这说明纳米 SiO₂ 粒子具有优良的填充特性, 起到了增强、增韧作用。弯曲弹性模量在纳米 SiO₂ 用量大于 5% 后略有上升, 可能与纳米 SiO₂ 团聚体在外力作用下部分解团聚有关。

一般而言, 材料的冲击性能与弯曲性能都与其本身内部缺陷或外部应力引起的裂缝或银纹有关, 因此材料的冲击强度和弯曲强度的改变均与材料中裂缝的扩展或消失有关^[6]。当复合材料受到外界应力作用时, 银纹会进一步发展成裂纹。纳米 SiO₂ 粒子对环氧树脂的增强增韧就是通过进入材料的裂缝空隙内部而产生作用的。纳米 SiO₂ 通过活性表面和活性原子中心与高分子链的作用力形成“丝状连接”结构, 使产生的裂缝又转化为银纹。由于裂缝被终止而转化为银纹阻断了断裂, 因此需要消耗更多的外界能量或更大的应力才能使材料断裂, 从而提高了复合材料的冲击性能和弯曲性能。当纳米 SiO₂ 粒子用量过多时, 会形成团聚体, 达到一定尺寸并且超过裂缝内部空隙体积时, 纳米 SiO₂ 粒子不能进入裂缝内部, 也不能使裂缝转化成银纹, 仅起到应力集中点作用, 从而使复合材料的冲击强度和弯

曲强度降低。

2.2 纳米 SiO₂ 用量对复合材料耐热性的影响

图 3 为纳米 SiO₂ 用量对环氧树脂/SiO₂ 纳米复合材料耐热性的影响。由图 3 可见, 随着纳米 SiO₂ 用量的增加, 马丁耐热温度呈现先升后降的趋势。当纳米 SiO₂ 用量为 3% 时, 马丁耐热温度达到最高, 为 118℃。这可能是由于纳米 SiO₂ 粒子的尺寸很小、比表面积大, 以及表面的物理和化学缺陷多, 起到了物理和化学交联点的作用, 增加了高分子链的刚性, 使链段在热应力作用下的运动变得困难^[7], 所以纳米复合材料的马丁耐热温度有所上升。随着纳米粒子用量的增加, 粒子间的团聚现象严重, 两者的相容性变差, 使纳米复合材料的马丁耐热温度有所降低。

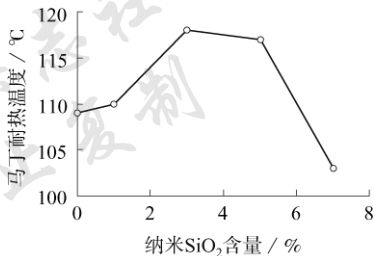


图3 纳米 SiO₂ 用量对环氧树脂/SiO₂ 纳米复合材料耐热性的影响

2.3 纳米复合材料固化过程的粘度特性

表 1 为纳米 SiO₂ 用量对环氧树脂/SiO₂ 纳米复合材料粘度的影响。由表 1 可见, 纳米 SiO₂ 用量越大, 纳米复合材料体系的初始粘度越大。这说明纳米 SiO₂ 的加入不但使环氧树脂从均一体系变成非均一体系, 呈现非牛顿特性, 而且对环氧树脂有增粘作用。此外, 纳米 SiO₂ 用量愈大, 混合体系粘度变化的速度愈快, 达到粘度平台所需的时间愈短。图 4 为 25℃ 时环氧树脂/SiO₂ 纳米复合材料粘度 - 时间曲线。

表 1 纳米 SiO₂ 用量对环氧树脂/SiO₂ 纳米复合材料粘度的影响

项 目	纳米 SiO ₂ 用量 / %			
	1	3	5	7
初始粘度 / Pa · s	0.187 5	0.287 5	0.487 5	0.55
达到粘度平台所需时间 / min	240 ¹⁾	100 ~110	70 ~80	35 ~45

注: 1) 试验结束时体系的粘度为 5.8 Pa · s, 未达到粘度平台。

一般认为, 粘度的改变与流体内部某种结构的形成有关^[8]。由于纳米 SiO₂ 粒子表面含有大量的羟基, 与环氧树脂分子链上的氧发生物理或化学结合的可能性大, 增强了纳米粒子与环氧基体的界面结合, 可能使体系的内部结构发生了变化。当纳米粒子用量过多时会发生团聚, 形成的团聚体内可能

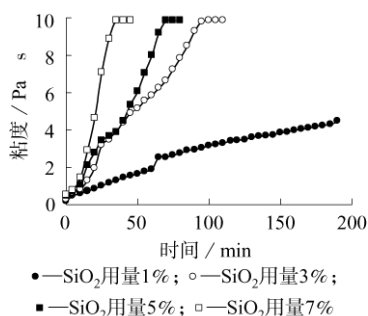


图 4 环氧树脂/SiO₂ 纳米复合材料粘度-时间曲线

带有许多不能运动的液体,从而使体系的粘度增加。

3 结论

(1) 纳米 SiO₂ 具有优良的填充特性,是增强增韧环氧树脂行之有效的办法。

(2) 当纳米 SiO₂ 用量为 3% 时,环氧树脂/SiO₂ 纳米复合材料的综合性能最佳。其中冲击强度为 37.9 kJ/m², 弯曲强度为 192.8 MPa, 弯曲弹性模量

