

不同结构的颗粒填充对环氧树脂纳米复合材料性能的影响

Effect of Nano-particles with Different Structure
on Properties of Epoxy Resin Nanocomposite

王 娜, 李明天, 张军旗, 张劲松

(中国科学院金属研究所, 沈阳 110016)

WANG Na, LI Ming-tian, ZHANG Jun-qi, ZHANG Jin-song

(Institute of Metal Research, The Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, China)

摘要: 通过溶液共混法制备了环氧树脂/纳米介孔 MCM-41 和环氧树脂/纳米 SiO₂ 复合材料, 研究了结构不同的填充颗粒、不同的填充颗粒含量及其复合材料的分散性与力学性能。结果表明, 由于这种具有双重纳米结构(纳米级颗粒尺寸和纳米级的介孔结构)的介孔分子筛 MCM-41 能与基体形成新型网络复合结构, 因此在纳米介孔 MCM-41 的含量适当(小于 10%, 质量分数, 下同)时, 纳米介孔 MCM-41 能均匀地分散在环氧树脂基体中, 有效地提高复合材料的拉伸强度。而含量较高(不低于 5%)的实心纳米 SiO₂ 将在环氧树脂基体中产生大量团聚体, 使复合材料的拉伸强度降低。

关键词: 纳米复合材料; 纳米介孔 MCM-41; 纳米 SiO₂; 环氧树脂; 分散性

中图分类号: TQ 327 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2004)09-0060-05

Abstract: Two kinds of epoxy resin/nano-sized mesoporous MCM-41 and epoxy resin/nanometer-SiO₂ composites were prepared by solution blending. The effect of particulates with different structure and the content of the particulates on the disperse properties and mechanical properties was studied. The result showed that nano-mesoporous MCM-41 (less than 10%, mass fraction) could disperse homogeneously in the epoxy resin because dual nano-structure MCM-41 (nano-sized particle and nano-sized pore structure) could form novel nanonetwork composite with the matrix, as a result the tensile properties were raised efficiently. When the content of solid nanometer-SiO₂ was equal to or more than 5% (mass fraction), the tensile properties of the composite decreased because of the agglomerates of nanometer-SiO₂.

Key words: nanocomposite; nano-sized mesoporous MCM-41; nano-SiO₂; epoxy resin; dispersion

无机刚性粒子填充是增韧增强聚合物基体的一种简便而行之有效的方法, 文献中报道多是用纳米 SiO₂ 粉, 纳米 TiO₂ 粉直接或是经过表面改性^[1, 2]后填充到聚合物中以期达到对聚合物增强、增韧的目的。本课题曾报道了用具有双重纳米结构(纳米级颗粒尺寸和纳米级的介孔结构)的介孔分子筛 MCM-41 粉体增强环氧树脂^[3], 当 MCM-41 用做刚性填料填充在聚合物基体中, 在一定的实验条件下, 有机高分子链可进入到介孔孔道中, 延伸到孔口处的有机高分子链可与聚合物基体产生较强的界面相互作用, 增加二者的相容性和防止纳米粒子在树脂基体中的团聚。

本工作用溶液共混法采用相同的工艺条件同时制备环氧树脂/MCM-41 和环氧树脂/纳米 SiO₂ 复合材料, 考察并比较由于结构不同的填充颗粒、不同的填充颗粒含量及其造成的复合材料的分散性与拉伸性能的

差别, 并用扫描电镜观察。

1 实验方法

1.1 主要原材料

环氧树脂; 纳米 SiO₂, 比表面积大于 600m²/g, 平均粒径 80nm, 南京海泰纳米材料有限公司; 介孔分子筛 MCM-41 的合成见参考文献[3], 实验室自制。为了消除填充颗粒的形状和尺寸对复合材料性能的影响, 本工作合成的介孔分子筛填料均为球形, 单分散, 颗粒粒径为 80~100nm, 具有长程有序的规则的六方孔道结构。结构参数: 比表面积为 732.2639m²/g, 孔径为 3.5677nm, 孔容为 0.8599cm³/g。

