

文章编号:1673-9981(2010)04-0693-06

环氧树脂快速模具胶的结构与性能

吴建成, 游长江, 曾一铮, 贾德民

(华南理工大学材料科学与工程学院, 广东 广州 510640)

摘要:研究了热塑性聚氨酯(TPU)、短玻璃纤维(SGF)和双改性蒙脱土(OMMT)对环氧树脂快速模具胶的结构和性能的影响。采用傅里叶变换红外光谱和差示扫描量热等方法进行测试和表征,用扫描电镜和透射电镜观察了模具胶的形态。结果表明,少量TPU能提高环氧树脂快速模具胶的力学性能,但降低其热稳定性和刚性;而OMMT与SGF并用使环氧树脂模具胶的力学性能和热性能都有更大的提高,OMMT有助于改善玻璃纤维与环氧树脂的界面结合,提高了模具胶的 T_g 、热稳定性和弯曲强度。

关键词:环氧树脂; 快速模具; 改性蒙脱土; 热塑性聚氨酯; 短玻璃纤维

中图分类号: TB332

文献标识码: A

与其它材料制造快速模具相比,树脂基复合材料快速模具有极高的形状稳定性、刚性、冲击韧性和硬度,以及良好的耐热性、表面特性和耐腐蚀性等,并且易于加工,相对质量较轻又便于改型或修理,且速度更快、成本更低,不但能缩短模具的制作时间,而且能降低模具的制作成本,并提高模具的加工精度。因而树脂基快速模具的出现有力地推动了模具工业的快速发展。

环氧树脂(EP)具有独特的环氧基、羟基等活性基团和极性基团,因而具有优异的性能。但环氧树脂固化后脆性大、耐冲击强度低、易开裂,限制了其应用范围,应用时一般需要进行增韧改性,常用的改性环氧树脂的方法如弹性体改性、热塑性树脂改性等在提高了环氧树脂韧性的同时降低了其耐热性与刚性^[1]。

采用热塑性聚氨酯、短玻纤和有机改性蒙脱土复合对环氧树脂进行改性,可以将无机物的刚性、尺寸稳定性和热稳定性与聚合物的韧性、良好的加工性及介电性能结合起来,赋予基体材料许多优异的性能^[2-3]。本工作制备了十六烷基三甲基溴化铵与硅烷偶联剂KH-560双改性蒙脱土,并制备了环氧树脂快速模具胶,研究了热塑性弹性体、短玻纤、双改

性蒙脱土等对模具胶力学性能的影响,用差示扫描量热仪分析模具胶的热稳定性,并采用扫描电镜和透射电镜观察模具胶的形貌。

1 实验部分

1.1 原材料

环氧树脂E-44(EP),工业品,广州市东风化工实业有限公司产品;热塑性弹性体(TPU)、稀释剂(TEBP)、短玻纤(SGF)、偶联剂KH560、固化剂DATA由广州南飞贸易有限公司提供;双改性蒙脱土(OMMT),本实验室自制^[4]。

1.2 制备方法

①将蒙脱土原土在水中室温溶胀24 h,把十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)配成水溶液加入到上述粘土悬浮液中,加热到80℃,强烈搅拌,反应2 h。②在乙醇/蒸馏水混合液中加入偶联剂KH560,搅拌1 h,然后滴加到①中(80℃),高速搅拌4 h。③将反应液抽滤,得沉淀物,用蒸馏水洗涤至无卤离子,将制得的产品于80℃真空干燥48 h,研磨,过筛后密闭保存。④在三口烧瓶中加入环氧树脂和稀释剂,搅拌,放入60℃水浴中,待树脂黏度降低后,先后加

收稿日期:2010-10-18

作者简介:吴建成(1987—),男,湖北随州人,硕士研究生。

入 TPU、短玻纤、蒙脱土, 搅拌 2 h 后抽真空, 并冷却至室温; 加入固化剂后, 抽真空脱泡倒模; 室温固化一天, 然后在一定温度下后固化 2 h 脱模。

1.3 测试与表征

采用美国 NICOLET 公司产 MAGNA-IR760 型红外光谱仪测定红外光谱。采用德国 NETZSCH 公司 DSC204 F1 型差示扫描量热仪进行差示扫描量热, 分别在德国 ZWICK ROELL 公司生产的 Z010 型号材料测试机和 KC-5.5 型摆锤冲击试验机上测试样品的拉伸性能和冲击性能。在美国英斯特朗公司 INSTRON 1122 材料试验机上测试弯曲性能。采用 B 标尺测定洛氏硬度, 压头圆珠半径 6.35 mm, 加压至 980.7 N。采用日本 JSM-6380 型环境扫描电镜观察样品的形貌。采用荷兰 TEI 电子光学有限公司 TECNAI G2 12 分析型透射电子显微镜观察样品, 样品做超薄切片。

