

学校代号 10731

学 号 122080501002

分 类 号 TQ323.5

密 级 公开



兰州理工大学
LANZHOU UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

硕士学位论文

矿物铸件用环氧树脂的改性研究

学位申请人姓名: 崔宏生

培 养 单 位: 材料科学与工程学院

导师姓名及职称: 吴有智 教授 孟军虎 研究员

学 科 专 业: 材料物理与化学

研 究 方 向: 高分子物理及化学

论 文 提 交 日 期: 2015 年 5 月 15 日

摘要

矿物铸件是以天然石料为骨料、热固性树脂为胶黏剂，经过混合搅拌、振动密实、聚合反应固化而制成的一种高充填的新型复合材料。由于这种矿物铸件有着较高的振动阻尼性、耐腐蚀性和复杂外型的成型能力等优点，在实际制造工业中，常常替代铸铁等传统金属材料来加工，可以减少大气污染、降低材料成本，具有广阔的应用前景。

目前，在研究矿物铸件材料成型的过程中，胶黏剂的选择和复合材料的成型工艺是两个关键步骤。本论文以环氧树脂胶黏剂的改性及矿物铸件复合材料的性能为研究重点，研究一种低粘度、高强度、室温固化的环氧树脂胶黏剂，测试环氧固化物的力学强度来确定最终的改性条件，并制备出矿物铸件材料。具体研究内容包括以下几个部分：

1. 稀释剂改性环氧树脂的性能研究

采用活性稀释剂（辛基缩水甘油醚）来改性环氧树脂，确定添加量为 15 wt% 时，环氧树脂的粘度从 9250 mPa·s 迅速降低到 2300 mPa·s，稀释效果较佳。环氧固化物的拉伸强度从 24 MPa 上升到 55 MPa，提高了 126%，拉伸模量从 678 MPa 上升到 1264 MPa，提高了 86%，压缩强度从 80 MPa 上升到 120 MPa，提高了 50%；并分析了环氧固化物的拉伸断面，发现添加稀释剂后其韧性得到改善，说明此含量的稀释剂来改性环氧树脂最好。

2. 二元酸改性环氧树脂的性能研究与断面分析

用 2,6 萘二甲酸改性环氧树脂，确定了最佳反应条件：二元酸含量为 0.1 wt%，催化剂含量为 0.2 wt%，反应温度为 130 °C，反应时间为 3 h；而加入 SiO₂ 后，对环氧固化物起到增加稳定性和弹性模量的特点。用红外分析法测试改性环氧树脂的官能团，在 1735 cm⁻¹ 出现酯键的吸收峰；用盐酸—丙酮法测定其改性树脂的环氧值为 0.56，并确定了固化剂的用量。最后，在 SEM 下观察了两种改性环氧固化物的拉伸断面，发现改性前呈现脆性断裂的特征，改性后有银纹和剪切带的出现，剪切带导致出现少量的银纹支化或终止现象，说明改性后的环氧树脂属于韧性断裂，具有较高的强度。

3. 矿物铸件的制备与力学性能研究

与参照试样对比，研究了制备矿物铸件的力学性能。分别测得其抗压强度为 108 MPa 和 126 MPa；劈裂抗拉强度为 6.58 MPa 和 9.56 MPa；压缩弹性模量为 39.7 GPa 和 40.4 GPa。研究了胶黏剂在矿物铸件成型中的微观结构与作用机理。

关键词：矿物铸件； 环氧树脂； 改性； 微观结构

第 1 章 绪 论

1.1 矿物铸件概述

矿物铸件是以热固性树脂作胶黏剂，天然石料为骨料和填料，加入其他添加剂，并由纤维增强或微纳米颗粒强化，经过混合搅拌、振动密实、聚合反应固化而制成，是一种高充填的矿物复合材料。在工业领域中，这种复合材料也称之为环氧树脂混凝土、人造花岗石、人造大理石等，经过固化成型工艺而出来的这种制品一般称为矿物铸件^[1]。这种矿物铸件材料有着较高的振动阻尼性和耐蚀性、复杂外型的成型能力以及整合性能力等优点^[2-4]，在实际的制造工业中，有一部分产品替代了铸铁等传统金属材料或天然花岗石等石料，并且用它制造机床基础件或者应用于其他平台，从而减少了熔化金属产生有害气体而带来的大气污染，能大幅度节约能源和金属材料，属于低碳经济和绿色制造技术的范畴，因此是制备机床床身或其他人造大理石产品的理想材料。

1.2 矿物铸件的性能特点

矿物铸件复合材料是一种新型材料，与铸铁、钢材料相比，有许多其他材料达不到的特性，综合三种材料的各种性能如下表所示^[5]：

表 1.1 三种材料的性能对比

Tab.1.1 Comparison of the properties of steel, cast iron and mineral castings

材料	钢	铸铁	矿物铸件
振动阻尼	0.002	0.003	0.02-0.03
抗弯强度 (N/mm ²)	150-600	100-300	15-40
抗拉强度 (N/mm ²)	400-1600	150-380	10-40
抗压强度 (N/mm ²)	250-1200	600-1000	120-160
热膨胀系数 (10 ⁻⁶ /K)	12	10	9-18
热传导率 (W/m·K)	50	50	1-3
比热容 [KJ/(Kg·K)]	0.49	0.45	0.7-1.3
密度 (g/cm ³)	7.85	7.15	2.2-2.4
泊松比	0.3	0.2	0.25

