

环氧树脂基合金修补材料研究进展

杨绍斌 曾 红

(辽宁工程技术大学材料学院,阜新 123000)

摘要 以树脂增韧改性技术、固化体系及刚性金属增强相为主综述了环氧树脂基高分子合金修补材料及其相关技术的研究进展,并指出高韧性、高强度、耐高温、低温固化是未来合金修补剂的发展方向。

关键词 高分子合金修补材料 环氧树脂 固化体系 修复

高分子合金修补材料是一类以聚合物为粘结相,配以微粒状金属粉末及固化剂组成的双组分修补材料,它作为一种修补剂、密封剂、粘结剂广泛应用于机械设备的磨损磨蚀修复,各种管道的堵漏、汽车油箱裂纹的修补等,可减少因为更换零件而进行的额外投资,从而给企业带来了巨大的经济效益。近年来,高分子合金修补技术在企业设备维护及航空航天等领域已经成为不可或缺的重要修复技术。

20世纪50年代末国外就开始研究修补材料。英国、美国、德国的众多公司都致力于专业生产高分子合金修补材料并已产业化经营^[1]。从20世纪90年代开始,鉴于企业设备维修换新消耗巨大,进口修补材料价格非常昂贵,吉林化学工业公司研究院、天山公司、上海市化工装备研究所等多家国内科研单位和企业对高分子合金修补材料进行了大量研究,并相继开发了许多性能优越的产品^[2-4]。近年来,高新技术行业的不断发展对合金修补剂材料的性能提出了更高的要求,这就要求对修补材料各个组分进行更加深入的研究,以求研制出性能更为优良的产品。笔者以环氧树脂(EP)基合金修补材料的树脂增韧改性技术、固化体系以及刚性金属增强相为主线综述了高分子合金修补材料的研究现状及趋势。

1 合金修补材料树脂增韧改性技术

EP是合金修补材料中应用最为广泛的基体树脂,这是由其优异的耐介质性、粘结强度、力学强度及低收缩率等优点所决定的^[5]。合金修补材料多用于具有高应力、高强度、高弯曲强度及承受大交变载荷、冲击载荷的重要零件的在线修复,因此修补材料的树脂基体需要具有极高的粘结强度、冲击强度等。但是由于EP本身质脆、韧性差、固化时易产生内应力等缺点,需要对其进行增韧改性,并选择不同的固化剂以满足不同的工艺要求。

目前,EP增韧改性技术的研究已经取得了显著成果,其增韧机理大致经历了以下几个阶段:(1)通过加入橡胶颗粒在树脂中形成分散相起到增韧效果。(2)通过调整热塑性聚合物加入量,使其与树脂发生相逆转,形成以树脂作为分散相的包覆树脂球粒结构。(3)连续贯穿于树脂相形成“互穿”、“半互穿”结构(如聚氨酯弹性体等)来增韧EP。(4)在树脂相中引入刚性介晶单元和柔性间隔段,如热致液晶聚合物(TLCP),使其均匀分散于树脂基体中产生类似于纤维或

颗粒的增强作用。

1.1 液体丁腈橡胶增韧EP

最初,EP增韧主要是在树脂中加入邻苯二甲酸酯类低分子高沸点物质。该类物质属于增柔剂,该方法虽然能使材料的分子结构整体柔化,但材料的玻璃化转变温度(T_g)、硬度、拉伸弹性模量等性能大大降低^[6]。

丁腈橡胶(CTBN)可较好地提高EP的综合性能。国内外学者在CTBN增韧EP这一领域进行了很多研究工作^[7-9]。

M. Ochi等^[10]用活性弹性体CTBN增韧改性内消旋双酚A型EP,体系的断裂韧性随着CTBN含量的增加而增加。引入的CTBN与EP相形成了“海-岛”结构,以分散相存在的弹性体颗粒在体系受到冲击时中止裂纹,诱导剪切变形,从而提高了EP的断裂韧性。C. W. Wise等^[11]用CTBN和端胺基丁腈橡胶(ATBN)对EP胺固化体系进行增韧,研究表明,CTBN在对固化体系起到增韧效果的同时缩短了体系的固化时间。

CTBN增韧EP的拉伸弹性模量和 T_g 提高不明显,这不符合对修补材料耐热性要求日趋升高的发展要求。J. Frohlich等^[12]利用硅酸盐与共混改性EP。研究表明,体系韧性提高了近3倍,硬度及 T_g 降低均不明显,达到了韧性与其它性能的平衡。于柱等^[13]采用CTBN、粘土协同增韧EP,实现了CTBN与粘土优势互补。结果表明,体系中的粘土片层在EP基体中相当于“物理交联点”,从而使复合体系的力学性能得到提高,同时由于粘土片层的引入,热性能也得到一定提高。

