

硼酸铝晶须增强 TDE—85 型环氧树脂复合材料研究

袁莉 贾巧英 马晓燕 梁国正

(西北工业大学化学工程系,西安 710072)

文 摘 以硼酸铝晶须为增强剂,以 4,5-环氧环己烷-1,2-二甲酸二缩水甘油酯(TDE-85)/甲基纳狄克酸酐(MNA)作为基体,采用浇注成型工艺制备晶须增强环氧树脂复合材料。考察了晶须尺寸、表面处理方法、含量对树脂体系力学性能和热性能的影响。结果表明,用偶联剂 KH550 处理晶须时,所用溶剂 pH 值会影响晶须的处理效果,酸化溶剂的效果更好;晶须长径比较大、尺寸分布均匀的晶须其增强效果更好;晶须可明显改善体系的力学性能和耐热性,其中弯曲强度随晶须含量的增加而增大,当晶须含量超过一定量时,弯曲强度反而呈现下降趋势,晶须对体系冲击强度的影响较小,体系的热变形温度随晶须含量的增加而增大,在晶须添加量为 15%(质量分数)左右时,所得体系的综合性能较好。

关键词 硼酸铝晶须, TDE—85 环氧树脂, 力学性能

TDE-85 Epoxy Resin Composite Reinforced with Aluminum Borate Whiskers

Yuan Li Jia Qiaoying Ma Xiaoyan Liang Guozheng

(Department of Chemical Engineering of Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072)

Abstract TDE-85 epoxy resin composites reinforced with aluminum borate whiskers pretreated with silicone coupling agent KH550 in acetone are prepared by casting method. Mechanical and thermal properties of the composite are examined through changing amount and size of the whiskers. It is found that large length/diameter ratio of whiskers gives better properties of the composite within certain range of whiskers size, and the pH of coupling solvent plays an important role on reinforcing effect of whiskers. Experimental results indicate that bending strength of the composite increases within adding 15% of whiskers and then decreases slowly with increasing whiskers, and almost unchanged impact strength is observed with addition of whiskers and heat resistance properties are improved with increase of the whiskers.

Key words Aluminum borate whisker, TDE-85 epoxy resin, Mechanical property

晶须是一种新型高性能的针状增强材料,与其它纤维增强材料相比,晶须具有两个明显的特征:晶须的几何尺寸小,长径比较大;晶须是高纯度的单晶体,原子排列高度有序,结晶完善,具有高强度、高模量、耐热、耐磨等高性能。用晶须增强塑料,不但可改善材料的力学性能,且能制备出低表面粗糙度试件^[1~6]。目前用晶须增强热塑性树脂虽已取得很大的成绩,但受热塑性树脂本身特性及混合加工工艺

的影响,晶须在分散过程中存在不同程度的折断现象,这就大大降低了晶须增强效果。而热固性树脂一般具有较低的粘度、较高的反应活性等优点,将晶须加入到这类粘度较低的小分子溶液中,不但有利于晶须的分散,而且还能有效避免晶须的折断,使晶须保持较高的长径比,从而充分发挥其增强作用。由此可见,热固性树脂将是晶须最理想的树脂基体。但要想充分发挥晶须的补强增韧作用,应尽可能降

收稿日期:2003-01-09;修回日期:2003-04-18

袁莉,1974年出生,硕士研究生,主要从事高分子材料的合成及其改性研究工作

低晶须与基体之间的模量比^[7]。TDE-85 环氧树脂具有很高的密度(1.36 g/cm³);其固化体系有较高的模量;树脂粘度较小,流动性好,易与固化剂及其它添加剂混合^[8~10]。故本文选用 TDE-85 环氧树脂为研究对象,以 MNA(甲基纳狄克酸酐)为固化剂,选用性价比较高的硼酸铝晶须(AB_w)对其进行增强,研究该体系的力学性能与热性能。

1 实验

1.1 主要原材料

TDE-85 环氧树脂,天津合成材料厂;MNA,进口,沈阳金建短纤维复合材料有限公司;硼酸铝晶须(Al₁₈B₄O₃₃),青海海兴科技开发公司;偶联剂, KH550, H₂N(CH₂)₃Si(OC₂H₅)₃,市售。

1.2 晶须的表面处理

晶须的表面处理采用湿法处理。具体步骤如下,先将称好的偶联剂 KH550 加入到(未酸化的或酸化的)丙酮溶液中,利用超声波使偶联剂溶解完全后,将所需的晶须缓缓加入其中,搅拌 1 h,脱除大部分溶剂,放入 100 ~ 110 的烘箱中烘 12 h 以上,待干燥完全后使用。其中偶联剂用量为晶须量的 1%(质量分数,下同)。