1.2 环氧树脂纳米复合材料的制备方法

将环氧树脂分别与不同质量分数的介孔分子筛 MCM-41 和纳米 SiO₂ 粉末混合, 用 XQM 型球磨机球

磨6h。在球磨后的液体混合物中加入固化剂搅拌均匀,抽空脱气去除溶剂后,浇入预热模具中固化,得到环氧树脂/MCM-41和环氧树脂/纳米SiO₂复合材料。

1.3 环氧树脂纳米复合材料的性能测试

用 Philips EM 420 型透射电子显微镜观察介孔 MCM-41 和纳米 SiO₂ 在环氧树脂低聚物/ MCM-41, 环氧树脂低聚物/ 纳米 SiO₂ 中的分布。用 Instron 1211 按 GB/ T1040- 92 标准测试环氧树脂/ MCM-41 和环氧树脂/ 纳米 SiO₂ 复合材料的拉伸性能(环氧树脂与 MCM-41, 纳米 SiO₂ 用量比为 100/ 0, 100/ 2. 5, 100/ 5, 100/ 8, 100/ 10) , 拉伸速度为 10mm/ min。用 LEO1450 扫描电子显微镜观察复合试样的拉伸断面。

2 结果与讨论

2.1 分散液中介孔分子筛颗粒和纳米 SiO₂ 颗粒的分散性

在复合体系中,对于相同的介孔分子筛 MCM-41 和纳米 SiO₂ 填加量,其颗粒在基体中的分散状态是不同的。当填加量为 2. 5% (质量分数,下同),5% 时,

MCM-41 颗粒基本呈单分散状态分散在基体中(图 1a, b);当填加量为 10% 时, MCM-41 颗粒的分散开始出现不均匀状态,在某些位置出现了颗粒的聚集,但没有团聚体出现(图 1c)。而对于纳米 SiO₂, 填加含量在 2. 5% 时,其在复合物中的分散比较均匀(图 2a), 填加含量在 5%, 10% 的纳米 SiO₂, 出现严重的团聚现象(图 2 b, c), 这与其他一些研究小组对于未处理纳米 SiO₂ 的结果相似^[4, 5]。无机纳米粒子的活性高、粒径小、表面积大,容易聚集成尺寸超过纳米数量级的团聚体。容敏智等^[4]采用辐射接枝聚合的方法使纳米 SiO₂ 团聚体转变成纳米复合物的微结构(包括纳米颗粒、接枝的或均聚的聚合物), 刘竞超等^[5]对纳米 SiO₂ 进行偶联修饰与超声波处理,但分散相尺寸仍然大于纳米 SiO₂ 的原始尺寸。本工作使用的 MCM-41 具有双重纳米结构(纳米级颗粒尺寸和纳米孔道结构), 在一定的条件下,环氧树脂高分子链能插入介孔孔道中, 延伸到孔口处的环氧基团可与基体环氧发生键合作用,形成网状结构,从而避免了颗粒间团聚现象的发生,有利于其在基体中的分散。

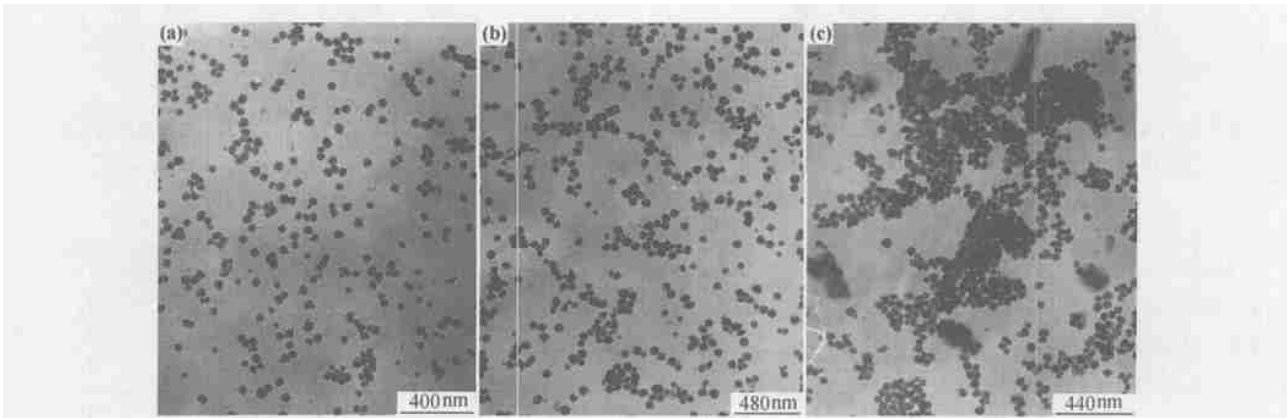


图1 含有不同质量分数 MCM-41 的环氧树脂低聚物/ MCM-41 复合材料的 TEM 照片
Fig. 1 TEM images of epoxy resin oligomer/ MCM-41 nanocomposite with MCM-41 of different mass fraction
(a) 2. 5%; (b) 5%; (c) 10%

