

贝壳微粉改性 EP 复合材料的力学及摩擦学性能研究

蒋学文¹ 朱红旗² 季根忠² 徐金城¹ 齐陈泽²

(1. 兰州大学物理科学与技术学院材料系, 兰州 730000; 2. 绍兴文理学院应用化学研究所, 绍兴 312000)

摘要 以贝壳微粉为刚性填料,研究了硅烷偶联剂对贝壳微粉改性环氧树脂复合材料性能的影响。测试了该复合材料的力学、摩擦磨损等性能,利用扫描电子显微镜对其试样摩擦面和对偶环的形貌进行了观察。结果表明,偶联剂的加入优化了贝壳微粉在环氧树脂基体中的分散,有效地改善了材料的力学和摩擦学性能。

关键词 贝壳微粉 环氧树脂 力学性能 摩擦学性能

环氧树脂 (EP) 是一种高性能的热固性塑料^[1],在涂料、胶粘剂、复合材料等领域应用较广泛。但由于其三维交联网络结构特点所限^[2],纯 EP 的耐磨性能较差,通常要与其它填料复合以使其性能得到进一步的改善。贝壳是一种廉价的天然资源,它含有大量特征尺寸在亚微米级至纳米级的结晶无机物,并通过有机物将上述无机物粘结起来,保证了贝壳具有很高的硬度和强度,同时又具有很好的韧性,所以贝壳是一种天然的有机/无机杂化材料^[3]。但通常情况下,由于填料与聚合物基体之间相容性较差,往往需要借助偶联剂进行桥联。而 KH-550 硅烷偶联剂(γ -氨丙基三乙氧基硅烷)的主要特点就是分子中含有极性和非极性部分,能同时与极性物质和非极性物质产生具有一定结合力的化合物。其中有机官能团可与树脂基体中的有机官能团发生化学结合;乙氧基团易水解成硅醇而与填料表面的羧基、羟基和氧化物反应,生成稳定的硅氧键^[4]。贝壳微粉中的有机成分主要为氨基酸等^[5],表面存在羧基和羟基。因此通过使用硅烷偶联剂可望在贝壳微粉与 EP 基体的界面之间架起“分子桥”,有效改善界面层的粘结强度,从而改善复合材料的微观及宏观性能。

笔者就硅烷偶联剂对贝壳微粉改性 EP 复合材料力学及摩擦学性能的影响进行了研究和探讨。

1 实验部分

1.1 主要原材料

EP: E-51, 蓝星新材料无锡树脂厂;

贝壳: 三角蚌, 浙江诸暨珍珠养殖场;

硅烷偶联剂: KH-550, 杭州沸点化工有限公司;

脱模剂: 7501 高真空硅, 浙江富阳金容润滑油厂;

丙酮: 分析纯, 杭州大方化学试剂厂;

固化剂: MDA-100, 江阴惠峰合成材料有限公司。

1.2 仪器及设备

微型流化床对撞式气流磨: QLM-80K 型, 浙江上虞市和力粉体有限公司;

行星球磨机: QM-ISP04 型, 南京大学仪器厂;

微控电子万能试验机: CMT6104 型, 深圳市新三思材料检测有限公司;

磨损试验机: M-2000 型, 安徽宣化材料试验机厂;

扫描电子显微镜 (SEM): JSM-5600LV 型, 日本 JEOL 电子公司。

1.3 试样制备

(1) 贝壳微粉制备

将贝壳经清洗、去除表面角质层、烘干粉碎至 850 μm (20 目) 后, 经气流磨磨至 75 μm (200 目) 左右, 再用 4% 的 NaOH 溶液浸泡 3~4 d, 在球磨机中磨 6 h 以上至微米级, 干燥研磨, 备用。

(2) 复合材料试样制备

将硅烷偶联剂溶于丙酮溶剂中, 加入上述处理的贝壳微粉 (三者质量比为 1/100/10), 磁力搅拌 15 min, 再超声处理 30 min 后与 EP 在 100℃ 左右恒温机械强力搅拌 2 h, 混合均匀, 脱除溶剂; 加入固化剂, 搅拌 10 min 至均匀, 然后迅速移入涂有脱模剂的已预热至 90℃ 的自制模具中, 在 90℃ 真空烘箱中抽真空 30 min 脱除气泡。固化工艺为: 90℃ 恒温 2 h, 升温至 150℃ 恒温 5 h, 随炉冷却, 脱模。分别制得贝壳微粉中未加硅烷偶联剂 (A 体系) 和加有硅烷偶联剂 (B 体系) 的 EP 复合材料试样, 其贝壳微粉质量分数分别为 0、1%、2%、3%、4.5%、5%、8%、10%。

