

# 纳米 $\text{SiO}_2$ -端羧基丁腈橡胶改性水性环氧树脂复合材料的制备及性能

周浩然<sup>\*</sup>,毛珊珊

(哈尔滨理工大学 材料科学与工程学院, 哈尔滨 150080)

**摘要:** 以端羧基丁腈橡胶(CTBN)和纳米  $\text{SiO}_2$  (nano  $\text{SiO}_2$ )为增韧剂, 先利用相反转法将 CTBN 与环氧树脂(EP)的共聚物制备成乳液, 然后加入 nano  $\text{SiO}_2$  进行共混, 最后加入固化剂经梯度升温固化制得 nano  $\text{SiO}_2$ -CTBN 改性的水性环氧树脂(nano  $\text{SiO}_2$ -CTBN/WEP)复合材料。通过 FTIR、SEM、TEM、万能拉伸试验仪和 TG 对 nano  $\text{SiO}_2$ -CTBN/WEP 复合材料的性能进行表征。结果表明: 当 CTBN 含量为 20% (与 EP E-51 的质量比) 时, 所制备的 CTBN/WEP 具有较好的储存稳定性, 在此基础上加入 nano  $\text{SiO}_2$ , 当其含量为 3% 时增韧效果最好, nano  $\text{SiO}_2$ -CTBN/WEP 的拉伸强度达 14.5 MPa, 断裂伸长率达 9.1%, 冲击强度为 11.3 kJ/m<sup>2</sup>, 弯曲强度达 22.4 MPa, 较未添加 nano  $\text{SiO}_2$  的 CTBN/WEP 分别提高了 40.1%、27.4%、73.9% 和 72.7%, 其初始热分解温度也提高了近 25℃。

**关键词:** 水性环氧树脂; 端羧基丁腈橡胶(CTBN); 纳米  $\text{SiO}_2$ ; 断裂伸长率; 冲击强度; 弯曲强度

中图分类号: TQ332; TQ340.64 文献标志码: A 文章编号: 1000-3851(2018)06-1395-07

## Preparation and properties of nano $\text{SiO}_2$ -carboxyl carboxyl nitrile rubber modified water-based epoxy resin composite

ZHOU Haoran<sup>\*</sup>, MAO Shanshan

(School of Materials Science and Engineering, Harbin University of Science and Technology, Harbin 150080, China)

**Abstract:** The carboxyl carboxyl nitrile rubber (CTBN) and nano-silica (nano  $\text{SiO}_2$ ) were used as toughening agents, the copolymer of CTBN and epoxy resin (EP) were prepared as an emulsion by reverse transfer, followed by addition of nano  $\text{SiO}_2$  for blending. Finally, the curing agent was added to prepare the nano  $\text{SiO}_2$ -CTBN modified water-based EP(nano  $\text{SiO}_2$ -CTBN/WEP) composite by gradient heating. The properties of the nano  $\text{SiO}_2$ -CTBN/WEP composite were characterized by an FTIR, SEM, TEM, universal tensile tester and TGA. The results show that: when the CTBN mass fraction is 20% (mass ratio to EP E-51), the prepared CTBN/WEP emulsion exhibits better storage stability. The addition of 3% nano  $\text{SiO}_2$  in CTBN/WEP results in the best effect of toughening. The tensile strength is 14.5 MPa, the elongation at break is 9.1%, the impact strength is 11.3 kJ/m<sup>2</sup> and the flexural strength is 22.4 MPa, which increase by 40.1%, 27.4%, 73.9% and 72.7%, respectively, compared with the CTBN/WEP sample without adding of nano  $\text{SiO}_2$ . The initial thermal decomposition temperature of the nano  $\text{SiO}_2$ -CTBN/WEP also increases by nearly 25℃.

**Keywords:** water-based epoxy resin; carboxyl carboxyl nitrile rubber(CTBN); nano  $\text{SiO}_2$ ; elongation at break; impact strength; bending strength

环氧树脂(EP)是泛指分子中含有两个或两个以上环氧基团并在适当的化学试剂存在的条件下能

形成三维网状固化物的一类化合物, 因具有优良的物理性能、力学性能、电绝缘性能及黏接性能, 被

收稿日期: 2017-05-25; 录用日期: 2017-08-23; 网络出版时间: 2017-08-25 13:50

网络出版地址: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20170825.004>

通讯作者: 周浩然, 博士, 教授, 硕士生导师, 研究方向为功能高分子材料合成及表征 E-mail: zhouhaoran2013@163.com

引用格式: 周浩然, 毛珊珊. 纳米  $\text{SiO}_2$ -端羧基丁腈橡胶改性水性环氧树脂复合材料的制备及性能[J]. 复合材料学报, 2018, 35(6): 1395-1401.

ZHOU Haoran, MAO Shanshan. Preparation and properties of nano  $\text{SiO}_2$ -carboxyl carboxyl nitrile rubber modified water-based epoxy resin composite[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2018, 35(6): 1395-1401 (in Chinese).

