

文章编号:1001-5132(2009)01-0112-05

纳米橡胶填充环氧树脂的压缩力学性能

廖绍凯, 杨黎明*

(宁波大学 力学与材料科学研究中心, 浙江 宁波 315211)

摘要: 鉴于复合材料具有不同于一般材料优异的性能, 因此有必要在宽广应变率的范围内(从准静态到冲击动态)来认识纳米粒子的增强增韧效应及其机理. 为了对纳米橡胶/环氧树脂的动静态压缩力学性能进行研究, 分别在霍普金森压杆(SHPB)和 MTS 液压伺服材料试验机上进行了纳米橡胶填充环氧树脂复合材料的动静态压缩实验, 并将实验结果与细观力学方法的预测性能进行了比较分析, 探讨了纳米级橡胶颗粒对基体材料环氧树脂的改性效果.

关键词: 纳米复合材料; 增强增韧; 动静态力学性能; 细观力学

中图分类号: O346

文献标识码: A

环氧树脂(ER)是泛指分子中含有2个或2个以上环氧基团的有机高分子化合物, 除个别情况外, 它们的相对分子量都不高. 环氧树脂分子结构是以分子链中含有活泼的环氧基团为特征, 环氧基团可以位于分子链的末端、中间或成环状结构. 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, 而形成不溶、不熔的具有三向网状结构的高聚物, 具有形式多样、固化方便、粘附力强、收缩性低、化学和尺寸稳定性好的优点. 但通常使用的环氧树脂在固化后的性脆、冲击强度低, 限制了环氧树脂的使用. 因此提高环氧树脂的抗冲击强度而不显著影响其他力学性能指标和耐热性, 一直是重要的研究热点^[1].

橡胶是一种具有极高弹性的高分子材料, 其弹性变形量可达100%~1000%, 且回弹性好、回弹速度快. 同时, 橡胶还有一定的耐磨性、很好的绝缘性和不透气、不透水性, 是常用的弹性、密封、

减震防震材料和传动材料. 正由于橡胶的高弹性, 也常被作为分散相来增韧塑料^[2], 可以提高脆性高分子材料的韧性, 降低内应力, 提高抗热冲击性能^[3]. 从20世纪60年代末国内外进行了大量的工作^[4], 其中用液体端羧基丁腈橡胶(CTBN)增韧环氧树脂已成功地应用于胶粘剂、复合材料及涂料等方面^[5].

研究表明: 采用大颗粒(微米量级以上)橡胶增韧环氧树脂, 会使材料强度及刚度明显下降; 如采用填料增强, 韧性又会下降. 而在环氧树脂中加入纳米材料被认为是一种有效的改性方法, 由于纳米材料表面的非配对原子多, 与环氧树脂发生物理或化学结合的可能性大, 增强了粒子与基体的界面结合, 进而可承担一定的载荷, 具有增强增韧的可能^[6,7], 而且具有更好的耐磨性能^[8]. 已有的大量研究表明在高聚物中加入纳米CaCO₃、TiO₂等对基体材料具有良好的改性效果^[9,10].

收稿日期: 2008-10-02.

宁波大学学报(理工版)网址: <http://3xb.nbu.edu.cn>

基金项目: 国家自然科学基金(10672083).

第一作者: 廖绍凯(1983-), 男, 江西吉安人, 在读硕士研究生, 主要研究方向: 材料动态响应. E-mail: liaoshaokai@163.com

*通讯作者: 杨黎明(1957-), 男, 北京人, 教授, 主要研究方向: 材料冲击动力学. E-mail: yangliming@nbu.edu.cn

本文利用 MTS 和 SHPB 实验装置对纳米橡胶填充环氧树脂复合材料的准静态和冲击动态性能进行了研究, 探讨纳米橡胶颗粒含量和应变率对其基体材料的影响. 建立复合材料性质与复合材料的相材料性质和微结构参数的关联是实现复合材料设计乃至优化的基础, 研究已取得一系列的结果^[11,12]. 但随着颗粒深入到纳米尺度, 传统细观力学的方法已不能适用于计及纳米效应的复合材料中, 现已有相关理论探讨了预测加入纳米粒子后复合材料宏观力学性能改变的情况^[13,14]. 为此, 本文在准静态和动态实验结果分析的基础上, 通过与细观力学预测理论性能结果进行比较, 从宏观层次上来体现纳米填充效应.

