

# 各向异性纳米复合环氧树脂的制备及性能研究

吴启航, 秦海利\*

(合肥工业大学化学与化工学院, 安徽 合肥 230009)

**摘要:**以银纳米线和海藻酸钠为原料,利用双向冷冻法制备出各向异性气凝胶,并通过原位聚合制备得到纳米复合环氧树脂。通过 SEM、TEM、力学测试等手段对气凝胶与复合环氧树脂进行表征。结果表明,气凝胶具有高度有序的分层结构,而海藻酸钠在其中起到关键性作用,该结构赋予气凝胶优异的压缩与导电各向异性性能。以气凝胶为支架制备的复合环氧树脂具有类似于天然贻贝的“砖-砂”结构,其断裂韧性相较于纯环氧树脂提高了 33.3%,且同样表现出优秀的导电各向异性性能。这种具有优异机械性能及多功能性的复合材料有望应用于工程领域。

**关键词:**双向冷冻;气凝胶;环氧树脂;各向异性;断裂韧性

**中图分类号:** TB383

**文献标志码:** A

**文章编号:** 0253-4320(2022)03-0164-05

**DOI:** 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2022.03.033

## Preparation and performance of anisotropic nanocomposite epoxy resin

WU Qi-hang, QIN Hai-li\*

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China)

**Abstract:** Taking silver nanowires and sodium alginate as raw materials, anisotropic aerogels are prepared by means of the bidirectional freezing method. On this basis, nanocomposite epoxy resin is prepared by means of in-situ polymerization method. The aerogel and nanocomposite epoxy resin are characterized by SEM, TEM and mechanical testing. It is shown the aerogel has a highly ordered layered structure, in which sodium alginate plays a key role. This structure gives the aerogel excellent compression and conductive anisotropic properties. The composite epoxy resin prepared with aerogel as the scaffold has a “brick-mortar” structure similar to nacre. Compared with pure epoxy resin, its fracture toughness is increased by 33.3%, and it also exhibits excellent anisotropic conductivity. This composite material with excellent mechanical properties and multi-functionality is expected to be applied in the engineering field.

**Key words:** bi-directional freezing; aerogel; epoxy resin; anisotropic; fracture toughness

环氧树脂具有绝缘性好、收缩率低、机械性能强、稳定性好等优势<sup>[1]</sup>,常用作电气设备的绝缘材料、电子封装材料以及粘结剂和涂层等材料,经固化形成的三维交联网络虽能赋予环氧树脂优越的机械性能,但也正是其耐冲击性能差的原因。目前改进环氧树脂力学性能的主要方法是在其结构中引入增塑剂如丁腈橡胶<sup>[2]</sup>和引入纳米填料如二氧化硅<sup>[3-4]</sup>、二氧化钛<sup>[5]</sup>、氧化锌<sup>[6]</sup>、黏土<sup>[7]</sup>以及氧化石墨烯<sup>[8-9]</sup>、官能化石墨烯<sup>[10]</sup>等。Bortz 等<sup>[11]</sup>在环氧树脂体系中添加质量分数仅为 1%的氧化石墨烯,制备得到的复合材料相较于纯环氧树脂,其弯曲强度提高了 23%。Chatterjee 等<sup>[12]</sup>通过将泡沫状石墨烯片引入环氧树脂中,制备得到的复合材料的断裂韧性提高了 60%,虽然引入纳米填料能够改善环氧树脂的力学性能,但是纳米填料在环氧树脂中也往往因分散性差、易产生聚集而体现不出最佳性能,极大地限制了其实际应用。

为了更好地保护电气设备,往往将导电填料引入环氧树脂体系中而使材料具有一定的导电性,以免因受到的电场强度不均而对材料结构造成损害<sup>[13]</sup>。同时为了满足新一代导电胶的应用需求,亟需制备具有导电各向异性的复合环氧树脂<sup>[14]</sup>,银纳米线具有高电导率的优异性质,而双向冷冻法是制备三维各向异性材料的最佳方式之一<sup>[15]</sup>,该方法具有简易性、环保性、可操控性等优点。笔者以双向冷冻法制备得到各向异性气凝胶,并以其为骨架结合真空辅助浸渍手段原位聚合得到纳米复合环氧树脂,复合环氧树脂具有优异的导电性,而有序的三维结构有效解决了传统纳米材料在环氧树脂中分布不均的问题,提高了整体结构的稳定性。通过扫描电子显微镜(Scanning Electrical Microscope, SEM)、弯曲力学性能测试以及预裂纹断裂韧性测试等方法对材料进行了表征。

