

形状记忆复合材料用环氧树脂基体的制备与性能

邓 华 高军鹏 益小苏

(北京航空材料研究院,中航复合材料技术中心,先进复合材料重点实验室,北京 100095)

文 摘 通过引入含柔性分子链的环氧树脂到普通双酚 A 型环氧树脂中制备得到了一类形状记忆复合材料用环氧树脂体系,研究了其形状记忆、工艺和力学性能。记忆性能测试表明形状固定率和形状回复率均在 98% 以上;流变性能分析表明其黏度特性适用于复合材料液态成型工艺;树脂的拉伸性能与同等耐温等级的结构型树脂相当;简支梁冲击强度分析表明树脂体系在室温和 -80°C 下的冲击强度分别大于 89 和 30 kJ/m^2 ,具有较好的韧性。

关键词 环氧树脂,形状记忆复合材料,液态成型

中图分类号:TQ323.7

DOI:10.3969/j.issn.1007-2330.2014.04.009

Preparation and Properties of Epoxy Resin Matrix for Shape Memory Composites

DENG Hua GAO Junpeng YI Xiaosu

(AVIC Composites Center, Science and Technology on Advanced Composites Laboratory,
Beijing Institute of Aeronautical Materials, Beijing 100095)

Abstract A series of epoxy resin matrix for shape memory composites were prepared by introducing an epoxy containing flexible chains into a aliphatic amine cured bi-phenol a type epoxy resin. The shape memory properties, processing properties and mechanical properties of the resin were studied. Both the shape retention rate and the shape recovery rate of the resin are above 98%. Rheological tests show that the resin is suitable for liquid composite molding. The tensile strength and flexural strength of a cured shape memory resin are comparable with commercial epoxy resins for structural use. The impact strength of the cured resins are all above 89 kJ/m^2 at room temperature and above 30 kJ/m^2 at -80°C .

Key words Epoxy resin, Shape memory composites, Liquid composites molding

0 引言

形状记忆材料是一类在受到热、磁、光、电等刺激时能够按程序从临时态回复到固定态从而实现主动变形的智能材料^[1-3]。形状记忆材料有形状记忆合金、形状记忆陶瓷、形状记忆聚合物和形状记忆复合材料等^[4]。形状记忆聚合物属于智能高分子的一种,在受到合适的刺激时能够按预先定义好的方式改变形状。形状记忆聚合物被加工成永久形状之后,通过一些方法能使它变形并固定为另外一个形状,称之为临时形状,这个过程称之为“编程”。临时形状在受到合适的外部刺激(比如热、光、电、磁等)时,就会回复到它的永久形状。形状记忆聚合物及其复合材

料具有低密度、易成形、低成本、记忆回复温度范围宽、形变量大等优点^[5-6]。采用形状记忆聚合物与纤维增强体复合得到的形状记忆复合材料,可广泛应用于航空航天等领域。

形状记忆聚合物有热塑性和热固性两种,其中热塑性形状记忆聚合物主要有形状记忆聚氨酯和聚乙烯等^[7-9],它的力学性能较差,只能用于对力学性能要求不高的医学领域等。国内外开发的热固性形状记忆树脂体系主要有不完全固化和完全固化两种类型,后者具有较好的力学性能,在树脂的力学性能和形状记忆功能方面实现了平衡,是形状记忆热固性树脂发展的主流方向,而国内的研究多集中在前者。

收稿日期:2013-10-30;修回日期:2014-05-13

基金项目:国家重点基础研究发展计划(973 计划)(2010CB631100)

作者简介:邓华,1986 年出生,硕士,工程师,主要研究智能复合材料及结构。E-mail:denghua1986@yeah.net

本文制备了完全固化的环氧树脂体系 SMEPX 系列,并对其形状记忆、流变和力学性能进行了研究。

1 实验

1.1 主要原料

环氧树脂 E-54,环氧值 0.54,蓝星化工无锡树脂厂;脂肪族柔性环氧树脂 Jef-X,常熟佳发化学有限责任公司;脂肪胺固化剂 CPX,自制。

1.2 形状记忆树脂及复合材料的制备

按表 1 所示比例分别称取一定量的环氧树脂 E-54、Jef-X、固化剂,加热至一定温度并搅拌直至透明,后放入模具中,转移至真空干燥箱内,抽真空直至无气泡出现,按 120℃/2 h 固化制作树脂浇铸体,待模具自然冷却至室温后脱模。