广泛应用于涂料、复合材料、浇铸料和胶黏剂等领域<sup>[1-6]</sup>。但是由于 EP 中含有大量的环氧基团，因此与固化剂发生固化反应后，所得固化物的交联密度大，造成产物内应力高、质脆，因而存在耐冲击性、耐开裂性、耐候性和耐湿热性差等缺点，难以满足工程技术的使用要求，使其应用受到一定的限制。因此，为了提高 EP 的使用价值，使其满足在更多领域的应用需求，常常需要对其进行增韧改性处理。

目前，对 EP 的增韧改性较成熟方法的是利用橡胶类弹性体增韧 EP，即通过将端羧基丁腈橡胶(CTBN)中的羧基与 EP 中的环氧基进行反应而发生化学共聚形成嵌段结构，在固化过程中便会形成“海岛”结构从而对 EP 进行增韧<sup>[7-8]</sup>。但有研究表明，CTBN 改性 EP 在显著提高体系冲击强度的同时，也使体系的弹性模量和弯曲强度等大幅下降<sup>[9-11]</sup>。陈青等<sup>[12]</sup>以 2-乙基-4-甲基咪唑作为固化剂、CTBN 为增韧剂对 EP 进行增韧改性，研究发现，当 CTBN 的含量为 25wt% 时，EP 复合材料的冲击强度提高了 528%，拉伸剪切强度提高了 33%，并且耐热性能较好。

与此同时，纳米粒子作为 EP 增韧的一种方法已被各国学者广泛研究<sup>[13-17]</sup>。汤龙程等<sup>[18]</sup>采用高度分散的纳米  $\text{SiO}_2$  (nano  $\text{SiO}_2$ ) 对 EP 进行增韧改性，当添加量为 14wt% 时，EP 的弹性模量高达 3.72 GPa，拉伸强度达 70.86 MPa，断裂韧性为 78.4 J/m<sup>2</sup>，较纯 EP 分别提高了 21%、17% 和 49%。目前，采用 CTBN 和 nano  $\text{SiO}_2$  对 EP 的增韧改性主要集中在油性 EP 复合材料领域，然而该类 EP 复合材料的制备需要大量的有机溶剂。随着工业发展与社会进步，制备及使用不含或少含挥发性有机化合物(VOC) 及不含有害空气污染物(HAP) 的新型材料已成为重要的研究方向<sup>[19]</sup>，由水代替有机溶剂制备的水性环氧树脂(WEP) 越来越受到重视，成为了研究的焦点<sup>[20]</sup>。

因此，本文通过 nano  $\text{SiO}_2$  结合 CTBN 对 WEP 进行改性，以期在不显著影响 WEP 复合材料弹性模量和弯曲强度等前提下达到提高 WEP 复合材料韧性、扩展其应用范围的目的。

## 1 实验材料及方法

### 1.1 原材料

环氧树脂(EP) E-51，济南晴天化工科技有限

公司；过硫酸钾( $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ )，天津市光复精细化工研究所；聚乙二醇(PEG-4000)，天津市光复精细化工研究所；去离子水，自制；nano  $\text{SiO}_2$ ，舟山明日纳米材料有限公司；端羧基液体丁腈橡胶(CTBN)，兰化研究所；二乙烯三胺，天津市科密化学试剂有限公司；苯基缩水甘油醚，上海如发华工科技有限公司；冰醋酸，天津耀华化学试剂有限公司。

### 1.2 实验过程

乳化剂的制备：取 7.92 g 的 EP E-51，加入 80 g PEG-4000，升温至 100℃ 后加入 1 g  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ，并在 180℃ 下反应 3 h，制得 WEP 乳化剂。

乳液的制备：按照表 1 配方制备 nano  $\text{SiO}_2$ -CTBN 改性 WEP (nano  $\text{SiO}_2$ -CTBN/WEP) 乳液，具体步骤如下：取 EP E-51，按比例加入 CTBN，在 150℃ 下反应 3 h，制得 CTBN/EP 预聚物，待其冷却后，加入 WEP 乳化剂，在 60℃ 水浴条件下搅拌 0.5 h，然后加入去离子水，继续搅拌 1 h 后加入 nano  $\text{SiO}_2$ ，超声搅拌 2 h，制得不同 nano  $\text{SiO}_2$  含量的 nano  $\text{SiO}_2$ -CTBN/WEP 乳液。

表 1 nano  $\text{SiO}_2$ -端羧基丁腈橡胶改性水性环氧树脂  
(nano  $\text{SiO}_2$ -CTBN/WEP) 乳液配方

Table 1 Formula of nano  $\text{SiO}_2$ -carboxyl carboxyl nitrile  
rubber modified water-based epoxy resin  
(nano  $\text{SiO}_2$ -CTBN/WEP) emulsion

Material	Mass ratio to E-51/%
E-51	100
CTBN	0-25
Emulsifier	5
Water	83.5
nano $\text{SiO}_2$	0-5

固化剂的制备：取 19.65 g 的 EP，加入 26 g 二乙烯三胺，在 60℃ 下反应 3 h 后，加入 16 g 苯基缩水甘油醚，继续反应 3 h，然后加入 6 g 冰醋酸反应 0.5 h，制得 WEP 固化剂。

nano  $\text{SiO}_2$ -CTBN/WEP 的固化：按 nano  $\text{SiO}_2$ -CTBN/WEP 乳液中环氧基与固化剂中氨基摩尔比为 1:1，称取 nano  $\text{SiO}_2$ -CTBN/WEP 乳液与 WEP 固化剂于烧杯中，搅拌 0.5 h 混合均匀后放入烘箱，以 70℃ 条件下 1 h、100℃ 条件下 2 h、120℃ 条件下 1 h 进行梯度升温使其固化，制得不同 nano  $\text{SiO}_2$  含量的 nano  $\text{SiO}_2$ -CTBN/WEP 复合材料。

### 1.3 性能测试

采用美国 Thermo Nicolet 公司的 AVATAR370 型傅里叶转变红外光谱仪在室温下对 EP、CTBN 及 CTBN/EP 预聚物, WEP、CTBN/WEP 及 nano  $\text{SiO}_2$ -CTBN/WEP 复合材料进行红外光谱测试, 分析其化学组成。

