

填料对环氧树脂固化动力学及触变性能的影响

乔昭毓¹ 刘付永^{1*} 董 川¹ 王玉珏² 尚仁杰²

(1.山西大学环境科学研究所,太原 030006;

2.中冶建筑研究总院有限公司,北京 100088)

摘 要 通过差示扫描量热法(等温 DSC 和非等温 DSC)研究了白水泥、膨润土、粉煤灰等无机填料对环氧树脂-聚酰胺体系固化动力学的影响;利用流变仪对体系的触变性能进行了测试。研究发现,环氧树脂-聚酰胺体系的固化反应级数在 2~3 左右,该反应具有自催化反应的特征,在 90~100℃ 温度条件下,固化反应全段可用 Kamal 模型描述;而在反应温度较低时(50~80℃),固化前期可以用 Kamal 模型描述,后期反应由化学控制向扩散控制转变,只能用扩散控制的反应机理模型描述。在 100 份环氧树脂中加入 5 份稀释剂和 50 份无机填料,当填料为白水泥、粉煤灰以及粒径 325 目的膨润土时,在 80℃ 条件下固化反应全段仍然可以用 Kamal 模型描述。当填料为粒径 400 目的膨润土时,体系的触变性显著增强,固化反应初始可以用 Kamal 模型描述,后期转为扩散控制,所以体系的流动性变差是导致固化反应动力学由化学控制转为扩散控制的主要因素。

关键词 环氧树脂,聚酰胺,无机填料,等温固化,固化动力学,触变行为

Influence of filler on curing kinetics and thixotropic property of epoxy resin

Qiao Zhaoyu¹ Liu Fuyong¹ Dong Chuan¹ Wang Yujue² Shang Renjie²

(1.Institute of Environmental Science, Shanxi University, Taiyuan 030006;

2.Central Research Institute of Building and Construction, MCC, Beijing 100088)

Abstract The effect of inorganic fillers, white cement, bentonite, flay ash, on curing reaction kinetics of bisphenol-A epoxy resin and low molecular weight polyamide was investigated under iso-thermal curing condition using Differential Scanning Calorimeter (DSC) technique. Meanwhile, the thixotropic properties of them were measured using a rheometer. The relation between curing reaction kinetics and thixotropic properties were discussed. It was found that, the reaction order of bisphenol-A epoxy resin and low molecular weight polyamide system under different temperatures fallen in between 2 and 3, indicating that the reaction can be characterized by autocatalytic mechanism proposed by Kamal model equation. Under 90~100℃, the whole curing reaction process can be described by Kamal model equation. Under 50~80℃, unlike the initial process of the curing reaction, which can be well described by Kamal model equation, the later part of the curing reaction turned from autocatalytic mechanism into diffusion controlled mechanism. After added 5 portions of diluent and 5 portions of fillers per 100 portions of epoxy resin, when cured at 80℃, Kamal model gave a good description for the systems of white cement, flay ash and bentonite of 325 mesh was up to the onset of vitrification. The curing reaction process of system filled with bentonite of 400 mesh, which had a remarkable larger thixotropic loop was hardly described by the Kamal model at the later stage, indicating that the shortage of mobility was the key reason for the reaction turning Kamal model to diffusion controlled mechanism.

Key words epoxy, polyamide, inorganic filler, iso-thermal curing, curing reaction kinetics, thixotropic property

环氧树脂是非常重要的基础合成材料,很多类型的固化剂均能与其发生固化交联反应。环氧树脂固化后具有良好的力学性能、粘结性能和电性能,因此常被用作复合材料的基体和结构粘结剂,广泛用

用于化工、电工工程以及建筑工程等领域^[1-4]。环氧树脂和固化剂是环氧树脂粘结剂的主要成分,但实际使用时,为了满足不同用途,需要对环氧树脂的某些性能进行改进。近年来采用无机填料对环氧树脂

基金项目:国家自然科学基金面上项目(51578557)

