

高模量树脂基体的研究

郑亚萍 宁荣昌 杨柱 王传玉

(西北工业大学化工系 西安 710072)

摘 要 介绍了 TDE—85/A—50 高模量树脂体系,最佳配比为摩尔比 1 0.875,其最佳固化工艺为 60 /3 h+80 /2 h+150 /3 h+180 /3 h,浇铸体的各项性能均远远高于双酚 A 型环氧树脂,拉伸模量高达 5.1 GPa,并对模量提高的机理作了初步的探讨。

关键词 高模量,环氧树脂,复合材料

Study of A High Modulus Resin Matrix

Zheng Yaping Ning Rongchang Yang Zhu Wang Chuanyu

(Department of Chemical Engineering, Northwestern Polytechnical University Xi'an 710072)

Abstract A high modulus resin matrix of TDE - 85/A - 50 system is introduced. It is found that the best mole ratio of TDE - 85 to A - 50 is 1 0.875, and the best curing condition is 60 /3 h+80 /2 h+150 /3 h+180 /3 h. Various properties of TDE - 85/A - 50 system are higher than that of BPA epoxy resin matrix, which give a matrix modulus up to 5.1 GPa. The mechanism of the modulus increase is also analyzed.

Key words High modulus, Epoxy resin, Composite materials

1 引言

复合材料具有轻质、高强、绝缘、耐蚀、耐热、耐磨、隔音、防振等多种性能,是火箭、导弹、鱼雷等武器减轻质量、降低能耗、提高热效率的构件及产品中的首选材料^[1]。复合材料用于火箭、导弹的构件,已有报道及应用。然而,在鱼雷中应用复合材料尚属空白,其主要原因在于复合材料抗压强度不够,无法承受海水压力的作用^[2]。由复合材料细观力学可知,复合材料的压缩强度主要由基体模量所决定,基体模量提高,复合材料压缩强度亦提高^[3]。美国海军制定了改进用于深潜壳体的树脂的系统的计划,研究表明,基体模量达 4.92 GPa,可满足鱼雷壳体的力学性能要求^[4]。然而,通常的树脂其模量在 2.0 GPa~3.0 GPa,远远不能满足深潜壳体的力学性能要求,因此如何提高树脂基体的模量,以实现复

合材料在鱼雷构件中的应用,就具有十分重大的现实意义^[5]。

如何提高基体的模量,国内外许多学者作了大量的研究工作,国外研究者利用极具偶然性的反增塑方法得到模量高达 4.6 GPa 的树脂基体外^[6],目前尚无明确的方法。因此本课题立题的目的在于研制出一种高模量的树脂基体,以满足深潜壳体的应用要求。

2 实验部分

2.1 原材料

TDE—85 环氧树脂,环氧值 0.85 eq/100 g,天津合成材料研究所;

A—50 间苯二甲胺,分析纯,西安化学试剂厂;

CYD—128 环氧树脂,环氧值 0.51 eq/100 g,巴陵石油化工有限公司;

收稿日期:1999-07-23

郑亚萍,1969 年出生,博士研究生,主要从事聚合物基复合材料、涂料、胶粘剂方面的研究工作

双氰胺,化学纯,天津化学试剂三厂。

2.2 试件制备

将环氧树脂在烘箱中加热至 80 ,然后放入 50 左右的真空干燥箱中真空脱泡 10 min ~ 15 min ,取出后加入称量好的固化剂,充分搅拌,并速将胶液倒入预先涂有脱模剂并经 50 预热的各种模具中。再次将盛有胶液的模具置于 50 左右的真空干燥箱中真空脱泡,最后放入烘箱中按固化工序固化,待自然冷却后脱模,板材按试件尺寸进行切割加工,即得所需试件。

2.3 性能测试及仪器分析

浇铸体力学性能测试方法如表 1 所示。

表 1 浇铸体力学性能测试方法

Tab. 1 Testing methods of cast resin systems

性能	测试方法	仪器
拉伸性能	GB2586—81	Instron1196
弯曲强度	GB2570—81	FM—GW—10 吨
冲击强度	GB2571—81	XCI—400
热变形温度	GB1634—79	自制
线膨胀系数	GB1036—70	立式线膨胀系数测定仪
硬度	HG2—452—65	布氏硬度计 030507—2
密度	GB1033—70	光电分析天平

