

深海高强安全浮力材料的研制及其表征

孙春宝¹, 汪群慧^{1,2}, 邢奕¹, 杜竹玮³, 王啟鋒⁴

(1. 北京科技大学 环境工程系, 北京 100083; 2. 哈尔滨工业大学 环境科学与工程系, 哈尔滨 150001;
3. 中国科学院 过程工程研究所, 北京 100080; 4. 新材料产业编辑部, 北京 100083)

摘要: 高强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。以环氧树脂为基体材料, 通过填充大量空心玻璃微珠研制出密度低、强度高的固体浮力材料。对选用的 WSR6101 环氧树脂基体材料, 筛选出适宜固化剂为顺丁烯二酸酐 (MPD)、4,4'-二氨基二苯砜 (DDS)。通过对空心玻璃微珠进行表面改性处理, 提高其与聚合物的相溶性, 使玻璃微珠添加量大幅度提高, 最高可达 20%。通过优化试验, 获得了密度 0.61~0.75 g/cm³, 压缩强度 40~68.96 MPa, 且吸水率很低的深海高强浮力材料, 性能优于国产同类材料, 达到国际先进水平。对浮力材料的屈服破坏进行微观机理分析, 指出应选用粘结力强的基体材料和壁厚的空心玻璃微珠。

关键词: 高强浮力材料; 空心玻璃微珠; 聚合物; 改性剂

中图分类号: TB3 **文献标识码:** A **文章编号:** 0367-6234(2006)11-2000-03

High intensity deep sea buoyancy material made from polymer filled with hollow micro-glass ball

SUN Chun-bao¹, WANG Qun-hui^{1,2}, XING Yi¹, DU Zu-wei³, WANG Qi-feng⁴

(1. Dept. of Environmental Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China;
2. Dept. of Environmental Science and Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China;
3. Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China;
4. New Material Industrial Editorial Department, Beijing 100083, China)

Abstract: The buoyancy material plays an important role in deep sea hidden machine to provide enough buoyancy, to increase its efficient loading, reduce its dimensions, and improve its submarine safe movement capability. The low density as well as high intensity material was made by filling great amount of hollow micro-glass ball in base material epoxy resin. The *m*-phenylenediamine (MPD) or 4,4'-diaminodiphenylsulfone (DDS) were chosen as the best solidifying reagent. With modifying the surface of hollow glass ball, the mixing degree between polymer and hollow glass ball increased as well as mixing quantity of hollow glass ball. Through the systematic optimization on all the facts affecting the treatment the deep sea buoyancy material with low absorption was got, its density was 0.61 - 0.75 g/cm³, its compression strength was 40 - 68.96 MPa. The microscopic destruction mechanism of buoyancy material was discussed.

Key words: high intensity buoyancy material; hollow glass ball; polymer; modifying reagent

国外目前研制的高抗压、低密度浮力材料是以环氧树脂为粘结剂^[1-4], 大量填充空心玻璃微珠及添加剂复合性能优异的轻质浮力材料^[5]。

国内的浮力材料一般采用聚氨酯泡沫、环氧树脂泡沫或其他发泡塑料, 与国外同等材料相比成本低, 但耐压强度低^[4,6]。本文以空心玻璃微珠填充 WSR6101 环氧树脂基体材料 (粘结剂), 通过固化剂筛选、空心玻璃微珠表面改性及其添加量优化, 研制出了性能指标接近国外先进水平的深海高强浮力材料。

收稿日期: 2006-02-20

基金项目: 北京市教育委员会共建项目建设计划资助 (XK100080432)

作者简介: 孙春宝 (1963—), 男, 副教授;

汪群慧 (1959—), 女, 教授, 博士生导师。

1 试验材料及方法

1.1 试验物料

1.1.1 空心玻璃微珠

空心玻璃微珠是一种外观为灰白或灰色具坚硬外壳的球形中空颗粒,壁厚一般为其直径的 8%~10%,主要成分为 SiO_2 和 Al_2O_3 。本试验选取粒径为 75 和 50 μm 的空心玻璃微珠,其堆积密度为 0.2~0.4 g/cm^3 ,耐压强度为 10 MPa

1.1.2 基体材料

双酚 A 型环氧树脂具有良好的粘接强度,其热稳定性、尺寸稳定性和加工性能较突出,选蓝星化工新材料股份有限公司无锡树脂厂生产的 WSR6101 环氧树脂作为母体材料。性能指标见表 1

表 1 WSR6101 环氧树脂性能

外观	环氧值 / (eq · 无机氯值 / 有机氯值 / 挥发物 / % 点 / 100g ⁻¹)	(eq · 100g ⁻¹)	(eq · 100g ⁻¹)	1.0	12~20
无明显机械杂质	0.41~0.47	0.0008	0.014	1.0	12~20

