

硅烷偶联剂改性 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TDE-85}$ 的力学性能

赵新苓 王 科 史志铭

(内蒙古工业大学材料科学与工程学院,呼和浩特 010051)

文 摘 利用硅烷偶联剂对 Al_2O_3 颗粒进行表面改性,制备了 Al_2O_3 颗粒增强的 TDE-85 树脂基复合材料,研究了表面改性对其力学性能的影响,采用差热分析仪测定复合材料的固化反应温度,并计算了固化反应活化能。利用扫描电子显微镜分析了拉伸断口形貌。研究发现,当 Al_2O_3 用量为 2wt% 时,固化反应速度较快,硅烷偶联剂用量为 4wt% 时,冲击强度为 13.2 kJ/m^2 ;拉伸强度为 65.2 MPa;弹性模量为 2.66 GPa;最大伸长率为 3.35%,此时对 Al_2O_3 颗粒的表面改性综合效果最好。

关键词 复合材料,改性, Al_2O_3 颗粒,硅烷偶联剂,力学性能

Mechanical Properties of SCA-Modified $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TDE-85}$

Zhao Xinling Wang Ke Shi Zhiming

(School of Materials Science and Engineering, Inner Mongolia University of Technology, Huhhot 010051)

Abstract The Al_2O_3 particles reinforced TDE-85 resin-based composite materials was prepared; surface modification technique was applied to the Al_2O_3 particles by using silicon hydride coupling agent (SCA). The effect of surface modification on mechanical properties was studied. The solid reaction temperature of composite materials was measured and the activation energy was calculated, the tensile fracture surface was observed with a scanning electron microscope. The experimental results show that when the content of Al_2O_3 particles is 2wt%, the reaction speed is faster. Moreover, when the content of silicon hydride coupling agent arrives at 4wt%, the surface modification of Al_2O_3 particles is the best, and the comprehensive mechanical properties of composite can be improved.

Key words Composite materials, Modification, Al_2O_3 , Silicon hydride coupling agent, Mechanical property

1 前言

纤维缠绕结构近年来广泛用于风力发电机的叶片、固体火箭发动机壳体以及其他压力容器壳体的制造。这些结构的力学性能不仅与纤维强度、纤维取向有关,还与纤维黏结剂的强度有很大关系。TDE-85 黏度低、固化强度高、耐热性好、与纤维的浸润性好,由其他有两个与纤维黏结力极好的缩水甘油酯基,是一种常用的纤维缠绕树脂基体^[1-2]。甲基四氢苯酐 (MeTHPA) 是一种低黏度 (25℃ 时黏度不高于 $40 \text{ mPa}\cdot\text{s}$) 液体固化剂^[3-4], 常温下容易和 TDE-85 混合,所以 TDE-85/MeTHPA 固化体系是一种非常适合纤维缠绕用的树脂基体。为了进一步提高纤维缠绕结构的力学性能,利用陶瓷颗粒增强 TDE-85/MeTHPA 树脂将会更大幅度改善缠绕体的力学性能,以满足其更高的使用要求。

陶瓷颗粒在环氧树脂及其他聚合物改性中已有广泛应用。目前应用于环氧树脂改性的无机粒子主要有氧化硅、层状硅酸盐黏土 (如蒙脱土、海泡石等)、碳酸钙、氧化钛和氧化铝等^[5-7]。通常情况下,陶瓷颗粒与 TDE-85 之间的结合性较差,通过表面改性,陶瓷颗粒很容易与环氧树脂分子发生键合作用,提高分子间的结合力。

本文选用 2wt% 的 Al_2O_3 粉体对 TDE-85/MeTHPA 固化体系进行改性,研究其对力学性能的影响,运用扫描电子显微镜分析其断口形貌,探讨颗粒增强树脂的机理。