1.2 热塑性塑料增韧EP

热塑性塑料在EP中形成颗粒分散相可以起到增韧剂的作用,且与橡胶增韧EP相比,热塑性塑料还具有高拉伸弹性模量、高韧性及较好的耐热性等特点。因此,自20世纪80年代初,利用热塑性塑料对EP进行增韧改性成为EP改性研究的热点。常用的热塑性塑料有聚砜(PSF)、高度支化的热塑性聚酯(HBP)、聚醚砜(PES)等。

亢雅君等^[14]采用PSF增韧改性EP。结果表明,PSF包覆热固性分散相EP球粒形成了“网络-球粒”结构,使裂纹

尖端应力得到有效分散,从而提高了体系的韧性。Wu H 等^[15]用 HBP 来增韧改性 EP,发现 EP 的断裂韧性随着 HBP 加入量的增加先提高后降低,这是由于过量的 HBP 粒子在体系中形成连续相,从而增韧效果降低。

由于热塑性塑料本身流动性不好,与 EP 相容性较差,易导致体系粘结性较差,综合性能降低,因此在该体系中,对相分离过程和相结构的控制是增韧改性的关键^[16-17]。刘俊等^[18]采用 PES 改性 EP。结果表明,在适当制备工艺和 PES 用量条件下可获得半互穿网络结构,有利于增强 EP 的韧性。

1.3 聚氨酯弹性体增韧 EP

近年来,随着对互穿聚合物网络(IPN)结构和半互穿聚合物网络(SIPN)结构^[19-20]的深入研究,聚氨酯类弹性体增韧 EP 体系得到不断发展。这是由于聚氨酯链段无规贯穿到 EP 链段中形成特殊的互穿网络结构与环氧网络产生“正协同效应”从而使材料的力学性能大大提高^[21-23]。

韩青龙^[24]以反应活性较高的 EP 和聚氨酯为原料,制备了新型的端环氧基聚氨酯(ETPU)。结果表明,ETPU 既具备 EP 的反应活性,又保持了自身的柔韧性基团,从而有效地提高了材料的耐冲击性和柔韧性能。

官建国等^[25]制备并研究了己二醇型端氨基聚氨酯/EP 体系,研究发现,由于己二醇的柔性链段太短,使得材料具有较高的粘结性,但是柔韧性较低。为了提高体系柔韧性,随后孙涛等^[26]用聚乙二醇代替己二醇制备了聚乙二醇型端氨基聚氨酯/EP 体系,发现随着端氨基聚氨酯分子质量的增加,增韧体系的柔韧性得到明显改善。

1.4 TLCP 改性 EP

20 世纪 90 年代中期,随着液晶聚合物的快速发展,国际上普遍采用 TLCP 对 EP 进行增韧增强以提高其力学性能和耐热性^[27-28]。国外研究者对液晶改性 EP 研究的重点主要集中在对其液晶相行为和固化特征的探讨,如 S. Veronika 等^[29]研究了光引发含酯类液晶单元环氧化物交联时的温度因素对固化物中有序结构和热性能的影响。对于 TLCP 增韧 EP,关键是在成型过程中 TLCP 的刚性结晶单元是否能原位生成微纤状、棒状或椭球状的介晶域。

黄增芳等^[30]通过溶液缩聚法合成了热致性液晶聚酯(PHDT)并与 EP 进行共混改性。结果表明,当 PHDT 的质量分数为 5% 时,可使树脂固化物的缺口冲击强度、弯曲强度及 T_g 分别增加 80.1%、20.5% 和 15℃。这可能是由于 PHDT 中的刚性基团均匀分布于 EP 基体中,增加了改性体系的耗能途径。同样,刚性基团的存在使网络自由体系减小,因此缺口冲击强度及 T_g 提高。

吕程等^[31]利用含有环氧键的液晶高分子(PHBHQ)对 EP/芳香胺固化体系进行改性。结果表明,改性体系的缺口冲击强度和耐热性显著提高。刚性棒状 PHBHQ 微纤以分子水平均匀有序地分散于树脂基体中,当材料受到冲击时,这些微纤可以起到应力分散作用。同时 PHBHQ 分子中含