为 4.5 GPa, 马丁耐热温度为 118℃。

(3) 当纳米 SiO₂ 用量为 3% 时,环氧树脂/SiO₂ 纳米复合材料的粘度适中,工艺性好。

参考文献

- 1 王德中. 环氧树脂生产与应用. 北京: 化学工业出版社, 2001.
- 2 钱军民, 李旭祥. 环氧树脂增韧增强改性研究进展. 中国塑料, 2001, 15(5): 12
- 3 朱曾惠. 纳米技术在复合材料中的应用. 化工新型材料, 1999, 27(10): 28
- 4 张玉龙, 李长德. 纳米技术与纳米塑料. 北京: 中国轻工业出版社, 2002.
- 5 张立德, 牟季美. 纳米材料和纳米结构. 北京: 科学出版社, 2001.
- 6 张金柱, 汪信, 陆路德, 等. 纳米无机粒子对塑料增强增韧的“裂缝与银纹相互转化”机理. 工程塑料应用, 2003, 31(1): 20
- 7 何曼君, 陈维孝, 董西侠, 等. 高分子物理. 上海: 复旦大学出版社, 2000.
- 8 陈平, 刘胜平. 环氧树脂. 北京: 化学工业出版社, 1999.

STUDY ON THE PROPERTIES OF EPOXY/SiO₂ NANO-COMPOSITES

Hui Xuemei, Zhang Wei, Wang Xiaojie

(The 43rd Institute of the Fourth Academy of CASC, Xi'an 710025, China)

ABSTRACT Epoxy nanocomposites was prepared by direct-blending methods. The influence of different nano-silica content on the mechanical property, heat resistance and viscosity of the epoxy nanocomposite was studied. The result shew that when the content of nano-silica was 3%, the best combined property of the epoxy nanocomposite could be achieved. The impact strength of the nanocomposites was 37.9 kJ/m², the flexural strength was 192.8 MPa, the flexural modulus was 4.5 GPa, and Martens temperature was 118℃.

KEYWORDS epoxy resin, nano-silica, nano-composite, property

塑料加工数据库开发成功

我国第一个塑料加工数据库系统,经北京化工大学塑料机械及塑料工程研究所多年研究,近日已开发成功。该系统设有塑料原料、助剂、制品、检测设备、企事业、专家、协会、学会以及科技成果等九大模块,共收录 20 多万条商业资讯和技术数据,具有智能化查询、数据编辑处理、专家查询和产品展示等功能。

(色通)

BASF 公司开发成功聚酰胺空气吸入歧管

德国 BASF 公司与 Mann Humme 公司合作开发成功第一批直接注入汽油的发动机常用空气吸入歧管及其部件,现已实际用于 Audi(奥迪) A4 2.0 型汽车 FSI 4V 系列产品。

“FSI”表示为分层注油,是一种新的技术,燃油直接注入发动机燃烧室,泄漏量小,燃油损失低,同时提高发动机功率和转矩,发动机没有排气回路,歧管系统更能适应高温和腐蚀性排放气体环境的要求。

歧管系统采用 BASF 公司的高热稳定玻纤增强 PA6 Ultramid,车身底部和内部部件材料为 Ultramid BGWG6,暴露的上部外壳选用 Ultramid B3EG6,钛灰色,粒状金属外观,符合 Audi 车发动机网络风格要求,不需再涂漆,虽然发动机室

环境苛刻, BASF 公司材料配方仍能确保外壳色泽稳定。上述两牌号均含 30% 玻纤,采用振动焊接法连接成密封系统。系统中其它部件也选用玻纤增强 PA6。关键部件包括转鼓阀、控制吸入管长度的密封罩和连续可调空气流量系统的凸轮。

(钟南)

埃克森美孚推出新型 LDPE

作为向聚乙烯薄膜市场供应树脂产品的主要生产商,埃克森美孚化工宣布将其新的 Exceed 茂金属线型低密度聚乙烯(mLLDPE)牌号投入市场。

这些新产品使薄膜在强度和挺度之间取得了出色的平衡,在保证达到终端客户需要的整体强度的同时,可以使产品有较好的挺度,这可以增加其产品的抗蠕变性,可以装运更重的货物。这种改进的挺度与强度平衡可以在不降低产品性能的同时大幅度降低成本。其潜在应用范围包括高强度装运袋、拉伸膜、卫生膜、衬垫和购物袋。拉伸膜生产商则可以利用更高密度的 Exceed 产品作为非粘层,可以具有比传统材料更好的抗穿刺性并保持负荷量。其它方面的应用还包括卫生膜、收缩膜、毛巾及纸巾的外包装、产品袋,以及农用薄膜。

(毅佳)