2.2 介孔 MCM-41 填充颗粒和纳米 SiO₂ 颗粒填充对基体拉伸性能的影响

颗粒填充聚合物复合材料的拉伸性能与两相界面相互作用的本质关系密切,并可通过应力传递和诱导基体剪切屈服而影响材料的整体行为^[6]。从图 3 可以看出,随着 MCM-41 含量的增加,环氧树脂/ MCM-41 复合材料的拉伸强度先增加,后降低。在填加量为 2. 5% 时,达到最大值,拉伸强度比基体树脂提高了 92. 6%。对于环氧树脂/ 纳米 SiO₂ 复合材料, 纳米 SiO₂ 粉含量为 2. 5% 时,其拉伸强度比基体有所提高,填加含量在 5%, 8%, 10% 时,拉伸强度与基体相比,

分别有不同程度的降低。实心氧化硅粉的填加量越高,拉伸强度降低得越多,与刘竞超等的结果相近^[5]。对于纳米级介孔 MCM-41/ 环氧树脂复合材料体系,在 MCM-41 内,外表面不同的键羟基与环氧树脂具有一定的相容性,在长时间的共混过程中,环氧基团可进入介孔的孔道中形成网络结构,并且使孔口处的环氧基团与基体环氧产生了较强的界面相互作用,增加了两者的相容性^[7]。可见,在对两种填料都未加任何修饰与处理时,由于介孔 MCM-41 的特殊结构,使其与基体的粘结性能要好于纳米 SiO₂ 粒子与基体间的界面粘结。

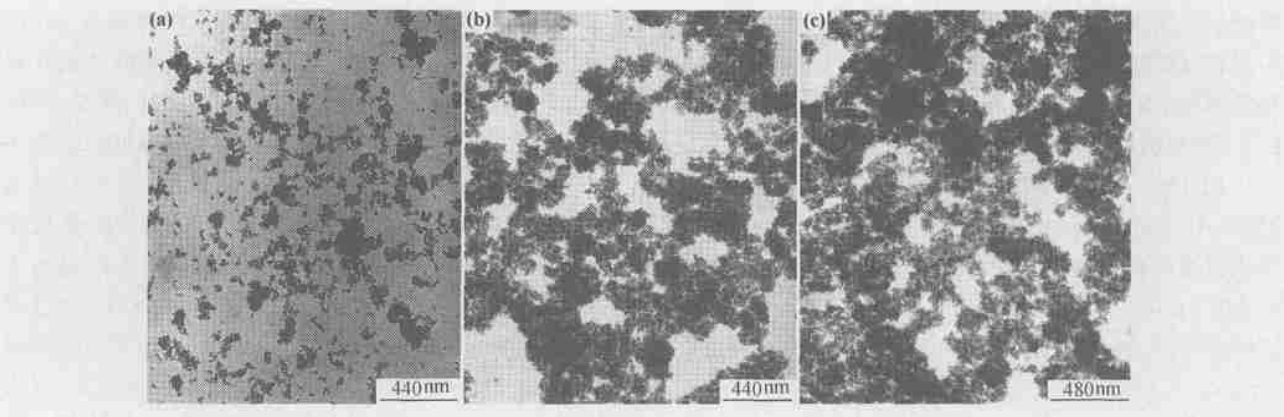


图2 含有不同质量分数纳米 SiO₂ 的环氧树脂低聚物/ 纳米 SiO₂ 复合材料的 TEM 照片

Fig. 2 TEM images of epoxy resin oligomer / nano-SiO₂ nanocomposite with nano-SiO₂ of different mass fraction
(a) 2.5%; (b) 5%; (c) 10%

