

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2019.04.004

深水固体浮力材料的性能

李仙会,张兆峰,柯贤朝,蔡玄龙

(上海市工程材料应用评价重点实验室,上海材料研究所,上海 200437)

摘要: 为了研制适用于深水环境的固体浮力材料,单独以 4,4'-二氨基二苯基甲烷 (DDM) 固化剂固化的双酚 A 型环氧树脂作为基体树脂,加入空心玻璃微珠 (HGB) 制得深水固体浮力材料。采用粉末形式的 DDM 简化了环氧树脂固化前期的混合过程,优化选择了稀释剂,得到了操作工艺简单、性能优良的环氧树脂。探讨了偶联剂对深水固体浮力材料单轴压缩性能的影响,研究了深水固体浮力材料的常压及静水压下的吸水性能。结果表明,深水固体浮力材料性能优良,密度为 0.625 g/cm^3 和 0.542 g/cm^3 浮力材料,分别在 70 MPa 和 45 MPa 静水压下的吸水率均只有 0.31%,能够适应相应水深的应用要求。

关键词: 浮力材料; 4,4'-二氨基二苯基甲烷; 环氧树脂; 制备工艺; 吸水性

中图分类号: TQ325.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2019)04-0019-05

Properties of Deep-water Solid Buoyancy Material

Li Xianhui, Zhang Zhaofeng, Ke Xianchao, Cai Xuanlong

(Shanghai Key Laboratory of Engineering Materials Application and Evaluation, Shanghai Research Institute of Materials, Shanghai 200437, China)

Abstract: In order to develop solid buoyancy materials suitable for deep water environment, deep water solid buoyancy materials were prepared by using bisphenol A epoxy resin cured with 4,4'-diaminodiphenylmethane (DDM) and hollow glass beads (HGB). The matrix resin with simple operation process and excellent performance was obtained by epoxy resin cured with DDM in powder form and selected diluent. The influence of coupling agent on the uniaxial compressive properties of deep-water solid buoyancy materials was discussed. The water absorption properties of deep-water solid buoyancy materials under normal and hydrostatic pressures were studied. The results show that the deep-water solid buoyancy materials have excellent properties, and the water absorption of the materials with density of 0.625 g/cm^3 and 0.542 g/cm^3 at 70 MPa and 45 MPa hydrostatic pressure is only 0.31%, which can meet the application requirements of the corresponding water depth.

Keywords: buoyancy material ; 4,4'-diaminodiphenylmethane ; epoxy resin ; preparation process ; water absorption

深潜器是深海科学研究的必不可少的研究装备^[1]。固体浮力材料是深潜装备上不可或缺的重要组成部分,对深潜装备起着至关重要的作用^[2-3]。随着我国海洋强国战略的实施,基于维护我国海洋主权、开发海洋资源及对深海探索研究的需要,深水浮力材料的研究得到了广泛的重视^[3]。但是,与国外技术相比,我国对深水固体浮力材料的研究仍有明显不足^[4]。研究制备适用于深海的高强度固体浮力材料仍然是我国相关技术领域的研究重点。

高强度深水固体浮力材料主要是由环氧树脂加入空心玻璃微珠 (HGB)^[5] 制得的。固化剂是制备环氧树脂的重要组分。4,4'-二氨基二苯基甲烷 (DDM) 作为芳香族胺类固化剂的一种,本身具有刚性苯环结构,由其固化的环氧树脂具有优异的力学性能^[6],因而适合用于全海深固体浮力材料的制备,但是目前 DDM 用于深水浮力材料制备的报道并不多,这主要是 DDM 常温下为固态结晶体,熔点为 89°C ,单独作为环氧树脂固化剂使用时操作繁琐极

基金项目: 科技部等中央单位与上海市共同推进重大任务科研专项 (15DZ1203300)

通讯作者: 李仙会,工学博士,主要从事热固性树脂及其复合材料的研究 E-mail: leexianhui@163.com

收稿日期: 2019-01-19

引用格式: 李仙会,张兆峰,柯贤朝,等. 深水固体浮力材料的性能 [J]. 工程塑料应用, 2019, 47(4): 19-23.

Li Xianhui, Zhang Zhaofeng, Ke Xianchao, et al. Properties of deep-water solid buoyancy material[J]. Engineering Plastics Application, 2019, 47(4): 19-23.