作者简介:乔昭毓(1994-),女,硕士研究生,主要从事粉煤灰在高分子材料中的绿色高值化应用研究工作。

联系人:刘付永(1981-),男,博士,主要从事粉煤灰绿色高值化应用研究工作。

进行增强、增韧改性的研究热度一直很高^[5-7]。这是因为无机填料本身刚度很高,可以在提高树脂基体刚度和韧性的同时降低成本。

无机填料的加入不仅影响固化后树脂材料的结构、形态和力学性能,还明显增加了树脂固化反应的复杂性^[8]。研究环氧树脂固化反应动力学多采用等温和非等温差示扫描量热(DSC)法^[9]。通过测量体系在固化反应过程中的热效应,构建固化动力学模型,通过拟合模型的动力学参数,建立固化速率,固化度与时间、温度之间的关系。目前比较成熟的模型是 Kamal 等^[10-11]提出的自催化模型和在此基础上 Khanna 等^[12-13]引入扩散因子提出的扩散控制自催化模型。DSC 法得到的一般是整个固化过程的表现动力学参数,没有将背后的结构以及分子机理结合起来。

填料的种类和形态对树脂的流动性能影响显著,而树脂固化前的流动性是控制固化反应动力学的关键因素。被填充的树脂体系根据填料种类、粒径和用量不同而表现出从流动性很好的普通流体到具有可控流动性的触变性流体^[14-15]。触变性是油墨、涂料、日化用品、粘合剂在加工和使用过程中需要的一种特性^[16],这种特性在满足材料加工和使用过程中对流动需要的同时,也明显影响材料后续的固化动力学行为。因此研究填料对环氧树脂固化动力学和流变行为的影响对了解树脂材料的固化过程具有重要意义。

本研究首先利用等温 DSC 法研究了不同填料对环氧树脂体系的固化动力学行为,利用 Kamal 自催化模型和 Khanna 扩散控制自催化模型进行了动力学参数的拟合,然后测量了不同填料对环氧树脂体系的触变性,将体系的流变特性与固化动力学行为建立了联系,为环氧树脂的工程应用提供理论指导。

1 实验部分

1.1 原料与仪器

双酚 A 型环氧树脂(BAE,环氧值约为 0.5),巴陵石化公司;低相对分子质量聚酰胺(PA651),无锡树脂厂,2 种材料使用之前均已加热减压脱除小分子杂质;邻苯二甲酸二丁酯(DBP),齐鲁石化公司;白水泥(C),粒径 325 目;粉煤灰(F),粒径 500 目;膨润土(B3),粒径 325 目;膨润土(B4),粒径 400 目,均为市售产品。

差示扫描量热仪(DSC,TA-Q20 型),美国 TA

公司;应力控制旋转流变仪(TA-DHR-1 型),美国 TA 公司。

1.2 BAE/PA651 复合材料的制备

称取所需质量的 BAE、固化剂 PA651、稀释剂 DBP 和填料,在玛瑙研钵中搅拌混合均匀,然后在室温真空条件下排除气泡。BAE/PA651 复合材料实验配方见表 1。

表 1 BAE/PA651 复合材料实验配方

样品编号	BAE 用量/ 份	PA651 用量/ 份	DBP 用量/ 份	填料用量/份			
				粉煤灰 (F)	白水泥 (C)	膨润土 (B3)	膨润土 (B4)
BAE/PA-0	100	40	0	0	0	0	0
BAE/PA-5	100	40	5	0	0	0	0
BAE/PA-F	100	40	5	50	0	0	0
BAE/PA-C	100	40	5	0	50	0	0
BAE/PA-B3	100	40	5	0	0	50	0
BAE/PA-B4	100	40	5	0	0	0	50

1.3 分析测试

DSC 测试:取 10mg 左右样品,用电子天平准确称量质量,快速放入铝制坩埚中密封,放入仪器的样品池中进行 DSC 测试。升温测试以 10K/min 的升温速率从 25℃ 升至 300℃ 进行扫描。等温测试以 100K/min 的升温速率从室温升到指定温度后进行恒温扫描。待放热曲线回到基线且基本不变时可认定固化反应基本完成,所测得的热焓为样品的恒温固化反应热。恒温测试温度分别为 60℃、70℃、80℃、90℃、100℃ 和 110℃。

