

文章编号: 1001 - 2486(2011)04 - 0055 - 05

极性基团对环氧树脂基体力学性能及吸水特性的影响*

边立平, 肖加余, 曾竟成, 刘 钧, 邢素丽
(国防科技大学 航天与材料工程学院, 湖南 长沙 410073)

摘要:研究了 CYD - 128/THPA/DMP - 30 (CTD)、TDE - 85/THPA/DMP - 30 (TTD)、CYD - 128/IPDA (CI) 与 TDE - 85/IPDA (TI) 4种环氧树脂基体浇铸体的拉伸、弯曲和耐海水性能,分析了树脂、固化剂类型和分子结构对树脂基体性能的影响。结果表明,使用相同固化剂时,TDE - 85树脂固化物的弯曲强度与杨氏模量高于 CYD - 128树脂固化物;4种树脂基体脆性由大到小依次为:TI > TTD \approx CTD > CI;CTD与CI体系酯基、胺基等极性基团含量少,吸水率小于TTD与TI体系;人工海水浸泡后,酯基水解与树脂脆化导致树脂基体拉伸、弯曲强度严重衰减,只有CTD体系拉伸强度在重新干燥后恢复率较高,达到原有强度的92%左右。

关键词:环氧树脂;分子结构;力学性能;耐海水性能

中图分类号:TB332 文献标识码:A

Effects of Polarity Groups on Mechanical and Seawater Sorption Properties of Epoxy Matrixes

BIAN Li-ping, XIAO Jia-yu, ZENG Jing-cheng, LIU Jun, XING Su-li

(College of Aerospace and Material Engineering, National Univ. of Defense Technology, Changsha 410073, China)

Abstract: Tensile, flexural and water resistance properties of four kinds of epoxy resin systems, i. e. CYD-128/THPA/DMP-30 (CTD), TDE-85/THPA/DMP-30 (TTD), CYD-128/IPDA (CI) and TDE-85/IPDA (TI) were investigated. The influences of the epoxy resin types, curing agent types and molecular structures on the properties of the epoxy matrixes were discussed. The results show that, cured with a same curing agent, TDE-85 epoxy resin (with ester groups) system exhibits higher flexural strength and Young's modulus than CYD-128 (without ester groups) system. The brittleness order of the four epoxy matrixes is TI > TTD \approx CTD > CI. As CTD and CI have less content of polarity groups, such as ester and amine, seawater absorption of CTD and CI is smaller than that of TTD and TI. After seawater immersion, part of the ester groups hydrolyzes and the matrix becomes more brittle. As a result, the tensile and flexural strength of the matrixes are decreased significantly. CTD system recovers about 92% of the original tensile strength after drying processing.

Key words: epoxy resin; molecular structure; mechanical properties; seawater resistance

聚合物基复合材料具有良好的耐腐蚀性、电磁特性、减震降噪及一体化成型等特点,使其在潜艇等水下结构中的应用越来越广泛^[1]。潜艇结构上使用的复合材料需要在高压、多种复杂机械载荷与海水介质耦合环境中长期服役,除对材料的功能特性要求外,对其抗弯、抗压、抗剪、抗冲击等力学性能和耐水性能也提出了严格的要求^[2]。

树脂基体是聚合物基复合材料的重要组成部分,研究表明^[3-4],树脂基体在很大程度上影响了复合材料的压缩性能和剪切性能。提高树脂基体的模量,有助于提高复合材料的压缩及剪切性能。同时树脂基体的耐水性能是影响复合材料耐水性能的重要因素之一,在长期浸水过程中,树脂的溶

胀、水解,导致复合材料界面结构被破坏,材料失效^[5]。树脂基体性能不佳是潜用复合材料发展缓慢的瓶颈之一,选择、改性、开发力学性能好,耐水性能佳,满足实用需求与成型要求,同时经济适用的树脂基体,对潜用复合材料的推广使用具有重要的意义。

1 实验部分

1.1 实验材料

本文使用 CYD - 128 环氧树脂(环氧值约为 0.51)由岳阳石油化工总厂生产;TDE - 85 环氧树脂(环氧值约为 0.85)和酸酐固化剂 THPA(工业级),由天津合成材料研究所生产;促进剂 DMP -

