

DOI: 10.11973/jxgccl202310015

AlN 和 BN 纳米颗粒含量对 IR3 环氧树脂黏度及复合材料力学性能的影响

吴堃峰¹, 梁忠伟¹, 方志春², 邹涛¹, 张宇鹏³, 信纪军², 王维², 李来风²

(1. 广州大学机械与电气工程学院, 广东省强化研磨高性能微纳加工工程技术研究中心, 广州 510000;

2. 松山湖材料实验室, 东莞 523000; 3. 广东省科学院中乌焊接研究所, 广州 510000)

摘要: 利用溶液共混法制备不同质量分数(0, 3.2%, 11.2%)BN、AlN 纳米颗粒改性 IR3 环氧树脂(EN/EP, AlN/EP)复合材料, 研究了纳米颗粒含量对树脂黏度和复合材料力学性能的影响。结果表明: 添加 BN 和 AlN 纳米颗粒使树脂黏度增加了 5%~10%; BN/EP 和 AlN/EP 复合材料的拉伸强度较纯环氧树脂提高了 10%~25%, 随 BN、AlN 含量的增加而增大; AlN/EP 复合材料的剪切强度提高了 40%~60%, 随 AlN 含量的增加而增大, 但 BN/EP 复合材料的剪切强度随 BN 含量增加几乎不变; 当纳米颗粒质量分数为 11.2% 时, 环氧树脂黏度适中, 复合材料的力学性能最好。

关键词: 超导磁体; 环氧树脂; 纳米颗粒; 力学性能; 黏度

中图分类号: TB332

文献标志码: A

文章编号: 1000-3738(2023)10-0091-06

Effect of AlN and BN Nanoparticle Content on Viscosity of IR3 Epoxy Resin and Mechanical Properties of Composite

WU Longfeng¹, LIANG Zhongwei¹, FANG Zhichun², ZOU Tao¹, ZHANG Yupeng³,
XIN Jijun², WANG Wei², LI Laifeng²

(1. Guangdong Research Center for Enhanced Grinding High Performance Micro Nano Machining Engineering Technology, College of Mechanical and Electrical Engineering, Guangzhou University, Guangzhou 510000, China;

2. Songshan Lake Material Laboratory, Dongguan 523000, China;

3. China-ukraine Institute of Welding, Guangdong Academy of Science, Guangzhou 510000, China)

Abstract: Different mass fractions (0, 3.2%, 11.2%) of BN on AlN modified IR3 epoxy resin (BN/EP, AlN/EP) composites were prepared by solution blending method. The effects of nanoparticle content on the resin viscosity and the tensile and shear properties of the composites were studied. The results show that adding BN and AlN nanoparticles improved the resin viscosity by 5%—10%. The tensile strength of BN/EP and AlN/EP composites increased by 10%—25% comparing with that of the pure resin, and the tensile strength increased with the increase of BN and AlN content. The shear strength of the AlN/EP composite increased by 40%—60% comparing with that of the pure resin, and the shear strength increased with the increase of AlN content, but the shear strength of BN/EP composite was almost unchanged with the increase of BN content. When the mass fraction of nanoparticles was 11.2%, the epoxy resin had moderate viscosity and the mechanical properties of the composites were the best.

Key words: superconducting magnet; epoxy resin; nanoparticles; mechanical property; viscosity

收稿日期: 2022-09-07; 修订日期: 2023-09-14

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51975136, 52071223); 广东省
高校重点领域专项(2019KZDZX1009); 广州市高校产学研
重点专项(202235139); 广东省基础与应用基础研究基金资
助项目(2021A1515110299)

作者简介: 吴堃峰(1998—), 男, 广东东莞人, 硕士研究生

通信作者(导师): 梁忠伟教授

0 引言

环氧树脂(EP)在超导磁体中的主要作用是
为超导材料提供强度以及结构支撑, 使其能够承受运
行过程中的电磁力, 从而防止超导磁体发生相对运
动, 此外 EP 还起到连接、紧固、密封、填充、导热和

