

尼龙12微球增韧改性环氧树脂的研究

周俊萍 赵春霞* 黄浩然 苟浩澜 李姝靓

(西南石油大学材料科学与工程学院, 成都 610500)

摘要 采用双酚A型环氧树脂(EP)和尼龙12微球(Nylon12)制备了EP/Nylon12复合材料。通过动态热机械分析仪(DMA)测试纯EP和EP/Nylon12复合材料储能模量和玻璃化转变温度(T_g)。在万能材料试验机上对试样进行拉伸测试和三点弯曲测试。采用扫描电镜(SEM)观察单缺口三点弯曲(SEN-3PB)测试样条断面微观形貌。结果表明,与纯EP相比,EP/Nylon12复合材料的拉伸强度随Nylon12微球用量增大而逐渐减小,杨氏模量变化不大,但断裂韧性和临界应变释放能均有明显提高,Nylon12微球用量为10%(wt,质量分数)制得的EP/Nylon12复合材料的玻璃化转变温度(T_g)为193.0℃,具有较好的热学性能,且力学性能得到提高,拉伸强度达到57.2MPa,杨氏模量达到2.50GPa,断裂韧性达到1.25MPa/m²,临界应变释放能达到548.4J/m²;Nylon12微球在EP中的增韧机理主要为微球与基体脱粘和裂纹偏转。

关键词 尼龙12微球,环氧树脂,增韧,力学性能,三点弯曲

Study on toughness effect of nylon 12 microsphere on epoxy resin

Zhou Junping Zhao Chunxia Huang Haoran Gou Haolan Li Shuliang

(Department of Material Science and Engineering, Southwest Petroleum University,
Chengdu 610500)

Abstract EP/Nylon12 composites were prepared based on bisphenol-A type epoxy (EP) and Nylon12 microspheres. The storage modulus and glass transition temperature (T_g) of pure EP and EP/Nylon12 were tested by dynamic thermomechanical analyzer (DMA). Tensile and three-point bending test were carried out on a universal material testing machine. The microscopic morphologies of cross section of samples obtained from the single notch three points bending (SEN-3PB) test were observed through scanning electron microscopy (SEM). The results showed that the tensile strength of EP/Nylon12 decreased gradually with the increased loading of Nylon12 microspheres. Nylon12 microspheres had little influence on the storage modulus of EP. However, the fracture toughness (K_{IC}) and the fracture energy (G_{IC}) of EP/Nylon12 were improved significantly compared with pure EP. The glass transition temperature (T_g) of EP/Nylon12-10% was 193.0℃, it was with good thermal properties. Meanwhile, the mechanical properties were improved. Tensile strength, Young's modulus, K_{IC} and G_{IC} were increased to 57.2MPa, 2.50GPa, 1.25MPa/m² and 548.4J/m², respectively. The toughening mechanism of Nylon12 microspheres in EP were mainly de-bonding and crack deflection induced by microspheres.

Key words Nylon12 microsphere, epoxy resin, toughening, mechanical property, three-point bending

双酚A型环氧树脂(EP)指分子中含有两个或两个以上环氧基团的有机化合物。由于分子结构中含有活泼的环氧基团,使它们可与多种类型的固化剂发生交联反应而形成三维网状结构高聚物^[1-3]。EP拥有良好的粘结性、机械性能及电绝缘性等,在

航空航天、涂料、粘合剂、电层压制品以及复合材料基体等领域应用广泛^[4-5]。EP固交联密度高,存在质脆、耐疲劳性、耐热性和耐冲击韧性差等缺点,使得EP在许多领域的应用受到限制。因此,EP的增韧改性显得尤为重要。对EP的增韧改性方法

基金项目:西南石油大学培育项目(2014PYZ013);西南石油大学大学生开放实验重点项目(KSZ16114)

作者简介:周俊萍(1991-),女,硕士,主要从事热固性树脂增韧改性研究。

联系人:赵春霞(1982-),女,博士,副教授,主要从事热固性树脂增韧改性研究。

主要有碳纳米管增韧^[6]、橡胶粒子增韧^[7]、高性能聚合物增韧^[8]、液晶聚合物增韧^[9]以及硅纳米粒子增韧^[10]等。

本研究拟采用尼龙 12 微球(Nylon12)对 EP 进行增韧改性,期望同时保持 EP 的玻璃化转变温度(T_g)和杨氏模量。根据力学性能测试结果、试样断面微观形貌和裂纹扩展状态讨论分析 Nylon12 微球在 EP 基体中的增韧机理。