1 实验部分

1.1 实验材料

本实验采用的纳米橡胶填充环氧树脂复合材料由国家纳米中心提供, 原料为在双酚 A 环氧树脂中添加不同含量的超细全硫化粉末羧基丁腈橡胶(VP-501)纳米颗粒, 颗粒尺度在 50~100 nm 之间, 固化剂为甲基六氢苯酐(MHHPA), 其具体组成见表 1.

表 1 纳米材料组份

样品	材料组份	纳米颗粒含量/(vol%)
ER0	E51/MHHPA	0
ER3	E51/MHHPA/Nanorubber	3
ER6	E51/MHHPA/Nanorubber	6
ER9	E51/MHHPA/Nanorubber	9

材料采用原位聚合的方法制造而成, 其分散能够得到足够的保证^[15], 图 1 则为 VP-501 增韧环氧树脂的微观结构, 可见纳米颗粒分布均匀, 无团聚现象.

1.2 准静态实验

准静态压缩实验是在 MTS(型号: 810 Material Test System)材料试验机上进行的, 为便于与动态力学性能试验结果比较, 静态实验采用了与动态

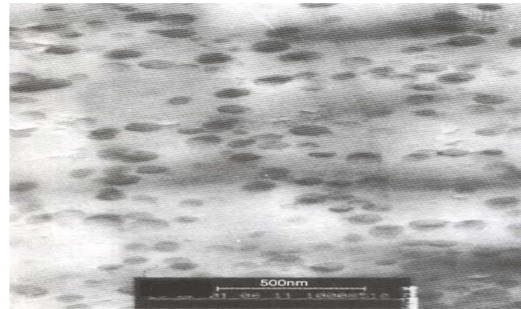


图 1 VP-501 增韧环氧树脂的透射电镜照片

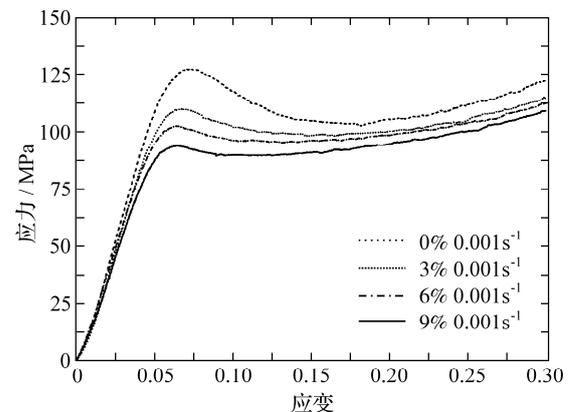


图 2 应变率为 $0.001s^{-1}$ 各含量的应力应变图

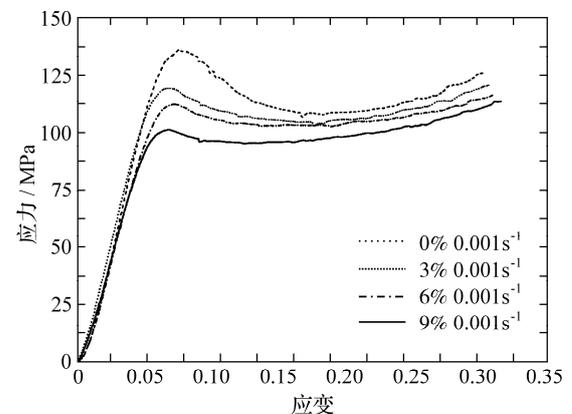


图 3 应变率为 $0.01s^{-1}$ 时各含量的应力应变图

Hopkinson 压杆相同的试样尺寸. 高 6 mm、直径 10 mm 的圆柱. 每种材料做 $0.01s^{-1}$ 和 $0.001s^{-1}$ 的 2 种应变率的情况. 在实验中, 为减少试件压缩变形时端面摩擦对实验结果产生的影响, 在试件两端都涂抹润滑剂. 并为保证实验初期试件与加载台面没有空隙, 对试样施加 0.01 kN 预载荷.

