

玻璃纤维增强氯氧镁复合材料耐水性研究

翁 睿 刘 宁 刘雄亚 杨小利

(武汉工业大学材料科学与工程学院, 武汉 430070)

摘 要 以电镜观测, X 射线衍射谱图分析, 结合传统性能试验手段, 对氯氧镁复合材料的耐水性进行研究, 通过掺加改性剂试验, 优选出 $K_3(X \cdot Y_6)$ 为最佳改性剂, 其浸水三个月的软化系数保留在 0.94, 同时利用现代测试技术, 对其改性机理进行了探索。

关键词 氯氧镁复合材料, 软化系数, 改性剂

中图分类号 TB 332, TB 321

玻璃纤维增强氯氧镁复合材料是以玻璃纤维为增强材料, 氯氧镁胶粘剂为基体材料制成的复合材料。它以其工艺性能好、强度高、耐热、防火及成本低等特点, 曾几度在国内形成研究和应用热潮。但因其耐水性差, 浸水三个月后, 强度仅保留 20%, 影响这种材料的推广应用。为了改善其耐水性, 很多学者都在进行这方面的研究^[1~4]。本文中采用掺加外加剂, 改善基体材料结构和水化生成物途径, 优选出 $K_3(X \cdot Y_6)$ 为最佳改性剂。试验结果表明, 掺入 3wt% $K_3(X \cdot Y_6)$ 改性剂, 可以使氯氧镁复合材料浸水三个月的软化系数由 0.2 提高到 0.94, 基本上解决了氯氧镁复合材料耐水性差的问题。通过扫描电镜观测和 X 射线衍射谱图现代测试技术, 对氯氧镁复合材料耐水性及其改性机理进行了探索, 从显微结构和水化生成物研究, 阐明了 $K_3(X \cdot Y_6)$ 外加剂提高复合材料耐水性的机理。

1 实 验

1.1 原材料

(1) 氧化镁 MgO , 产地: 辽宁大石桥

成份: Fe_2O_3 (0.74%), SiO_2 (13.31%), Al_2O_3 (1.89%), CaO (1.03%), MgO (68.89%)

(2) 氯化镁 $MgCl_2 \cdot 6H_2O$, 产地: 青海格尔木, 成份: Cl (33.89%), Mg (12.0%)

(3) 改性剂

硅微粉, 工业纯(江西硅灰石矿); 硫酸亚铁, 化学纯(武汉沙咀化工厂); 六偏磷酸钠, 化学纯(上海化工厂); 聚醋酸乙烯酯, (自制); $K_3(X \cdot Y_6)$, 化学纯(上海化工厂)。

(4) 玻璃纤维增强材料

中碱玻璃纤维布, 0.2mm 厚(武汉工大合成材料厂)