2 实验

2.1 材料

TDE-85 为 4,5-环氧基环己烷-1,2-二甲酸二缩水甘油酯环氧树脂,由天津东化工厂生产,环氧

值为 0.85 eq/100 g; 固化剂为 70 酸酐, 由大连泰达化工有限公司生产, 酸酐含量 ≥ 40.5 g; 硅烷偶联剂 KH-560(SCA) 为试剂级, 由江苏省仪征市信德助剂厂生产, Al_2O_3 的平均粒径为 200 nm, 由大连路明纳米材料有限公司生产; 丙酮溶剂为分析纯, 由天津市永大化学试剂开发中心生产。

2.2 试样制备

实验选用的环氧树脂体系由 TDE-85、MeTHPA、EMI-2,4、SCA 和 Al_2O_3 组成, 前三者的质量比为 100:140:2。首先将 Al_2O_3 粉体放入溶有 KH-560 的丙酮中。磁力搅拌 5 min, 超声波处理 20 min 后, 缓慢加入配制好的环氧树脂体系, 控制 Al_2O_3 粉体在环氧树脂体系中为 2wt%。将含 Al_2O_3 颗粒的环氧树脂体系在 50℃ 水浴中机械搅拌 10 min, 再超声波处理 20 min, 然后静置脱除气泡, 浇入经过 90℃ 预热并涂有脱模剂的标准拉伸试样和冲击试样模具中, 按固化程序 100℃/2 h + 130℃/4 h + 150℃/3 h 升温固化。固化完成后冷却至 100℃ 左右脱模, 得到 Al_2O_3 颗粒增强环氧树脂复合材料试样。

2.3 测试方法

拉伸和冲击试样分别按照 GB/T 2568—1995 和 GB/T 2571—1995 制作, 拉伸试样尺寸为 50 mm×10 mm×4mm。拉伸试验采用济南试金集团 WDW-100A 型材料试验机, 拉伸速率为 2 mm/min。冲击试样选用无缺口试样, 尺寸为 80 mm×10 mm×4mm。在 XJJ-5 型冲击试验机上试验。采用德国耐驰公司 NETZSCH STA 409 型差热分析仪测定不同 Al_2O_3 用量的复合材料的固化反应温度, 采用荷兰产 Philips XL30 型扫描电镜对喷金处理的断口形貌进行分析。

3 结果及讨论

3.1 Al_2O_3 用量对复合材料固化反应活化能的影响

不同 Al_2O_3 用量对固化动力学的影响的试样组成比例为 TDE-85:MeTHPA:EMI-2,4:SCA = 100:140:2:4。图 1 为用 DSC 测试, 采用 Kissinger 法和 Ozawa 法计算出不同 Al_2O_3 用量复合材料的固化反应活化能。

Kissinger 法的方程通式^[8]为

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_p^2}\right) = \ln\left(\frac{AR}{E}\right) + \ln\left[-\frac{df(\alpha)}{d\alpha}\right]_{\alpha_p} - \frac{E}{RT_p}$$

式中, $\beta = dT/dt$ 代表升温速率, T_p 为放热峰温度, A 为 Arrhenius 指前因子, E 为活化能, R 为理想气体常数, $f(\alpha)$ 为固化度 α 的函数。经变换可以求出 E 。

$$E = -R \cdot \frac{d[\ln(\beta/T_p^2)]}{d(1/T_p)}$$

Ozawa 法^[9]是另一种常用的方法。其方程为

$$E \approx \frac{-R}{0.4567} \cdot \frac{\Delta \lg \beta}{\Delta(1/T_p)} = \frac{-R}{1.052} \cdot \frac{\Delta \ln \beta}{\Delta(1/T_p)}$$

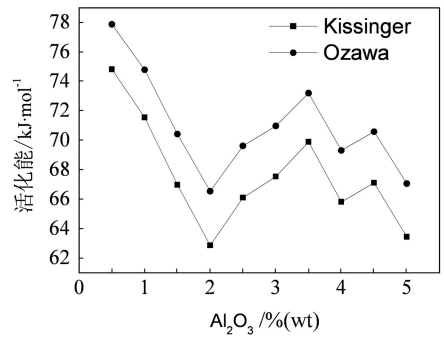


图 1 不同 Al_2O_3 用量复合材料的固化反应活化能

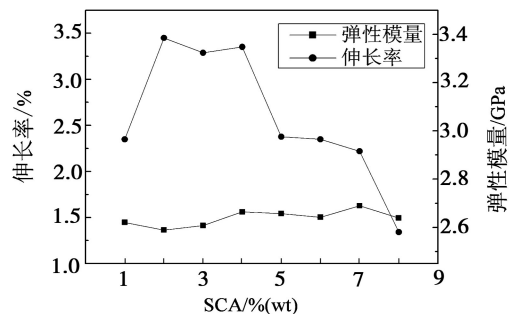
Fig. 1 Cure reaction activation energy factor of composites with different amount of Al_2O_3