流变测试:采用应力控制旋转流变仪进行流变性能测试,使用 Peltier 板控温,控温精度 $\pm 0.1^{\circ}\text{C}$ 。夹具采用直径 20mm 的平行板。测试模式为 Flow ramp,控制剪切速率在 $0.1 \sim 10\text{s}^{-1}$ 内线性增加,用时 30s;然后控制剪切速率在 $10 \sim 0.1\text{s}^{-1}$ 内线性降低,用时 30s。

2 结果与讨论

2.1 BAE/PA651 体系等温固化动力学行为研究

图 1 为不同温度条件下样品 BAE/PA-0 的 DSC 曲线图。由图可见,随着固化温度的升高,样品的放热峰值逐渐增大,热流达到平衡的时间缩短。环氧树脂的固化反应热与固化反应程度成正比。固化度可以用反应热表示为:

$$\alpha = \Delta H_i / \Delta H_0 \quad (1)$$

$$\Delta H_0 = \Delta H_i + \Delta H_r \quad (2)$$

式中, α 为固化度; ΔH_i 为体系的恒温固化反应热, J/g; ΔH_0 为体系固化反应过程中的总反应热, J/g; ΔH_r 为恒温固化后的剩余反应热(以 10℃/min 升温速率升至 300℃, 对迅速冷却至室温的恒温固化后的样品进行扫描得到), J/g。

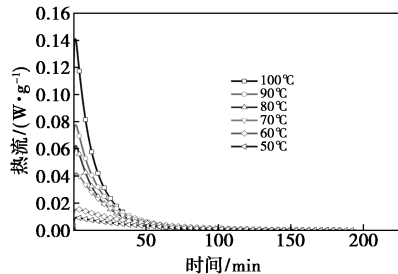


图 1 不同温度条件下 BAE/PA-0 样品的 DSC 曲线图

不同温度条件下 BAE/PA-0 样品固化度随时间变化的曲线图见图 2。由图可以看出, 随着时间的延长, 样品固化度先是快速增大, 然后趋于一个平台, 达到一个固定值, 说明固化反应基本完成。

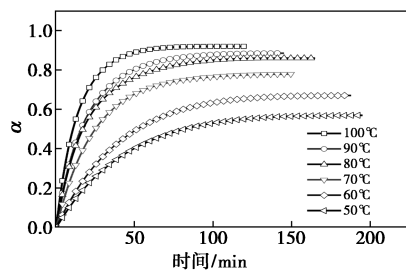


图 2 不同温度条件下 BAE/PA-0 样品固化度随时间变化的曲线图

环氧树脂的等温固化动力学用 Kamal 自催化

模型描述^[10-11]:

$$\frac{d\alpha}{dt} = (k_1 + k_2\alpha^m)(1-\alpha)^n \quad (3)$$

式中, k_1 为非催化反应速率常数, s^{-1} ; k_2 为自催化反应速率常数, s^{-1} ; m, n 均为反应级数; α 为固化度; t 为时间, min。

采用数值拟合的方法, 利用 Kamal 自催化模型对实验数据进行拟合, 通过拟合得到不同温度条件下 BAE/PA-0 样品的等温固化动力学参数(见表 2)。由表 2 可以看出: 随着反应温度的升高, BAE/PA-0 的恒温固化热焓逐渐增大, 固化后的剩余热焓逐渐减少。说明随着温度的升高, 参与反应的环氧官能团比例增大, 未反应的官能团比例降低, 固化度表现出随着温度的升高逐渐增大的趋势。由表还可以看出: 随着反应温度的升高, k_1 和 k_2 逐渐增大。相同温度条件下 k_2 比 k_1 大 1~2 个数量级, 表明 k_2 对固化速率的影响更大, 即固化以自催化为主^[17-18]。BAE/PA-0 样品的总反应级数 $m+n$ 在 2~3 之间变化, 这与环氧树脂/胺类固化体系的自催化反应机理一致^[17-18]。固化反应初级阶段, 胺基与环氧基加成聚合生成羟基, 这阶段为两分子反应; 随着反应的进行, 羟基与未反应环氧基的氧原子形成氢键, 发生环氧、胺和羟基参与的催化聚合反应, 该阶段属三分子机理。BAE/PA-0 样品的总反应级数 $m+n$ 随温度的升高降低, 从 50℃ 的 2.74 降低到 100℃ 的 1.83, 说明温度的升高降低了自催化效应。通过对比发现。相同温度条件下, 临界固化度(α_c)均略低于最大固化度(α_{max}), α_c 随固化温度的升高而增大。

