

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2024.02.025

长余辉粉体的含量和分散对环氧树脂性能的影响

宋卫科¹, 刘斌¹, 王跃毅²

(1. 甘肃恒和交通工程科技开发有限公司, 兰州 730070; 2. 四川大学空天科学与工程学院, 成都 610065)

摘要: 将长余辉粉体(LAP)分散于树脂涂层制备的蓄能自发光涂层在安全标识领域具有广阔的应用前景, LAP在树脂中的分散性对涂层材料性能具有重要影响。以环氧树脂(EP)为基体, 以球磨共混的方式在EP基体中加入不同含量的LAP用以制备EP/LAP自发光复合材料。研究了不同LAP含量及球磨工艺对复合材料结构、发光效果、摩擦性能及力学性能的影响。利用扫描电子显微镜和傅里叶变化红外光谱观察和分析了EP/LAP复合材料的断裂形貌和组分相互作用。结果表明, 球磨有效改善了LAP在EP中的分散性, 提升了材料发光均匀性、热稳定性、力学性能, 降低了摩擦系数。LAP未对EP的化学固化反应过程产生影响, 两者未发生化学反应, EP/LAP复合材料可以实现有效固化。LAP含量过高不利于复合材料的力学性能和摩擦性能。在LAP添加量为5份时, 经球磨制备的EP/LAP复合材料具有最佳的综合性能, 摩擦系数降低至0.12, 拉伸强度提升至28.77 MPa, 同时发光均匀性得到有效提升。此外, EP/LAP复合材料表现出良好的发光效果。

关键词: 环氧树脂; 长余辉粉体; 球磨; 自发光; 力学性能; 摩擦性能

中图分类号: TQ422 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2024)02-0162-06

Effect of long afterglow powder content and dispersion on performances of epoxy resin

SONG Weike¹, LIU Bin¹, WANG Yueyi²

(1. Gansu Henghe Traffic Engineering Technology development Co., Ltd., Lanzhou 730070, China;

2. School of Aeronautics and Astronautics, Sichuan University, Chengdu 610065, China)

Abstract : The energy storage self-luminous coating prepared by dispersing the long afterglow powder (LAP) in the resin coating has a broad application prospect in the field of security marking. The dispersion of the LAP in the resin has an important influence on the performances of coating materials. Epoxy resin (EP) was used as the substrate, and different contents of LAP were added into EP substrate by ball milling for blending to prepare EP/LAP self-luminous composite. The effects of different LAP contents and ball milling technology on the structure, luminescence, friction and mechanical properties of the composite were studied. The fracture morphology and interactions between components of EP/LAP composites were observed and analyzed by scanning electron microscope and Fourier infrared spectrometer. The results show that the dispersion of LAP in EP is effectively improved by ball milling, and the luminous uniformity, thermal stability, mechanical properties of the composite are improved, the frictional coefficient is decreased. LAP has no effect on the chemical curing reaction process of EP, there is no chemical reaction between LAP and EP, and EP/LAP composite can be cured effectively. Excessive LAP content has adverse effects on the mechanical properties and friction properties of the composite. When the addition amount of LAP is 5 phr, the composite has the best comprehensive performances. The friction coefficient of EP/LAP composite is reduced to 0.12, the tensile strength is increased to 28.88 MPa, and the luminous uniformity is effectively improved. In addition, the EP/LAP luminescent composite shows good luminescent effect.

Keywords : epoxy resin ; long afterglow powder ; ball milling ; self-luminous ; mechanical property ; frictional property

基金项目: 国家自然科学基金青年项目(52203047), 四川省自然科学基金面上项目(2022NSFSC0358)

通信作者: 王跃毅, 博士, 副研究员, 研究方向为高性能树脂合成及功能涂料设计与开发

收稿日期: 2023-11-28

引用格式: 宋卫科, 刘斌, 王跃毅. 长余辉粉体的含量和分散对环氧树脂性能的影响[J]. 工程塑料应用, 2024, 52(2): 162–167.