为保证实验结果的重复性和可靠性, 每种材料在不同应变率下至少做了 5 组以上的实验. 取其平均值进行比较分析, 图 2 和图 3 分别为准静态下

各材料的工程应力应变曲线。

实验结果显示:材料随纳米颗粒含量的增加,屈服强度和弹性模量逐渐降低,随应变率的增加略有增加。同时在实验中,给每个试件都持续加载,直至其压碎为止,同时发现纯环氧树脂在最后碎裂时,发出“砰”的脆断声音;而加有橡胶纳米颗粒的树脂则没有此现象,而是在环向膨胀的拉应力下产生劈裂,且随着颗粒含量的增加愈加明显。

1.3 动态实验

动态力学性能在分离式霍普金森压杆(SHPB)实验装置进行,测试不同含量下橡胶纳米颗粒/环氧树脂复合材料在中应变率下的动态力学性能,试件的尺寸为高6 mm、直径10 mm的圆柱。为保证重复性和可靠性,每组应变率进行了4种重复性实验。实验得到2种应变率($1\,500\text{s}^{-1}$ 和 $3\,000\text{s}^{-1}$)情况下各材料的工程应力应变曲线如图4和图5所示。

在上述的动态实验中,受子弹长度、输入气压

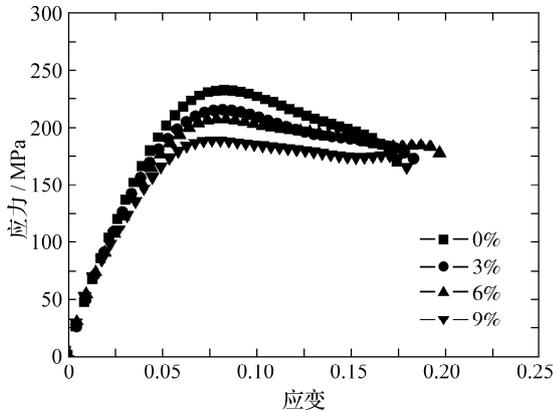


图4 应变率为 $1\,500\text{s}^{-1}$ 时各含量应力应变图

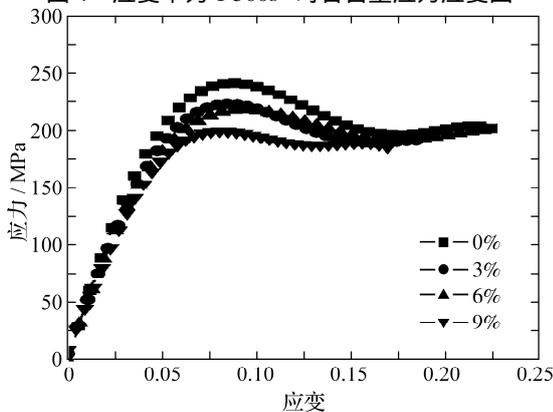


图5 应变率为 $3\,000\text{s}^{-1}$ 时各含量应力应变图

和试件尺寸的影响,未能将试件一次性压碎,在 $3\,000\text{s}^{-1}$ 应变率时,试件是在2次加载时被压碎,因此未能得到各材料的破坏应力和应变。

2 结果分析

2.1 动静态实验结果比较

通过前面的动静态工程应力应变曲线,对该材料力学性能已有了大概的了解,但为更细致地表征材料之间的差异,需作进一步的分析。根据前面的静态实验,在得到各含量不同应变率下的弹性模量的基础上,同时结合动态实验数据可给出各应变率下的屈服强度。

从图6和图7可以看出:(1)材料为率敏感材料时,其弹性模量和屈服强度随应变率的增加均有增加,随纳米橡胶颗粒含量的增加而略有降低,这是因为添加的颗粒为橡胶材料,但是其降低值并