表 2 BAE/PA-0 样品的等温固化动力学参数

温度/℃	$\Delta H_i/(J \cdot g^{-1})$	$\Delta H_r/(J \cdot g^{-1})$	$\Delta H_0/(J \cdot g^{-1})$	α_{max}	$k_1 \times 10^3/s^{-1}$	$k_2 \times 10^3/s^{-1}$	m	n	$m+n$	C	α_c
50	165.5	125.5	291.0	0.57	0.020	0.88	0.086	2.65	2.736	43	0.53
60	203.2	98.0	301.2	0.67	0.050	1.20	0.098	2.30	2.398	39	0.63
70	242.0	66.0	308.0	0.78	0.090	4.30	0.123	2.08	2.203	24	0.68
80	265.3	45.6	310.9	0.85	0.198	8.70	0.135	1.91	2.045	53	0.83
90	280.3	38.7	319.0	0.88	0.270	11.20	0.142	1.89	2.032	—	—
100	300.1	25.2	325.3	0.92	0.390	19.50	0.187	1.64	1.827	—	—

注: α_{max} 为最大固化度; C 为修正常数; α_c 为临界固化度。

将反应动力学参数代入 Kamal 模型方程作图, 得到不同温度条件下 BAE/PA-0 样品的实验数据曲线图和模型拟合曲线图(见图 3)。由图可知, 在 90℃ 和 100℃ 时 BAE/PA-0 样品的实验数据与 Kamal 模型拟合数据吻合得较好, 这说明超过 90℃ 体系可以很好地遵循自催化模型的反应机理。而在

50℃、60℃、70℃、80℃ 时, 固化前期实验数据与模型拟合数据吻合较好, 但固化后期两者出现了偏离。这是由于随着固化程度的增加, 体系黏度增加, 分子扩散速度下降, 由化学控制为主逐渐变为扩散控制为主。50℃ 时偏离出现在固化度为 0.46 处, 而在 60℃、70℃ 和 80℃ 时偏离点的固化度分别在 0.58、

0.60 和 0.80, 即温度越高, 发生偏离时的固化度也越高。这表明温度越高时, 聚合物的自由体积越大, 链段运动加快, 扩散因素的影响减小, 因此实验数据与模型拟合数据吻合得越好。总之自催化模型只对化学控制为主的前期固化过程预测较好。

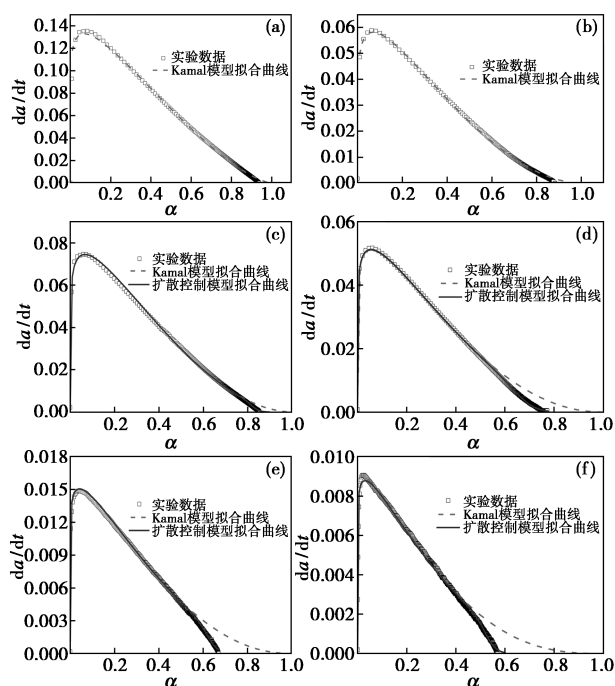


图 3 不同温度条件下 BAE/PA-0 样品的实验数据曲线图及模型拟合曲线图

[(a) 100°C; (b) 90°C; (c) 80°C; (d) 70°C; (e) 60°C; (f) 50°C]

