

·研究简报·

透闪石/环氧树脂复合材料性能研究*

郑亚萍** 陈青华 陈立新 狄西岩 宁荣昌

(西北工业大学理学院应用化学系 西安 710072)

关键词 透闪石, 复合材料, 环氧树脂

环氧树脂是一类综合性能较好的热固性树脂,为了扩大其应用范围,通常的办法是采用纤维进行增强.目前,许多研究工作者采用纳米粒子、粘土对其进行改性,所用的粘土包括各种有机蒙脱土、高岭土等,作者曾采用海泡石对环氧树脂进行改性,使环氧树脂的各项力学性能得以提高^[1],然而采用透闪石对环氧树脂进行改性,还鲜见相关报道.透闪石是一种带有极性基团的天然矿物,属链状钙镁硅酸盐矿物,分子呈双螺旋结构,长径比为24:1,分子式为 $\text{Ca}_2\text{Mg}[\text{Si}_4\text{O}_{11}]_2(\text{OH})_2$,粉碎后表面有Si—OH等官能团.透闪石是双链硅酸盐矿物, $[\text{SiO}_4]$ 四面体结构如图1、2所示.它属于单斜晶系,晶体呈长柱状、针状、集合体为放射状或纤维状^[2,3].采用透闪石对ABS、PVC、尼龙66进行改性,可使复合材料的各项力学性能得以提高^[4-8].本文采用透闪石、环氧树脂制备复合材料,通过各种方法研究透闪石对环氧树脂性能的影响.

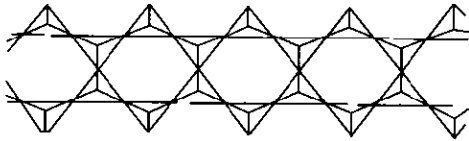


Fig. 1 Tetrahedron structure of tremolite double chain

1 实验

环氧树脂 CYD-128, 环氧值 0.51 ~ 0.54 eq/100g, 岳阳石油化工总公司; 液态甲基四氢苯酐 JHB-590, 酯化值 660 ~ 685, 大连金世化工有限公司; 丙酮, 工业品, 西安化学试剂厂; 透闪石, 陕西矿物化工研究所.

透闪石矿经搅拌分散于水中, 除去杂质, 用稀

盐酸处理, 过滤, 水洗, 烘干, 粉碎. 经与十二烷基季铵盐进行表面改性后使用. 在搅拌状态下把经处理的有机透闪石加入到丙酮中, 然后用超声波处理 20 min, 使有机透闪石充分分散. 在搅拌状态下, 将上述透闪石/丙酮混合物和环氧树脂混合均匀, 脱出溶剂, 升温至 130℃, 强烈搅拌, 反应 1 h. 冷却后加入适量的固化剂, 混合均匀, 抽空脱气泡后浇入涂有脱模剂并预热好的钢模具中, 经程序升温固化完全后, 冷却脱模.

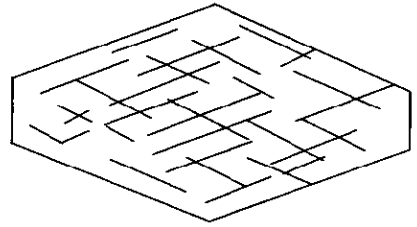


Fig. 2 Transverse section of tremolite

复合材料弯曲性能按 GB/T2570-1995 测试, 冲击强度按 GB/T2571-1995 测试. 研究中使用的主要仪器包括, 透射电镜仪, H-600 型(样品表面喷金); 热机械分析仪, DDV III EA, (温度范围 0 ~ 200℃, 升温速率 2 K/min, 频率 11 Hz).

