

聚醚砜对环氧树脂在低温下韧性和力学性能的影响

税荣森 初增泽 黄鹏程

(北京航空航天大学材料科学与工程学院,北京 100083)

文 摘 研究了热塑性树脂聚醚砜 (PES)对环氧树脂在液氮温度 (LNT)下的断裂韧度、冲击韧性及其他力学性能的影响。结果表明:当 PES质量分数大于 23%时,PES在环氧树脂中形成连续相或半连续相结构,能有效阻止裂纹扩展,使树脂 K_{IC} 在室温和液氮温度下分别增加 247%和 77%。在室温下,PES不能使环氧树脂冲击性能提高,但液氮温度下可使冲击韧性增加 59%。液氮温度下,环氧树脂的弯曲、压缩和拉伸性能随 PES质量分数增加而降低,但相对而言,弯曲和压缩性能受 PES的影响较少,而拉伸性能受 PES的影响较大。

关键词 超低温,聚醚砜,环氧树脂,相结构,韧性,力学性能

Toughness and Mechanical Properties of Epoxy Modified With Poly (Ether Sulphone) at Cryogenic Temperature

Shui Rongsen Chu Zengze Huang Pengcheng

(School of Materials Science and Engineering, Beijing University of Aeronautics and Astronautics, Beijing 100083)

Abstract The fracture toughness (K_{IC}), impact strength and other mechanical properties of an epoxy modified with poly (ether sulphone) (PES) at liquid nitrogen temperature (LNT) are studied. The results show that the K_{IC} of the epoxy can be increased at both RT and LNT by adding PES when PES forms a continuous or semi-continuous phase structure in the epoxy (PES content 23%). At PES content of 30%, the K_{IC} of the epoxy increases by 247% at RT and 77% at LNT respectively. At RT, the impact strength of the epoxy can not be increased by adding PES, but at LNT it can be increased by 59%. The mechanical properties at LNT such as flexural, compressive and tensile strengths and modulus reduce with increasing PES content, however, the influence of adding PES on the tensile properties of the epoxy is higher than that on the compressive properties.

Key words Cryogenic temperature, PES, Epoxy resin, Phase structure, Toughness, Mechanical properties

1 引言

环氧树脂具有优良的力学、电绝缘及耐化学腐蚀性能,在航空、航天领域被广泛用于纤维增强聚合物的树脂基体^[1]。近年来纤维增强环氧树脂复合材料在低温下的应用受到极大关注,如在低温风洞、超导技术和重复使用运载器的液氢、液氧储箱制备等,美国 X-33采用碳纤维增强环氧树脂作为液氢储箱材料^[2]。

环氧树脂交联密度大,存在着质脆、抗冲击性能差等缺点。特别是在低温下,脆性的环氧树脂极易产生裂纹,在制备液氢或液氧储箱时,极易导致氢或氧的泄漏,因而低温使用的环氧树脂必须采用增韧环氧树脂。热塑性树脂常用在室温下增韧环氧树脂^[3~7],但是由于热塑性树脂和环氧树脂不同的热收缩系数,在低温下,热塑性树脂和环氧界面上会产生很大的热应力,因此在低温下热塑性树脂能否

收稿日期:2004-12-06

作者简介:税荣森,1980年出生,硕士研究生,主要从事超低温环氧树脂改性的研究工作

增韧环氧树脂尚需研究。此外在低温下热塑性树脂对环氧树脂的力学性能的影响也很少有文献报道^[8]。因此,这方面的研究对在低温下使用的环氧树脂,如重复使用航天运载器中复合材料液氧储箱的制备,具有重要的理论和实际意义。

本文研究热塑性树脂聚醚砜(PES)在液氮温度(LNT)下对环氧树脂断裂韧度(K_{IC})及冲击韧性的影响,讨论 PES改性环氧的相结构和增韧效果的关系,并研究 PES对环氧树脂在液氮温度下其他力学性能的影响。

2 实验

2.1 原料

环氧树脂:对氨基苯酚三缩水甘油基环氧树脂(TGAP),上海树脂研究所;双酚 F型环氧树脂(DGEBF),北京万和公司。固化剂:3,3'-二氨基二苯砜(3,3'-DDS),扬中市合成化工厂;聚醚砜(PES),长春吉林大学高新材料有限公司。

2.2 样品制备

将热塑性树脂 PES、TGAP和 DGEBF混合环氧(质量比 1:1),固化剂 DDS和少量(1%)三苯基磷(用于催化环氧基团和 PES端酚羟基的反应)溶解于二氯甲烷/甲醇(体积比 95:5)中,搅拌均匀并在室温下真空抽去溶剂。然后在 130℃下抽去残留溶剂,浇铸到 140℃的模具当中并抽去气泡,最后缓慢升温至 180℃固化 4 h,自然冷却至室温。