为考察固化反应后期扩散控制的影响, 在 Kamal 方程的基础上引入扩散因子^[12-13], 其计算方法见式(4):

$$f(\alpha) = \frac{1}{1 + \exp[C(\alpha - \alpha_c)]} \quad (4)$$

式中, $f(\alpha)$ 为扩散因子; C 为修正常数; α_c 为临界固化度, 主要由体系的玻璃化转变决定, 固化温度越高, 体系需要在更高的固化度时才能达到玻璃化状态, 故临界固化度越大。 $f(\alpha)$ 等于实验值除以 Kamal 模型值, C 和 α_c 可以利用 $f(\alpha) \sim \alpha$ 曲线拟合得到 (C 和 α_c 数据见表 2)。在固化反应初始阶段, $\alpha < \alpha_c$, $f(\alpha) \rightarrow 1$; 随着固化反应的进行, 当 $\alpha = \alpha_c$ 时, 反应开始由化学控制向扩散控制转变; 在固化反应后期, $\alpha > \alpha_c$, $f(\alpha) \rightarrow 0$, 反应停止。

引入扩散因子后, 扩散控制反应速率方程表示为:

$$\frac{d\alpha}{dt} = (k_1 + k_2 \alpha^m)(1 - \alpha)^n \cdot f(\alpha) \quad (5)$$

将等温固化动力学参数代入扩散控制反应速率方程, 得到扩散控制模型拟合曲线 (见图 3 中的实

线)。将扩散控制模型拟合曲线与实验数据曲线进行对比可知, 两者吻合较好。

2.2 填料对 BAE/PA651 体系等温固化动力学行为的影响

为考察流动扩散性对固化动力学的影响, 在 BAE/PA-0 中分别加入稀释剂 DBP 和不同的填料。利用 DSC 研究添加稀释剂和填料后 BAE/PA651 体系在 80°C 时的等温固化动力学行为。添加稀释剂和填料后 BAE/PA651 体系在 80°C 时的 DSC 曲线图及局部放大图见图 4, 体系固化度随时间变化的曲线图见图 5。

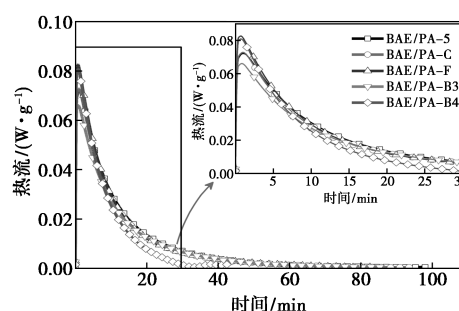


图 4 添加稀释剂和填料后 80°C 时 BAE/PA651 体系的 DSC 曲线图及局部放大图

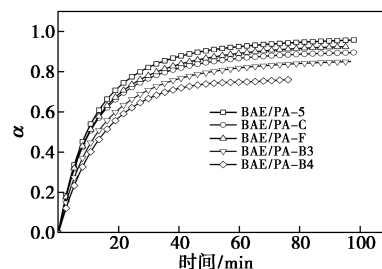


图 5 添加稀释剂和填料后 80°C 时 BAE/PA651 体系固化度随时间变化的曲线图

根据图 4 和图 5 得到 BAE/PA651 体系在 80°C 时的等温固化动力学参数 (见表 3)。由表可以看出: 添加不同填料的样品其 k_1 值略有不同, k_2 值无显著变化, k_2 值基本为 k_1 值的 2 个数量级, 表明 k_2

表 3 添加稀释剂和不同填料的 BAE/PA651 体系等温固化动力学参数及触变性能

样品	$k_1 \times 10^3 / \text{s}^{-1}$	$k_2 \times 10^3 / \text{s}^{-1}$	m	n	$m+n$	触变环面积 / $(\text{Pa} \cdot \text{s}^{-1})$
BAE/PA-5	0.12	11.0	0.12	1.62	1.74	38.12
BAE/PA-C	0.23	11.1	0.13	1.94	2.07	303.4
BAE/PA-F	0.31	13.3	0.14	1.98	2.12	177.3
BAE/PA-B3	0.23	12.5	0.14	2.07	2.21	457.6
BAE/PA-B4	0.17	12.0	0.12	1.86	1.98	753.7