DTA 分析采用上海分析天平总厂 2RY—4P 型 DTA 分析仪,升温速率为 10 /min。

用变定板抽丝法测定树脂的凝胶时间,称取 2 g 左右的树脂于变定板上,以电炉加热,变压器调温,温度计插入变定板圆孔内测量,记录树脂在各恒定温度下由熔融至抽不出丝所经过的时间,此即为凝胶时间。

3 结果与讨论

3.1 树脂基体的确定

模量的表达式为 $E = \sigma / \epsilon$ (σ 为应力, ϵ 为应变),根据这一表达式,当高聚物受到外力作用时,模量较高的高聚物在单位形变时将需要更大的外力以克服高聚物分子的结合能。从这一角度来看,模量反映出高聚物分子结合能的大小。对于玻璃态非晶态高分子的结合能,除了包括高分子的共价键能外,还必须考虑分子间的位垒作用。共价键能可以用共价键位能曲线的 morse 函数来表示^[6],即

$$V(r) = V_0 e^{-2W(r-r_0)} - 2V_0 e^{-W(r-r_0)}$$

W 为共价键的固有振动频率, r 为分子间距离, V_0 是两原子在平衡位置距离 r_0 时的位能。

分子间的位垒可表示为

$$U = Ar^{-n} + Br^{-m}$$

A 、 B 、 m 、 n 为常数,一般 $m = 6$, $n = 11$, A 、 $B > 0$ 。

高聚物分子的结合能可以表示为 $U = u + NV$, u 为分子间的位垒; N 为单位面积上的主键数。

将上式对 r 二次偏微分即可得到模量的表达式:

$$E = E_u + E_v$$

$$= n(n+1)Ar^{-n-2} + m(m+1)Br^{-m-2} + 2NW^2V_0^2r_0$$

式中 E_u 为分子间的位垒赋予材料的模量, E_v 为高聚物的共价键能赋予材料的模量。

从上式可以看出,当单位面积内主键数增加时,模量增加,当分子间距离减少时,模量增加,综合起来,即当高聚物分子化学键堆砌密度增加,亦即体系自由体积减小时,模量增加。引言中所提到的反增塑现象中,反增塑剂的加入,使得高聚物分子的堆砌位垒降低,大分子堆砌更为紧密,化学键的密度提高,自由体积减小,最终导致模量增加^[7]。因此,我们可以推断:体系自由体积的大小是决定模量高低的重要因素。自由体积的减少可转化为化学键密度的增加,而化学键密度的增加又可转化为密度的增加。因此,宏观上我们可以寻找本身密度较大的未固化树脂来制备高模量的树脂基体。

环氧树脂是先进复合材料所广泛采用的一种树脂,在众多的环氧树脂中, TDE—85 是密度最高的一种(1.36 g/cm³)。因此,我们选择 TDE—85 作为树脂基体的主要组份。用于环氧树脂的固化剂种类很多,包括咪唑类、脂肪族胺类、芳香族胺、酸酐等,考虑到高模量的前提条件,期望固化体系的交联密度尽量高,同时希望固化温度尽可能低,不但可以降低成本,也不存在高温固化时的热应力问题。因此,选择间苯二甲胺作为固化剂,即确定的体系为 TDE—85 环氧树脂/间苯二甲胺。

3.2 配方筛选

树脂基体确定后,只有树脂与固化剂比例适当、协调作用,才能得到最佳的性能。我们配制不同比例的组份,分别测其拉伸强度及硬度,以选择最佳配

方,结果列于表2。

表2 不同配比 TDE-85/A-50 体系的性能*

Tab.2 Properties of different TDE-85/A-50 ratio systems

TDE-85/A-50 摩尔比	拉伸强度 /MPa	硬度 /kg mm ⁻²
1 1.1	58.2	28.43
1 1	50.7	27.45
1 0.875	65.9	28.43
1 0.75	53.8	26.72