从图 1 中可以看出, Ozawa 法和 Kissinger 法计算出的活化能值随 Al_2O_3 用量增加的变化趋势是相同的。由于环氧树脂酸酐固化反应速率主要受扩散控制^[10], Al_2O_3 加入环氧树脂固化体系中以后, 形成许多团簇, 这些团簇均匀地分布在环氧树脂分子、酸酐分子之间, 从而分子的运动快慢及分子链段弯曲变形的容易程度等就决定了固化反应的速率。活化能随着 Al_2O_3 用量的增加呈波浪型变化, 即随 Al_2O_3 的增加呈“降-升-降”。当 Al_2O_3 用量较低的时候, 表面改性剂中的羟基以及 Al_2O_3 表面的羟基和环氧基的反应对固化总反应的贡献比较大, 由于羟基和环氧基的反应温度比较低, 所以固化反应的活化能就降低了。但是, 随着 Al_2O_3 用量的增加, Al_2O_3 粒子对分子的扩散运动有阻碍作用, 当这种作用对固化反应的贡献大于羟基对固化反应的贡献时, 固化反应的活化能就开始升高。当 Al_2O_3 用量超过 3.5wt% 后, 固化反应的活化能又开始下降。这是因为, 比较高的 Al_2O_3 用量添加到环氧树脂中时, Al_2O_3 粒子间碰撞的机会增加, 容易形成较大的团聚体, 表面改性的效果变差。偶联剂硅烷醇上的羟基就有较大的剩余, 这些剩余的羟基会和环氧基发生反应, 羟基和环氧基的反应温度比较低, 降低了固化反应的活化能。当 Al_2O_3 为 2wt% 时为波谷, 此时说明固化反应速度最快。所以选用 2wt% 的 Al_2O_3 粉体对 TDE-85/MeTHPA 固化体系进行改性。

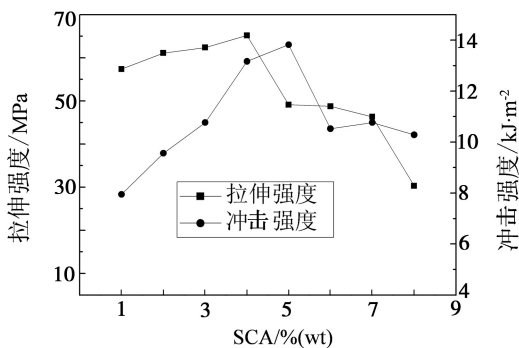
3.2 不同偶联剂用量对复合材料力学性能的影响

图 2 为复合材料的力学性能随偶联剂用量的变化曲线。由图 2 可以看出, 当偶联剂用量为 4wt% 时, 复合材料的拉伸强度达到了最大值 65.2 MPa。弹性模量为 2.66 GPa、最大伸长率 3.35% 和冲击强

度为 13.2 kJ/m^2 都处于较高的水平。这是因为偶联剂一方面可以对 Al_2O_3 粒子表面改性,另一方面,硅烷醇上的羟基还可以和环氧基发生反应,并且反应的活化能也比较低。当偶联剂用量比较低时,偶联剂中硅烷醇上的羟基全部用于 Al_2O_3 颗粒的表面改性,表面改性后的 Al_2O_3 颗粒与环氧树脂基体的界面结合随偶联剂用量的增加而越来越好,如果继续增加偶联剂用量,虽然 Al_2O_3 颗粒与基体的界面结合仍然比较好,但是由于偶联剂过量,硅烷醇上的羟基随之增加,致使固化反应速度过快,固化不完全、交联密度逐渐下降,导致复合材料的强度和韧性降低。