SONG Weike, LIU Bin, WANG Yueyi. Effect of long afterglow powder content and dispersion on performances of epoxy resin[J]. Engineering Plastics Application, 2024, 52(2): 162–167.

近年来,随着自动驾驶及城市道路交通安全警示等要求不断提高,长余辉粉体(LAP)材料作为一种蓄能自发光填料受到广泛关注^[1-2]。在安全标识领域,将LAP引入树脂涂层可以有效提升标识涂层的夜间标识及指示照明作用,如在无照明设施的夜间为司机与行人提供应急照明和在受灾场合为受困人员提供指示,可以有效降低交通事故并最大限度保证受困人员的人身安全^[3]。长余辉发光材料可主动吸收太阳光、灯光等可见光,然后在黑暗中保持长时间发光效果,因而被广泛应用在自发光涂层领域^[4]。

环氧涂层具有优异的耐碱性、抗化学药品性,附着力强,广泛用作化工和煤矿设施的防腐涂层等^[5-7]。因此,以环氧树脂(EP)作为自发光材料的树脂基体,具有很好的应用前景^[8-11]。目前,相关研究通过配方设计等方法对自发光涂层进行了有效优化,获得了较好的发光效果。但是,LAP在树脂基体中极易团聚,容易形成应力集中导致局部应力增大,使得材料的力学性能下降,限制自发光涂层的应用范围^[12]。此外,有关LAP分散性和含量对自发光涂层的耐摩擦性能和耐热性的影响研究较少,而这对于自发光涂层的稳定性和可靠性至关重要^[13]。

笔者以EP为基体,结合LAP无机材料,通过球磨共混开发了一种EP自发光复合材料,表征了其发光效果、摩擦性能和拉伸强度等关键性能,并研究了填料分散性和含量对树脂基体断面形貌和热稳定性的影响,探讨了填料的增强机理和与树脂的相互作用,为制备高性能及功能型发光EP涂层提供了研究基础和思路。

1 实验部分

1.1 主要原材料

EP:E-51,常熟佳发化学有限责任公司;

LAP (SrAl_2O_4):大连路明发光科技股份有限公司;

固化剂甲基六氢苯酚:阿尔法化学技术有限公司;

促进剂2,4,6-三(二甲氨基甲基)苯酚:DMP-30,上海麦克林科学有限公司。

1.2 主要仪器及设备

电子万能试验机:5576,美国INSTRON公司;

扫描电子显微镜(SEM):Nova NanoSEM 450,美国FEI公司;

全方位行星球磨机:OPBM-2,深圳市辉煌达精密机械有限公司;

傅里叶变换红外光谱(FTIR)仪:Nicolet 6700,美国Thermal Scientific公司;

热重(TG)分析仪:TG 209 F1 Libra,德国耐驰公司;

多功能摩擦磨损试验机:UMT-2,美国CETR公司;

荧光光谱仪:FluoroMax-4,日本HORIBA公司。

1.3 试样制备

预先按表1的配方将EP与LAP混合均匀,将其放入球磨罐进行球磨共混(2 h, 400 r/min)得到EP混合浆料。按照表1的配方将固化剂和促进剂加入EP混合浆料,搅拌均匀,在0.08 MPa下进一步除去混合体系中的气体,最后浇入相应模具固化,制备后续测试所需试样。

表1 EP复合材料配方

Tab. 1 Formulation of EP composites

Samples	EP/phr	LAP/phr	Curing agent/phr	Accelerant/phr	Ball-milling
1 [#]	100	0	89	1	No
2 [#]	95	5	84.55	0.95	No
3 [#]	95	5	84.55	0.95	Yes
4 [#]	90	10	80.10	0.90	Yes
5 [#]	80	20	71.20	0.80	Yes

1.4 测试与表征

1.4.1 FTIR 测试

测试范围为4 000~500 cm^{-1} ,采用KBr压片法进行测试。

1.4.2 TG 测试

在流动氮气中进行测试,升温速率为15 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$,最高温度为800 $^{\circ}\text{C}$ 。

