

doi:10.3969/j.issn.2095-0411.2019.02.002

GMA 改性纳米 SiO₂ 及其增韧环氧树脂的研究

张雨哲, 卞婷婷, 张 奕, 郑旭东, 李忠玉

(常州大学 环境与安全工程学院, 江苏 常州 213164)

摘要:通过实验研究了环氧树脂与酸酐配方比例对固化后环氧树脂性能的影响,发现环氧树脂与酸酐在质量比为 9:6 的比例下,固化后环氧树脂的冲击性能最强,为 $12.79 \text{ kJ} \cdot \text{m}^{-2}$ 。在此基础上,进一步研究了添加无机材料气相法纳米 SiO₂ 对固化后环氧树脂性能的影响,通过对不同比例的 SiO₂ 对环氧树脂性能的影响进行研究讨论后发现,利用 3% 的未改性 SiO₂ 可以对环氧树脂的冲击性能形成很大的改善,抗冲击强度较之前 9:6 的质量比提升了 20.8%。最后,研究了添加改性 SiO₂ 对环氧树脂的性能的影响。用 3 g 硅烷偶联剂和 10 g GMA 与 10 g SiO₂ 发生接枝反应,发现改性后的 SiO₂ 对环氧树脂的改性效果更好,其性能较添加未改性 SiO₂ 的环氧树脂冲击性能提升了 28.7%。

关键词:环氧树脂; 纳米二氧化硅; 甲基丙烯酸缩水甘油酯; 固化; 增韧改性; 接枝改性

中图分类号: O69

文献标志码: A

文章编号: 2095-0411(2019)02-0008-11

GMA Modified Nano-Silica and Research of Toughening Epoxy Resin

ZHANG Yuzhe, BIAN Tingting, ZHANG Yi, ZHENG Xudong, LI Zhongyu

(School of Environmental & Safety Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China)

Abstract: The effect of the ratio of epoxy resin to anhydride on the properties of cured epoxy resin was studied experimentally. It was found that the impact strength of cured epoxy resin could reach its best, which was $12.79 \text{ kJ} \cdot \text{m}^{-2}$ at the ratio of 9.6. On this basis, the effect of inorganic material of SiO₂ on the cured epoxy resin was further studied, the influence of different proportions of SiO₂ affecting the performance of epoxy were studied and discussed. The results found that if 3% of SiO₂ was used, it could have a great impact on the properties of epoxy resin. Compared with the former formula, its impact strength increased by 20.8%. Finally, the effect of modified SiO₂ on the properties of epoxy resin was studied. It was found that the modified epoxy resin had better modification effect when 3 g of silane coupling agent and 10 g of GMA were used to graft with 10 g of SiO₂. Compared

收稿日期: 2018-12-06。

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(21808018, 21876015)。

作者简介: 张雨哲(1989—), 男, 江苏常州人, 博士, 讲师。通信联系人: 李忠玉(1970—), E-mail: zhongyuli@mail.tsinghua.edu.cn

引用本文: 张雨哲, 卞婷婷, 张奕, 等. GMA 改性纳米 SiO₂ 及其增韧环氧树脂的研究[J]. 常州大学学报(自然科学版), 2019, 31(2): 8-18.

with the epoxy resin with unmodified SiO₂, the impact property of the modified epoxy resin was improved by 28.7%.

Key words: epoxy resin; nano-silica; glycidyl methacrylate; curing; toughening modification; graft modification

环氧树脂是一种种类众多并且被广泛应用的重要热固性树脂,这与之具有优异的粘接性能、机械性能、电绝缘性能、耐酸碱、耐盐雾等性能息息相关^[1]。普通的环氧树脂属低聚物的范畴,故也称之为环氧低聚物。在科技发达的今天,环氧树脂的用途正被进一步拓宽。作为复合材料成型领域最常用的树脂之一,由于纯粹的环氧树脂固化产物性质较脆,韧性无法满足使用要求,这就使得保持环氧树脂优异性能的同时又要对其进行增韧改性成为很热门的研究课题,这也是拓宽环氧树脂应用领域的关键所在^[2-5]。

一般环氧树脂均能在酸或碱等固化剂的作用下固化^[6]。在固化剂的催化作用下,环氧树脂中的活性环氧基团会优先打开,并与固化剂反应,其过程不会释放小分子化合物,所以避免了一些缩聚型高分子树脂在固化过程中产生气泡或收缩的缺陷,环氧树脂固化产物的收缩率一般在1%以下,这就使得环氧树脂产品的尺寸精度非常高,可应用于高精尖的工业领域中。在环氧树脂中引入固化剂和促进剂分子,改变了两者交联网络间的分子质量、形态和交联密度,显著增加了环氧固化物的力学性能、热稳定性和化学稳定性等^[7-9]。

但对环氧树脂进行固化时,由于存在大量的环氧基团,改变了交联密度最终导致质地变脆、耐冲击性能差的缺点,进一步限制了环氧树脂应用的拓宽,所以研究环氧树脂的增韧改性就显得格外重要^[10]。当前,环氧树脂增韧改性的方法主要划分为化学改性法和物理添加法。由于物理添加法一是不容易分散均匀,二是性能不够稳定,长时间甚至有析出的可能,因此对环氧树脂本身进行改性的化学改性是使用较多的一种增韧技术。目前,主要的增加环氧树脂韧性的途径有以下几种:用弹性体、刚性颗粒或者热塑性树脂等进行增韧改性,运用到将热塑性树脂与热固性树脂形成互穿网络、控制交联的不均匀结构、提高交联网络分子的活动几种原理进行增韧^[11-15]。

纳米 SiO₂是一种已经得到广泛规模化生产的刚性粒子,由于其优异的表面效应、体积效应和量子效应,可以与环氧分子链发生物理或化学结合,并且具有使纳米聚合物或复合材料有防破坏性裂开等功能,从而实现增韧效果^[16-20],已经在许多材料科学研究领域得到了广泛的应用。但纳米 SiO₂粒子由于粒径小,表面能大,极易团聚,并且粒子间存在纳米作用能使其与环氧树脂的相容性差,所以若想通过纳米 SiO₂粒子增韧环氧树脂,首先必须加强 SiO₂与环氧树脂的相容性及分散性^[21-22]。由于 SiO₂的表面存在大量的极性基团,如—OH等,因此可通过热处理或者化学改性对 SiO₂的表面进行处理,从而显现出纳米 SiO₂粒子的优异性能。有研究表明首先用带有双键的硅烷偶联剂与 SiO₂表面的硅羟基反应,再与甲基丙烯酸缩水甘油醚进行聚合反应,可以让 SiO₂颗粒具有疏水性^[23-27]。

甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA)是一种双官能团化合物,GMA不仅可以利用它的双键和其他单体共聚,此外它还含有的强活性的环氧基团,不仅可以与—COOH,—OH,—NH₂及—CH等基团发生反应,而且根据相似相溶原理,其与环氧树脂具有很好的相溶性,是改性纳米 SiO₂粒子的首选原料。对纳米粒子进行接枝改性的目的是促进纳米粒子的分散,改善粒子与聚合物基体的亲和力,制备性能优异的纳米复合材料。这种纳米复合材料在各种性能上都有明显提高。另外,由于纳米粒子尺寸小于可见光波长,该纳米复合材料具有高的光泽和良好的透明度^[28-38]。

本文通过实验证实了气相法 SiO₂和改性 SiO₂对环氧树脂性能进行改性的可行性,研究了环氧树脂与酸酐的配比对环氧树脂性能的影响,发现不同的对比对性能的确有着很大的影响,最佳的配比能够得

到最佳的抗冲击能力和抗拉伸能力。在初步开展实验的基础上,进一步加入气相法 SiO_2 改善环氧树脂的性能,通过力学性能的测试发现,如果能将纳米 SiO_2 均匀的分散于环氧树脂之中,有助于环氧树脂冲击能力和抗拉伸能力得到进一步的提升。在以上这些研究结果的基础上,对 SiO_2 开展进一步的改性,在 SiO_2 上接枝上硅烷偶联剂和 GMA,使得 SiO_2 在环氧树脂中充分分散。与此同时,在 SiO_2 中接枝上 GMA 这种具有强活性环氧基团的物质,可以利用其反应性进一步增溶促进纳米 SiO_2 粒子的分散,从而实现了 SiO_2 粒子的表面功能化。

1 实验部分

1.1 实验材料与试剂

环氧树脂(E-44)从肥城德源化工有限公司购买。气相法 SiO_2 (A380)从沈阳化工股份有限公司获得。从中蓝晨光化工研究院有限公司购买含氢硅油。从张家港市国泰华荣化工新材料有限公司购买获得硅烷偶联剂(KH570)。从无锡惠利合成 3 材料有限公司获得甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA)。甲基四氢苯酚(HK-021 液态甲基四氢苯酚)从温州清明化工有限公司购买获得。乙烯基硅油、丙酮(分析纯)、甲苯(分析纯)和偶氮二异丁腈(AIBN)从上海凌峰化学试剂有限公司获得。

1.2 仪器与设备

电子天平(BS6102)来自浙江永康市正恒电子有限公司。真空干燥箱(ZK-82B)产自上海市实验仪器总厂。电磁搅拌器(85-2)来自金坛市医疗仪器厂。真空泵(2XE-2)来自上海仪表集团供销公司。从昆山禾创超声仪器有限公司获得超声波分散仪(KH-50B)。

1.3 脱模剂配方试验流程

将乙烯基硅油和含氢硅油按照 $m(\text{乙烯基硅油}):m(\text{含氢硅油})$ 为 5:1,5:1.5,5:2 和 5:2.5 比例配比,加入石油醚搅拌均匀,再滴入几滴铂催化剂,最后倒入培养皿中。在室温下,经过 10 min 检查其室温硫化的效果。

1.4 环氧树脂固化实验过程

本实验先在平底的单口烧瓶中加入一定比例的环氧树脂、甲基四氢苯酚以及消泡剂、促进剂,其中 $m(\text{环氧树脂}):m(\text{甲基四氢苯酚})$ 为 8:7,8.5:6.5,9:6,9.5:5.5,10:5 和 11:4,一共 6 组,都加入促进剂,并且搅拌均匀,然后注入事先预热并且涂有脱模剂的钢制模具中,放入真空干燥箱中反应。在氮气保护的环境中,110 $^{\circ}\text{C}$ 下反应 3 h,150 $^{\circ}\text{C}$ 下反应 3 h。值得注意的是在前 3 h 中,每隔 1 h 需要给真空干燥箱抽真空,抽完后充入一定量的 N_2 保压。反应完成之后,须趁热脱模,防止冷却至室温后不容易取出试条。

1.5 未改性 SiO_2 改性环氧树脂的实验过程

实验先取一平底的单口烧瓶,加入一定量的未改性 SiO_2 ,27 g 环氧树脂,再加入 30 g 丙酮作为溶剂溶解环氧树脂。利用超声分散仪超声分散 20 min,使得 SiO_2 能够充分、均匀地分散于环氧树脂之中。分散均匀后,由于其中的丙酮会影响试条性能,在磁力搅拌下,采用蒸馏将丙酮蒸馏除净,蒸馏时间达到 1 h 以上,磁力搅拌也使得 SiO_2 能够进一步充分分散于环氧树脂中。蒸馏操作结束之后将单口烧瓶冷却至室温,再依次加入 18 g 甲基四氢苯酚、6 滴消泡剂、3 滴促进剂。其中, SiO_2 的质量是相对于环氧树

脂的质量而言的, $m(\text{SiO}_2):m(\text{环氧树脂})$ 为1:100,2:100,3:100,4:100,5:100和6:100,环氧树脂的质量为27 g,并且都加入促进剂。磁力搅拌20 min后重复环氧树脂固化的反应过程,仍然采用氮气氛围以及反应温度和反应时间。与上相同,采用热脱模。

1.6 纳米 SiO₂的改性实验

1.6.1 纳米 SiO₂的偶联剂处理

在500 mL四口烧瓶中,分别加入10 g预先真空干燥除水的纳米 SiO₂,3 g硅烷偶联剂 KH570和300 mL甲苯,超声分散20 min后,在110 ℃,N₂保护下机械搅拌反应5 h,然后冷却至室温。

