

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2013.02.005

深海浮力材料的研制

陈尔凡¹, 张莹¹, 马驰¹, 高艳萍¹, 吴波¹, 王素菊², 白岩², 汪晓娟²

(1. 辽宁省高分子材料工程技术研究中心, 沈阳化工大学, 沈阳 110142; 2. 三橡有限公司, 沈阳 110148)

摘要:以环氧树脂为基体, 选用低分子聚酰胺树脂为固化剂, 液体聚硫橡胶为增韧剂, 并填充经表面活化处理的空心玻璃微珠, 制得高强度、低密度、低吸水率的深海浮力材料。结果表明, 随着空心玻璃微珠用量的增加, 深海浮力材料的密度、压缩强度和冲击强度均逐渐降低, 而吸水率上升。当固化剂 TY-203 的质量分数为环氧树脂的 1/2、增韧剂液体聚硫橡胶的质量分数为 10%、改性空心玻璃微珠的质量分数为 35% 时, 制得深海浮力材料的综合性能较好, 密度为 0.633 g/cm³、压缩强度为 45.21 MPa、冲击强度为 36.39 J/m、吸水率为 0.67%。

关键词:深海浮力材料; 空心玻璃微珠; 环氧树脂; 液体聚硫橡胶; 研制

中图分类号: TB332, TQ323.5 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2013)02-0025-05

Development of Deep-Sea Buoyancy Materials

Chen Erfan¹, Zhang Ying¹, Ma Chi¹, Gao Yanping¹, Wu Bo¹, Wang Suju², Bai Yan², Wang Xiaojuan²

(1. Liaoning Research Center of Engineering & Technology for Polymer Materials, Shenyang University of Chemical Technology, Shenyang 110142, China;

2. T-Rubber Co. Ltd., Shenyang 110148, China)

Abstract: The deep-sea buoyancy materials with high strength, low density and low water absorption were prepared by mixing great amount of the activated hollow glass bead in epoxy resin. Low molecular weight polyamide was chosen as curing agent and the composite was toughened by liquid polysulfide rubber in the process of preparation. The results show that with content of the hollow glass bead increasing, the density, compressive strength and impact strength of buoyancy materials decrease, however, the water absorption of buoyancy materials increase. When the mass fraction of curing agent is 1/2 of epoxy resin, the mass fraction of toughening agent is 10%, and the mass fraction of modified hollow glass bead is 35%, the deep-sea buoyancy material has better comprehensive properties, the density, compressive strength, impact strength and water absorption are 0.633 g/cm³, 45.21 MPa, 36.39 J/m and 0.67% respectively.

Keywords: deep-sea buoyancy material; hollow glass bead; epoxy resin; liquid polysulfide rubber; development

深海浮力材料对提高潜器的有效载荷、减小其外形尺寸、提高其水下安全运动性能具有重要作用。国外从 20 世纪 60 年代就开始高强度浮力材料的研究, 目前仅美、日、俄等少数国家解决了水下 6000 m 用浮力材料的技术难题, 并形成系列产品。国内浮力材料的研究起步较晚, 近年来也有一些研究报道^[1-2], 但与国外水平相差甚远。王启锋等^[3]制备了密度为 0.75 g/cm³、压缩强度为 69.0 MPa 的浮力材料。殷建港^[4]制备了密度为 0.88 g/cm³、压缩强度为 79.4 MPa 的浮力材料。目前研制的深海浮力材料多以环氧树脂^[5-6]为粘接剂, 通过填充空心玻璃微珠^[7-9]及各种助剂复合而成。

笔者以环氧树脂为基体, 大量填充空心玻璃微珠, 以改性胺类固化剂大幅度缩短固化时间, 用液体聚硫橡胶作为增韧剂, 制备了高强度、低密度、低吸水率的深海浮力材料。

1 实验部分

1.1 主要原材料

环氧树脂: E-44, 天津延安化工厂;

低分子聚酰胺树脂固化剂: TY-3051[胺值为 (350 ± 20) mg KOH/g], TY-203[胺值为 (200 ± 20) mg KOH/g], 天津延安化工厂;

液体聚硫橡胶: JLY-121, 天津延安化工厂;

γ-(2,3-环氧丙氧)丙基三甲氧基硅烷偶联剂: KH-560, 上海耀华化工厂;