表 1 树脂试样配比表

Tab.1 Ratio of the epoxy resins 份

试样	E-54 树脂	Jef-X	CPX
SMEP1	100	0	30
SMEP2	95	5	29
SMEP3	90	10	28
SMEP4	80	20	27

1.3 测试与表征

对树脂体系的形状固定率和回复率进行测试;采用 TA AR2000 树脂流变仪对树脂体系的动态黏度进行测试,并对 SMEP2 树脂进行等温流变测试,选定的温度为 40、50 和 60℃,测试标准参考 ASTM D4440;利用 SANS ZBC1400-A 塑料冲击试验机测试树脂的冷淬后的冲击强度,按 GB/T 2567—2008 测试,冲击锤最大冲击能为 4 J,室温 25℃,冷淬条件为-80℃/5 min。

2 结果和讨论

2.1 形状记忆性能

形状记忆环氧树脂体系通过热机械循环实现编程—记忆—回复过程,如图 1 所示。

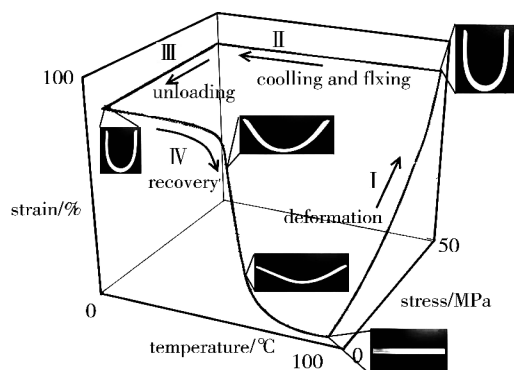


图 1 形状记忆树脂的热机械循环过程

Fig.1 Thermal mechanical cycle of shape memory polymer

将 SMEP1 至 SMEP4 形状记忆聚合物矩形试样经折叠编程后再进行升温回复,测定形状固定率,回复率。将材料加热到转变温度以上,在一个圆柱形模具上弯曲变形达到一定的变形角度 A_1 ,然后将试样冷却到转变温度以下,试样的形状固定后固定角为 A_2 ,如图 2 所示。最后在某一恒定温度下测定材料的回复后角度 A_3 ,形状固定率 R_f 和形状回复率 R_r 的计算公式如下。实验结果如图 3 所示。

$$R_f = \frac{A_2}{A_1} \times 100\% \quad (1)$$

$$R_r = \frac{A_3}{180^\circ} \times 100\% \quad (2)$$

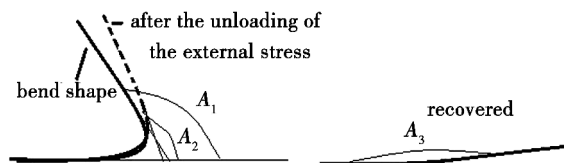


图 2 形状记忆测试过程角度测量方法示意图

Fig.2 Schematic plot of characterization method of shape memory test

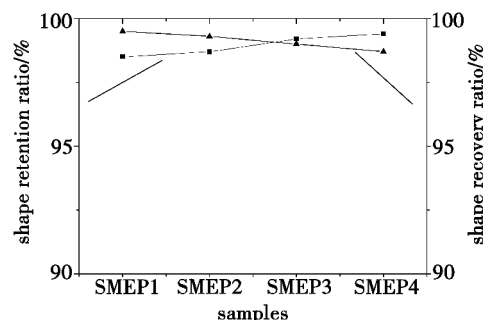


图 3 SMEPX 系列树脂的形状固定率和回复率

Fig.3 Shape retention rate and shape recovery rate of shape memory polymer

结果表明,SMEPX 系列形状记忆树脂回复后的形状与编程前的初始形状没有明显的变化,表明该树脂系列具有优异的形状记忆性能。形状固定率和形状回复率均在 98% 以上,随着柔性环氧树脂含量的增加,树脂的形状固定率略有上升,而形状回复率有略微下降,原因可以解释为树脂网络的整体刚性增加对形状回复有利而不利于形状固定。

2.2 流变性能

不同配比的树脂体系的动态黏度曲线如图 4 所示,升温速率为 2℃/min,由图可知:在反应最初阶段,即 60℃ 以下,黏流活化能 E_η 较大,温度对树脂黏度影响占主导地位,温度越高,树脂越容易流动,黏度越低。30℃ 时树脂的黏度均在为 200 mPa·s 以上,而 30℃ 以上树脂的黏度迅速下降,最低仅为 50 mPa·s,具有良好的工艺性。而在较高温度下,反应速率较高,树脂分子量增长迅速,反应活化能的作用突出,即

当树脂反应到达一定程度时,分子之间交联点的数量以非线性速度增加,严重限制了分子间的运动能力,分子量的大小对黏度的影响逐步占据主导地位,克服了因温度导致黏度下降趋势,表现为树脂黏度迅速上升。