1.2 制备方法

(1) 复合材料配比设计

(a) 增强材料选择 增强材料选用厚为 0.2mm 的中碱玻璃纤维方格布, 用量为复合材料的 10% (重量比)。

收修改稿, 初稿日期: 1998-03-19, 1997-05-09

(b) 基体材料配比 采用固定M gO、M gCl₂和水的比例, 加入不同改性剂的方法进行耐水性对比的试验。

(2) 试样制备工艺

首先按表1基体材料配比配制好氯氧镁胶粘剂和裁好玻璃布, 采用手糊工艺, 按 GB 1449—83 标准要求厚度制备板材, 在空气中自然固化或加热固化28天。

1 3 弯曲强度测定

按弯曲性能试验方法 (GB 1449—83), 测定试样浸水前后的弯曲强度。

1 4 微观结构分析

氯氧镁基体材料试样进行X 射线衍射分析, 扫描电子显微镜观察。

2 实验结果与分析

2 1 实验结果

表2为不同基体材料配比的玻纤增强氯氧镁复合材料耐水性实验结果。图1和图2为氯氧镁基体材料的X 射线衍射图谱分析及扫描电镜形貌。

表2 不同配比的复合材料弯曲强度及软化系数变化

Table 2 Water resistance performance matrix with different type and portion modifiers						
序号	改性剂种类	弯曲强度/M Pa			软化系数	
		气硬28天	浸水28天	浸水3个月	浸水28天	浸水三个月
1	0	71.25	21.37	14.25	0.30	0.20
2	硅微粉	69.45	43.19	34.72	0.64	0.50
3	硅微粉	67.01	49.03	40.21	0.73	0.60
4	硫酸亚铁	58.37	45.24	40.86	0.81	0.70
5	硫酸亚铁	50.06	35.04	30.03	0.70	0.60
6	六偏磷酸钠	53.06	37.67	31.84	0.71	0.60
7	聚醋酸乙烯酯	60.30	37.39	30.15	0.62	0.50
8	六偏磷酸钠+ 聚醋酸乙烯酯	68.34	56.03	51.26	0.82	0.75
9	K ₃ (X•Y ₆)	63.58	42.49	39.01	0.69	0.61
10	K ₃ (X•Y ₆)	62.03	50.24	47.06	0.81	0.76
11	K ₃ (X•Y ₆)	59.94	56.94	56.34	0.95	0.94
12	K ₃ (X•Y ₆)	43.98	39.58	35.18	0.90	0.80
13	K ₃ (X•Y ₆)	37.56	32.80	30.17	0.87	0.80

2 2 实验结果分析

从表2试验结果可看出, 加入改性剂可以明显地改进玻纤增强氯氧镁复合材料的耐水性, 其28天浸水软化系数由0.3提高到0.62~ 0.95, 浸水三个月软化系数由0.2提高到0.50~ 0.94。其中尤以 K₃(X•Y₆) 改性剂的效果最好, 浸水三个月后的强度仍保留在94%, 基本上解决了氯氧镁复合材料的耐水性问题。

加有硅微粉、硫酸亚铁、六偏磷酸钠及聚醋酸乙烯酯的复合材料浸水28天后的软化系数为0.62~ 0.82, 浸水三个月的软化系数为0.50~ 0.75, 效果不尽令人满意。从X 射线衍射

表1 加入不同种类和用量改性剂的基体材料配比设计

Table 1 Types and portions of the modifiers

序 号	改性剂种类	用量(重量比) M gO·改性剂	注
1	0	100·0	常温反应
2	硅微粉	95·5	常温反应
3	硅微粉	90·10	常温反应
4	硫酸亚铁	96·4	常温反应
5	硫酸亚铁	94·6	常温反应
6	六偏磷酸钠	99·1	常温反应
7	聚醋酸乙烯酯	97·3	常温反应
8	六偏磷酸钠+ 聚醋酸乙烯酯	96·1·3	常温反应
9	K ₃ (X•Y ₆)	98·2	常温反应
10	K ₃ (X•Y ₆)	97·3	常温反应
11	K ₃ (X•Y ₆)	97·3	加热至90℃
12	K ₃ (X•Y ₆)	96·4	常温反应
13	K ₃ (X•Y ₆)	95·5	常温反应

谱图1(c)分析,未加改性剂的氯氧镁基体材料,经28天固化后,其水化相主要是 $3\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ($5 \cdot 1 \cdot 8$)相和 SiO_2 及 MgCO_3 等。掺入10wt%硅微粉后,其X射线衍射谱