2 结果与讨论

2.1 模具胶的力学性能

2.1.1 TPU 用量对模具胶的力学性能的影响

表 1 为热塑性聚氨酯用量对环氧树脂模具胶力学性能的影响。由表 1 可见, 随着 TPU 用量的增加, 模具胶的冲击强度有明显的提高然后下降, 但在 TPU 用量少时拉伸强度、弯曲强度和硬度有轻微的提高, 然后下降。

表 1 热塑性聚氨酯用量对环氧树脂模具胶力学性能的影响

TPU 用量 /份	拉伸强度 /MPa	弯曲强度 /MPa	冲击强度 / $(\text{kJ} \cdot \text{m}^{-2})$	洛氏硬度
0	46.4	75.8	6.9	74
1.4	49.2	78.5	7.6	75
4.3	45.6	80.5	8.5	73
7.14	44.7	78.4	6.8	66
10	41.3	73.3	5.8	66

众所周知, 材料的结构决定其性能, 当未改性的 EP 受到弯曲压力、拉力和冲击时, 只是 EP 受力的作用发生形变。而在 TPU 改性 EP 体系中, TPU 颗粒分散于 EP 基体中。当模具胶受到外力时, 内部形成裂纹和剪切带而消耗能量, 使模具胶的韧性增强,

弯曲强度提高。当 TPU 的含量达到一定值后, 再增加 TPU 的含量会使得弯曲强度、硬度降低, 这是因为在模具胶中加入 TPU, 引入了柔性链, 会降低模具胶的刚性^[5]。当 TPU 的含量较多时, 相分离趋势增强, 使得拉伸强度、弯曲强度和冲击强度都有所下降。

2.1.2 玻纤含量对模具胶的力学性能的影响

表 2 为玻纤用量对环氧树脂模具胶力学性能的影响。从表 2 可见, 加入玻纤后, 模具胶的力学性能明显提高, 当玻纤含量适中时, 增强效果显著, 表明基体与玻纤之间的界面黏合良好^[5]。若玻纤含量过多, 树脂的黏度增大, 流动性降低, 搅拌过程中玻纤易折断, 而且当玻纤的用量较大时, 由于玻纤团聚, 容易引起应力集中, 材料受到外力时会首先在应力集中点处破坏。

表 2 玻纤用量对环氧树脂模具胶力学性能的影响

SGF 用量 /份	拉伸强度 /MPa	弯曲强度 /MPa	冲击强度 / $(\text{kJ} \cdot \text{m}^{-2})$	洛氏硬度
0	45.6	80.5	8.5	73
1	59.2	114.3	8.9	80
2	60.1	115.9	8.5	80
3	60.8	117.0	8.1	80
4	58.1	115.3	7.9	78
5	55.4	112.8	7.6	78

2.1.3 OMMT 对模具胶力学性能的影响

表 3 为 OMMT 用量对环氧树脂模具胶力学性能的影响。从表 3 可见, 在 OMMT 的用量少于 2 份时, 随着 OMMT 用量的逐渐增加, 模具胶的力学性能逐渐增加, 在 OMMT 为 2 份时力学性能达到最大值; 这是因为当 OMMT 含量较低时, 经过 2 h 高速搅拌后, OMMT 的片层能够较均匀地分散, 有效阻止微裂纹的扩展, 因此使模具胶的力学性能提高^[6], 弯曲强度的提高可能是玻纤表面的 OMMT 的存在改善了基体与纤维之间的界面性能^[2]。同时由于双改性 OMMT 表面的偶联剂 KH-560 分子中含有硅氧烷基, 可以与短玻纤表面的 SiO_2 结合, 烷氧基可以分别与环氧树脂的环氧基和端羟基进行反应, 从而提高了短玻纤与树脂的界面结合^[7], 同时从偶联剂的另一端基团可以看出, 分子中的环氧基团

与环氧树脂有较好的相容性,使模具胶的力学性能有所提高.但是当OMMT的用量进一步提高后,OMMT在环氧树脂中并不能完全均匀分散,产生聚集,有可能导致应力集中,并降低OMMT与基体的界面黏合强度,也可能是高浓度粘土产生的气泡,使材料的力学性能下降,因此消除聚集和气泡是改善拉伸强度的重要问题^[8].