1.4 性能测试

拉伸、弯曲性能分别按 GB/T 1040 - 1992、GB/T 2570 - 1995 测试, 每组 5 个试样取平均值, 测试速度为 2 mm/min, 温度为(23 ±2) ℃。

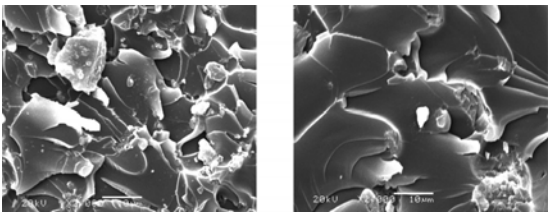
摩擦磨损性能试验条件: 环块式磨损试验机, 对偶环为 45[#] 钢, 直径 40 mm, 干摩擦, 环境湿度 30%, 温度约 20℃, 载荷 200 N, 试验周期 70 min。

复合材料的断口、摩擦磨损形貌用 SEM 观察并拍照。

2 结果与讨论

2.1 复合材料的微观结构

图 1 为贝壳微粉质量分数为 5% 的两种改性 EP 复合材料的冲击断口 SEM 照片。由图 1 可以看出, 复合材料中贝壳微粉粒子为不规则的片状结构, 粒径多在 5 μm 以下。由于贝壳微粉与 EP 基体的相容性较差, 未加偶联剂的体系(图 1a) 有较多的粒子游离于基体之外; 而加有偶联剂的体系(图 1b) 中粒子只有少量团聚现象, 整体分布比较均匀, 粒子与基体间的界面结合较为紧密, 粒子周围的裂纹呈辐射状。



(a) (b)

a—A 体系; b—B 体系

图 1 复合材料的冲击断口 SEM 照片

偶联剂的加入对复合材料断面裂纹的扩展起到了阻碍和终止的作用, 断面表现出一定的韧性断裂形貌, 而且偶联剂的加入明显改善了贝壳微粉粒子在 EP 基体中的分散及其与基体的粘结强度。

2.2 复合材料的力学性能

表 1 列出两系列复合材料的力学性能。由表 1

表 1 复合材料的力学性能

贝壳微粉质量 分数 / %	拉伸强度 / MPa		弯曲强度 / MPa	
	A	B	A	B
0	69.37	69.57	100.36	100.36
1	71.32	69.80	102.44	95.13
2	75.35	71.65	95.15	100.21
3	66.85	71.77	98.65	98.27
4.5	65.57	77.19	94.28	101.62
5	64.48	72.43	85.63	104.24
8	60.95	68.17	82.56	96.05
10	56.40	69.50	73.61	102.36

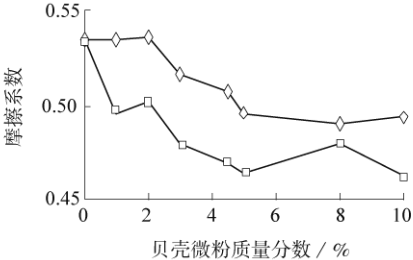
可看出, 加入贝壳微粉后复合材料的拉伸强度和弯曲强度在一定范围内均有所提高, B 体系的值整体较 A 体系的大。

未加偶联剂的 A 体系在贝壳微粉含量很低的情况下拉伸强度和弯曲强度已分别达到最大值, 之后快速下降, 且已低于纯 EP; 加入偶联剂的 B 体系的拉伸强度也先随着贝壳微粉含量的增加而增大, 在其质量分数为 4.5% 时达最大值, 提高了约 11%, 而后拉伸强度反而随着贝壳微粉含量的增加而降低, 而弯曲强度基本上比较稳定, 变化幅度不大。

