

埃洛石纳米管及液体橡胶改性环氧复合材料性能研究

孙 攀 解希铭 唐功庆

(中国石油化工有限公司北京化工研究院燕山分院,
橡塑新型材料合成国家工程研究中心,北京 102500)

摘 要 通过超声辅助机械分散技术制备了环氧/埃洛石纳米管与环氧/埃洛石纳米管/液体橡胶复合材料,借助差示扫描量热仪、拉伸测试和扫描电镜等手段研究了其固化行为、拉伸性能和断面形貌。结果表明:埃洛石纳米管及柔性橡胶在环氧树脂中呈均匀的分散状态;埃洛石纳米管使环氧树脂的拉伸强度和模量增加,断裂伸长率降低;柔性橡胶/埃洛石纳米管按比例复配可平衡环氧树脂的强度、模量和韧性。

关键词 环氧树脂,埃洛石纳米管,橡胶,复合材料

Performance of epoxy matrix composite filled with HNTs and LR

Sun Pan Xie Ximing Tang Gongqing

(Yanshan Branch of Beijing Research Institute of Chemical Industry, SINOPEC, The National Engineering Research Center for Synthesis of Novel Rubber and Plastics, Beijing 102500)

Abstract Epoxy/halloysite nanotubes and epoxy/halloysite nanotubes/liquid rubber composites were prepared by ultrasonic assisted high speed mechanical mixing process. The curing behavior, tensile properties and morphology of the modified epoxy resin composites were studied by DSC, tensile testing and electron microscope, respectively. The results indicated that both halloysite nanotubes (HNTs) and liquid rubber (LR) are homogeneously dispersed in the epoxy matrix. With the increase of halloysite nanotubes, the tensile strength and tensile modulus increase monotonously, while elongation at break decreases monotonously. In the case of epoxy/HNTs/LR ternary composites, rubber and HNTs compounded in proportion could balance the strength, modulus and toughness of epoxy resin.

Key words epoxy, halloysite nanotube, rubber, composite material

环氧树脂作为具有高度交联网络的热固性材料,因其优异的机械强度、耐热性、黏接性及耐化学腐蚀性等特点,在工程材料领域得到广泛应用。但同时环氧树脂固有的脆性限制了其在高性能材料领域的使用。常用的增韧环氧树脂方法是橡胶颗粒增韧和无机纳米颗粒增韧,橡胶颗粒增韧效果较无机纳米颗粒为优,但却降低了基体树脂的模量、强度和耐热性,并且使树脂黏度大幅增加,不利于实际加工操作^[1]。为克服单一颗粒改性环氧树脂的不足,近年来多位学者研究刚柔复配颗粒来改性环氧树脂,以期能取得协同效应,目前来看复配效果因采用无机纳米颗粒的形状、尺寸、添加量和柔性颗粒尺寸及表面特性的不同而异^[2-5]。

埃洛石纳米管(HNTs)是一种价格低廉来源广泛的多壁管,由铝氧八面体和硅氧四面体晶格错位

卷曲而成。HNTs 具有较大的长径比,且表面羟基密度较低,较好解决了纳米材料团聚的缺点,是一种前景广阔的聚合物填料。Zeng 等^[6]的研究表明:少量(4.8%,质量分数)HNTs 的加入可以同时提高环氧树脂的刚度和断裂韧性。

据了解,文献中很少有采用无机管状纳米粒子与弹性体复配改性环氧树脂的研究。本研究采用 HNTs 和低黏度液体橡胶共混改性环氧树脂,通过超声辅助高速机械搅拌制备了不同刚柔颗粒比例的复合材料,并对不同含量刚柔颗粒的结构和性能进行了表征。