*固化工艺为 60 /3 h+80 /2 h+150 /3 h。

从表2可以看出,当 TDE-85/A-50 摩尔比为 1 0.875 时,性能最好,所以确定此配方为最佳比例。

3.3 固化工艺参数的确定

浇铸体的性能不仅取决于树脂体系的组成和组成的配比,还取决于体系的固化工艺是否合理。固化工艺主要指固化温度和固化时间以及后处理温度和时间,合理的固化工艺应该是在适当的温度下在可能短的时间内使树脂充分固化。

3.3.1 凝胶时间分析

凝胶时间是树脂在某一温度下凝胶所需要的时间,它是体系活性的宏观反映,随温度的变化而变化。在不同的温度下,分别测出了未固化树脂达到凝胶点所需要的时间,绘制凝胶时间—温度曲线,如图1所示。

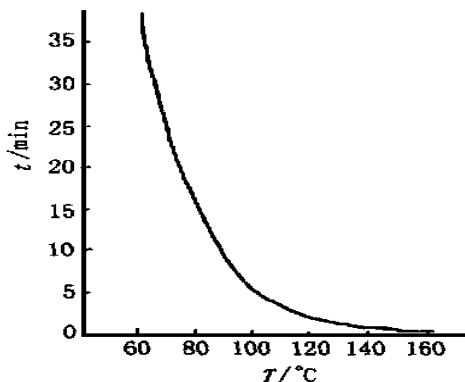


图1 TDE-85/A-50 凝胶时间—温度曲线

Fig.1 Gel time vs temperature for TDE-85/A-50

由图1曲线可以看出,体系在 100 以下,活性较低,反应速度较慢。随着温度升高,凝胶速度越来越快,凝胶时间缩短。曲线在 100 ~ 140 之间,斜率变化最大,反应对温度最敏感;从 80 开始,反应速度明显增加,到 160 曲线趋于平缓。因此,固化温度应在 80 ~ 160 之间选取,初步确定固化工艺为 60 /3 h+80 /2 h+150 /3 h,按此工艺固化,则浇铸体拉伸强度为 65.9 MPa。

3.3.2 DTA 分析

在升温速率为 10 /min 条件下测定 DTA 曲线,如图2所示。

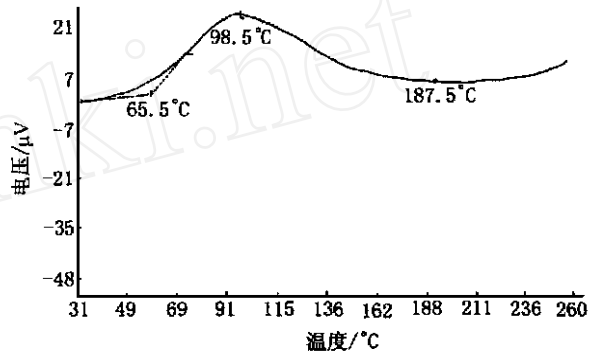


图2 TDE-85/A-85 体系 DTA 曲线

Fig.2 DTA cure of TDE-85/A-50

由曲线可知,起始峰温为 65.5 ,峰顶温度为 98.5 ,峰终温度为 187.5 。可见 65.5 时,体系就已经开始反应,到 187.5 时,反应趋于完全,结合凝胶时间—温度曲线,确定固化工艺为 60 /3 h+80 /2 h+150 /3 h+180 /3 h。

按此工艺制备浇铸体,则拉伸强度为 86.6 MPa,拉伸模量为 5.1 GPa,此工艺路线与前面的工艺相比,浇铸体的性能显著提高。因此,确定 TDE-85/A-50 体系的固化工艺为 60 /3 h+80 /2 h+150 /3 h+180 /3 h。

3.4 浇铸体性能测定

按所确定的配方比例及固化工艺,制备浇铸体,测其各项性能,列于表3中,并将各种性能与普通双酚A型环氧树脂CYD-128/双氰胺体系的性能作对比。

表3 TDE-85/A-50与CYD-128/双氰胺体系性能对比

Tab.3 Comparison of TDE-85/A-50 and CYD-128/amine properties

材料体系	拉伸强度 /MPa	拉伸模量 /GPa	断裂延伸率 / %	弯曲强度 /MPa	冲击强度 /kJ m ⁻²	热变形温度 /	线膨胀系数 /10 ⁻⁵ K ⁻¹	硬度 /kg mm ⁻²	密度 /g cm ⁻³
TDE-85 /A-50	86.6	5.1	2.31	196.9	10.35	>250	4.67	28.43	1.3180
CYD-128 /双氰胺	73.2	2.96	1.36	111.5	8.6	79	6.2	20.6	1.2148