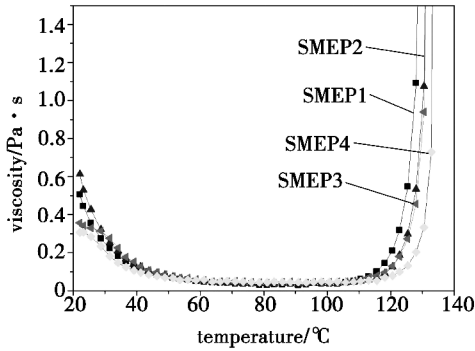


图4 SMEPX系列树脂的动态流变曲线

Fig.4 Dynamic viscosity curves of SMEP resins

为了研究该树脂体系在工艺温度下的工艺性能,选择了一个典型的配比 SMEP2,选择了 40、50 和 60°C 进行了等温黏度分析,结果如图 5 所示。

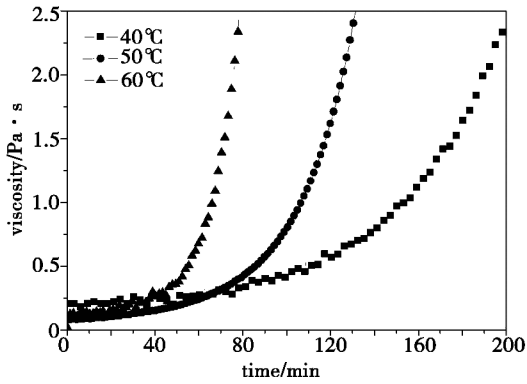


图5 SMEP2树脂的等温黏时曲线

Fig.5 Isothermal viscosity curves of SMEP2 resin

可以明显看出,树脂维持在任意温度条件下,随着反应时间的延长,固化度增加,树脂黏度逐渐升高,而且随着所选温度的升高,黏度上升的趋势提前,这

是由于化学反应速度与温度呈指数关系,高温可加速树脂的高交联密度的快速实现,表现为温度越高,曲线越陡峭,树脂体系黏度在较短时间内就可达到由分子量控制的阶段。选择 40 ~ 50°C 作为该树脂体系的工艺温度,黏度保持在 1 Pa·s 以下最长能到 160 min,具有较长的工艺开放期,由于形状记忆复合材料制件参与航天智能结构一般尺寸较小,可以认为该树脂体系满足形状记忆复合材料液态成型工艺的需求。

2.3 力学性能

SMEP2 形状记忆树脂的拉伸性能与常规中温结构型环氧树脂的力学性能对比见表 2。表明该形状记忆功能型树脂的力学性能基本达到同等耐温等级的结构用树脂的水平,并与美国 ILC Dover 公司的 TP 277 Epoxy 和 TP 283E Epoxy 的力学性能接近。

表2 SMEP2 形状记忆树脂与其他树脂的力学性能对比

Tab.2 Comparison of mechanical properties of SMEP with others

树脂牌号 ¹⁾	拉伸强度/MPa	拉伸模量/GPa
SMEP2	73.08	3.14
3218	70	3.2
3234	73	3.3
3235	76	3.3
TP 277	69	3.1
TP 283E	62	2.76

注:1)3218、3234、3235 为自制树脂牌号。

SMEP1 至 SMEP4 试样冷淬后的冲击强度如图 6 所示,表明随着柔性环氧树脂质量分数的增加,树脂的室温冲击强度有所提高,从 89.4 提高到 91.5 kJ/m²。经 -80°C 低温冷淬后的冲击强度从 30.1 kJ/m² 提高到 36.5 kJ/m²,有明显的提高。柔性环氧树脂中含有较多可自由旋转的醚键,显著提高了树脂在低温下的韧性。

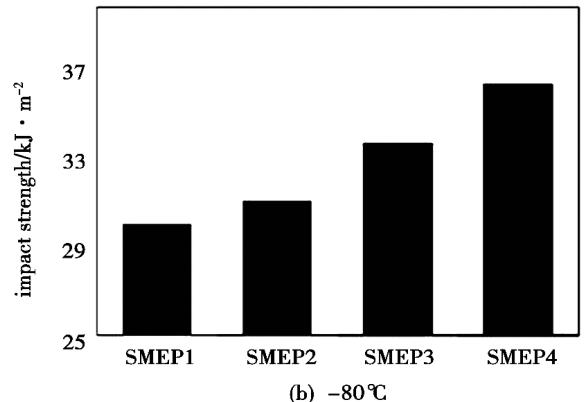
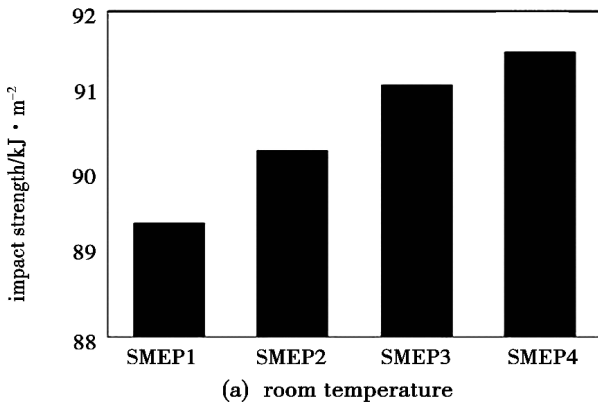