1 实验部分

1.1 原料

双酚 A 型环氧树脂(EP, EPON828, 环氧当量

为 185g/eq),美国迈图高新材料集团;脂环型胺类固化剂 3,3'-二甲基-4,4'-二氨基-二环己基甲烷(DMDC,Baxxodur EC-331),德国 BASF 公司;埃洛石纳米管(HNTs),湖北丹江口,使用前经多步分散离心并去除杂质;液体橡胶(LR, QS-BE,具有环氧端基的嵌段液体聚合物,适用于胺类固化体系,且不用预聚),北京金岛奇士材料科技有限公司。

1.2 EP/HNTs/LR 三相复合材料制备

将一定量的 HNTs(2.5%、5% 及 10%, wt, 质量分数,下同)分散于丙酮中。使用超声波破碎仪(250W, Scientz 公司)于 15% 的振幅处理 45min 以期能去除大的团聚,为进一步确保去除较大颗粒,过 200 目筛处理。根据配方将不同比例的 EP/LR 液体混合物加入到溶剂分散体系中,在更高振幅(50%)的探头超声下处理 45min。液体橡胶在三相复合材料中的含量为 5%、8% 及 12% 不等。溶剂于 75℃ 下边高速搅拌边挥发 12h,然后于真空烘箱中继续脱除。按照计量比 $[m(\text{EPON828})/m(\text{DMDC})=100/30]$,将上述混合物和固化剂于 60℃ 下机械搅拌均匀,然后放入 60℃ 真空烘箱中去除气泡。最后,将预聚体浇铸在已经预热的涂有脱模剂的钢制模具中。DMDC 固化体系按照 80℃/2h+150℃/2h 的条件固化成型。环氧树脂基复合材料以各组分的含量来命名编号,如 LR8H5 表示含 8% LR 和 5% HNTs 的三相复合材料。

1.3 测试与表征

采用差示扫描量热仪(DSC, Q-2000 型, TA 公司)对样品进行测试,按计量比在环氧树脂及其复合材料中加入 DMDC,室温混合处理 5min。将 5~10mg 样品立即转入铝坩埚中,在氮气氛围加热到特定温度,记录热流曲线;采用透射电镜(TEM, JEM-2200FS 型, JEOL 公司)观察样品形貌,加速电压为 200kV,粉末样品要分散于乙醇后滴在带有有机支持膜的铜网上观察,为表征 HNTs 和改性 HNTs 在环氧树脂中的分散,使用超薄切片机(Leica EMUC6 型)对固化样品进行室温超薄切片(厚约 100nm),样品放在带有机支持膜的铜网上,然后在电镜下观察;采用热重分析仪(TA, Q800 型)对环氧树脂及其纳米复合材料进行动态力学分析,测试采用单悬臂梁模式,样品尺寸为 25mm×12mm×2.5mm,测试频率为 1Hz,以 3℃/min 的升温速度从 30℃ 扫到 230℃;采用拉伸试验机(Instron 3365 型)测试拉伸性能,按照 ISO 527-1 标准测试,拉伸试验载荷单元为 5kN,先在 0.3mm/min 速度下测

试得到模量,然后于 2mm/min 下测试其他拉伸性能,每组拉伸样条的数量不少于 5 根;采用扫描电镜(SEM, JSM-6700F 型, JEOL 公司)对 HNTs 在基体中的分散情况及各材料断面进行观察,观察前首先进行喷金处理以防止表面放电。

2 结果与讨论

2.1 DSC 分析

EP/HNTs/LR 复合材料的等温 DSC 曲线见图 1。

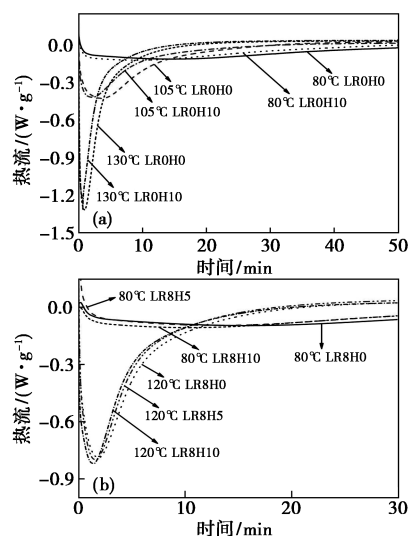


图 1 EP/HNTs/LR 复合材料的等温 DSC 曲线图

[(a) EP/HNTs 复合材料; (b) 含 8% LR 复合材料]