有耐热性极好的苯环,从而赋予 EP 更好的耐热性。

2 固化体系

合金修补材料固化前为液状或膏状,涂覆于待修补部位后,经过一定的条件固化交联生成不熔不溶的体型网状结构,并与修补部位渗透咬合在一起,从而完成修补过程。由于合金修补材料多用于在线修补,同时基于修补部位特殊的修补要求(如室温固化、较高剥离强度和耐冲击性、一定的耐热性等),对于遭受腐蚀的石油化工机械(如化工泵及叶片、反应釜)的修复和预保护、抗腐蚀和磨损设备(如泥浆泵、高含沙量工况用的水泵等)的在线修补都需要选择不同的固化体系种类,以满足不同的修补要求。

2.1 胺类固化剂

胺类固化剂是 EP 固化剂中最重要的也是应用最为广泛的一类,占整个固化剂种类的 71%。主要包括脂肪胺、芳香胺、脂环胺、聚酰胺及其改性胺等,由于单纯未改性的胺类固化剂存在毒性较大、反应活性强、使用时间短、耐冲击性较差等缺点,近些年来,对于胺类固化剂的研究集中在对其性能进行改性^[32]。

Martin 等^[33]采用脂肪胺和多元胺混合的胺类固化剂,对加入丙烯酸酯单体的三官能和四官能度 EP 进行改性,最终获得了室温固化的 EP 固化体系。多元胺中含有的大量高活性的伯胺、仲胺基团^[34]与 EP 高度交联会削弱 EP 的剥离强度和缺口冲击强度。张小博等^[35]利用甲基丙烯酸酯改性多乙烯多胺制得一种新型 EP 固化剂,其拉伸、剪切强度是未改性材料的 14 倍,改性后的固化剂分子主链中含有大量醚键结构,而醚键的存在是使 EP 的韧性和粘结强度增加的主要原因。

杨青海等^[36]对硫脲改性胺(3,3'-二乙基-4,4'-二氨基二苯基甲烷和二元脂肪胺 A)固化 EP 体系进行了系统研究。结果表明,该体系能在室温 1 h 左右凝胶,并可中温固化,固化之后所得产物仍具有较好的耐热性和冲击韧性。这是由于硫脲分子中含有的活泼氢使得树脂固化速度和固化剂活性大幅度提高而引起的。

近年来,曼尼希改性脂肪胺类固化剂^[37]以其可降低低级胺的毒性、挥发性,同时将酚醛骨架结构和酚羟基引入分子结构从而可大大提高固化物的热变形温度和反应活性的优点,引起了国内外研究者的广泛关注。石学堂等^[38]对脂环族胺异佛尔酮二胺(IPDA)进行曼尼希改性后用于 EP 的固化。结果发现,材料的凝胶时间为 1.7 h,弯曲强度达 74.6 MPa,压缩强度达 58.2 MPa。改性产物凝胶时间与实干时间明显缩短,这是因为酚类改性后的 IPDA 分子中引入了可促进胺基与环氧基反应的酚羟基,从而加快了与环氧基发生交联反应。

2.2 咪唑类固化剂

咪唑类固化剂是一种常用的中温固化剂品种。咪唑的碱性较弱且挥发性小,毒性相比于脂肪族胺和芳香族胺小得多,固化温度通常在 120℃ 以下,并在 250℃ 下不分解。但是

由于咪唑化合物咪唑环上的仲氨基和叔氨基具有很强的反应活性,因此,降低反应活性、改善与环氧树脂的相容性,积极开发新型改性咪唑固化剂是近几年该领域的研究热点。

邢素丽等^[39]利用正丁基缩水甘油醚(BGE)对2-乙基-4-甲基咪唑(EMZ)进行改性,制备出M-EMZ固化剂微胶囊。研究表明,这种微胶囊具有优良的固化活性释放性能和潜伏性能,可在100℃下使EP在2 h内固化且室温储存期在3个月以上。BGE与EMZ的质量比为1.05:1时,可保证EMZ中的N—H键反应完全,从而很大程度上降低了EMZ的反应活性,延长储存期。

2.3 其它固化剂种类

用于EP合金修补材料固化的固化剂品种还有酸酐类^[40]、硼胺络合物^[41]、功能性固化剂等。因而需要根据树脂固化体系所要求的不同固化温度、速度及使用环境等对固化剂种类进行选择,并通过对固化剂的改性使合金修补材料向着高性能、高功能性、工艺简便和低公害方向迈进。

3 刚性金属增强相

在合金修补材料组分中加入刚性增强相是必不可少的。加入刚性金属相是提高修补材料耐磨性及抗冲击强度等性能的重要措施,同时一定程度上能提高修补体系的耐热性。如一般有机胶粘剂的耐温性在80~120℃,然而美特铁VP10-500修补材料产品的耐热温度可达500~550℃。此外,刚性金属颗粒的加入可对体系起到增韧作用,并可以控制材料的线膨胀和收缩性能,提高材料的拉伸弹性模量^[42-43]。