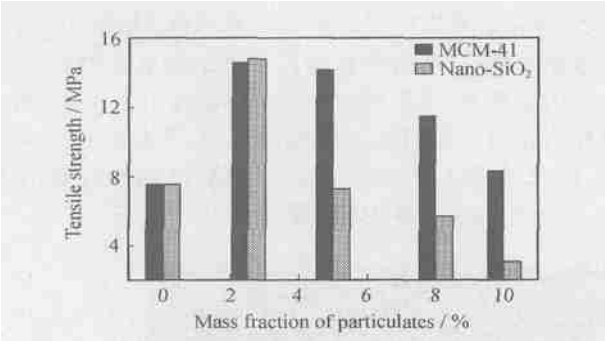


图3 环氧树脂复合材料的拉伸强度与填充颗粒含量间关系
Fig. 3 Tensile strength of epoxy resin composites as a content function of particulates

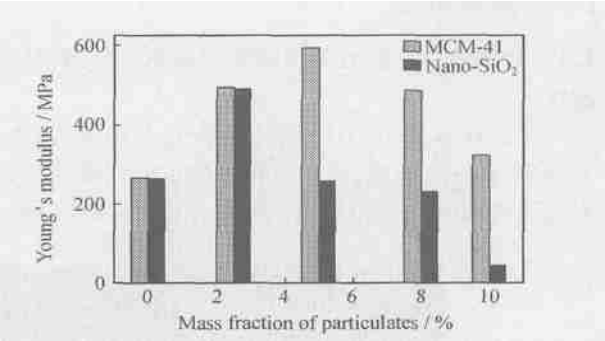


图4 环氧树脂复合材料的杨氏模量与填充颗粒含量间关系
Fig. 4 Young's modulus of epoxy resin composites as a content function of particulates

从图 4 可以看出, 在填加 5% 纳米介孔 MCM-41 粉时, 复合材料的杨氏模量达到最大, 是基体树脂的 124%。而填加纳米 SiO₂ 粉在含量为 2.5% 时, 复合体系的杨氏模量比基体提高 84.6%, 填加含量在 5%, 8%, 10% 时, 复合体系的杨氏模量与基体相比, 分别有不同程度的降低。这些结果说明, 具有较均匀分散的纳米介孔 MCM-41 能对环氧树脂起到较好的增强作用。影响复合体系力学性能的主要因素是纳米粒子在基体中分散的均匀程度。当实心纳米 SiO₂ 在基体树脂中含量增加时, 产生大量的团聚体(图 2b, c)。而介孔分子筛颗粒在基体树脂中含量 10% 以内时, 其特殊的双重纳米结构(纳米级颗粒尺寸和纳米级的介孔结构)使其在基体树脂中分散均匀(图 1)。而纳米团聚粒子的表面缺陷容易引起基体树脂损伤而产生应力集中; 在外力作用下, 团聚粒子之间的相互滑移使体系的性能变坏。

拉伸曲线下的面积代表拉伸破坏能, 是材料准静态条件下强度和韧性的共同体现, 它最终与界面粘结强度和界面松弛紧密相关^[6]。从图 5 看出填加 2.5%,

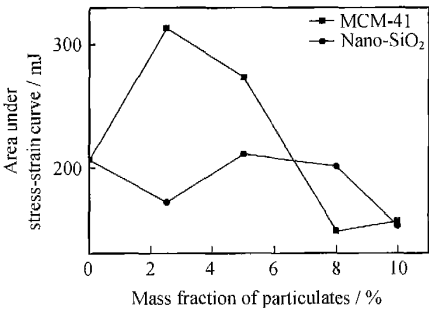


图5 环氧树脂复合材料的拉伸曲线下面积与填充颗粒含量间关系
Fig. 5 Area under tensile curves of epoxy resin composites as a content function of particulates

5% 的纳米介孔 MCM-41 粉可显著提高环氧树脂拉伸曲线下的面积, 其中在填加 2.5% 的纳米介孔 MCM-41 粉/ 环氧树脂的拉伸曲线下面积最大可达环氧树脂基体的 0.52 倍; 而填加纳米 SiO₂ 粉基本使环氧树脂拉伸曲线下的面积下降, 或与空白持平。对于环氧树脂/ 纳米介孔 MCM-41 系统, 一方面, 环氧树脂高分子

链能插入介孔孔道中,与基体树脂形成网状结构,从而避免了颗粒间团聚现象的发生;另一方面,孔口处的环氧基团与基体环氧发生了强烈的键合作用,或是缠结在一起,增强了粒子与环氧树脂间的界面粘结,从而使材料受力时有更多的基体树脂参与形变。