由图可见,在 3 种不同的反应温度下,随着 HNTs 的加入,最大热流时间和反应热(放热峰面积)均有降低[图 1(a)],说明 HNTs 对 EP/DMDC 固化体系有一定催化作用。事实上,表面含羟基的 HNTs 可以对二胺固化体系进行催化,这在芳香二胺 4,4'-二氨基二苯甲烷(MDA)固化环氧树脂体系中已经得到证明^[7]。另一方面,纳米管加入后引起反应体系黏度增大,减弱了反应物质的移动能力,降低了热焓值。随着设定温度的升高,最大热流时间降低,而热焓增大。这可能是由于高温下产热比等温固化反应本身放出的热高很多的缘故^[8]。当在含 8% 柔性橡胶的环氧树脂中加入不同量 HNTs 后,他们在 80 和 120℃ 下的等温固化曲线相似,说明 LR 的引入降低了 HNTs 对环氧树脂固化行为的影响[图 1(b)]。

2.2 TEM 分析

EP/HNTs/LR 复合材料的 TEM 图见图 2。由图可见,HNTs 在 EP 中通过高速剪切分散后,可以获得较好的单根或多根纳米管簇的分散[图 2

(a)]。EP/HNTs 体系中也会发现微米级尺寸的 HNTs 聚集体,且 HNTs 聚集体间充满树脂[图 2 (b)]。图 2(c—f)中的灰白色类球状颗粒是 LR,其能够较好地分散在 EP 中,没有明显的团聚现象,LR 颗粒尺寸分布在 200~700nm 之间,很好地包埋在基体中。HNTs 的填充没有明显影响亚微米 LR 颗粒在固化过程中的析出,其大小和形状与 LR 改性 EP 两相体系基本相同。同时,柔性橡胶相的存在杜绝了大尺寸聚集体,这对于制备具有优异力学性能的纳米复合材料至关重要。这与文献中^[3]引入端羧基丁腈橡胶相(CTBN)后刚性纳米颗粒团聚不一致。其原因一方面可能与 HNTs 自身较大的长径比易于分散有关,另一方面可能与 LR 的低黏度有关。另外,值得注意的是,HNTs 并没有进入橡胶相内部或者聚集在橡胶颗粒和基体的界面处。

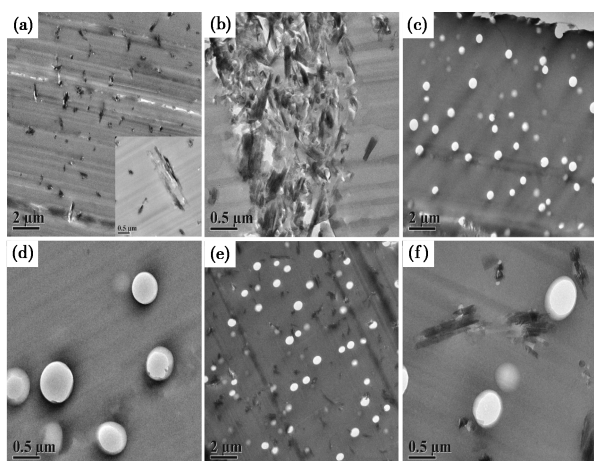


图 2 不同分辨率下 EP/HNTs/LR 复合材料的 TEM 图
(插图为局部放大图)

[(a—b)LR0H5;(c—d)LR8H0;(e—f)LR8H5]