收稿日期:2021-04-02;修回日期:2022-01-17

基金项目:安徽省自然科学基金资助项目(1708085MB30)

作者简介:吴启航(1997-),男,硕士研究生,研究方向为高分子与纳米材料的制备及组装,1620353127@qq.com;秦海利(1987-),男,理学博士,副教授,硕士生导师,研究方向为柔性可拉伸材料与器件,通讯联系人,qinhaili@hfut.edu.cn。

## 1 试剂与仪器

### 1.1 试剂

氯化钠、丙三醇、硝酸银、聚乙烯吡咯烷酮(PVP), 国药集团化学试剂有限公司生产; 海藻酸钠(SA), 阿拉丁试剂生产;  $\gamma$ -氨基丙基三乙氧基硅烷(kh550)、甲基四氢苯酚, 梯希爱(上海)化成工业发展有限公司生产; 甲基丙烯酸缩水甘油酯、苜基二甲胺, 上海麦克林生化科技有限公司生产; 由 Millipore 纯水仪提供去离子水。

### 1.2 仪器

万能力学试验机, Instron 5965 型, 英斯特朗(上海)试验设备贸易有限公司生产; 场发射扫描电子显微镜, SU8020 型, 日本日立生产; 场发射透射电子显微镜, HT-7000 型, 日本日立生产; 冷冻干燥机, FD-1A 型, 照生有限公司生产; 万能欧姆表, MT-1280 型, 台湾宝工公司生产; 湿度表, 沈阳子尊科技有限公司生产; 分析天平, 梅特勒-托利多仪器有限公司生产。

## 2 试验方法

### 2.1 银纳米线(AgNWs)的制备

取 5.86 g PVP 和 190 mL 丙三醇并将其搅拌均匀, 再置于烘箱中 160℃ 加热使 PVP 完全溶解。待降至室温后, 依次向其中加入含有 1.58 g 硝酸银的 10 mL 丙三醇溶液以及含有 59 mg 氯化钠的 0.5 mL 去离子水溶液, 搅拌均匀后抽真空去除气泡, 后置于烘箱中 180℃ 加热 16 h, 反应结束即得到银纳米线。

### 2.2 各向异性纳米复合气凝胶(SANA)的制备

将合成的银纳米线用去离子水分散得到质量浓度为 40 mg/mL 的银纳米线溶液, 再取 1.2 g 海藻酸钠粉末溶于 30 mL 去离子水中, 得到质量浓度为 40 mg/mL 的海藻酸钠溶液; 分别取一定体积的银纳米线溶液与海藻酸钠溶液, 将其混合搅拌均匀, 得到的混合溶液用于双向冷冻, 冷冻好置于冷冻干燥机中干燥 48 h, 即可得到 SANA; 通过调节组分的浓度制备得到了 3 种样品, 其组分浓度分别为 SA20-AgNWs5、SA20-AgNWs10、SA20-AgNWs20, 分别命名为 SANA<sub>1</sub>、SANA<sub>2</sub>、SANA<sub>3</sub>, 其中 SA20-AgNWs10 代表该样品是海藻酸钠质量浓度为 20 mg/mL 以及银纳米线质量浓度为 10 mg/mL 所组成的混合溶液经双向冷冻干燥制备得到。

### 2.3 各向异性纳米复合环氧树脂(SANE)的制备

将制备的气凝胶先浸泡于 kh550 的乙醇溶液

中, 浸泡时间为 4 h, 用于增强气凝胶支架与环氧树脂之间相互作用力, 其中 kh550 与无水乙醇的体积比为 1:10, 由甲基丙烯酸缩水甘油酯、甲基四氢苯酚、苜基二甲胺三者以质量比 50:50:1 混合均匀制备成环氧树脂前体溶液; 然后利用真空辅助浸渍法将前体溶液引入 SANA 中, 随后于 80℃ 下加热 8 h, 再于 130℃ 下加热 2 h, 即可得到海藻酸钠-银纳米线-环氧树脂纳米复合材料(SANE)。