1.3 浇注体的制备

实验中将 TDE-85 环氧树脂与 MNA 按质量比为 1:1.5 于 80 ~ 90 的烧杯中混合均匀,加入一定量的晶须,搅拌预聚一定时间后,放入真空干燥箱在 80 抽真空 15 min 左右,浇入预先清理好且涂有脱膜剂的模具,在 80 左右继续真空脱泡 15 min ~ 20 min;随后放进烘箱按 80 / 2 h + 100 / 2 h + 120 / 2 h + 150 / 2 h + 180 / 2 h + 200 / 2 h 工艺进行固化,后处理工艺为 220 / 5 h;最后在切割机上切割出所需尺寸的试件。

1.4 性能测试

(1) 常规力学性能

弯曲强度在 ZMF1250 材料试验机按 GB2570—81 测试;冲击性能在 XCL-40 材料试验机按 GB2571—81 测试。

(2) 热变形温度(HDT)的测试

热变形温度按 ASTM648—56 标准进行测试,采用自制的热变形温度仪,其中弯曲应力为 18.1 GPa,升温速率为 2 /min。

2 结果与讨论

2.1 晶须的表面处理和用量对浇注体性能的影响

用带有氨基的 KH550 偶联剂处理晶须, KH550 偶联剂分子上带有的 —NH₂ 基可以与基体树脂中的环氧基或缺电子的 —C=C— 双键发生反应,分子水解得到的硅醇基与增强材料表面上的 —OH 发生反应。偶联剂的用量以及处理方法对偶联剂偶联效果的影响也很重要。根据文献[11]介绍,偶联剂用量为填料量的 1%,晶须的处理方法采用湿法处理。

除晶须的表面处理方法对复合体系性能影响外,晶须的添加量也是影响材料性能的一个重要因素。表 1 列出 AB_w2 的表面处理方法及用量对增强 TDE-85/MNA 体系的性能影响情况。从表中数据可看出,用丙酮作溶剂溶解 KH550 处理晶须时,溶液的 pH 值对体系的性能影响很大。酸化体系处理的晶须,其增强效果要优于未酸化体系。其原因可能是:(1)溶液酸化可以促进偶联剂的水解,从而利于偶联剂将晶须吸附到其表面上;(2)由于晶须表面也具有一定的酸碱性,当处理液的酸碱性与其酸碱性相匹配时,在接触界面上,可能存在电子之间的耦合作用,使界面之间发生酸碱配位作用而产生粘接力,增加界面粘接强度。这样就提高了偶联剂的处理效果,进而提高晶须的补强增韧效果。

表 1 AB_w2 的表面处理与用量对 TDE-85/MNA 体系的性能的影响

Tab.1 Effects of surface and amounts of AB_w2 on properties of TDE-85/MNA

体系 ¹⁾	晶须含量/ % (质量分数)	弯曲强度 /MPa	冲击强度 /kJ m ⁻²	热变形温度 /
未 酸 化	0	154.0	9.8	204.0
	5	158.0	8.8	208.0
	10	164.8	9.0	214.0
	15	169.0	9.6	218.0
	20	166.4	9.6	225.0
	30	160.6	9.4	220.0
酸 化	5	162.4	9.2	212.0
	10	165.8	9.6	218.0
	15	170.4	9.9	226.0
	20	168.0	10.2	223.0
	30	162.0	9.8	223.0