表3 OMMT用量对环氧树脂模具胶力学性能的影响

OMMT用量 /份	拉伸强度 /MPa	弯曲强度 /MPa	冲击强度 /(kJ·m ⁻²)	洛氏硬度
0	60.8	117.0	8.1	74
1	63.3	122.3	9.1	82
2	66.4	127.4	9.7	84
3	64.4	129.1	9.3	82
5	61.5	122.5	9.1	82

2.2 模具胶的DSC分析

表4中的样品1,2,3,4分别是EP,EP/TPU(100/4.3),EP/TPU/OMMT(100/4.3/2)和EP/TPU/OMMT/SGF(100/4.3/2/3).各样品只有单一的T_g,说明体系相间的相容性好.TPU的柔性分子使EP的主链运动位阻减小,这种减小的程度超过由分子链相互作用而引起的位阻增大,使T_g下降;样品中加入OMMT后,T_g上升;玻纤为耐热材料,T_g很高,加入到EP之后,如果两者的界面结合较好,环氧树脂会以玻纤为物理交联点发生物理交联,从而使模具胶中的高分子链的分子运动受抑制的程度更大,使体系的T_g提高.

表4 模具胶固化后的玻璃化转变温度

试样编号	1	2	3	4
T _g /C	64.7	61.6	71.1	77.5

2.3 模具胶的红外光谱分析

将图1中曲线c同b和a比较,发现环氧树脂830 cm⁻¹处的特征峰在加入OMMT后略有减小,可能是OMMT表面的烷氧基与环氧树脂发生了反应.在464 cm⁻¹处是Si-O弯曲振动峰,说明模具胶中存在改性蒙脱土.

曲线b和c中TPU的3342 cm⁻¹和1534 cm⁻¹处的NHCO中N-H的特征峰消失,说明NHCO中H被取代,TPU和EP分子间可能发生接枝反应^[9].

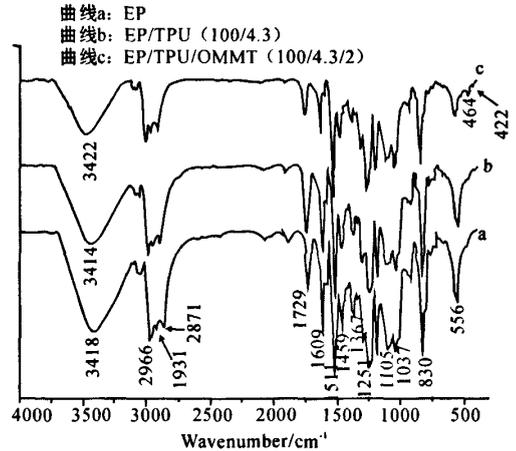
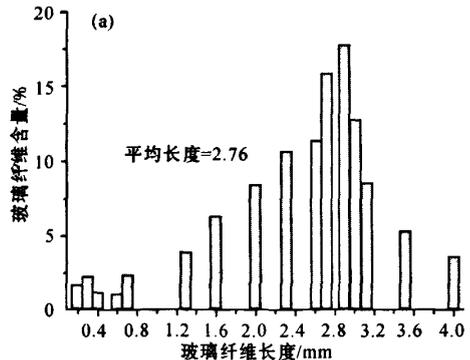


图1 环氧树脂模具胶的红外光谱图

2.4 模具胶中玻纤的长度及其分布

图2是根据“玻璃纤维长度及分布测定”的方法^[10]获得的不同玻纤含量的环氧树脂模具胶中的纤维长度分布图.可以看出,经2000 r/min搅拌2h后,玻纤平均长度都降低,大部分玻璃纤维的长度在3 mm左右,而且随着玻纤添加量增加,玻纤的平均长度降低,分布变宽,树脂的黏度增加,流动性降低.搅拌过程中,在剪切力的作用下,纤维与纤维、纤维与填料、纤维与设备的相互作用,都会使玻纤长度降低,较短的玻纤更易从基体抽出,影响模具胶的力学性能^[11].