由表 1 可以看出，矿物铸件材料具有以下优点：矿物铸件材料的振动阻尼能力是铸铁的 6-8 倍，比钢铁的振动阻尼高大约 9-10 倍，因为材料的阻尼性能越高，其加工精度越高，所以采用矿物铸件床身的机床具有良好的加工性能。丁^[6]分析了这种复合混凝

土作为一种机床床身的制造材料，具有高的阻尼特性。由于矿物铸件材料的比热较高，但热传导系数很低，因此材料具有良好的热稳定性。徐^[7]分析了钢纤维增强的矿物铸件，从机理上分析了钢纤维聚合物混凝土的力学性能，讨论了阻尼机理的本质，并通过制造与测试钢纤维聚合物混凝土，说明这种材料制造机床床身有很好的优越性和合理性，除此之外矿物铸件还有密度小、耐腐蚀、尺寸稳定性好，生产周期短、成本低（低于铸铁）、材料来源广泛等优势^[8-10]。

1.3 矿物铸件中的胶黏剂

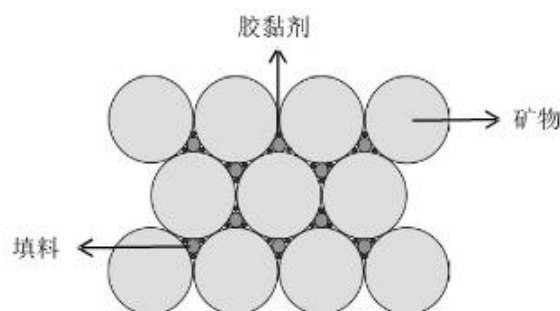


图 1.1 矿物铸件材料的组成示意图

Fig 1.1. Schematic of composition of mineral casting

由图 1.1 可以看出，矿物铸件材料的主要成分是矿物填料和环氧树脂胶黏剂组成，与普通的水泥混凝土相比，环氧树脂胶黏剂替代了石灰和水，矿物填料大概占 88%-92%，胶黏剂将矿物和填料紧紧地粘结在一起，其材料的理化特性在复合材料结构中起到主要作用，此外必要时还会添加合适的增强材料，如增强纤维等作为增强材料^[11-12]。由于环氧混凝土制品不需要钢筋加固，而是直接采用环氧树脂分子式中的特殊结构与适当的固化剂在一定条件下进行交联固化反应，将骨料与填料连接起来，形成一种三维网状结构而进行加固的。

环氧树脂胶黏剂在国内已经相当成熟，应用于各种行业。在一些情况下，可以少量的替代机械的传统工艺，用于连接焊接、铆接和螺栓的加固。主要应用于航空航天工业上飞机的制造、汽车工业方面零件的装配、电子电路工业的封装、建筑建设方面的结构件加固、公路和机场方面的裂纹修补等^[13]。但是在机床床身矿物铸件用环氧树脂胶黏剂的要求比较严格，需要同时满足各个方面的特殊要求，普通的热固性环氧树脂本身交联密度很高，主链段在加热时运动困难，是一种典型的热固性脆性材料，而同样未改性的环氧树脂胶黏剂在固化成型后脆性大、韧性小，抗剥离强度极差，因此对环氧树脂胶黏剂进行改性是很有必要的。

1.3.1 环氧胶黏剂的分类

环氧树脂胶黏剂由于其性能优良、工艺简便、投入量少,大多数产品可以现用现配,比较方便,因此越来越多的研究者开始关注环氧胶黏剂,对其研究也投入了大量的精力。由于其新品种较多,因此分类的方法不太统一,一般可以按照以下几种分类方法^[14]:

(1) 按功能分类:

分别为通用环氧胶黏剂(室温下固化的胶黏剂、温度稍高固化的胶黏剂、高温下固化的胶黏剂)、环保用胶黏剂、功能胶黏剂和专用胶黏剂等。

(2) 按专业用途分类:

由于胶黏剂用途比较广泛,一般环氧树脂胶黏剂用于机械工程、建筑工程、修补修饰、电子封装、船舶等专业用途上。

(3) 按固化条件分类:

固化温度 $>150\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的高温固化;固化温度 $80\text{-}150\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的中温固化,固化温度在 $15\text{-}40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的室温固化,固化温度更低的低温固化(低于 $15\text{ }^{\circ}\text{C}$)。其中室温固化是在室温下为液态,配比之后可以在短时间内发生凝胶反应,现有工作的大部分都选择室温固化,简单方便,操作明了。

除此之外,还有承受力的结构胶和强度要求不高的非结构胶。

1.3.2 环氧胶黏剂的成分

在矿物铸件复合材料中,胶黏剂起到粘接的作用,是最终材料的结构成型中决定性的因素。在树脂体系中,胶黏剂包括有机树脂外,还包括固化剂、稀释剂、增韧剂、增塑剂等其他辅助材料(见图 1.2)。有机树脂中主要分为加热不溶不融的热固性树脂和加热可以变形的热塑性树脂。热固性树脂包括环氧树脂体系和不饱和聚酯树脂;热塑性树脂由于加热后形态会发生变化,主要是聚甲基丙烯酸甲酯^[15]。由于环氧树脂生产的普遍、发展迅速以及价格便宜,因此矿物铸件用有机树脂主要是环氧树脂。