

<http://pmse.scu.edu.cn>

丙烯酸酯核壳颗粒与 G-POSS 协同增韧环氧树脂

黄淑晴¹, 徐洪耀¹, 光善仪²

(1. 东华大学 材料学院 纤维改性国家重点实验室, 上海 201620;

2. 东华大学 化学化工与生物工程学院 生态纺织教育部重点实验室, 上海 201620)

摘要:针对高韧性环氧树脂基体的应用需求,采用以柔性聚丙烯酸丁酯(PBA)为核、刚性聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)为壳的核壳纳米颗粒与环氧基笼型聚倍半硅氧烷(G-POSS)协同增韧环氧树脂。采用差示扫描量热分析、黏度分析、力学性能测试研究了增韧剂对树脂的固化过程及性能的影响以及环氧树脂基体与核壳纳米颗粒、G-POSS之间的相互作用,并采用扫描电镜(SEM)观察了试样断面的微观形貌。结果表明,同时添加2 phr G-POSS与6 phr核壳颗粒作为增韧剂时,对环氧树脂的固化行为几乎没有影响,树脂固化物的玻璃化转变温度略有升高,改性树脂的增韧效果较佳。POSS的引入弥补了在环氧树脂中添加核壳颗粒造成的冲击强度、弯曲强度的大幅度降低,同时其改性树脂固化物的冲击强度与断裂韧性得到大幅提升,与纯环氧树脂相比分别提高了367%和362%。SEM分析表明其增韧机理主要是纳米颗粒诱导应力集中,形成塑性空洞和变形,POSS同时提供立方体结构及Si—O—Si柔性链,分散、吸收外力带来的能量,阻碍裂纹的延伸,从而提高材料韧性。

关键词:环氧树脂;核壳颗粒;增韧改性;笼型聚倍半硅氧烷

中图分类号:TQ323.5

文献标识码:A

文章编号:1000-7555(2025)02-0053-10

环氧树脂具有诸多优点,如良好的黏结性能、优秀的力学性能、优异的耐化学性和高力学强度及较小的固化收缩率等,广泛应用于多种领域,如航天航空、轨道交通、机械、建筑等^[1-3]。但环氧树脂固化后产生的高度交联网络使其存在脆性大、抗冲击性能差等缺点,特别是在静/动态载荷作用下,材料内部容易产生微裂纹,微裂纹的进一步扩展会使材料失效,限制了环氧树脂的进一步应用。因此,有必要在不大幅降低其耐热性及力学性能的前提下,对环氧树脂进行增韧处理。

环氧树脂传统的增韧方法,如向其中加入橡胶颗粒或热塑性聚合物等填料,虽然增韧效果显著,但会明显降低树脂强度,或大幅增加其黏度导致后续加工困难^[4,5]。纳米材料具有多种异于他者的性能,如表面效应、体积效应等^[6,7],当添加纳米核壳颗粒

(CSP)对环氧树脂进行增韧时,可显著提高树脂的抗冲击性,同时不会引起体系黏度大幅增加,也不会使其玻璃化转变温度明显下降,是新型树脂增韧方式^[8,9]。同时CSP可设计性强,可以通过核层、壳层的双层设计获得高效增韧效果。一般将橡胶弹性体如聚丙烯酸丁酯等作为软核,以提高环氧树脂的冲击强度,将与环氧树脂相容性较好的聚合物如甲基丙烯酸甲酯(MMA)、甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA)等作为刚性硬壳,通过乳液聚合合成2层或多层核壳结构的聚合物^[10]。CSP壳层的玻璃化转变温度一般在120℃以下,采用高于此温度的高温固化程序(170~180℃)时,CSP极易发生溶胀、团聚现象,影响树脂增韧改性的效果。采用与壳层玻璃化转变温度相近的中温固化程序(120~130℃)时,CSP能够在树脂基体中均匀分散,同时不发生溶胀或团聚现象,从

doi: 10.16865/j.cnki.1000-7555.2025.0019

收稿日期:2024-01-31

基金项目:国家自然科学基金资助项目(52372282)

通讯联系人:徐洪耀,主要从事高分子复合与功能材料研究,E-mail: hongyaoxu@dhu.edu.cn

而实现相较于采用高温固化程序制备的固化物而言更佳的增韧效果,同时,中温固化可降低树脂固化时产生的内应力,适应复合材料制件对高精度尺寸的需求^[11]。

然而,利用CSP常常又会导致树脂部分性能变差。为弥补单独使用CSP时造成的EP模量降低等问题,考虑将CSP与其他纳米填料作为复合增韧剂协同增韧环氧树脂。笼型聚倍半硅氧烷(POSS)是一种具有纳米无机芯的有机无机杂化纳米颗粒,笔者课题组和以前报道显示,在单独使用时可以大大增加环氧树脂的断裂韧性、拉伸强度和弹性模量^[12,13],然而单独使用POSS改性的环氧树脂的韧性还难以达到应用的要求,且价格较为昂贵。为此,通过联合POSS纳米填料和核壳颗粒复合,既可以实现较好的增韧效果,又可以克服各自弱点,实现协同增韧^[14,15],从而实现对环氧树脂的增韧改性,为高性能环氧树脂的制备与应用提供解决方案。

1 实验部分

1.1 试剂与设备

丙烯酸丁酯(BA)、甲基丙烯酸甲酯(MMA)、甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA)、十二烷基硫酸钠(SDS)、过硫酸铵(APS)、氯化钠(NaCl)、磷钨酸、二乙基甲苯二胺(DETDA):国药化学试剂有限公司;1,6-己二醇二丙烯酸酯(HDDA):上海毕得医药科技有限公司;辛基酚聚氧乙烯醚(OP-10):上海麦克林生化科技有限公司;蒸馏水:实验室自制;E51型环氧树脂:深圳市吉田化工有限公司;缩水甘油醚氧丙基笼型聚倍半硅氧烷(G-POSS):广州一新科技有限公司。