对固化速率的影响更大,即固化以自催化为主;体系的总反应级数 $m+n$ 在 2 左右变化。

80℃条件下 BAE/PA651 体系的 da/dt - α 关系曲线图见图 6。由图可知,在 BAE/PA-0 中加入稀释剂和无机填料后,体系在 80℃的恒温固化行为符合 Kamal 自催化模型,实验数据可以用 Kamal 方程拟合,总反应级数 $m+n$ 在 2 左右。当加入的无机填料为膨润土(粒径 450 目)时,BAE/PA-B4 体系在固化度达到 0.6 时开始偏离自催化模型,由化学控制转变为扩散控制。引入扩散因子,得到 BAE/PA-B4 的 C 和 α_c 分别为 38 和 0.71。将此参数代入扩散控制反应速率方程[见式(5)],从拟合曲线与实验数据曲线可以看出,扩散控制模型拟合曲线与实验数据曲线吻合较好[见图 6(e)]。

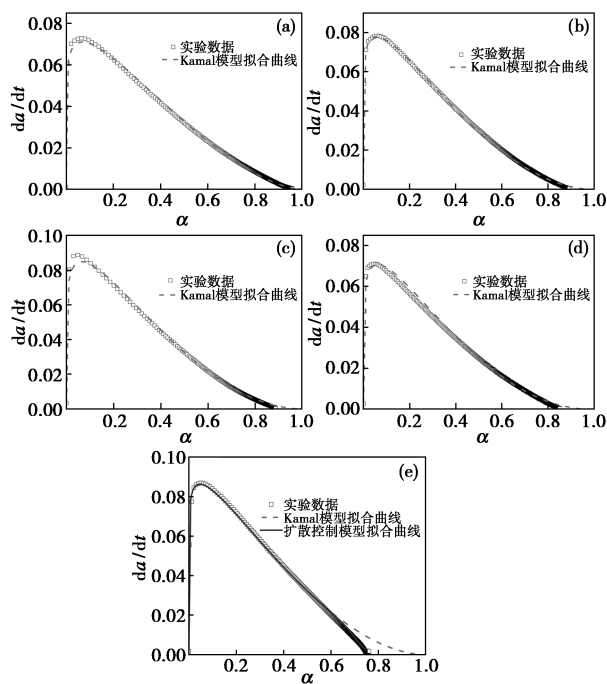


图 6 80℃时 BAE/PA651 体系的 da/dt - α 关系曲线图

[(a)BAE/PA-5;(b)BAE/PA-C;(c)BAE/PA-F;
(d)BAE/PA-B3;(e)BAE/PA-B4]

2.3 填料对 BAE/PA651 体系触变行为的影响

利用应力控制旋转流变仪测试了加入无机填料后 BAE/PA651 体系的触变性能,其剪切应力-剪切速率关系曲线图如图 7 所示。由图可知,添加稀释剂的 BAE/PA-5 其剪切应力基本随剪切速率呈线性变化,没有体现出触变性。加入粉煤灰、白水泥等无机填料后,BAE/PA-B4 的剪切应力在随剪切速率变化的过程中表现出一定的非线性,在剪切速率从 0 增加到 10,再从 10 减小到 0 的一个封闭循环过程中,曲线形成一个闭环,即触变环。触变环面积

的大小表明了体系触变性能的优劣^[16],其值列于表 3。从表 3 可以看出:填加膨润土的 BAE/PA-B3 和 BAE/PA-B4,触变性能较好,且随膨润土粒径的减小而增大;膨润土粒径为 325 目时触变环面积为 457.6Pa/s;膨润土粒径为 450 目时,触变环面积为 753.7Pa/s。因此,结合图 6 中的动力学特征,可以推断体系流动性变差是导致固化反应动力学由化学控制转为扩散控制的主要原因。