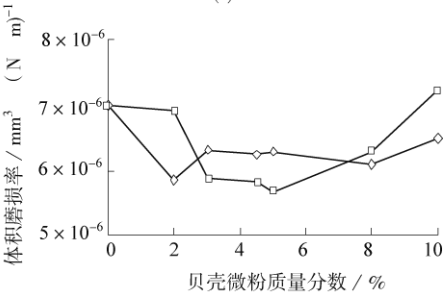
当贝壳微粉含量较少时, 贝壳微粉在 EP 基体中团聚较少, 起到了弥散强化的作用; 含量较高时, 均匀分散变得困难, 团聚或堆积现象较为严重, 结构变得疏松, 空洞缺陷增多, 导致拉伸强度和弯曲强度降低; 偶联剂的加入增强了贝壳微粉与 EP 基体之间的结合作用, 使得较高含量的贝壳微粉在 EP 基体中仍能达到较为均匀的分布。结果表明偶联剂的加入决定了 A 体系和 B 体系力学性能上的差别。

2.3 复合材料的摩擦磨损性能

图 2 给出了贝壳微粉改性 EP 复合材料的摩擦磨损性能随贝壳微粉含量的变化曲线。



(a)



(b)

◇—A 体系; □—B 体系

a—摩擦系数; b—体积磨损率

图 2 复合材料的摩擦磨损性能随贝壳微粉含量的变化曲线

从图 2a 可看出, 两种改性体系的摩擦系数都较纯 EP 的低, 且均在贝壳微粉质量分数为 5% 时较低, 其后逐渐趋于稳定。相比而言, B 体系的摩擦系数较 A 体系的低, 减摩作用更为明显。其中 A 体

系在贝壳微粉质量分数为 5% 时的摩擦系数较纯 EP 降低了 8%, 而 B 体系在相同贝壳微粉含量时较纯 EP 降低了近 20%。

这是因为摩擦过程中贝壳微粉起到承载作用, 随着其含量的增加, 承载作用增强, 摩擦系数降低; 而且偶联剂的加入增强了贝壳微粉与 EP 基体之间的界面作用, 承载作用更强, 摩擦系数更低。

从图 2b 可看出, 贝壳微粉的加入也能有效地降低复合材料的体积磨损率, 在一定含量范围内起到了抗磨作用。A 体系在贝壳粉质量分数为 2% 时其体积磨损率最低, 为 $5.88 \times 10^{-6} \text{ mm}^3 / (\text{N} \cdot \text{m})$, B 体系的最低值出现在贝壳粉质量分数为 5% 时, 为 $5.69 \times 10^{-6} \text{ mm}^3 / (\text{N} \cdot \text{m})$, 分别较纯 EP 的体积磨损率降低了 16% 和 19%。同时 A 体系在贝壳微粉质量分数高于 2% 以后就渐趋稳定, 而 B 体系开始时随着贝壳粉质量分数的增加而降低, 至 5% 后急剧上升, 至 10% 时已超过纯 EP。

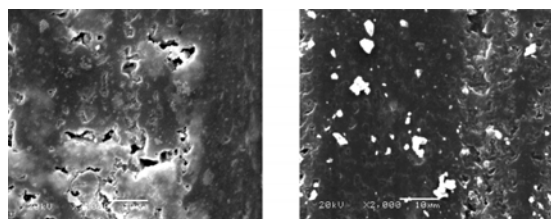
一般认为, 纯 EP 在摩擦力的反复作用下, 裂纹的发展是从表面以下开始的, 表现为非常严重的粘着磨损, 产生大块材料的脱落, 导致很高的磨损率^[5]。对于加有偶联剂的复合材料, 由于在贝壳微粉表面形成了一层包覆层, 减少了粒子之间发生团聚的几率, 有利于实现较为均匀的分散, 同时偶联剂使得贝壳微粉粒子与 EP 基体之间的界面结合作用增强。贝壳微粉含量较低时, 分散良好的刚性粒子即可提供有效的弥散强化作用^[6], 降低材料的磨损破坏; 据 J. K. Lancaster 的增强剂承载理论^[7], 均匀分散的粒子能够有效承受基体传递来的应力, 从而减弱了材料在压力作用下的疲劳磨损几率, 提高了复合材料的摩擦磨损性能。

相对而言, 未加硅烷偶联剂的复合材料中贝壳微粉同 EP 基体间的界面作用力较弱, 分散不太均匀, 在摩擦过程中填料起不到有效的承载作用, 而且当贝壳微粉含量较高时, 粒子团聚形成更弱的界面, 有团聚和堆积现象, 粒子在摩擦应力的作用下容易从基体中脱落, 减弱了应力承载能力, 导致磨损率相应有所增加。