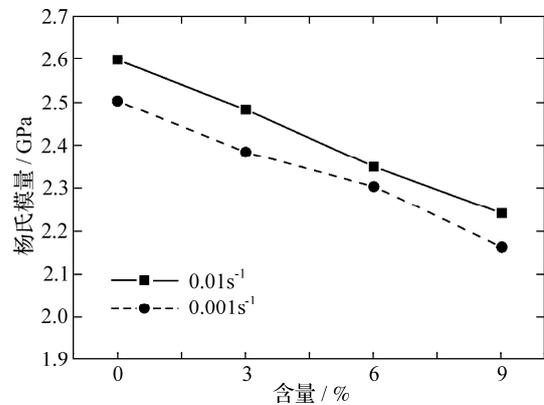


图6 弹性模量随纳米颗粒含量的变化

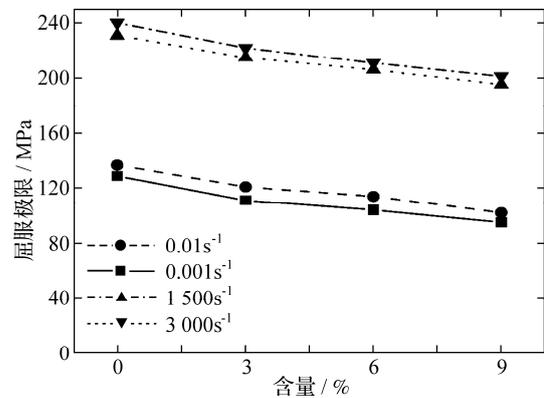


图7 屈服应力随应变率和颗粒含量的变化

未象大颗粒橡胶填充材料那样有明显的下降, 原因可通过细观力学的方法求得; (2) 在做压缩实验时, 受加载方式、加工工艺和内部缺陷等的影响, 材料的破坏应力和应变具有分散性, 难以判定纳米颗粒含量的加入对基体材料的增韧效果, 应通过拉伸实验、冲击实验和断裂实验来进一步判定。

2.2 细观力学与实验结果对比

建立复合材料性质与复合材料的相材料性质和微结构参数的关联, 是实现复合材料设计乃至优化的基础, 经过近半个世纪不懈的努力, 人们在建立此种关联方面取得了大量的成果. 常用的细观力学的计算方法有稀疏法、Mori-Tanaka 法、自洽法以及 Hashin-Shtrikman 界限理论等, 这些都能从理论上探讨复合材料的宏观力学性能。

通过细观力学的方法从理论上得到微米颗粒橡胶加入到环氧树脂基体材料中复合材料的宏观力学性能——弹性模量. 其中理论计算时采用的材料参数: 橡胶颗粒的弹性模量为 2 MPa; 泊松比为 0.49; 基体环氧树脂的弹性模量即为本实验不含纳米颗粒的材料弹性模量; 泊松比为 0.3. 将颗粒含量相同情况下计算结果和实验结果比较如图 8 和图 9 所示。

从图 8 和图 9 的结果可以看出: 在相同应变率和含量下, 实验值均高于用细观力学方法得到的理论值, 而且细观力学各方法得到的值均是在理想界面粘接情况下得到的, 因此实际上宏观弹性模量应低于细观力学方法得到结果, 当然更应低于界限理论得到的上限值, 而当基体中加入纳米颗粒后, 其弹性模量虽略有下降, 但相对于微米级颗粒加入后有了很大的改观。

3 小结

随着纳米科技的迅速发展, 纳米材料已成为当前的研究热点, 人们不断探索纳米颗粒的加入如何改性基体材料, 而其优良的增强增韧的机理

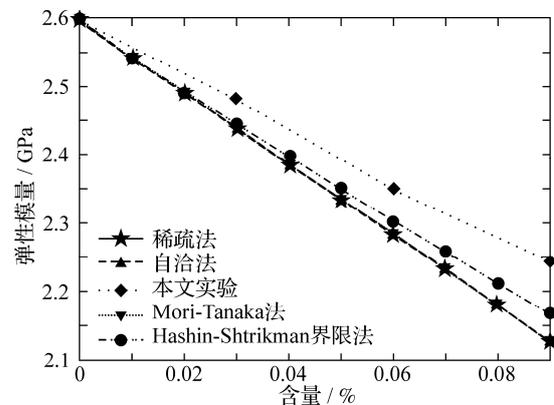


图 8 应变率为 0.01s^{-1} 时弹性模量比较

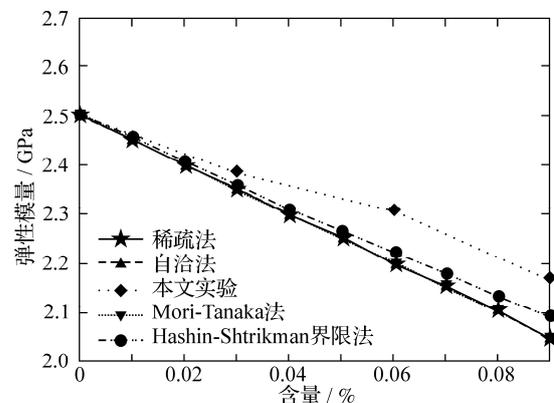


图 9 应变率为 0.001s^{-1} 时弹性模量比较

至今仍然需要去认真地探索和研究. 本文针对纳米橡胶颗粒填充环氧树脂复合材料做了些基础性的工作, 得到如下结论:

(1) 橡胶/环氧树脂纳米复合材料为率相关材料, 随着应变率的增加屈服强度和弹性模量有不同程度的提高;

(2) 受加载方式、加工工艺和内部缺陷等影响, 材料的破坏应力和应变具有分散性, 难以判定纳米颗粒含量的加入对基体材料的增韧效果, 应通过拉伸实验、冲击实验和断裂实验来进一步判定, 这也是我们接下来需要做的工作;

(3) 通过比较实验值和细观力学得到的理论值, 相对于微米橡胶颗粒的改性, 纳米橡胶颗粒具有更好的增强效果, 不至于明显降低基体材料的强度, 同时也说明在分析纳米颗粒对复合材料力学行为影响时, 必须考虑纳米效应。

参考文献:

- [1] 李宁生, 孙载坚. 橡胶增韧环氧树脂[J]. 高分子材料科学与工程, 1987(5):8-11.
- [2] 过梅丽, 赵得禄. 高分子物理[M]. 北京: 北京航空航天大学出版社, 2005.
- [3] 王霞, 宋爱腾, 余云照. 橡胶增韧环氧树脂的新方法[J]. 粘接, 1991, 12:5-8.
- [4] 孙以实, 赵世琦. 橡胶增韧环氧树脂机理的研究[J]. 高分子学报, 1988(2):101-105.
- [5] Ting R Y. The role of the polymeric matrix in the processing and structural properties of composite materials[J]. Journal of Polymer Science, 1983, 12:171-177
- [6] Ye Yueping, Chen Haibin, Wu Jingshen. High impact strength epoxy nanocomposites with natural nanotubes[J]. Polymer, 2007, 48:6 426-6 433.
- [7] Bernd Werzel, Patrick Rosso, Frank Hauptert. Epoxy nanocomposites-fracture and toughening mechanisms[J]. Engineering Fracture Mechanics, 2006, 73:2 375-2 398.
- [8] Yu Sirong, Hu Haixia, Ma Jun. Tribological properties of epoxy/rubber nanocomposites [J]. Tribology International, 2008, 12:1-7
- [9] 梁基照, 刘冠生, 杨铨铨, 等. PPS/GF/纳米 CaCO_3 三元复合材料的力学性能的研究[J]. 塑料工业, 2006, 34: 8-19.
- [10] 季光明, 陶杰, 汪涛, 等. 纳米 TiO_2 填充改性 PP 的力学性能研究复合材料学报[J]. 2005, 22:100-106.
- [11] 王崇愚. 多尺度模型及相关分析方法[J]. 复杂系统与复杂性科学, 2004(1):9-19.
- [12] 胡更开. 复合材料有效弹性性质分析方法[J]. 力学进展, 2001, 31:361-393.
- [13] Mura T. Micromechanics of defects in solids[M]. 2nd. Dordrecht: Martinus Nijhoff, 1987.
- [14] 谢桂兰, 张平, 龚曙光, 等. 结晶聚合物基纳米复合材料多层次结构及有效性能预测[J]. 高分子材料科学与工程. 2005, 21:24-27.
- [15] 任杰, 刘艳. 聚合物基有机-无机纳米复合材料研究及应用前景[J]. 材料导报, 2003, 17:58-62.

The Mechanics Properties of Epoxy Resin Filled by Nano-rubber Particles

LIAO Shao-kai, YANG Li-ming*

(Mechanics and Material Science Research Center, Ningbo University, Ningbo 315211, China)

Abstract: Nano-composites are provided with outstanding properties different from ordinary material, in some cases, materials maybe resist dynamic loads from explosions and high-speed impact. Consequently, it is imperious to understand the reinforcing and toughing effect and mechanism of nano-particles under broad strain rates (from quasi static to dynamic). This paper has carried on some experiments of epoxy resin filled by nano-rubber particles through Split Hopkinson Pressure Bar (SHPB) and MTS, and have gained their mechanics properties. In the meanwhile, comparing the results of micromechanics, the modified effects of nano-rubber particles are discussed.

Key words: nano-composite; reinforcing and toughing; quasi static and dynamic mechanics properties; micromechanics

CLC number: O346

Document code: A

(责任编辑 章践立)