图6 树脂体系的冲击强度

Fig.6 Impact strength of the polymers

3 结论

(1) 制备了一类具有较好的形状记忆性能的树脂,形状固定率和回复率均在 98% 以上。

(2) 树脂体系的流变性能分析表明树脂具有满足复合材料液态成型所需的黏度特性。

(3) 树脂的常规力学性能分析表明,形状记忆树脂作为功能性树脂与其同等耐温等级下的结构型树脂的基本力学性能相当。冲击强度分析结果表明树脂体系在室温和 -80°C 温度下的冲击强度分别大于 89 和 30 kJ/m^2 ,表明树脂具有较好的韧性。

参考文献

[1] Meng Q H, Hu J L. A review of shape memory polymer composites and blends[J]. Composites: Part A, 2009, 40:1661-1672

[2] Ratna D, Karger-Kocsis J. Recent advances in shape memory polymers and composites: a review [J]. J Mater. Sci., 2008, 43:254-269

[3] Otsuka K, Wayman C M. Shape memory materials[M]. Cambridge University Press, 1999:1-5

[4] Lendlein A, Kelch S. Shape-memory polymers[J]. Angew Chem. Int. Ed., 2002, 41:2034-2057

[5] Lendlein A. Shape-Memory Polymers[M]. Springer, 2010: 57-59

[6] Feng Y K, Behl M, Kelch S, et al. Biodegradable multiblock copolymers based on oligodepsipeptides with shape memory properties[J]. Macromol Bioscience, 2009, 9(1):45-54

[7] Chung Taekwoong. New shape memory effects in semicrystalline polymeric networks[D]. Case Western Reserve University, 2009

[8] Cao Feina. Shape memory polyurethane nanocomposites [D]. University of Akron, 2008

[9] Erden Numan. Polyurethane-polybenzoxazine based shape memory polymers[D]. University of Akron, 2009

(编辑 吴坚)

(上接第 45 页)

参考文献

[1] Yang Chunzhuang, Gu Aijuan, Song Hongwei, et al. Novel modification of cyanate ester by epoxidized polysiloxane[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2007, 105(4):2020-2026

[2] Ren Penggang, Liang Guozheng, Zhang Zengping. Epoxy-modified cyanate ester resin and its high-modulus carbon-fiber composites[J]. Polymer Composites, 2006, 27(4):402-409

[3] Hamerton F. Chemistry and technology of cyanate ester resins[M]. Blackie Academic & Professional, Glasgow, London, 1994

[4] Reghunadhan Nair C P, Mathew D, Ninan K N. Cyanate ester resins, recent development[J]. Advance in Polymer Science, 2001, 155:1-99

[5] 王晓洁, 梁国正, 张炜, 等. 氰酸酯树脂在航空航天领域应用研究进展[J]. 材料导报, 2005, 19(5):70-72

[6] 牛磊, 颜红侠, 唐玉生, 等. POSS/CE 杂化复合材料

的制备与介电性能研究[J]. 中国胶粘剂, 2011, 20(7):16-19

[7] 林大庆, 黎昱, 董艺. 石墨纤维/改性氰酸酯复合材料的应用研究[J]. 宇航材料工艺, 2008, 38(5):44-50

[8] 王磊, 林娜, 潘玲英, 等. 新型改性氰酸酯及其复合材料性能[J]. 宇航材料工艺, 2012, 42(4):45-50

[9] 王冠, 付刚, 吴健伟, 等. 氰酸酯基耐高温低介电载体胶膜的制备与性能[J]. 宇航材料工艺, 2008, 38(2):12-16

[10] 田晶, 张淑萍. 纤维缠绕用改性氰酸酯树脂体系研究[J]. 玻璃钢/复合材料, 2009(6):45-47

[11] 司凌霄. POSS/环氧树脂/氰酸酯纳米复合材料的研究[D]. 北京化工大学, 2010

[12] 杜谦. 改性氰酸酯树脂及其复合材料性能的研究[D]. 北京化工大学, 2010

(编辑 吴坚)