2 透闪石对环氧树脂力学性能的影响

透闪石是双链硅酸盐矿物, 它属于单斜晶系, 晶体呈长柱状、针状, 集合体为放射状或纤维状, 经十二烷基季铵盐阳离子进行处理后, 有机透闪石可在有机介质中得到良好的分散, 经与聚合物熔融共混, 可得到纳米复合材料. 制备有机透闪石含量分别为 1%、2%、5%、8% 的复合材料, 分别测试其冲击强度、弯曲强度、弯曲模量, 结果见图 3、4、5. 由图可见, 随着有机透闪石含量增加, 冲击

* 2005-03-30 收稿, 2005-07-05 修稿; ** 通讯联系人, E-mail: zhengyp@nwpu.edu.cn

强度增加,当有机透闪石含量为 5% 时,冲击强度最高,比纯基体提高了 2 倍.当有机透闪石含量为 8% 时,冲击强度的增强效果降低.随着有机透闪石含量增大,弯曲强度和弯曲模量逐渐提高,当有机透闪石含量为 5% 时,增强效果最佳,弯曲强度提高近 1 倍,弯曲模量提高 0.5 倍,随着有机透闪石含量增大为 8% 时,有机透闪石使体系的粘度进一步增大,有机透闪石的分散越来越困难,从而使体系的弯曲强度和弯曲模量降低.也就是说,当有机透闪石含量为 5% 时,有机透闪石复合材料的冲击强度、弯曲强度、弯曲模量最佳.有机处理后的透闪石红外曲线见图 6,在 $950 \sim 810\text{cm}^{-1}$ 处有 Si—OH 的伸缩振动峰,可见表面含有一定量的 Si—OH,可以参与环氧树脂的固化,在一定程度上增加了体系的交联密度,使体系的弯曲强度与弯曲模量增加.

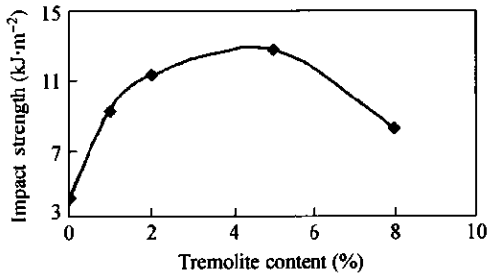


Fig. 3 The effect of tremolite content on impact strength

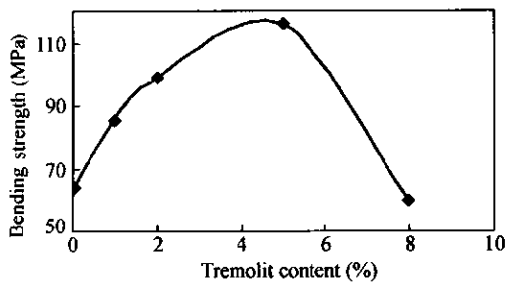


Fig. 4 The effect of tremolite content on bending strength

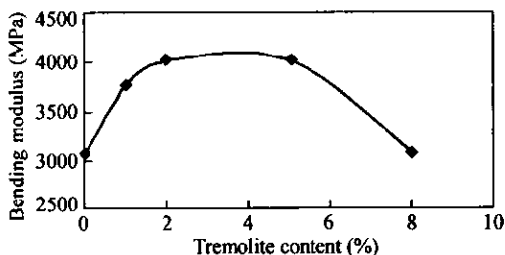


Fig. 5 The effect of tremolite content on bending modulus

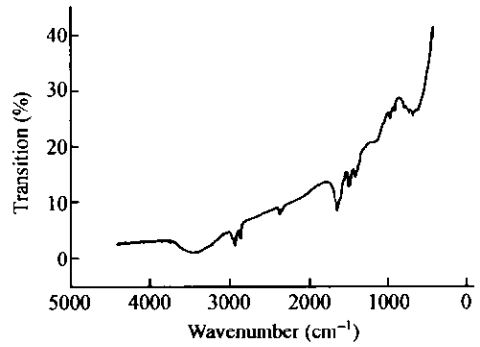


Fig. 6 FT-IR spectra of tremelite

3 有机透闪石在环氧树脂中的分散情况

纤维状的有机透闪石在环氧树脂中的分散情况影响其力学增强效果,采用透射电镜观察有机透闪石在树脂中的分散情况,不同有机透闪石含量的复合材料 TEM 照片见图 7,图中的黑线表示分散的有机透闪石.可见有机透闪石在基体中分散成纳米级的微纤维,随着有机透闪石含量增加,有机透闪石的分散越来越困难,当含量为 8% 时,团聚体增多,致使增强效果降低.