1.4.3 SEM 表征

采用SEM观察试样的拉伸断面形貌。

1.4.4 力学性能测试

按照GB/T 2567-2008进行拉伸性能的测试,标距为50 mm,拉伸速度为10 mm/min,每组样条重复3次,取平均值作图。

1.4.5 摩擦性能测试

将试样在摩擦磨损试验机上进行往复摩擦磨损试验测试(球盘),以GCr15钢球为对磨副(直径6.35 mm),测试条件为:室温干摩擦、载荷8 N、行程5 mm、速度9 mm/s、时间10 min。试验重复3次^[10]。

1.4.6 发光效果测试

发射光谱测定:通过荧光光谱仪对不同配方试样进行发射光谱测试。

发光状态测定:将不同配方试样置于相同光照条件下,照射相同时间,然后将不同配方试样置于相同无光环境,通过数码相机对不同配方试样不同时间的发光状态进行拍摄。

2 结果与讨论

2.1 FTIR 分析

图1为LAP,EP和EP/LAP复合材料的FTIR谱图。图1中,3 430 cm^{-1} 处为EP固化过程中产生的羟基峰。在1 738 cm^{-1} 处出现了酯羰基伸缩振动峰,这是因为EP的环氧基开环和固化剂的酸酐反应生成了酯键^[10]。将EP/LAP复合材料和纯EP的FTIR曲线对比,发现没有出现新的特征吸收峰,也没有出现原有特征吸收峰消失的现象,说明采用球磨共混法添加的LAP对EP的固化过程并没有明显影响,且不与EP的官能团发生化学反应,EP/LAP复合材料可以采用EP固化工艺实现有效固化。

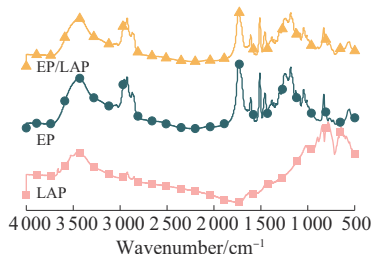


图1 LAP,EP和EP/LAP复合材料的FTIR谱图

Fig. 1 FTIR spectrum of LAP, EP and EP/LAP composite

2.2 热稳定性分析

图2和表2分别为球磨处理前后不同LAP含量的EP/LAP复合材料试样TG曲线和分析数据。由图2和表2可以看出,EP及LAP/EP复合材料在氮气气氛中的热降解过程只有一个阶段。纯EP的初始热降解温度($T_{5\%}$) (失重率为5%时的温度)为271.57 $^{\circ}\text{C}$ 。随温度升高,EP骨架会发生断裂,迅速失重,并发生交联成炭反应。直接将LAP与EP共混,由于LAP在树脂基体内较大的团聚体导致EP基体与固化剂混合后不能充分接触,难以形成高度交联,且极易形成微孔等缺陷,导致复合材料热稳定性有所下降^[14]。球磨后,在EP中添加5份、10份和20份LAP后,复合材料的 $T_{5\%}$ 分别提升了85.16, 92.77, 67.82 $^{\circ}\text{C}$ 。这是因为球磨改善了LAP在树脂基体内的分散性,使其和固化剂混合后可以快速实

现均匀混合和交联固化。同时,LAP较高的热稳定性和比热容,使其在高温条件下可以吸收更多的热,使复合材料的分解温度得到提高^[15]。由于LAP对EP固化过程影响较小,可以看出,不同LAP含量的复合材料最大失重速率温度(T_{max})较纯EP变化不大,但由于LAP极佳的热稳定性,复合材料800 $^{\circ}\text{C}$ 下的残炭率($R_{800\text{ }^{\circ}\text{C}}$)较纯EP有所提高。