不方便^[7]。

笔者以粉末状 DDM 固化的双酚 A 环氧树脂和空心玻璃微珠 (HGB) 为主要原料,制备深水高强度固体浮力材料,研究硅烷偶联剂对固体浮力材料性能的影响,特别研究了深水环境下固体浮力材料的吸水性能。

1 实验部分

1.1 主要原材料

双酚 A 型环氧树脂: E-54,工业级,南通星辰合成材料有限公司;

DDM: 化学纯,上海馨晟化工科技有限公司;

新戊二醇二缩水甘油醚: 工业级,上海树脂厂有限公司;

γ -氨丙基三乙氧基硅烷偶联剂 (KH-550): 分析纯,上海国药集团化学试剂有限公司;

HGB: 压缩强度为 37.9 MPa,密度为 0.38 g/cm³,美国 3M 公司。

1.2 主要设备及仪器

智能玻璃恒温水浴槽: SYP 型,巩义市予华仪器有限公司;

电子万能试验机: MTS CMT5305 型,美特斯工业系统(中国)有限公司;

差示扫描量热 (DSC) 仪: Q2000 型,美国 TA 公司;

场发射扫描电子显微镜 (FESEM): VEGA3 SBU 型,捷克 TESCAN 公司;

深水环境模拟装置: 自制,装置如图 1 所示。

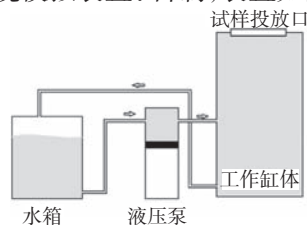


图1 深水环境模拟装置

1.3 试样制备

HGB 清洗: 取一定量的 HGB 放置于敞口容器内,依次经 0.1 mol/L 的 NaOH 溶液、蒸馏水和无水乙醇清洗,经烘箱干燥后,置于干燥器中备用。

固体浮力材料的制备: 将固化剂 DDM 研磨成粉末,并用 180 μ m 的筛网过筛;于三口圆底烧瓶中称取环氧树脂,并在 110℃ 下真空脱水 1 h,待冷却至 50℃ 以下,加入稀释剂新戊二醇二缩水甘油醚和 DDM(理论用量的 0.85 倍^[8]),升温到 50℃ 缓

慢搅拌,同时进行真空脱泡,1 h 后停止搅拌和抽真空,得到清澈透明的胶液。在胶液中加入偶联剂 KH-550,并搅拌均匀后,加入清洗后的 HGB 并缓慢搅拌,制得预混料。将该预混料移入预热的模具中,放入烘箱并按设定的固化过程固化。固化结束,模具冷却至室温,脱模得到试样,各试样的编号及配方如表 1 所示。

表1 固体浮力材料试样配方

试样 编号	HGB	偶联剂	环氧树脂	新戊二醇二缩 水甘油醚	份
1 [#]	60	0	76.0	7.6	16.4
2 [#]	60	1.2	76.0	7.6	16.4
3 [#]	60	2.4	76.0	7.6	16.4
4 [#]	60	3.6	76.0	7.6	16.4
5 [#]	60	4.8	76.0	7.6	16.4
6 [#]	50	2.0	76.0	7.6	16.4
7 [#]	60	2.4	76.0	7.6	16.4
8 [#]	70	2.8	76.0	7.6	16.4
9 [#]	74	3.0	76.0	7.6	16.4

1.4 性能测试

DSC 分析: 采用 DSC 仪测试环氧树脂与固化剂在 50℃ 的反应情况。试样质量 5~10 mg,恒温在 50℃,采用氮气保护,流速为 30 mL/min。记录时间扫描的 DSC 曲线。

压缩性能按照 GB/T 2567-2008 测试。

常压下固体浮力材料吸水性测试: 将试样在 50℃ 的烘箱中干燥 24 h,放入干燥器中冷却至室温并称重,记为 m_1 ;将试样浸入 23℃ 的蒸馏水中,并保证试样相互不接触且不沉入容器底部,保持 24 h,取出用纸巾迅速擦干试样表面的水分,称重并记为 m_2 。按照式 (1) 计算试样的吸水率。

$$\text{吸水率} = (m_2 - m_1) / m_1 \times 100\% \quad (1)$$

式中: m_1 ——试样的质量, g;

m_2 ——蒸馏水中浸泡 24 h 后试样的质量, g。

静水压下吸水率测试: 采用自行设计的深水环境模拟装置测试静水压下的吸水性,将固体浮力材料切割为 20 mm × 30 mm × 60 mm 的试块,浸泡于室温下蒸馏水中停留 10 min,取出用纸巾擦干试块表面的水分并立即称量,记为 W_0 。然后将其置于深海水环境模拟装置的压力缸中,缓慢加压至 45 MPa 或 70 MPa,并在该压力下保持 24 h。保压结束取出试块,用纸巾擦干表面水分,立即称量试块质量,记为 W_1 。按照式 (2) 计算静水压下的吸水率:

$$\text{吸水率} = (W_1 - W_0) / W_0 \times 100\% \quad (2)$$

式中: W_0 ——蒸馏水中浸泡 10 min 后的质量, g;