冷冻干燥机:FD-1A-50B,上海欧蒙实业有限公司;纳米粒度与电位分析仪:Malven Nano ZS,英国马尔文公司;场发射扫描电镜:JSM-7500F,日本电子株式会社;差示扫描量热仪:TA-Q20,德国耐驰仪器制造有限公司;傅里叶红外光谱仪:Nicolet In10,美国赛默飞公司;电子万能试验机:MTS-C44.104,美国MTS公司;摆锤冲击试验机:MU3087A,东莞牟景仪器设备制造有限公司;微机控制万能试验机:208B-TS,深圳万测试验设备有限公司;流变仪:MCR302e,安东帕公司;场发射扫描电镜:S4800,日

本日立科学仪器(北京)有限公司。

1.2 实验过程

1.2.1 核壳颗粒的制备:在N₂条件下,将30 mL蒸馏水和0.45 g SDS,0.45 g OP-10,18 g BA和0.36 g HDDA装入五口烧瓶中,升温至80 °C恒温搅拌10 min形成预乳液;0.15 g APS溶于15 mL水中配置成APS水溶液,将总量1/2的APS水溶液于30 min内滴入烧瓶,80 °C恒温搅拌3 h制得核乳液,将12 g MMA和.36 g HDDA混合液搅拌下缓慢加入烧瓶中,80 °C恒温反应2 h制得核壳乳液,向烧瓶中添加0.72 g GMA与剩余APS水溶液对壳层进行改性,恒温反应3 h制得改性核壳胶乳。聚合完成后,将溶液冷却至室温,破乳、过滤、洗涤和抽滤后冷冻干燥,得到白色固体颗粒聚合物。

1.2.2 纯环氧树脂的制备:将E51加到三口瓶中,升温至85 °C后向每100 phr环氧树脂加入22.73 phr DETDA,高速搅拌混合均匀后,对树脂进行抽真空处理。将树脂缓慢浇注到分体式模具中,升温至100 °C,固化3 h后升温至130 °C再固化2 h,脱模得到纯环氧树脂固化物。

1.2.3 CSP改性环氧混合树脂的制备:将6 phr 丙烯酸酯核壳颗粒与9 phr 乙醇按照1:1.5的比例混合搅拌均匀,得到核壳颗粒-乙醇混合溶液,向每100 phr E51环氧树脂中加入混合溶液,升温至80 °C,恒温搅拌至乙醇蒸发完全,得到带蓝色荧光的核壳颗粒改性环氧树脂料体,升温至85 °C后加入22.73 phr DETDA,高速搅拌混合均匀后,对树脂进行抽真空处理。模具预热到85 °C,将树脂缓慢浇注到分体式模具中,115 °C固化3 h后升温至130 °C固化2 h,脱模得到CSP改性环氧树脂固化物。

1.2.4 POSS改性、POSS与CSP协同改性环氧混合树脂的制备:将2 phr POSS与100 phr E51加入到三口瓶中搅拌均匀制得POSS改性的环氧树脂料体,将2 phr POSS与1.2.3节制备的核壳颗粒改性环氧树脂料体加入到三口瓶中制得POSS与CSP协同改性环氧树脂料体,二者升温至85 °C后加入23.26 phr DETDA,高速搅拌混合均匀后对树脂进行抽真空处理。模具预热到85 °C,将树脂缓慢浇注到分体式模具中,升温至115 °C,固化3 h后升温至130 °C固化2 h,脱模后分别得到POSS改性环氧树脂固化物、

POSS与CSP协同改性环氧树脂固化物。

1.3 测试与表征

1.3.1 粒径测试:将乳液稀释后超声60 s进行粒径及粒径分布测试,以PDI描述粒径分布的宽窄。

1.3.2 核壳颗粒结构表征:将稀释后的乳液滴在透射电子显微镜的铜网上自然干燥,再经磷酸钨染色后自然干燥,置于透射电镜下观察核壳粒子的结构。

1.3.3 流变特性分析:通过流变仪测试得到基体树脂的黏度-温度特性曲线,采用4 °C/min的升温速率。

1.3.4 浇铸体力学性能测试

(1)拉伸强度测试:拉伸试样的制备参照标准为国标GB/T2567-2008,选择无缺陷、无气泡的样条进行实验。每组样条测定5~7次,每个报告值是有效试样的平均值。

(2)弯曲强度测试:弯曲试样的制备参照标准为国标GB/T2567-2008,选择无缺陷、无气泡的样条进行实验。每组样条测定5~7次,每个报告值是有效试样的平均值。拉伸、弯曲试验在万能试验机上进行。

(3)冲击强度测试:V型冲击试样的制备参照标准为国标GB/T2567-2008,选择无缺陷、无气泡的样条进行无缺口冲击实验。仪器为摆锤冲击试验机,每组样条测定5~7次,每个报告值是有效试样的平均值;

(4)断裂韧性测试:按照ASTM D5045-14标准,使用WANCE 208B-TS万能试验机进行断裂韧性(K_{Ic})测试,测试模式为三点弯曲模式,每组样条测定5~7次,每个报告值是有效试样的平均值。 K_{Ic} 值通过式(1)进行计算

$$K_{Ic} = \left(\frac{P}{BW^{\frac{3}{2}}} \right) f(x) \quad (1)$$

$$f(x) = 6x^{\frac{1}{2}} \frac{1.99 - x(1-x)(2.15 - 3.93x + 2.7x^2)}{(1+2x)(1-x)^{\frac{3}{2}}} \quad (2)$$

$$x = \frac{a}{W} \quad (3)$$

式中: P ——最大力,N; B ——样品厚度,mm; W ——样品宽度,mm; a ——缺口长度,mm。

1.3.5 微观结构分析:对断裂韧性测试后的固化物断面进行观测。对其进行表面喷金处理后,采用电子扫描电镜观察微观形态。

1.3.6 差示扫描量热分析:采用动态升温程序,升温速率10 °C/min,保护气体 N_2 ,流速50 mL/min。

1.3.7 热重分析:升温速率为10 °C/min,升温区间为室温到800 °C,得到TGA曲线和DTG曲线。

2 结果与讨论

2.1 核壳颗粒结构表征

丙烯酸酯核壳颗粒(CSP)以柔性聚丙烯酸丁酯(PBA)为核,刚性聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)为壳,核壳比为6:4,核壳结构TEM测试表征结果见图1。从图1可以看出,颗粒直径大约在75~90 nm,颗粒壳壁厚约7~13 nm。Fig.2为核壳颗粒的粒径分布图,从Fig.2中可得,颗粒平均粒径为85 nm,粒径分布PDI值测得为0.069。