1 实验部分

1.1 原料与仪器

Nylon12 微球(粒径为 $1\mu\text{m}$,工业级),东莞市金塑王塑胶原料有限公司;双酚 A 型环氧树脂(EP,E-44,环氧值为 $0.41\sim 0.47$,工业级),南通星辰合成材料有限公司;二乙基甲苯二胺(DETDA,工业级),杭州海罗钠化学有限公司;丙酮(分析纯),成都科龙试剂有限公司。

机械搅拌器(MICROSTAR 7.5 型),德国艾卡公司;真空干燥箱(DZF-6210 型),上海一恒科技有限公司;热机械分析仪(Q800 型),美国 TA 仪器公司;万能材料试验机(AGS-J 型),美国英斯特朗公司;扫描电子显微镜(SEM,JEOL JSM-7500F 型),日本电子株式会社。

1.2 EP/Nylon12 微球的制备

将 5g Nylon12 微球分散在丙酮中,制备成均匀分散体系。79.5g EP 溶解在丙酮中,缓慢加入到 Nylon12 微球-丙酮分散体系中,采用机械搅拌器(MICROSTAR 7.5 型,德国艾卡公司)搅拌 20min。旋蒸除去丙酮,加入 15.5g DETDA,采用机械搅拌器(MICROSTAR 7.5 型,德国艾卡公司)搅拌 5min。 100°C 真空脱泡,趁热倒入已预脱模剂处理的模具中。采用真空干燥箱(DZF-6210 型,上海一恒科技有限公司)进行固化, 120°C ,2h,然后 150°C ,2h,再 180°C ,2h。固化完成后,自然冷却至室温,得到 Nylon12 微球含量为 5%(wt,质量分数,下同)的 EP 复合材料,命名为 EP/Nylon12-5% 复合材料。根据 Nylon12 微球用量为 10%、15%,采用相同步骤和固化条件分别制得 EP/Nylon12-10% 复合材料和 EP/Nylon12-15% 复合材料,不添加 Nylon12 微球,制得纯 EP 材料作为空白样品对比。

1.3 样品的测试

1.3.1 动态热机械测试(DMA)

采用热机械分析仪(Q800 型,美国 TA 仪器公司)在空气氛围中测试样品的动态热机械性能,采用

三点弯曲模式,测试频率 1Hz,升温梯度 $5^\circ\text{C}/\text{step}$ 。升温范围从室温升至 250°C ,试样尺寸 $40.0\text{mm}\times 10.0\text{mm}\times 3.2\text{mm}$ 。

1.3.2 拉伸性能测试

按照 ASTM D638—10 标准,采用万能材料试验机(AGS-J 型,美国英斯特朗公司)室温条件下,测试 EP 和 EP/Nylon12 微球的拉伸强度和杨氏模量,牵伸速率为 $5\text{mm}/\text{min}$,标距为 25mm,每个试样测 5 根样条。

1.3.3 三点弯曲测试

按照 ASTM D5045 标准,采用万能材料试验机(AGS-J 型,美国英斯特朗公司)对样品进行单缺口三点弯曲测试,室温,测试速率 $0.508\text{mm}/\text{min}$,跨距 40mm,每个试样测 5 根样条,试样条尺寸 $50.0\text{mm}\times 12.5\text{mm}\times 3.2\text{mm}$ 。