* 收稿日期:2010 - 11 - 15

作者简介:边立平(1985—),女,博士生。

30(工业级)由上海三爱思试剂有限公司生产;胺类固化剂 IPDA(化学纯 99%)来自北京丰特斯化

工材料有限公司。结构式见图 1。

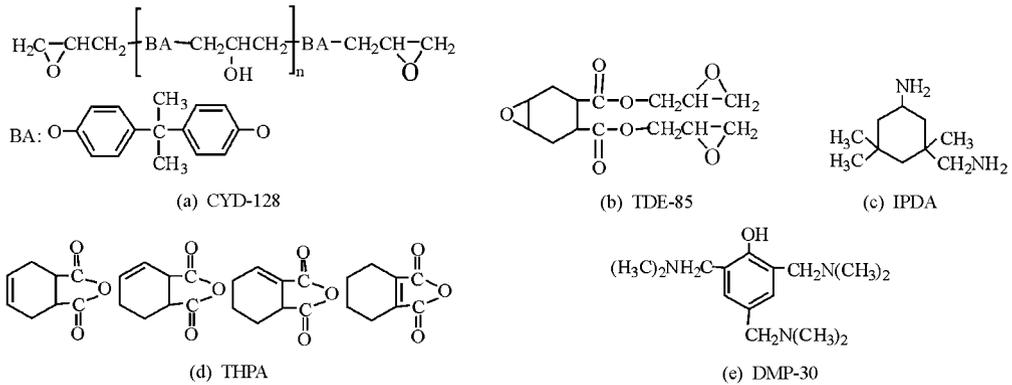


图 1 CYD-128(a), TDE-85(b), IPDA(c), THPA(d)和 DMP-30(e)的分子结构

Fig.1 Molecular structure formula of CYD-128(a), TDE-85(b), IPDA(c), THPA(d) and DMP-30(e)

1.2 试验内容

将按比例充分混合的树脂胶液倒入预先涂有脱模剂的各种模具中,真空脱泡后,放入烘箱中按各自固化工艺固化,自然冷却后脱模。按照 GB/T 2568-1995 与 GB/T 2570-1995 的要求,在长春试验机厂生产 WDW-100 电子万力学性能试验机测试试样的拉伸、弯曲强度和杨氏模量。采用荷兰 FEI Quanta-200 扫描电镜观察拉伸断口形貌,试样喷金处理。采用美国 Nicolet 公司 Avatav 360 型傅立叶红外光谱测得树脂基体的红外谱图。按照 GB 1463-88 中浮力法测试树脂基体的密度,电子秤精度为 1 mg。按照 GB 1462-88 要求测试不同种类树脂基体的沸水吸水率。干燥试样初始质量,记为 M_1 ,沸水中浸泡 15min 后,浸入室温水浴 15min 后取出,擦干表面水分称重,质量记为 M_2 ,将试样重新放入 50℃烘箱干燥 24h 后取

出,放入干燥器中冷却至室温称重,质量记为 M_3 ,沸水吸水率以 m_p 表示(式(1)),重新干燥后水分残留率以 m_r 表示(式(2)),电子秤精度同前。

$$m_p = 100\% \times (M_2 - M_1) / M_1 \quad (1)$$

$$m_r = 100\% \times (M_3 - M_1) / M_1 \quad (2)$$

2 结果与讨论

2.1 树脂基体的力学性能分析

表 1 给出四种树脂基体力学性能的实验结果。四种树脂基体的拉伸强度较高,都在 70MPa 以上;弯曲强度变化较大,TTD 体系最高,CTD 体系其次,TI 体系稍差,CI 体系最差;TTD 体系与 TI 体系的杨氏模量较高,能够达到 4GPa 的水平,CTD 体系稍差,CI 体系杨氏模量较低,不足 3GPa。