W_1 ——保压 24 h 后试块的质量, g。

2 结果与讨论

2.1 DDM 在环氧树脂中的溶解

如前言所述,DDM 单独作为固化剂,固化环氧树脂,操作温度高、过程繁琐。研究过程中发现将 DDM 磨成粉末(颗粒直径 $\leq 180\text{ }\mu\text{m}$)后,与环氧树脂混合,在较低温度下($45\sim 50^{\circ}\text{C}$)搅拌 1 h 就可以完全溶解成均一液相体系,如图 2 所示。



图 2 粉状 DDM 与双酚 A 型环氧树脂在 50°C 搅拌 1 h 后的状态

将粉状 DDM 与环氧树脂混合均匀后,在 50°C 的等温条件下进行 DSC 表征,结果如图 3 所示。可以看到,随着时间的延长,曲线变化平缓,并未出现明显的放热或吸热峰,这表明在 50°C 的等温条件下, E-54 的环氧基团与 DDM 的氨基之间几乎没有发生化学反应。由此可知,粉状 DDM 与环氧树脂混合后所形成的均相体系只是 DDM 在环氧树脂中物理溶解所导致的。而这样的溶解过程,简化了 DDM 固化环氧树脂的操作,具有一定的实践意义。笔者后续研究均采用该工艺。

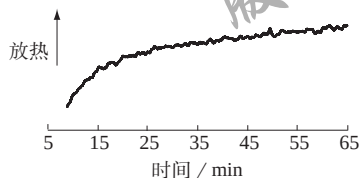


图 3 DDM 与环氧树脂在 50°C 等温条件下的 DSC 曲线

2.2 偶联剂的用量对固体浮力材料性能的影响

HGB 是制备固体浮力材料的一种主要原料^[9]。通常加入偶联剂来增强 HGB 和高分子基体之间的界面粘合力^[2]。在制备浮力材料文献报道中,偶联剂加入方式有两种:一种是先用偶联剂处理 HGB,然后加入到环氧树脂中^[8,10-14];第二种是将偶联剂直接加入到环氧树脂中,然后再添加 HGB^[15-16]。对于第一种方式,偶联剂预先对 HGB 行处理,易导致 HGB 产生团聚现象,从而使得 HGB 在环氧树脂基体中分散不均匀,材料性能下降。笔者采用第二种加入方式。

首先在固定浮力材料其它原料配方的基础上,制备了 1[#]~5[#] 试样以研究偶联剂添加量对固体浮力

材料性能的影响。所得各试样单轴压缩强度如图 4 所示。由图 4 可知,无偶联剂时,固体浮力材料单轴压缩强度为 52.8 MPa,添加 1.2 份偶联剂时,单轴压缩强度为 61.3 MPa,偶联剂添加 2.4 份时,单轴压缩强度达到最大,为 64.2 MPa,继续添加偶联剂超过 3.6 份以上时,单轴压缩强度反而有所下降。因此在试样中当偶联剂添加量为 2.4 份时,固体浮力材料的单轴压缩性能最佳。

