复合材料学报 第17卷 第4期 11月 2000年
ACTA MATERIAE COMPOSITAE SINICA Vol 17 No. 4 November 2000

文章编号: 1000-3851(2000)04-0038-05

磁场对环氧树脂及其复合材料性能的影响

丁学文, 王 俊, 张启芳, 方 俊
(华东理工大学 材料科学研究所, 上海 200237)

摘 要: 环氧树脂具有较大的磁化率各向异性, 在磁场作用下, 其分子可发生取向, 并通过固化反应固定下来。本文介绍了环氧树脂在磁场作用下的取向原理, 综合分析了磁场对环氧树脂结构及性能的影响。

关键词: 磁场; 环氧树脂; 磁化率各向异性; 取向
中图分类号: TB332; TQ323.5 **文献标识码**: A

INFLUENCE OF MAGNETIC FIELD ON THE PROPERTIES OF EPOXY RESIN AND ITS COMPOSITES

DING Xue-wen, WANG Jun, ZHANG Qi-fang, FANG Jun
(Material Science Research Institute, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China)

Abstract: Epoxy resin could be oriented in magnetic field (MF) for its molecule structure having larger magnetic susceptibility anisotropy. It can maintain the orientation through crosslinking in magnetic field. This paper reviewed the orientation theory of polymer in MF and the influence of MF on the properties of epoxy resin and its composites.

Key words: magnetic field; magnetic susceptibility anisotropy; epoxy resin; orientation

环氧树脂由于具有优异的物理机械性能、电气绝缘性能和化学稳定性能而在建筑、电子电气和航空航天等领域获得了广泛的应用。但环氧树脂固化后存在脆性大、延性低的缺点, 限制了它的应用范围。

1973年, Molchanov等[1]首先发现在磁场作用下, 环氧树脂的超分子结构发生了变化。其后, 前苏联学者通过大量的实验发现: 在磁场作用下, 环氧树脂分子发生了取向[2~5], 其固化反应速度、玻璃化温度及耐热性明显增加[6~8]; 磁处理后环氧树脂及其复合材料的物理机械性能亦有大幅度提高[4, 9~13]。七十年代以来, 前苏联已公布了十一项在磁场作用下纤维缠绕复合材料的专利[14, 15]。

目前, 关于磁场对环氧树脂及其复合材料性能影响的研究主要集中在前苏联, 其它国家基本未开展这方面的研究工作。1987年, 陈贻瑞等[16]证实了磁场对酚醛环氧树脂的交联反应有显著影响。1991年, Gerzeski[17]证实了在磁场作用下, 环氧树脂的拉伸强度、断裂应变和韧性有大幅度提高。这些实验均说明通过磁场改善环氧树脂性能的可行性。

磁场可直接作用于树脂基体, 可在不改变原有生产工艺的条件下改善材料的性能。因此磁处理技术是一种有广阔应用前景的新型聚合物加工技术。本文作者就磁场对环氧树脂及其复合材料性能的影响进行了综合评述。

1 环氧树脂在磁场作用下的取向原理

众所周知液晶聚合物在磁场作用下会发生取向, 而其它聚合物通常不受磁场的影响[18]。目前已发现环氧树脂[2~5]、聚乙烯[19]、等规聚苯乙烯[20]和聚2, 6-萘二甲酸乙二醇酯[21]等聚合物在磁场作用下, 都有不同程度的取向, 其取向原因一般认为是在磁场作用下聚合物形成了类似液晶相的中间相, 中间相在磁场作用下可发生取向。

处于低粘度介质中的聚合物分子在均匀恒定磁场(HCMF)中的行为可简化为[22]: 具有各向异性磁化率$\Delta\chi$的相互无作用的刚性不对称微粒。它在磁场中受旋转矩M作用:

收稿日期: 1999-07-22; 收修改稿日期: 1999-09-29
作者介绍: 丁学文(1968), 男, 在读博士研究生, 从事功能复合材料的研究。

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

$$M = \frac{\Delta\chi}{2\mu_0} B^2 v \sin\varphi \quad (1)$$

$\Delta\chi$为平行和垂直于分子轴方向磁化率之差,B 为磁感应强度,v 为微粒体积,μ_0 为磁场常数,φ为矢量B与最大磁化率方向的夹角。

微粒在旋转矩M 的作用下,以角速度 ω旋转

$$\omega = \frac{M}{W} \quad (2)$$

W 为转动摩擦系数,根据 Einstein-Debye 关系,W与转动扩散系数D 有关

$$D = \frac{KT}{W} \quad (3)$$

由(1)～(3)得 $\omega = D\beta\sin\varphi$

其中 $\beta = \frac{\Delta\chi B^2 v}{2\mu_0 kT}$

β表征磁场能量与热能之比,T 为绝对温度,k 为波尔兹曼常数。

在磁场作用下,磁化率各向异性分子可取向,且这些微粒的长轴对取向角呈不均匀分布,此种各向异性的建立和消失符合指数函数的动力学规律。

Rodin 等[2]利用红外二向色性研究了环氧齐聚物在磁场(H = 5000Gs)作用下的取向。如图 1 所示,磁作用时间 t_{max} = 20min,τ为磁处理后时间。从图 1 可以看出,随着磁处理时间的增加,分子取向程度增加,并且在磁处理后这种取向作用仍能保持近一昼夜,这种"磁性记忆"功能可用于复合材料的设计。

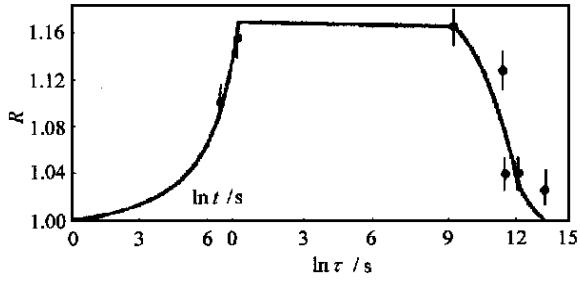

图 1 二色比R 与磁处理时间 t 和磁处理后时间 τ 的关系

Fig. 1 Plot of dichroism R versus time

处于粘流态的环氧树脂,在 HCMF 作用下磁化率各向异性分子可取向,而分子的热运动则有解取向趋势,此时分子的取向程度取决于玻尔兹曼函数 $e^{-\beta}$,即磁场能量与热能之比。对于未固化的环氧树脂,磁场能量仅为热能的百分之几,若直接在磁场中固化,化学反应的结果使结构不断地向有利于材料取向度提高的方向固定。

Stadnik 等[3]采用法拉第法研究了在磁场作用下(H = 5000Gs)环氧树脂(固化剂多乙烯多胺)磁化率各向异性与磁处理时间的关系(如图 2)。环氧树脂固化过程中磁化率各向异性随磁处理时间增加而逐渐增加,这说明环氧树脂分子在固化过程中发生了取向。

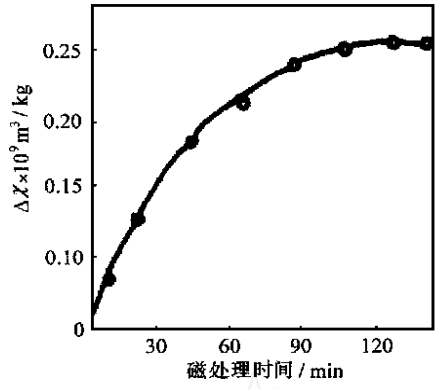

图 2 磁化率各向异性与磁处理时间的关系

Fig. 2 Plot of magnetic susceptibility anisotropy versus curing time

2 磁场对环氧树脂固化反应速度的影响

环氧树脂在磁场作用下热固化时,分子的取向有利于克服空间障碍而便于交联和形成氢键。磁场还可以促进环氧基开环,在 2T 磁场作用下,环氧树脂(未加固化剂)环氧基开环率可达 15±5%[23]。