绝缘等作用,因此其性能的优劣直接关系到超导磁体能否安全稳定运行^[1]。传统 EP 在低温下的强度低,韧性差,易出现裂纹而导致超导磁体失超。目前,最常用的提高 EP 强度的方法是加入纳米填料,纳米颗粒具有尺寸小、比表面积大以及表面能高的特点,可以提高复合材料的连接支撑作用以及导热绝缘等性能^[2]。近些年,具有高固有导热性和良好绝缘性的氮化铝(AlN)、氧化铝(Al_2O_3)、碳化硅(SiC)、氮化硼(BN)^[1]等纳米填料得到了重点关注。庾睿^[2]制备了 BN/EP 复合材料,发现随着 BN 的添加,复合材料的热导率和热稳定性提高,当 BN 质量分数为 30% 时,复合材料的热导率相比于纯环氧树脂提升了 263%,且拥有更优异的介电性能,但力学性能下降较为明显。闫旭锋^[3]制备了 AlN/EP 复合材料,发现低温下复合材料的拉伸强度比在室温下高,且在室温下拉伸强度随 AlN 含量的增加而先增大后减小,而在低温下则不断提高。ZHOU 等^[4]制备了 SiC/EP 和 AlN/EP 复合材料,发现低温下复合材料具有良好的导热性,优异的动态力学性能和较低的热膨胀系数。

尽管研究者对超导磁体用纳米颗粒改性环氧树脂复合材料进行了大量的研究,但大都局限于对热导率和热稳定性进行探讨,或是对强度的单一研究,而关于黏度(适用期)变化却鲜有研究。对超导磁体的真空压力浸渍(VPI)工艺而言,要保证良好的浸渍效果,关键是树脂基体要有较低的黏度和较长的适用期(在低黏度下具有较长的工艺时间)^[5]。因此,对用纳米颗粒改性环氧树脂的黏度进行研究十分必要,这关系到其是否满足超导磁体 VPI 工艺的要求。

IR3 系列低温浸渍环氧树脂是一种具有固化工艺简便、适用温度宽(4~323 K)、黏度低、适用期长、低温强度高、韧性好等特点的树脂材料,适用于超导磁体浸渍、低温结构部件和绝缘部件的制作和黏接、低温容器制作等^[6]。作者利用溶液共混法将不同含量 BN、AlN 纳米颗粒添加到 IR3 低温浸渍环氧树脂中,研究了树脂黏度的变化,后通过固化工艺制备 BN/EP 和 AlN/EP 复合材料,研究了 BN、AlN 含量对复合材料拉伸和剪切性能的影响,以期高性能超导磁体用环氧树脂的制备和工程应用提供理论参考和技术支持。

1 试样制备与试验方法

1.1 试样制备

试验原料包括:自主研发的超导磁体用 IR3 系

列低温浸渍树脂,成分为双酚 A 缩水甘油醚树脂,呈透明液体状,酸酐固化剂和胺促进剂;BN 粉体,粒径为 100 nm,纯度为 99.8%;AlN 粉体,粒径为 100 nm,纯度为 99.9%。BN、AlN 粉体均由北京中科言诺新材料科技有限公司提供。按照环氧树脂、酸酐固化剂和胺促进剂质量比为 100:102:20^[3]配料,在 60 °C 下磁力搅拌 60 min 后,分别加入质量分数为 3.2%,11.2% 的 BN、AlN 粉体,在 60 °C 下用真空泵脱气并搅拌 2 h,真空度不大于 10 Pa,倒入内腔尺寸为 120 mm×22 mm×18 mm 且预热至 60 °C 的硅胶模具中,在 110 °C 下胶凝 5 h,再升温至 135 °C 固化 5 h,随炉自然冷却至室温(RT),脱模取样后水切割加工处理,得到 BN/EP 和 AlN/EP 复合材料。在相同工艺下制备了未添加 BN、AlN 粉体的纯 EP。