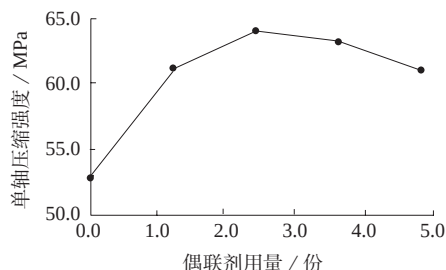


图 4 偶联剂用量与固体浮力材料单轴压缩强度的关系

2.3 深水固体浮力材料的性能

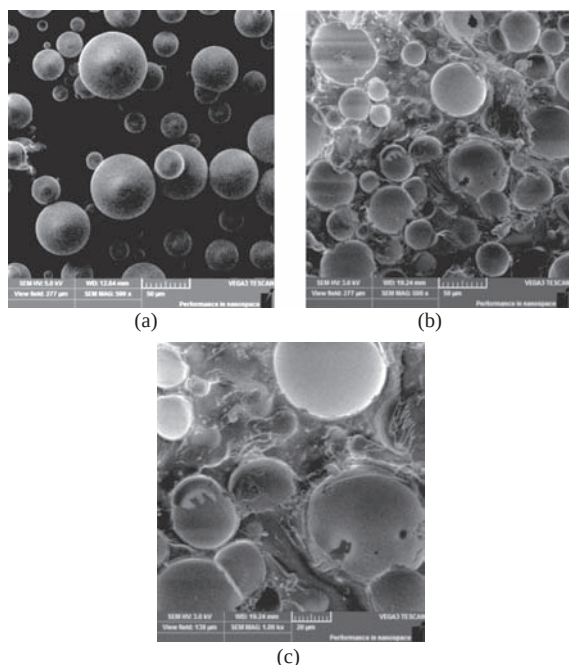
依据以上讨论,采用不同添加量的 HGB,并固定 HGB 与偶联剂的添加量之比同 3[#] 试样,制备不同密度的深水固体浮力材料(6[#]~9[#] 试样),性能见表 2。

表 2 不同 HGB 添加量的固体浮力材料的性能

试样编号	HGB 用量 / 份	密度 / ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	单轴压缩强度 / MPa
6 [#]	50	0.662	86.8
7 [#]	60	0.625	64.2
8 [#]	70	0.542	57.8
9 [#]	74	0.528	41.6

由表 2 可知,随着 HGB 的用量从 50 份增加到 74 份,固体浮力材料的单轴压缩强度逐渐降低。这是因为当填充量较小时,基体树脂比例较高,环氧树脂是承载载荷的主体,因此力学性能较好。随着空心微珠的添加量的进一步增加到 74 份时,环氧树脂的比例降低,体系内气泡含量也渐渐增大,从而导致力学性能迅速下降。

图 5 是经清洗后的 HGB 和 7[#] 试样的固体浮力材料断面的 SEM 照片。可以看到, HGB 的粒径大约在十几微米到五十多微米之间。而固体浮力材料的 SEM 照片中, HGB 均匀分散于环氧树脂中,并有少量孔洞,这说明制备过程中带入了少量的空气。进一步观察,可以看到 HGB 与环氧树脂之间不存在明显的界面沟隙^[15],这主要是由于偶联剂的加入,增强了无机的 HGB 和有机的环氧树脂之间的界面粘合力,使得两者之间结合大大加强。正因为两者的界面粘合力增强,导致固体浮力材料的力



a—HGB ; b—7[#] 试样的固体浮力材料 (放大 500 倍) ;
c—7[#] 试样的固体浮力材料 (放大 1000 倍)

图5 HGB和7[#]试样的固体浮力材料断面的SEM照片
学性能大幅增加。

2.4 常温常压下深水固体浮力材料的吸水性能

表3为纯环氧树脂以及7[#]、8[#]试样的固体浮力材料常温常压下的密度和吸水率。在常压下,纯环氧树脂24 h的吸水率很小,只有0.056%。浮力材料与纯环氧树脂相比,虽然其吸水率有所提高,但都在0.1%左右。这表明HGB的加入,确实使固体浮力材料的吸水率有所提高。但是在实验过程中发现,将上述吸水后的试样,置于常温1 h后,其质量又恢复到了吸水前的质量,这表明,固体浮力材料的吸水主要是因为浮力材料粗糙的表面造成的,水分子并未进入材料内部。

表3 常温常压下固体浮力材料的密度和吸水率

试样	密度/(g·cm ⁻³)	吸水率/%
纯环氧树脂	1.192	0.056
7 [#]	0.625	0.142
8 [#]	0.542	0.087

2.5 深水环境下固体浮力材料的吸水性

在实际使用过程中,固体浮力材料长期处于深海高静水压中,势必对材料的吸水性有较大影响^[17],因此,深水环境下的吸水性是固体浮力材料的一个关键性指标。7[#]、8[#]试样在不同静水压下24 h的吸水率结果如表4所示。由表4可知,两种试样的固体浮力材料的吸水率随着深水压力的增加,呈现增大趋势。另一方面,7[#]试样的浮力材料,在