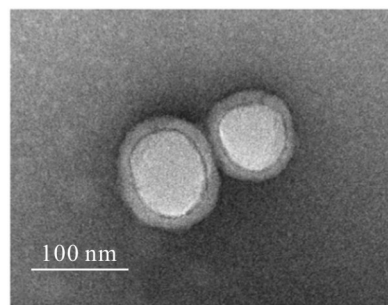


Fig. 1 TEM diagram of core-shell particles

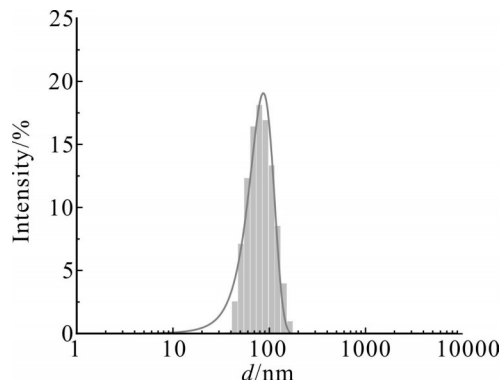


Fig. 2 Distribution of CSP particle size

2.2 核壳纳米颗粒增韧环氧树脂体系制备

研究表明,纳米增韧剂在环氧树脂基体中的分散状态直接影响其对复合材料力学性能的改善效果。由于粉末的比表面积大,为降低自身表面能,极易自发吸附形成粒径为几十至几百微米的不规则团聚体,团聚体内部粒子之间的间隔紧密,难以再次均匀分散在有机基体中,为获得纳米增韧剂良好的增韧效果,在应用中需运用便捷且成本较低的工艺将

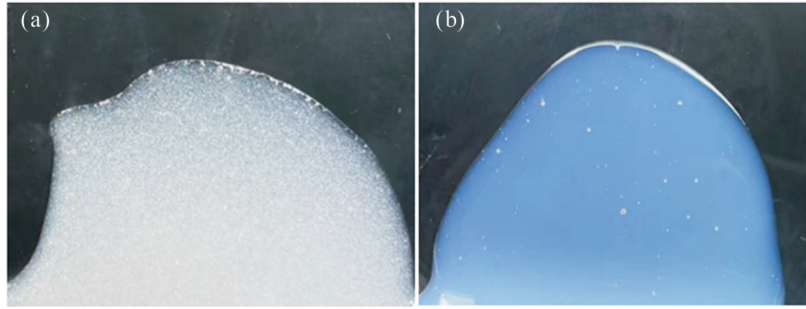


Fig. 3 Dispersion state of epoxy resin toughened with core-shell nanoparticles by different dispersion modes (a): core-shell particles mixed directly with epoxy; (b): core-shell particles dispersed in ethanol and mixed with epoxy

团聚体进行二次分散。Fig.3为核壳纳米颗粒与环氧树脂系用不同的混合工艺分散后的状态。其中1号样是采用高速搅拌机在80℃,1200 r/min转速下分散1 h后取适量放在玻璃皿上并倾斜放置10 min后的状态,由图可见,不借助分散剂,采用高速分散时,树脂基体中可发现大量细小颗粒,分散液浑浊不透明。2号样品是将核壳颗粒分散在乙醇溶液中,与环氧树脂混合,升温至80℃后用高速搅拌机以500 r/min转速搅拌至乙醇蒸发除净后的状态,可看出分散液细腻无颗粒,呈半透明状且带明显蓝荧光。这是因为核壳纳米颗粒之间相互粘连团聚,仅靠高速搅拌难以将纳米颗粒充分分散,在乙醇溶液中粉末状核壳颗粒得到初步分散,加入乙醇后基体树脂黏度降低,同时乙醇作为分散剂,在搅拌条件下通过剪切力作用将核壳颗粒均匀分散在环氧树脂基体中,后续又将乙醇通过较高温度除去,可排除其作为分散剂对环氧树脂与核壳颗粒分散液的潜在干扰作用,实现核壳颗粒在环氧树脂基体中的良好分散。

2.3 不同增韧剂对环氧树脂体系黏度的影响

黏度直接关系到复合材料成型工艺窗口等一系列工艺条件,是环氧树脂基体不可或缺的流变学参数之一。采用流变仪检测树脂黏度随温度变化时不同增韧剂对树脂体系黏度的影响,结果如图4所示。从Fig.4可以看出,纯环氧树脂和添加核壳颗粒、POSS增韧的树脂的黏温特性曲线的变化趋势基本一致,但核壳颗粒增韧的树脂黏度相对较高,这是由环氧树脂中极性基团与核壳纳米颗粒、POSS中酯基基团之间的相互作用及纳米颗粒的增稠效应所导致的;POSS增韧的树脂黏度在50℃前相对较低,继续升温后黏度相对于纯环氧树脂相对较高,这是因

为G-POSS在室温为液态且黏度明显低于环氧树脂,当室温加入环氧树脂中时会稀释树脂基体黏度,升温后由于G-POSS的立方体笼型结构,使分子间相互作用力变大,黏度上升。当树脂温度高于75℃后,所有体系黏度均小于0.6 Pa·s,便于加工;在120℃左右黏度增加,树脂开始出现凝胶化,黏度出现升高现象。综合考虑确定树脂加工温度为85℃。

