复合材料学报 第17卷 第1期 2月 2000年
ACTA MATERIAE COMPOSITAE SINICA Vol. 17 No. 1 February 2000

文章编号: 1000-3851(2000)01-0042-04

PSF/环氧共混基体体系增韧机理研究

孙志杰 殷立新 梁志勇 张佐光
(北京航空航天大学 材料科学与工程系, 北京 100083)

摘 要: 通过对PSF/环氧共混体系剥离强度、DMA及SEM断口图象的分析研究, 揭示了共混体系相结构演变与脆韧转变的对应关系和增韧机理。研究表明, 当共混体系形成较均匀完整的PSF连续网膜包覆环氧球粒分散相结构, 并且网膜厚度小于0.04 μm时, 体系呈现高韧性, 此时体系由断面上高韧性的PSF网膜产生大量的塑性变形吸收能量而使体系增韧, 不同于传统"海岛结构"的增韧结构和机理, 研究结果对开发高韧性先进复合材料基体和结构胶粘剂具有重要意义。

关键词: 复合材料; 树脂基体; 增韧
中图分类号: TB332 **文献标识码**: A

RESEARCH ON TOUGHENING MECHANISM IN PSF/EPOXY BLEND RESIN SYSTEM

SUN Zhi-jie YIN Li-xin LIANG Zhi-yong ZHANG Zuo-guang
(Materials Science and Engineering Department, Beijing University of Aeronautics and Astronautics, Beijing 100083)

Abstract: The relationship between the phase structure of PSF/epoxy blend system and brittle/ductile transition was investigated, and the toughening mechanism was analyzed by studying the peeling strength of PSF/epoxy system, DMA and SEM fracture morphology. The results show that the blend system demonstrates good toughness when dispersed epoxy particles are covered by the continuous PSF network film homogeneously, and the thickness of the film is less than 0.04 μm. Meanwhile the plastic strain produced in the ductile PSF film on fracture makes the system more flexible, and a toughened structure and toughening mechanism are different from that of traditional "sea-island" structure. This result is of significance to develop resin matrix with excellent toughness of advanced composites and structural adhesives.

Key words: composite; resin matrix; toughening

高性能热塑性树脂与热固性树脂的共混改性, 可使共混体系同时兼有两者的优越性能。其中最具吸引力的是这类共混体系在保持热固性树脂高模量、高玻璃化转变温度 T_g 的同时, 又可具有热塑性树脂的高韧性, 并可保持热固性体系良好的粘结性和工艺性, 能够满足航空航天高损伤容限复合材料和结构胶接对基体和胶粘剂所提出的综合性能要求。

近年来, 对环氧和BMI与热塑性树脂的共混体系做了大量的研究工作[1~3]。如对环氧/聚醚酰亚胺共混体系的研究表明, 塑料含量为15~40 wt%时体系韧性不会明显提高。B. Z. Jang[2]等认为用热塑性树脂改性环氧树脂, 塑料含量为25 wt%时, 体系可获得最高的 G_{IC}; 塑料用量大于25 wt%时, 体系发生相演变而 G_{IC} 呈下降趋势。但目前对这类共混体系的脆韧转变与相结构演变之间的关系仍缺乏深入系统的研究。

本文作者通过对共混体系相结构及性能变化的研究, 揭示共混体系相结构演变与体系脆韧转变的关系和微观相结构参数对体系性能的影响, 以及共混体系的增韧机理。

1 实验部分

实验中热固性树脂体系为E-51/双氰双胺体

收稿日期: 1999-04-14; 收修改稿日期: 1999-08-25
作者介绍: 孙志杰(1951), 男, 博士生, 副教授, 研究方向: 聚合物基复合材料, 胶粘剂及轻型防弹材料.