ED-20 环氧树脂(固化剂二乙烯三胺)在弱磁场(H = 80Gs)作用下,其固化反应活化能为 26.8kJ/mol,比不存在磁场时低 25%,其最大交联反应速度比不存在磁场时快 30%[6]。

陈贻瑞等[16]通过测定酚醛环氧树脂固化过程中体积电阻的变化亦发现磁场对交联反应有明显促进作用。在磁场强度为 700～1200Gs 时,树脂体积电阻随磁场强度的增加而增加,比对照组平均提高 1～2 个数量级。

3 磁场对环氧树脂结构的影响

在磁场作用下,环氧树脂的结晶结构亦发生变化。Rodin[24]研究了磁场(H = 2500Gs)对双酚 A 二缩水甘油醚(DGEDFP)结晶结构的影响,图 3 为磁处理组和对照组的 X 射线衍射曲线。通常条件下 DGEDFP 晶体属单斜晶系,而其在磁场作用下结晶则形成多晶结构。

磁处理使环氧树脂分子排列更规整,且分子内原子堆砌得到改善。EDT-10 环氧树脂在磁场中固化,几乎可生成 bcc 结晶点阵,其结晶度可达 52±

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

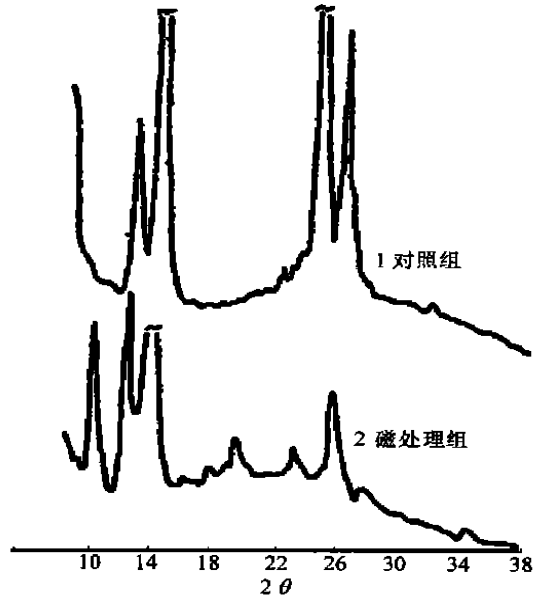

图 3　DGEDFP X 射线衍射图

Fig. 3　X-ray diffraction patterns of DGEDFP

3%[25, 26]。

EDT-10 的红外光谱分析(图 4)表明[26], 磁处理后环氧基 870cm^{-1}和 920cm^{-1}吸收峰强度降低, C-O-C 基团 1100cm^{-1}吸收峰强度增加, 3450cm^{-1}吸收峰强度增加并发生了位移。这表明在磁场作用下环氧基含量减少, 羟基和 C-O-C 基含量增加, 并且羟基吸收峰向低波数移动了 30cm^{-1}, 这说明磁场可促进羟基形成氢键。由于氢键网络的形成, 使固化后环氧树脂的空间网络得到强化。

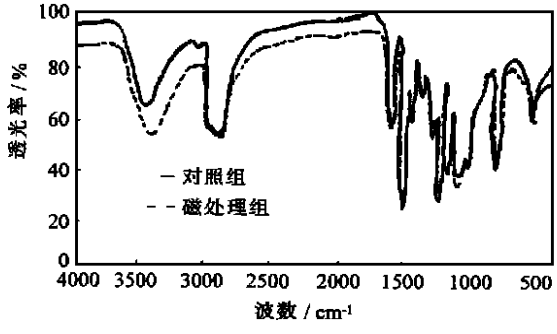

图 4　EDT-10 环氧树脂红外光谱

Fig. 4　Infrared spectra of cured EDT-10 epoxy resin

磁取向效应使环氧树脂固化后形成高交联密度团块区域的含量增加[16, 27], 也导致其玻璃化温度和耐热性明显增加[4, 7, 8, 16, 25]。酚醛环氧树脂在 1100Gs 磁场中热固化, 其玻璃化温度由 57℃增加到 77℃[16]。在 120Gs 磁场作用下, 采用不同程序固化 UP2217 环氧树脂, 磁处理样品的初始分解温度由 330℃和 335℃升高到 340℃和 350℃, 热分解失重则由 37.2% 和 34.6% 降为 30.6% 和 30.0%[8]。