1.6.2 纳米 SiO₂的表面功能化

实验将四口烧瓶先放入油浴锅中,然后加入GMA单体和AIBN引发剂,其中,GMA的质量分别取0,1,3,6,10 g,硅烷偶联剂质量都为3 g。在80 ℃,N₂保护下机械搅拌反应3 h。将GMA溶于甲苯溶液中,再用滴液漏斗缓慢地将混合溶液加入到四口烧瓶中。

1.6.3 改性 SiO₂的提纯

本实验将四口烧瓶中的溶液再次超声分散20 min,均匀的分到6个离心管中,尽量做到每个离心管所加溶液的质量相近,在5 000 r·min⁻¹下旋转6 min以达到离心分离的效果。将上层的甲苯倒入废液缸中,下层的改性 SiO₂放入干燥箱中,在80 ℃下干燥(温度不能过高,因为 SiO₂上有容易被氧化的双键)。将干燥成块的 SiO₂放入滤纸中,包成滤纸包放入索氏抽提器中,用丙酮抽提10 h,以除去未反应的偶联剂和残余在 SiO₂中的甲苯。抽提结束之后进行干燥操作,将改性的 SiO₂放入研钵中,研细至 SiO₂没有块状、颗粒状并且具有很好的流动性,装入自封袋中备用。

1.7 样品和试条性能测试实验流程

1.7.1 冲击实验

冲击试验机(UJ-4型,河北承德试验机厂);实验标准:GB/T 1843—1996。

用游标卡尺量出试条的宽度和厚度,各读3个数取平均值,标记为1,2,3,4,5,6。先在冲击试验机上加上砝码,进行调零。选其中一个试条进行预测量,判断是否需要加砝码,试条的读数尽量显示在表盘的中间,这样读数偏差较小。若不需要砝码,则取下砝码重新进行调零。逐个测量出冲击试条的抗冲击强度,并及时地记录到实验册上,进行数据处理。

1.7.2 红外光谱测试

红外光谱仪(NEXUS FTTR670型,美国 Nicolet 公司)。

红外测试步骤:首先取少量 SiO₂于研钵,再取 KBr 与样品混合研磨均匀;将混合物放入模具,压成膜;采集背景,采集样品。

1.7.3 热重测试

热重仪(NETZSCH4)。

热重测试的基本原理:样品重量变化所引起的天平位移量转化成电磁量,这个微小的电量经过放大器放大后,送入记录仪记录;而电量的大小正比于样品的质量变化量。

热重的测试条件:空气气氛下,将样品由室温升温至700 ℃,选择10 ℃·min⁻¹的升温速率。

1.7.4 SEM 断面表征

SEM 扫描电镜(JSM-5900,日本电子公司)。

SEM 测试步骤:取试条断裂面的一小部分,用双面胶粘于样品台上,下底部需平整,做好标记。喷金后放入样品室内,先选择低倍率进行选区,再提高倍率仔细观察所需要的区域。

2 实验结果与讨论

2.1 红外光谱图的分析

如图 1 和图 2 所示,2 个红外光谱图中 $1\,104\,\text{cm}^{-1}$ 处为纳米 SiO_2 的特征吸收峰, $3\,450\,\text{cm}^{-1}$ 处为游离的 $-\text{OH}$ 的特征吸收峰, $910\,\text{cm}^{-1}$ 处为环氧基特征吸收峰。从图 1 中看出 1 g GMA 接枝 SiO_2 的红外光谱中,并没有出现 $\text{C}=\text{O}$ 的特征吸收峰,说明实验过程中,由于硅烷偶联剂的量较少,接枝率较低,所以在红外光谱中并没有显现出来。图 1 中的 $1\,730\,\text{cm}^{-1}$ 处的峰,3 号线的峰要比 2 号线的峰要强,说明已经接枝上了 GMA。

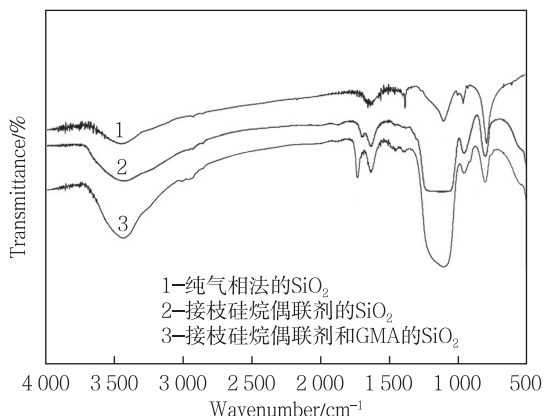


图 1 接枝不同物质的 SiO_2 红外光谱图

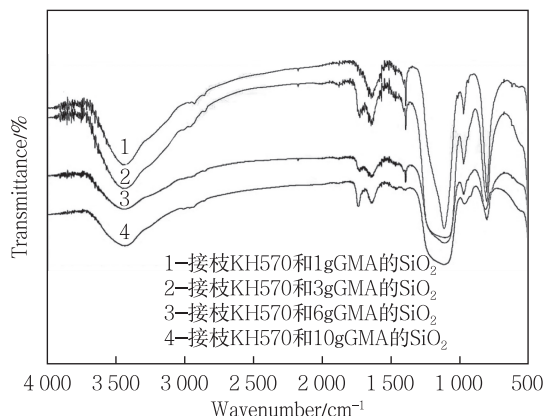


图 2 接枝 KH570 和加入不同量的 GMA 的 SiO_2 的红外光谱图

2.2 GMA 改性 SiO_2 的热重分析

实验还可以通过热重分析硅烷偶联剂和 GMA 的接枝率,来观察 GMA 加入的量对 SiO_2 改性效果的影响。

从图 3(a)中可以看出硅烷偶联剂的接枝率为 4.92%,从图 3(b)中可以看出接枝硅烷偶联剂和 GMA 的总接枝率为 20.55%,从而可知 GMA 的接枝率为 15.63%,接枝率较高,改性程度较好。

