

碱式硫酸镁晶须填充不饱和聚酯树脂体系的研究

雷 文

(南京林业大学信息学院, 南京 210037)

摘要 利用碱式硫酸镁晶须填充不饱和聚酯(UP)树脂,对浇铸体的收缩率、冲击强度及阻燃性能进行了研究。结果表明,利用碱式硫酸镁晶须填充后,UP树脂的上述性能均有不同程度的改进。当晶须质量分数从0增至20%时,浇铸体的固化收缩率由0.8%降至0.32%;随着晶须含量的增加,冲击强度呈现先增加后降低的趋势,当晶须质量分数为15%时,冲击强度达最大值18.95 kJ/m²,比纯UP树脂提高了50.64%;另外,晶须可提高材料的阻燃性能,当加入质量分数30%的晶须后,氧指数提高到27.6%。

关键词 碱式硫酸镁晶须 不饱和聚酯树脂 收缩率 冲击强度 氧指数

晶须是指以单晶形式生长、形状类似短纤维、而尺寸远小于短纤维的须状单晶体。晶须直径极小,内部原子呈高度有序排列,因而其内部结构完整,几乎不存在任何缺陷,强度接近材料原子间价键的理论强度,远远超过目前大量使用的各种增强剂^[1]。近年来用晶须填充塑料引起了人们极大的兴趣。Y. Zhang 等^[2]利用碳化硅晶须和铝晶须填充环氧树脂,使其弯曲性能和耐磨性得以明显改善。U. Takashi 等^[3]将牌号为 Taflon A 3000、Dianite MA523V、Metablen S 2001 的聚碳酸酯(PC)按一定比例与钛酸钾晶须在280℃熔融捏合并模压成型PC复合材料。实验发现,填充钛酸钾晶须后,试样的弯曲弹性模量可达3.4 GPa,同时缺口冲击强度等得到明显提高,而表面粗糙度仅为0.18 μm。T. Tadashi 等^[4]研究了硼酸铝晶须填充改性防火尼龙,在改善了复合材料力学性能的同时,还提高了其抗电弧痕迹性。

不饱和聚酯(UP)树脂是生产玻璃钢、树脂基人造石、团状模塑料(DMC)、预制整体模塑料(BMC)等产品时的一种重要基体材料。但UP树脂本身存在一些缺点,如易收缩、脆性大、抗冲击性能差、易燃烧等,对其进行改性以更好地满足使用要求是十分必要的。

笔者使用碱式硫酸镁晶须填充UP树脂,并对浇铸体的收缩率、冲击强度及阻燃性能进行了研究。

1 实验部分

1.1 原材料

UP树脂:间苯型,南京林业大学;

碱式硫酸镁晶须:WS-1,营口威斯克化学有限公司;

环烷酸钴:常州前进化工厂;

过氧化甲乙酮(MEKP):浙江黄岩焦坑化工厂;
钛酸酯偶联剂:NDZ401型,南京曙光化工厂。

1.2 仪器与设备

搅拌器:JJ-1型,江苏金坛市亿通电子有限公司;

冲击试验机:XJJ-5型,承德试验机有限公司;
扫描电子显微镜(SEM):JSM-5900型,日本电子公司;

差示扫描量热(DSC)仪:204/11F型,德国Netzsch公司;

同步热分析(STA)仪:S-1500型,韩国Scinceo公司。

1.3 试样制备

将预定质量比的树脂和晶须加入搅拌器中,在抽真空的同时充分搅拌均匀,然后加入环烷酸钴促进剂,搅拌均匀后,再按比例加入MEKP,抽真空后浇铸成型标准试样。

1.4 性能测试

固化收缩率通过测定混合树脂浇铸体的长度及浇注模腔的长度来计算;

冲击强度按GB/T 2571-1995测试;

氧指数值按GB/T 8924-1988测试。

2 结果与讨论

2.1 碱式硫酸镁晶须的SEM分析

图1为碱式硫酸镁晶须的SEM照片。从图1可以看出,碱式硫酸镁晶须为针状纤维晶体,具有较大的长径比,且直径很小,为微米或纳米级。

2.2 碱式硫酸镁晶须对浇铸体固化收缩率的影响

与许多无机填料相似,当碱式硫酸镁晶须用于

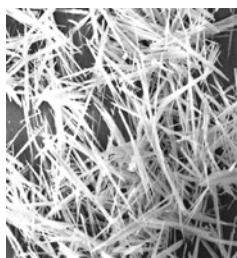


图1 碱式硫酸镁晶须的 SEM 照片

填充 UP 树脂后, 浇铸体固化时收缩率会有所降低, 图2 为不同晶须含量树脂浇铸体的固化收缩率示意图。由图2 可知, 随着 UP 树脂中晶须含量增加, 其固化收缩率降低。当晶须质量分数从 0 增加至 20% 时, 固化收缩率由 0.8% 降至 0.32%。