4 冲击断口性能

有机透闪石的加入使复合材料的冲击强度得以大幅度提高.冲击强度提高的程度主要由有机透闪石的分散情况决定,当有机透闪石均匀地分散于基体之中时,当基体受到冲击时,粒子与基体之间产生微裂纹(银纹);同时粒子之间的基体也产生塑性变形,吸收冲击能,从而达到增韧的效果.但若填料用量过大,微裂纹易发展成宏观开裂,体系性能变差.另外,刚性无机粒子的存在产生应力集中效应,易引发周围树脂产生微裂纹,吸收一定的变形功^[9].图 8 为不同含量复合材料冲击端口 SEM 照片,图中(a)为未加纳米粒子的复合材料的冲击断口照片,有清晰的河流线,断面平滑,裂纹较少,说明形成的新表面少,吸收冲击能少.随着有机透闪石的加入,形成的新表面多,吸收冲击能多,冲击强度高.当有机透闪石含量为 5% 时(图 d),冲击强度最高,冲击端口的新表面最多.

5 动态力学性能

从图 9、10 可以看出,在不同的温度下,几个体系的动态储能模量和损耗模量均有一定程度的提高.复合材料的储能模量均比纯树脂高,而且随

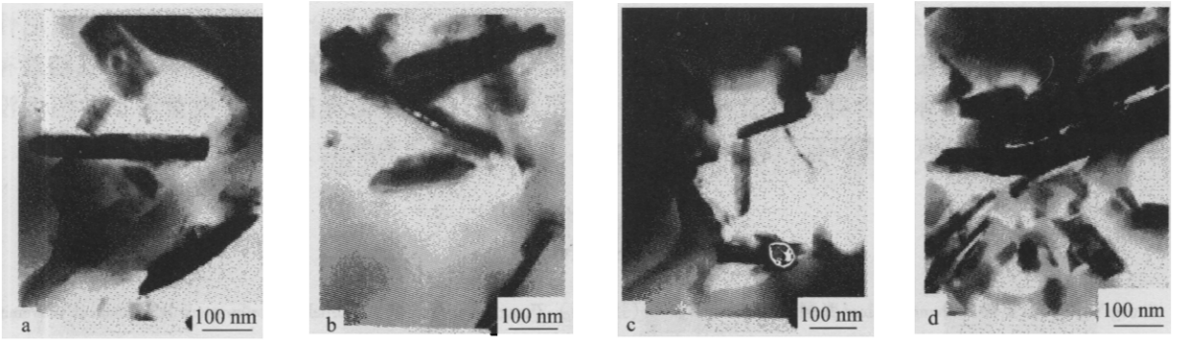


Fig.7 TEM of tremolite composite
The tremolite content of a), b), c), d) is 1%, 2%, 5%, 8%, respectively.