表 1 四种树脂体系浇铸体的固化度、拉伸和弯曲性能

Tab.1 Tensile and flexural properties of the epoxy resin systems

环氧树脂配基体系	CTD (100:70:0.7)	TTD (100:100:0.9)	CI (100:24)	TI (100:36)
拉伸强度/MPa	81[6] *	74 [5]	80[3]	79 [4]
拉伸模量/GPa	3.4[0.2]	3.6[0.2]	2.8[0.1]	4.0[0.2]
弯曲强度/MPa	136[10]	152[7]	110[3]	130[10]
弯曲模量/GPa	3.4[0.1]	3.8[0.2]	2.6[0.2]	3.9[0.2]

* : [] 内为标准差,表示力学性能的离散性

从图 2 的红外吸收光谱来看,四种树脂基体中,CI 体系在 $1740 \text{ cm}^{-1} \sim 1730 \text{ cm}^{-1}$ 无酯基的特征吸收峰,TTD 体系在 1180 cm^{-1} 与 1030 cm^{-1} 无醚键的特征吸收峰,此外 CTD 与 CI 体系有苯环特征峰,从红外谱图中无法明确判断出极性键的种类。

分子基团特性、聚合物的交联结构以及链段运动特性等因素是导致性能差异的主要原因^[6]。

DMP-30 促进 THPA 固化环氧树脂产物,全部为酯基交联结构;IPDA 固化环氧树脂时,伯胺使环氧基开环,生成仲胺,仲胺可进一步反应生成叔胺,环氧基团开环以及形成的羟基与环氧基醚化反应形成网络结构,最终形成以主要胺键与醚键结合的体型交联结构。当 IPDA 在固化反应不充分时,交联网络结构中会残存未完全反应的仲胺,