将不同 CTBN 含量改性的 CTBN/WEP 乳液置于密封的量筒中静置 90 天, 观察是否产生分层以分析其储存稳定性。

将不同 nano  $\text{SiO}_2$  含量的 nano  $\text{SiO}_2$ -CTBN/WEP 复合材料在液氮中脆断, 在进行喷金处理后采用荷兰飞利浦公司的 SIRION 200 型扫描电子显微镜对其微观形貌进行观察, 分析随着 nano  $\text{SiO}_2$  含量的增加, 其在 nano  $\text{SiO}_2$ -CTBN/WEP 复合材料中的分散情况。

采用日本电子株式会社的 JEM-2100 型透射电子显微镜对将不同 nano  $\text{SiO}_2$  含量的 nano  $\text{SiO}_2$ -CTBN/WEP 复合材料中 nano  $\text{SiO}_2$  分散情况进行表征和分析。

采用标准 GB/T2567—2008<sup>[21]</sup> 对固化后的试样尺寸进行处理, 利用日本岛津公司的 AGS-J 型万能电子拉伸试验机进行拉伸测试和三点弯曲性能测试, 利用泰和公司的简支梁冲击试验机进行耐冲击性能测试, 对不同 nano  $\text{SiO}_2$  含量的 nano  $\text{SiO}_2$ -CTBN/WEP 复合材料的拉伸强度、断裂伸长率、弯曲强度、弯曲模量和冲击强度进行测试分析, 分析 CTBN 和 nano  $\text{SiO}_2$  的添加对 nano  $\text{SiO}_2$ -CTBN/WEP 复合材料的增韧效果。

采用美国 Prink-Elmer 公司的 Pyris-6 TGA 热失重分析仪在  $\text{N}_2$  保护下以  $20^\circ\text{C}/\text{min}$  的升温速率从  $50^\circ\text{C}$  升温到  $600^\circ\text{C}$ , 测试 WEP、CTBN/WEP 及 nano  $\text{SiO}_2$ -CTBN/WEP 复合材料的热稳定性。

## 2 结果与讨论

### 2.1 CTBN/EP 预聚物化学结构

图 1 为 EP、CTBN 及 CTBN/EP 预聚物的 FTIR 图谱。可以看出, EP 曲线在  $3500\text{ cm}^{-1}$  处存在羟基伸缩振动吸收峰,  $3052\text{ cm}^{-1}$  处存在在苯环中的  $=\text{C}-\text{H}$  的伸缩振动吸收峰,  $1509\text{ cm}^{-1}$  存在在苯环中  $\text{C}=\text{C}$  键的伸缩振动吸收峰,  $913\text{ cm}^{-1}$  存在环氧基的伸缩振动峰, 这些均为 EP 的红外特征峰。CTBN 曲线在  $2237\text{ cm}^{-1}$  处存在氰基的伸缩振动吸收峰,  $1735\text{ cm}^{-1}$  和  $1710\text{ cm}^{-1}$  处存在羧基的

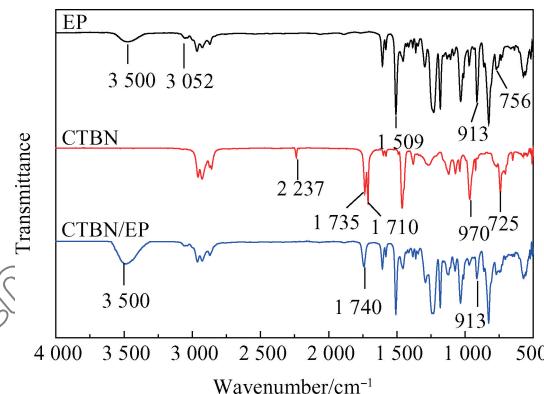


图 1 EP、CTBN 和 CTBN/EP 预聚物的 FTIR 图谱

Fig. 1 FTIR spectra of EP, CTBN and the prepolymerized CTBN/EP

伸缩振动吸收峰,  $970\text{ cm}^{-1}$  和  $725\text{ cm}^{-1}$  处存在乙烯基的伸缩振动吸收峰, 这些均为 CTBN 的红外特征峰。而与 EP 和 CTBN 曲线相比, CTBN/EP 曲线在  $913\text{ cm}^{-1}$  处的环氧基的伸缩振动吸收峰减弱,  $1735\text{ cm}^{-1}$  和  $1710\text{ cm}^{-1}$  处的羧基伸缩振动吸收峰消失, 而在  $1740\text{ cm}^{-1}$  处却形成了酯基的伸缩振动吸收峰, 说明 CTBN 中的羧基与 EP 中的环氧基发生了酯化反应, 使环氧基开环生成酯基, 形成了 CTBN/EP 预聚物。此外,  $2237\text{ cm}^{-1}$  处的氰基伸缩振动吸收峰与 CTBN 曲线相比也有所减弱, 这是由于氰基在共聚中参与了网络结构修饰而导致的。

### 2.2 CTBN/WEP 乳液储存稳定性

表 2 为不同 CTBN 含量的 CTBN/WEP 乳液在密封储存 90 天后的储存稳定性。可以看出, 随着 CTBN 含量的增加, CTBN/WEP 乳液的分层情况先基本不变而后又有所增加, 这是由于 CTBN 含量较低时, 其与 EP 的环氧基发生反应较完全, 而且 CTBN/EP 预聚物中环氧基剩量较高, 有利于将 CTBN/EP 预聚物从水包油状态形成稳定的油包水状态的乳液, 而当 CTBN 含量大于 20% 后, 一方面由于 CTBN/EP 预聚物中存在一部分未反应的 CTBN, 另一方面由于 CTBN/EP 预聚物中环氧基含量过少, 不利于乳化反应进行彻底以形成稳定的油

表 2 不同 CTBN 含量的 CTBN/WEP 乳液的储存稳定性

Table 2 Storage stability of CTBN/WEP emulsions with different CTBN contents

Mass ratio of CTBN/%	0	5	10	15	20	25
Storage stability	—	++	+	—	—	+++

Notes: “—”Not stratified; “+”Slightly stratified; “++”Stratified; “+++”Seriously stratified.