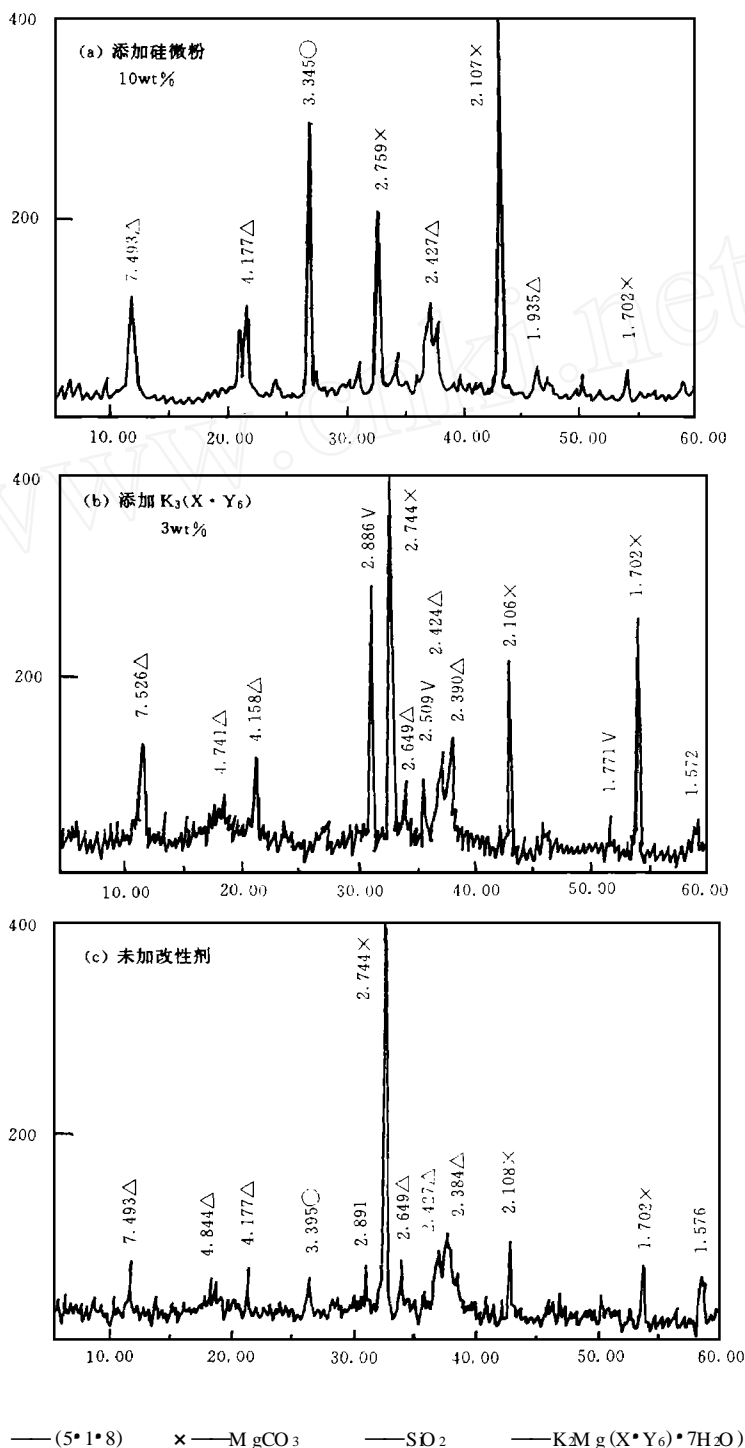


图1 掺不同改性剂氯氧镁胶粘剂气硬28天水化产物的X射线衍射图谱

Fig. 1 XRD spectrum of the hydrate of magnesium oxychloride adhesive with the different modifiers after the hardening in the air for 28 days

图1(a)中的水化相仍然是 $5\cdot 1\cdot 8$ 等, 并没有新的水化相产生。硅微粉的加入, 对氯氧镁复合材料的耐水性仅起到物理改性作用, 虽有效果, 但不尽令人满意。

(a) 未掺外加剂 (without modifier)

(b) 掺10w t% 硅微粉 (with 10w t% wollastonite)

(c) 掺3% $K_3(X\cdot Y_6)$

图2 掺不同改性剂氯氧镁基体材料浸水前后的SEM 照片

Fig 2 SEM photographs of magnesium oxychloride adhesive with the different modifiers after hardening in the air for 28 days and immersing in the water for 14 days

加有 $K_3(X \cdot Y_6)$ 改性剂的氯氧镁复合材料, 改性剂添加量为 3wt%, 反应温度为 90℃ 时, 浸水 28 天的软化系数高达 0.95, 浸水三个月后的软化系数仍保留在 0.94。从 X 射线衍射谱图 1(b) 分析, 其水化相为 $5 \cdot 1 \cdot 8 \text{ MgCO}_3$ 和 $K \text{ Mg}(X \cdot Y_6) \cdot 7 \text{ H}_2\text{O}$, $K \text{ Mg}(X \cdot Y_6) \cdot 7 \text{ H}_2\text{O}$ 为新生成的水化产物。可以认为 $K \text{ Mg}(X \cdot Y_6) \cdot 7 \text{ H}_2\text{O}$ 的产生, 是提高氯氧镁复合材料耐水性的主要原因。