2.3 复合材料的拉伸断裂形态

试样的拉伸断面显示出填料的性质对其在基体树脂中的分散和表面性质的影响。纯环氧树脂试样断口

较为平整、光滑,羽状微裂纹对裂纹的扩展有很弱的抵挡能力(图 6a)。在环氧树脂/ MCM-41 和环氧树脂/ 纳米 SiO₂ 试样上出现较为粗糙的断裂表面,并且在环氧树脂/ MCM-41 试样上出现了比环氧树脂/ 纳米 SiO₂ 试样更多明显的发白区(图 6b, 7a)。在环氧树脂/ 纳米 SiO₂(8%) 复合材料断面上能观察到尺寸较大(约 4~ 5 μm)的团聚体(图 6c)。图 6d 是图 6c 中箭头所指区域的 X 射线能量色散谱(EDS),可以看到

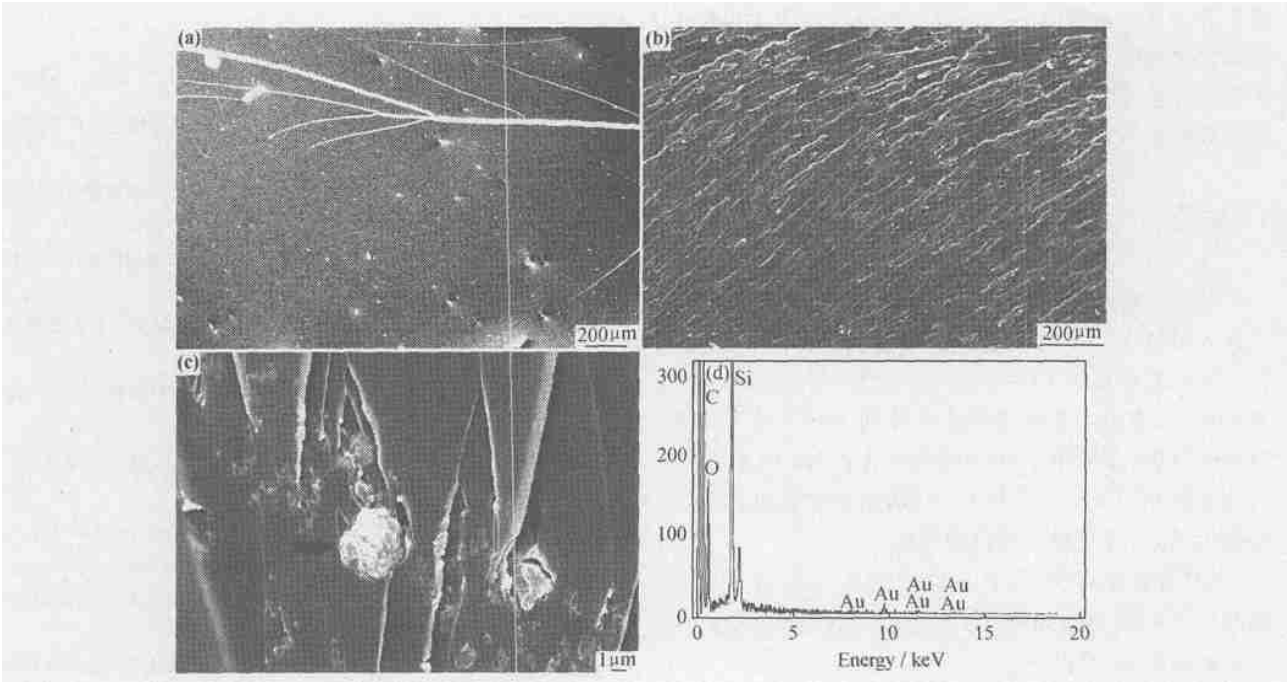


图 6 环氧树脂与环氧树脂/ 纳米 SiO₂ 复合材料拉伸断面的 SEM 照片
(a) 环氧树脂; (b) 环氧树脂/SiO₂(SiO₂含量= 2.5%); (c)环氧树脂/SiO₂(SiO₂含量= 8%); (d) 图 6c 中箭头所示处的 EDS
Fig. 6 SEM graphs of tensile fracture surface
(a) neat epoxy resin; (b) epoxy resin/ SiO₂(SiO₂ content= 2.5%);
(c) epoxy resin/ SiO₂(SiO₂ content= 8%); (d) EDS of highed by an arrow in (c)