空心玻璃微珠: T32, 密度为 0.32 g/cm³, 平均粒径为 46.81 μm, 沈阳东南化工厂。

1.2 主要仪器与设备

电子比重计: MH-200A 型, 深圳市新朗普电子

联系人: 陈尔凡, 博士, 博士生导师, 教授, 主要从事高分子复合材料研究

收稿日期: 2012-11-23

科技有限公司;

电子万能试验机: RGL-30A 型, 深圳市瑞格尔仪器有限公司;

冲击试验机: GT-7045-MDL 型, 高铁检测仪器有限公司;

综合热分析仪: STA449C 型, 德国耐驰仪器制造有限公司;

扫描电子显微镜 (SEM): JSM-6360LV 型, 日本日立公司。

1.3 空心玻璃微珠的处理

用乙醇将偶联剂 KH-560 配制成质量分数为 10% 的溶液, 于 60℃ 下搅拌 40 min, 混匀; 边搅拌空心玻璃微珠, 边注入配制的溶液, 于 60℃ 下快速搅拌 1 h, 然后在 100℃ 下烘干, 密封, 备用。

1.4 试样制备

将一定量的环氧树脂放于真空烘箱中抽真空, 除去气泡, 取出后放入三口烧瓶内, 依次加入用偶联剂 KH-560 处理过的空心玻璃微珠 (质量分数为 30%~50%)、液体聚硫橡胶 (质量分数为 10%)、固化剂 TY-3051 或 TY-203 (质量分数为环氧树脂的 1/3 或 1/2), 在 60℃ 真空环境下搅拌 40 min。将混合物取出并迅速倒入已预热的模具中, 在烘箱中于 80℃ 固化 6 h, 取出, 室温固化 3 d 后, 制得试样。

1.5 性能测试

压缩强度按 GB/T 1041-2008 标准测试;

冲击强度按 ASTM D4812-2006 标准测试;

密度按 GB/T 1033.1-2008 标准测试;

吸水性按 GB/T 1034-2008 标准测试;

热重分析: N_2 气氛, 测试温度范围为室温至 550℃, 升温速率为 10℃/min;

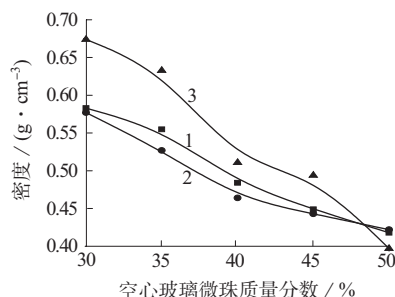
SEM 观察: 将试样断面喷金, 利用 SEM 观察断面形貌。

2 结果与讨论

2.1 深海浮力材料的密度

图 1 为空心微珠用量对深海浮力材料密度的影响。由图 1 可以看出, 随着环氧树脂中空心玻璃微珠用量的增加, 浮力材料的密度显著降低。这主要是因为空心玻璃微珠本身的密度 (0.32 g/cm^3) 远远小于环氧树脂的密度 (1.08 g/cm^3)。当空心玻璃微珠在浮力材料中占有很大体积分数时, 环氧树脂的用量降低。因此, 浮力材料的密度主要由空心玻璃微珠的用量决定。使用固化剂 TY-3051 的浮力材料的密度小于使用固化剂 TY-203 的浮力

材料。当空心玻璃微珠的质量分数为 35%、固化剂 TY-203 的质量分数为环氧树脂的 1/2 时, 浮力材料的密度为 0.633 g/cm^3 。

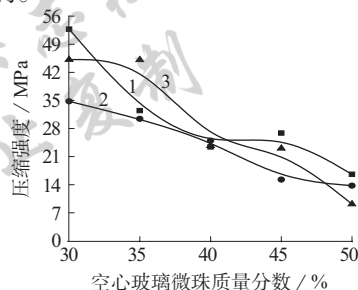


1—TY-3051 的质量分数为环氧树脂的 1/3; 2—TY-3051 的质量分数为环氧树脂的 1/2; 3—TY-203 的质量分数为环氧树脂的 1/2

图 1 空心玻璃微珠用量对深海浮力材料密度的影响

2.2 深海浮力材料的力学性能

图 2 为空心玻璃微珠用量对深海浮力材料压缩强度的影响。



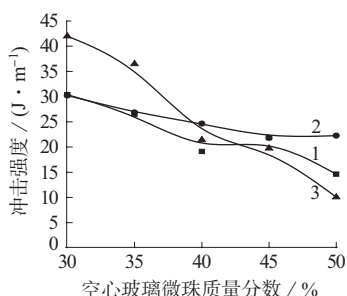
1—TY-3051 的质量分数为环氧树脂的 1/3; 2—TY-3051 的质量分数为环氧树脂的 1/2; 3—TY-203 的质量分数为环氧树脂的 1/2