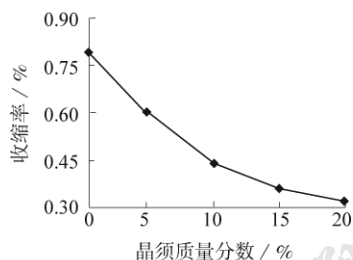


图2 不同晶须含量树脂浇铸体的固化收缩率

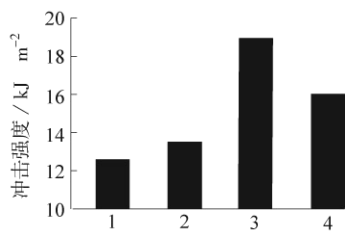
从理论上讲, UP 树脂浇铸体的固化收缩主要来自两方面, 一方面, 固化使得 UP 树脂中的 $\text{CH}=\text{CH}_2$ (摩尔体积 $25 \text{ cm}^3/\text{mol}$) 双键断开形成 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 单键 (摩尔体积 $18.9 \text{ cm}^3/\text{mol}$), 导致 UP 树脂中基团的占有体积减小; 另一方面, 在固化过程中, UP 树脂分子链由粘流态的杂乱无章逐渐变为有序, 分子排列趋向紧密, 交联点间的距离由分子间距离演变为键长距离, 同时, 树脂的聚集状态也由液态的无规线团模型转变为立体网络结构, 分子运动受到交联点的约束, 树脂中的“自由体积”也随之减小^[5]。

在 UP 树脂中加入晶须后, 浇铸体固化时收缩率降低, 其原因可能是由于晶须分散于 UP 树脂分子链之间, 固化时有相当一部分 UP 树脂分子链缠绕在晶须表面, 并在晶须表面进行交联, 交联点之间的距离受到一定的约束, 从而使浇铸体的固化收缩率降低。

2.3 碱式硫酸镁晶须对浇铸体冲击强度的影响

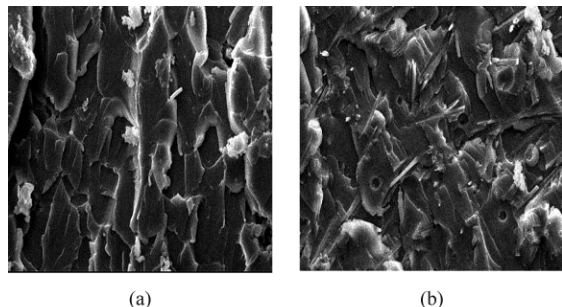
图3 为不同晶须含量树脂浇铸体的冲击强度示意图。从图3 可以看出, 随着 UP 树脂中晶须的含量增加, 试样的冲击强度先增加后降低, 当晶须质量分数为 15% 时, 冲击强度达最大值 18.95 kJ/m^2 , 较纯 UP 树脂的 12.58 kJ/m^2 提高约 50.64%; 但若晶

须含量继续增加, 冲击强度会有所降低, 当晶须质量分数达 20% 时, 冲击强度降为 16.02 kJ/m^2 。这是因为晶须具有纤维状结构, 当受到外力作用时较易产生变形, 能够吸收冲击振动能量, 同时, 裂纹在扩展中遇到晶须便会受阻而得以抑制, 从而起到增韧作用^[6]。但晶须的增韧效果并不随着其含量的增加而成单调递增趋势, 为了探寻其原因, 笔者对纯 UP 树脂浇铸体和晶须填充浇铸体的冲击断裂界面形貌进行了对比, 结果见图4。由图4 可以发现, 用晶须填充后, 试样的断面上既有晶须裸露, 同时也存在一些因晶须脱落而留下的空洞。究其原因, 可能是由于部分晶须与 UP 树脂的粘接较牢, 它对试样的冲击强度具有一定的增强作用; 同时, 也有部分界面结合较弱, 受冲击后晶须脱落, 从而留下孔洞, 这部分界面的存在反而削弱了试样的冲击强度, 晶须含量越大, 这种界面缺陷存在的可能性也越大。当 UP 树脂中加入的晶须比例较小时, 晶须以增强作用为主, 且晶须加入得越多, 增强效果越明显, 但当晶须含量达到一定程度后, 若继续增加晶须含量, 晶须与树脂间界面缺陷出现的机会越来越大, 如晶须质量分数为 20% 时, 冲击强度反而比晶须质量分数为 15% 时低。



1—纯 UP 树脂浇铸体; 2—10% 晶须填充浇铸体;
3—15% 晶须填充浇铸体; 4—20% 晶须填充浇铸体

图3 不同晶须含量树脂浇铸体的冲击强度

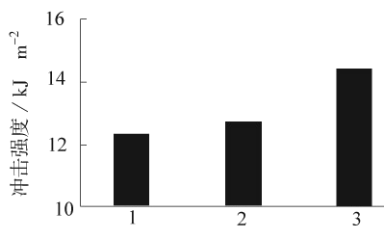


a—纯 UP 树脂浇铸体; b—10% 晶须填充浇铸体

图4 有无晶须填充树脂浇铸体的 SEM 照片

为了改善晶须与树脂间的界面结合情况, 笔者利用偶联剂对晶须进行预处理, 然后再填充到树脂中。图5 为经偶联剂处理前后晶须填充树脂浇铸体

的冲击强度示意图。由图 5 可发现, 经偶联剂处理后, 试样的冲击强度由原先的 13.51 kJ/m^2 提高到 16.85 kJ/m^2 , 提高幅度约 25%, 说明偶联剂预处理可有效改善晶须与树脂间的界面结合。