1.1.3 稀释剂、固化剂、表面改性剂

根据所用基体材料的特点,拟采用低粘度、具有环氧基、能参与固化的 660A (环氧丙烷丁基醚) 作为稀释剂。拟采用的固化剂为: 593 固化剂,蓝星化工新材料股份有限公司无锡树脂厂; 间苯二胺 (MPD), 中国医药集团上海化学试剂公司; 顺丁烯二酸酐 (MA), 北京益利精细化学品有限公司; 4,4'-二氨基二苯砜 (DDS), 上海试剂三厂。

为了改善空心玻璃微珠与环氧树脂界面的粘接强度,提高复合材料的压缩强度,采用 γ -氨基丙基三乙氧基硅烷 (KH-550) 作为空心玻璃微珠的表面改性剂。

1.2 试验方法

实验流程如图 1 所示。

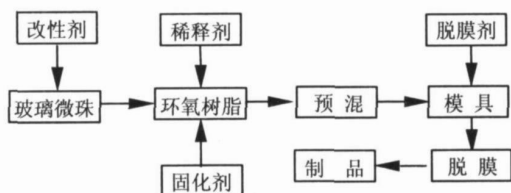


图 1 实验流程图

1.3 分析检测方法

将浮力材料加工为直径 2 cm、高度 2.5 cm 的圆柱体,采用 SANS-4105 型微机电子万能试验机测试材料的压缩强度;将材料断面喷金处理后,采用英国剑桥公司生产的 S250 型扫描电镜观察玻璃微珠在材料中的分布及破损情况;材料吸收

水分的能力通常用吸水率表示,即材料所吸水份占材料绝干质量的百分率。

2 实验结果与分析

2.1 固化剂的筛选

使用不同固化剂时材料应力应变曲线见图 2

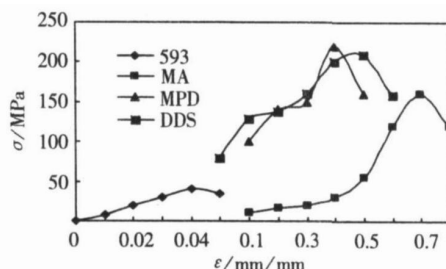


图 2 使用不同固化剂时材料的应力应变曲线

从图 2 可以看出,使用 593 固化剂时,材料在应变很小时就发生屈服破坏。MA 浇铸体的轴向压缩强度也相对较小,而 MPD 和 DDS 固化剂可以获得较高的强度,所以,选用 MPD 和 DDS 固化剂进行试验。

2.2 玻璃微珠填充量试验

图 3 为复合材料轴向压缩强度随玻璃微珠填充量的变化趋势。当玻璃微珠填充量 12.5% 时,产品压缩强度可达 68.96 MPa,产品相应密度为 0.75 g/cm^3 ;当玻璃微珠填充量 25% 时,产品压缩强度可达 40.04 MPa,产品相应密度为 0.61 g/cm^3 ,接近于俄罗斯目前研制的密度 0.7 g/cm^3 ,压缩强度 70 MPa 的固体浮力材料。

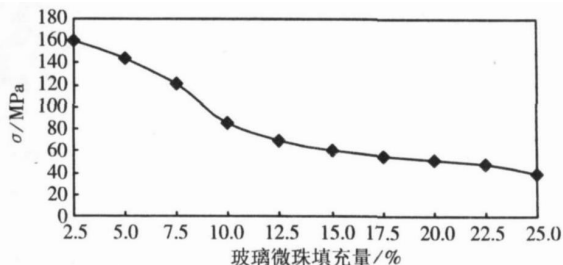


图 3 玻璃微珠填充量对试件抗压强度的影响

2.3 合成高强浮力材料的抗压试验

使用间苯二胺固化剂和 DDS 固化剂时,在最佳物料配比条件下得出的试件应力应变曲线见图 4。由图 4 可知,使用间苯二胺固化剂试件的抗压强度可达 70 MPa 以上,材料的密度为 0.70 g/cm^3 ;使用 DDS 固化剂时,试件的抗压强度可达 50 MPa 以上,材料的密度为 0.61 g/cm^3 。