2.3 测试方法

除了冲击测试以外,其他在低温下的性能测试均在装满液氮的低温贮器中进行。

K_{IC} 按照 ASTM D - 5045—95测试。用锯条在样品(5 mm ×10 mm ×50 mm)上锯出凹槽,再用刀片在槽中割出一道裂纹。采用三点弯曲模型来测试,加载速率为 10 mm/min。

无缺口冲击测试在标距为 60 mm的冲击仪上进行。样品首先在液氮下浸泡 30 min,然后取出在 5 s之内完成测试,样品尺寸为 4 mm ×10 mm ×80 mm。

弯曲测试按照 ASTM D790(三点弯曲)完成,加载速率为 2 mm/min。

拉伸测试按照 ASTM D - 638M—93(M -)完成,加载速率为 5 mm/min。

压缩样品尺寸 10 mm ×10 mm ×25 mm,加载速率 2 mm/min。

2.4 扫描电镜

将测完 K_{IC} 的样品浸泡于二氯甲烷中 72 h溶去 PES,然后喷金在 JEOL JSM - 5800扫描电镜下观测。

3 结果与讨论

3.1 PES对环氧树脂 K_{IC} 的影响

图 1给出了在室温(RT)和 LNT下 PES质量分数对树脂 K_{IC} 的影响,可以看出,当温度从 RT降至 LNT时,虽然链段运动受到冻结,但因为 LNT下树脂内聚能增加,因此 LNT的 K_{IC} 总是高于 RT。无论是 RT和 LNT,当 PES质量分数为 16%时开始增韧,大于 23%时增韧效果明显,这和 PES在环氧树脂中的相结构有关。

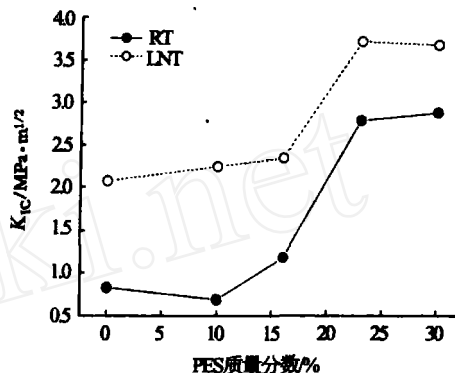


图 1 RT和 LNT下 K_{IC} 和 PES质量分数的关系

Fig 1 Relationship between K_{IC} and PES content at RT and LNT

图 2为 PES质量分数不同的环氧树脂扫描电镜照片。在 PES质量分数为 10%和 16%环氧树脂中,PES形成海岛结构分散于环氧树脂的连续相中[图 2(a)、2(b)]。而在 PES质量分数为 23%的环氧树脂中,PES形成了长为 2 μm至 10 μm之间,宽为 1 μm左右的条状结构(半连续相)分散于环氧树脂的连续相中[图 2(c)]。在 30% PES改性的环氧树脂中,PES和环氧树脂都形成了连续相(双连续相结构),如图 2(d)所示。当 PES质量分数从 16%增加到 23%时,无论是在 RT或 LNT下, K_{IC} 都迅速增加(图 1),说明在环氧树脂中以连续相(PES质量分数 30%)或半连续相(PES质量分数 23%)存在的 PES比以海岛结构形式存在的 PES具有更好的阻碍裂纹扩展的能力。尽管在 RT和 LNT下,高含量的 PES都可以使 K_{IC} 增加,但 RT下 30% PES可以使 K_{IC} 增加 247%,但 LNT下只增加 77%。