1.2 试验方法

采用 ETT CP-5000 型黏度仪测试室温到 80 °C 下树脂的黏度。分别根据 ASTM D638, ASTM D2344,采用 MTS-SUNS CMT 5000 型电子万能试验机测试材料的拉伸性能和层间剪切强度,试样尺寸如图 1 所示,厚度均为 3.2 mm,测试温度为室温(RT)和 77 K,各测 5 次取平均值。拉伸测试时的拉伸速度为 5 mm·min⁻¹;剪切测试使用短梁剪切试验法,跨距为 16 mm,拉伸速度为 1.5 mm·min⁻¹。试样断口经乙醇清洗后进行喷金处理,采用 JSM-IT500 型扫描电子显微镜(SEM)观察断口形貌。

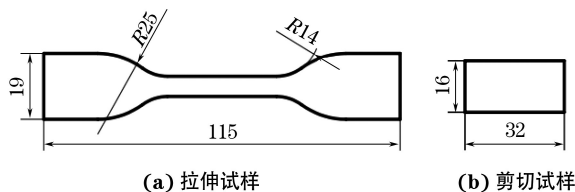


图 1 拉伸与剪切试样的形状和尺寸

Fig. 1 Shape and size of tensile and shear specimens

2 试验结果与讨论

2.1 黏度

由图 2 可见:在 60 °C 下,未添加纳米颗粒的纯 IR3 环氧树脂和添加 BN 或 AlN 纳米颗粒的 IR3 环氧树脂的黏度均随时间延长升高得越来越快,这与聚合物固化前黏度的变化规律相同;与纯树脂相比,添加 BN 或 AlN 后树脂的黏度增加了 5%~10%,都在大约 12 h 达到或超过 200 mPa·s,且黏度随着纳米颗粒质量分数的增加而增大,这是因为含量较高时纳米颗粒会发生一定程度的团聚,与环氧树脂分子的接触面积减小,从而减小了树脂的流动摩擦力,使得黏

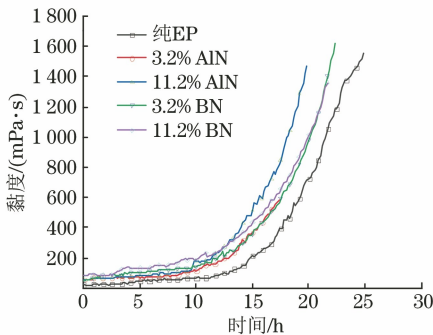


图 2 未添加和添加不同质量分数 BN、AlN 纳米颗粒后 IR3 环氧树脂在 60 °C 下的黏度变化曲线

Fig. 2 Viscosity variation curves of IR3 epoxy resin without and with different mass fractions of BN and AlN nanoparticles at 60 °C

度有所增加^[7]。超导磁体 VPI 工艺对树脂黏度的要求为 10 h 内低于 200 mPa·s,添加质量分数 3.2%, 11.3%BN 或 AlN 的 IR3 树脂的黏度满足要求。

由图 3 可见:随温度升高,未添加和添加 BN、AlN 后的 IR3 树脂的黏度均随温度升高先快速降低,后降低速率减慢,在 60 °C 之后黏度基本上不再改变,保持在 15 mPa·s。这可能是由于较高的温度促进了树脂的固化交联反应,并且交联程度在 60 °C 下基本稳定不变。其他环氧树脂体系中也表现出相似的规律^[8]。

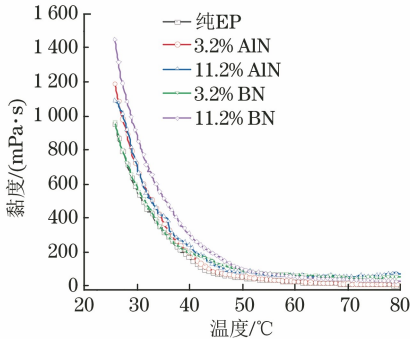


图 3 未添加和添加不同质量分数 BN、AlN 纳米颗粒后 IR3 环氧树脂的黏度随温度变化曲线

Fig. 3 Viscosity vs temperature curves of IR3 epoxy resin without and with different mass fractions of BN and AlN nanoparticles