## 3 结果与分析

### 3.1 银纳米线形貌表征与各向异性纳米复合环氧树脂的合成

银纳米线的结构形貌如图 1 所示。从图 1(a) 可以看出, 合成的银纳米线分散均匀, 杂质颗粒较少, 长度在 9~15  $\mu\text{m}$  之间。而从图 1(b) 中可以看出, 银纳米线直径在 60~90 nm 之间。各向异性纳米复合环氧树脂的制备流程如图 2 所示。由图 2 中可以看出, 将银纳米线与海藻酸钠混合均匀后结合双向冷冻法, 得到具有高度有序层状结构的气凝胶, 有序的层状结构赋予了纳米复合气凝胶优异的各向异性性能; 再通过真空辅助浸渍法将环氧树脂前体溶液引入气凝胶内部; 最终经原位聚合制备得到具有各向异性性能的纳米复合环氧树脂。

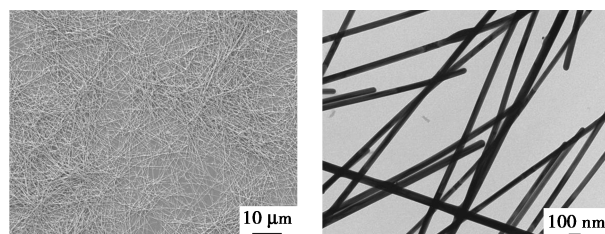


图 1 银纳米线的合成及其结构形貌

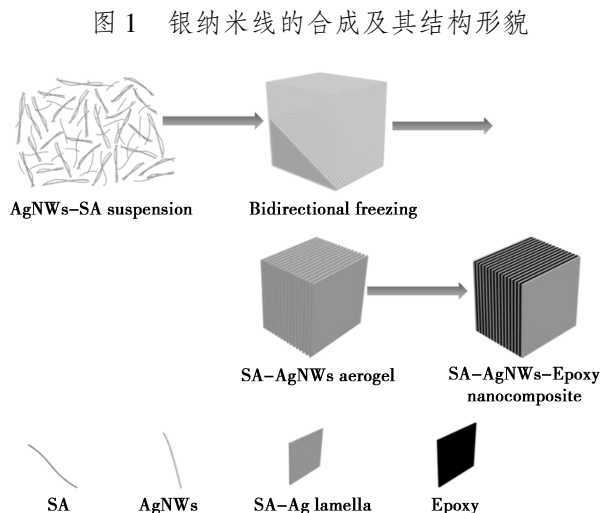


图 2 各向异性纳米复合环氧树脂的制备流程

### 3.2 各向异性纳米复合气凝胶的结构与形貌表征

为了探究层状结构的主导因素,分别观察了经双向冷冻法制备的纯海藻酸钠气凝胶、纯银纳米线气凝胶以及不同组分浓度气凝胶的表面形貌,如图 3 所示。由图 3(a)中可以看出,相比图 3(b)的纯银纳米线气凝胶,纯海藻酸钠气凝胶具有高度有序的层状结构,而纯银纳米线气凝胶的结构呈无序蜂窝状,故可以判断海藻酸钠构筑了有序层状结构的基底。从图 3(e)中可以看出,银纳米线在海藻酸钠层中分散均匀并相互接触,这种有序稳定的导电网络确保复合气凝胶具有良好的导电性。由图 3(c)、图 3(d)、图 3(f)中可以看出,随着银纳米线质量浓度的增多,SANA<sub>3</sub> 的层状结构之间具有较多类似于“桥”的结构,即层与层之间相互连接的结构增多了,其原因是随着银纳米线质量浓度的增多,海藻酸钠分子在被生长的冰晶而挤压进行层状结构排列的同时,难以完全“裹挟”质量浓度较高的银纳米线而进行层状结构的构筑<sup>[16-17]</sup>，“桥”结构的出现使得气凝胶整体结构呈现出趋向于蜂窝状结构的趋势,从而降低材料的各向异性性能。