图 2 空心玻璃微珠用量对深海浮力材料压缩强度的影响

由图 2 可知, 两种固化剂制备的浮力材料的压缩强度都随着空心玻璃微珠用量的增加而降低。这主要是因为, 在压缩试验中, 由于空心玻璃微珠的强度比环氧树脂的低, 空心玻璃微珠会先破碎, 而破碎的空心玻璃微珠会在环氧树脂中形成应力集中点, 使环氧树脂产生裂纹, 然后裂纹迅速扩散, 致使浮力材料整体断裂。因此, 随着空心玻璃微珠用量的增加, 压缩强度降低。另外, 由固化剂 TY-203 固化的浮力材料的压缩强度下降速率小于 TY-3051 固化的浮力材料。这是因为使用 TY-203 的环氧树脂与空心玻璃微珠界面间的粘接强度好于使用 TY-3051 的环氧树脂与空心玻璃微珠界面间的粘接强度。使用固化剂 TY-3051 时, 其质量分数为环氧树脂 1/3 的浮力材料的压缩强度优于其质量分数为环氧树脂 1/2 的浮力材料的压缩强度。这是因为当固化剂 TY-3051 的质量分数为环氧树脂的 1/3 时, TY-3051 中的氨基活化氢消耗环氧树脂中

的环氧基较完全。当继续增加 TY-3051 的用量时,由于环氧树脂相对不足,因此 TY-3051 仍然以分子态存在于基体当中,并发生团聚现象。在进行压缩试验时,团聚的 TY-3051 产生应力集中点,导致环氧树脂破坏。因此,固化剂 TY-3051 的质量分数为环氧树脂 1/3 的浮力材料的压缩强度优于其质量分数为环氧树脂 1/2 的压缩强度。当空心玻璃微珠的质量分数为 35%、固化剂 TY-203 的质量分数为环氧树脂的 1/2 时,浮力材料的压缩强度达到 45.21 MPa。

图 3 为空心玻璃微珠用量对深海浮力材料冲击强度的影响。



1—TY-3051 的质量分数为环氧树脂的 1/3 ; 2—TY-3051 的质量分数为环氧树脂的 1/2 ; 3—TY-203 的质量分数为环氧树脂的 1/2

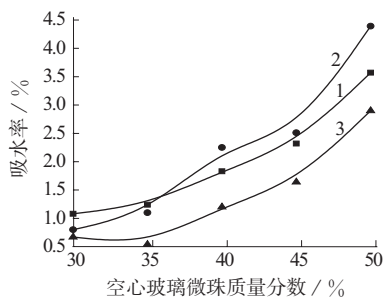
图 3 空心玻璃微珠用量对深海浮力材料冲击强度的影响

由图 3 可以看出,浮力材料的冲击强度均随着空心玻璃微珠用量的增加而降低。这是因为空心玻璃微珠穿插在环氧树脂网状结构中,硬相对硬相产生很多界面,随着空心玻璃微珠用量的增加,浮力材料体系的均质性受到破坏,外力作用时发生应力集中,造成冲击强度降低。另外,随着空心玻璃微珠用量的增加,使其有团聚现象,基体的连续性受到破坏,因此,浮力材料的冲击强度降低。使用固化剂 TY-3051,其质量分数为环氧树脂的 1/2 时,浮力材料的冲击强度好于其质量分数为环氧树脂 1/3 时浮力材料的冲击强度。当空心玻璃微珠的质量分数为 35%、固化剂 TY-203 的质量分数为环氧树脂的 1/2 时,浮力材料的冲击强度为 36.39 J/m。

2.3 深海浮力材料的吸水性能

图 4 为空心玻璃微珠用量对深海浮力材料吸水率的影响。

由图 4 可以看出,随着空心玻璃微珠用量的增加,浮力材料的吸水率增大。这是因为空心玻璃微珠的亲水性大于环氧树脂的亲水性。由图 4 还可以看出,使用固化剂 TY-203 的浮力材料的吸水率小于使用固化剂 TY-3051 的浮力材料的吸水率。这