4　磁场对环氧树脂性能的影响

磁取向效应使环氧树脂的物理机械性能亦得到明显改善。Rodin 等[28]研究了不均匀恒定磁场(NCMF)对 EDT-10 环氧树脂的力学性能影响, 结果见表 1。NCMF 由铝板上通恒定电流产生。

表 1　磁处理 EDT-10 环氧树脂的力学性能

Table 1　The influence of MF on the properties of EDT-10 epoxy resin

ϕ/°	电流 I/A	拉伸强度 σ/MPa	最大应变 ϵ/%	弹性模量 E/GPa
对照组	0	58	4.0	1.46
0	5	65	4.6	1.33
	10	80	5.8	1.52
	15	81	8.8	1.63
45	5	48	3.1	1.33
	10	61	4.3	1.66
	15	68	5.2	1.50
90	5	74	6.1	1.35
	10	71	6.5	1.44
	15	81	8.5	1.67

ϕ为电流方向与样品轴方向夹角

由表 1, 在 0 和 90 °方向拉伸强度明显增加; 在 45 °方向只有某些增加, 但增加幅度较其它两个方向小得多。在强度增加的同时, 最大应变在 0 和 90 °方向也增加, 在 45 °方向应变增加不明显。在误差范围内三个方向的模量没有明显不同, 这表明磁处理后材料的韧性也增加。

在 0 °方向树脂的强度和应变增加是由于磁作用下环氧树脂沿该方向取向的结果。固化过程中环氧基开环形成横向化学键, 导致 90 °方向强度亦增加。

Gerzeski[17]研究了磁场对 EPON 828/TETA 室温固化体系力学性能的影响也得到类似的结果。不过他发现, 仅在磁场方向垂直于拉伸方向时才对环氧树脂的力学性能有明显影响。

5　磁场对环氧树脂复合材料性能的影响

磁处理能明显改善环氧树脂复合材料的物理机械性能, 其作用机理主要是: 磁处理导致基体结构和

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

性能发生了变化, 特别是磁处理后环氧树脂分子发生取向, 其结构更加规整[12, 29]。亦有文献报导, 磁处理还可改善树脂基体与填料或纤维的粘接性能, 减少内应力, 增加树脂与填料界面的热作用, 使复合材料的力学性能增加 25%～30%[30]。

5.1 磁场对颗粒填充复合材料性能的影响

Rodin 等[31]研究了 HCMF 和 NCMF 对玻璃微珠填充环氧树脂复合材料力学性能的影响, 结果见于表 2 和表 3。

由表 2, 在 HCMF 作用下, 材料的力学性能有明显改善。当磁场强度大于 4000Gs 时, 垂直于磁场方向压缩强度和弹性模量增加 10%～12%。由表 3, NCMF 可更加明显地改善材料的力学性能, 磁处理后压缩强度增加 18.2%～31.6%, 弹性模量增加 4.6%～55.1%。HCMF 和 NCMF 对材料的密度没有明显影响。

表 2 HCMF 对玻璃微珠/环氧复合材料力学性能的影响

Table 2 The influence of HCMF on the properties of glass microspheres/epoxy composites