包水状态,因此乳液的储存稳定性下降。其中 CTBN 含量为 20% 时乳液的储存稳定性最好,因此接下来 nano SiO<sub>2</sub>-CTBN/WEP 的制备均是在确定 CTBN 含量为 20% 的基础上添加 nano SiO<sub>2</sub> 进行的,并对其进行相关测试与分析。

### 2.3 Nano SiO<sub>2</sub>-CTBN/WEP 复合材料的化学结构

图 2 为 WEP、CTBN/WEP 及 nano SiO<sub>2</sub>-CTBN/WEP 复合材料的 FTIR 图谱。可以看出,3 条曲线在 913 cm<sup>-1</sup> 处的环氧基伸缩振动吸收峰均已消失,说明 WEP、CTBN/WEP 及 nano SiO<sub>2</sub>-CTBN/WEP 复合材料在该固化条件下均已经固化完全;对比 b 和 c 曲线还可以发现,c 曲线的特征峰与 b 曲线大致相似,但在 485 cm<sup>-1</sup> 处存在伸缩振动吸收峰,在 1 113 cm<sup>-1</sup> 处存在伸缩振动吸收峰,并且在 3 420 cm<sup>-1</sup> 处的羟基伸缩振动吸收峰也有所增强,说明 nano SiO<sub>2</sub> 已经加入到 CTBN/WEP 中,并且没有改变 CTBN/WEP 固化物的化学结构。

### 2.4 Nano SiO<sub>2</sub>-CTBN/WEP 复合材料的微观形貌

图 3 和图 4 分别为不同 nano SiO<sub>2</sub> 含量的 nano SiO<sub>2</sub>-CTBN/WEP 复合材料的 SEM 和 TEM 图像。可以看出, nano SiO<sub>2</sub>-CTBN/WEP 体系中由于在

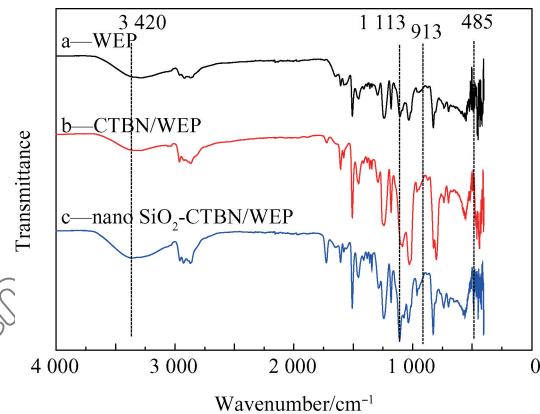


图 2 WEP、CTBN/WEP 及 nano SiO<sub>2</sub>-CTBN/WEP 复合材料的 FTIR 图谱

Fig. 2 FTIR spectra of WEP, CTBN/WEP and nano SiO<sub>2</sub>-CTBN/WEP composite

固化过程中橡胶相析出产生了大量球形孔洞并且较均匀地分布在树脂基体中,呈现出“海岛”结构,在这种海岛结构中橡胶粒子可以通过分散和吸收外来冲击应力阻止基体树脂中裂纹的扩展,提高 EP 的韧性。而对于分散在 nano SiO<sub>2</sub>-CTBN/WEP 中的 nano SiO<sub>2</sub>,当其含量较低时,纳米粒子分散效果较好,粒子尺寸较小且分布较均匀,这是由于亲水性