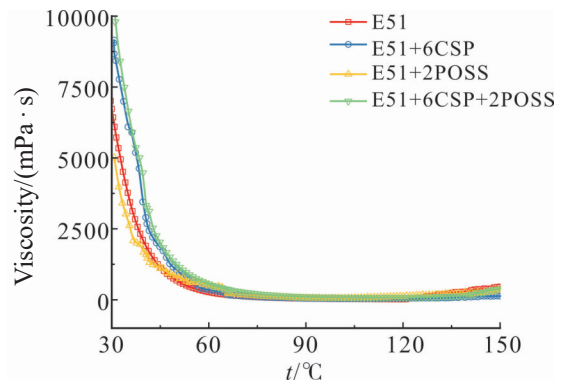


Fig. 4 Viscosity-temperature curves of resin

2.4 增韧剂对环氧树脂体系固化反应的影响

固化温度相对较低,制备过程中复合材料制件内部所产生的内应力相较于高固化温度制备的制件而言明显降低,可用于生产高尺寸精度制件。本文制备的环氧树脂采用中温固化程序进行固化,未固化物的DSC曲线如图5所示。由Fig.5可以看出,添加不同的增韧剂后固化反应的放热峰形状基本保持一致,放热峰起始、峰值及结束温度基本保持不变,说明纳米核壳增韧剂的加入对树脂固化反应没有影响,这是因为核壳颗粒表面仅存在极少量的环氧基,从整体上看几乎不参与或干扰环氧树脂与固化剂之间的反应,颗粒表面与树脂之间可视为仅存在物理分散和相互作用。加入G-POSS后放热峰起

始、峰值及结束温度略有升高,这是由于其自身携带Si—O—Si笼型结构,固化时需克服较大的位阻效应,需要更高的固化温度。

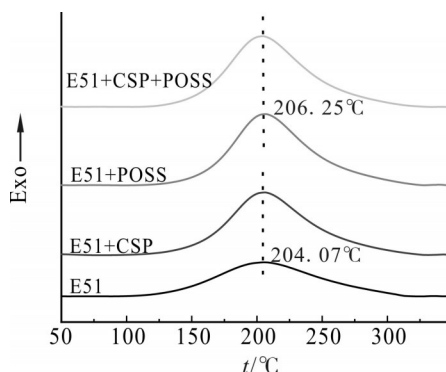


Fig. 5 DSC curves of epoxy system with different toughening agents

2.5 增韧剂对环氧树脂体系耐热性能的影响

将增韧剂含量不同的树脂按照 115 °C/2 h + 130 °C/3 h 程序固化后,再次进行 DSC 分析,测得玻璃化转变温度(T_g)如 Fig.6 所示。从 Fig.6 可以看出,添加 2 phr POSS 后,纯 POSS 改性树脂 T_g 升高了 5 °C,POSS 与 CSP 协同改性树脂 T_g 升高了 2.5 °C,这是由于添加 POSS 后聚合物的交联度增加,链段运动受限, T_g 提高。添加核壳颗粒后树脂 T_g 与纯树脂 T_g 无明显差异,这可能是由于核壳颗粒表面仅带极少量环氧基,几乎不参与环氧树脂固化产生交联三维网络结构的过程。

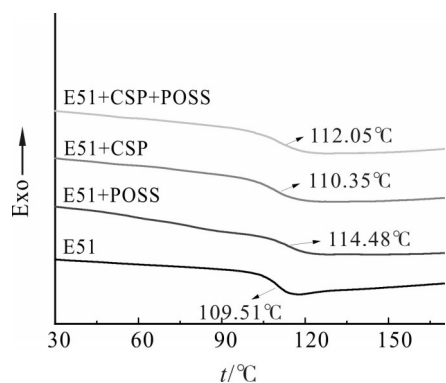


Fig. 6 DSC curves of epoxy casting with different toughening agents

Fig.7 为纯环氧树脂与不同增韧剂增韧环氧树脂的 TGA 和 DTG 曲线。固化物样品分解分为几个阶段,第 1 阶段失重大约为 5%,温度范围在 200~380 °C 之间。与未改性 EP 相比,添加核壳颗粒改性的 EP 样品的初始分解温度略微降低,此时,核壳粒子自身发生热分解反应。第 2 阶段失重量约为 50%,环氧树脂固化物大量分解,结合 DTG 曲线图可分析得出其

温度范围约在 380~450 °C,最大热失重速率峰值温度范围为 410~415 °C,在这一阶段里,大分子链遭受持续进一步地破坏,分解并不断释放出大量小分子。核壳颗粒改性树脂的 $T_{5\%}$ 降低,同时添加了核壳颗粒改性树脂样品残炭量小于纯环氧样品残炭量,这说明添加核壳颗粒会降低环氧树脂耐热性。POSS 改性树脂的 $T_{5\%}$ 增大,说明加入 POSS 后体系热稳定性提高,同时残炭量由未改性时的 7.04% 提升至 11.36%,这是由于含 Si 的 POSS 在热分解后生成了惰性 SiO_2 ,其附着在基体上,阻碍聚合物链进一步分解,使材料的热稳定性明显提升。同时使用 CSP 与 POSS 作为增韧剂,可实现增韧效果良好的同时实现耐热性能的提升。

Tab. 1 Heat resistance of toughened epoxy resin

Sample	$T_{5\%}/^{\circ}\text{C}$	$T_{50\%}/^{\circ}\text{C}$	$W_{t_{300}}/\%$
E51	382.6	411.6	7.0
E51+CSP	381.7	410.7	6.9
E51+POSS	384.0	412.0	11.4
E51+CSP+POSS	383.6	414.7	10.6

2.6 增韧剂对环氧树脂体系力学性能的影响

为了评价以核壳颗粒、POSS 作为增韧剂时,环氧树脂力学性能受到的影响,分别对固化物进行了拉伸、弯曲、冲击和断裂韧性实验(见 Tab.2)。

复合材料力学性能受到纳米粒子的分散状态及其与树脂基体间界面相互作用的影响,向基体中掺入粒子时不可避免的会引入缺陷,其拉伸强度下降。结合 Tab.2 与 Fig.8(a) 可看出,当加入 6 phr 的 CSP 后,拉伸强度降低了 11.6%,这是因为加入聚合物粒子会引起应力集中效应,导致环氧树脂拉伸强度下降;由 Fig.8(b) 可看出,添加 6 phr CSP 改性环氧树脂材料的弯曲强度与未改性环氧树脂弯曲强度相比降低了 19.4%,这是因为核壳粒子、环氧树脂基体作为异相结构,二者之间存在界面,异相界面之间的粘接强度相对于树脂本体之间的粘接强度而言较小,共混物存在相容性差异,无法达到与纯环氧树脂一致的相容状态,导致改性材料在弹性极限内抵抗弯曲变形的能力存在一定程度的下降;由 Fig.8(c) 及 Fig.8(d) 可看出,CSP 改性树脂的断裂韧性、冲击强度