2.3 动态力学性能分析

EP/HNTs/LR 复合材料的动态力学性能见图 3。

由图可见,添加 HNTs 使 EP/HNTs/LR 复合材料的储能模量明显增加,说明分散均匀的刚性纳米颗粒增加了 EP 的刚性和抵抗变形能力。5% LR 的加入(LR5H0),使 EP 在玻璃态和橡胶态的储能模量均有降低,可能是由于液体橡胶自身具有一定的塑化效应和低的交联密度^[9]。当加入 8% LR 时,EP/HNTs/LR 复合材料的储能模量会进一步降低[图 3(b)]。在 EP/HNTs/LR 三相体系中,储能模量显示混合的效果。无论加入单项的刚性或柔性颗粒还是复配,复合材料的损耗因子峰值都有一定程度的降低。同时,与纯 EP 体系相比,加入 LR 后阻尼峰变宽,说明 EP/LR 复合体系阻尼性能较

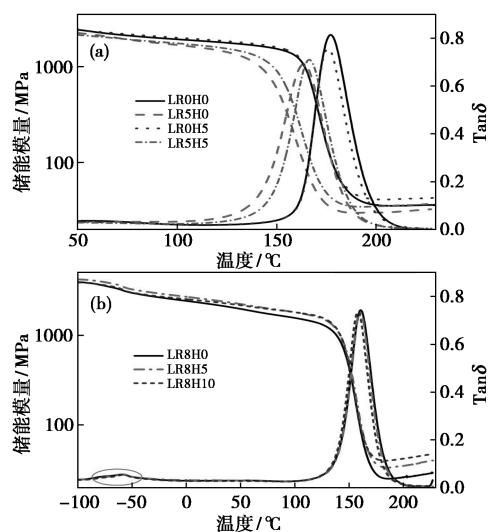


图 3 EP/HNTs/LR 复合材料的储能模量(a)和
损耗角正切曲线图(b)

优。而随着 HNTs 加入量的增加,阻尼峰逐渐变窄,说明刚性粒子加入降低了复合材料的阻尼性能。

复合材料的玻璃化转变温度(T_g)与不同含量的刚柔组分有密切关系。EP 的 T_g 随着 HNTs 加入稍有降低,而随着 LR 含量增加有较为明显地降低。当在 EP 中加入 8% LR 后,EP 的 T_g 降低约 16.5°C。随着 HNTs 含量的增加,EP 的 T_g 基本不变。对于加入 8% LR 的复合材料,可以发现 $\tan\delta$ -T 曲线有两个松弛峰[图 3(b)],印证了两相结构的出现。较高的松弛峰对应树脂相 T_g ,较低的松弛峰对应橡胶相 T_g 。多相复合材料的 T_g 影响因素更加复杂,其变化是填料-基体界面对分子链的限制作用和填料对网络密度的降低作用共同作用的结果^[10]。还有就是因为溶解于 EP 中的少量液体橡胶具有较低的交联密度和增塑效果而造成的。