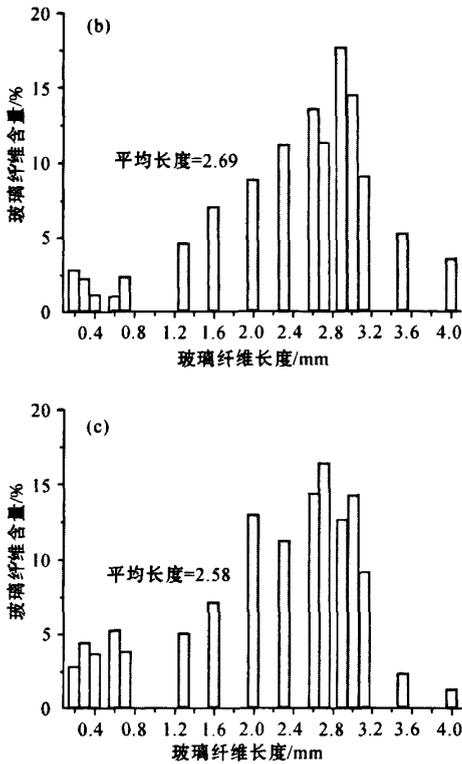


图2 环氧树脂模具胶中玻璃纤维长度分布图
(a)EP/SGF(100/1); (b) EP/SGF(100/3);
(c)EP/SGF(100/5)

2.5 XRD 分析

图3是不同EP模具胶的XRD图,其 2θ 值和晶层间距 d_{001} 见表5。在EP/OMMT(100/2)模具胶中,一级衍射峰消失, d_{001} 峰是双峰,仅层间距增大,不能认定产生剥离,得到的可能是插层型或小部分剥离的纳米复合材料;EP/TPU/OMMT(100/4.3/2)模具胶中,一级衍射峰消失, d_{001} 峰也是双峰,较小角度处的衍射峰不明显,可以认为生成部分剥离的纳米复合材料,在EP/改性蒙脱土复合材料中,添加热塑性聚氨酯有助于改性蒙脱土的剥离。

表5 模具胶的 2θ 值和晶层间距 d_{001}

样品	OMMT	EP/OMMT	EP/TPU/OMMT
$2\theta/(\circ)$	3.94	2.66 5.43	2.44 5.96
d_{001}/nm	2.24	3.32 1.63	3.63 1.48

2.6 模具胶的SEM分析

图4是不同EP模具胶的冲击断面的SEM照

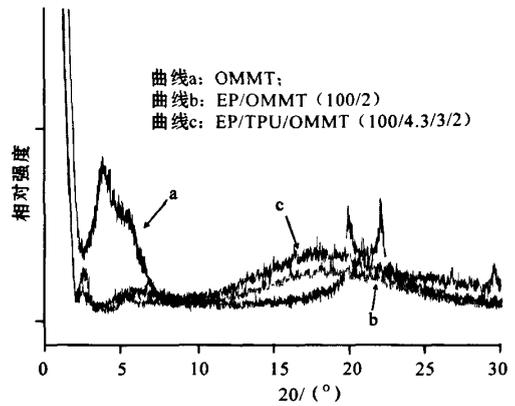


图3 模具胶的XRD图

片。从图可见,纯EP(图4a)的断裂面很平滑,其上分布着许多细而直的线条,在各平面的台阶处有少量的褶皱,表现为脆性断裂;加入TPU后表面凹凸不平,非常粗糙,断面上有许多直径小于 $1\mu\text{m}$ 的小颗粒,线性裂纹转变成相互交错的枝状裂纹,断裂方向趋于分散,这些小颗粒相当于体系中的物理交联点,当试样受到外力冲击时,小颗粒较好地分散了应力,能大幅度提高模具胶的韧性(图4b);加入双改性蒙脱土后,模具胶的冲击断面的台阶处趋于平缓,轮廓变得圆润、模糊,不再是脆性断裂(图4c)^[12];在加入玻纤后,玻纤的表面覆盖着聚合物,与基体的结合较好,纤维拔出较少(图4d),因此玻纤起到了增强的作用,表明OMMT的均匀分散可能使玻纤与OMMT存在协同效应^[2]。

可以认为,模具胶中的热塑性聚氨酯具有分散银纹和阻止银纹扩散的作用,而蒙脱土片层则因剪切作用而产生银纹,大量的银纹的细化使得材料能吸收更多的冲击能,玻纤为刚性材料,使模具胶的 T_g 、热稳定性和弯曲强度得以提高。