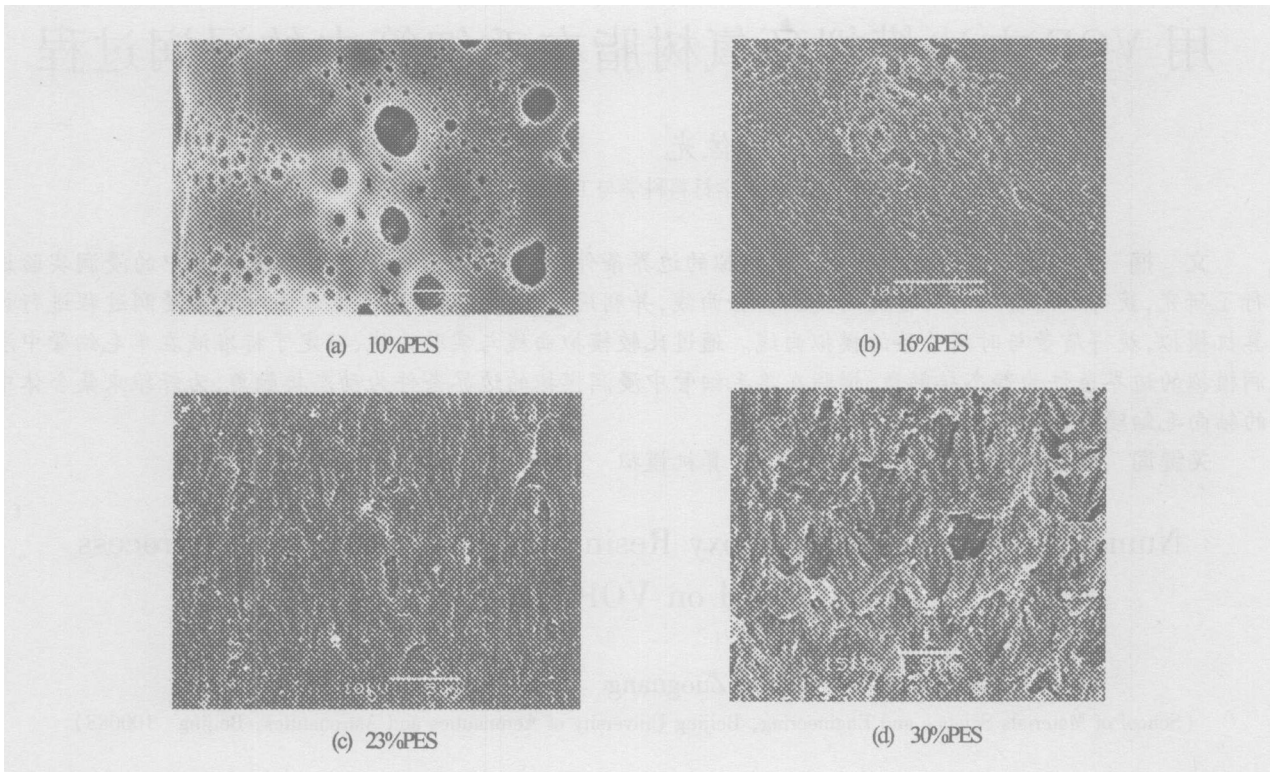


图 2 PES改性环氧树脂的扫描电镜照片

Fig 2 SEM micrographs of epoxy resins modified with PES

3.2 PES对环氧树脂冲击韧性的影响

图 3给出了 RT和 LNT下冲击韧性和 PES质量分数的关系。

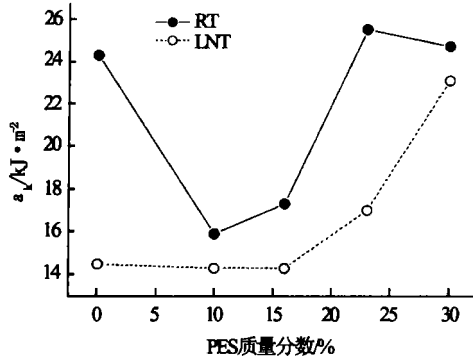


图 3 RT和 LNT下冲击韧性与 PES质量分数的关系

Fig 3 Impact strength as a function of PES content at RT and LNT

和 K_C 相反,在 LNT下树脂链段运动被冻结,导致环氧树脂在 LNT下的冲击韧性总是比 RT低。RT下,PES质量分数低于 16%的树脂的冲击韧性远低于未改性的环氧,当 PES质量分数从 16%增加

到 23%时,冲击韧性增加很快,达到极大值,但和未改性环氧树脂的冲击韧性基本一致,说明 PES在 RT下不能提高环氧树脂的冲击韧性。LNT下,PES质量分数小于 16%时,冲击韧性基本不变,当大于 16%后冲击韧性迅速增加,到 30%时达到极大值,此时树脂冲击韧性较未改性环氧树脂增加了 59%。说明 PES可增加环氧树脂 LNT的冲击韧性,但不能增加 RT冲击韧性,含量低时还使 RT冲击韧性降低。

3.3 PES对 LNT下环氧树脂其他力学性能的影响

表 1给出了在 LNT下,PES改性环氧树脂的弯曲、压缩和拉伸性能。由表 1可以看出 LNT下 PES的加入使环氧树脂力学性能下降,除弯曲和拉伸强度外,其他力学性能均随 PES质量分数增加而下降。而且 PES的加入对树脂 LNT下的弯曲和压缩性能影响较小,下降值一般不超过 20%,但对拉伸性能影响较大,无论是拉伸强度还是模量,下降值均大于 30% (PES质量分数 10%时,拉伸模量下降 25%)。

(下转第 40 页)

接触角作为边界条件,确定出浸润模拟的边界条件为动态接触角。而树脂在浸润毛细管的过程中毛细管上升速度较慢,不能以动态接触角作为边界条件,浸润模拟的边界条件为静态接触角。