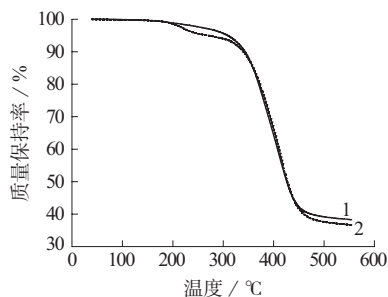
1—TY-3051 的质量分数为环氧树脂的 1/3 ; 2—TY-3051 的质量分数为环氧树脂的 1/2 ; 3—TY-203 的质量分数为环氧树脂的 1/2

图 4 空心玻璃微珠用量对深海浮力材料吸水率的影响

是因为使用固化剂 TY-203 的浮力材料中,空心玻璃微珠和环氧树脂两相的界面相容性好,界面空隙较小。与水分子和基体的自由体积相比,填料与基体界面间有较大的空隙,当水扩散至界面处时,水会聚集在界面处。由于水对基体的溶胀作用,水的存在使填料和基体的界面粘接效果变差,从而使界面空隙变大,加速了水在界面处的聚集。当空心玻璃微珠的质量分数为 35%、固化剂 TY-203 的质量分数为环氧树脂 1/2 时,浮力材料的吸水率为 0.67%。

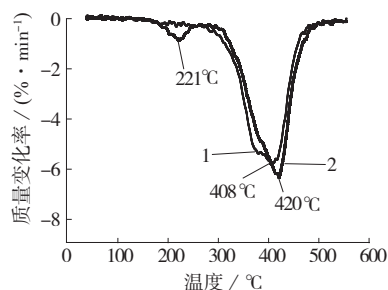
2.4 深海浮力材料的热重分析

图 5 为深海浮力材料的热重曲线,图 6 为深海浮力材料的微商热重曲线。



1—TY-3051 的质量分数为环氧树脂的 1/2 ;
2—TY-203 的质量分数为环氧树脂的 1/2

图 5 深海浮力材料的热重曲线



1—TY-3051 的质量分数为环氧树脂的 1/2 ;
2—TY-203 的质量分数为环氧树脂的 1/2

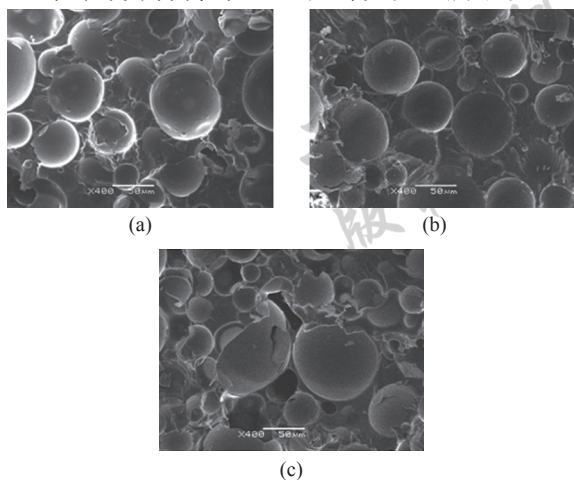
图 6 深海浮力材料的微商热重曲线

由图5可以看出,不同固化剂固化的浮力材料的热失重速率大致相同,在160℃之前,基本无热失重,比较稳定,反映了材料体系的合理性和可靠性。

由图6可以看出,使用固化剂TY-3051时,空心玻璃微珠用量为35%的微商热重曲线只有一个分解温度,为408℃;使用固化剂TY-203时,空心玻璃微珠用量35%的微商热重曲线有两个分解温度,第一个分解温度为221℃,可能是由于在环氧树脂中加入的液体聚硫橡胶,一部分与环氧树脂发生反应,另一部分仅以单体的形式存在于基体中,而液体聚硫橡胶的热稳定性不高,因此在221℃出现分解。第二个分解温度为420℃,主要由环氧树脂热分解引起的。最后不分解的是空心玻璃微珠。在第二个失重过程中,使用固化剂TY-203固化的浮力材料的热分解温度(420℃)明显高于TY-3051固化的浮力材料的热分解温度(408℃),故使用TY-203固化的浮力材料的热稳定性较好。