2.2 拉伸性能

由图 4 可见,固化的纯环氧树脂以及 BN/EP 和 AlN/EP 复合材料试样在 77 K 下的拉伸强度均比室温下高,与文献[9]的研究结论一致。这是因为环氧树脂具有柔性链结构,是高热收缩材料,当温度降至 77 K 时,环氧树脂分子链强烈收缩,缠绕更加紧密,链间作用力增强,界面相容性提升,需要施加更大的力才能变形或者破坏^[10]。此外,分子链缠绕越紧密,自由度越低,因此试样在 77 K 下的塑性也有所降低^[11]。

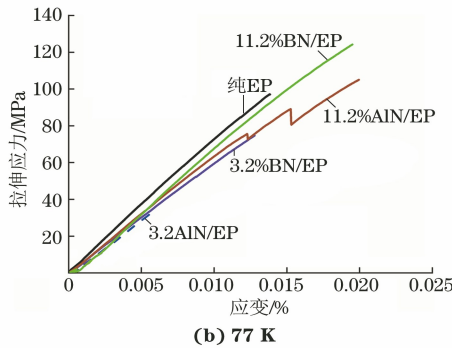
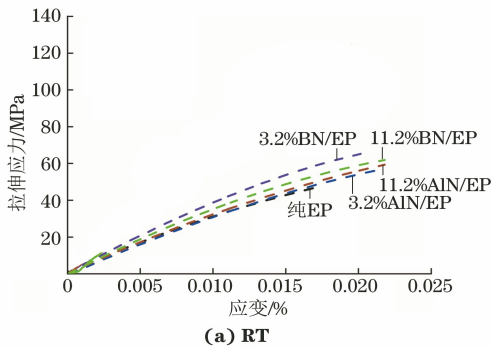


图 4 纯环氧树脂和不同质量分数 BN 或 AlN 改性环氧树脂复合材料在不同温度下的拉伸应力-应变曲线

Fig. 4 Tensile stress-strain curves of pure epoxy resin and different mass fractions of BN or AlN modified epoxy resin composites at different temperatures

由表 1 可知:与纯环氧树脂相比,BN/EP 和 AlN/EP 复合材料试样的拉伸强度提高了 10%~25%,随 BN 或 AlN 含量增加,复合材料的拉伸强度均增大,且均在 BN 或 AlN 质量分数为 11.2%时达到最大。BN 或 AlN 纳米颗粒的增强机制主要包括:颗粒的粒径仅为 100 nm,在树脂基体中的均匀分散可以增大材料的塑性变形程度,从而起到增强作用;BN 或 AlN 与环氧树脂之间拥有较强的界面结合力^[12],使得所受载荷可以传递到高强度、高模量的 BN 或 AlN 纳米颗粒上,从而提高材料的拉伸强度^[13]。

由图 5 可见,与室温相比,77 K 下复合材料的

表 1 纯环氧树脂和不同质量分数 BN 或 AlN 改性环氧树脂复合材料在不同温度下的拉伸强度

Table 1 Tensile strength of pure epoxy resin and different mass fractions of BN or AlN modified epoxy resin composites at different temperatures

材料	颗粒质量分数/%	拉伸强度	
		RT	77 K
纯 EP	—	54.24	100.48
	3.2	59.48	105.58
	11.2	71.91	124.22
BN/EP	3.2	61.54	112.09
	11.2	75.19	128.08