70 MPa静水压下的吸水率仅为0.31%,8[#]试样的浮力材料在45 MPa静水压下的吸水率仅为0.31%。海洋中每下潜100 m,就增加1 MPa的静水压^[18]。这表明,7[#]试样填加60份HGB的浮力材料(密度0.625 g/cm³)在7000 m的海深和8[#]试样填加70份HGB的浮力材料(密度0.542 g/cm³)在4500 m下的海深的吸水率仅为0.31%,能够满足相应海深对浮力材料的要求。

表4 固体浮力材料在不同静水压下的吸水率 %

试样编号	静水压/MPa		
	0	45	70
7 [#]	0.142	0.161	0.31
8 [#]	0.087	0.31	

3 结论

以双酚A型环氧树脂、粉末状DDM、新戊二醇二缩水甘油醚、硅烷偶联剂KH-550和HGB为原料,制得了固体浮力材料,通过研究得到以下结论:

(1) DDM在粉末状态下,可与环氧树脂在50℃下形成液态均相体系;

(2) 在本研究的条件下,硅烷偶联剂直接加入到环氧树脂基体中,当填加量达到2.4份时,固体浮力材料的性能最佳;

(3) 所制备的两种固体浮力材料密度为0.625、0.542 g/cm³,在70 MPa和45 MPa静水压下的吸水率均很低,只有0.31%,能够满足相应水深的使用要求。

参考文献

- [1] 徐伟哲,张庆勇. 全海深潜水器的技术现状和发展综述[J]. 中国造船,2016,57(2):206-221.
Xu Weizhe, Zhang Qingyong. Overview of present status and development trend of full ocean depth submersibles[J]. Shipbuilding of China,2016,57(2):206-221.
- [2] 李乐,于良民,李昌诚,等. 固体浮力材料及其性能研究现状[J]. 材料导报,2012,26(9):66-69.
Li Le, Yu Liangmin, Li Changcheng, et al. Solid buoyancy material and research status on its properties[J]. Materials Review,2012,26(9):66-69.
- [3] 何成贵,张培志,郭方全,等. 全海深浮力材料发展综述[J]. 机械工程材料,2017,41(9):14-18.
He Chenggui, Zhang Peizhi, Guo Fangquan, et al. Development review of full depth of buoyancy material[J]. Materials for Mechanical Engineering,2017,41(9):14-18.
- [4] 高昂,胡明皓,王勇智,等. 深海高强浮力材料的研究现状[J]. 材料导报,2016,30(增刊2):80-84.
Gao Ang, Hu Minghao, Wang Yongzhi, et al. Research status of high-strength deep-sea buoyancy materials[J]. Materials Review,