2.5 深海浮力材料的断口形态

深海浮力材料的SEM照片如图7所示。



a—TY-203 的质量分数为环氧树脂的 1/2,空心玻璃微珠的质量分数为 35%; b—TY-3051 的质量分数为环氧树脂的 1/2,空心玻璃微珠的质量分数为 35%; c—TY-3051 的质量分数为环氧树脂的 1/2,空心玻璃微珠的质量分数为 45%

图7 深海浮力材料的SEM照片

由图7a可以看出,使用固化剂TY-203,空心玻璃微珠均匀分散在环氧树脂中,环氧树脂包裹于空心玻璃微珠的表面,说明环氧树脂与空心玻璃微珠之间形成了良好的界面层。由图7b可以看出,使用固化剂TY-3051,空心玻璃微珠分布较均匀,但空心玻璃微珠表面大面积裸露,表面光滑,空心玻璃微珠与环氧树脂间的界面层清晰,表明环氧树脂与空心玻璃微珠的结合性不好。说明使用固化剂

TY-203固化的环氧树脂比使用固化剂TY-3051固化的环氧树脂优越。由图7c可以看出,使用固化剂TY-3051,当空心玻璃微珠的质量分数为45%时,其破碎严重,这主要是因为空心玻璃微珠用量增加,固化时在搅拌作用下空心玻璃微珠间的摩擦碰撞致使其破碎,最终导致力学性能下降。

3 结论

(1) 深海浮力材料的密度、压缩强度和冲击强度均随着空心玻璃微珠用量的增加而降低。

(2) 深海浮力材料的吸水率随着空心玻璃微珠用量的增加而增大。

(3) 由SEM照片可以看出,空心玻璃微珠用量过高时,与环氧树脂的结合性较差。

(4) 由热重分析可知,固化剂TY-203固化的浮力材料的热稳定性较好。

(5) 当固化剂TY-203的质量分数为环氧树脂的1/2、增韧剂液体聚硫橡胶的质量分数为10%、空心玻璃微珠的质量分数为35%时,浮力材料的密度为0.633 g/cm³,压缩强度为45.21 MPa,冲击强度为36.39 J/m,吸水率为0.67%。

参考文献

- [1] 潘顺龙,张敬杰,宋广智.深潜用空心玻璃微珠和固体浮力材料的研制及其研究现状[J].热带海洋学报,2009,28(4):17-21.
Pan Shunlong, Zhang Jingjie, Song Guangzhi. Advances in hollow glass microsphere and solid buoyancy material for deepwater application[J]. Journal of Tropical Oceanography, 2009, 28(4): 17-21.
- [2] 何斌,杨勇,马晓雄.高强度浮力材料的研制[J].中国塑料,2008,22(10):46-50.
He Bin, Yang Yong, Ma Xiaoxiong. Preparation of high strength deep-sea buoyancy material[J]. China Plastics, 2008, 22(10): 46-50.
- [3] 王啟峰,杜竹玮.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):174-176.
Wang Qifeng, Du Zhuwei. Preparation and characterization of solid buoyancy materials based on epoxy resins[J]. Fine Chemicals, 2005, 22(3): 174-176.
- [4] 殷建港.高强度低密度环氧树脂复合材料研究[J].工程塑料应用,1994,22(3):7-10.
Yin Jiangang. Study of the high strength and low density epoxy composites[J]. Engineering Plastics Application, 1994, 22(3): 7-10.
- [5] Hu Chuanqun, Zeng Liming, Hu Bing. Applied study of cenosphere to composite[J]. Chemical Building Materials, 2008, 24(3): 46-48.
- [6] Mahrholz T, Stangle J, Sinapius M. Quantitation of the reinforcement effect of silica nanoparticles in epoxy resins used in liquid composite moulding processes[J]. Composites: Part A, 2009, 40(4): 235-243.

- [7] 白战争,赵秀丽,罗雪方,等.空心玻璃微珠/环氧复合材料的制备及性能研究[J].热固性树脂,2009,24(2):32-35.
- Bai Zhanzheng, Zhao Xiuli, Luo Xuefang, et al. Research on preparation and properties of hollow glass bead filled epoxy composites[J]. Thermosetting Resin, 2009, 24(2):32-35.
- [8] Hu Chuanqun, Zeng Liming, Zhou Jiangang. Study on mechanical properties of modified hollow glass bead / epoxy resin

composites[J]. Thermosetting Resin, 2008, 23(6):21-23.