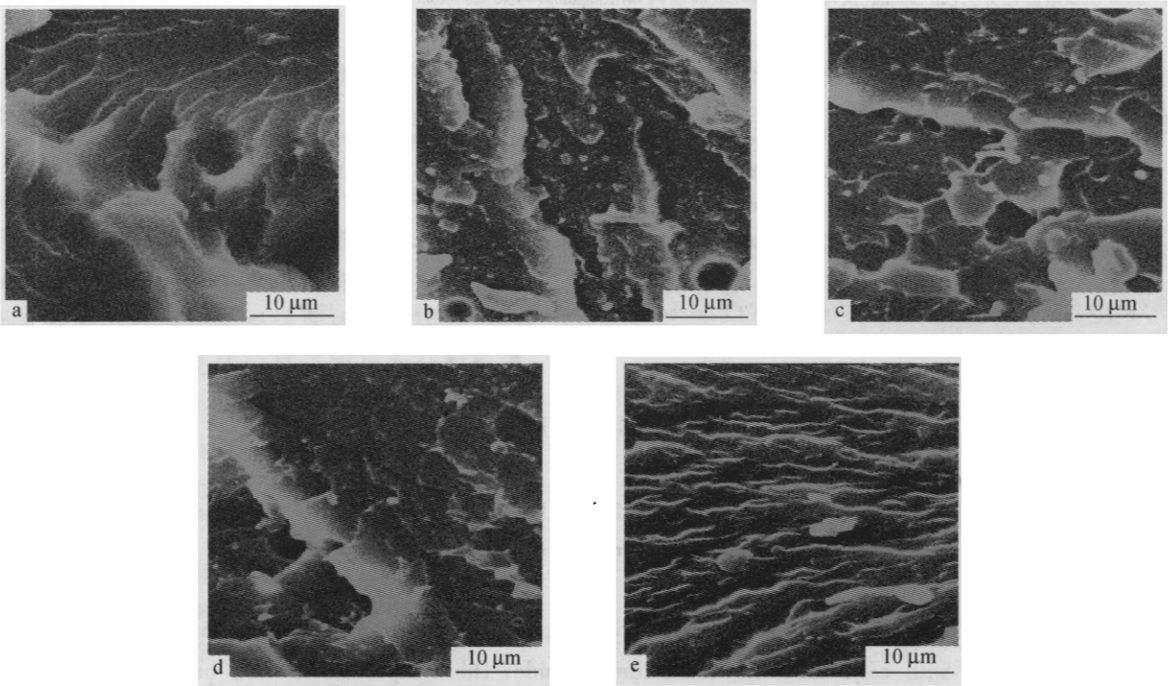


Fig.8 SEM of tremolite composite
The tremolite content of a), b), c), d), e) is 0%, 1%, 2%, 5%, 8%, respectively.

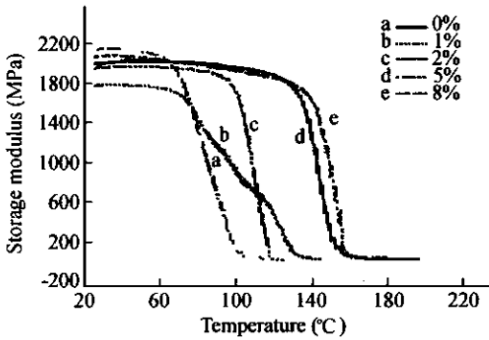


Fig. 9 Storage modulus versus temperature

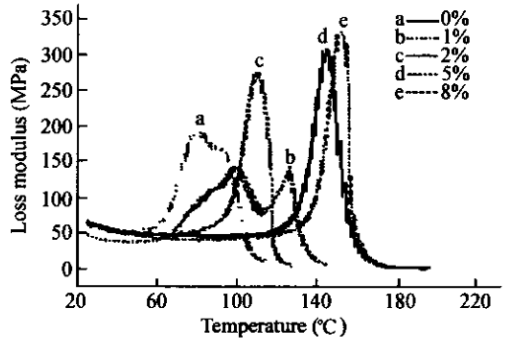


Fig. 10 Loss modulus versus temperature

随着含量的增加,储能模量提高的幅度有所不同,说明有机透闪石复合材料比纯树脂具有较高的刚性和抗变形能力,这是因为有机透闪石具有高的表面能和很大的化学活性,对临界的原子或分子存

在强烈的物理吸附作用,使得有机透闪石与环氧树脂分子之间存在很强的分子间力,限制了高分子运动,使得高分子链段内旋转的位垒增大,复合材料中聚合物分子链段必须获得更高的能量,才

能克服分子内转能的位垒,实现链段运动,也就是说,复合材料的弯曲强度和弯曲模量在一定范围内会升高.这与一般纳米聚合物的复合材料的性能基本一致^[10,11].随着有机透闪石的加入,损耗模

量均增加,说明该复合材料在该温度段的阻尼性能随温度的升高而提高,另外还可以看出,随着有机透闪石添加量的提高,损耗模量增加的幅度没有明显的线性关系.