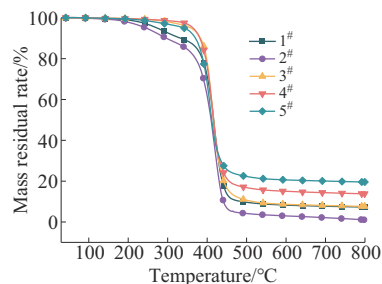


图2 不同试样的TG曲线

Fig. 2 TG curves of different samples

表2 不同试样的TG分析数据

Tab. 2 TG analysis data of different samples

Samples	$T_{5\%}/^{\circ}\text{C}$	$T_{\text{max}}/^{\circ}\text{C}$	$R_{800\text{ }^{\circ}\text{C}}/\%$
1 [#]	271.57	417.23	7.29
2 [#]	242.75	416.56	1.08
3 [#]	356.73	417.51	7.65
4 [#]	364.34	416.47	13.80
5 [#]	339.39	406.59	19.56

2.3 摩擦性能分析

图3为球磨处理前后不同LAP含量的EP/LAP复合材料试样摩擦系数。由图3可知,直接将LAP与EP共混,并没有很好改善复合材料的摩擦性能,反而使摩擦系数明显增大。这是由于LAP在树脂基体内的不均匀分散导致复合材料摩擦系数增大^[16]。球磨处理后,LAP的加入使得复合材料的摩擦系数有一定程度的降低。这是由于LAP在树脂基体内均匀分散,可以填补和减少环氧树脂固化过程中形成的微孔,使得复合材料表面更加平整光滑。此外,在摩擦进行的过程中,添加的LAP可以

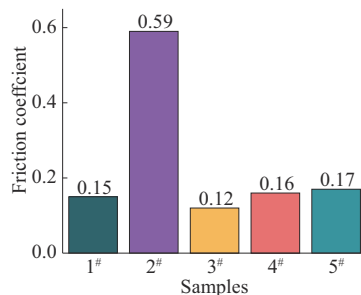


图3 不同试样的摩擦系数

Fig. 3 Friction coefficients of different samples

承载应力,减缓因摩擦剪切力而导致复合材料基体粗糙度增加的现象^[17]。但LAP过多时,会在树脂基体中发生团聚,团聚后的LAP容易从EP中剥离导致复合材料表面的粗糙度增加,故LAP含量过大时材料表现出摩擦系数增大的现象。

2.4 拉伸性能分析

图4为球磨处理前后不同LAP含量的EP/LAP复合材料试样拉伸强度。由图4可知,当直接将LAP和EP共混时,复合材料的拉伸强度相较于纯EP降低。这是由于,LAP在树脂基体内的不均匀分散导致复合材料拉伸强度下降。球磨处理后,当LAP添加量为5份时,复合材料有最佳的拉伸强度,达到了28.77 MPa,与纯EP相比提高了35.71%。这是因为纯EP基体脆性较强,当受到外力作用时,脆性基体中裂纹段应力集中明显,破坏迅速。体系中加入刚性粒子LAP时,刚性粒子与EP界面结合处产生一定数量的微裂纹,不断吸收外力的能量,拉伸强度提高^[18]。当LAP添加量超过5份时,随着填料含量的增加复合材料拉伸强度逐渐降低,LAP添加量达到20份时复合材料拉伸强度最低。这是因为过量的填料在EP基体中易团聚,分散性变差,导致应力集中,使得材料的强度降低^[19]。此外,随着填料的不断增加,复合材料中的EP所占的比例不断减小,形成的有效化学键与化学交联逐渐减少,导致拉伸强度下降。

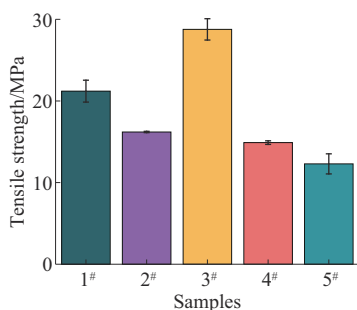


图4 不同试样的拉伸强度

Fig. 4 Tensile strengths of different samples

2.5 拉伸断裂面的SEM分析

图5为球磨处理前后不同LAP含量的EP/LAP复合材料试样拉伸断面微观形貌图。从图5a可以看出,纯EP的拉伸断面裂纹平直,表现出典型的脆性断裂特征;将LAP直接与EP共混,所得复合材料中LAP存在较大团聚,分布不均匀,所制备的复合材料的拉伸断面局部出现褶皱,如图5b所示;球磨处理后,LAP含量为5份的复合材料断面裂纹不规则,褶皱较多,呈现出韧性断裂特征,如图5c所示,