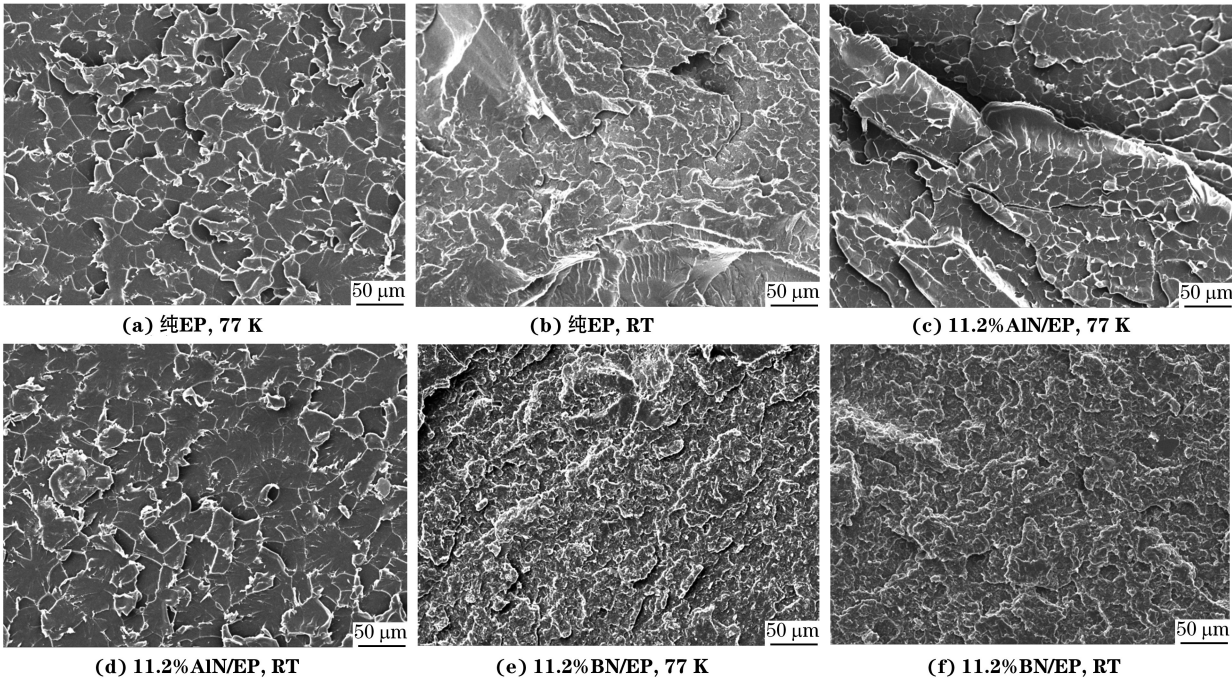


图 5 纯环氧树脂和质量分数 11.2%BN 或 AlN 改性环氧树脂复合材料在不同温度下拉伸断口的 SEM 形貌

Fig. 5 SEM morphology of tensile fracture of pure epoxy resin and 11.2% mass fraction of BN or AlN modified epoxy resin composites at different temperatures

拉伸断口表面更加粗糙且产生了更多裂纹,这说明在 77 K 下拉伸时,需要更多能量才能对复合材料的内部结构造成破坏。与纯环氧树脂相比,BN/EP 和 AlN/EP 复合材料拉伸断口上出现了大量较深且尺寸均匀的韧窝,这说明复合材料塑性变形更大,断裂耗能更多^[14]。适量 BN/AlN 颗粒的加入可以弥补纯环氧树脂固化时形成的微缺陷,使应力更有效传递,从而提高材料的抗应力变形性能^[15]。

2.3 剪切性能

由图 6 可见:BN/EP 和 AlN/EP 复合材料试样在室温下和 77 K 下的剪切应力-应变曲线早期呈现

近似线性,说明存在层间剪切破坏;与室温相比,77 K 下试样的剪切应力-应变曲线斜率更大,剪切强度更高。这主要是因为低温下聚合物分子链和分子空间结构收缩,分子间作用变强,树脂基体的强度和模量变大^[16],并且由于纳米颗粒的热膨胀系数与基体不同,颗粒被紧紧夹住,两者界面结合强度提高^[17]。由表 2 可知:与纯环氧树脂相比,AlN/EP 复合材料试样在室温下和 77 K 下的剪切强度提高了 40%~60%,且剪切强度随纳米颗粒质量分数的增加而不断增加,而 BN/EP 复合材料试样的剪切强度变化很小,这可能是因为 BN 为片状结构,径厚比大,在树脂基体中易团聚,这种团聚现象与制备工艺密切相关^[2]。