注:1)未酸化体系指用 KH550 的丙酮溶液处理的 AB_w2,酸化体系指用 KH550 的酸化丙酮溶液处理的 AB_w2。

从表 1 中可看出晶须的添加量对复合体系的力学性能也有影响。随晶须添加量的增加,晶须增强宇航材料工艺 2003 年 第 4 期

树脂体系的弯曲强度也随之增加,在晶须含量增加到 15 %左右时,弯曲强度达到最大值,随后随晶须的继续加入,弯曲强度有所下降;体系的冲击强度随晶须的加入,先呈现下降趋势,降低到最小值后,随晶须的进一步添加,体系的冲击强度又逐渐上升。其原因在于,一方面,当晶须用作复合材料的增强相时,由于其特殊的结构,在晶须的周围会出现应力/应变瓣,要使晶须发挥增强作用,晶须之间的应力/应变瓣必须适当重叠,即晶须必须具有适当的稠密度。可见,当晶须的稠密度太低时,晶须的应力/应变瓣基本上没有重叠,对材料性能的改善没有太大作用;当晶须的稠密度太高时,相互之间又会发生团聚,同样影响其增强作用;而只有当晶须的稠密度合适时,晶须的重叠正好可以实现相互间的部分重叠,这样晶须就可充分发挥其增强作用,所得材料的性能也应是最佳的。另一方面,晶须的含量与其分散状况也有很大关系。由于未固化体系的粘度很低,在晶须含量不太大时,晶须容易分散均匀,对体系的工艺性影响不大,所得材料的性能也较好;而当晶须含量太大时,晶须难以均匀分散,也会影响体系的工艺性,从而影响材料的最终性能;只有当晶须的含量合适时,晶须既可以均匀分散到基体中,又不影响体系的工艺性,才可能得到性能理想的树脂体系。

由表 1 还可以看出,用晶须增强树脂,可以提高树脂体系的耐热性。原因在于晶须材料不但强度、模量很高,其耐热性也很佳,远远高于树脂基体的热分解温度,将其添加到树脂基体中,使其均匀分散形成晶须增强骨架,这样在受热情况下,晶须就完全有可能限制高分子链段的大幅度蠕动,即滑移,从而提高材料的热变形温度。

由实验分析得出,用丙酮作溶剂,溶液酸化可进一步提高偶联剂的偶联效果;晶须可以明显改善体系的强度和耐热性,随晶须的增加,体系的弯曲强度呈现先增后降趋势,冲击强度却呈现先降后升势头。当晶须的用量范围在 10 % ~ 20 %时,体系的综合性能较好,晶须为 15 %左右时,体系的综合性能最佳。

2.2 晶须的尺寸大小对浇注体性能的影响

晶须增强树脂基复合材料,不但与晶须的种类、表面处理、用量有关,而且与晶须的尺寸大小也

宇航材料工艺 2003 年 第 4 期

有很大关系。本实验采用两种长径比不同的 AB_{w1} 、 AB_{w2} 增强 IDE-85/MNA 体系为研究对象,讨论晶须尺寸对晶须增强树脂体系性能的影响, AB_{w1} 、 AB_{w2} 的扫描电镜形貌如图 1、图 2 所示。从图中可看出 AB_{w1} 的长径比和尺寸完整性明显优于 AB_{w2} 。

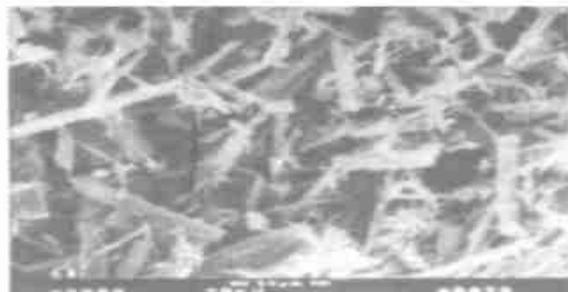


图 1 AB_{w1} 的扫描电镜形貌 1 000 ×

Fig. 1 SEM morphology of AB_{w1}



图 2 AB_{w2} 的扫描电镜形貌 1 000 ×

Fig. 2 SEM morphology of AB_{w2}

表 2 列出了 AB_{w1} 增强 IDE-85/MNA 体系的性能。比较表 1、表 2 可以看出, AB_{w1} 增强体系的综合性能明显优于 AB_{w2} 增强体系的性能,即长径比较大时,晶须增强体系的性能更好,这可能是与晶须增强时的应力/应变瓣有关,晶须长径比较大时,其相互间的应力/应变瓣搭接更充分,形成的晶须骨架更坚固。当受到外力作用时,一方面应力能够更好地从一根晶须传递到另一根晶须;另一方面,如果基体中已经出现裂纹,当裂纹扩展遇到强度更高的晶须时,必须将其折断或绕过晶须,裂纹才能继续扩展,由于晶须的强度很高,要折断它需要很大的能量,而要绕过晶须,又由于其长径比较大,消耗能量也会增加。所以用长径比较大的晶须时,所得复合材料的性能会更好,但并不是长径比越大越好,当长径比太大时,一方面晶须的分散性变差,另一方面,由于随着尺寸的增大,材料中出现缺陷的几率也增

加,所以晶须本身的性能相应就会下降,当然也就很难得到综合性能优异的复合材料。

表2 AB_n1 增强 TDE-85/MNA 体系的性能¹⁾

Tab.2 Properties of TDE-85/MNA reinforced with aluminum borate whiskers

晶须含量	弯曲强度	冲击强度	热变形温度
/ %	/MPa	/kJ·m ⁻²	/
0	154.0	9.8	204
5	170.4	9.6	218
10	180.2	10.5	224
15	175.6	10.8	232
20	169.0	10.9	234