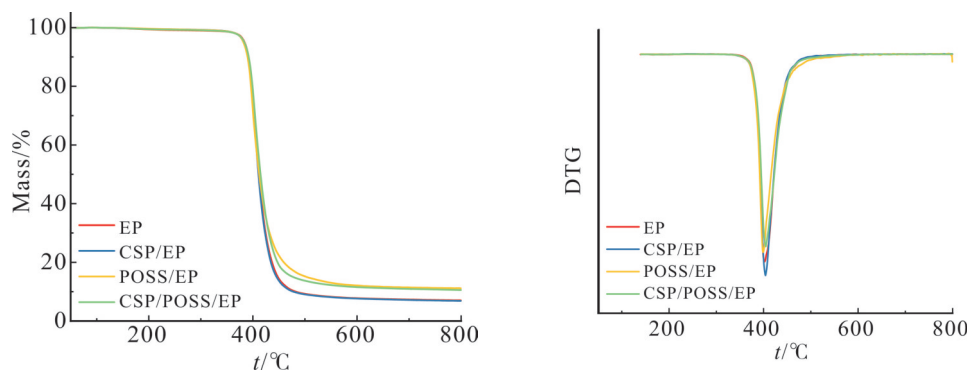


Fig. 7 TGA analysis of epoxy resins toughened with pure epoxy and different toughening agents

Tab. 2 Effect of different toughening agents on mechanical properties of epoxy

Sample	Tensile strength /MPa	Elongation /%	Flexural strength /MPa	$K_{Ic}/(\text{MPa} \cdot \text{m}^{0.5})$	Impact strength /($\text{kJ} \cdot \text{m}^{-2}$)
E51	77.2 ± 2.2	6.33 ± 0.29	106.9 ± 2.1	0.76 ± 0.03	7.3 ± 0.9
E51+CSP	68.2 ± 1.9	5.62 ± 0.39	93.8 ± 2.2	2.63 ± 0.03	23.6 ± 1.0
E51+POSS	78.5 ± 2.7	7.30 ± 0.22	116.5 ± 4.2	1.69 ± 0.05	21.6 ± 1.0
E51+CSP+POSS	77.1 ± 2.2	6.02 ± 0.31	99.4 ± 2.0	2.75 ± 0.04	26.8 ± 1.2

得到提升,其中 K_{Ic} 值由未改性的 $0.76 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{0.5}$ 提升至 $2.63 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{0.5}$,提升了346%,冲击强度由未改性的 7.3 kJ/m^2 提升至 23.6 kJ/m^2 ,提升了323%,说明具有软核硬壳结构的核壳颗粒对提升树脂韧性具有优异效果,这是因为经GMA改性的刚性壳层使纳米粒子能够在环氧树脂基体中实现良好的分散,在树脂受到外力作用时,具有软核结构的核壳颗粒可以通过核层形变吸收能量并诱发银纹,减缓或终止裂纹在树脂基体中的扩张,实现韧性的提升。

结合 Tab.2 与 Fig.8 可以看出,添加 2 phr POSS 时,复合材料拉伸强度比纯环氧树脂拉伸强度大,这是由于 G-POSS 含有环氧基,能与 EP 混合均匀,且 1 个 POSS 分子含有 8 个环氧基团,作为增韧剂添加之后可提高环氧树脂固化后的交联密度,且经 POSS 改性后,树脂固化物的断裂伸长率由未改性的 6.33% 提升至 7.29%,提高了 15%,说明改性树脂固化物延展性较好;改性材料的弯曲强度也有所提升,由未改性的 106.9 MPa 提升至 116.5 MPa,提升了 9%,这是因为 POSS 的加入提高了树脂固化物的交联密度,树脂的刚度得到提升,固化物的弯曲强度随之增大;改性材料的断裂韧性也得到较大幅度提升,由未改性的 $0.76 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{0.5}$ 提升至 $1.69 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{0.5}$,提高了 222%,这

是因为 POSS 含有 Si—O—Si 柔性链,在裂纹扩展过程中可实现对能量的消耗,使得树脂韧性提升。

当 POSS 作为纳米填料与 CSP 一同增韧 EP 时,POSS 的加入弥补了单独使用 CSP 增韧 EP 所引起的改性树脂的力学性能的降低,使改性环氧树脂的拉伸强度、弯曲强度的降低程度回升。同时,因为 POSS 在环氧树脂基体与核壳颗粒之间起到了良好的桥联约束作用,改性材料抑制裂纹扩展的能力增强,提高了抵抗外力损伤的能力,协同改性的环氧树脂固化物的冲击性能及断裂韧性得到进一步提升,其中,冲击性能由未改性的 7.3 kJ/m^2 提升至 26.8 kJ/m^2 ,提升了 367%;断裂韧性由未改性 $0.76 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{0.5}$ 的提升至 $2.75 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{0.5}$,提升了 362%。

2.7 不同增韧剂增韧环氧树脂固化物断面微观形貌

Fig.9(a~d)分别是纯环氧树脂和单核壳颗粒增韧树脂、单 POSS 增韧树脂以及核壳颗粒与 POSS 协同增韧环氧树脂体系断裂面的扫描电镜照片。Fig.9(a)显示出纯环氧树脂断面光滑,裂纹无偏转现象,这表明在受到外力作用以至基体树脂开裂的过程中,基体内不存在可塑性形变或空洞、裂纹中止等使其具有韧性的现象。