表 2 纯环氧树脂和不同质量分数 BN 或 AlN 改性环氧树脂复合材料在不同温度下的剪切强度

Table 2 Shear strength of pure epoxy resin and different mass fractions of BN or AlN modified epoxy resin composites at different temperatures

材料	颗粒质量分数/%	剪切强度	
		RT	77 K
纯 EP	—	8.53	13.35
	3.2	8.61	14.47
BN/EP	11.2	7.79	15.32
AlN/EP	3.2	12.98	20.33
	11.2	15.79	21.42

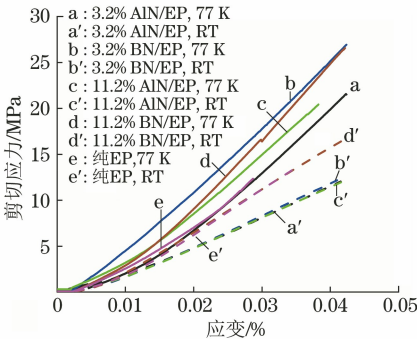


图 6 纯环氧树脂和不同质量分数 BN 或 AlN 改性环氧树脂复合材料在不同温度下的剪切应力-应变曲线

Fig. 6 Shear stress-strain curves of pure epoxy resin and different mass fractions of BN of AlN modified epoxy resin composites at different temperatures

由图 7 可见:纯环氧树脂试样在室温下的剪切断口比在 77 K 下的光滑,纹理很少,说明室温下裂纹传播的阻力较低,环氧树脂仅需要较小的能量即可发生断裂。该种形貌表明环氧树脂很脆,断裂前发生的塑性变形量很小^[18]。与室温相比,77 K 下 BN/AlN、AlN/EP 复合材料试样的剪切断口表面

更加粗糙且产生更多韧窝,这是因为高模量的 BN 和 AlN 纳米颗粒周围的应力集中,会产生能够吸收断裂能量的局部塑性剪切带,起到增韧的作用;与环氧树脂试样相比,BN/EP 和 AlN/EP 复合材料试样的层间剪切断口更加粗糙,呈现出更加丰富的断裂形貌,剪切强度更高。