郭刘秀^[44]采用铁粉作为增强相制备了用于焦炉压缩机气缸筒的EP胶泥修补材料。实验表明,该EP胶泥在147℃的高温环境中使用7 a而未失效。这是由于铁粉优良的导热性延长了EP胶泥在较高温度工况条件下的使用期限,同时表面保护良好的极细铁粉可与EP胶泥中的极性键形成化学键,使得聚合物的交联变得更为紧密,力学性能得到提高。洪重奎^[4]选用耐蚀性优越、韧性好的特种合金粉末作为修补材料的主体增强相与含间苯二酚EP及含巯基的固化剂制备了室温快速固化金属修补材料。研究发现,随着合金粉末含量的增加,修补材料的线胀系数显著降低,与金属的粘接性能有了很大的改善。

McDonnell等^[45]用雾化硅铁粉末作为刚性填充相制备了修复水泵的高分子合金修补材料。研究表明,加入300份雾化硅铁粉末(硅15%,铁85%)后,修补材料耐蚀和耐磨性显著提高,经盐雾试验1000 h后,修补面仍无锈点出现。这是由于硅铁粉末经雾化后表面活性降低,使修补材料的耐蚀性提高,储存时间得以延长。

在实际制备研究中,根据不同的待修补基体材质选择添加不同的增强材料,可以得到具有各种优异性能的修补材料。如何在提高修补材料机械加工性的同时降低修补材料线胀系数^[46-47],通过增强颗粒表面进行修饰改性及改善其在修补材料体系中的分散性等具有很重要的研究价值。

4 结语

综上所述,对于EP基修补材料所用树脂的改性领域,通过在制备过程中控制改性体在EP相中的分布微观形态,不断探索更加合理的增韧机理,开发新型增韧改性方法,尤其是IPN、聚氨酯增韧EP、TLCP改性EP等,从而拓宽EP的应用范围,必将继续成为今后的研究热点。

作为合金修补材料必不可少的固化剂组分的研究也需继续从固化的微观聚合机理入手,根据不同的工艺要求对现有固化剂进行优化改性,以期符合低温、室温固化及耐高温等实际工况要求。

刚性金属增强相成为材料专家们关注的重点,大多已发表文献研究的修补材料增强相为微米级金属颗粒,对于其在体系中的均匀分散性、表面改性技术及制备方法对修补材料最终物理性能影响很大。同时,开发不同粒度、不同配比金属颗粒合金作为修补材料刚性增强相也具有很大的研究价值。

今后修补材料的研究应向高韧性、高强度、耐高温和低温固化、低挥发性等方向发展,着重于以下几个方面:(1)寻求和合成新的具有优异性能的与EP具有优良相容性和分散性的增韧材料,提高修补材料的综合性能。(2)开发耐高温的新型固化剂,对现有固化剂进行改性研究,以得到具有高性能的修补材料固化体系。(3)进一步研究刚性增强粒子的微观形态及颗粒表面改性技术。

参考文献

- [1] 吴恂岸,等.化工装备技术,1991(5):31-34.
- [2] 翟海潮,等.化学与粘合,2002(2):8,18,28.
- [3] 张春霞,等.精细石油化工,2007,24(6):35-39.
- [4] 洪重奎.化学与粘合,1999(3):128-129.
- [5] 周先辉,等.材料保护,2007,40(3):56-57.
- [6] 刘尚乐,等.环氧胶粘剂[M].太原:山西人民出版社,1978.
- [7] Bobby Russell, et al. Polymer, 2005, 46(3):785-798.
- [8] Ratna D, et al. Journal of Adhesion Science and Technology, 2003, 17(5):623-632.
- [9] Ratna D, et al. Journal of Adhesion Science and Technology, 2008, 22(1):93-100.
- [10] Ochi M, et al. Polymer, 2001, 42(24):9687-9695.
- [11] Wise C W, et al. Polymer, 2000, 41(12):4625-4633.
- [12] Fröhlich J, et al. Macromolecules, 2003, 36(19):7205-7211.
- [13] 于柱,等.沈阳理工大学学报,2008,27(5):75-79.
- [14] 亢雅君,等.中国胶粘剂,1997,6(2):1-5.
- [15] Wu H, et al. Journal of Applied Polymer Science, 1999, 72(2):151-163.
- [16] 陈平,等.纤维复合材料,2003(2):12-15.
- [17] Gorbunova I Y, et al. Journal of Engineering Physics and Thermophysics, 2003, 76(3):572-576.
- [18] 刘俊,等.材料保护,2005,38(11):37-39.
- [19] Premkumar S, et al. European Polymer Journal, 2008, 44(8):2599-2607.
- [20] 丑纪能.聚氨酯改性环氧树脂结构胶粘剂制备及结构表征