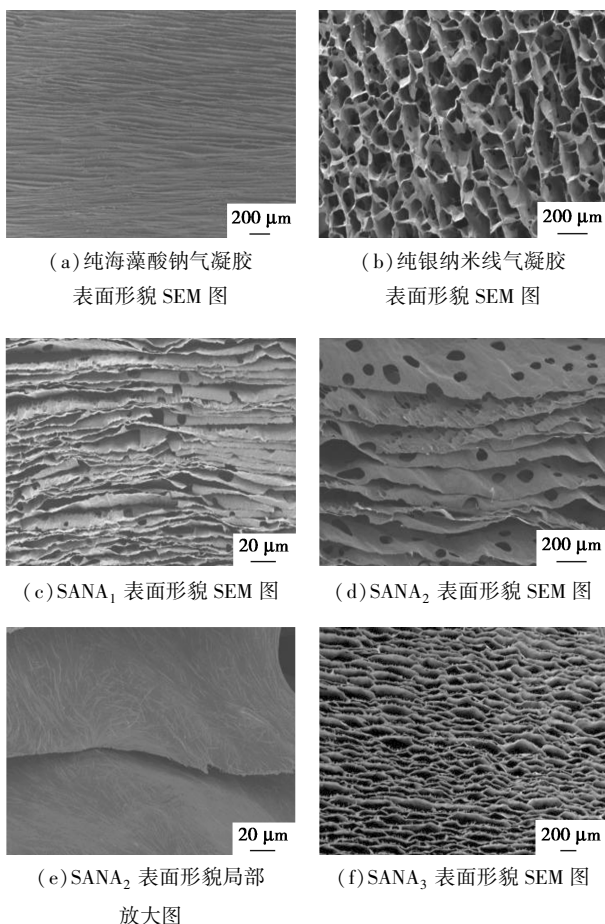


图 3 气凝胶的表面形貌 SEM 图

### 3.3 纳米复合气凝胶各向异性性能测试

纳米复合气凝胶各向异性性能测试结果如图 4、图 5 所示。由图 4 中可以看出,将平行于层状结构的方向定义为 X 方向,将垂直于层状结构的方向定义为 Y 方向,由于 Z 方向与 X 方向上的结构相类似,故本实验没有对 Z 方向进行测试。由图 5 中可以看出,SANA<sub>2</sub> 样品由于具有有序的层状结构而表现出明显的压缩应力各向异性性能。无论在 X 方向还是在 Y 方向上压缩,SANA<sub>1</sub>、SANA<sub>2</sub>、SANA<sub>3</sub> 的压缩应力均逐渐增大,这是由于组分总浓度越大其

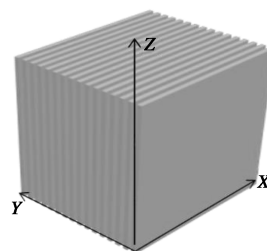
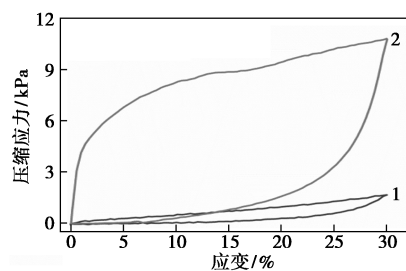
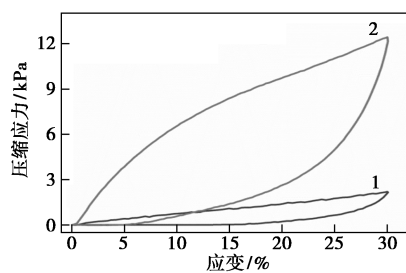