- 2016,30(Z2):80-84.
- [5] 王平,严开祺,潘顺龙,等.深水固体浮力材料研究进展[J].工程研究—跨学科视野中的工程,2016,8(2):223-229.
- Wang Ping, Yan Kaiqi, Pan Shunlong, et al. Research development on solid buoyancy material for deep-sea application[J]. Journal of Engineering Studies, 2016,8(2):223-229.
- [6] 谭家顶,程珏,郭晶,等.几种胺类固化剂对环氧树脂固化行为及固化物性能的影响[J].化工学报,2011,62(6):1 723-1 729.
- Tan Jiading, Cheng Jue, Guo Jing, et al. Effect of amine curing agents on curing behavior of epoxy resin and properties of cured compounds[J]. CIESC Journal, 2011,62(6):1 723-1 729.
- [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,2002:127.
- Sun Manling. Application principles and techniques of epoxy resin[M].Beijing:China Machine Press,2002:127.
- [8] 李想,李仙会,马颖琦.环氧树脂/空心玻璃微珠泡沫材料性能研究[J].工程塑料应用,2016,44(4):133-137.
- Li Xiang, Li Xianhui, Ma Yingqi. Research on properties of epoxy resin / hollow glass microspheres foam materials[J]. Engineering Plastics Application, 2016,44(4):133-137.
- [9] 彭寿,王芸,彭程,等.空心玻璃微珠制备方法及应用研究进展[J].硅酸盐通报,2012,31(6):1-6.
- Peng Shou, Wang Yun, Peng Cheng, et al. The research progress on preparation method and application of hollow glass microsphere[J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2012,31(6):1-6.
- [10] 林碧兰,路新瀛,陈勤.空心微珠/环氧树脂高强浮力材料的性能及断裂分析[J].复合材料学报,2011,28(3):6-12.
- Lin Bilan, Lu Xinying, Chen Qin. Performance and fracture of hollow glass microsphere / epoxy resin high-strength buoyancy material[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2011,28(3):6-12.
- [11] 刘艳,刘文智,马春霞.深水固体浮力材料的制备及性能研究[J].舰船科学技术,2017,39(3):87-90.
- Liu Yan, Liu Wenzhi, Ma Chunxia. Research on preparation and properties of deep-water buoyancy material[J]. Ship Science and Technology, 2017,39(3):87-90.
- [12] 陈尔凡,张莹,马驰,等.深海浮力材料的研制[J].工程塑料应用,2013,41(2):25-30.
- Chen Erfan, Zhang Ying, Ma Chi, et al. Development of deep-sea buoyancy materials[J]. Engineering Plastics Application, 2013,41(2):25-30.
- [13] 梁小杰,梁忠旭,周媛,等.全海深浮力材料性能分析[J].热固性树脂,2016,31(5):38-41.
- Liang Xiaojie, Liang Zhongxu, Zhou Yuan, et al. Properties of syntactic foams under full ocean depth[J]. Thermosetting Resin, 2016,31(5):38-41.
- [14] 王耀声,亚斌,周秉文,等.碳纤维增强固体浮力材料性能研究[J].功能材料,2018,49(8):205-210.
- Wang Yaosheng, Ya Bin, Zhou Bingwen, et al. Study on the properties of carbon fiber reinforced syntactic foam[J]. Journal of Functional Materials, 2018,49(8):205-210.
- [15] 王啟鋒,杜竹玮,陈先,等.环氧树脂基固体浮力材料的研制及表征[J].精细化工,2005,22(3):174-178.
- Wang Qifeng, Du Zhuwei, Chen Xian, et al. Preparation and characterization of solid buoyancy materials based on epoxy resins[J]. Fine Chemicals, 2005,22(3):174-178.
- [16] 孙春宝,邢奕,王啟鋒.空心玻璃微珠填充聚合物合成深海高强浮力材料[J].北京科技大学学报,2006,28(6):554-558.
- Sun Chunbao, Xing Yi, Wang Qifeng. High-strength deep-sea buoyancy material made of polymer filled with hollow glass microbeads[J]. Journal of University of Science and Technology Beijing, 2006,28(6):554-558.
- [17] 高新华,刘伟,王鹏,等.深海环境下环氧树脂吸水机理研究[J].中国涂料,2013,28(11):25-29.
- Gao Xinhua, Liu Wei, Wang Peng, et al. Studies on water absorbing mechanism of epoxy resin in deep sea[J]. China Coatings, 2013,28(11):25-29.
- [18] 张海宽,王鹏,张鹏,等.环氧树脂对深海设备复杂结构防腐用填充材料的吸水行为影响研究[J].全面腐蚀控制,2015,29(12):34-37.
- Zhang Haikuan, Wang Peng, Zhang Peng, et al. Investigation on the influence of epoxy resin on water absorption behavior of filling material for complex structure of deep sea equipment[J]. Total Corrosion Control, 2015,29(12):34-37.

德国开发高速 3D 打印塑料部件的新系统

德国弗劳恩霍夫模具和成型技术研究所日前开发出一套新的 3D 打印系统,能高速、低成本打印塑料零部件,效率是传统 3D 打印技术的 8 倍。该研究所发布公报说,这套名为“螺旋挤压增材制造”的新系统能在 18 min 内打印出 30 cm 高的塑料零部件,并可进行批量生产。

该研究所科学家马丁·考施介绍说,新系统将机床技术与传统的 3D 打印技术结合起来,采用特殊设计的装置能把塑料原料融化后高速喷出。该装置安装在一个建造平台上,后者通过机床运动控制系统可实现六轴旋转,打印时可按预先设定的零部件形状迅速旋转。“这能让打印速度比传统

(3D 打印) 技术快 8 倍,大幅缩短塑料零部件生产的时间,”考施说。新系统能把塑料颗粒加工成强韧的、造型复杂的塑料零部件。打印时,直径 1 mm 的设备喷嘴每小时能挤出 7 kg 塑料。科研人员在测试中对很多不同类型的塑料原料进行了处理。

德国联邦外贸与投资署的 3D 打印技术专家马克斯·米尔布莱特表示,3D 打印市场近几年来一直保持高速增长,最重要的应用领域包括航空航天、汽车和制造业等,德国在这些领域实力强劲。这项新的研发成果将有助于增材制造的大规模应用,蕴含重大机遇。

(新华网)