2.4 材料吸水试验

为了考察材料的吸水性能,研究了采用间苯二胺做固化剂,在最佳物料配比条件下制备的浮力材料,在不同温度的去离子水和 5% NaCl 溶液中的吸水性能,结果见图 5。

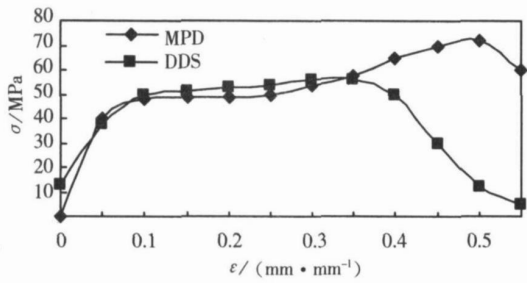


图 4 不同固化剂材料的抗压性能

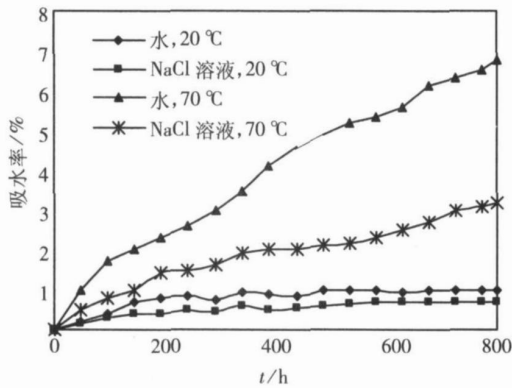


图 5 材料在不同介质中的吸水特性

由图 5 可知,材料在常温水环境中,不论是纯净水还是食盐水,其吸水率明显低于其他种类浮力材料。

3 材料破损过程的分析

图 6 是材料受力前后的外形变化图. 在材料屈服前,材料的变形很微小;继续加压达到屈服状态,材料变形明显,表面出现裂纹;材料屈服后,发生宏观断裂破坏。

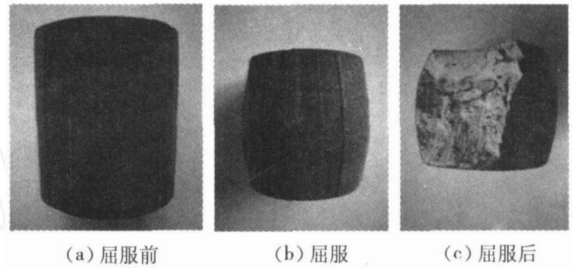


图 6 材料受力变形图

图 7 是材料在不同受力阶段的扫描电镜照片 (SEM). 材料在受到外力作用但未发生断裂前,大部分玻璃微珠保持完整;当压力继续增大,达到材料的屈服极限时,材料变形较大,空心玻璃微珠被挤压破坏;当材料所荷载荷进一步增大,空心玻璃微珠的破碎程度不断增加,最终破碎或从基体脱出,导致试样完全破坏,见图 7(c)。

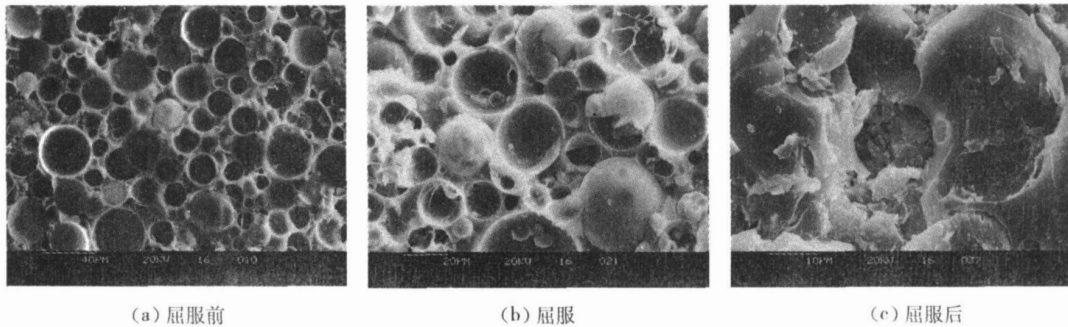


图 7 固体浮力材料不同受力阶段的扫描电镜照片

4 结 论

1)对选用的 WSR6101 环氧树脂基体材料,筛选出适宜固化剂为间苯二胺 (MPD)、4,4 - 二氨基二苯砜 (DDS)。

2)采用带有胺基的 KH - 550 (- 氨基三乙氧基硅烷)改性剂对玻璃微珠表面进行活化处理,玻璃微珠添加量大幅度提高,最高可达 20%。

3)在最佳配比条件下,分别选用固化剂顺丁烯二酸酐 (MPD)、4,4 - 二氨基二苯砜 (DDS)时,可获得密度 0.75 g/cm³、压缩强度达 68.96 MPa 或密度 0.61 g/cm³、压缩强度达 40.04 MPa 且吸水率较低的深海安全浮力材料。

参考文献:

- [1] 张德志. 国内外高强度浮力材料的现状 [J]. 声学与电子工程, 2003, 3: 45 - 47.
- [2] 陈先,张树华. 新型深潜用固体浮力材料 [J]. 化工新型材料, 1999, 27: 15 - 17.
- [3] 俞鸿森,李启聪. 固体浮力材料的设计与试验 [J]. 船工科技, 1986 (增刊): 253 - 256
- [4] 李鹏,刘德安,杨学忠. 微球复合泡沫材料的研究和应用 [J]. 玻璃钢/复合材料, 2000, 7: 21 - 24.
- [5] CLAYTON A. Resins Chemistry and Technology [M]. [s.l]: [s.n], 1973.
- [6] 郑玉婴. 粉煤灰玻璃微珠在聚丙烯塑料中的应用 [J]. 福州大学学报, 1998 (2): 87 - 90.

(编辑 刘彤)