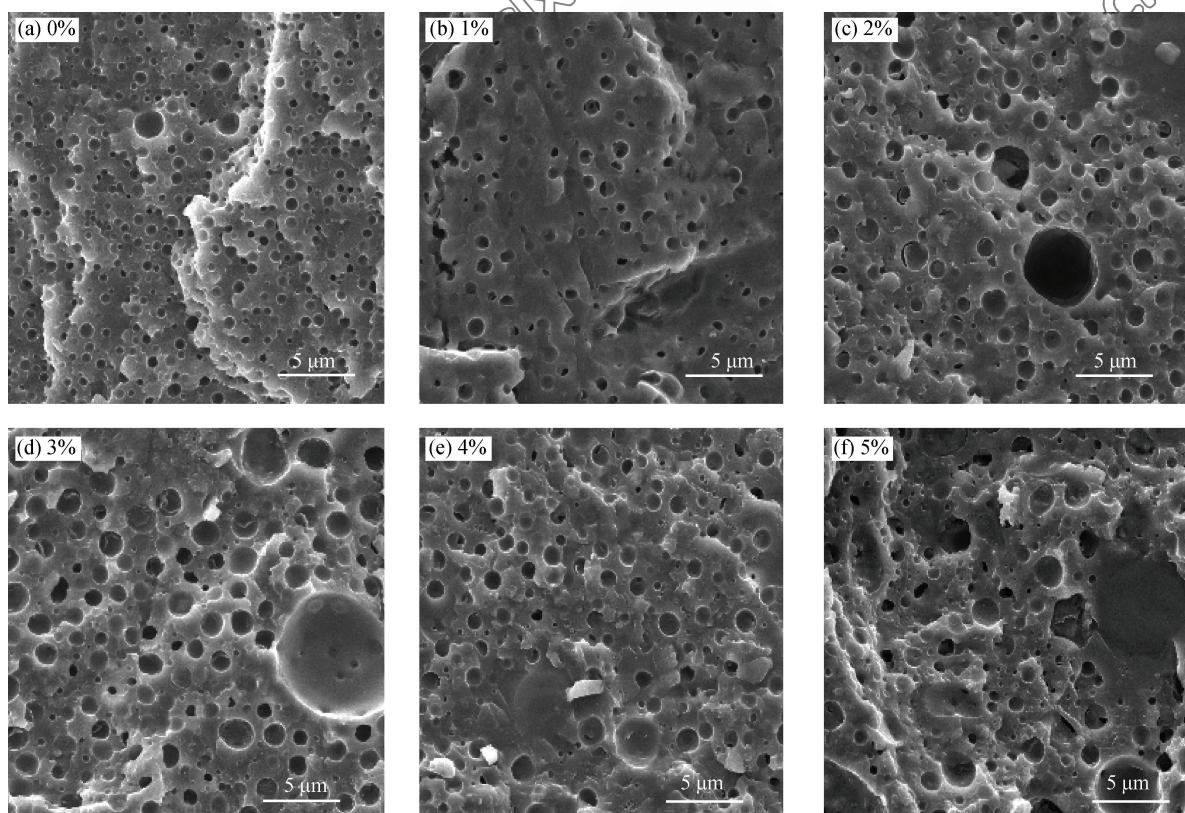
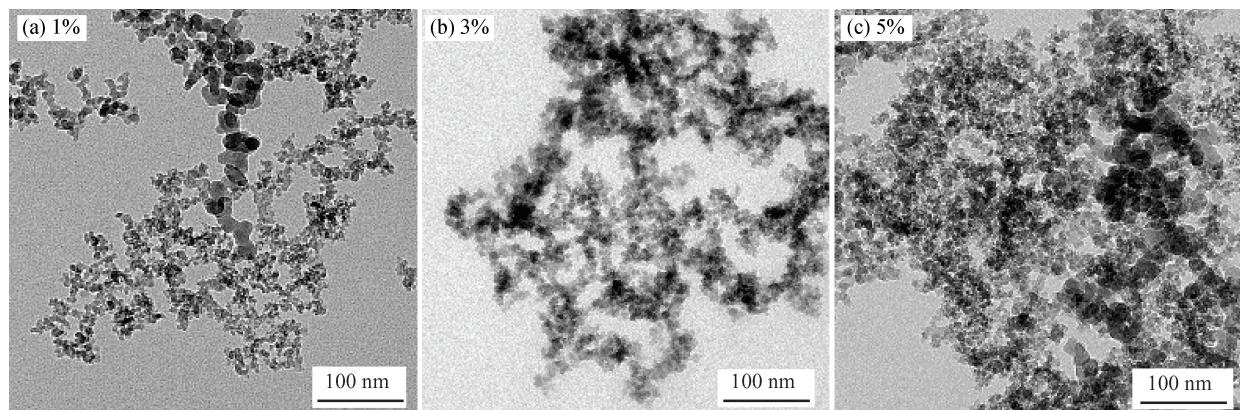


图 3 不同 nano SiO<sub>2</sub> 含量的 nano SiO<sub>2</sub>-CTBN/WEP 复合材料的 SEM 图像

Fig. 3 SEM images of the nano SiO<sub>2</sub>-CTBN/WEP composite with different nano SiO<sub>2</sub> contents

图 4 不同 nano  $\text{SiO}_2$  含量的 nano  $\text{SiO}_2$ -CTBN/WEP 复合材料的 TEM 图像Fig. 4 TEM images of the nano  $\text{SiO}_2$ -CTBN/WEP composite with different nano  $\text{SiO}_2$  contents

nano  $\text{SiO}_2$  与 WEP 的溶剂水具有较好的相容性, 并且通过超声分散处理, 因此其能相对较好地分散于树脂基体中; 但是, 当 nano  $\text{SiO}_2$  含量较高时, 由于 nano  $\text{SiO}_2$  比表面积较大, 表面能过大, 即使采用超声分散, 但仍使其产生团聚现象, 导致粒子尺寸增加, 从而对 nano  $\text{SiO}_2$ -CTBN/WEP 复合材料的力学性能造成影响。

## 2.5 Nano $\text{SiO}_2$ -CTBN/WEP 复合材料的力学性能

图 5 为不同 nano  $\text{SiO}_2$  含量的 nano  $\text{SiO}_2$ -CTBN/WEP 复合材料的拉伸强度和断裂伸长率。与 WEP 的断裂伸长率(5.2%)和拉伸强度(16.5 MPa)相比, CTBN 的加入使断裂伸长率提高了 36.0%, 提高至 7.1%, 但拉伸强度却降低了 37.3%, 下降至 10.3 MPa, 这是由于 CTBN 属于橡胶弹性体, 其自身模量较低, 而且在受力过程中产生相分离, 因此导致 WEP 的拉伸强度下降。而在此基础上加入 nano  $\text{SiO}_2$  则使 nano  $\text{SiO}_2$ -CTBN/WEP 复合材料

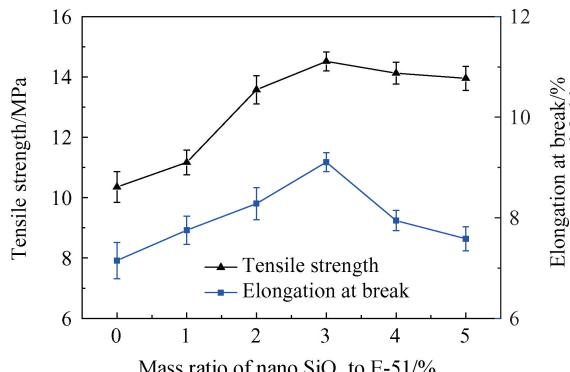
图 5 不同 nano  $\text{SiO}_2$  含量的 nano  $\text{SiO}_2$ -CTBN/WEP 复合材料的拉伸强度和断裂伸长率