且从图5c中未发现明显的颗粒存在,这表明LAP在树脂内分布较好,被树脂很好地包覆;从LAP含量为10份的图5d中可以看出复合材料褶皱减少,裂纹趋于平直,此外,从图5d中还可以观察到明显的颗粒状聚集及较多的裂纹。这些裂纹是由于填料发生团聚,导致应力集中而产生的,这使得材料的强度下降。

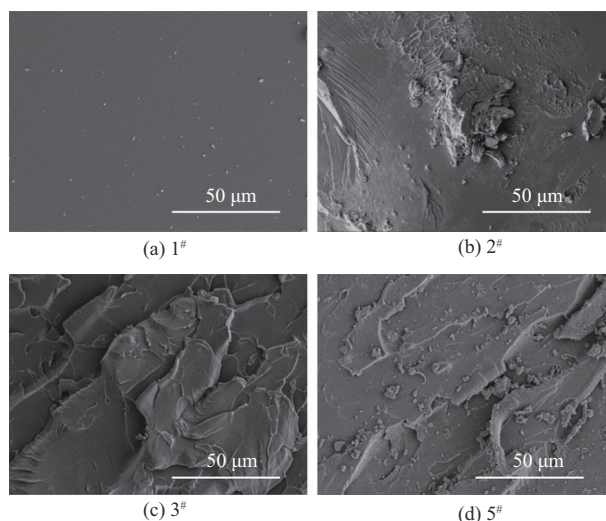


图5 不同试样的拉伸断面微观形貌

Fig. 5 Micro-morphology of tensile cross-sections of different samples

2.6 发光性能分析

图6为球磨处理前后不同LAP含量的EP/LAP复合材料试样发光效果。从图6可以看出,直接将LAP与EP共混,可以明显观察到LAP团聚的现象。球磨处理后,LAP的发光均匀性得到有效提升。LAP含量为20份时的发光效果最为明显。在黑暗环境中经过2 h静置后,不同LAP含量的EP/LAP复合材料仍然具有较好的发光效果。以上结果进一步表明球磨改善了LAP在树脂基体内的分散性,有效提升了材料的发光均匀性。

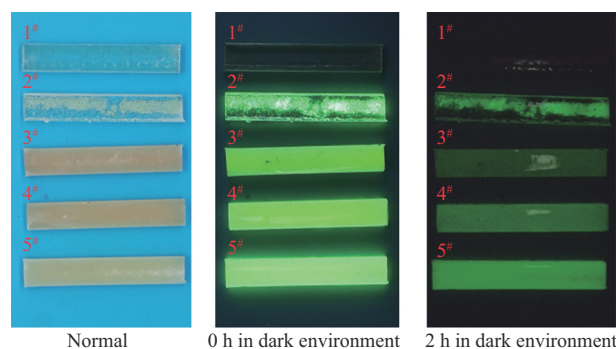


图6 不同试样发光效果

Fig. 6 Luminous effects of different samples

图7为不同试样的发射光谱。由图7可以看出,材料经过球磨处理后发光强度增强。这可归因于LAP改善的分散性和更细小的粒径^[20]。此外,随着LAP含量的增加,材料发光强度也在提升,同时发射光谱峰向长波方向移动。这是由于LAP含量增加会导致激发和发射过程中的能量传递和散射效应增强,从而改变了发射光谱的发光强度和峰位^[21]。