(a) 弹性模量及伸长率



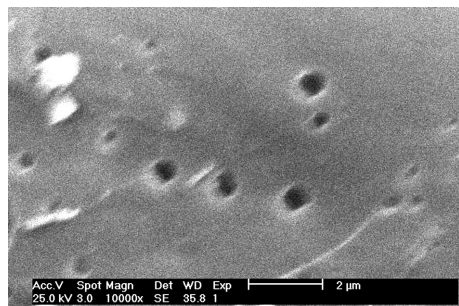
(b) 拉伸强度及冲击强度

图2 不同偶联剂用量的复合材料的力学性能

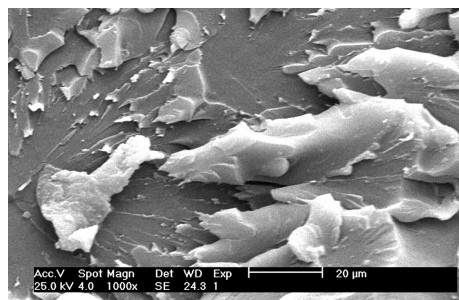
Fig. 2 Mechanical properties of composites with different content of SCA

3.3 拉伸试样断口分析

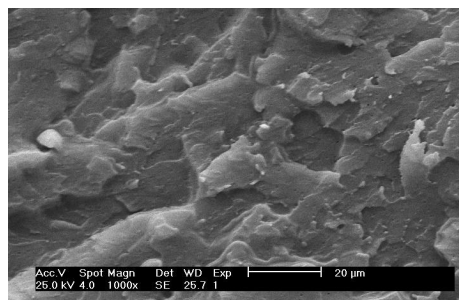
图3是不同偶联剂用量复合材料拉伸断口的扫描电镜照片。图3(a)中的孔洞为拉伸变形和断裂过程中 Al_2O_3 颗粒脱落所致。可见所添加的 Al_2O_3 颗粒的尺寸约为 $0.1\text{--}0.5 \mu\text{m}$,而且颗粒分布比较均匀,说明采用本工艺能够很好地将 Al_2O_3 颗粒分散在树脂的基体中。图3(c)和图3(e)中出现较多的光滑平台,脆性断裂特征非常明显。而图3(d)中,光滑平台较少,撕裂的现象比较明显,说明 $4\text{wt}\%$ 的偶联剂用量对 Al_2O_3 颗粒表面改性效果较好,该材料具有较好的塑性和强度。



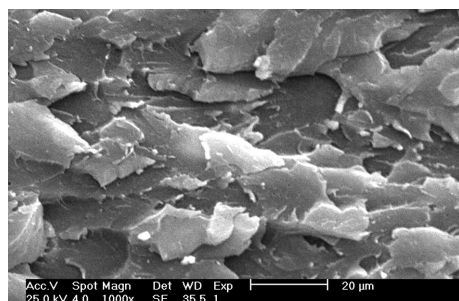
(a) 4wt% (高倍)



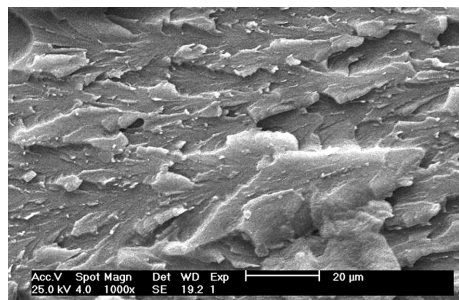
(b) 1wt%



(c) 2wt%



(d) 4wt%



(e) 6wt%

图3 不同偶联剂用量复合材料拉伸断口扫描电镜照片

Fig. 3 SEM images of tensile fracture morphology of composites with different content of SCA

4 结论

(1) Al_2O_3 用量在 2wt% 时,使固化反应活化能降低,固化温度也相应降低,此时固化反应最快。

(2) 当硅烷偶联剂用量为 4wt% 时,冲击强度为 13.2 kJ/m^2 ;拉伸强度为 65.2 MPa;弹性模量为 2.66 GPa;最大伸长率为 3.35%,此时对 Al_2O_3 颗粒的表面改性综合效果最好。