Fig. 5 Tensile strength and elongation at break of nano  $\text{SiO}_2$ -CTBN/WEP composite with different nano  $\text{SiO}_2$  contents

的拉伸强度和断裂伸长率都有所提高, 并且随着 nano  $\text{SiO}_2$  含量的增加而先上升后下降, nano  $\text{SiO}_2$  含量为 3wt% 时达到最高, 分别为 14.5 MPa 和 9.1%, 较 CTBN/WEP 分别提高 40.1% 和 27.4%, 这是由于 nano  $\text{SiO}_2$  表面大量的不饱和残键能与树脂基体发生交联, 形成远高于范德华力的作用力的界面, 当含量较少时, 经超声处理在树脂基体中分散的较均匀, 受到拉伸作用时能吸收能量, 起到增韧的效果, 同时作为刚性粒子, 还可以起到增强作用; 但当含量过多时, 纳米粒子之间的距离就会太近, 导致粒子团聚, 不仅失去了纳米粒子比表面积大的优势, 还造成了应力集中现象, 从而导致拉伸强度和断裂伸长率下降。

图 6 为不同 nano  $\text{SiO}_2$  含量的 nano  $\text{SiO}_2$ -CTBN/WEP 复合材料的弯曲强度和弯曲模量。与 WEP 的弯曲强度(15.5 MPa)和弯曲模量(0.5 GPa)相比, CTBN 的加入使弯曲强度和弯曲模量有所降

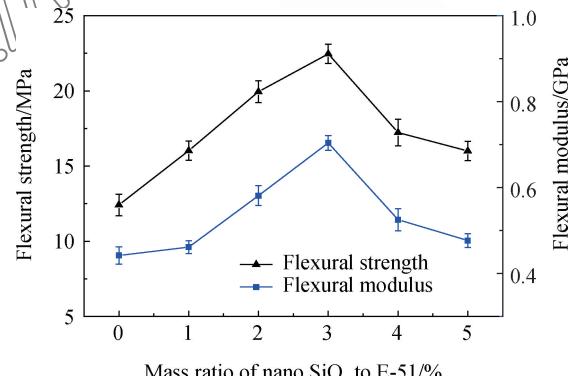
图 6 不同 nano  $\text{SiO}_2$  含量的 nano  $\text{SiO}_2$ -CTBN/WEP 复合材料的弯曲强度和弯曲模量

Fig. 6 Flexural strength and flexural modulus of nano  $\text{SiO}_2$ -CTBN/WEP composite with different nano  $\text{SiO}_2$  contents

低, 其中弯曲强度降低了 20.1%, 降低至 12.4 MPa, 而弯曲模量降低了 15.0%, 降低至 0.4 GPa, 这是由于 CTBN 作为一种橡胶弹性体, 在与 EP 共聚后使 EP 含有丁腈共聚物柔性链段, 并且橡胶分散相的强度和模量本身就远远小于 EP, 它的加入使受力界面的 WEP 减少, 因此造成 WEP 的弯曲强度和弯曲模量下降。而在此基础上加入 nano  $\text{SiO}_2$ , 则使 nano  $\text{SiO}_2$ -CTBN/WEP 复合材料的弯曲强度得到一定的提高, 并且先上升后下降, 当 nano  $\text{SiO}_2$  含量在 3% 时达到最高, 分别为 22.4 MPa 和 0.7 GPa, 这是由于 nano  $\text{SiO}_2$  作为一种刚性粒子分散在 WEP 基体中, 在受到外力时能有效地吸收能量, 从而提高 WEP 的弯曲强度和弯曲模量, 但当 nano  $\text{SiO}_2$  含量大于 3% 时, 由于纳米粒子因添加量过多而分散性下降, 发生团聚效应使弯曲强度和弯曲模量有所下降。

图 7 为不同 nano  $\text{SiO}_2$  含量的 nano  $\text{SiO}_2$ -CTBN/WEP 复合材料的冲击强度。与 WEP 的冲击强度 ( $5.4 \text{ kJ/m}^2$ ) 相比, CTBN 的加入使冲击强度提高至  $6.5 \text{ kJ/m}^2$ , 提高了 28.3%, 这是由于 CTBN 在 WEP 中以微分散相的“海岛结构”形式存在, 对外来的冲力应力进行分散和吸收, 从而减缓裂纹的扩展和材料的断裂, 实现对 WEP 的增韧。而在此基础上加入 nano  $\text{SiO}_2$ , 则随着其含量增加, nano  $\text{SiO}_2$ -CTBN/WEP 复合材料的冲击强度进一步得到提高, 并在含量为 3% 时达到最大, 为  $11.3 \text{ kJ/m}^2$ , 但当 nano  $\text{SiO}_2$  含量继续增加时, 其冲击强度则有所降低, 这是由于 nano  $\text{SiO}_2$  与树脂基体形成了很强的界面作用力, 可以引发大量的微