REFERENCES

- 1 Zheng Yaping(郑亚萍), Zhang Guobin(张国彬), Zhang Wenyun(张文云), Zhang Aibo(张爱波). Journal of Northwestern Polytechnical University (西北工业大学学报), 2004, 22(5): 614 ~ 617
- 2 Gao Yachun(高雅春), Gen Lian(耿谦). Pottery(陶瓷), 2003, (3): 47 ~ 50
- 3 McDonald J C, McDonald A D, Hughes J M. Occupational Hygiene, 1999, 43(7): 439 ~ 442
- 4 Chen Guifen(陈桂芬), Qin Shuhui(钦曙辉), Gao Ge(高歌), Ma Rongtang(马荣堂). Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Jilinensis(吉林大学自然科学学报), 1998, (2): 77 ~ 80
- 5 Gao Ge(高歌), Qin Shuhui(钦曙辉), Ma Rongtang(马荣堂), Chen Guifang(陈桂芳). Polymer Materials Science and Engineering(高分子材料科学与工程), 1998, (4): 114 ~ 116
- 6 Zheng Shuilin(郑水林), Qian Baitai(钱柏太), Lu Shouci(卢寿慈). China Powder Science and Technology(中国粉体技术), 2000, 6(2): 1 ~ 4
- 7 Zhuang G Q, Gui Y, Yang Y M, Li B Y, Zhang J X. Journal of Applied Polymer Science, 1998, 69(3): 589 ~ 598
- 8 Wang Jikui(汪济奎). PVC(聚氯乙烯), 1995, (4): 12 ~ 15
- 9 Liu Xiaohui(刘晓辉), Fan Jiaqi(范家起), Li Qiang(李强), Zhu Xiaoguang(朱晓光), Qi Zongneng(漆宗能). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2000, (5): 563 ~ 567
- 10 Kodqier P, Kalqaonkar R, Hambir S, Bulakh N, Jog J P. Journal of Appolymer Science, 2001, 81: 1786 ~ 1792
- 11 Sun Y Y, Qian X F, Yin J, Huang J C, Ma X D, Zhu Z K. Journal of Materials Research, 2001, 16(10): 2922 ~ 2927

STUDIES ON TREMOLITE/EPOXY COMPOSITES

ZHENG Yaping, CHEN Qinghua, CHEN Lixin, DI Xiyan, NING Rongchang

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

Abstract Tremolite as a filling material influences the properties of epoxy matrix. Before making composites, the tremolite was treated with cetyl trimethyl ammonium bromide. The composite was first prepared with organic tremolite, epoxy CYD-128 and curing agents. The changes of surface properties of organic tremolite were investigated using FT-IR. The impact strength, bend strength and bend modulus of tremolite/epoxy composites were studied with the tremolite content varied from 1% to 8% by mass. The fracture morphology of the impact specimens was observed by scanning electron microscope (SEM), and the tremolite dispersion was observed with tunnel electron microscope (TEM). The investigation of the thermo-mechanical behavior was performed by dynamic-mechanic thermal analysis (DMA). As a result, when tremolite was installed, the bend strength increased by 100% up to 118 MPa compared with the neat epoxy. The bend modulus increased from 3100 GPa to 4100 GPa. The impact strength increased by 200% up to 13 kJ/m² compared with the neat epoxy. Significant improvements in the mechanical properties of the resulting composites were illustrated in the storage modulus. From the surface analysis, it was found that surface was organic. Tremolite was dispersed well in epoxy matrix as fiber state, so it enhances the mechanical properties of epoxy matrix.

Key words Tremolite, Epoxy resin, Composite