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

系, 热塑性树脂为聚砜(PSF)。E-51 环氧树脂环氧值为 0.48～0.54, 无锡树脂厂出品; 双氰双氨(DICY)为白色结晶粉末, 熔点 207～209℃; PSF 比浓粘度为 0.6, 上海曙光化工厂出品。剥离强度实验按 GB 2791-81 进行, DMA 实验在 Du Pout Instrument 1090B/982DMA 上进行, 断口观察采用日立 S-530 扫描电镜及计算机图象分析仪, 用三氯乙烷溶去试样表层的 PSF。

共混体系固化条件为: 180℃/2.5 h, 固化压力为 0.1～0.3 MPa。

2 结果分析

2.1 共混体系的脆韧改变

采用共混体系的"T"型剥离强度表征体系的韧性。图 1 为 PSF 含量对共混体系剥离强度的影响, 由图可看出, PSF/环氧共混体系脆韧变化可分为三个区域: (1) 脆性区, 此区域内 PSF 含量小于 15 重量份(环氧为 100 重量份), 剥离强度< 0.5 kN/m, 体系呈不稳定剥离脆性破坏; (2) 脆韧转变区, 在此区域内 PSF 含量为 15～40 wt%, 体系剥离强度迅速提高, 并呈现由不稳定剥离向稳定剥离的转变; (3) 高韧性区, 当共混体系 PSF 含量大于 40 wt% 时, PSF/环氧体系进入高韧性区, 其剥离强度可高达 5.23 kN/m, 为脆性区的 10 倍左右, 并且体系呈现典型的稳定剥离。

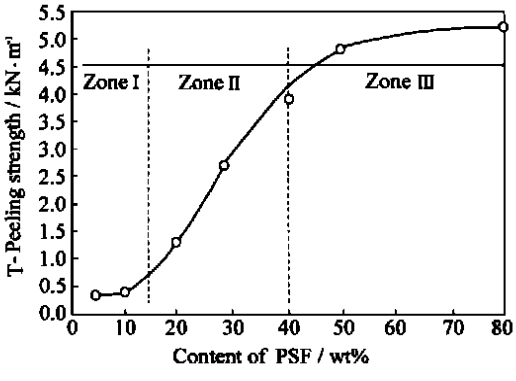

图 1 PSF/环氧共混体系的脆韧转变

Fig. 1 Brittle/toughness transition of PSF/epoxy blend system

2.2 共混体系的DMA 分析

PSF/环氧共混体系的 tgδ-T 曲线如图 2 所示。由图可看出, 共混体系中 PSF 含量大于 20 wt% 时, 均出现两个明显的损耗峰, 表明两相体系的存在。并且随着 PSF 含量的提高, 环氧相 T_g 略微移向低温, 说明在两相体系的形成过程中, PSF 相对环氧固化交联反应有一定影响, 使其交联密度有所降低, 而 PSF 相的 T_g 则基本不受固化反应的影响。由于 PSF 相 T_g 高于环氧相 T_g, 因此 PSF 的引入不会降低环氧体系固有的耐温性, 同时又由于 PSF 模量与环氧体系在同一数量级, 因此也不会明显降低环氧体系的模量。