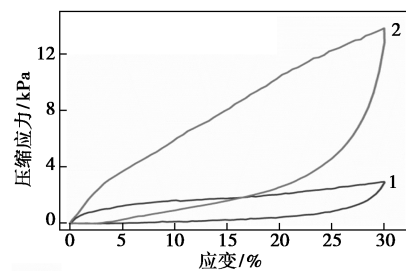
图 4 气凝胶结构方向示意图



(a) SANA<sub>1</sub> 压缩性能测试曲线



(b) SANA<sub>2</sub> 压缩性能测试曲线



(c) SANA<sub>3</sub> 压缩性能测试曲线

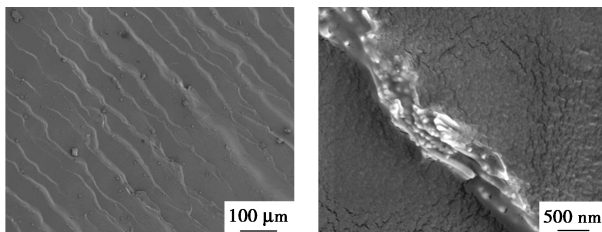
1—Y 方向;2—X 方向

图 5 纳米复合气凝胶的压缩性能测试曲线

气凝胶骨架也表现的越硬。而且3个样品均表现出了明显的压缩应力各向异性,在压缩应变为30%时, $SANA_1$ 、 $SANA_2$ 、 $SANA_3$ 在 $X$ 与 $Y$ 方向上的压缩应力比值分别为6.54、5.86和4.7,这一结果从侧面反映了样品具有高度有序的层状结构,同时也可以看到随着“桥”结构的增多,其各向异性性能也相对越差。随着银纳米线质量浓度的增大,电导率也随之增大。并且 $SANA_3$ 在 $X$ 方向上的电导率为82.3 S/m,明显高于 $SANA_2$ (17.2 S/m)以及 $SANA_1$ (8.6 S/m),这是由于当银纳米线质量浓度高于一定值时,依据渗流阈值理论,众多孤立的导电网络相互连接在一起,从而大大提高了电导率。而从图5可知, $SANA_1$ 、 $SANA_2$ 、 $SANA_3$ 的电导率在两个方向上的比值分别为5、4、2.2,明显高于相关文献中所报道的导电各向异性性能<sup>[18]</sup>,表现出了优异的导电各向异性性能。综合导电性以及层状结构的有序程度,选取 $SANA_2$ 为实验样品继续后续实验。

### 3.4 纳米复合环氧树脂的结构表征

纳米复合环氧树脂的断裂面形貌结构如图6所示。从图6(a)中可以看出,环氧树脂的引入并未破坏原有的气凝胶结构,因此复合环氧树脂具有多层次、高度有序的层状结构。而从图6(b)中可以看出,海藻酸钠层与环氧树脂紧密连接,且海藻酸钠层中的银纳米线并未受到任何影响,其原有的导电网络依然完好无损,这赋予了纳米复合环氧树脂良好的导电性。



(a) 纳米复合环氧树脂断裂面 SEM 图

(b) 图(a)的局部放大图

图6 纳米复合环氧树脂断裂面 SEM 图

### 3.5 纳米复合环氧树脂的弯曲力学性能测试及其增韧机理

将万能力学试验机设置为三点弯曲测试模式并用于样品的弯曲力学性能测试,结果如图7~图9所示。其中图7为样品测试方向的示意图,从图8中可以看出,样品由于具有层状结构而在方向上表现出了弯曲强度各向异性,且相较于纯环氧树脂,最大弯曲应变较纯环氧树脂增大了10.6%,依据文献<sup>[19]</sup>中的计算公式得到了纯环氧树脂与复合环氧

树脂的初始断裂韧性( $K_{IC}$ )及断裂韧性( $K_{JC}$ ),计算结果表明,纯环氧树脂的断裂韧性为 $0.6 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ ,而纳米复合环氧树脂的初始断裂韧性和断裂韧性分别为 $0.72 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 和 $0.8 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ ,相较于纯环氧树脂分别提高了20%和33.3%。纯环氧树脂及复合环氧树脂预裂纹原位 SEM 图如图9所示。由图9中可以看出,相较于纯环氧树脂的裂纹笔直传播,复合环氧树脂由于具有类似贻贝的“砖-砂”结构<sup>[20]</sup>,优异的界面结构设计能在一定程度上抑制裂纹的笔直传播,而使得裂纹发生偏转,从而在一定程度上增强了材料的抗断裂韧性。