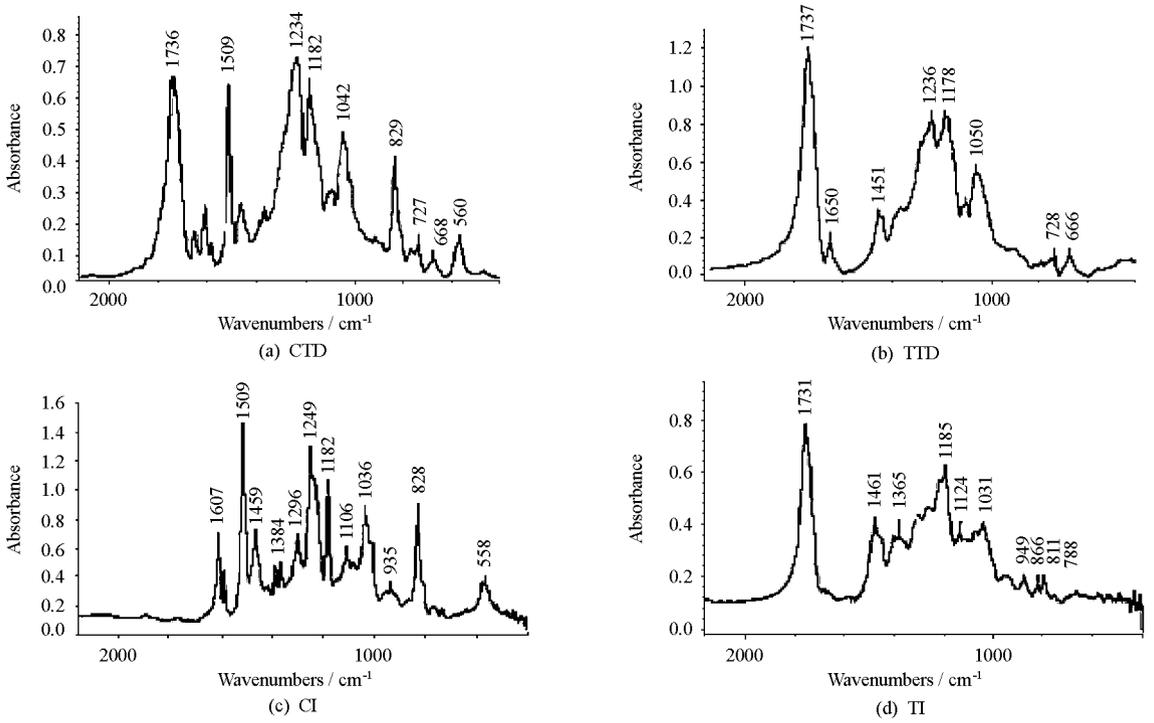


图2 四种环氧树脂体系浇铸体的红外谱图
Fig.2 Infrared spectrograms of the four epoxy resin systems

叔胺等极性基团^[7]。比较四种树脂基体的拉伸、弯曲性能与主要官能团结构:CI体系中基体不存在酯基,其刚性基团主要来自树脂本身的苯环(见图1(a)),固化反应生成的醚键与树脂自身的醚键、碳-碳单键等增加了分子链的柔性和运动能力,因此CI体系中基体的杨氏模量和弯曲强度偏低;而CTD体系中固化反应生成酯基交联;TTD体系中,TDE-85自身携带酯基基团(见图1(b)),THPA/DMP-30固化反应同样生成酯基交联,在相同摩尔数下,TTD中酯基含量为CTD的数倍,TTD的弯曲强度与杨氏模量高于CTD体系;TI体系中固化反应不生成酯基,但TDE-85树脂携带酯基,树脂的弯曲强度与杨氏模量仍高于CI体系。交联结构中酯基是影响树脂基体的弯曲强度和杨氏模量的因素之一。

拉伸断口形貌(图3)显示所选树脂基体属于脆性断裂,CTD体系与TTD体系的断裂面呈河流状花纹,脆性在四种基体体系中处于中等水平,CTD体系的酯键交联的网络结构,显示出部分刚性,与苯环协同作用增加了材料的脆性;TTD体系虽无苯环结构,但脂肪环结构和高酯基含量都导致链段运动能力较差,脆性与CTD体系相当;CI体系的断裂面台阶相对圆滑,其分子链的柔性作用较强,显示出部分的韧性;TI树脂基体的脆性最强,台阶明显,断裂面光滑如镜,与TTD体系相比,其酯基含量少,且存在醚键、胺键等增加分子链柔性部分的结构,但强烈的脆性断裂说明有极性基团残存于交联网络结构中,很可能是未完全反应的仲胺等极性基团。

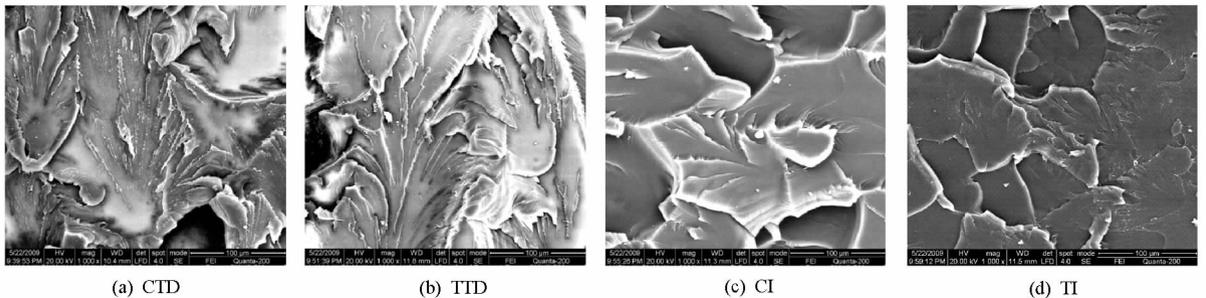


图3 四种环氧树脂体系浇铸体的拉伸断口形貌图(×1000)
Fig.3 The SEM tensile fractographs of the epoxy resin systems at ×1000

通过上述分析知,在本文所选择的四种树脂基体体系中,酯基是影响弯曲强度和杨氏模量的重要因素之一。THPA/DMP-30体系固化CYD-128和TDE-85两类环氧树脂拉伸、弯曲综合性能较佳,基体脆性适中;胺类固化剂IPDA固化CYD-128和TDE-85两类树脂显示不同特征,对CYD-128树脂,固化反应无酯基形成,模量过低,对于TDE-85树脂,本身含有大量酯基,同时缺少柔性部分,与胺类固化剂IPDA发生固化反应时,高分子链段运动能力较差,位阻效应强烈,仲胺、叔胺等未完全反应的极性键存在于基体中,基体脆性增加,力学性能下降。