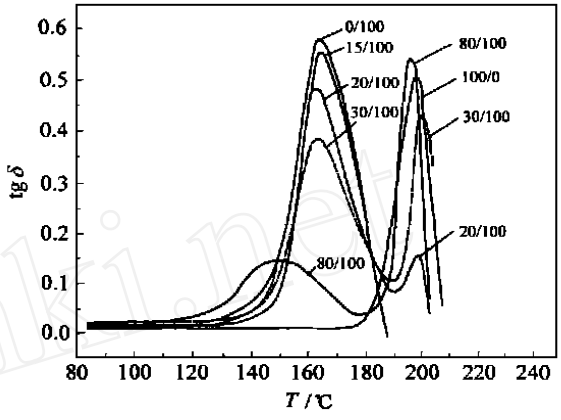

图 2 PSF/环氧共混体系的 tgδ-T 曲线

Fig. 2 tgδ-T curve of PSF/epoxy blend system

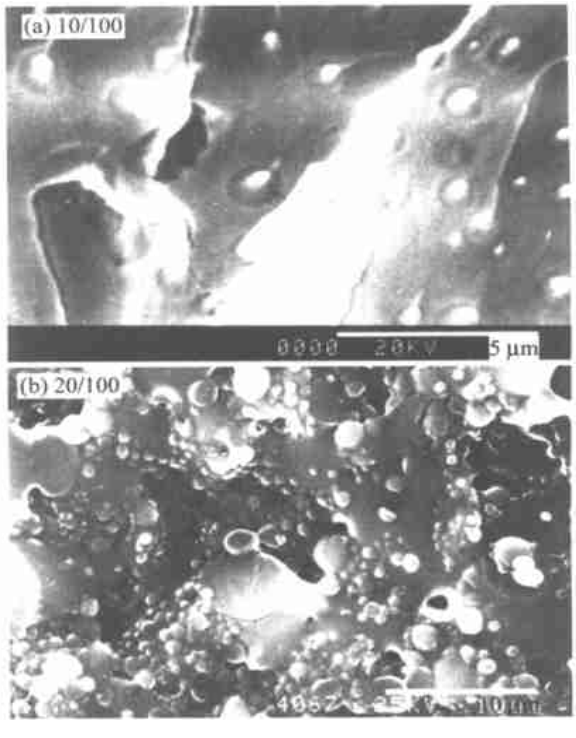

图 3 PSF/环氧共混体系的 SEM 照片

Fig. 3 SEM photographs of the PSF/epoxy system

2.3 共混体系结构 SEM 分析

图 3(a) 为处于脆性区的 PSF 颗粒, 并呈现明显的脆性断口特征。图 3(b) 为处于脆韧转变区的 PSF/环氧(20/100) 共混体系断口, 可看出此时在环

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

氧连续相中的 PSF 分散颗粒开始长大并不均匀聚集。图 4(a)为 PSF/环氧(30/100)共混体系断口,此时发生了相演变,形成 PSF 连续网膜包覆热固性环氧球粒的相结构,体系剥离强度(韧性)得到迅速提高,但 PSF 网膜均匀性较差并且没有呈现明显的塑性变形,同时环氧球粒尺寸也较大。图 4(b)为 PSF/环氧(50/100)共混体系断口,经二氯乙烷溶剂浸泡处理后,可看出体系已形成尺寸细小且均匀的环氧球粒体系,此时体系具有较高的剥离强度,处于共混体系的高韧性区。

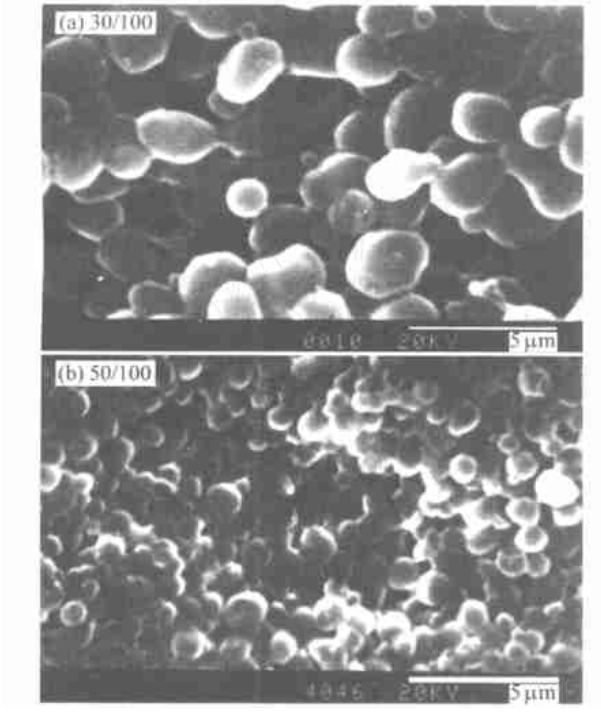

图 4 PSF/环氧体系的 SEM 照片(CH_2ClCH_2Cl 处理)

Fig. 4 SEM photographs of PSF/epoxy system (processed by CH_2ClCH_2Cl)

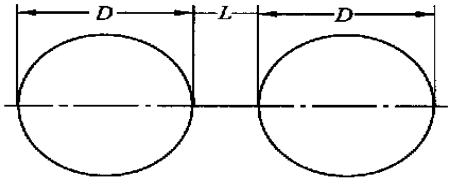

图 5 PSF/环氧体系的球及 PSF 膜计算模型

Fig. 5 The computation of PSF/epoxy particles and PSF film

由上述分析可看出,PSF/环氧共混体系脆韧转变与其微观结构的变化密切相关,其脆性区、脆韧转变区和高韧性区分别与体系 PSF 颗粒分散相/环氧连续相、PSF 不均匀连续网膜/环氧球粒分散相、PSF 均匀连续网膜/环氧球粒分散相相对应。PSF 对环氧体系的增韧机理也呈现出与橡胶增韧环氧"海岛结构"明显不同,PSF/环氧共混体系是由断面上高韧性的 PSF 连续网膜产生大量的塑性变形,吸收大量的断裂能而使体系获得高韧性。