添加不同增韧剂后的改性环氧树脂材料,断裂

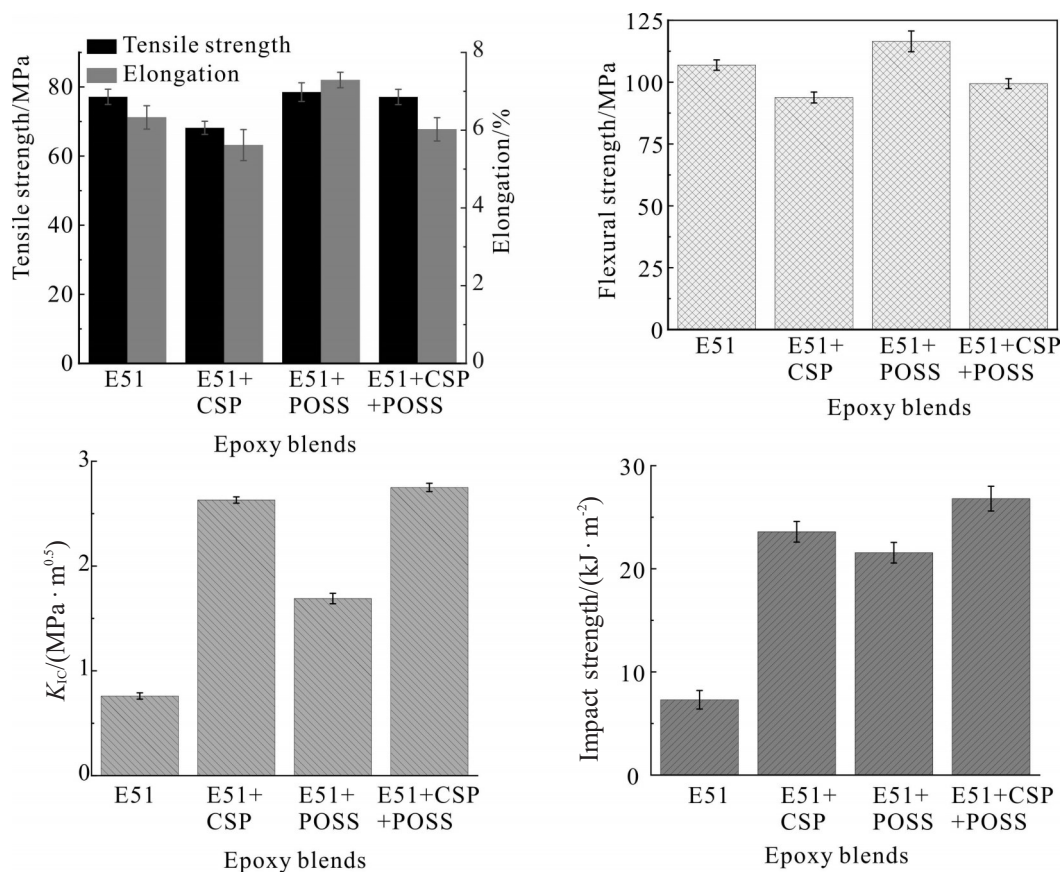


Fig. 8 Effect of different toughening agents on the mechanical properties of epoxy

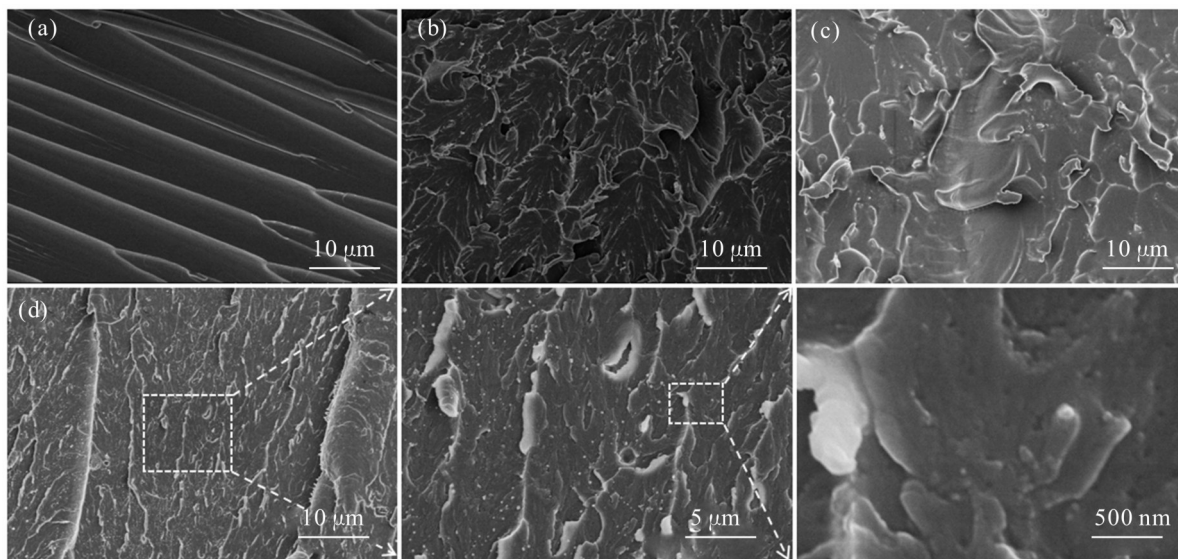


Fig. 9 SEM images of fracture surface of epoxy resin toughened with different toughening agents
 (a): pure epoxy resin; (b): CSP/EP; (c): POSS/EP; (d): CSP/POSS/EP