从测试结果来看, TDE-85/A-50 体系的各种性能均比 CYD-128/双氰胺体系的各种性能有很大程度的提高。可以通过分析, 寻找出影响这些物理量的共同因素。硬度的大小描述了材料抵抗球面压入的能力, 受挤压区域承受三向压缩应力。材料受这种力变形的难易程度反映了化学键的刚性与化学键的堆砌程度, 也就是说, 反映了材料所含自由体积的大小。线膨胀系数描述升高温度时体系变形能力的大小。对于高分子材料而言, 不仅存在化学键的受热变形能力, 还存在键段运动受热引起的材料变形, 后者为主导因素。在键段化学性质相同的条件下, 链段的运动取决于体系自由体积的大小, 也可认为线膨胀系数与体系自由体积的大小密切相关。热变形温度与化学键性质、交联密度及自由体积三者都密切相关。模量反映了材料抵抗变形能力的大小, 这种抵抗变形的能力主要取决于化学键性质和化学键密度及分子间作用力的大小, 而自由体积的大小直接影响化学键的堆砌密度^[8,9]。

从 TDE-85/A-50 体系应力-应变曲线(如图 3)可以看出, 体系不仅有较大的模量与强度, 断裂伸长率也较大, 曲线下覆盖的面积大。体系拉伸断口的电镜照片如图 4, 断裂面呈鱼鳞状凹凸面。一般脆性断裂与韧性断裂具有不同的断裂面。脆性断裂的断裂面光滑如镜, 随着向韧性破坏过渡, 断裂面逐渐变成鱼鳞状凹凸面。韧性越大, 鱼鳞状凹凸越粗糙, 最后变为拉丝状的延性断裂, 断裂面犹如拉断了的面团^[10]。可见, TDE-85/A-50 体系是强而韧的体系, 模量高达 5.1 GPa, 超过美国海军规定的高抗压基体的模量要求 4.92 GPa, 可以做为深潜壳体的

树脂基体。

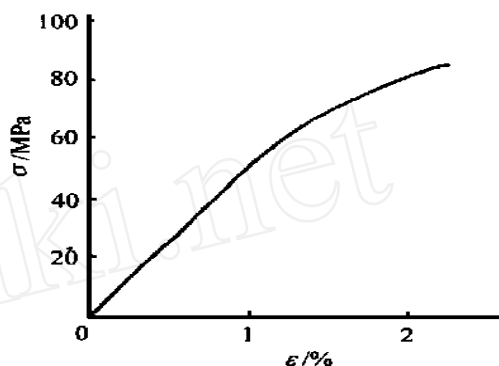


图3 TDE-85/A-50 应力-应变曲线

Fig.3 vs for TDE-85/A-50

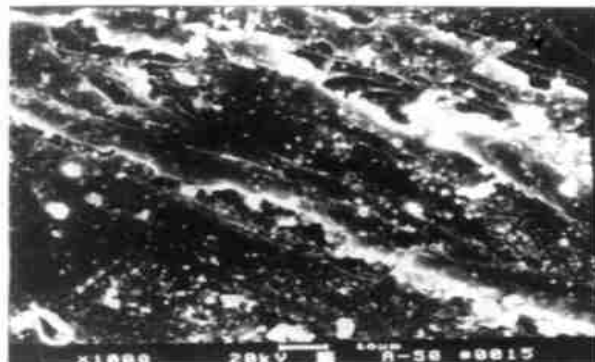


图4 TDE-85/A-50 拉伸断口电镜照片 1 000 ×

Fig.4 SEM photos of TDE-85/A-50 tensile fracture sections

根据以上分析及测试结果, 可以认为, 选择本身密度较大的未固化树脂, 是制备高模量树脂基体的一条有效的途径。

4 结论

TDE-85/A-50 树脂体系的最佳配比为 TDE-85/A-50 的摩尔比为 1 0.875, 最佳固化工时为 60 / 3 h + 80 / 2 h + 150 / 3 h + 180 / 3 h, 其浇宇航材料工艺 2000 年 第 6 期