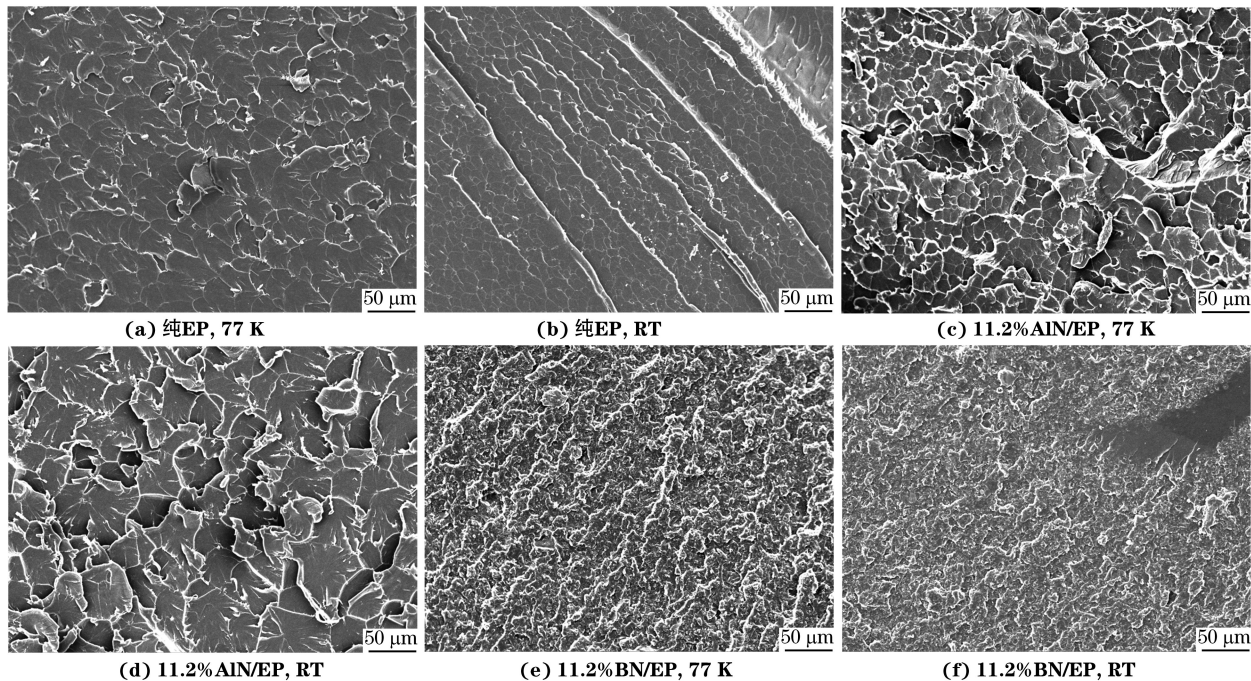


图 7 纯环氧树脂和质量分数 11.2%BN 或 AlN 改性环氧树脂复合材料在不同温度下剪切断口的 SEM 形貌

Fig. 7 SEM morphology of shear fracture of pure epoxy resin and 11.2% mass fraction of BN or AlN modified epoxy resin composites at different temperatures

3 结 论

(1) 添加 BN 或 AlN 纳米颗粒的 IR3 环氧树脂的黏度相比于纯树脂增加了 5%~10%,在 10 h 内均低于 200 mPa·s,满足超导磁体 VPI 工艺的要求。当纳米颗粒质量分数为 11.2%时,体系黏度适中,固化后形成的 BN/EP 和 AlN/EP 复合材料的力学性能最好。

(2) 与固化后的纯环氧树脂相比,BN/EP 和 AlN/EP 复合材料的拉伸强度提高了 10%~25%,并且拉伸强度随纳米颗粒含量的增加而增大;AlN/EP 复合材料的剪切强度相比于纯环氧树脂提高了 40%~60%,并且剪切强度随 AlN 含量的增加而增加,BN/EP 复合材料的剪切强度随 BN 含量的增加几乎不变;与室温下相比,77 K 下 2 种复合材料的拉伸强度和剪切强度明显提高,最大分别提升了 25%,60%。

(3) 与纯环氧树脂相比,BN/EP 和 AlN/EP 复

合材料在室温和 77 K 下的拉伸断口有更多韧窝,呈现典型的韧性断裂形貌,剪切断口更加粗糙,呈现更加丰富的断裂形貌;与室温下相比,77 K 下 2 种复合材料拉伸和剪切断口更加粗糙,说明强度更高。

参考文献:

- [1] EVANS D,ZHANG Z. The work of fracture of epoxide resins at temperatures to 4K [M]//Advances in Cryogenic Engineering Materials. Boston, MA: Springer US, 2000: 235-242.
- [2] 虞睿. 环氧树脂/氮化硼导热绝缘材料的改性及性能研究[D]. 北京:华北电力大学(北京),2020.
- [3] TUO R. Study on modification and performance of epoxy resin/boron nitride thermal insulation materials[D]. Beijing: North China Electric Power University (Beijing),2020.
- [4] 闫旭峰. 超导磁体浸渍用 AlN/环氧树脂复合材料制备及低温性能研究[D]. 北京:北京交通大学,2017.
- [5] YAN X F. Preparation and low temperature properties of AlN/epoxy resin composites for superconducting magnet impregnation[D]. Beijing:Beijing Jiaotong University,2017.