H /Gs	样品轴向	压缩强度 σ/MPa	弹性模量 E/MPa	密度 ρ/g·cm^{-3}
2000	对照组	58.8±3.0	1880±80	0.570
	$/\!/H$	17.8±2.2	1850±100	0.565
	$\perp H$	58.5±2.2	1900±70	
4000	对照组	49.5±0.5	1450±15	0.590
	$/\!/H$	48.5±0.8	1350±80	0.600
	$\perp H$	54.5±0.5	1630±15	
6000	对照组	58.4±2.3	1840±70	0.630
	$/\!/H$	57.9±4.0	2150±120	0.620
	$\perp H$	64.9±1.9	1850±125	

表 3 NCMF 对玻璃微珠/环氧复合材料力学性能的影响

Table 3 The influence of NCMF on the properties of glass microspheres/epoxy composites

样品	I /A	拉伸强度 σ/MPa	弹性模量 E/MPa	密度 ρ/g·cm^{-3}
对照组	4	50.4±4.1	1527±83	0.690
磁处理组		62.1±7.6	1597±83	0.660
对照组	8	50.6±2.8	1052	0.685
磁处理组		59.8±4.8	1632±132	0.655
对照组	12	41.8±2.9	1368±84	0.635
磁处理组		55.0±2.1	1585±102	0.605

磁场对环氧树脂性能的影响还可以通过填充铁磁性填料(如镍粉、铁粉)而得到进一步的加强[32]。

5.2 磁场对纤维增强复合材料性能的影响[28]

表 4 为磁场对单向玻纤/环氧复合材料性能的影响。结果表明: 在 $\alpha=0$ 时, 沿电流方向 σ^-、σ^+ 明显增加; 垂直于电流方向 σ^+ 下降、σ^- 增加; 在误差范围内 E^+ 不变。在 $\alpha=90$ 时, 沿电流方向 σ^-、σ^+、E^+ 增加; 垂直于电流方向 σ^+、E^+ 增加。在 $\alpha=45$ 时, 平行和垂直于电流方向强度均有增加。

表 4 磁场对玻纤/环氧复合材料性能的影响

Table 4 The influence of MF on the properties of glass fiber/epoxy resin composites

性能	磁场 I		$\alpha=0°$	$\alpha=90°$	$\alpha=45°$
压缩强度/MPa	σ_1^-	$I=0$	26.1±0.5	16.4±0.7	12.2±0.4
		$I\neq0$	31.4±0.9	22.5±3.0	16.4±0.7
	σ_2^-	$I=0$	12.1±0.7	19.7±0.5	6.1±0.8
		$I\neq0$	16.5±0.3	19.4±3.0	7.2±0.3
拉伸强度/MPa	σ_1^+	$I=0$	25.7±1.0	16.3±1.0	14.1±1.3
		$I\neq0$	28.6±0.6	23.8±0.4	16.7±0.9
	σ_2^+	$I=0$	16.6±0.2	19.2±0.8	6.4±0.2
		$I\neq0$	14.7±0.7	25.7±0.3	7.2±0.3
拉伸模量/MPa	E_1^+	$I=0$	1360±30	1190±100	890±20
		$I\neq0$	1320±110	1650±130	1260±110
	E_2^+	$I=0$	760±70	940±10	470±10
		$I\neq0$	720±30	1240±20	430±10

σ_1^-, σ_1^+、E_1^+—$/\!/I$; σ_2^-, σ_2^+, E_2^+—$\perp I$; α—I 与纤维方向夹角

纤维增强复合材料的横向拉伸强度和层间剪切强度较低, 而经过磁处理后其横向拉伸强度和层间剪切强度可分别增加 27.8% 和 36%[33], 这对于纤维增强复合材料的应用具有重要意义。