2.2 树脂基体的耐水性能分析

2.2.1 树脂基体的吸水率

表2给出了四种树脂基体的沸水吸水率 m_p 及试样重新干燥后水分残留率 m_r 。沸水处理时间为15min,重新干燥条件为在50℃烘箱中干燥24h后,在室温干燥器中冷却至室温。

表2 四种环氧树脂体系浇铸体的沸水吸水率 m_p 和干燥后水分残留率 m_r

Tab.2 m_p and m_r of the four epoxy resin systems

环氧树脂基体体系	CTD	CI	TTD	TI
沸水吸水率	0.18%	0.18%	0.42%	1.36%
干燥后水分残留率	0.0%	0.0%	0.06%	0.23%

在所选择的四种树脂基体中,不同程度地含有

表3 CTD体系和TTD体系浇铸体未浸水试样、浸水试样和重新干燥试样的拉伸和弯曲性能

Tab.3 Mechanical properties of unvarnished, immersion and desorption of CTD and TTD systems

		拉伸强度/MPa	拉伸模量/GPa	弯曲强度/MPa	弯曲模量/GPa
CTD	未浸水试样	81[6]	3.4[0.2]	137[10]	3.4[0.1]
	浸水试样	27[17]	2.3[0.2]	41[17]	3.3[0.1]
	重新干燥试样	75[13]	3.0[0.2]	118[20]	3.2[0.2]
TTD	未浸水试样	74[5]	3.6[0.2]	152[7]	3.8[0.2]
	浸水试样	38[5]	2.5[0.3]	60[8]	3.3[0.2]
	重新干燥试样	60[7]	3.1[0.2]	134[10]	3.3[0.2]

由表3知,树脂基体的力学性能对吸水作用十分敏感,浸泡28天后,强度、模量大幅衰减,当试样重新干燥后,强度与模量分别有部分恢复,在长期浸泡过程中,树脂基体受到不可逆转的破坏。试样重新干燥后,CTD体系拉伸强度恢复为原有强度92%左右,弯曲强度约为初始值的86%。TTD体系拉伸强度恢复80%左右,弯曲强度约为初始值的88%。CTD体系拉伸强度恢复较高,说明水分子的破坏作用对CTD体系抵抗拉伸载荷

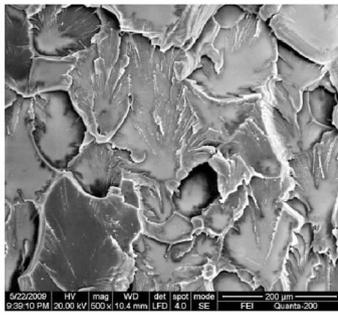
酯基、醚键、胺键等极性基团,促进树脂基体吸水^[8],吸水率的差异表现出一定的规律性。在所研究的四种体系中,CTD与CI体系吸水率较低且二者相当,这一方面说明酯基与醚键,胺键的对吸水的影响相当,另一方面也说明,CYD-128与IPDA的反应中残留的叔胺、仲胺极性键较少,进一步还说明CYD-128树脂本身结构中的醚键,碳-碳键等柔性部分,使得与IPDA固化剂的反应较为完全。从表2中可看出,TTD体系吸水率比CTD体系比高出两倍多,由分析知,主要原因之一为前者交联结构中酯基含量倍数于后者。在TI体系中极性键含量高,吸水率远高于其他三种体系,与前文对脆性规律分析基本一致。TDE-85树脂固化物基体,特别是TI体系,吸水过程呈现出部分不可逆的变化,这说明极性键的含量高,水分子以氢键结合。

