

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2012.08.004

钛酸钾晶须增强不饱和聚酯树脂的力学性能

刘琳^{1,2}, 侯非²

(1. 先进土木工程材料教育部重点实验室, 上海 201804; 2. 同济大学材料科学与工程学院, 上海 201804)

摘要:应用硅烷偶联剂、硬脂酸和钛酸酯偶联剂对钛酸钾晶须(PTW)进行表面处理,考察了偶联剂种类和钛酸钾晶须用量对不饱和聚酯树脂(UP)/PTW复合材料力学性能的影响,用扫描电子显微镜观察了纯UP及UP/PTW复合材料的断面形貌。结果表明,用3种偶联剂表面改性的PTW能够显著提高UP的力学性能,其中以硬脂酸为最好。经过硬脂酸表面改性的PTW能够较好地分散在树脂基体中,当硬脂酸表面改性的PTW质量分数为2.5%时,UP/PTW复合材料的拉伸强度和冲击强度分别提高约57%和39%。

关键词:钛酸钾晶须; 不饱和聚酯树脂; 硬脂酸; 力学性能

中图分类号: TB321, TQ323.42 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2012)08-0020-03

Mechanical Properties of Potassium Titanate Whiskers Reinforced Unsaturated Polyester Resin

Liu Lin^{1,2}, Hou Fei²

(1. Key Laboratory of Advanced Civil Engineering Materials, Ministry of Education, Shanghai 201804, China;

2. School of Material Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 201804, China)

Abstract: Surface modification of potassium titanate whiskers (PTW) with three kinds of coupling agent of silane, stearic acid and titanate was studied. The effects of PTW content and the three coupling agents on the mechanical properties of the unsaturated polyester resin (UP)/PTW composites were studied. The fracture morphologies of UP and UP/PTW composites were characterized by SEM. The experimental results showed that the mechanical properties of UP were improved significantly when adding PTW modified with the three coupling agents, particularly the effect of stearic acid was the best. PTW modified with stearic acid could disperse homogenously in the UP, when the mass fraction of PTW modified with stearic acid was 2.5%, the tensile strength and impact strength of UP/PTW composite were improved by 57% and 39%.

Keywords: potassium titanate whisker; unsaturated polyester resin; stearic acid; mechanical property

不饱和聚酯树脂(UP)作为一种热固性材料,具有质轻、耐腐蚀、电绝缘、价格低廉等优点^[1],其发展迅速,目前我国UP的产量已超过百万吨。但其固化物硬而脆、冲击性能差、收缩率高达6%~7%,使其应用受到一定限制。因此UP的改性和增强增韧研究一直受到关注^[2-4]。钛酸钾晶须(PTW)是一种新型针状短纤维,是新一代高性能复合材料增强剂,具有优良的力学性能,且物理性能、化学性能稳定,耐腐蚀性良好,耐磨^[5]。目前,PTW已广泛用于聚丙烯、聚氯乙烯、尼龙、聚碳酸酯及环氧树脂等的增强^[6-7]。但PTW增强UP的研究未见报道。笔者根据PTW独特的针状短纤维特征,将其进行表面改性后加入UP中,以期提高UP的力学性能。

1 实验部分

1.1 主要原材料

UP: 307-3, 上海新华树脂厂;

过氧化环己酮、环烷酸钴: 上海新华树脂厂;

PTW: 工业品, 上海晶链冶金材料科技有限公司;

硅烷偶联剂: KH-570, 分析纯, 上海耀华化工厂;

钛酸酯偶联剂: NDZ-201, 分析纯, 南京曙光化工厂;

硬脂酸: 分析纯, 国药控股有限公司;

丙酮: 化学纯, 国药控股有限公司。

1.2 主要仪器与设备

摆锤式简支梁冲击试验机: XCI-50型, 承德市宝华电器有限公司;

电子拉力试验机: RGT-5A型, 深圳市瑞格尔

联系人: 刘琳, 副教授, 工学博士, 主要从事功能高分子的合成和改性等方面的研究

收稿日期: 2012-05-14

仪器有限公司;

场发射环境扫描电子显微镜(SEM): Quanta200 FEG 型,美国 FEI 公司。

1.3 试样制备

取 250 g PTW 放入 80℃烘箱内干燥 1 h,备用。将一定量的偶联剂加入丙酮溶液中,在超声振荡作用下使其完全混溶,然后缓慢加入一定量干燥后的 PTW,分散均匀,置于 80℃的烘箱中烘干后待用。

在 100 质量份 UP 中分别加入一定量上述制备好的 PTW,2.5 份固化剂过氧化环己酮和 2.0 份促进剂环烷酸钴,迅速搅拌均匀,并将混合物在真空干燥箱中进行真空脱气,然后将混合物倒入按力学性能测试尺寸制备的模具中进行固化,在室温下固化 24 h 后从模具中取出,放入 65℃烘箱中固化 24 h,再在常温下放置 24 h,制得标准试样。

1.4 性能测试和结构表征

冲击强度按 GB/T 1843-2008 测试;