2.4 拉伸性能分析

EP/HNTs/LR 复合材料的拉伸应力-应变曲线见图 4。由图可见,所有样品均为脆性断裂,没有明显的屈服。

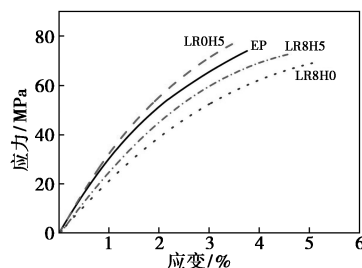


图 4 EP/HNTs/LR 复合材料的拉伸应力-应变曲线图

EP/HNTs/LR 复合材料的弹性模量、拉伸强

度和断裂伸长率见表 1。由表 1 可见,纯 EP 的弹性模量约为 3GPa。对于两相复合材料样品,弹性模量随着刚性纳米颗粒的添加而增大,但随着柔性橡胶加入而逐渐减小。当基体中加入 5% HNTs 后,弹性模量增加 5%。弹性模量升高的原因可能是 HNTs 的加入限制了环氧分子链段运动,且 HNTs 的弹性模量远高于 EP 本体模量。而在基体中加入 8% LR 后,弹性模量降低约 24%。拉伸强度和弹性模量有相似的变化趋势。对于 EP/HNTs/LR 三相复合材料,其拉伸强度和弹性模量介于 EP/HNTs 和 EP/LR 两相复合材料中间。三相复合材料可以在最大程度保持 EP 强度的基础上,保持复合材料的刚韧平衡,这是 HNTs 增强效应和柔性橡胶软化效应共同作用的结果。通常刚性纳米颗粒在基体中引入使得材料更趋脆性,断裂伸长率降低。而添加柔性橡胶后,可通过与裂纹尖端应力场相互作用引起橡胶成孔。橡胶成孔会诱发环氧基体的屈服和塑性流动,使得断裂伸长率提高^[11]。当在 EP 中分别加入 5% HNTs 和 8% LR 后,复合材料的断裂伸长率分布降低 7.7% 和增加 42.8%,同时添加刚柔颗粒,复合材料的断裂伸长率增加 26.9%。根据拉伸应力-应变曲线图(图 4),所有复合材料样品都呈现典型的脆性断裂。液体橡胶的加入,使得材料逐渐由脆性断裂向韧性断裂过渡。使用曲线下积分面积来表征环氧树脂韧性,可看出 LR8H0 和 LR8H5 的韧性均高于纯 EP。复合材料的基本力学性能变化较复杂,但在两种改性剂合适的配比下,仍可以做到复合材料模量、强度、应变等关键力学性能的不降低。

表 1 埃洛石纳米管及液体橡胶改性环氧树脂复合材料的性能

试样	拉伸强度/MPa	弹性模量/GPa	断裂伸长率/%
EP(LR0H0)	74.0±1.6	3.00±0.13	3.76±0.37
LR0H5	77.8±4.2	3.20±0.17	3.47±0.32
LR0H10	78.1±2.9	3.24±0.16	3.56±0.43
LR5H0	72.4±2.3	2.77±0.23	4.69±0.51
LR5H5	74.1±2.0	2.85±0.09	4.21±0.39
LR5H10	76.2±3.5	2.92±0.19	4.01±0.42
LR8H0	70.4±1.6	2.27±0.17	5.37±0.67
LR8H5	72.1±3.3	2.61±0.21	4.77±0.55
LR8H10	73.5±1.8	2.73±0.27	3.97±0.44
LR12H0	69.4±2.2	2.18±0.08	5.84±0.49
LR12H5	67.1±3.8	2.28±0.13	5.05±0.54

2.5 SEM 分析

EP/HNTs/LR 复合材料拉伸断面的 SEM 图

见图 5。由图可见,纯 EP 断面较为光滑[图 5(a)],且有河流线及锯齿状结构,为典型的脆性失效模式。拉伸断面可细分为 3 个区域,像镜面一样相对光滑的“镜面区”A,断裂增长较慢;向外被粗糙的“雾状区”B 包围,裂纹进行扩展;最终发展出有粗糙表面且快速断裂的“梳理区”C。随着 5% HNTs 的加入,断面的粗糙度明显增加[图 5(b)]。而引入柔性橡胶颗粒[图 5(c)],EP/LR 复合材料拉伸断面较为光滑,A 区相对较大,同时可看到分布密集的分叉河流线结构。因此,A 区大小与拉伸强度大小基本呈反比关系,光滑区域面积增大预示在断裂过程中耗散较少的能量。对于三相复合材料 LR8H5[图 5(d)],其 A 区大小和断面粗糙度介于 LR0H5 和 LR8H0 之间,且没有明显的河流线结构。