对于贝壳粉含量较高且加有偶联剂的材料, 偶联剂的存在可能使得团聚体结构更加松散, 在摩擦力的反复作用下团聚体更容易从基体中脱落, 磨料磨损更加严重, 从而使得其体积磨损率较未加偶联剂的材料上升得更快。

根据试样磨损面的形貌特征推测材料的磨损机

理是很常用的方法。图 3 分别给出了未加偶联剂的 A 体系(贝壳微粉质量分数 2%) 和加有偶联剂的 B 体系(贝壳微粉质量分数 5%) 的磨损表面 SEM 照片。



(a) (b)

a—A 体系; b—B 体系

图 3 复合材料的磨损表面 SEM 照片

从图 3 可见, 未加偶联剂的 A 体系的磨损面有较多的空洞, 为粒子团聚体在摩擦力反复作用下的塑性变形和严重的粘着磨损形貌, 疏松的结合作用使得贝壳微粉很容易脱落, 团聚的粒子并没有起到有效的传递和承受载荷的作用, 其磨损机理主要是粘着磨损和磨料磨损^[8]; 相对而言, 加有偶联剂的 B 体系的磨损形貌则显得较为光洁一些, 表面只有少量的变形和刮擦作用产生的小磨屑, 推测其磨损机理为少量的磨料磨损和接触疲劳磨损。

3 结论

(1) 在 EP 中填充贝壳微粉可以改善 EP 的力学性能, A 体系在贝壳微粉含量很低的情况下拉伸强度和弯曲强度已达到最大值, 之后快速下降; B 体系在贝壳微粉质量分数为 4.5% 和 5% 时拉伸强度和弯曲强度分别达到最大值。

(2) 随着贝壳微粉含量的增加, 摩擦系数有所降低并趋于稳定; 磨损率先逐渐降低, 随后增大, 且 B 体系较 A 体系增加得更快; A 体系的磨损机理为粘着磨损和磨料磨损, B 体系为少量的磨料磨损和接触疲劳磨损。

(3) B 体系的整体效果好于 A 体系, 说明偶联剂的加入有助于贝壳微粉在 EP 基体中的分散, 增加了贝壳微粉与 EP 基体的结合, 明显改善了材料的力学和摩擦学性能。

参考文献

- [1] 孙曼灵. 环氧树脂应用原理与技术[M]. 北京: 机械工业出版社, 2002: 252.
- [2] 纪秋龙, 章明秋, 容敏智, 等. 纳米碳化硅填充环氧树脂复合材料的摩擦磨损特性[J]. 复合材料, 2004, 12(6): 14-20.
- [3] 孙建宁, 山丹. 贝壳微粉填料及其用途: 中国, 02125731.0[P]. 2004-02-18.

- [4] 陈福喜, 陈晓晖. 硅烷偶联剂在有机胶粘剂中的应用[J]. 杭州科技, 2004(4): 42-43.
- [5] 江琰, 刘克武, 刘晓雯, 等. 几种淡水蚌外套膜蛋白质氨基酸组成及部分元素分析[J]. 天然产物研究与开发, 2002(3): 45-49.
- [6] Rong M Z, Zhang M Q, Zhang Y X, et al. Irradiation graft polymerization on nano-inorganic particles: An effective means to de-

sign polymer based nanoparticles [J]. Journal of Material Science Lettle, 2000, 19: 1159-1161.

- [7] Lancaster J K. The effect of carbon fibre reinforcement on the friction and wear of polymers[J]. British Journal of Applied Physics, 1968(1): 549-559.
- [8] 庞佑霞, 黄伟九, 刘厚才, 等. 工程材料摩擦学基础[M]. 北京: 煤炭工业出版社, 2004: 25.

MECHANICAL AND TRIBOLOGICAL PROPERTIES OF SHELL POWDER FILLED EPOXY COMPOSITES

Jiang Xuewen¹, Zhu Hongqi², Ji Genzhong², Xu Jincheng¹, Qi Chenze²

(1. Department of Material Science, School of Physical Science and Technology, Lanzhou University, Lanzhou 730000, China;

2. Applied Chemistry Institute, Shaoxing University, Shaoxing 312000, China)

ABSTRACT The effects of silicane coupling agent on the properties of epoxy matrix composites filled with rigid shell powder were studied. The mechanical properties, tribological properties of the composites were tested. The surface topographies of the worn surfaces were observed by using SEM. The results indicated that coupling agent was in favor of the disperse of shell powder in epoxy matrix, and the mechanical and tribological properties of composites were effectively improved.