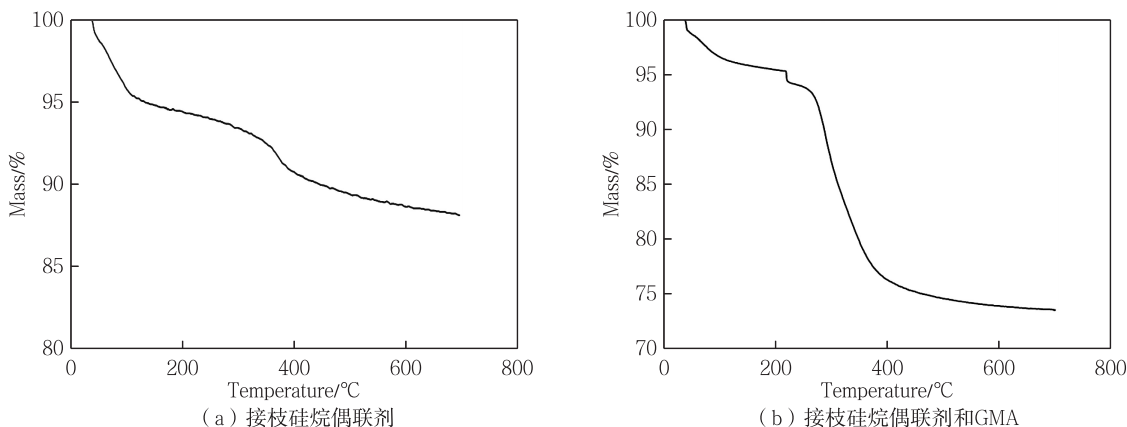


图 3 添加 10 g GMA 改性 SiO_2 的接枝率热重图

从图 4(a)中可以看出硅烷偶联剂的接枝率为 9.39%,从图 4(b)中可以看出硅烷偶联剂和 GMA 的

接枝率为 15.58%,从而 GMA 的接枝率为 6.19%。

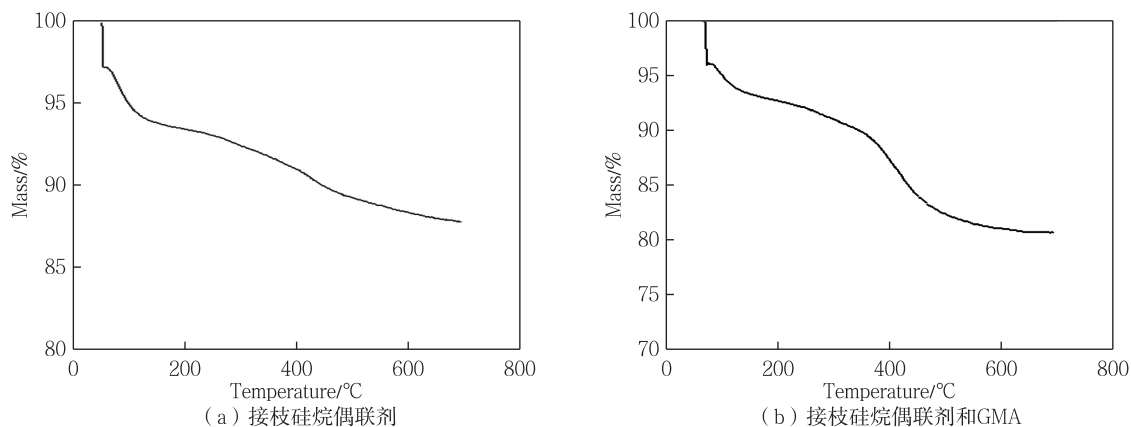


图 4 添加 6 g GMA 改性 SiO_2 的接枝率热重图

从图 5(a)中可以得出硅烷偶联剂的接枝率为 9.39%,从图 5(b)中可以看出硅烷偶联剂和 GMA 的接枝率为 14.89%,从而 GMA 的接枝率为 5.50%。

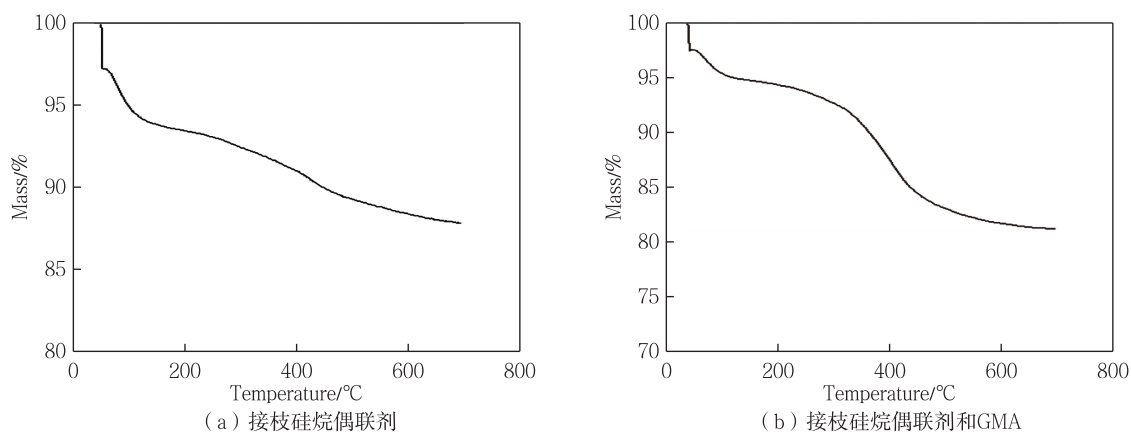


图 5 添加 3 g GMA 改性 SiO_2 的接枝率热重图

从图 6(a)中可以看出硅烷偶联剂的接枝率为 9.39%,从图 6(b)中可以看出接枝硅烷偶联剂和 GMA 的总接枝率为 9.78%,从而可知 GMA 的接枝率为 0.39%,改性程度较低,改性效果差。