6 结束语

环氧树脂在磁场作用下可发生取向, 利用磁场对环氧树脂结构的影响可在不改变现有生产配方和生产工艺的条件下, 提高环氧树脂及其复合材料的物理机械性能, 并且可预先设计材料指定方向的物理机械性能[4]。磁处理可采用永久磁场(HCMF)或电磁场(NCMF), NCMF 场强可调、使用方便, 在生产中具有广阔的应用前景。目前, 前苏联已研制出一系列磁处理专利设备, 主要包括纤维(带)预浸渍磁处理设备、磁场作用下纤维缠绕设备及固化设备。在磁处理过程中, 磁场方向与缠绕表面法向呈 7～22° 角, 对复合材料的力学性能改善最明显[14, 15]。把磁场引入现行工艺设备是磁处理技术发展的关键, 如何产生经济合理的磁场, 目前依然是磁处理技术研究和开发的重点和难点[34]。

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

磁处理可改善聚合物及其复合材料的性能已获得广泛的实验证实,磁处理技术作为一种新颖的聚合物加工技术,随着人们对其研究的不断深入,可望在聚合物及其复合材料加工领域获得广泛的应用。

参考文献:

[1] Molchanov Yu M, Kisis E R, Rodin Yu P. Structural changes in polymer materials in a magnetic field [J]. *Mekh Polim*, 1973, 9(4): 737.

[2] Rodin Yu P, Molchanov Yu M. Orientation of molecules of epoxy oligomers in a uniform constant magnetic field[J]. *Mekh Kompoz Mater*, 1982, 18(6): 1056.

[3] Stadnik A D, Miroshnichenko F D. Influence of constant magnetic field on some properties of polymers[J]. *Mekh Polim*, 1978, 14(2): 344.

[4] Rodin Yu P. Magnetic field and physicomechanical properties of polymers[J]. *Mekh Kompoz Mater*, 1991, 27(3): 490.

[5] Molchanov Yu M, Martynenko O P, Rodin Yu P. Effect of heterogeneous magnetic field on the structure of epoxy compound [J]. *Mekh Polim*, 1978, 14(3): 537.

[6] Egorova L N, Akutin M S, Shabadash A N, *et al*. Study of the effect of magnetic treatments of oligomers on the nature of physicochemical phenomena at the interfaces in composite materials[R]. *Deposited Doc*, 1983, VINITI: 2644.

[7] Molchanov Yu M, Rodin Yu P, Kisis E R. Some characteristics of structural changes in epoxy resin in the presence of magnetic field[J]. *Mekh Polim*, 1978, 14(4): 583.

[8] Kvasha A N, Manʹko T A, Solovev A V, *et al*. Changes in the thermal characteristics of epoxy binders under the action of a magnetic field[J]. *Mekh Kompoz Mater*, 1983, 19(3): 544.

[9] Molchanov Yu M, Rodin Yu P, Kisis E R. Influence of nonuniform constant magnetic field on the properties of polymers [J]. *Mekh Polim*, 1976, 12(5): 916.

[10] Akutin M S, Egorova L N, Andrianov B V, *et al*. Strength of crosslinked polymers during magnetic field hardening[J]. *Plast Massy*, 1974, 15(12): 49.

[11] Akutin M S, Egorova L N, Govor A I, *et al*. Effect of a constant magnetic field on filled polymers[J]. *Tr Mosk Khim-Tekhnol Inst*, 1975, 84(4): 4.

[12] Rodin Yu P, Molchanov Yu M, Kisis E R. Properties of polymeric composite materials formed in the presence of a nonuniform constant magnetic field[J]. *Mekh Kompoz Mater*, 1981, 17(5): 864.

[13] Gerzeski R H. Soviet efforts to enhance the properties of epoxies used in various applications by simultaneously curing the epoxy and exposing it to a magnetic field[A]. 19Th SAMPE Technol Conf[C]. 1989, 19: 13.

[14] 赵克熙. 复合材料壳体磁场固化技术[J]. 固体火箭技术, 1994, 17(3): 61.

[15] Gerzeski R H. Evolution of soviet equipment for fabricating and exposing filament wound composites to magnetic field[A]. 21Th SAMPE Technol Conf[C]. 1989, 21: 166.

[16] 陈贻瑞, 范震冈, 方洞浦, 等. 磁场对酚醛环氧树脂交联的影响[J]. 高等学校化学学报, 1987, 8(12): 1136.