KEYWORDS shell powder, epoxy, mechanical property, tribological property

具有韧性和回弹性的低光泽乙烯基 TPE

新加坡聚合物公司称, 加工者用新的 Flexalloy 配混料可使产品得到橡胶一样的消光表面, 同时还可达到高性能乙烯基热塑性弹性体(TPE)的性能, 超过普通软质乙烯基 TPE 和其它 TPE。Flexalloy 9750 系列的加工性和物理性能可与通用 Flexalloy 9100 系列相媲美, 用于表面外观要求低光泽的消费品及家具装饰。低光泽的 Flexalloy 还具有防粘连性能, 在要求防粘连用途中比其它 TPE 具有优势。此外, Flexalloy 除具有聚烯烃和苯乙烯系弹性体的外观、手感、弹性外, 其撕裂强度、拉伸强度和抗弯曲疲劳性能更高; 还保留普通乙烯基 TPE 的优点, 耐油脂、配方通用性更宽。Flexalloy 产品不仅软, 而且确实具有弹性, 与同样硬度的乙烯基产品相比, 具有超级压缩变形、低温弯曲性能、撕裂性能和耐磨性。Flexalloy 9750 的邵氏 A 硬度为 35~80。(工塑网)

聚合物新材料助火车大提速

今年 4 月我国启动了第六次铁路大提速之后, 目前高速铁路的规划、设计与建设也正在紧锣密鼓地推进。5 月华东理工大学华昌聚合物有限公司开发的高韧性、高强度轨道垫片专用 MFE-9 乙烯基酯树脂新材料已在多条线路上成功运用。该产品的研发成功, 使我国成为世界上第三个掌握铁路轨道无渣道床技术的国家, 将为我国铁路轨道告别枕木和石子进入高速铁路时代奠定坚实的基础。

据介绍, 传统的火车轨道历来是有渣道床, 即枕木下面垫石子块, 需要定期维护、添加和整修。同时, 有渣道床上的铁轨每隔几十米有一个接缝, 火车行驶时噪声大, 高速运行状态下容易出事故。随着我国高速铁路建设的逐步开展, 道床无渣化、轨道无缝化是必然的趋势, 进而对树脂材料提出了很高要求。我国传统的环氧乙烯基酯树脂达不到高速铁

路用特种玻璃钢制品对于基体树脂断裂伸长率大于 8% 的要求。

华昌公司抓住这一机遇, 从 2003 年开始研究树脂改性技术与方法, 以提高环氧乙烯基酯树脂的韧性。他们通过努力探索, 采用耐高温的热塑性工程塑料和环氧乙烯基酯树脂共混, 用弹性体与环氧乙烯基酯树脂形成互穿网络聚合物体系, 用热致液晶聚合物对环氧乙烯基酯树脂增韧改性, 用刚性高分子原位聚合增韧环氧乙烯基酯树脂等, 开发出具有高强度、高韧性的火车轨道垫片专用材料——乙烯基酯树脂 MFE-9。该树脂具有自主知识产权, 可以替代国外的技术与材料, 具备大规模施工、应用的前景。

目前华昌公司研发的高速交通基础设施专用乙烯基酯树脂垫片, 经过沈(阳)秦(皇岛)线、赣(州)龙(岩)线、遂(平)渝(重庆)线等几条线路的实际考核, 完全符合具有高韧性、高强度的火车轨道专用材料标准要求。该材料将在武(汉)广(州)线高速铁路、京沪高速铁路相关标段等 10 余条高速铁路、城际快速铁路使用, 为我国轨道交通运行向高速发展提供技术保障。(郝玉军)

茂名石化全密度聚乙烯大型造粒模板研发成功

由茂名分公司组织实施、辽阳斯佳机械配件有限公司生产的国产化全密度聚乙烯大型造粒模板装机, 自开车连续运行至今已生产出合格产品 16 万 t, 达到了同类进口产品的技术性能与使用要求, 成功实现了大型造粒模板的国产化。

造粒模板是聚乙烯、聚丙烯原料生产装置中的昂贵和易损耗部件, 国内生产能力薄弱, 其中大型造粒模板长期以来主要依赖进口。据悉, “十一五”期间国内将有十几条大型聚乙烯、聚丙烯生产线开工建设或投产, 作为重要配件的大型造粒模板将有大量需求。(中石报)