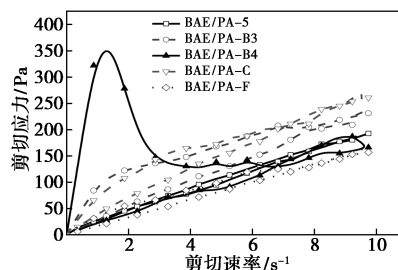


图 7 加入不同填料的 BAE/PA651 体系剪切应力-剪切速率关系曲线图

3 结论

(1)利用差示扫描量热法扫描了 BAE/PA651 体系在不同温度下固化的热流情况,利用 Kamal 自催化模型和 Khanna 扩散控制自催化模型对实验数据进行了动力学参数拟合。研究发现 BAE/PA651 体系在不同温度下的固化反应级数在 2~3 左右,具有自催化反应的特征;在较高温度(90~100℃)时,固化反应全段热流数据可用 Kamal 模型描述;随着温度的降低,固化反应前期可以用 Kamal 模型描述,反应后期由化学控制向扩散控制转变,转变发生的临界固化度 α_c 随温度降低而减小。

(2)研究了白水泥、膨润土、粉煤灰等无机填料对环氧树脂-聚酰胺体系在 80℃固化动力学的影响,并利用流变仪对其触变性能进行了测试。结果表明,在加入稀释剂的体系中再加入 50 份白水泥(粒径 325 目)、膨润土(粒径 325 目)、粉煤灰(粒径 500 目)时,固化反应符合自催化模型,可以用 Kamal 方程进行很好的拟合,总反应级数 $m+n$ 在 2 左右。当加入的填料为膨润土(粒径 400 目)时,在固化度达到 0.6 时开始偏离自催化模型,由化学控制转变为扩散控制。结合体系的触变流变行为发现,填料为膨润土(粒径 400 目)的体系触变环面积显著增大,接近于其他填料体系的 2 倍,可以推断体系流动性变差是导致固化反应动力学由化学控制转为扩散控制的主要因素。

参考文献

- [1] Singh A K, Panda B P, Mohanty S, et al. Recent developments on epoxy-based thermally conductive adhesives (TCA): a review[J]. *Polymer-plastics Technology and Engineering*, 2018, 57(9): 903-934.
- [2] 孟凡宁, 于晶, 齐永新. 环氧树脂增韧改性研究进展[J]. *弹性体*, 2018, 28(2): 68-74.
- [3] 余道珂, 方奕文. 环氧树脂基电磁屏蔽材料研究进展[J]. *塑料科技*, 2018, 46(4): 126-130.
- [4] 张明艳, 周诚智, 翟兆辉, 等. 电工用碳纳米管/环氧树脂纳米复合材料研究进展[J]. *绝缘材料*, 2015, 48(9): 1-5.
- [5] Karger-Kocsis J, Lendvai L. Polymer/boehmite nanocomposites: a review[J]. *J Appl Polym Sci*, 2018, 135(24): 1-11.
- [6] Gantayat S, Rout D, Swain S K. Carbon nanomaterial-reinforced epoxy composites: a review[J]. *Polymer-plastics Technology and Engineering*, 2018, 57(1): 1-16.
- [7] Ghadami F, Dadfar M R, Kazazi M. Hot-cured epoxy-nanoparticle-filled nanocomposites: fracture toughness behavior[J]. *Eng Fract Mech*, 2016, 162(5): 193-200.
- [8] 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.
- [9] 张竞, 黄培. 环氧树脂固化动力学研究进展[J]. *材料导报*, 2009, 23(13): 58-61.
- [10] Kamal M R. Thermoset characterization for moldability analysis[J]. *Polym Eng Sci*, 1974, 14(3): 231-239.
- [11] Sourour S, Kamal M R. Differential scanning calorimetry of epoxy cure: isothermal cure kinetics[J]. *Thermochimica Acta*, 1976, 14(1): 41-59.
- [12] Khanna U, Chanda M. A kinetic scheme for anhydride curing of diglycidyl ester with tertiary amine as catalyst[J]. *J Appl Polym Sci*, 1993, 50(9): 1635-1644.
- [13] Fraga F, Soto V H, Rodriguez-Nunez E, et al. Cure kinetic of the epoxy network diglycidyl ether of bisphenol A (BADGE $n=0$)/Amantidine[J]. *J Therm Anal Calorim*, 2007, 87(1): 97-100.
- [14] Niu R, Gong J, Xu D, et al. The effect of particle shape on the structure and rheological properties of carbon-based particle suspensions[J]. *Chinese J Polym Sci*, 2015, 33(11): 1550-1561.
- [15] Shah K, Choi S B. The influence of particle size on the rheological properties of plate-like iron particle based magnetorheological fluids[J]. *Smart Materials and Structures*, 2015, 24(1): 15004-15011.
- [16] Durairaj R, Ekere N N, Salam B. Thixotropy flow behaviour of solder and conductive adhesive pastes[J]. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2004, 15(10): 677-683.
- [17] 孙文兵, 张超灿. 等温 DSC 法研究聚酰胺与环氧树脂的固化动力学[J]. *武汉理工大学学报*, 2009, 31(6): 28-31.
- [18] 王焱, 王先胜, 陈海生. 等温 DSC 法研究树枝状大分子 PAM-AM 与环氧树脂的固化反应动力学[J]. *高分子学报*, 2006, 1(5): 727-731.