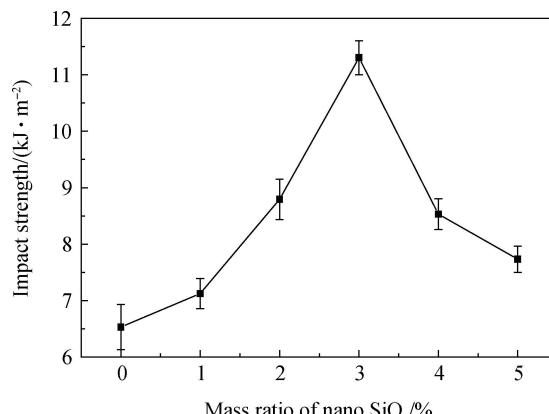


图 7 不同 nano  $\text{SiO}_2$  含量的 nano  $\text{SiO}_2$ -CTBN/WEP 复合材料的冲击强度

Fig. 7 Impact strength of nano  $\text{SiO}_2$ -CTBN/WEP composite with different nano  $\text{SiO}_2$  contents

裂纹, 阻碍和钝化了 WEP 基体受到的外力冲击, 并且还能通过纳米粒子之间基体的塑性变形吸收冲击能, 从而使其冲击强度提高。但当 nano  $\text{SiO}_2$  含量较高时, 由于纳米粒子相距太近, 分散较差, 产生团聚现象, 而导致应力集中使冲击强度下降。

## 2.6 Nano $\text{SiO}_2$ -CTBN/WEP 复合材料的热性能

图 8 为 WEP、CTBN/WEP 及 nano  $\text{SiO}_2$  含量为 3wt% 时的 nano  $\text{SiO}_2$ -CTBN/WEP 复合材料的 TG 曲线。可以看出, CTBN 的加入使 WEP 的初始热分解温度提高至  $302^\circ\text{C}$ , 这是由于 CTBN 含反应性的羧基, 与 WEP 的端环氧基发生反应, 起到封锁端基的作用, 提高了 WEP 的热稳定性, 但是由于 CTBN 中含有大量双键, 使其高温下容易分解, 因此残余量有所下降。而在此基础上加入 nano  $\text{SiO}_2$ , 这可以使其初始热分解温度进一步增加, 达到  $318^\circ\text{C}$ , 较未改性的 WEP 提高了近  $25^\circ\text{C}$ 。这可能是由于 nano  $\text{SiO}_2$  为无机纳米粒子, 其热稳定性较高, 并且其加入有利于与树脂基体形成较强的相互作用, 提高了 WEP 分子链在受热断裂时需要的能量。

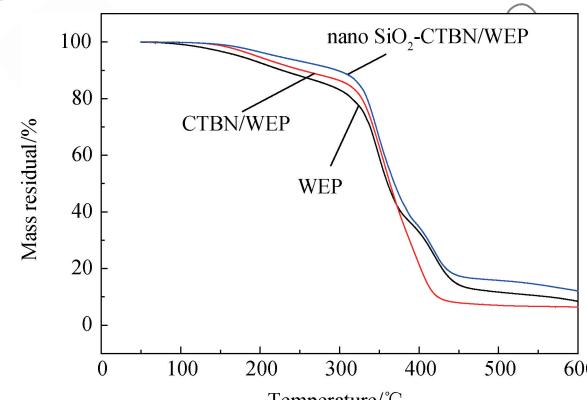


图 8 WEP、CTBN/WEP 和 nano  $\text{SiO}_2$ -CTBN/WEP 复合材料的 TG 曲线

Fig. 8 TG curves of WEP, CTBN/WEP and nano  $\text{SiO}_2$ -CTBN/WEP composite

## 3 结 论

(1) 采用端羧基丁腈橡胶(CTBN)和纳米  $\text{SiO}_2$  (nano  $\text{SiO}_2$ )对水性环氧树脂(WEP)进行改性, 在 CTBN 含量为 20% (与环氧树脂 E-51 质量比)时所制备的 CTBN 改性 WEP(CTBN/WEP)乳液具有较好的储存稳定性。

(2) 在 CTBN 增韧的基础上添加 nano  $\text{SiO}_2$  能在提高 WEP 韧性的同时提高其拉伸和弯曲强度,

并且当 nano  $\text{SiO}_2$  含量达到 3% 时, nano  $\text{SiO}_2$ -CTBN 改性 WEP (nano  $\text{SiO}_2$ -CTBN/WEP) 的拉伸强度和断裂伸长率分别为 14.5 MPa 和 9.1%, 弯曲强度为 22.4 MPa, 冲击强度为 11.3  $\text{kJ}/\text{m}^2$ , 综合性能达到最优。

(3) CTBN 和 nano  $\text{SiO}_2$  的加入能有效提高 WEP 体系的热稳定性, 当 CTBN 含量为 20%、 nano  $\text{SiO}_2$  含量为 3% 时, nano  $\text{SiO}_2$ -CTBN/WEP 复合材料的初始热分解温度达 318°C, 较未改性的 WEP 提高了近 25°C。

## 参考文献:

[1] 史婷, 郑亚萍, 李沛沛. 不同沉积物溶剂纳米石墨烯流体/环氧树脂复合材料阻燃性能对比[J]. 复合材料学报, 2017, 34(1): 31-32.  
SHI Ting, ZHENG Yaping, LI Peipei. Flame resistance of epoxy matrix composites filled with different solvent free graphene nanofluids[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2017, 34(1): 31-32 (in Chinese).

[2] 赵新福, 张清杰, 郭健, 等. 环氧化合物上浆处理的 MWCNTs 对 MWCNTs/环氧树脂复合材料性能的影响[J]. 复合材料学报, 2017, 34(2): 247-255.  
ZHAO Xinfu, ZHANG Qingjie, GUO Jian, et al. Effect of epoxide properties of sizing treated MWCNTs on the MWCNTs/epoxy composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2017, 34(2): 247-255 (in Chinese).