对上述三种加或不加改性剂的氯氧镁基体材料试样进行扫描电镜观察, 发现未加改性剂的氯氧镁基体材料, 其显微图像为棒状晶体, 相互穿插, 呈接触点粘接, 如图 2(a), 浸水 14 天后, 棒状晶体严重破坏, 出现溶蚀、裂缝和孔洞, 强度大大降低(表 2)。加入 10wt% 硅微粉后, 试样的显微图像如图 2(b) 所示, 硅微粉与 $5 \cdot 1 \cdot 8$ 相晶体混溶一体, 结构紧密, 已看不见明显的棒状结构, 这就是加入硅微粉提高复合材料耐水性的原因。浸水 14 天后, 两者之间的粘接破坏, $5 \cdot 1 \cdot 8$ 相溶失, 出现孔洞及片状和棒状结构, 使强度降低(表 2)。掺入 3wt% $K_3(X \cdot Y_6)$ 试样的显微图像显示, $K \text{ Mg}(X \cdot Y_6) \cdot 7 \text{ H}_2\text{O}$ 以块状结晶形式存在, 与 $5 \cdot 1 \cdot 8$ 相紧密胶结, 改变了晶体形态, 放大 8000 倍时也看到 $5 \cdot 1 \cdot 8$ 相棒状晶体结构。浸水 28 天后, 放大 5000 倍的结构形貌, 仍然是团状晶体结构, 与浸水前相比, 没有明显变化, 因而强度损失也少(表 2)。

3 结 论

(1) 玻璃纤维增强氯氧镁复合材料的耐水性极差, 浸水三个月后强度保留率仅为原始强度的 20%, 因此, 氯氧镁复合材料制品不能用于潮湿环境。

(2) 掺入改性剂可以提高氯氧镁复合材料的耐水性, 尤其是掺入 3wt% $K_3(X \cdot Y_6)$ 改性剂后, 耐水性得到很大改善。浸水三个月后的强度保留率能达到原始强度的 94%, 基本上解决了这种材料的耐水性问题, 可以在潮湿环境、水介质中使用。

(3) 掺入 3wt% $K_3(X \cdot Y_6)$ 改性剂改善氯氧镁复合材料耐水性的原因, 通过 X 射线衍射谱图及扫描电镜形貌分析, 主要是因为生成了新的水化产物 $K \text{ Mg}(X \cdot Y_6) \cdot 7 \text{ H}_2\text{O}$ 晶体, 改变了氯氧镁基体材料的结构组成和晶体形貌。

(4) 掺入 3wt% $K_3(X \cdot Y_6)$ 改性剂后, 虽然能提高氯氧镁复合材料的耐水性, 但却使初始强度降低 16%。

参 考 文 献

- 1 王佩玲, 胡海临, 冯玲英, 等 添加剂改善氯氧镁水泥抗水性机理的初步探讨. 上海硅酸盐, 1990(1): 14~ 20
- 2 胡海临 氯氧镁水泥抗水性的近期研究. 硅酸盐通报, 1989(1): 34~ 38
- 3 涂平涛 氯氧镁胶凝材料的组成与性能的相关性. 新型建筑材料, 1994(6): 24~ 27
- 4 Urwongse L., Sorrell C A. J Am Chem Soc, 1980, 60: 504~ 506

STUDY ON THE WATER RESISTANCE OF THE GLASS FIBER REINFORCED MAGNESIUM OXYCHLORIDE

W eng Rei L iu N ing L iu Xongya Yang Xiao li
(W uhan Polytechnical U niversity, W uhan 430070)

Abstract The water resistance of the magnesium oxychloride composite materials was studied with SEM, X-ray diffraction analysis and the normal property test. Through the test of adding different modifiers, $K_3(X \cdot Y_6)$ was selected as the best modifier. Its soft coefficient remains at 0.94 after the immersing in the water for three months. The modificatory mechanism was explored through modern techniques.

Key words magnesium, oxychloride composite materials, soft coefficient, modifier