样品的断裂韧性(K_{IC})由公式(1)^[11]计算得到。

$$K_{IC} = (P_Q/BW^{1/2})f(x) \quad (1)$$

式中, K_{IC} 为断裂韧性, $\text{MPa}/\text{m}^{1/2}$; $f(x)$ 为几何校正因子; P_Q 为最大载荷,kN; W 为样条宽度,mm; B 为样条长度,mm;临界应变释放能(G_{IC})由公式(2)^[12]计算得到。

$$G_{IC} = \frac{(1-\nu^2)K_{IC}^2}{E} \times 10^6 \quad (2)$$

式中, G_{IC} 为临界应变释放能, J/m^2 ; E 为杨氏模量,MPa; ν 为泊松比,为 0.35。

1.3.4 SEM 测试

采用扫描电子显微镜(SEM,JEOL JSM-7500F 型,日本电子株式会社)观察样品的断面形貌,测试前,对断面进行真空喷金处理。

2 结果与讨论

2.1 储能模量分析

EP 和 EP/Nylon12 复合材料的储能模量曲线见图 1。从图可以看出,与纯 EP 相比,EP/Nylon12 复合材料的储能模量在加入 Nylon12 微球后均有所降低,温度高于 100°C 条件下,随着 Nylon12 微球

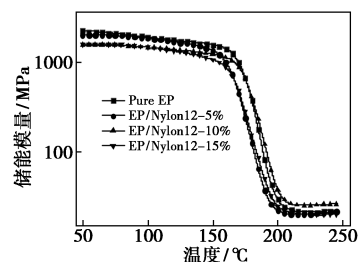


图 1 EP 和 EP/Nylon12 复合材料的储能模量曲线图

含量的增加,EP/Nylon12 复合材料的储能模量逐渐降低,在 120℃ 条件下,EP 和 EP/Nylon12-10% 复合材料的储能模量分别为 1.7GPa 和 1.4GPa,这主要是因为 Nylon12 分子结构中含有长链烷基,其熔点为 169℃ 左右^[13],储能模量较低。

2.2 热性能分析

EP 和 EP/Nylon12 复合材料的热性能曲线见图 2。从图可以看出,纯 EP、EP/Nylon12-5%、EP/Nylon12-10% 和 EP/Nylon12-15% 复合材料的玻璃化转变温度(T_g)分别为 190.0℃、183.0℃、193.0℃ 和 182.5℃,Nylon12 微球对 EP 的 T_g 影响因素主要有以下三个方面,首先 Nylon12 微球为非反应型填料,添加到 EP 中后,会降低 EP 交联程度,进而降低 EP 的 T_g ;其次 Nylon12 分子结构中的酰胺基团可以与 EP 交联结构中的羟基形成较强的氢键作用力,可提高 EP 的 T_g ;再者制得的 EP/Nylon12 复合材料的固化条件为 120℃,2h,然后 150℃,2h,再 180℃,2h,第三阶段的固化温度高于 Nylon12 的熔融温度,即此阶段 Nylon12 大分子及分子链可以自由运动,固化完成后,EP/Nylon12 复合材料从 180℃ 自然冷却,这一过程中,Nylon12 可能会通过链段或大分子重排,形成高分子结晶态,结晶态的 Nylon12 链段运动困难^[13-14],并能够阻碍 EP 链段运动,可以提高 EP 的 T_g ;在这 3 种因素影响下,EP/Nylon12-10% 复合材料的 T_g 比 EP 高 3.0℃,而 EP/Nylon12-5% 和 EP/Nylon12-15% 比纯 EP 分别降低 7.0℃ 和 7.5℃,EP/Nylon12-10% 复合材料的热性能最好。

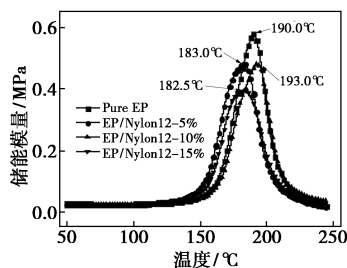


图 2 EP 和 EP/Nylon12 复合材料的热性能曲线图

2.3 力学性能分析

纯 EP 和 EP/Nylon12 复合材料的力学性能见表 1。从表 1 可知,与纯 EP 相比,EP/Nylon12 复合材料拉伸强度随 Nylon12 微球用量的不断增加而呈逐渐降低态势,将 Nylon12 微球与 EP 共混并固化后,在 EP 基体连续相中会形成不连续的“软区”,使 EP 得交联密度降低;在拉伸时,EP 基体分子结构中断裂点减少,从而使 EP/Nylon12 复合材料的