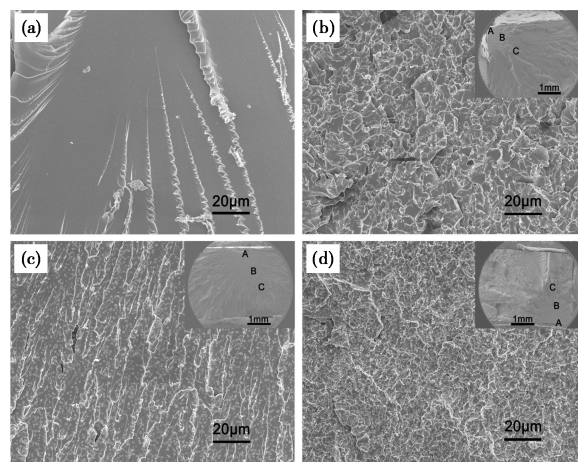


图 5 EP/HNTs/LR 复合材料拉伸断面的 SEM 图

(插图为断面缩小图)

[(a)LR0H0;(b)LR0H5;(c)LR8H0;(d)LR8H5]

图 6 为 EP/LR 和 EP/HNTs/LR 复合材料的拉伸断面 SEM 放大图。由图可见,LR 随着 EP 固化反应的进行从基体中析出,形成“海岛”结构,在断面处发现橡胶颗粒的脱粘或成孔。在 EP/HNTs/LR 复合材料中,加入 HNTs 并没有引起橡胶脱粘成孔洞形状的明显变化,这与含 SiO₂ 的三相复合材料结果是不同的^[12]。亚微米尺度的 LR 比 HNTs 稍大,LR 颗粒成孔/脱粘或拔出所需的临界应力要稍小于 HNTs 颗粒。LR 脱粘将缓解裂纹尖端的三轴应力场,这是促进基体的大规模屈服所必需的,反过来会压制 HNTs 的脱粘或拔出。并且,同等含量 HNTs 的三相复合材料,随着液体橡胶的增加,HNTs 拔出的比例越小。亦即更多 LR 的加入在一定程度上会抑制 HNTs 的拔出,对提高基体树脂韧性不利。LR 颗粒脱粘造成的基体塑性膨胀是重要

的增韧机理,在载荷条件下易于孔洞化,起到传递应力的作用。

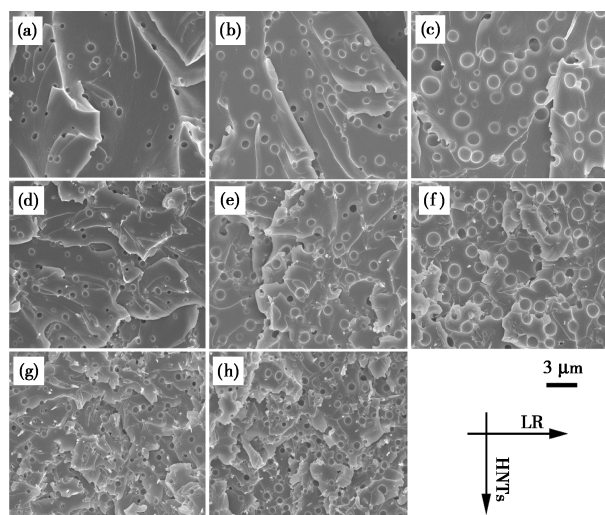


图6 EP/LR和EP/HNTs/LR复合材料拉伸断面的SEM放大图

[(a)LR5H0;(b)LR5H5;(c)LR5H10;(d)LR8H0;
(e)LR8H5;(f)LR8H10;(g)LR12H0;(h)LR12H5]

随着 HNTs 含量的增加,孔洞尺寸降低。通过统计计算,橡胶相尺寸由 LR8H0 时的约 461nm 降低到 LR8H10 时的约 347nm。明显增加的黏度应该会阻止 LR 从环氧基体中的析出和固化过程中大的橡胶颗粒的形成^[12]。此外,刚性纳米颗粒也会造成空间位阻效应,使得橡胶颗粒等体积生长。橡胶含量的增加,导致橡胶颗粒间的团聚或聚并,直接引起了分散相尺寸的增大。增大的橡胶相尺寸作为缺陷和裂纹的引发点而不是终止点,导致了拉伸强度和模量的降低。