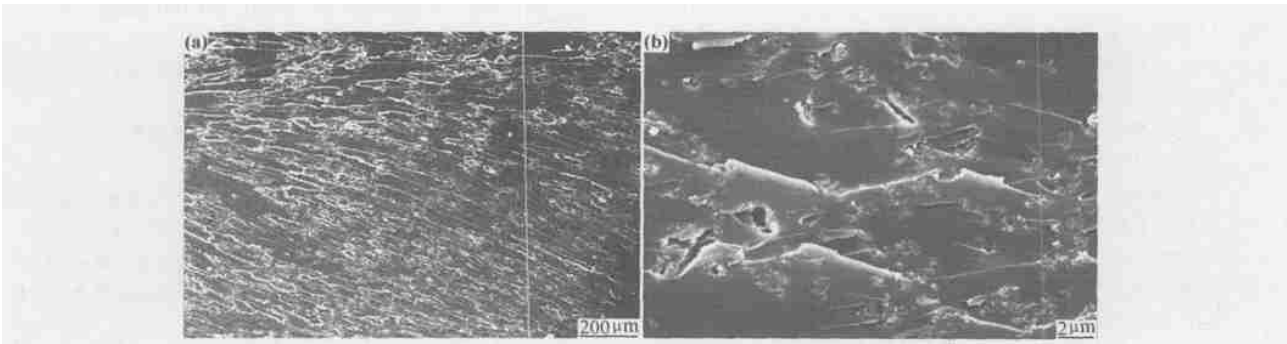


图 7 环氧树脂/ 纳米 MCM-41 复合材料拉伸断面的 SEM 照片
(a) 环氧树脂/ MCM-41(MCM-41 含量= 2.5%); (b) 环氧树脂/ MCM-41(MCM-41 含量= 10%)
Fig. 7 SEM graphs of tensile fracture surface
(a) epoxy resin/ MCM-41 (MCM-41 content= 2.5%); (b) epoxy resin/M CM-41 (MCM-41 content= 10%)

SiO₂ 的峰 (Au 峰的出现是为增加导电性而喷金所致)。那么, 纳米 SiO₂ 对基体的改性效果也会随着团聚体的出现而降低。反之, 对于 MCM-41 复合体系, 在填充量高于纳米 SiO₂ (10%) 的情况下, 也没有出现大尺寸的颗粒聚集体 (图 7b)。总之, 增加未处理的纳米 SiO₂ 含量将产生更大的聚集体。同时, 很差的界面结合将导致更多的脱粘现象。这与环氧树脂/ 纳米 SiO₂ 体系中提高纳米 SiO₂ 含量所导致的拉伸强度和模量低于基体树脂的结果一致。粒径较大的无机粒子是材料中的应力集中点, 使材料的强度下降; 当粒径小于临界粒径 (500nm), 即比裂纹还小时, 纳米粒子就可能分散应力、阻止裂纹扩散的作用^[8]。

3 结论

(1) 当填料为 MCM-41 时, 由于有机高分子链可以进入填料 MCM-41 的纳米级介孔孔道中, 延伸到孔口处的有机高分子链与聚合物基体产生较强的界面相互作用, 增加二者的相容性并有利于纳米粒子在基体中的分散, 含量小于 10% 的纳米介孔 MCM-41 能均匀地分散在环氧树脂基体中, 与基体形成新型网络复合结构, 提高环氧树脂的拉伸性能。