2.7 模具胶的TEM分析

图5是模具胶的TEM照片。图5a和图5b是EP/OMMT模具胶,OMMT的层间距扩大,大部分片层仍保留其层状有序结构,少部分剥离,属部分剥离型结构;图5c中浅色部分为环氧树脂,深色部分为热塑性聚氨酯分散相,直径大约50nm,说明在在固化过程中有橡胶相析出,与SEM观察相符;图5d中浅色部分为环氧树脂,深色部分为改性蒙脱土晶层,蒙脱土的层间距扩大,大部分片层也是保留层状有序结构,剥离程度比图5b略高,也属部分剥离型结构。

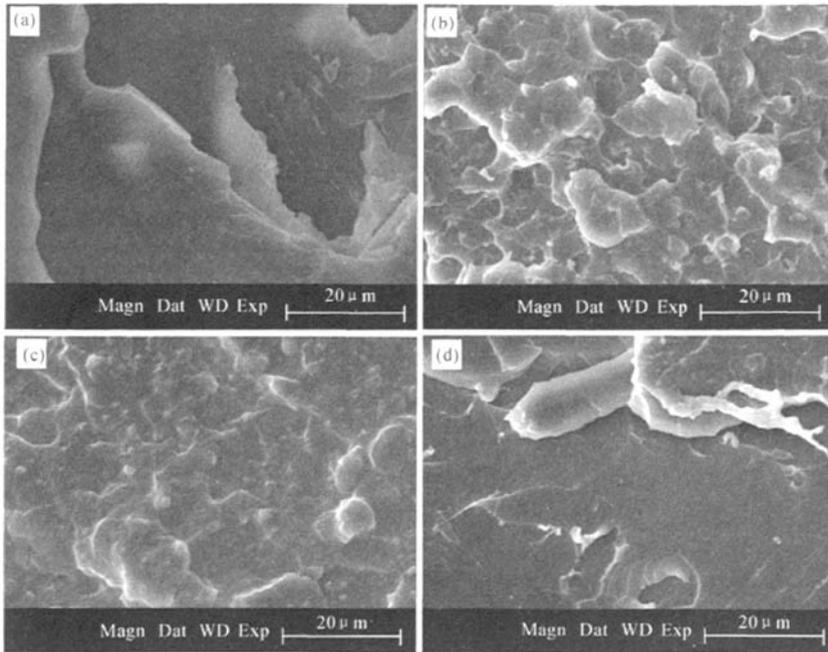


图4 模具胶的 SEM 照片

(a)EP;(b)EP/TPU(100/4.3);(c) EP/TPU/OMMT(100/4.3/2);(d)EP/PU/OMMT/SGF(100/4.3/2/3)

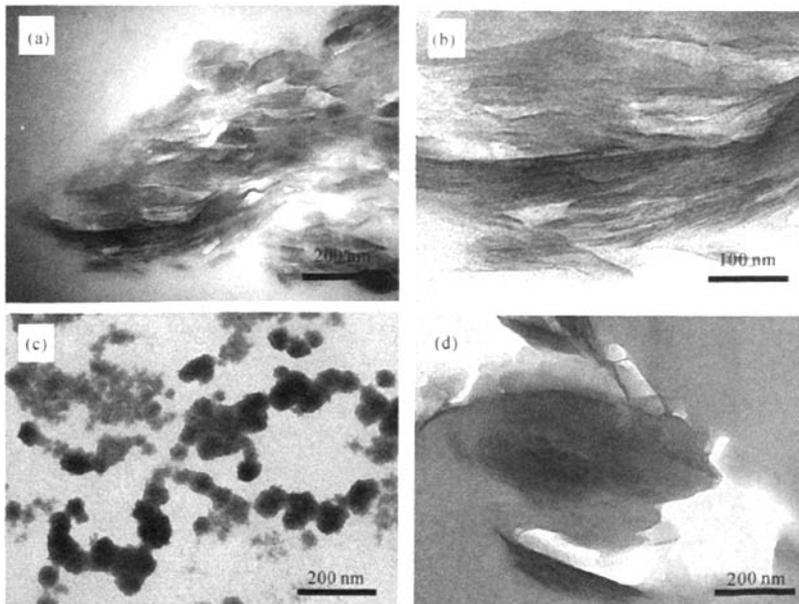


图5 模具胶的 TEM 照片

(a)EP/OMMT(100/2); (b)EP/OMMT(100/2); (c)EP/OMMT/TPU(100/2/4.3); (d)EP/OMMT/TPU(100/2/4.3)