- [D]. 长沙:中南大学,2007:22-48.
- [21] 李芝华,等.广州化学,2007,32(2):73-77.
- [22] 何文栋,等.粘接,2008,29(8):43-46.
- [23] 张玲,等.现代化工,2003,23(12):32-34.
- [24] 韩青龙.高性能环氧树脂胶粘剂的研究[D].青岛:中国海洋大学,2007:29-36.
- [25] 官建国,等.中国胶粘剂,2000,9(5):10-12.
- [26] 孙涛,等.高分子材料科学与工程,2005,21(1):117-120.
- [27] Luc Vincent, et al. Polymer Degradation and Stability, 2007, 92(11):2051-2057.
- [28] Jun Yeob Lee, et al. Polymer Bull, 1997, 38(4):439-445.
- [29] Veronika S, et al. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 1997, 35(13):2653-2688.
- [30] 黄增芳,等.中国塑料,2003,17(12):32-35.
- [31] 吕程,等.塑料工业,2008,36(6):12-13.
- [32] 胡高平,等.金属用胶黏剂及粘接技术[M].北京:化学工业出版社,2003.
- [33] Martin, et al. Structural modified epoxy adhesive compositions: US, 6572971[P]. 2003-06-03.
- [34] 倪礼忠,等.聚合物基复合材料[M].上海:华东理工大学出版社,2007.
- [35] 张小博,等.化工新型材料,2008,36(7):80-82.
- [36] 杨青海,等.热固性树脂,2007,22(6):15-18.
- [37] 黄月文.广东建材,2006(11):12-14.
- [38] 石学堂,等.化学与粘合,2008,30(5):8-11.
- [39] 邢素丽,等.功能材料,2006,37(6):936-939.
- [40] 赵祖兵,等.中国胶粘剂,2007,16(10):17-19.
- [41] 陈祥宝.先进复合材料低成本技术[M].北京:化学工业出版社,2004.
- [42] 林梅,等.装备制造技术,2007,5:78-79.
- [43] 胡家朋,等.工程塑料应用,2005,33(5):73-76.
- [44] 郭刘秀.腐蚀与防护,2003,24(5):224-227.
- [45] Medonnell, et al. Hardenable resin compositions: US, 4129548[P]. 1978-12-12.
- [46] 黄耀宗.水电站机电技术,2008,32(2):54-63.
- [47] 郭锐.机械管理开发,2007(3):72-73.

DEVELOPMENT OF EPOXY RESIN-BASED ALLOY REPAIR MATERIAL

Yang Shaobin, Zeng Hong

(School of Material Science and Engineering, Liaoning Technical University, Fuxin 123000, China)

ABSTRACT Based on toughening modification of resin, curing system and stiffness of metal reinforcement, the epoxy resin-based polymer alloy repair agent and their present situation and progress were summarized. It was pointed out that improving high toughness, high temperature resistance, high strength, low curing temperature was the future direction of development of alloy repair agent.

KEYWORDS polymer alloy repair agent, epoxy resin, curing system, repair

宜兴市东山新材料有限公司

碳化硅微粉

我公司生产的碳化硅微粉采用气流粉碎,细度 $<2\mu\text{m}$,具有纳米材料的性能,而价格只有其1%,它具有分散性好,和塑料相容性好,耐酸、耐碱、耐磨,强度达九级,明显改善塑料的耐磨性、强度、耐候性、耐高温性。

硅微粉

本品是石英经 2800°C 电熔气化冷却的硅微粉,具有不饱和硅酮,和塑料的亲性好,性能好,但价格便宜,只有3元/公斤。

陶瓷釉粉

各种熔点、各种细度陶瓷釉粉,由于力学性能好,耐酸、耐碱,可提高塑料的耐磨性及力学性能。

东山公司以自主创新为立厂之本,具有超强的自主开发能力,欢迎各界朋友合作,共同开发新材料、新工艺取代进口,欢迎您提出特种需求。公司可供无机材料200多种,可供各种规格玻璃粉末。

厂址:江苏省宜兴市大浦镇宜浦路工业园区 邮编:214226

电话:0510-87457988(传真),87457669,13906152806 E-mail:web@188X.com

http://www.188X.com 开户:工行东山办 账号:1103028909000039117