[17] Gerzeski R H. Mechanical property enhancement of an EPON 828-TETA epoxy resin system via magnetic field coprocessing[A]. 36Th SAMPE Symp Exhib[C]. 1991, 36(2): 1368.

[18] Benicewicz B C, Smith M E, Earls J D, *et al*. Magnetic field orientation of liquid crystalline epoxy thermosets [J]. *Macromolecules*, 1998, 31(15): 4730.

[19] Belyi V A, Snezhkov V V, Bezrukov S V, *et al*. Structural arrangement of polyethylene melts in a magnetic field [J]. *Phys Chem*, 1988, 302(2): 355.

[20] Hidetashi Ezure, Tsunehisa Kimura, Shintaro Ogawa, *et al*. Magnetic orientation of isotactic polystyrene [J]. *Macromolecules*, 1997, 30(12): 3600.

[21] Sata H, Kimura T, Ogowa S, *et al*. Magnetic orientation of poly (ethylene-2, 6-naphthalate) [J]. *Polymer*, 1996, 37(10): 1879.

[22] Rodin Yu P, Molchanov Yu M. Behavior of macromolecules of atactic polystyrene in the homogeneous constant magnetic field [J]. *Mekh Kompoz Mater*, 1982, 18(4): 671.

[23] Rodin Yu P, Molchanov Yu M. Effect of conformational changes caused by a uniform constant magnetic field on the curing of an epoxy resin[J]. *Mekh Kompoz Mater*, 1988, 24(3): 497.

[24] Rodin Yu P, Korkhov V P. The influence of the constant magnetic field on structure of epoxy compound components 1. Diglycydil other of diphenilolpropan[J]. *Mekh Kompoz Mater*, 1994, 30(6): 839.

[25] 陈贻瑞, 范震冈, 方洞浦, 等. 磁场效应在高聚物领域中的应用[J]. 化工新型材料, 1986, 14(7): 1.

[26] Manʹko T A, Kvasha A N, Solovev A V, *et al*. Structural studies of epoxy polymers cured in a constant magnetic field[J]. *Mekh Kompoz Mater*, 1984, 20(4): 589.

[27] Kirakosyan Kh A, Kiselyov M R. Mechanism of hardening of epoxy resin[J]. *Kolloidn Zh*, 1980, 42(2): 409.

[28] Rodin Yu P, Molchanov Yu M. Anisotropy of the strength properties of plastics and their components treated in a magnetic field[J]. *Mekh Kompoz Mater*, 1984, 20(3): 503.

[29] Rodin J. Properties of polymer composites treated by strong magnetic field[A]. In: Adali S, Verijenko V E, eds. Proc Int Conf Compos Sci Technol 1st[C]. Durban: University of Natal, 1996. 431.

[30] Egorova L N, Akutin M S, Shabadash A N, *et al*. Study of reactivity of epoxy oligomers in the presence of a constant magnetic field[R]. Deposited Doc, 1983, VINITI, 2645.

[31] Rodin Yu P, Korkhov V P. Evaluation of structural changes in spheroplastic affected by constant magnetic field [J]. *Mekh Kompoz Mater*, 1992, 28(2): 255.

[32] Stadnik A D, Feklina L I. Control of the structure and properties of polymeric composite materials by thermomagnetic treated[J]. *Kompoz Polim Mater*, 1984, 20(22): 41.

[33] Shalygin V N. Strengthening of thick-walled reinforced polymer structures by the action of physical field [A]. In: Morodtield V in A, eds. Polim Mater Mashinostr [C]. Perm, USSR: Permsk Politekh Inst, 1982. 37.

[34] Gerzeski R H. Attempt to enhance the properties of EPON 830-methylene dianihiline epoxy resin systems by exposure to magnetic field during thermal curing [J]. *J Appl Polym Sci*, 1998, 70(13): 2539.

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