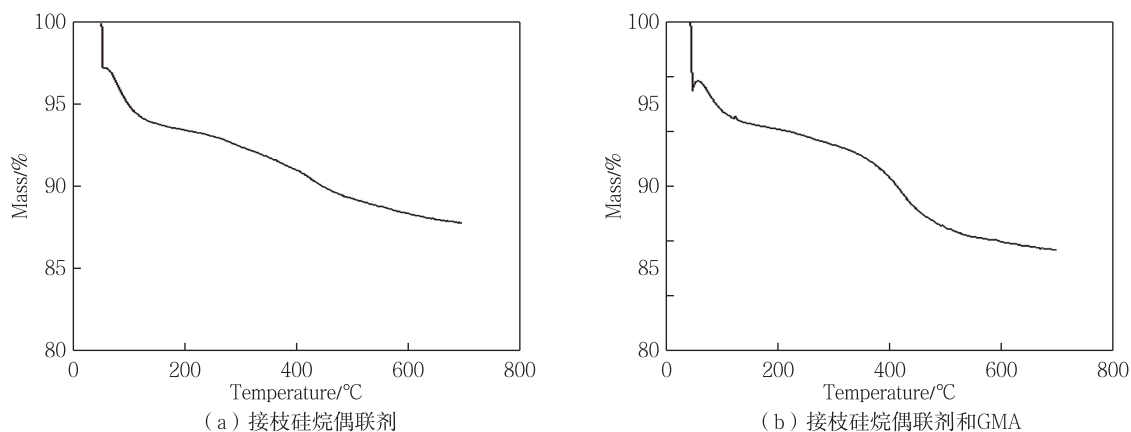


图 6 添加 1 g GMA 改性 SiO_2 的接枝率热重图

从表 1 中可以看出,当 GMA 的添加量较多时,GMA 的接枝率也随之上升,对 SiO_2 的改性作用越好。其中 SiO_2 中加入 10 g GMA 的接枝率最高为 15.63%。

表 1 SiO_2 中 GMA 加入量及其接枝率的关系

GMA 加入量/g	10	6	3	1
GMA 接枝率/%	15.63	6.19	5.50	0.39

2.3 环氧树脂与甲基四氢苯酐的配方比对环氧树脂固化后性能的影响

添加促进剂的环氧树脂的抗冲击强度可达 $12.79 \text{ kJ} \cdot \text{m}^{-2}$,而未添加促进剂的只有 $5.98 \text{ kJ} \cdot \text{m}^{-2}$ 。可以看出加促进剂的环氧树脂的抗冲击强度明显高于未加促进剂的环氧树脂的抗冲击强度,这是因为加入了促进剂 DMP-30,降低了固化反应温度,缩短了固化反应时间,减少了试条的缺陷,以上都提高了其抗冲击强度。在以后的固化实验中,只要不加特殊说明,均加入促进剂以进行环氧树脂的固化实验。

由图 7 可以看出,在不同配方比下,环氧树脂的抗冲击强度都有所不同。甲基四氢苯酐的量过少,则会引起固化不完全从而影响环氧树脂的性能;而当甲基四氢苯酐的量过多时,则会造成固化反应速度过快,不利于固化产物的稳定性。这两种工艺条件都不可取,均不能使环氧树脂的性能得到提升。但从图 7 中可以明显看出在不同配方比下,当 $m(\text{环氧树脂}):m(\text{甲基四氢苯酐})$ 为 9:6 时能够得到固化完全并且产物稳定性好的环氧树脂,此时试条的抗冲击强度最强,为 $12.79 \text{ kJ} \cdot \text{m}^{-2}$ 。所以,此后的实验中,都选用 $m(\text{环氧树脂}):m(\text{甲基四氢苯酐})$ 为 9:6,以确保环氧树脂的性能最佳。

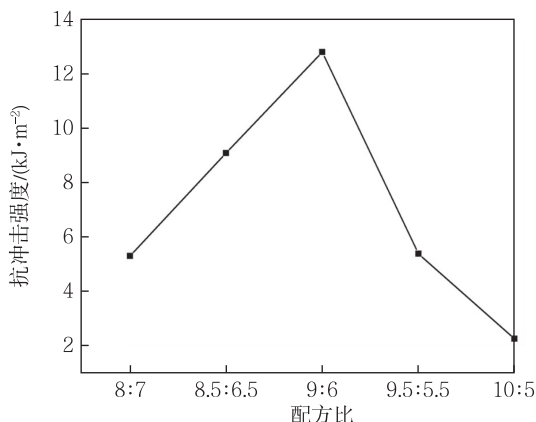


图 7 环氧树脂不同配方比所得冲击性能对比曲线

2.4 不同添加量的未改性 SiO_2 对环氧树脂性能的影响

图 8 表征的是不同量的未改性 SiO_2 对环氧树脂性能的影响,很容易从图中看出,3%未改性 SiO_2 对环氧树脂性能改善最佳。1%和 2%的 SiO_2 添加量过少,分散到环氧树脂中并没有形成明显的交联网状结构,因此受到冲击时,不能形成足够多的微裂纹和塑性形变来吸收冲击能,但相比于未添加 SiO_2 的环氧树脂,抗冲击强度有所提升。与之相反的是 4%,5%,6%的 SiO_2 添加量则相对过多, SiO_2 极有可能发生团聚,造成在环氧树脂中的分散程度不够高,反而降低了环氧树脂的抗冲击强度,其中以 6%的性能下降最为严重。添加 3%的 SiO_2 到环氧树脂中,不仅可以得到充分地均匀地分散,固化反应的过程中可以形成优良的交联网状结构,并且由于加入量的适中因而不容易形成团聚,更加促进了环氧树脂与 SiO_2 在纳米尺度上的结合,从而提升了环氧树脂的性能。

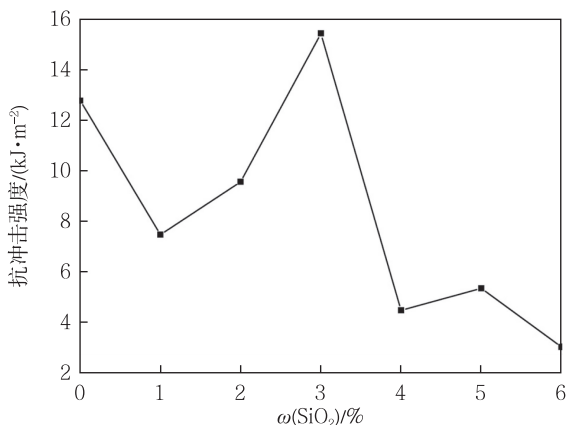


图 8 不同 SiO_2 添加量对环氧树脂冲击性能影响曲线

2.5 3%的改性 SiO_2 改性环氧树脂

改性 SiO_2 对环氧树脂冲击性能有着很大的影响,主要体现在 SiO_2 的改性程度上。而 SiO_2 的改

性手段选择的是接枝改性,10 g 气相法 SiO₂ 中加入 3 g 硅烷偶联剂以及不同质量的 GMA 进行反应以达到 SiO₂改性的目的。

从图 9 中可以看出,在 GMA 的加入量为 1 g、甚至没有加 GMA 的情况下,环氧树脂的抗冲击强度很差。随着 GMA 的加入量逐渐提升,环氧树脂的性能得到逐渐改善,在 GMA 的加入量达到 10 g 时,抗冲击强度达到最大值为 19.89 kJ·m⁻²,比没加 GMA 的环氧树脂抗冲击强度提高了 439%。这说明 GMA 的加入量对 SiO₂的改性作用有着重要的影响,GMA 的加入量越多, SiO₂的改性效果越明显,从而与环氧树脂的相容性越好,因此环氧树脂的性能得到的改善越多。