面的粗糙程度均明显高于纯环氧树脂断裂面,且裂纹存在偏移、终止等现象,均为韧性断裂形貌特征。

从Fig.9(d)高倍率SEM图像中可以观察到,部分核壳粒子在树脂基体收到外力作用时存在变形、脱出现象,这个过程可吸收大量能量。同时,断裂面可以清晰观察到空穴的存在,这些空穴产生自核壳粒子从树脂基体中的剥离脱出,如Fig.9(d)所示。从微观结构上看,核壳粒子分散良好,以非连续点球状结构均匀分布在树脂基体中,当裂纹基体产生并发生扩展时,核壳粒子可作为应力集中点承载应力,延缓或阻断裂纹的扩展,此时,裂纹在核壳粒子附近发生2种可能的现象:一是发生方向上的偏转现象;二是发生裂纹的中止现象。当后者情况发生时,吸收能量后的粒子大小或粒子之间的间距可能发生变化,即存在裂纹钉锚作用。当裂纹尖端的应力到达核壳粒子后,粒子剥离树脂基体出现空穴化,形成塑性空穴增长,裂纹及空穴连接处形成韧性剪切带,在树脂基体中产生类鳞状的塑性变形,如Fig.9(b)和Fig.9(d)所示,这一过程吸收大量能量,阻碍裂纹的进一步扩展,其增韧机理模型如Fig.10(a)所示。结合Fig.1,可

知单个CSP的粒子粒径存在大小差异,可在树脂基体中起到不同维度的增韧作用,树脂韧性得以提高。从宏观上表现为添加纳米粒子可实现对树脂基体良好的增韧作用,使其具有高断裂韧性。

添加G-POSS改性后的树脂截面形貌粗糙,裂纹存在偏转、终止现象,说明发生了韧性断裂。断裂面出现大量裂纹,这是因为G-POSS的环氧基可使其在环氧树脂基体中得以均匀分散,同时POSS的刚性无机笼状中空内核可以起到应力集中的作用,有利于应力和能量的传递,当裂纹经过时,POSS作为“路障”阻挡了裂纹的延伸并使裂纹随其8个“触手”弯曲绕行,此过程消耗大量能量的同时抑制裂纹在基体中形成破坏性裂缝,进而提升了树脂的韧性。此外,POSS通过8个环氧基的开环交联反应参与基体树脂的固化行为,与固化剂作用后在EP基体中形成交联网络,提高了改性树脂的交联密度,同时在树脂交联网络中引入柔性Si—O—Si分子链,其柔性结构可增加改性树脂在外力作用时塑性变形的能力,从而消耗能量增加韧性。当POSS与核壳颗粒同时作为增韧剂增韧环氧树脂时,核壳颗粒可通过粒子变形、

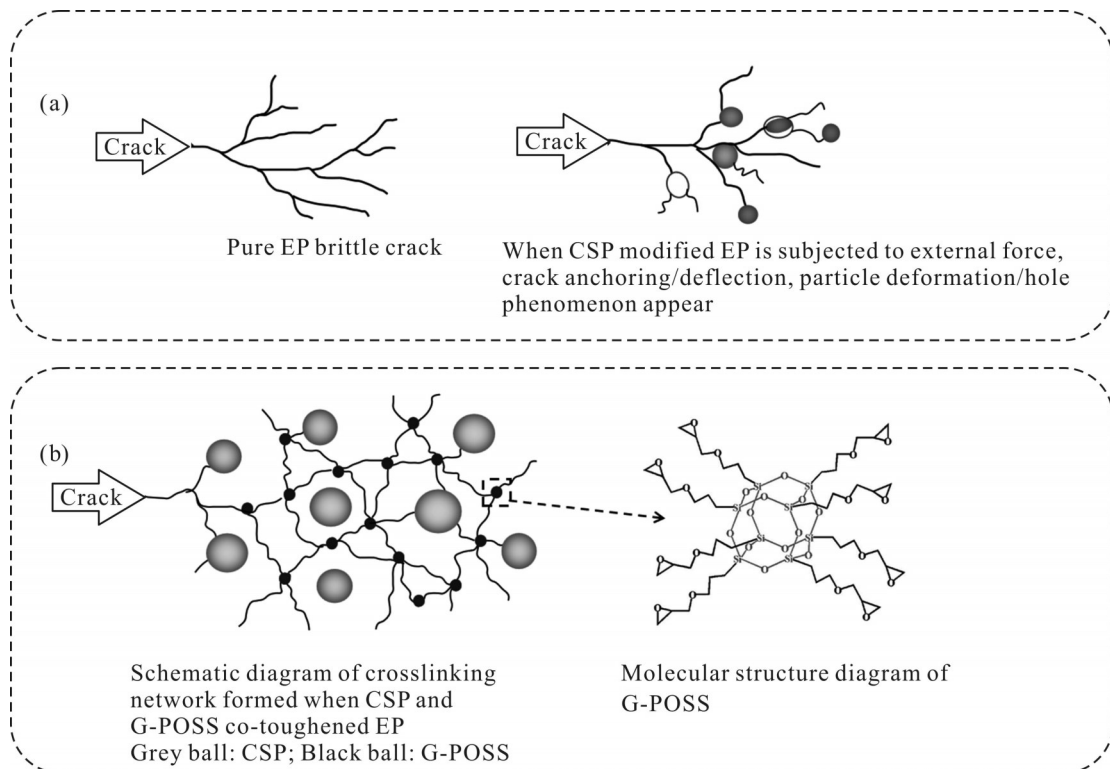


Fig. 10 Toughening mechanism model

(a): toughening mechanism model when CSP is used alone; (b): CSP and G-POSS synergistic toughening mechanism model

产生空穴等行为吸收能量,POSS提供的柔性Si—O—Si分子链进一步吸收能量,同时,POSS立体结构连接的8只环氧基“触手”将力传导至周边基体树脂的三维空间内,力被进一步分散,使得树脂断面呈现出更为粗糙的形貌,树脂韧性得到进一步提升,其增韧机理如图10(b)所示。即核壳颗粒、POSS两者结合同时作为环氧树脂增韧剂的增韧效果优于单一使用核壳粒子或单一使用POSS来增韧环氧树脂。