铸体的拉伸模量可达 5.1 GPa。

参考文献

- 1 赵庆钊. 复合材料在鱼雷各系统中的应用. 现代舰船, 1998; (4): 45
- 2 卢宾 G 等著, 哈尔滨玻璃钢研究所等译. 增强塑料手册. 北京: 中国建筑工业出版社, 1975: 243
- 3 孙曼灵. 增强塑料. 西安: 西北工业大学出版社, 1990: 80
- 4 张留成. 聚合物增塑原理及工艺. 北京: 轻工业出版社, 1990: 140
- 5 梁伟荣等. 基体性能对碳/玻混杂复合材料压缩性能的研究. 宇航材料工艺, 1990; (1): 47
- 6 潘道成. 高聚物及其共混物的力学性能. 北京: 化学工业出版社, 1988: 34
- 7 Nograro F F. Dynamic and mechanical properties of epoxy networks obtained with PPO based amines/ m PDA mixed curing agents. POLYMER, 1996; 37(9): 1 589
- 8 隗明, 宁荣昌. 深潜壳体用高模量树脂基体的研究——基体模量对复合材料抗压抗剪性能的影响. 塑料工业, 1997; (6): 87
- 9 陈正均. 耐蚀非金属材料及应用. 北京: 化学工业出版社, 1993: 61
- 10 隗明, 宁荣昌. 深潜壳体用高模量树脂基体的研究. 塑料工业, 1997; (3): 91

45[#] 钢与锡青铜扩散连接

本成果研究了 45[#] 钢与锡青铜的扩散连接, 确定了钢与锡青铜扩散连接的最佳工艺参数 (连接温度 820 ~ 850 , 连接压力 1.0 MPa ~ 2.0 MPa, 连接时间 20 min), 接头抗拉强度可达 180 MPa 以上。运用金相扫描电镜对接头进行了微观分析。

本成果研究的某航空发动机中精密摩擦副要求使用钢与锡青铜的复合材料。锡青铜具有良好的抗腐蚀性和较高的耐磨润滑性能, 是制造轴承部件的理想材料。构件的本体为钢, 在钢体的内孔壁和底部衬有一层锡青铜。采用精密铸造方法制造, 成品率太低。对于锡青铜而言, 决定工作性能的重要要求是在组织中应有均匀分布的铅的微小粒子, 而熔焊与钎焊方法难以焊接钢与锡青铜, 因为采用熔焊方法, 会发生锡青铜合金元素的熔化与烧蚀, 在焊缝中形成气孔, 还可能产生锡和铅的偏析, 从而降低工作性能, 同时因受结构形式的限制, 很难保证接头的整个接触面上的连续性。用扩散连接方法来连接钢与锡青铜比较理想。

本成果通过合适的扩散连接技术, 选择合理的工艺参数, 可以实现这两种物理化学性能差异较大的材料高精度、高可靠的连接。经过试验研究, 采用扩散连接方法可以获得质量良好的钢与锡青铜的连接接头; 在拉伸强度 180 MPa 以上, 接头呈韧性断裂。

高抗撕硅胶的应用研究

本成果对高抗撕硅胶的工艺和配方进行了大量试验研究, 选定 6103 胶为最佳胶料, 该胶料的物理、机械性能达到国外同类胶料水平, 耐油雾、盐雾和射线辐射性能好, 而且胶料成型工艺好, 装配方便, 螺钉扭紧力矩小, 薄壁壳体不变形, 密封可靠。主要性能: 抗拉强度为 8.82 MPa ~ 10.976 MPa; 抗撕强度为 3.45 MPa ~ 4.6354 MPa; 伸长率为 70%; 邵氏硬度为 46。经过试验研究, 本成果将该胶作为弹上密封胶使用, 效果良好。

· 李连清 ·