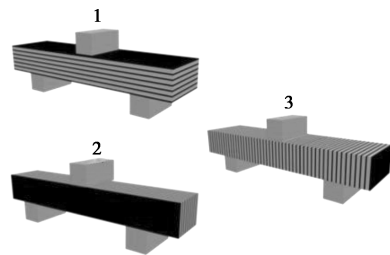


图7 力学测试方向示意图

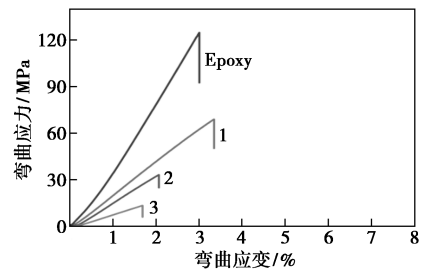
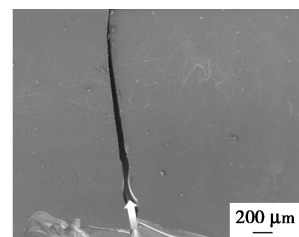
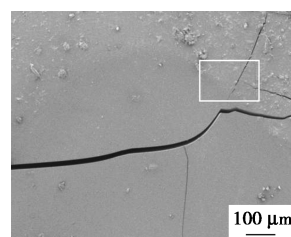


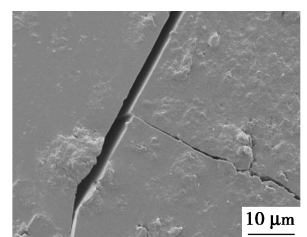
图8 环氧树脂以及复合环氧树脂弯曲力学性能图



(a) 环氧树脂预裂纹原位 SEM 图



(b) 复合环氧树脂预裂纹原位 SEM 图

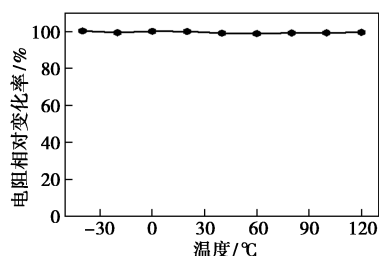


(c) 图(b)的局部放大图

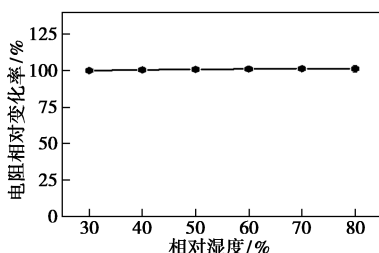
图9 复合环氧树脂预裂纹原位 SEM 图

### 3.6 纳米复合环氧树脂的其他性能测试

由于环氧树脂的引入没有对气凝胶结构造成任何破坏,故复合环氧树脂具有优异的导电各向异性性能。复合环氧树脂的导电性能及其他性能测试结果如图 10 所示。制备得到的复合环氧树脂在 X 方向上的电导率为 16.8 S/m,而在 Y 方向上的电导率为 4.4 S/m,电导率各向异性差异达到 3.82 倍,展示出优异的导电性及各向异性性能。从图 10 中可以看出,由于导电网络被海藻酸钠以及环氧树脂紧密包裹,因此复合材料的导电性具有耐温、耐湿的优异性能,且复合环氧树脂具有良好的导电性以及即使在低温下(-40℃)仍具有优异的导电性能。



(a) 不同温度下的电阻相对变化



(b) 不同湿度下的电阻相对变化

图 10 纳米复合环氧树脂的其他性能测试

## 4 结论

利用双向冷冻法将高电导率的银纳米线与海藻酸钠构筑成三维有序层状结构支架,再通过原位聚合最终制备得到具有多层次、高度有序层状结构的纳米复合环氧树脂,由于银纳米线自身的高电导率性质以及独特优异的导电网络,赋予了复合环氧树脂的高导电性。同时,高度有序的层状结构以及优异的界面结构设计,使得复合环氧树脂不仅具有优异的导电和力学各向异性性能,而且相较于纯环氧树脂,其断裂韧性提高了 33.3%。在一定温度以及湿度范围内导电性基本保持不变,该复合材料所具有的优异性能使其有望应用于工程领域。

### 参考文献

[1] 张娜,谭美军,刘雷.高耐热环氧树脂研究现状[J].包装工程,

2010,31(13):117-121.