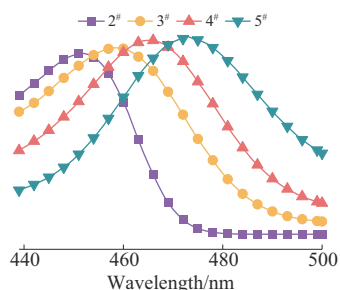


图7 不同试样的发射光谱

Fig. 7 Emission spectra of different samples

3 结论

(1)将LAP填料通过球磨方式添加到EP中,制备了一种EP/LAP自发光复合材料。

(2)球磨处理工艺可以有效改善LAP的分散性和发光性能。

(3)LAP可赋予复合材料显著的自发光性能,但LAP含量过高不利于复合材料的力学性能和摩擦性能。

(4)当LAP添加量为5份时,通过球磨制备的EP/LAP自发光复合材料表现出优异的力学性能、耐摩擦性能、热稳定性和发光性能,具有广阔的应用前景。

参考文献

- [1] 席作为,饶军应,梅世龙,等.基于长余辉发光涂料隧道中间段运营亮度检测最优控量研究[J].水利规划与设计,2022(9):106-112.
XI Zuowei, RAO Junying, MEI Shilong, et al. Research on the optimal control quantity of operation brightness detection in the middle section of tunnel based on long afterglow luminescent paint [J]. Water Resources Planning and Design, 2022(9):106-112.
- [2] 唐永鑫,聂立武.环氧树脂掺量对发光树脂透水混凝土性能的影响[J].应用化学,2022,39(11):1 665-1 671.
TANG Yongxin, NIE Liwu. Effect of epoxy resin content on the performance of luminous resin permeable concrete[J]. Chinese Journal of Applied Chemistry, 2022, 39(11):1 665-1 671.
- [3] 黄子群,吕少霞,潘文豪.稀土配合物掺杂PMMA树脂的合成及其发光研究[J].广州化工,2016,44(14):52-54.
HUANG Ziqun, LYU Shaoxia, PAN Wenhao. Synthesis and luminous of rare earth complexes doped PMMA resin[J]. Guangzhou Chemical Industry, 2016, 44(14):52-54.
- [4] SHEN Y, XIA Y F, LI P, et al. Microwave-assisted synthesis of room temperature long persistent luminescent materials and their imaging applications[J]. Crystals, 2023, 13(4). DOI: 10.3390/cryst13040705.
- [5] 李华山,赵瑞云,于本水,等.无溶剂环氧涂料在深海环境防腐性能研究与应用[J].涂料工业,2023,53(3):78-83.
LI Huashan, ZHAO Ruiyun, YU Benshui, et al. Corrosion resistance research and application of solvent-free epoxy coatings in deep-sea environment[J]. Paint & Coatings Industry, 2023, 53(3): 78-83.
- [6] 黄一伦,范晔,李虎,等.基于纳米纤维素快干型水性环氧涂料的制备及应用[J].中国涂料,2023,38(3):44-51.
HUANG Yilun, FAN Ye, LI Hu, et al. Preparation and application of fast drying waterborne epoxy coatings based on nano cellulose [J]. China Coatings, 2023, 38(3):44-51.
- [7] 颜东,钟萍,袁建新,等.纳米材料的表面修饰及其改性环氧涂料耐蚀性能的研究进展[J].材料保护,2022,55(12):156-165.
YAN Dong, ZHONG Ping, YUAN Jianxin, et al. Research progresses on surface modification of nanomaterials and anti-corrosion performance of corresponding modified epoxy coatings [J]. Materials Protection, 2022, 55(12):156-165.
- [8] MAVINKERE R S, JYOTISHKUMAR P, KRITTIRASH Y, et al. Toughened bioepoxy blends and composites based on poly(ethylene glycol) -block-poly(propylene glycol) -block-poly(ethylene glycol) triblock copolymer and sisal fiber fabrics: A new approach [J]. Construction and Building Materials, 2021, 271. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2020.121843.
- [9] KWON W, HAN M, KIM J, et al. Comparative study on toughening effect of PTS and PTK in various epoxy resins[J]. Polymers, 2021, 13(4). DOI:10.3390/polym13040518.
- [10] 杨璐璐.改性环氧树脂的制备与性能研究[D].洛阳:河南科技大学,2022.
YANG Lulu. Preparation and properties of modified epoxy resin [D]. Luoyang:Henan University of Science and Technology, 2022.
- [11] 朱思斌,张霁,许飞,等.纳米SrAl₂O₄/环氧长余辉发光涂料的制备及性能研究[J].上海涂料,2013,51(2):11-14.
ZHU Siyu, ZHANG Ji, XU Fei, et al. Preparation and properties of nano-SrAl₂O₄/epoxy long-afterglow luminescent coatings[J]. Shanghai Coatings, 2013, 51(2):11-14.
- [12] 张凯.共沉淀制备铈掺杂铝石榴石荧光粉及其发光性能研究[D].上海:上海交通大学,2008.
ZHANG Kai. A study on the co-precipitation preparation and luminescence behavior of ce-doped yttrium aluminum garnet phosphor[D]. Shanghai:Shanghai Jiao Tong University, 2008.
- [13] 朱亚楠.织物夜光涂层整理及性能研究[D].无锡:江南大学,2011.
ZHU Yanan. Study on the preparation and properties of fabric luminous coating[D]. Wuxi:Jiangnan University, 2011.