3 结论

环氧树脂由于具有耐老化和耐候性强、强度高及价格便宜等优点,在复合材料、黏结剂等领域得到广泛的应用。然而脆性大韧性不足,极大限制了其应用范围。人们通常采用大量添加增塑剂改善环氧树脂韧性,但容易导致改性树脂拉伸强度的降低。本文采用活性核壳颗粒和功能性POSS复合改性,仅少量添加就可实现材料韧性的大幅提高,而且其拉伸强度并没有降低,这主要因为具有纳米无机芯的POSS形成的三维立体网络结构,不仅使增韧的核壳颗粒得到固定,实现了增韧剂的均匀分散,而且POSS的纳米无机芯结构,可有效改善材料的拉伸强度和冲击强度。该研究为综合性能均较好的高性能环氧树脂材料的设计与应用提供了一种新的思路和策略。

参考文献:

- [1] Mi X, Liang N, Xu H, *et al.* Toughness and its mechanisms in epoxy resins[J]. *Progress in Materials Science*, 2022, 130: 100977.
- [2] Chen Z, Liu X, Chen H, *et al.* Application of epoxy resin in cultural relics protection[J]. *Chinese Chemical Letters*, 2024, 35: 109194.
- [3] Luo L, Zhang F, Leng J. Shape memory epoxy resin and its composites: from materials to applications[J]. *Research*, 2022, 2022: 9767830.
- [4] Bagheri R, Marouf B T, Pearson R A. Rubber-toughened epoxies: a critical review[J]. *Polymer Reviews*, 2009, 49: 201-225.
- [5] Mimura K, Ito H, Fujioka H. Toughening of epoxy resin modified with in situ polymerized thermoplastic polymers[J]. *Polymer*, 2001, 42: 9223-9233.
- [6] Marouf B T, Mai Y W, Bagheri R, *et al.* Toughening of epoxy nanocomposites: nano and hybrid effects[J]. *Polymer Reviews*, 2016, 56: 70-112.
- [7] Zhao B, Zhao Y, Shen Y, *et al.* Numerical simulation and comparison of the mechanical behavior of toughened epoxy resin by different nanoparticles[J]. *ACS Omega*, 2023, 8: 31123-31134.
- [8] 汪源, 王源升. 核壳粒子的制备及对环氧树脂的增韧作用[J]. *高分子材料科学与工程*, 2011, 27(11): 89-91.
Wang Y, Wang Y S. Preparation of core-shell particles and their toughening effect on epoxy resin[J]. *Polymer Materials Science & Engineering*, 2011, 27(11): 89-91.
- [9] Mousavi S R, Estaji S, Raouf Javidi M, *et al.* Toughening of epoxy resin systems using core-shell rubber particles: a literature review[J]. *Journal of Materials Science*, 2021, 56: 18345-18367.
- [10] 黄力, 李林娟, 李坚, 等. 聚丙烯酸丁酯/聚甲基丙烯酸甲酯核壳粒子的制备及在环氧树脂中的分散与增韧[J]. *高分子材料科学与工程*, 2020, 36(10): 36-43.
Huang L, Li L J, Li J, *et al.* Preparation of polybutyl acrylate/polymethyl methacrylate core-shell particles and their dispersion and toughening in epoxy resin[J]. *Polymer Materials Science & Engineering*, 2020, 36(10): 36-43.
- [11] 武荣鹏, 张兴华, 魏兴海, 等. PES-C增韧E51/DETDA环氧树脂及其碳纤维复合材料的研究[J]. *新型炭材料(中英文)*, 2024, 39(4): 681-691.
Wu R P, Zhang X H, Wei X H, *et al.* Study on PES-C toughening E51/DETDA epoxy resin and its carbon fiber composites[J]. *New Carbon Materials*, 2024, 39(4): 681-691.
- [12] Białkowska A, Bakar M, Kucharczyk W, *et al.* Hybrid epoxy nanocomposites: improvement in mechanical properties and toughening mechanisms-a review[J]. *Polymers*, 2023, 15: 1398.
- [13] Jiang Z, Jia L, Li J, *et al.* Polysilsesquioxane reinforced cardanol derived elastomeric thermoset: preparation, characterization and properties[J]. *Iranian Polymer Journal*, 2022, 31: 1475-1484.
- [14] Mishra K, Pandey G, Singh R P. Enhancing the mechanical properties of an epoxy resin using polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS) as nano-reinforcement[J]. *Polymer Testing*, 2017, 62: 210-218.
- [15] Yang J, Zhang Y, Hao M, *et al.* Synergistically toughened epoxy resin based on modified-POSS triggered interpenetrating network[J]. *Polymer*, 2023, 268: 125719.

Acrylate Core-Shell Particles and G-POSS Synergistically Toughened Epoxy Resin

Shuqing Huang¹, Hongyao Xu¹, Shanyi Guang²

(1. College of Materials and State Key Laboratory of Fiber Modification, Donghua University, Shanghai 201620, China; 2. Institute of Chemical Engineering and Bioengineering, Key Laboratory of Eco-Textile Ministry of Education, Donghua University, Shanghai 201620, China)

ABSTRACT: To meet the application of high toughness epoxy matrix, the core-shell nanoparticles with flexible polybutyl acrylate (PBA) as core and rigid poly(methyl methacrylate) (PMMA) as shell were used to toughen epoxy resin in the cooperation with epoxy-based POSS (G-POSS). The effects of toughening agents on the curing process and properties of the resin and the interaction between the epoxy matrix, core-shell nanoparticles and G-POSS were studied by DSC, viscosity analysis and mechanical properties testing, the microstructure of the cross section was observed by scanning electron microscopy (SEM). The results show that the addition of two parts of G-POSS and six parts of core-shell particles as toughening agent has little effect on the curing reaction of epoxy, and the glass transition temperature of cured resin increases slightly, the introduction of POSS makes up for the significant reduction in impact strength and bending strength caused by the addition of core-shell particles to epoxy, at the same time, the impact strength and fracture toughness of the modified resin are greatly increased by 367% and 362% compared with those of pure epoxy resin respectively. SEM analysis shows that the toughening mechanism of POSS is mainly the stress concentration induced by nanoparticles, forming plastic cavity and deformation. POSS also provides cubic structure and Si—O—Si flexible chain, dispersing and absorbing a large amount of energy brought by external forces, which retards the propagation of crack and improves the toughness of material.

Keywords: epoxy; core-shell particles; toughening modification; POSS