参考文献

- 1 Szekely J, Neumann A W, Chuang Y K. The rate of capillary penetration and the applicability of the Washburn equation. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1971; 35: 273
- 2 Batch G L, Chen Yung Tin, Macosko C W. Capillary impregnation of aligned fibrous beds: experiments and model. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, 1996; 15: 1 027 ~ 1 051
- 3 Jongmin Choi, Yongchan Kim, Ho Young Kim. A generalized correlation for refrigerant mass flow rate through adiabatic capillary tubes. *International Journal of Refrigeration*, 2003; 26: 881 ~ 888
- 4 Bansal P K, Xu B. A parametric study of refrigerant

flow in non-adiabatic capillary tubes. *Applied Thermal Engineering*, 2003; 23 : 397 ~ 408

- 5 Xu B, Bansal P K. Non-adiabatic capillary tube flow: a homogeneous model and process description. *Thermal Engineering*, 2002; 22 : 1 801 ~ 1 819
- 6 刘儒勋,王志峰. 数值模拟方法和运动界面追踪. 合肥:中国科学技术大学出版社, 2001: 36 ~ 42
- 7 姚允斌,解涛,高英敏. 物理化学手册. 上海:上海科学技术出版社, 1985: 500 ~ 573
- 8 Hirt C W, Nichols B D. Volume of fluid (VOF) method for the dynamics of free boundary. *Journal of Computational Physics*, 1981; 39: 201 ~ 225
- 9 Denis Gueyffier, Jie Li, Ali Nadim et al. Volume-of-fluid interface tracking with smoothed surface stress methods for three-dimensional flows. *Journal of Computational Physics*, 1999; 152: 423 ~ 456

(编辑 任涛)

(上接第 35 页)

表 1 PES改性环氧树脂在 LNT 下的力学性能比较¹⁾

Tab 1 Mechanical properties of modified epoxy at LNT

PES质量分数 /%	弯曲强度 σ_f /MPa	弯曲模量 E_f /GPa	压缩强度 σ_c /MPa	压缩模量 E_c /GPa	拉伸强度 σ_t /MPa	拉伸模量 E_t /GPa
0	214.6	7.94	523.0	4.50	149.5	7.77
10	179.9 (16%)	7.38 (7%)	424.9 (19%)	4.04 (10%)	93.7 (37%)	5.80 (25%)
30	181.7 (15%)	6.59 (17%)	369.9 (29%)	3.82 (15%)	101.5 (32%)	5.29 (32%)

注: 1) 括号内数值为力学性能和未改性环氧树脂相比的下降值。

4 结论

当 PES 质量分数大于 23% 时, PES 在环氧树脂中形成连续相或半连续相结构, 能有效阻止裂纹扩展。 K_c 在 RT 下可增加 247%, 但 LNT 下只能增加 77%, RT 下 PES 不能增加树脂的冲击韧性, 但 LNT 下 30% 的 PES 可以使树脂冲击韧性增加 59%。 LNT 下 PES 使树脂的弯曲、压缩和拉伸性能下降, 但对弯曲和压缩性能影响较小, 一般下降值不超过 20%, 但对拉伸性能影响较大, 下降程度超过 30%。

参考文献

- 1 Yoon T H, McGrath J E. Curing and toughening of a styrene-modified epoxy resin. *Journal of Applied Polymer Science*, 2001; 80: 1 504 ~ 1 513
- 2 Grimsley B W, Cano R J, Johnston N J et al. Hybrid composites for LH2 fuel tank structure. In: 33rd International SAMPE Technical Conference 2001: 1 597 ~ 1 606
- 3 Oyanguren P A, Aizpuru A, Galante M I et al. Design of the ultimate behavior of tetrafunctional epoxies modified with polysulfone by controlling microstructure development. *Journal of*

Polymer Science: Part B, 1999; 37: 2 711 ~ 2 725

- 4 Blanco I, Cicala G, Faro C L et al. Development of a toughened DGEBS/DDS system toward improved thermal and mechanical properties by the addition of a tetrafunctional epoxy resin and a novel thermoplastic. *Journal of Applied Polymer Science*, 2003; 89: 268 ~ 273
- 5 MacKinnon A J, Jenkins S D, McGrail P T et al. A dielectric, mechanical, rheological, and electron microscopy study of cure and properties of a thermoplastic-modified epoxy resin. *Macromolecules*, 1992; 25: 3 492 ~ 3 499
- 6 Akay M, Cracknell J G. Epoxy resin-polyethersulphone blends. *Journal of Applied Polymer Science*, 1994; 52: 663 ~ 688
- 7 Kinloch A J, Yuen M L. Thermoplastic-toughened epoxy polymers. *Journal of Material Science*, 1994; 29: 3 781 ~ 3 790
- 8 Callaghan M T. Use of resin composites for cryogenic tankage. *Cryogenic*, 1991; 31: 282 ~ 287

(编辑 李洪泉)