- [14] 刘杭忠. 高温硫化硅橡胶/无机填料(0、1和2维)复合材料的制备及性能研究[D]. 福州:福建师范大学,2017.
- LIU Hangzhong. Preparation and properties of HTV silicone rubber/inorganic filler (0, 1 and 2 dimensions) composites[D]. Fuzhou:Fujian Normal University,2017.
- [15] 肖婉萍,周德文,吕满庚,等. 纳米填料对含长链取代基液晶环氧树脂固化动力学及热性能的影响[J]. 复合材料学报,2012,29(1):1-7.
- XIAO Wanping, ZHOU Dewen, LYU Mangeng, et al. Effect of nano-fillers on curing kinetics and thermal property of liquid crystalline epoxy resins with long chain substituents[J]. Acta Materiae Compositae Sinica,2012,29(1):1-7.
- [16] 王梅桂,王湘玲,叶相元. 氨基化氟化石墨烯增强热塑性聚氨酯的制备与性能研究[J]. 表面技术,2022,51(9):141-150.
- WANG Meigui, WANG Xiangling, YE Xiangyuan, et al. Preparation and properties of the amino-modified fluorinated graphene enhanced thermoplastic polyurethane[J]. Surface Technology, 2022,51(9):141-150.
- [17] SHEN M, LI B, JI D, et al. Effect of contact stress on the tribology behaviors of PTFE/316L seal pairs under various abrasive-contained conditions[J]. Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part J:Journal of Engineering Tribology, 2021,235(3):639-652.
- [18] JIN Q, ZHU L, MADINIYETI J, et al. Influence of active inorganic fillers on the physical and mechanical properties of polyvinyl chloride wood-plastic composites when immersed[J]. Biore-sources, 2020,16(1):789-804.
- [19] LUNA C B B, FERREIRA E S B, SIQUEIRA D D, et al. Electrical nanocomposites of PA6/ABS/ABS-MA reinforced with carbon nanotubes (MWCNTf) for antistatic packaging[J]. Polymer Composites,2022,43(6):3 639-3 658.
- [20] 郭易芬. (Y,Gd)₂O₃:Eu³⁺纳米粉体的制备及发光性能研究[D]. 沈阳:沈阳大学,2009.
- GUO Yifen. Preparation and optical properties of (Y,Gd)₂O₃:Eu³⁺ nano-powders[D]. Shenyang:Shenyang University,2009.
- [21] 陈超. 发光Lyocell纤维的制备及结构与性能的研究[D]. 上海:东华大学,2013.
- CHEN Chao. Study on the preparation, structure and properties of luminescent lyocell fibers[D]. Shanghai: Donghua University, 2013.