[3] 余宗学, 马瑜, 何毅, 等.  $\text{TiO}_2$ -GO 的制备及  $\text{TiO}_2$ -GO/环氧树脂涂层的抗腐蚀性能[J]. 复合材料学报, 2015, 32(4): 1017-1024.  
YU Zongxue, MA Yu, HE Yi, et al. Preparation of  $\text{TiO}_2$ -GO and anti-corrosion performances of  $\text{TiO}_2$ -GO/epoxy coatings[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2015, 32(4): 1017-1024 (in Chinese).

[4] WU G, KONG Z, CHEN J, et al. Preparation and properties of waterborne polyurethane/epoxy resin composite coating from anionic terpenebased polyol dispersion[J]. Progress in Organic Coatings, 2014, 77(2): 315-321.

[5] HEINE F, BOUUAERT P C, WAUTERS N, et al. Waterborne epoxy zinc-rich primers[J]. Paint & Coatings Industry, 2012, 28(9): 36-38.

[6] ARAVAND M A, SEMSARZADEH M A. Particle formation by emulsion inversion method: Effect of the stirring speed on inversion and formation of spherical particles[J]. Macromolecular Symposia, 2008, 274: 141-147.

[7] AKBARI R, BEHESHTY M H, SHERVIN M. Toughening of dicyandiamide-cured DGEBA-based epoxy resins by CTBN liquid rubber[J]. Iranian Polymer Journal, 2013, 22(5): 313-324.

[8] 应珺, 杜娜. 改性超细  $\text{ZnO}$  结合 CTBN 对环氧树脂的增韧改性研究[J]. 能源研究与管理, 2012(2): 20-22.  
YING Jun, DU Na. Performance and toughening of ultra-fine  $\text{ZnO}$  and CTBN modified epoxy resin[J]. Energy Research and Management, 2012(2): 20-22 (in Chinese).

[9] KAR S, BANTHIA A K. Use of acrylate-based liquid rubbers as toughening agents and adhesive property modifiers of epoxy resin[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2004, 92(6): 3814-3821.

[10] ABADYAN M, BAGHERI R, KOUCHAZADEH M A. Fracture toughness of a hybrid-rubber-modified epoxy: I—Synergistic toughening[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2012, 125(3): 2467-2475.

[11] 岳丹, 贾鲲鹏, 文茂, 等. 端羧基丁腈橡胶改性环氧树脂的结构与性能[J]. 中国胶粘剂, 2014(12): 7-10.  
YUE Dan, JIA Kunpeng, WEN Mao, et al. Structures and properties of CTBN modified epoxy resin[J]. China Adhesives, 2014(12): 7-10 (in Chinese).

[12] 陈青, 宫大军, 魏伯荣, 等. 端羧基丁腈橡胶改性环氧树脂的研究[J]. 绝缘材料, 2011, 44(2): 30-33, 38.  
CHEN Qing, GONG Dajun, WEI Borong, et al. Epoxy resin modified carboxyl-terminated nitrile rubber[J]. Insulating Materials, 2011, 44(2): 30-33, 38 (in Chinese).

[13] BHUNIYA S, ADHIKARI B. Toughening of epoxy resin by hydroxyl-terminated, silicon-modified polyurethane oligomers[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2002, 90(6): 1497-1506.

[14] ROSSO P, YE I, ERIEDRICH K, et al. A toughened epoxy resin by silica nanoparticle reinforcement[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2006, 100(3): 1849-1855.

[15] 王富忠, 秦岩, 黄志雄, 等. 纳米材料改性树脂基耐烧蚀材料研究新进展[J]. 材料导报, 2012, 26(13): 93-96.  
WANG Fuzhong, QIN Yan, HUANU Zhixiong, et al. Recent studies on the modification of resin-matrix ablative material by nano-materials[J]. Materials Review, 2012, 26(13): 93-96 (in Chinese).

[16] WANG C, MAO H, WANG C, et al. Dispersibility and hydrophobicity analysis of titanium dioxide nanoparticles grafted with silane coupling agent[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2011, 50(20): 11930-11934.

[17] DITTANET P, PEARSON R A. Effect of silica nanoparticle size on toughening mechanisms of filled epoxy[J]. Polymer, 2012, 53(9): 1890-1905.

[18] 汤龙程, 张晖, 张辉, 等. 纳米颗粒改性环氧树脂的力学性能与断裂机理[J]. 实验力学, 2011, 26(6): 657-664.  
TANG Longcheng, ZHANG Hui, ZHANG Hui, et al. Mechanical properties and fracture mechanism of epoxy resin improved by adding silica nanoparticles[J]. Journal of Experimental Mechanics, 2011, 26(6): 657-664 (in Chinese).

[19] 黄四平. 相反转法合成一种水性环氧树脂乳液的研究[J]. 应用化工, 2014, 43(6): 1061-1063.  
HUANG Siping. Study on preparation of waterborne epoxy resin emulsion by phase inversion technique[J]. Applied Chemical Industry, 2014, 43(6): 1061-1063 (in Chinese).

[20] 梁凤飞, 陈立新, 赵慧欣. 水性环氧树脂制备的研究进展[J]. 中国胶粘剂, 2011, 20(5): 52-55.  
LIANG Fengfei, CHEN Lixin, ZHAO Huixin. Research progress of preparing waterborne epoxy resin[J]. China Adhesives, 2011, 20(5): 52-55 (in Chinese).

[21] 中国国家标准化管理委员会. 树脂浇铸体性能试验方法: GB/T 2567—2008[S]. 北京: 中国标准出版社, 2008.  
Standardization Administration of the People's Republic of China. Test methods for properties of resin casting body: GB/T 2567—2008[S]. Beijing: Standards Press of China, 2008 (in Chinese).