注:1) 晶须均是用 KH550 的丙酮溶液处理。

3 结论

(1) 在酸化的丙酮条件下,用偶联剂 KH550 处理晶须效果更好。

(2) 长径比较大的硼酸铝晶须的补强效果更佳。

(3) 硼酸铝晶须能有效改善环氧树脂体系的力学性能和耐热性能。环氧复合体系的弯曲强度随晶须的增加而增大,当晶须加入量超过一定量后,弯曲强度反而呈下降趋势,晶须对冲击性能的贡献较小;晶须的添加可以明显提高基体的耐热性。由实验可知,晶须以 10%~20% 的添加量为宜,最佳添加量

约为 15%。

参考文献

- 1 内田盛野著,石行,朱立群等译.高物性新型复合材料.北京:航空工业出版社,1992:74
- 2 潘金生,陈永华.晶须及其应用.复合材料学报,1995;12(4):1
- 3 袁建君,方琪,刘智恩.晶须的研究进展.材料科学与工程,1996;14(4):1
- 4 吕通建,隗学礼,赵宽放等.钛酸钾晶须增强 PA6 的研究.工程塑料应用,1995;23(6):5
- 5 Shirakama Yukitatsu, Ogawa Shogo. Thermoplastic resin composition. JP,11 349 801,1999-12-21
- 6 葛铁军,杨洪毅,韩跃新.硫酸钙晶须复合增强聚丙烯性能研究.塑料科技,1997;(1):16
- 7 刘玲,殷宁,亢茂青等.晶须补强复合材料机理的研究.材料导报,2000;14(6):46~48
- 8 郑亚萍,宁荣昌,乔生儒.复合材料用高模量树脂基体的研究.化工新型材料,1999;27(11):29~30
- 9 郑亚萍,宁荣昌,党小龙等.环氧/咪唑固化体系性能研究.工程塑料应用,2000;28(9):13~15
- 10 郑亚萍,宁荣昌.TDE-85/DDM 固化体系性能研究.纤维复合材料,2000;17(3):15~17
- 11 廖明义,隗学礼.镁盐晶须增强聚乙烯力学性能的研究.塑料科技,1999;(6):41~43

(编辑 马晓艳)

(上接第 29 页)

参考文献

- 1 唐伟等.搅拌摩擦焊及其在铝合金连接中的应用.见:第九次全国焊接会议论文集,哈尔滨:中国焊接学会,1999;1:529~532
- 2 栾国红,郭德伦,张田仓等.革命性的宇航结构件焊接新技术——搅拌摩擦焊.航空制造技术,2002;(12):31~36
- 3 Dawes C J. An introduction to friction stir welding and its development. Welding & Metal Fabrication,1995;(1):12
- 4 夏德顺,王国庆.搅拌摩擦焊在运载火箭上的应用.导弹与航天运载技术,2002;(4):27~326
- 5 Jata K V, Semiatin S L. Continuous dynamic recrystallization during friction stir welding of high strength aluminum alloys. Scripta Mater.,2000;43(9):743~749
- 6 Rhodes C G, Mahoney M W, Bingel W H. Effects of friction stir welding on microstructure of 7075 aluminum. Scripta Mater.,1997;36(1):69~75
- 7 Benavides S, Li Y, Murr L E, Brown D, McClure J C. Low-temperature friction-stir welding of 2024 aluminum. Scripta Mater.,1999;41(8):809~815
- 8 Dawes C J, Thomas W M. Friction stir process welds aluminum alloys. Welding Journal,1996;75(3):41~45
- 9 Kallee S W et al. Friction stir welding of a high speed ocean viewer vessel. Schwei en und Schneiden,1997;(12):E178~E179,904~908
- 10 栾国红,郭德伦,张田仓等.搅拌摩擦焊在飞机制造工业中的应用.航空制造技术,2002;(11):31~36
- 11 Kar Erik Knipstim, Pekari Bertil. Friction stir welding process goes commercial. Welding Journal,1997;76(9):55,56
- 12 Johnsen Marry Ruth. Friction stir welding takes off at a Boeing. Welding Journal,1999;78(2):35~39
- 13 Campbell Genn, Stotler Tim. Friction stir welding of armor grade aluminum plate. Welding Journal,1999;78(12):45~47

(编辑 任涛)