拉伸性能按 GB/T 1040-2006 测试;

微观形貌观察:将试样于液氮下脆断,断面经喷金处理,用 SEM 观察断面形貌。

2 结果和讨论

2.1 偶联剂种类对 UP/PTW 复合材料力学性能的影响

由于 PTW 的尺寸较小,具有较高的表面活性和活化能,在树脂基体中均匀分散困难,极易形成团聚体,从而影响复合材料的性能。为了使复合材料内部的 PTW 分散均匀,能较好地传递载荷,一般采用偶联剂对 PTW 进行表面处理。分别采用硅烷偶联剂 KH-570、硬脂酸和钛酸酯偶联剂 NDZ-201 对 PTW 进行表面处理,以增强 PTW 和 UP 基体之间的结合。各偶联剂的用量为 PTW 质量的 2%。不同偶联剂对 UP/PTW 复合材料力学性能的影响见表 1。

表 1 偶联剂种类对 UP/PTW 复合材料力学性能的影响

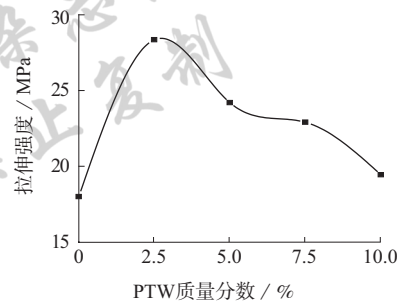
力学性能	纯 UP	UP/ 处理 PTW		
		未处理 PTW	KH-570	硬脂酸 NDZ-201
拉伸强度 / MPa	18.01	20.16	25.96	28.35 23.85
冲击强度 / kJ·m ⁻²	5.75	6.55	7.89	8.00 8.54

从表 1 可以看出,PTW 的加入可以提高 UP 的力学性能,加入经过表面处理的 PTW 能够显著提高 UP 的力学性能。这是因为 PTW 和 UP 基体之间通过范德华力和化学键紧密地结合在一起,形成了强度高于纯 UP 基体的界面区域。这些区域能够有效地把 UP 受到的载荷传递给强度比 UP 大很多

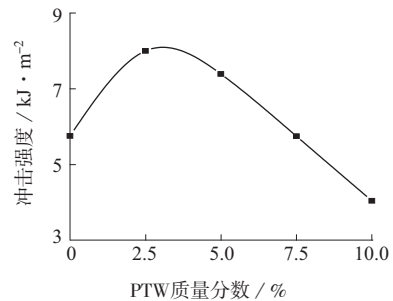
的 PTW,从而增强复合材料的强度。而偶联剂易于在 PTW 表面均匀分散,可有效“包裹”住 PTW,从而在 PTW 与 UP 基体之间形成一座“桥梁”,能够更有效地把载荷传递给 PTW。采用 KH-570、硬脂酸和 NDZ-201 对 PTW 进行表面处理后,复合材料冲击强度的提高幅度差别不大,但拉伸强度的提高有明显的不同,以硬脂酸为最好, KH-570 次之, NDZ-201 最弱。所以在后期的实验中以硬脂酸作为表面改性剂。

2.2 PTW 用量对 UP/PTW 复合材料力学性能的影响

选用硬脂酸用量为 PTW 质量的 2% 对 PTW 表面进行改性处理。将处理后的 PTW 按不同比例加入 UP 中进行实验, UP/PTW 复合材料的力学性能测试结果见图 1。



(a)



(b)

a—拉伸强度; b—冲击强度

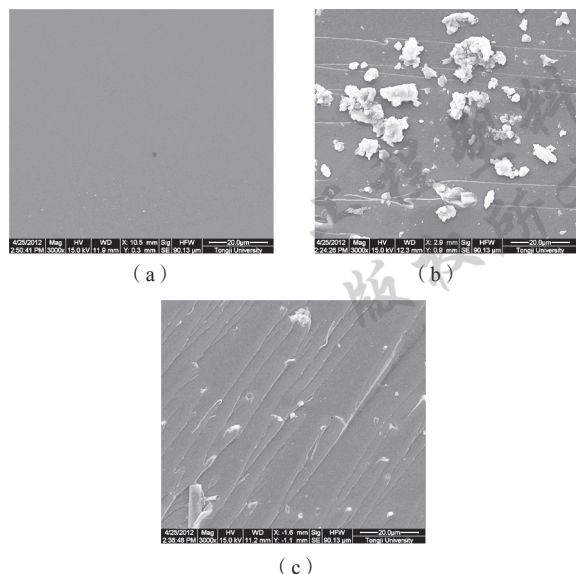
图 1 PTW 用量对 UP/PTW 复合材料力学性能的影响

由图 1 可以看出, PTW 的加入明显改变了 UP 的拉伸强度和冲击强度。当 PTW 质量分数低于 2.5% 时,复合材料的力学性能随着 PTW 用量的增加而增加;当 PTW 质量分数为 2.5% 时,复合材料的力学性能最佳,其拉伸强度由未添加 PTW 时的 18.01 MPa 增至 28.35 MPa,冲击强度由无 PTW 时的 5.75 kJ/m² 增至 8.00 kJ/m²;当 PTW 质量分数高于 2.5% 时,复合材料的力学性能随着 PTW 用量的增加而下降。