- [9] 杨青海,王钧,杨小利.空心玻璃微珠填充环氧树脂的性能与结构研究.云南大学学报:自然科学版,2007,29(S1):194-199.
- Yang Qinghai, Wang Jun, Yang Xiaoli. The research on properties and structures of hollow glass microspheres packed epoxy resin[J]. Journal of Yunnan University: Science Edition, 2007, 29(S1):194-199.

欢迎订阅 2013 年《工程塑料应用》、《化学分析计量》及合订本光盘

邮发代号 24-42, 24-138 全国各地邮局均可订阅

也可直接通过邮局或银行汇款向《工程塑料应用》杂志社订阅《工程塑料应用》、《化学分析计量》及合订本光盘,请注明订阅期刊/光盘的名称、收件人、邮编及地址。

《工程塑料应用》国内外公开发行的全国性塑料专业技术类刊物,月刊,大 16 开本,每月 10 日出版。本刊为中文核心期刊,是中国工程塑料工业协会会刊,荣获首届、第二届、第三届国家期刊奖等 26 项国家、省部委级优秀期刊奖,入选美国化学文摘(CA)千种表。2013 年定价 15 元/期,全年 180 元。1986 年以来的期刊价目见表 1。欢迎读者来函(附名片)免费索取样刊。

《化学分析计量》国内外公开发行的全国性分析、计量专业技术类刊物,双月刊,大 16 开本,单月 20 日出版。本刊为中国科技核心期刊,荣获 6 项省部委级优秀期刊奖,入选美国化学文摘(CA)千种表。2013 年定价 15 元/期,全年 90 元。创刊号以来的期刊价目见表 2。欢迎读者来函(附名片)免费索取样刊。

《工程塑料应用》、《化学分析计量》合订本光盘 我社已将《工程塑料应用》自创刊号(1973 年)至 2012 年底共 40 卷 278 期的期刊电子化,并制成合订本光盘,现公开发售;同时也将《化学分析计量》自创刊号(1992 年)至 2012 年底共 21 卷 89 期的期刊电子化,并制成合订本光盘,现公开发售。分别利用这两种合订本光盘既可按作者、文题、关键词、年、期等分类查阅各期刊已发表的所有科技文章和科技信息的全文,又可根据读者自定义的关键词进行全文检索,非常方便、实用。

《工程塑料应用》合订本光盘优惠售价 530 元;《化学分析计量》合订本光盘优惠售价 230 元。

邮局汇款:

收款单位:山东济南市天桥区田庄东路 3 号杂志社

邮编:250031 传真:(0531)85947355

电话:(0531)85878223 85878057 85878278

银行汇款:

户名:中国兵器工业集团第五三研究所

开户银行:济南市工商银行经十一路支行

帐号:1602001229014425546

网上订阅: <http://www.epa1973.com>

表 1 《工程塑料应用》单册期刊、合订本价格表

年份	期数	每册单价/元	全年定价/元	合订本/元
1986~1989	16	0.825	13.2	19
1990~1992	12	1.4	16.8	23
1993、1994	10	2.4	24	30
1995	6	2.8	16.8	23
1996	6	3	18	24
1997	6	3.5	21	27
1998	12	3.5	42	48
1999	12	4	48	54
2000	12	5	60	66
2001	12	5.5	66	78(两本)
2002	12	6	72	84(两本)
2003	12	6.5	78	90(两本)
2004	12	7	84	96(两本)
2005	12	7.5	90	102(两本)
2006	12	8	104	116(两本)
2007	12	9	108	120(两本)
2008	12	10	120	132(两本)
2009	12	12	144	156(两本)
2010	12	13	156	168(两本)
2011	12	15	180	192(两本)
2012	12	15	180	180(单册)
2013	12	15	180	180(单册)
合计	248		1230(优惠)	1330(优惠)

表 2 《化学分析计量》单册期刊、合订本价格表

年份	期数	每册单价/元	全年定价/元	合订本/元
创刊号~1998	9	3	27	33
1998~2001	14	4	56	62
2002	6	5	30	72
2003	6	6	36	
2004	6	7	42	93
2005	6	7.5	45	
2006	6	8	48	108
2007	6	9	54	
2008	6	10	60	66
2009	6	12	72	78
2010	6	13	78	84
2011	6	15	90	96
2012	6	15	90	90(单册)
2013	6	15	90	90(单册)
合计	95		630(优惠)	680(优惠)