拉伸强度随 Nylon12 微球用量增大而降低;EP/Nylon12-5% 和 EP/Nylon12-10% 复合材料与纯 EP 的杨氏模量变化不大;EP/Nylon12-10% 和纯 EP 的杨氏模量分别为 2.58GPa 和 2.50GPa;在 EP/Nylon12 复合材料中,Nylon12 微球为结晶态,大分子链和链段具有较为紧密的聚集态,链段运动受阻,使外力作用下的变形困难;同时,Nylon12 微球与 EP 基体之间的氢键作用力也会阻碍链段运动,使基体变形受阻,进而在 Nylon12 微球添加量小于 10% 条件下,复合材料的杨氏模量与纯 EP 相比降低较小;与 EP 体型交联刚性结构相比,Nylon12 是热塑性柔性材料,在外力作用下很容易发生变形^[13],当 Nylon12 添加量较大时,氢键作用和晶态结构对杨氏模量的贡献将小于 Nylon12 本身柔性结构作用,因此 EP/Nylon12-15% 的杨氏模量比纯 EP 降低 0.14GPa,降低幅度较大;随着 Nylon12 微球的加入,EP/Nylon12 复合材料的断裂韧性和临界应变释放能均显著增加,与纯 EP 相比,EP/Nylon12-5% 复合材料、EP/Nylon12-10% 复合材料和 EP/Nylon12-15% 复合材料的断裂韧性分别提高 20.6%、28.9% 和 34.0%;临界应变释放能分别提高 47.2%、71.4% 和 89.7%;研究结果表明:Nylon12 微球显著提高了 EP 的韧性,综合储能模量、 T_g 、拉伸强度、杨氏模量和断裂韧性可知,EP/Nylon12-10% 复合材料具有相对最优的力学性能,拉伸强度达到 57.2MPa,杨氏模量达到 2.50GPa,断裂韧性达到 1.25MPa·m^{1/2},临界应变释放能达到 548.4J/m²。

表 1 纯 EP 和 EP/Nylon12 复合材料的力学性能

样品	拉伸强度/ MPa	杨氏模量/ GPa	断裂韧性/ (MPa·m ^{1/2})	临界应变 释放能/ (J·m ⁻²)
EP	65.7	2.58	0.97	320.0
EP/Nylon12-5%	59.0	2.55	1.17	471.1
EP/Nylon12-10%	57.2	2.50	1.25	548.4
EP/Nylon12-15%	47.1	2.44	1.30	607.8

2.4 增韧机理分析

纯 EP 和 EP/Nylon12 复合材料三点弯曲测试断面的 SEM 图见图 3。从图 3(a)可以看出,EP 交联网络结构中含有大量苯环和异丙基,为刚性基体,裂纹端应力集中,裂纹扩展迅速,导致纯 EP 断面光滑,为典型脆断断面形貌。从图 3(b)可以看出,EP/Nylon12-10% 复合材料的断裂面明显变粗糙,并可

以观察到 Nylon12 对裂纹的偏转作用,并且裂纹边缘不规则,表现出韧性断裂特征。与 EP 刚性基体相比,Nylon12 为强度和模量相对较低的“软组分”^[13],在裂纹扩展过程中,部分 Nylon12 微球产生塑性变形,起到裂纹前端扰动作用,不断改变裂纹扩展方向,起到裂纹偏转作用,消弱裂纹扩展能量,进而提高 EP 韧性^[3],Nylon12 微球与 EP 基体有脱粘现象,甚至出现脱落。在微球与基体脱粘和脱落过程中,可以吸收大量能量,进而延缓或终止裂纹扩展,增韧基体;研究结果表明:Nylon12 含量较低,难以诱发基体产生大量裂纹偏转;含量过高,Nylon12 微球在 EP 中分散不均,导致应力集中裂纹偏转减少,且 Nylon12 微球与 EP 基体有效结合作用降低,Nylon12 微球含量适当时,Nylon12 微球与 EP 之间界面表现脱粘现象最为明显,在粒子周围产生大量裂纹偏转或扭转,同时吸收能量,进而增韧作用最好,因此 EP/Nylon12-10% 具有相对较好的增韧效果。