- [2] 谭美军,张娜,王正祥,等.端环氧基液体丁腈橡胶改性环氧树脂结构胶的研究[J].中国胶粘剂,2011,20(4):22-25.
- [3] Ma J, Mo M S, Du X S, Rosso P, *et al.* Effect of inorganic nanoparticles on mechanical property, fracture toughness and toughening mechanism of two epoxy systems [J]. *Polymer*, 2008, 49(16): 3510-3523.
- [4] Zhang H, Tang L C, Zhang Z, *et al.* Fracture behaviours of in situ silica nanoparticle-filled epoxy at different temperatures [J]. *Polymer*, 2008, 49(17): 3816-3825.
- [5] Al-Turaif H A. Effect of nano TiO<sub>2</sub> particle size on mechanical properties of cured epoxy resin [J]. *Progress in Organic Coatings*, 2010, 69(3): 241-246.
- [6] Ding K H, Wang G L, Zhang M. Characterization of mechanical properties of epoxy resin reinforced with submicron-sized ZnO prepared via in situ synthesis method [J]. *Materials & Design*, 2011, 32(7): 3986-3991.
- [7] Wang Y, Zhang B, Ye J. Microstructures and toughening mechanisms of organoclay/polyethersulphone/epoxy hybrid nanocomposites [J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2011, 528(27): 7999-8005.
- [8] Pathak A K, Borah M, Gupta A, *et al.* Improved mechanical properties of carbon fiber/graphene oxide-epoxy hybrid composites [J]. *Composites Science and Technology*, 2016, 135: 28-38.
- [9] Adak N, Chhetri S, Murmu N, *et al.* Effect of thermally reduced graphene oxide on mechanical properties of woven carbon fiber/epoxy composite [J]. *Crystals*, 2018, 8(3): 111-116.
- [10] Rafiee M A, Rafiee J, Srivastava I, *et al.* Fracture and fatigue in graphene nanocomposites [J]. *Small*, 2010, 6(2): 179-183.
- [11] Bortz D R, Heras E G, Martin-Gullon I. Impressive fatigue life and fracture toughness improvements in graphene oxide/epoxy composites [J]. *Macromolecules*, 2011, 45(1): 238-245.
- [12] Chatterjee S, Wang J W, Kuo W S, *et al.* Mechanical reinforcement and thermal conductivity in expanded graphene nanoplatelets reinforced epoxy composites [J]. *Chemical Physics Letters*, 2012, 531: 6-10.
- [13] 郭玥.纳米 ZnO 改性环氧树脂复合材料绝缘特性研究[D].西安:西安理工大学,2017.
- [14] 薛伟.基于改性环氧树脂各向异性导电胶的研究[D].哈尔滨:哈尔滨工业大学,2020.
- [15] Cheng Q F, Jiang L. Mimicking nacre by ice templating [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2017, 56(4): 934-935.
- [16] Deville S, Saiz E, Tomsia A P. Ice-templated porous alumina structures [J]. *Acta Materialia*, 2007, 55(6): 1965-1974.
- [17] Lee J, Deng Y. The morphology and mechanical properties of layer structured cellulose microfibril foams from ice-templating methods [J]. *Soft Matter*, 2011, 7(13): 6034.
- [18] Wang C, Pan Z Z, Lv W, *et al.* A directional strain sensor based on anisotropic microhoneycomb cellulose nanofiber-carbon nanotube hybrid aerogels prepared by unidirectional freeze drying [J]. *Small*, 2019, 15(14): e1805363.
- [19] Huang C, Peng J, Wan S, *et al.* Ultra-Tough inverse artificial nacre based on epoxy-graphene by freeze-casting [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2019, 58(23): 7636-7640.
- [20] Cheng Q, Wu M, Li M, Jiang L, *et al.* Ultratough artificial nacre based on conjugated cross-linked graphene oxide [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2013, 52(13): 3750-3755. ■