1—纯 UP 树脂; 2—10% 晶须(未处理) 填充浇铸体;
3—10% 晶须(已处理) 填充浇铸体

图 5 经偶联剂处理前后晶须填充树脂浇铸体的冲击强度

2.4 碱式硫酸镁晶须对浇铸体阻燃性能的影响

图 6 为碱式硫酸镁晶须的 TG-DSC 曲线(TG 曲线起始段质量保持率超过 100% 的主要原因是升温中气流密度减小产生浮力所致, 即所谓的“浮力效应”), 其 DSC 曲线在 306°C 和 421°C 处分别出现一个明显的吸热峰, 而 UP 树脂的分解温度区域约为 $250 \sim 460^\circ\text{C}$ (如图 7 所示)。所以, 当碱式硫酸镁晶须被填充到 UP 树脂中后, 应具有一定的阻燃效

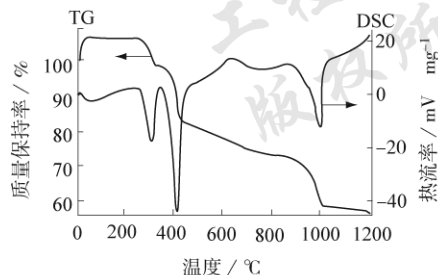


图 6 碱式硫酸镁晶须的 TG-DSC 曲线

果。实验证明, 当浇铸体中晶须质量分数为 15% 时, 其氧指数为 24.4%, 当晶须质量分数为 30% 时, 其氧指数提高到 27.6%, 阻燃性能较纯 UP 树脂(氧指数 21.6%) 有明显的改进。

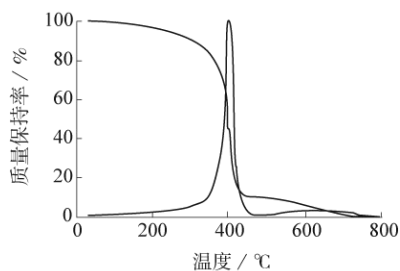


图 7 UP 树脂的 STA 曲线

3 结论

利用碱式硫酸镁晶须填充 UP 树脂, 树脂的固化收缩率会有所降低, 冲击强度却有较大幅度提高, 同时阻燃性能也得到了明显改进。

参考文献

- 1 H. S. 卡茨著. 塑料用填料及增强剂手册. 李佐邦译. 北京: 化学工业出版社, 1985.
- 2 Zhang Y, Pickles C A, Cameron J. The production and mechanical properties of silicon carbide and alumina whisker reinforced epoxy composite. *Journal of Reinforced Plastic and Composites*, 1992, 11 (10): 1176
- 3 Takashi U, Teruhiko N. Polycarbonate compositions for automobile exteriors with good surface smoothness and impact resistance. JP 96-259789. 1996-10-08
- 4 Tadashi T, Hiroshi K. Fire-resistant polyamide compositions. JP 99-01613. 1999-01-06
- 5 王幼平, 周明智. 不饱和聚酯树脂混凝土的收缩性及其改性. 第 12 届全国玻璃钢/复合材料学术年会论文集, 1997. 157
- 6 李广宇, 李子东, 叶进. 晶须的性能及其应用进展. 热固性树脂, 2000(4): 48

STUDY ON $\text{Mg}_2(\text{OH})_2\text{SO}_4$ WHISKER FILLING UP RESIN

Lei Wen

(College of Information Science and Technology, Nanjing Forestry University, Nanjing 210037, China)

ABSTRACT $\text{Mg}_2(\text{OH})_2\text{SO}_4$ whisker is selected to fill unsaturated polyester (UP) resin, and some properties of the casting system including curing shrinkage, impact strength and flame retardance are studied. The results show that the properties are improved in different degree with the addition of $\text{Mg}_2(\text{OH})_2\text{SO}_4$ whisker. The curing shrinkage of the pure resin is 0.8%, while that of the system filled with $\text{Mg}_2(\text{OH})_2\text{SO}_4$ whisker by 20 percent in weight is only 0.32%. The impact strength increases at first and then decreases with the increase of whisker content. It reaches the maximum of 18.95 kJ/m^2 when 15 percent of whisker in weight is added, which is 150.64% higher than that of pure UP resin. The flame retardance of UP resin increases by adding whisker, and the oxygen index of the casting system reaches 27.6% when 30 percent of whisker in weight is mixed with UP resin.

KEYWORDS $\text{Mg}_2(\text{OH})_2\text{SO}_4$ whisker, unsaturated polyester resin, shrinkage, impact strength, oxygen index

废聚氯乙烯可做混凝土填充剂

废聚氯乙烯 (PVC), 尤其是来自建筑行业的废 PVC, 可用作混凝土填充剂。

意大利的研究表明, 来自建筑行业的废 PVC 可用于生产轻质混凝土。这种轻质混凝土质量较轻, 高度隔热, 并且隔音。
(工塑)