2.2.2 树脂基体吸水后力学性能变化

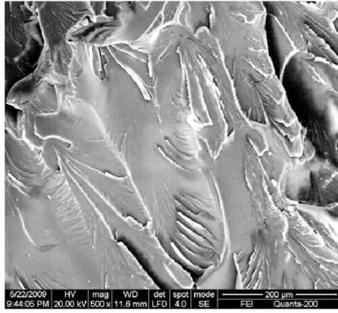
水分子在固化物中以物理吸附或氢键形式存在^[9],长期浸泡会对复合材料各项性能产生诸多影响。在所选四种树脂基体中,CI体系模量过低,TI体系吸水率过高,故只研究了CTD体系与TTD体系两种可能应用的树脂基体在人工海水(海盐含量3.3%,自来水配制)浸泡后力学性能的变化。表3分别给出两体系未浸泡,在30℃海水介质中浸泡28天,以及重新干燥后的力学性能测试结果。干燥条件为室温干燥室干燥两天。

的分子交联结构的破坏作用较小。与CTD体系相比,TTD体系以酯基交联结构为主的树脂基体,酯基含量高,浸泡过程中吸水量大,因此吸水对交联结构的破坏作用大,拉伸强度恢复率低。

比较CTD体系浸水前后拉伸断口形貌(见图4),浸水后树脂基体脆性明显增加,这与吸水导致树脂交联结构中极性键增加密切相关。



(a) 未浸水试样



(b) 浸水试样

图4 CTD体系树脂浇铸体未浸水和浸水试样的拉伸断口形貌图 $\times 500$

Fig.4 The SEM tensile fractographs of unvarnished(a) and immersion(b) specimen of CTD system at $\times 500$

3 总结

(1)在本文研究的四种树脂基体中,交联结构中存在酯基及其含量不同,是影响树脂基体的弯曲强度和杨氏模量的重要因素之一。由于TDE-85树脂自身携带酯基,在相同固化剂条件下,TDE-85树脂固化物中的酯基含量高于CYD-128树脂固化物,前者的弯曲强度与杨氏模量高于后者。

(2)IPDA固化CYD-128与TDE-85两种环氧树脂,前者交联结构中含有大量醚键、碳-碳单键增加了树脂基体的韧性,而后者交联结构中含

有未完全反应的极性键,树脂基体显示较大脆性。

(3)CYD-128树脂与两种固化剂反应得到的树脂基体均有较低的吸水率,TDE-85与两种固化剂反应得到的树脂基体吸水率较高,特别是TI体系。

(4)浸水后,树脂基体的拉伸强度与弯曲强度大幅衰减。重新干燥后,酯基水解不可逆,因此拉伸、弯曲强度只有部分恢复,其中只有CTD树脂基体的拉伸强度恢复至原有水平90%以上。

参考文献:

- [1] Mouritz A P, Gellert E, Burchill P, Challis K. Review of Advanced Composite Structures for Naval Ships and Submarines[J]. Composite Structures, 2001, 53: 21-24.
- [2] Carl T F, Ross A. Conceptual Design of an Underwater Vehicle[J]. Ocean Engineering, 2006, 33: 2087-2104.
- [3] Nograro F, Liano-Ponte R, Mondragon I. Dynamic and Mechanical Properties of Epoxy Networks Obtained with PPO Based Amines/mPDA Mixed Curing Agents[J]. polymer, 1996, 37(9): 1589-1600.
- [4] 郑亚萍, 宁荣昌. 聚合物模量与其自由体积的关系研究[J]. 西北工业大学学报, 2002, 20(1): 155-157.
- [5] Arun K V, Basavarajappa S, Sherigara B S. Damage Characterisation of Glass/Textile Fabric Polymer Hybrid Composites in Sea Water Environment[J]. Materials and Design, 2010, 31: 930-939.
- [6] 何曼君, 陈维孝, 董西峡. 高分子物理(修订版)[M]. 上海: 复旦大学出版社, 2005: 295-322.
- [7] 孙曼灵. 环氧树脂应用原理与技术[M]. 北京: 机械工业出版社, 2002, 132-233.
- [8] Li L, Yu Y F, Wu Q L, et al. Effect of Chemical Structure on the Water Sorption of Amine-Cured Epoxy Resins [J]. Corrosion Science, 2009, 51: 3000-3006.
- [9] Sylvain P, Corinne R M, Christine S G, et al. Free/Bound Water Absorption in an Epoxy Adhesive[J]. Polymer, 2005, 46: 10733-10740.