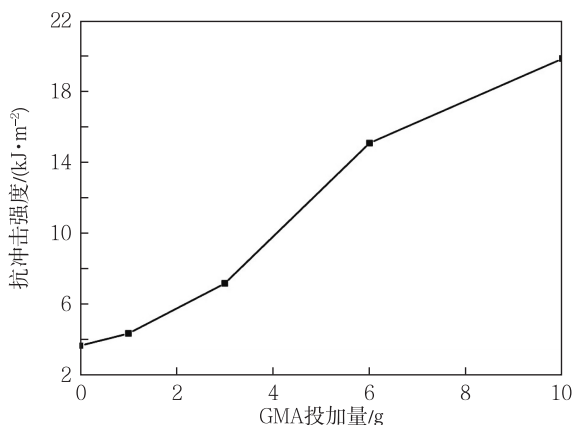
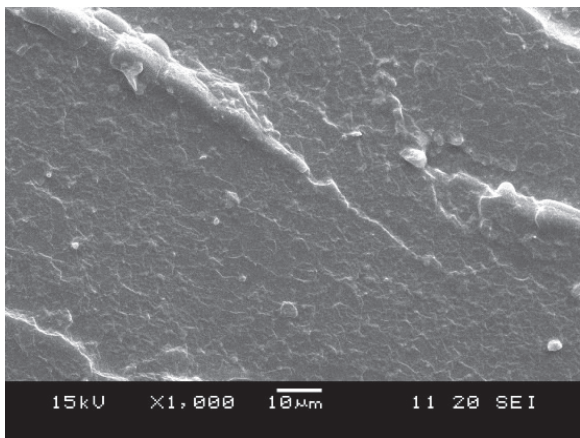


图 9 GMA 改性 SiO₂ 的程度对环氧树脂性能影响曲线

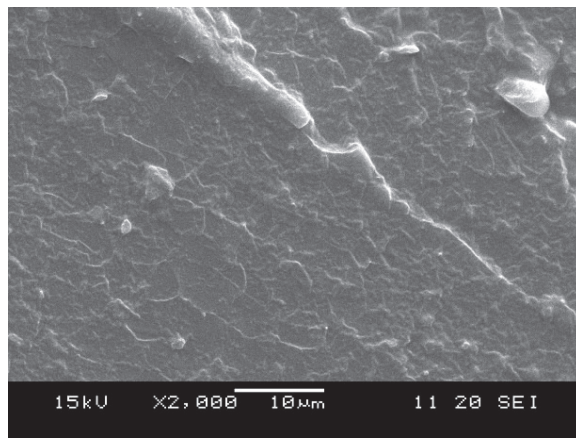
2.6 SEM 图像分析

实验中,为了对改性纳米 SiO₂增韧低分子环氧树脂的情况有所了解,对试样进行冲击实验的冲击断裂面进行了扫描电子显微镜(SEM)表面形貌分析。

从图 10 可以看出,只加入 1 g GMA 的 SiO₂改性的环氧树脂的冲击断裂面平整光滑,并且 SiO₂的分散不够好,只集中在少数区域,基本没有与环氧树脂形成交联网状结构,再次反应了加入 1 g GMA 改性 SiO₂改性的环氧树脂抗冲击强度低和质脆的实际情况。而从图 11 中可以看出,加入 10 g GMA 改性的 SiO₂改性的环氧树脂断裂面由很多树枝状微纹的特殊微区组成,这是柔韧性环氧树脂冲击断裂面重要的断口形貌特征。两图表明前者属于脆性断裂,而后者则明显属于韧性断裂,改性产物柔韧性好,说明 SiO₂的表面功能化对环氧树脂产生了很好的增韧效果。