结果表明,EP/OMMT和EP/OMMT/TPU模具胶的结构均是部分剥离,后者的剥离程度高,加入热塑性聚氨酯有助于改性蒙脱土的剥离。

3 结论

适量热塑性聚氨酯可提高环氧树脂模具胶的冲击强度。适量短纤维能提高环氧树脂模具胶的 T_g 、热稳定性和弯曲强度。热塑性聚氨酯/短纤维/双改性蒙脱土并用可以进一步提高环氧树脂模具胶的拉伸强度、弯曲强度、冲击强度和热稳定性。

参考文献:

- [1] LAKSHMI M S, NARMADHA B, REDDY B S. Enhanced thermal stability and structural characteristics of different MMT-clay/epoxy-nanocomposite materials[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2008, 93: 201-213.
- [2] KORNMAN X, REES M, THOMANN Y, et al. Epoxy-layered silicate nanocomposites as matrix in glass fibre-reinforced composites [J]. *Composites Science and Technology*, 2005, 65: 2259-2268.
- [3] KAYNAKA C, ARIKANA A, TINCER T. Flexibility improvement of short glass fiber reinforced epoxy by using a liquid elastomer[J]. *Polymer* 2003, 44: 2433-2439.
- [4] 曾一铮. 聚丙烯/多层塑料复合板固体废物复合材料的结构与性能[D]. 广州:华南理工大学, 2010.
- [5] WANG T M, CHEN S B, WANG Q H, et al. Damping analysis of polyurethane/epoxy graft interpenetrating polymer network composites filled with short carbon fiber and micro hollow glass bead[J]. *Materials and Design*, 2010, 31: 3810-3815.
- [6] AKBARI B, BAGHERI R. Deformation mechanism of epoxy/clay nanocomposite[J]. *European Polymer Journal* 2007, 43: 782-788.
- [7] HAA S R, RYU S H, PARK S J, et al. Effect of clay surface modification and concentration on the tensile performance of clay/epoxy nanocomposites[J]. *Materials Science and Engineering A*, 2007, 448: 264-268.
- [8] HUSSAIN F, CHEN J H, MEHDI HOJJATI. Epoxy-silicate nanocomposites; Cure monitoring and characterization[J]. *Materials Science and Engineering A*, 2007, 445: 467-476.
- [9] DAI C F, LI P R, YEH J M. Comparative studies for the effect of intercalating agent on the physical properties of epoxy resin-clay based nanocomposite materials [J]. *European Polymer Journal*, 2008, 44: 2439-2447.
- [10] ZHANG H, ZHANG Z, FRIEDRICH K. Effect of fiber length on the wear resistance of short carbon fiber reinforced epoxy composites [J]. *Composites Science and Technology*, 2007, 67: 222-230.
- [11] ISITMAN N A, AYKOL M, KAYNAK C. Nanoclay assisted strengthening of the fiber/matrix interface in functionally filled polyamide 6 composites[J]. *Composite Structures* 2010, 92: 2181-2186.
- [12] PANAGIOTIS I X, KOSTAS S T. Effect of the type of alkylammonium ion clay modifier on the structure and thermal/mechanical properties of glassy and rubbery epoxy-clay nanocomposites[J]. *European Polymer Journal* 2010, 46: 404-417.

Structure and properties of epoxy rapid tooling

WU Jian-cheng, YOU Chang-jiang, ZENG Yi-zheng, JIA De-min

(College of Materials Science and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

Abstract: The effects of thermoplastic polyurethane (TPU), short glass fiber (SGF) and double-surface organo-modified montmorillonite (OMMT) on the structure and properties of epoxy rapid tooling were investigated by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), differential scanning calorimetry (DSC), transmission electron microscopy (TEM) and scanning electron microscope (SEM). The results indicated that the mechanical properties of the epoxy rapid tooling were enhanced, but the thermal stability and rigidity were decreased by adding small amount of TPU; the mechanical properties and thermal stability were increased remarkably by adding both OMMT and SGF; T_g , flexural strength and thermal stability of the composites were improved by clay addition due to the improved interphase adhesion between glass fibers and epoxy.

Key words: epoxy resin; rapid tooling; organo-modified montmorillonite; thermoplastic polyurethane; short glass fiber