- [4] ZHOU Z R, HUANG R J, LIU H M, et al. Dielectric AlN/epoxy and SiC/epoxy composites with enhanced thermal and dynamic mechanical properties at low temperatures [J]. Progress in Natural Science: Materials International, 2022, 32(3): 304-313.
- [5] 李静文. 高导热树脂基复合材料及低温物性研究[D]. 北京: 中国科学院大学, 2015.
- LI J W. Study on cryogenic properties of polymer composites with enhanced thermal properties[D]. Beijing: University of Chinese Academy of Sciences, 2015.
- [6] YAO H L, ZHAO Y L, ZHANG H, et al. A preliminary study on a new epoxy resin IR-3 for high-field superconducting magnet applications [J]. IEEE Transactions on Applied Superconductivity, 2022, 32(6): 1-5.
- [7] 熊磊, 王汝敏, 梁红波, 等. 超支化聚合物接枝纳米 TiO_2 /环氧树脂复合材料的制备与表征[J]. 中国胶粘剂, 2009, 18(4): 26-30.
- XIONG L, WANG R M, LIANG H B, et al. Preparation and characterization of composites of epoxy resin and nano- TiO_2 grafted by hyperbranched polymer[J]. China Adhesives, 2009, 18(4): 26-30.
- [8] WU Z X, LI J W, HUANG C J, et al. Processing characteristic and radiation resistance of various epoxy insulation materials for superconducting magnets [J]. Fusion Engineering and Design, 2013, 88(11): 3078-3083.
- [9] WETZEL B, ROSSO P, HAUPERT F, et al. Epoxy nanocomposites-fracture and toughening mechanisms [J]. Engineering Fracture Mechanics, 2006, 73(16): 2375-2398.
- [10] HUANG C J, FU S Y, ZHANG Y H, et al. Cryogenic properties of SiO_2 /epoxy nanocomposites [J]. Cryogenics, 2005, 45(6): 450-454.
- [11] VERDON C, DUNAND D C. High-temperature reactivity in the ZrW_2O_8 -Cu system[J]. Scripta Materialia, 1997, 36(9): 1075-1080.
- [12] 单新然. 大型超导磁体环氧树脂基绝缘材料低温热学性能研究[D]. 天津: 天津大学, 2017.
- SHAN X R. Low temperature thermal properties of epoxy resin matrix composites as insulation materials for large scale superconducting magnets [D]. Tianjin: Tianjin University, 2017.
- [13] JOHNSEN B B, KINLOCH A J, MOHAMMED R D, et al. Toughening mechanisms of nanoparticle-modified epoxy polymers[J]. Polymer, 2007, 48(2): 530-541.
- [14] HSIEH T H, KINLOCH A J, MASANIA K, et al. The toughness of epoxy polymers and fibre composites modified with rubber microparticles and silica nanoparticles[J]. Journal of Materials Science, 2010, 45(5): 1193-1210.
- [15] 王改娥, 张军平, 王梦虹, 等. 改性氮化铝/环氧树脂复合材料的制备研究[J]. 粘接, 2014, 35(1): 63-66.
- WANG G E, ZHANG J P, WANG M H, et al. Preparation of modified aluminum nitride/epoxy resin composites [J]. Adhesion, 2014, 35(1): 63-66.
- [16] LI J W, WU Z X, HUANG C J, et al. Mechanical properties of cyanate ester/epoxy nanocomposites modified with plasma functionalized MWCNTs [J]. Composites Science and Technology, 2014, 90: 166-173.
- [17] 吴智雄. 磁约束聚变堆大型超导磁体低温绝缘材料及低温特性研究[D]. 北京: 中国科学院大学, 2012.
- WU Z X. Study on the cryogenic properties of the insulation material for large-scale superconducting magnet in magnet confinement fusion reactor[D]. Beijing: University of Chinese Academy of Sciences, 2012.
- [18] FIEDLER B, HOJO M, OCHIAI S, et al. Failure behavior of an epoxy matrix under different kinds of static loading[J]. Composites Science and Technology, 2001, 61(11): 1615-1624.

(上接第 36 页)

- [25] 吴明阳, 张亚利, 程耀楠, 等. 高压冷却下 PCBN 刀具切削高温合金表面残余应力分析及变质层成形机理[J]. 机械工程学报, 2022, 58(1): 231-243.
- WU M Y, ZHANG Y L, CHENG Y N, et al. Analysis of

surface residual stress and formation mechanism of metamorphic layer in PCBN tool cutting superalloy under high-pressure cooling[J]. Journal of Mechanical Engineering, 2022, 58(1): 231-243.