UP/PTW复合材料的力学性能随着PTW用量的增加先上升后下降的变化趋势是由PTW阻碍裂纹扩展、应力集中以及界面效应等因素共同作用导致的结果^[8]。当PTW质量分数低于2.5%时,PTW能够阻碍裂纹的扩展,同时由于PTW与UP基体的界面效应能够将UP基体受到的载荷有效地传递给强度比UP基体大得多的PTW,从而提高了复合材料的力学性能。当PTW质量分数高于2.5%时,应力集中的破坏效应占主导地位。PTW用量的增加导致PTW在UP基体中无法分散均匀,使得PTW无法与UP基体充分接触,出现团聚现象,导致复合材料内部容易产生缺陷,从而使复合材料的力学性能下降。

2.3 UP/PTW复合材料断面的SEM分析

图2为UP及UP/PTW复合材料断面的SEM照片,其中,复合材料中PTW的质量分数为2.5%。



a—纯UP; b—UP/未处理PTW复合材料;
c—UP/硬脂酸处理PTW复合材料

图2 UP及UP/PTW复合材料断面的SME照片

从图2可以看出,纯UP的断面比较光滑平整,而添加了PTW的UP复合材料的断面呈现裂纹扩展台阶状表面,表明UP/PTW复合材料已经由脆性断裂转变为韧性断裂,PTW的加入起到了良好的增强增韧效果。从图2b可以看出,未处理的PTW在UP中分散不均,出现团聚现象,PTW裸露在UP

基体的外面,并且还存在PTW脱落形成的孔洞。表明未经过偶联剂处理的PTW与UP的界面结合不强,虽然能够提高复合材料的力学性能,但是效果不明显。从图2c可以看出,经过硬脂酸处理过的PTW在UP中分散均匀,几乎没有团聚现象,PTW大多被包裹在UP基体内部,并且PTW与UP基体之间的界面非常模糊。表明硬脂酸处理后的PTW与UP基体能够形成结合非常好的两相界面,从而大大提高了UP/PTW复合材料的拉伸强度和冲击强度。

3 结论

(1)PTW能有效提高UP/PTW复合材料的拉伸强度和冲击强度,起到了增强增韧的作用,UP/PTW复合材料的断裂破坏由脆性断裂转变为韧性断裂。

(2)未经过偶联剂处理的PTW对UP的增强增韧作用有限,需要对PTW进行表面处理后才能更有效地提高UP/PTW复合材料的力学性能。在偶联剂KH-570、硬脂酸和NDZ-201中,硬脂酸对PTW的处理效果最佳。

(3)经过硬脂酸表面改性后的PTW加入UP中,UP/PTW复合材料的力学性能随着PTW用量的增加出现先上升后下降的趋势。当PTW质量分数为2.5%时,UP/PTW复合材料的力学性能最佳,其拉伸强度和冲击强度分别提高约57%和39%。

参考文献

- [1] 李永超,张毅,马秀清,等. 纳米CaCO₃增强增韧不饱和聚酯树脂(UPR/CaCO₃)的研究[J]. 塑料,2004(4):50-53.
- [2] 王惠,宋利园,王晓钧,等. 硅烷偶联剂改性玻璃微珠用于不饱和聚酯树脂[J]. 热固性树脂,2011(3):36-40.
- [3] 徐状,杜芳林. 纳米TiO₂在不饱和聚酯中的分散性及力学性能[J]. 青岛科技大学学报(自然科学版),2010(3):234-237.
- [4] 唐克亚,冯光柱,尹国强,等. 无机纳米粒子增韧改性不饱和聚酯树脂的研究进展[J]. 化工新型材料,2011(12):24-27.
- [5] 景晓明,卢佳美,马晨,等. 钛酸钾晶须研究现状及发展前景[J]. 西南民族大学学报(自然科学版),2008(3):539-544.
- [6] 刘琳,赵磊,李琳. 钛酸钾晶须在环氧树脂中的应用研究[J]. 工程塑料应用,2008,36(3):13-16.
- [7] 赵泉林,贾志军,李晓刚,等. SiC颗粒增强不饱和聚酯树脂复合材料的力学性能[J]. 热固性树脂,2010(2):23-26.

亚太地区首套叔碳酸乙烯酯项目在陕投产

世界第二套、亚太地区首套叔碳酸乙烯酯项目建成投产仪式6月12日在山西三维集团举行。

该项目由三维集团与美国迈图特殊化学品公司共同出

资建设,总投资1.1亿元,年生产能力2.5万t。该项目的成功建设,对提高山西三维集团的盈利水平和抗风险能力具有重大战略意义。同时,也有利于美国迈图公司扩大和拓展亚太市场。(慧聪网)