2.4 PSF 树脂完全包覆环氧球粒的临界体积含量

对 PSF/环氧共混体系的微观相结构分析表明,共混体系进入高韧性区需形成完全的 PSF 网膜包覆环氧球粒状态,假设共混体系如图 5 所示的微观模型,D 为环氧球粒尺寸,L 为球粒间距即 PSF 网膜厚度,并假设 $n\times n\times n$ 个直径为 D 的环氧球粒在空间呈密排方式($L=0$),并形成多面体,则

多面积体积:

$$V_1 = n\left[(n-1)\frac{\sqrt{3}}{2}+1\right]\left[(n-1)\frac{\sqrt{6}}{3}+1\right]D^3 \tag{1}$$

球体所占体积:

$$V_2 = \frac{1}{6}\pi D^3 n^3 \tag{2}$$

则当 $n\to\infty$ 时,球体所占体积 $V_E = \frac{V_2}{V_1} \approx 0.74$ (3)

即要形成完全的热塑性网膜包覆热固性球粒相结构,则 PSF/环氧体积比应大于 35/100,若考虑环氧与 PSF 密度基本相同,则 PSF/环氧共混体系的重量份数比也应大于 35/100。该分析结果与 PSF/环氧共混体系的脆韧转变过程及机理十分吻合。

2.5 球间距对 PSF/环氧共混体系韧性的影响

若考虑 $L\neq 0$ 的情况即 PSF/环氧体积比大于 35/100,则由(1)及(2)式可得

$$L = D\left[\left(\frac{3\sqrt{2}}{\pi}V_E\right)^{-1/3} - 1\right] \tag{4}$$

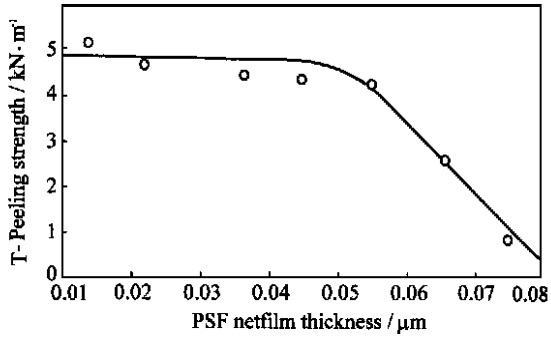

图 6 体系剥离强度与 PSF 膜厚度关系

Fig. 6 The relationship between the thickness of PSF film and the peeling strength of the system

由断口 SEM 计算机图象分析获得 D 值,即可计算 L 值,计算结果如图 6 所示。由图可看出,当环

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

氧球间距小于 0.04 μm 后, 体系才可获得和保持高韧性。这种现象与Wu Souheng[4]的研究结果基本一致, 即在共混体系中当填充粒子间距较小时, 球粒间应力场的相互作用明显增强, 易于 PSF 连续网膜产生大量的塑性变形而获得高韧性。

3 结 论

研究表明 PSF/环氧共混体系的脆韧转变与其相结构的演变相对应。当体系形成较均匀完整的 PSF 连续网膜包覆热固性环氧球粒相结构, 并当环氧球粒间距小于 0.04 μm 时, 体系可通过高韧性 PSF 网膜产生大量塑性变形吸收能量而使体系获得高韧性, 呈现了与传统橡胶增韧环氧"海岛结构"完全不同的增韧结构和增韧机理。研究结果对研究和开发先进复合材料基体和结构胶粘剂"三高"(高韧性、高耐热性及高模量)体系具有参考价值。

参 考 文 献

[1] Keizo Yawmanaka, Takashi Inoue, Structure development in epoxy resin modified with poly (ether sulphone) [J]. *Polymer*, 1989, 30: 667.

[2] Jang B Z. Advanced Polymer Composite [M]. USA: ASM Intnational, 1994. 17～39.

[3] 殷立新, 王凤处. 热固性树脂的刚性增韧 [J]. 复合材料学报, 1991, 8(4): 37～42.

[4] Wu Souheng. Phase structure and adhesion in polymer blends: a criterion for rubber toughening [J]. *Polymers*, 1985, 26: 1855.

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net