收稿日期: 2018-06-25

修稿日期: 2019-08-21

(上接第 176 页)

(2) 复合 Al_2O_3 填料较市售 Al_2O_3 组分在降低材料热膨胀性, 提高热稳定性方面效果不佳, 但是仍能保持在较低的水准。当复合 Al_2O_3 填料中 $\omega(\text{Cu}(\text{phen})_2\text{Cl}_2)=4\%$ 时, ABS/ Al_2O_3 复合材料的热膨胀系数为 $4.748 \times 10^{-5} \text{K}^{-1}$, 起始热分解温度为 344.91°C 。

(3) 表面改性处理能明显改善材料的热学性能, 经 KH550 表面改性后的复合 Al_2O_3 组分, 当 $\omega(\text{Cu}(\text{phen})_2\text{Cl}_2)=4\%$ 时, ABS/ Al_2O_3 复合材料的导热性能提高到 $0.2656 \text{W}/(\text{m} \cdot \text{K})$, 热膨胀系数降低为 $3.912 \times 10^{-5} \text{K}^{-1}$, 起始热分解温度提高到 351.391°C , 热变形温度提高到 98.3°C 。

参考文献

- [1] 黄立本, 张立基, 赵旭涛. ABS 树脂及其应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2001, 161-165.
- [2] Amrishraj D, Senthilvelan T. Dry sliding wear behavior of ABS composites reinforced with nano zirconia and PTFE[J]. 2018, 5: 7068-7077.
- [3] 赵薇, 汪瑾, 朱花竹, 等. Al_2O_3 对 ABS 复合材料导热性能影响[J]. *现代塑料加工应用*, 2015, 27(1): 46-48.
- [4] Mehra N, Mu L, Ji T, et al. Thermal transport in polymeric materials and across composite interfaces[J]. *Applied Materials Today*, 2018, 92-130.
- [5] 马传国, 容敏智, 章明秋. 聚合物基复合材料导热模型及其应用[J]. *宇航材料工艺*, 2003, 33(3): 1-4.
- [6] 张捷. 界面处理对材料导热性能影响的研究[D]. 南京: 南京航空航天大学, 2015.
- [7] Wei C, Srivastava D, Cho K. Thermal expansion and diffusion coefficients of carbon nanotube-polymer composites[J]. *Nano Letters*, 2002, 2(6): 647-650.
- [8] 吴清仁, 文璧璇. SiC 材料导热系数和热膨胀系数与温度关系[J]. *华南理工大学学报(自然科学版)*, 1996(3): 11-15.
- [9] 曾小亮, 于淑会, 孙蓉, 等. 聚乙二醇改性双马来酞亚胺-三嗪树脂/玻璃纤维布复合材料的热性能[J]. *化工进展*, 2014, 33(1): 150-154.
- [10] 陈德良. 无机组合粒子增强增韧聚合物的协同效应[D]. 长沙: 中南大学, 2002.

收稿日期: 2018-07-21