(2) 含量较高 (不低于 5%) 的纳米 SiO₂ 在环氧树脂基体中产生大量团聚体, 使环氧树脂/ 纳米 SiO₂ 复合材料的拉伸强度降低。

参考文献

- [1] NG C B, SCHADLER L S and SIEGEL R W. Synthesis and mechanical properties of TiO₂/epoxy nanocomposites[J]. Nanostructured Materials, 1999, 12: 507- 510.
- [2] LI Ying, YU Jian, GUO Zhao-xia. The influence of silane treatment on nylon6/ nano-SiO₂ *in situ* polymerization[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2002, 84: 827- 834.
- [3] 王娜, 梁艳, 张军旗, 张劲松. 硅烷偶联剂修饰 MCM-41 的条件对环氧树脂/ 纳米介孔 MCM-41 复合材料性能的影响[J]. 材料研究学报 (待发表).
- [4] 吴春蕾, 章明秋, 容敏智. 低填充 SiO₂/聚丙烯纳米复合材料的拉伸特性[J]. 材料工程, 2001, (5): 31- 33.
- [5] 刘竞超, 张华林, 李小兵, 傅万里. 粒子分散性对环氧树脂/ 纳米 SiO₂ 材料性能的影响[J]. 合成树脂及塑料, 2002, 19(1): 30- 33.
- [6] WU Chun-lei, ZHANG Ming-qiu, RONG Min-zhi, FRIEDRICHC KLAUS. Tensile performance improvement of low nanoparticles filled polypropylene composites[J]. Composites Science and Technology, 2002, 62: 1327- 1340.
- [7] 何静, 冯桃, 段雪. 原位自组装形成二氧化硅/ 十六烷基三甲基溴化铵纳米网络粒子[J]. 高分子学报, 2001, 10(5): 639- 644.
- [8] RONG Min-zhi, ZHANG Ming-qiu, ZHENG Yong-xiang, ZENG Han-min, FRIEDRICH K. Improvement of tensile properties of nano-SiO₂/PP composites in relation to percolation mechanism[J]. Polymer, 2001, 42: 3301- 3304.

收稿日期: 2004-05-17; 修订日期: 2004-07-19

作者简介: 王娜 (1977-), 女, 博士研究生, 主要从事于聚合物基纳米复合材料的制备和性能研究, 联系地址: 中国科学院金属研究所 11 室 沈阳市沈河区文化路 72 号 (110016)。

(上接第 59 页)

- [2] 吴洁君, 王殿斌, 桂满昌, 袁广江. 颗粒增强铝基复合材料干滑动摩擦性能述评[J]. 稀有金属, 1995, 23(3): 214- 219.
- [3] 陈跃, 沈百令, 张永振. 颗粒增强铝基复合材料干摩擦磨损研究进展[J]. 兵器材料科学与工程, 1999, 22(2): 61- 67.
- [4] 王文龙, 吴军华, 张国定. 铝基复合材料的摩擦磨损性能[J]. 金属学报, 1998, 34(11): 1178- 1182.
- [5] 陈跃, 邢建东, 张永振, 沈百令. 增强颗粒对铝基复合材料摩擦学性能的影响[J]. 摩擦学学报, 2001, 21(4): 251- 252.
- [6] 凌兴珠, 徐振民. TiB₂ 颗粒增强铝合金复合材料研究[J]. 有色金属, 1998, (2): 99- 103.
- [7] 向新, 秦岩. TiB₂ 及复合材料的研究进展[J]. 陶瓷学报, 1999, (2): 17- 19.
- [8] KONDOH K, TAKEDA Y, KIMURA A. Wear properties of *in-situ* reacted Al+AlN composite sintered material and application for automatic transmission parts[J]. SAE Transactions: Journal of Materials and Manufacturing, 1999, 108: 917- 921.
- [9] 方浩, 张国定. Al₂O₃ 短纤维/SiC 颗粒混杂增强铝合金复合材料[J]. 中国有色金属学报, 1999, 9(3): 458- 464.
- [10] 卢德宏, 顾明元, 施忠良. SiC 和 Gr 颗粒混杂增强 Al 基复合材料的摩擦磨损特性的研究[J]. 复合材料学报, 2000, 17(1): 60- 65.
- [11] 卢德宏, 顾明元, 施忠良, 金燕苹. SiC 含量对混杂复合材料摩擦磨损性能的影响[J]. 材料工程, 2000, (3): 26- 28.
- [12] MCCOLL I R, HARRIS S J, HU Q, SPURR G J, WOOD P A. Influence of surface and heat treatment on the fretting wear of an aluminum alloy SiC reinforced [J]. Wear, 1997, 203- 204: 507- 515.
- [13] 修发贤. TiB₂/LY12 复合材料的组织与机械性能[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 1999.
- [14] 皮亚南, 傅国清, 戴莉莉, 等. 稀土高铝锌基合金摩擦性能的研究[J]. 南昌大学学报 (工科版), 1997, 19(4): 89- 93.
- [15] 李荣久. 陶瓷-金属复合材料[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1995.
- [16] 刘利, 傅正义. 硼化钛系复合材料研究进展[J]. 粉末冶金技术, 2000, 18(3): 217- 220.

收稿日期: 2003-09-19; 修订日期: 2004-07-08

作者简介: 赵敏 (1977-), 女, 博士生, 主要从事颗粒增强铝基复合材料组织和性能方面的研究, 联系地址: 哈尔滨工业大学材料科学与工程学院 (150001)。