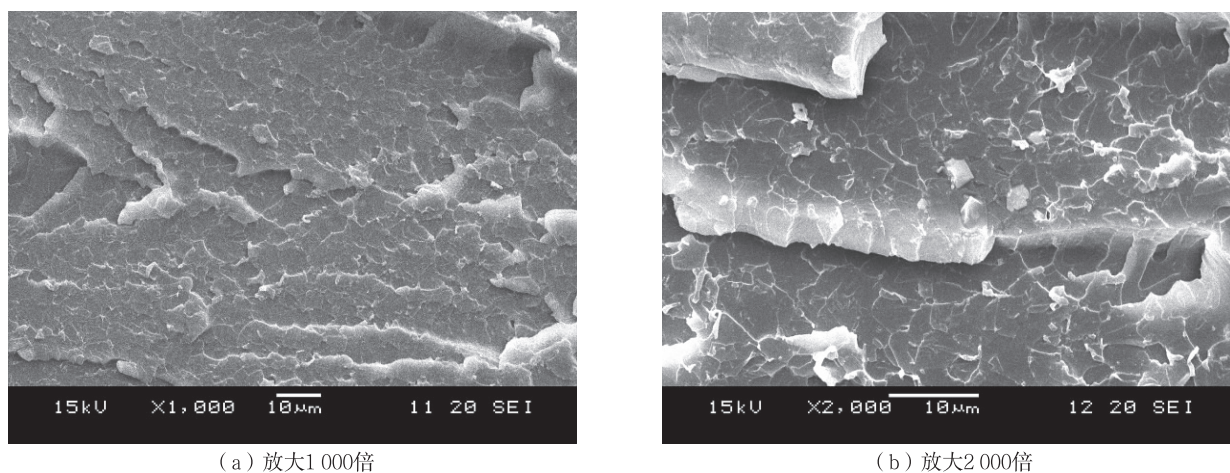
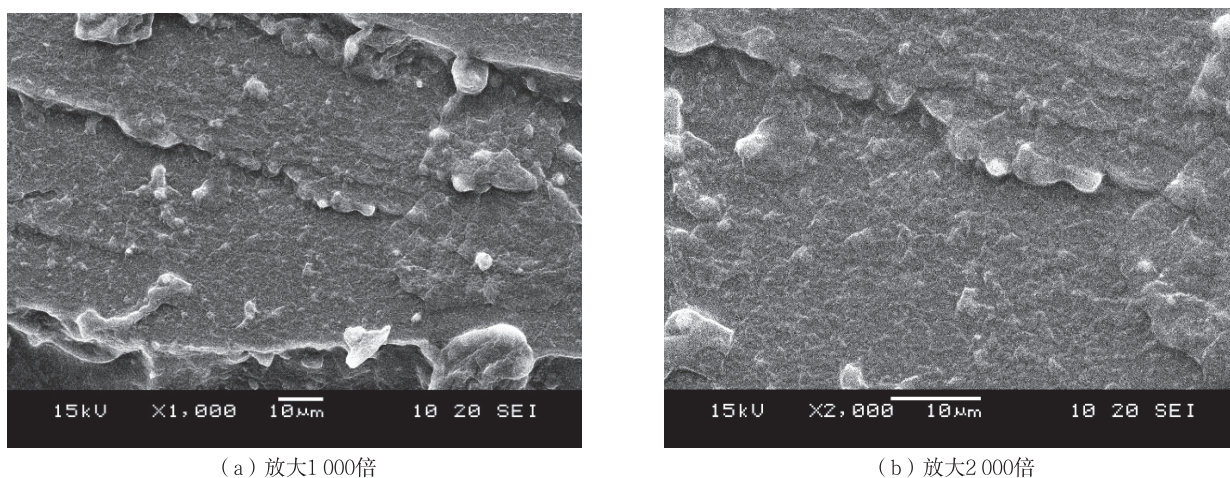
(a) 放大1 000倍



(b) 放大2 000倍

图 10 接枝 KH570 和 1 g GMA 的 SiO₂ 改性环氧树脂的断面 SEM 图

从图 12 中可以看出,该环氧树脂的断面处,已经形成了一定的交联网状结构,也属于韧性断裂,虽然强度比不上加入 10 g GMA 接枝的环氧树脂,但整个的强度比添加未改性的 SiO₂的环氧树脂要提高很多。这是因为加入的 GMA 量相对于 10 g 要少,接枝率要略低,但并不影响其与环氧树脂形成的网状结构对性能的改善。

图 11 接枝 KH570 和 10 g GMA 的 SiO_2 改性环氧树脂的断面 SEM 图图 12 接枝 KH570 和 6 g GMA 的 SiO_2 改性环氧树脂的断面 SEM 图

3 实验结论

3.1 未改性 SiO_2 改性环氧树脂的实验结论

本文研究用纳米 SiO_2 (气相法制备) 对低分子环氧树脂进行化学增韧改性, 探讨了纳米 SiO_2 改性环氧树脂的合成工艺、合成条件等, 对改性环氧树脂产物的柔韧性进行了重点研究, 并对纳米 SiO_2 增韧改性环氧树脂的增韧机理以及抗冲击强度进行了初步探讨。证实用未改性 SiO_2 改性环氧树脂是可行的, 抗冲击强度的确得到了提升, 相比于未添加 SiO_2 的环氧树脂, 冲击性能提升了 27%。实验过程中研究了可能影响环氧树脂性能的主要因素, 包括环氧树脂与甲基四氢苯酐的配比、是否加促进剂、刚性粒子的分散程度以及 SiO_2 的量, 得到以下有重要实用价值的结论: 环氧树脂与甲基四氢苯酐在配方比为 9 : 6 时, 抗冲击强度最大为 $12.79 \text{ kJ} \cdot \text{m}^{-2}$; 环氧树脂的固化过程中加入促进剂比不加促进剂, 抗冲击强度要大; 将 SiO_2 粒子的分散程度做得越好, 对环氧树脂的改性作用越明显; 未改性 SiO_2 粒子的加入量为 3% 时 (相对于环氧树脂而言), 对环氧树脂的改性作用最好, 抗冲击强度达到 $15.45 \text{ kJ} \cdot \text{m}^{-2}$ 。

3.2 改性SiO₂改性环氧树脂的实验结论

在前面的对气相法SiO₂研究的基础上,进一步研究了SiO₂的表面功能化对环氧树脂增韧改性的影响。探讨了GMA的添加量对SiO₂改性作用的影响,得到了以下结论:在相同的条件下,加入GMA的量为10 g时,对SiO₂粒子的改性程度较好,硅烷偶联剂的接枝率达到4.92%,GMA的接枝率达到15.63%。SiO₂的改性程度越高,对环氧树脂的改性作用越好,添加10 g GMA的SiO₂改性环氧树脂在抗冲击强度方面,要比添加1 g GMA的SiO₂改性的环氧树脂要高354%。改性SiO₂对环氧树脂的改性效果比气相法SiO₂的改性效果要更好,抗冲击强度较之提高了28.7%。

参考文献:

- [1]陈平,孙明,唐忠鹏,等. 环氧树脂增韧技术研究进展及发展方向[J]. 纤维复合材料, 2003, 20(2):12-15.
- [2]张龙彬,朱光明. 环氧树脂增韧的研究进展[J]. 塑料科技, 2004(6):57-61.
- [3]廖宏,吴治平,陈茂斌. 耐低温环氧胶粘剂研究进展[J]. 热固性树脂, 2018, 33(2):56-59.
- [4]SULTAN J, GARRY M. Epoxy resins toughened by CTBN[J]. Polymer Engineering and Science, 1973, 13(1): 291-305.
- [5]崔志强,饶秋华,李瑜,等. 环氧树脂增韧固化剂的合成与性能研究[J]. 热固性树脂, 2018, 33(2):35-38.
- [6]陈平,王德中. 环氧树脂及其应用[M]. 北京:化学工业出版社, 2004.
- [7]胡玉明. 环氧固化剂及添加剂[M]. 北京:化学工业出版社, 2011.
- [8]许愿. 聚氨酯改性环氧胶粘剂的制备与研究[J]. 粘接, 2017(7):36-38.
- [9]毕艳,薛妍,刘渊,等. 热固性环氧胶粘剂的制备与性能研究[J]. 粘接, 2017(7):39-42.
- [10]高朋召,林明清,林海军,等. 微/纳米无机颗粒对聚氨酯环氧树脂基复合材料性能的影响[J]. 湖南大学学报(自然科学版), 2016, 43(6):40-45.
- [11]邓飞云,武笑宇,余向飞,等. 超细粉体表面包覆技术研究进展[J]. 材料开发与应用, 2016, 27(6):102-104.
- [12]鲁先孝,罗琦,王兵,等. 纳米SiO₂/环氧树脂复合材料的制备方法与性能关系[J]. 材料开发与应用, 2016(6): 80-87.
- [13]张立德. 纳米材料和纳米结构[J]. 中国科学院院刊, 2001, 16(6):444-445.
- [14]何少波,陈允,崔博源,等. 双酚A环氧树脂/脂环族环氧树脂的共混改性研究[J]. 绝缘材料, 2016, 49(3):11-15.
- [15]刘竞超,李小兵. 偶联剂在环氧树脂/纳米SiO₂复合材料中的应用[J]. 中国塑料, 2000(9):45-48.
- [16]高铭泽,张沛红. 纳米SiO₂/环氧树脂复合材料介电性与纳米粒子分散性关系[J]. 物理学报, 2016, 65(24): 192-199.
- [17]毋伟,陈建峰,邵磊,等. 聚合物接枝改性超细二氧化硅表面状况及形成机理[J]. 北京化工大学学报(自然科学版), 2003, 30(2):1-4.
- [18]赵红丽,刘航,张学梅,等. 纳米SiO₂改性环氧树脂水性涂料的制备[J]. 唐山师范学院学报, 2017, 39(5):20-22.
- [19]李曼妮,程博,郑水蓉,等. 纳米材料增韧改性环氧树脂研究进展[J]. 粘接, 2017(2):52-56.
- [20]邵水源,鲁杰,杜珣涛. 气相法白炭黑表面改性及对发泡硅橡胶的性能影响[J]. 化工新型材料, 2018, 46(2): 238-241.
- [21]谢海安,戴宏程. 超微细二氧化硅的改性研究及其应用[J]. 化学与生物工程, 2001(5):23-25.
- [22]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(1):7-9.
- [23]尚红霞,李更生,李伟祥. 纳米SiO₂/环氧树脂复合材料性能研究[J]. 化工新型材料, 2005, 33(12):60-62.
- [24]刘竞超,张华林,李小兵,等. 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.
- [25]惠雪梅,张炜,王晓洁. 纳米SiO₂粒子在环氧树脂中的分散工艺研究[J]. 热固性树脂, 2004, 19(2):21-23.

- [26] 武龙, 沈宁祥, 王春玲. 纳米无机粒子/环氧树脂复合材料研究进展[J]. 化工时刊, 2001, 15(4):15-17.
- [27] 蔡洁娜, 江燕, 黄春媛, 等. 硅烷偶联剂改性纳米 SiO_2 的制备与表征[J]. 科技经济导刊, 2016(31):93-94.
- [28] 周红军, 尹国强, 葛建芳, 等. 纳米 SiO_2 对聚丙烯/环氧树脂共混物性能的影响[J]. 塑料科技, 2008, 36(2):70-73.
- [29] 郑亚萍. 纳米 SiO_2 对环氧树脂浇铸体性能的影响[J]. 西北工业大学学报, 2002, 20(3):492-496.
- [30] GUO X, GE S, WANG J, et al. Waterborne acrylic resin modified with glycidyl methacrylate (GMA): formula optimization and property analysis[J]. Polymer, 2018, 143:155-163.
- [31] ACQUAH C, DANQUAH M K, CHAN Y W, et al. Chromatographic characterisation of aptamer-modified poly (EDMA-co-GMA) monolithic disk format for protein binding and separation[J]. Separation Science and Technology, 2018, 53(13):2100-2111.
- [32] CHERIFI Z, BOUKOUSSA B, ZAOUI A, et al. Structural, morphological and thermal properties of nanocomposites poly (GMA)/clay prepared by ultrasound and in-situ polymerization[J]. Ultrasonics Sonochemistry, 2018, 48: 188-198.
- [33] DADRASI A, FOOLADPANJEH S, GHARAHBAGH A A. Interactions between HA/GO/epoxy resin nanocomposites: optimization, modeling and mechanical performance using central composite design and genetic algorithm[J]. Journal of the Brazilian Society of Mechanical Sciences and Engineering, 2019, 41(2):17.
- [34] MASAEBI N, PEIGHAMBARDoust S J, AHADZADEH I. Electrically conductive nanocomposite adhesives based on epoxy resin filled with silver coated nanocarbon black[J]. Journal of Materials Science Materials in Electronics, 2018, 29(14):11840-11851.
- [35] KAYA G G, YILMAZ E, DEVECI H. Sustainable nanocomposites of epoxy and silica xerogel synthesized from corn stalk ash: enhanced thermal and acoustic insulation performance[J]. Composites Part B Engineering, 2018, 150:1-6.
- [36] MEGAHED M, MEGAHED A A, AGWA M A. Mechanical properties of on/off-axis loading for hybrid glass fiber reinforced epoxy filled with silica and carbon black nanoparticles[J]. Materials Technology, 2018, 33(23):1-8.
- [37] BEHIN J, RAJABI L, ETESAMI H, et al. Enhancing mechanical properties of epoxy resin using waste lignin and salicylate alumoxane nanoparticles[J]. Korean Journal of Chemical Engineering, 2018, 35(2):602-612.
- [38] HUSSEIN S I, ABD-ELNAIEM A M, ASAFA T B, et al. Effect of incorporation of conductive fillers on mechanical properties and thermal conductivity of epoxy resin composite[J]. Applied Physics A, 2018, 124(7):475.

(责任编辑:殷丽莉)