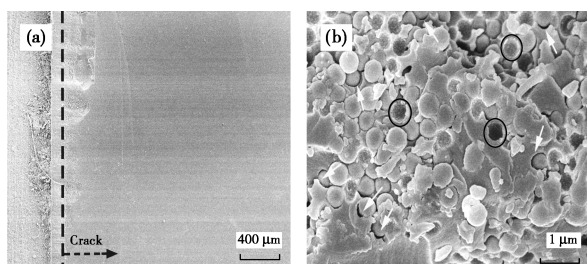


图 3 纯 EP 和 EP/Nylon12 复合材料三点弯曲测试断面的 SEM 图

3 结论

采用 EP 和 Nylon12 成功制备了 EP/Nylon12 复合材料。研究结果表明:在 Nylon12 微球含量为 10% 条件下,制得的 EP/Nylon12 复合材料性能较优,(1)与纯 EP 相比,EP/Nylon12 复合材料的储能模量在加入 Nylon12 后均有所降低,玻璃化转变温度(T_g)为 193.0℃,具有较好的热学性能;(2)添加 Nylon12 微球后,EP/Nylon12 复合材料的力学性能得到提高,拉伸强度达到 57.2MPa,杨氏模量达到 2.50GPa,断裂韧性达到 1.25MPa/m²,临界应变释放能达到 548.4J/m²;(3)制得的 EP/Nylon12 复合材料的断裂面明显变粗糙,且表面不规则,表现出韧性断裂特征,并可以观察到 Nylon12 对裂纹的偏转作用,并有相对较好的分散效果,Nylon12 微

球与 EP 之间界面表现脱粘现象明显,在粒子周围产生大量裂纹偏转或扭转,能够吸收能量,增强了增韧作用。

参考文献

- [1] 吕晓雪,蒋敏,胡建冬,等.增韧改性环氧树脂及其复合材料的研制[J].化工新型材料,2015,43(11):79-81.
- [2] Sprenger S. Improving mechanical properties of fiber-reinforced composites based on epoxy resins containing industrial surface-modified silica nanoparticles: review and outlook[J]. Journal of Composite Materials, 2015, 49(1): 53-63.
- [3] 吴俊青,俞科静,钱坤.碳纳米杂化材料的制备及其对环氧树脂性能的性能[J].化工新型材料,2016,44(8):41-43.
- [4] Luo L J, Meng Y, Qiu T, et al. An epoxy-ended hyperbranched polymer as a new modifier for toughening and reinforcing in epoxy resin[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2013, 130(130): 1064-1073.
- [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.
- [6] Rosso P, Ye L, Friedrich K, et al. A toughened epoxy resin by silica nanoparticle reinforcement[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2006, 100(3): 1849-1855.
- [7] Sprenger S, Kothmann M H, Altstaedt V. Carbon fiber-reinforced composites using an epoxy resin matrix modified with reactive liquid rubber and silica nanoparticles[J]. Composites Science and Technology, 2014, 105: 86-95.
- [8] Bucknall C B, Cilbert A H. Toughening tetrafunctional epoxy resins using polyetherimide[J]. Polymer, 1989, 30(2): 213-217.
- [9] Carfagna C, Nicolais L, Amendola E, et al. Toughening epoxy resin by liquid crystalline polymers[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2010, 44(44): 1465-1471.
- [10] 单书燕,程品潇,于晓燕,等.超细二氧化硅微粉增韧改性环氧树脂的研究[J].胶体与聚合物,2016,34(1):7-9.
- [11] Liu J, Sue H J, Thompson Z J, et al. Nanocavitation in self-assembled amphiphilic block copolymer-modified epoxy[J]. Macromolecule, 2008, 41(20): 7616-7624.
- [12] Pavan A. Determination of fracture toughness (G_{IC} and K_{IC}) at moderately high loading rates[J]. European Structural Integrity Society, 2001, 28(1): 27-58.
- [13] 赵春霞,周俊萍,曾凯,等.尼龙 12 微球在苯并噁嗪树脂中的增韧机理[J].高分子材料科学与工程,2017,33(1):63-67.
- [14] 王暖,李超芹. ACM/PA12 热塑性弹性体的制备及性能研究[J].塑料工业,2016,44(6):12-16.

收稿日期:2017-06-16

修稿日期:2018-08-02