参考文献

[1] 李志君,李学成. 中温固化环氧树脂复合材料基体的研究[J]. 热固性树脂. 1997(4):25-29

[2] 陈伟明,王成忠,周同悦,等. 湿法缠绕用 T800 碳纤维复合材料基体研究[J]. 化工新型材料,2005,33(12):45-47

[3] Boey F Y C, Qiang W. Experimental modeling of the cure kinetics of an epoxy-hexaaminhydro-4-methylphthalicanhydride (MHPA) system [J]. Polymer, 2000, 41:2081-2094

[4] 吴健伟,于昕,付刚,等. 甲基四氢苯酐中温固化低粘环氧树脂体系研究[J]. 化学与粘合. 2001(4):160-161

[5] Chisholm N, Mahfuz H, Rangari V K, etc. Fabrication

and mechanical characterization of carbon/SiC-epoxy nanocomposites [J]. Composite Structures, 2005,67:115-124

[6] Lee H, Mall S, He P, etc. Characterization of carbon nanotube/nanofiber-reinforced polymer composites using an instrumented indentation technique [J]. Composites:Part B, 2007, 38:58-65

[7] Wu J, Yang S, Gao S, etc. Preparation, morphology and properties of nano-sized Al_2O_3 /polyimide hybrid films [J]. European Polymer Journal, 2005, 41:73-81

[8] 刘振海. 热分析导论[M]. 北京:化学工业出版社, 1991

[9] 胡荣祖,史启祯. 热分析动力学[M]. 北京:科学出版社, 2001

[10] Pang K P, Gillham J K. Competition between cure and thermal degradation in a high T_g epoxy system: effect of time and temperature of isothermal cure on the glass transition temperature [J]. Journal of Applied Polymer Science, 1990, 39:909-933

(编辑 任涛)

欢迎订阅 2011 年《化学推进剂与高分子材料》

《化学推进剂与高分子材料》是由黎明化工研究院主办,中国聚氨酯工业协会、全国化学推进剂信息站协办的国内外公开发行的化工科技期刊,是《中国期刊网》、《中国学术期刊(光盘版)》全文收录期刊,《万方数据—数字化期刊群》全文收录期刊,《中国核心期刊(遴选)数据库》来源期刊,《中国学术期刊综合评价数据库》统计源期刊。

本刊主要报道聚氨酯、胶黏剂、涂料、工程塑料等高分子材料,化学推进剂原材料以及精细化工等相应专业研究论文、专论与综述、生产实践经验总结、新产品和新知识介绍、国内外科技信息及市场动态等。

本刊内容新颖,信息量大,印刷质量好,在全国化工系统中有一定影响。在 1993,1996,2002 年全国石化系统化工期刊评比中连获优秀期刊奖。2006 年荣获第六届全国石油和化工行业优秀期刊(专业技术类)二等奖。

本刊为双月刊。国内刊号为 CN 41-1354/TQ,国际刊号为 ISSN 1672-2191,广告经营许可证号为 4103002000011。采用国际标准大 16 开,由专业印刷厂精心承作。彩色封面印刷,设计装潢精美,正文内容及插页广告均用铜版纸。内地:每期定价 15 元,全年定价 90 元;港澳台:50 美元/年(400 港元/年);国外:60 美元/年。皆含邮资。国内读者可在全国各地邮局订阅(邮发代号 36-399),也可通过银行或邮局汇款至本编辑部订阅,同时本刊又参加了全国非邮发报刊联合发行等,以方便单位和个人订阅。竭诚欢迎订阅者随时来电来函索取订单。真诚欢迎您订阅、投稿以及发布广告!

本刊地址:河南省洛阳市王城大道 69 号(471000)联系人:徐梅青 王喜荣

联系电话:0379-62301694 62303751 户名:黎明化工研究院

传 真:0379-62307056 开户行:建设银行洛阳西工支行

E-mail:lminfo2000@yahoo.com.cn 账 号:41001504110050004145