3 结语

(1)超声辅助高速机械搅拌分散方法对于均匀分散 HNTs 是有效的,EP/HNTs/LR 三相复合材料中 HNTs 在树脂基体和橡胶颗粒边缘处呈单根和多根分散,LR 的引入杜绝了大的 HNTs 团聚体出现。

(2)HNTs 对 EP/DMDC 固化体系有一定的催化能力,液体橡胶 LR 在一定程度上降低了 HNTs 对固化行为的影响。

(3)HNTs 的引入使参与相分离的橡胶稍有减少,参与树脂交联网络的橡胶增加,使得树脂体系交联度和 T_g 稍有降低。

(4)HNTs 可以对橡胶增韧 EP 体系进行刚度和强度的补强,取得 EP 拉伸强度、弹性模量和韧性

之间的平衡。

(5)HNTs 加入引起体系黏度增大,抑制了液体橡胶的聚并,最终使得橡胶相颗粒/孔洞尺寸降低。橡胶相成孔脱粘及随之产生的基体塑性膨胀是主要的增韧机理,断裂过程中 LR 的脱粘会一定程度上抑制 HNTs 的拔出/脱粘,降低 HNTs 对 EP 的补强和增韧作用。

参考文献

- [1] 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.
- [2] 肖久梅,陈章华,龚春秀,等.液体丁腈橡胶及纳米 SiO_2 对环氧树脂的增韧机理[J].北京科技大学学报,2005,27(1):218-221.
- [3] Hsieh T H, Kinloch A J, Masania K, et al. The toughness of epoxy polymers and fibre composites modified with rubber microparticles and silica nanoparticles[J]. Journal of Materials Science, 2010, 45(5): 1193-1210.
- [4] Liu H Y, Wang G T, Mai Y W, et al. On fracture toughness of nano-particle modified epoxy[J]. Composites Part B: Engineering, 2011, 42(8): 2170-2175.
- [5] Irez A B, Bayraktar E, Miskioglu I. Recycled and devulcanized rubber modified epoxy-based composites reinforced with nano-magnetic iron oxide, Fe_3O_4 [J]. Composites Part B: Engineering, 2018, 148: 1-13.
- [6] Zeng S, Reyes C, Liu J, et al. Facile hydroxylation of halloysite nanotubes for epoxy nanocomposite applications[J]. Polymer, 2014, 55(25): 6519-6528.
- [7] Vahedi V, Pashaksh P, Chai S P. Toward high performance epoxy/halloysite nanocomposites: new insights based on rheological, curing, and impact properties[J]. Materials & Design, 2015, 68: 42-53.
- [8] Abdalla M, Dean D, Robinson P, et al. Cure behavior of epoxy/MWCNT nanocomposites: the effect of nanotube surface modification[J]. Polymer, 2008, 49(15): 3310-3317.
- [9] Vijayan P P, Puglia D, Maria H J, et al. Clay nanostructure and its localisation in an epoxy/liquid rubber blend[J]. RSC Advances, 2013, 3(46): 24634-24643.
- [10] Fang M, Zhang Z, Li J, et al. Constructing hierarchically structured interphases for strong and tough epoxy nanocomposites by amine-rich graphene surfaces [J]. Journal of Materials Chemistry, 2010, 20(43): 9635-9643.
- [11] Kinloch A J, Shaw S J, Tod D A, et al. Deformation and fracture behaviour of a rubber-toughened epoxy: 1. microstructure and fracture studies[J]. Polymer, 1983, 24(10): 1341-1354.
- [12] Tang L C, Zhang H, Sprenger S, et al. Fracture mechanisms of epoxy-based ternary composites filled with rigid-soft particles [J]. Composites Science and Technology, 2012, 72(5): 558-565.

收稿日期:2018-05-17