

E-51 环氧树脂固化物抗压性能影响因素研究

聂亚楠¹ 沈 浩² 王成启¹

(1.中交上海三航科学研究所有限公司,上海 200032;

2.安徽海龙建筑工业有限公司,合肥 230601)

摘 要 研究了酚醛胺(T-31)和聚酰胺树脂(PA)固化剂、气相白炭黑、硅微粉、石棉纤维及硅烷偶联剂 KH-550 用量对 E-51 环氧树脂固化物抗压强度、弹性模量及压缩屈服应变的影响。结果表明:T-31 固化剂及硅微粉用量越多,固化物的抗压强度及抗压弹性模量越高,压缩屈服应变越小,固化物的脆性越大;PA 固化剂、气相白炭黑及石棉纤维用量越多,固化物的抗压强度及抗压弹性模量越小,压缩屈服应变越大,固化物的韧性越好。

关键词 环氧树脂,抗压强度,弹性模量,屈服应变

Research on the compression influencing factor of cured E-51 epoxy resin

Nie Yanan¹ Shen Hao² Wang Chengqi¹

(1.CCCC Shanghai Third Harbor Engineering Science & Technology Research Institute Co.,Ltd.,Shanghai 200032;2.Anhui Hailong Construction Industry Co.,Ltd.,Hefei 230601)

Abstract Effect of the dosage of T-31 and polyamide resin (PA) curing agents, fumed silica, silica powder, asbestos fiber and silane coupling agent (KH-550) on the compression strength, modulus of elasticity and yield strain of cured E-51 epoxy resin was studied. The results showed that the more dosage of T-31 and silica powder, the higher of compression strength and modulus of elasticity, the smaller of yield strain and the bigger of brittleness, of the cured E-51 epoxy resin. The more dosage of PA, fumed silica and asbestos fiber, the smaller of compression strength and modulus of elasticity, and the bigger of yield strain and toughness, of cured E-51 epoxy resin.

Key words epoxy resin, compression strength, modulus of elasticity, yield strain

建筑结构胶粘剂要求能承受高强应力,且不应发生脆性破坏,以保证工程结构的安全稳定性^[1]。E-44 环氧树脂因其具有适宜的环氧值及长分子链结构,强度高、韧性较好,广泛应用于建筑结构胶粘剂的制备。但 E-44 环氧树脂黏度大,使用前需要预热以降低黏度,现场施工操作不便^[2-3]。E-51 环氧树脂的黏度较 E-44 环氧树脂低,流动性好,使用前一般不需预加热,操作方便,更适合现场复杂的操作环境。但 E-51 环氧值大,分子链短,固化产物的脆性较大,用作结构胶粘剂时脆性开裂风险较大,限制了其在建筑结构胶粘剂领域的应用^[4-5]。因此,对 E-51 环氧树脂固化物抗压性能的影响因素进行研究,改善 E-51 环氧树脂固化物的脆性,对扩大 E-51 环氧树脂在建筑结构胶粘剂领域的应用具有重要意义。

1 实验部分

1.1 原料与仪器

环氧树脂(E-51,工业级),南通星辰合成材料有限公司;酚醛胺固化剂(T-31,工业级),无锡市长干化工有限公司;聚酰胺树脂(650,工业级),镇江丹宝树脂有限公司;气相白炭黑(工业级),赢创德固赛特种化学(上海)有限公司;硅微粉(2000 目,工业级),江西盛泰化工有限公司;石棉纤维(工业级),敦煌市森鑫矿业有限责任公司;硅烷偶联剂(KH-550,工业级),日本信越化学工业株式会社。

数显恒速搅拌器(JB90-SH 型),上海标本模型厂;万能材料试验机(ZWICK ZO 20/TN25 型),德国 ZWICK/ROELL 集团公司。

1.2 试样的制备

将环氧树脂、气相白炭黑、固化剂、偶联剂、硅微粉及石棉纤维依次加入搅拌器中搅拌均匀,然后将混合物倒入抗压试样模具中,刮平试样表面多余的胶液,室温固化 1d 后拆模,养护至第 7d 进行抗压性能测试。

1.3 性能测试

抗压强度测试参照 GB/T 2567—2008《树脂浇铸体性能试验方法》进行,弹性模量以压缩应力-应变曲线中,压缩屈服应力在 10%~80%区间的斜率表示。

2 结果与讨论

2.1 固化剂用量对抗压性能的影响

根据 E-51 环氧值及固化剂 T-31 和 PA 的胺当量计算,T-31 和 PA 的用量关系为 $4m(T-31)+m(PA)=m(EP)$ 。T-31 和 PA 用量对 E-51 环氧树脂固化物抗压性能的影响见表 1。

表 1 固化剂用量对抗压性能的影响

T-31 固化剂 用量/%	PA 固化剂 用量/%	抗压强度/ MPa	弹性模量/ GPa	压缩屈服 应变/%
14	44	80	1.78	10.07
16	36	86	2.13	9.88
18	28	88	2.59	8.27
20	20	90	2.83	7.39
22	12	94	3.22	6.54

注:用量均为质量分数,下同。

由表可知,随着 T-31 用量增加(PA 用量减少),E-51 环氧树脂固化产物的抗压强度及抗压弹性模量不断增加,压缩屈服应变不断下降。这表明,随着 T-31 用量增加,固化物的脆性不断增加,韧性不断降低。因为,T-31 为酚醛胺类固化剂,分子结构中含有刚性的苯环结构,与环氧树脂固化产物的刚性大;而且,T-31 为小分子固化剂,与环氧基团交联点间间距小,加之苯环空间位阻大,交联点间化学键内旋转十分困难^[6],所以,随 T-31 用量增加,固化产物的刚性不断增加,抗压强度及抗压弹性模量不断增加,压缩屈服应变不断下降。PA 为聚合物类大分子固化剂,分子链长且呈线性结构,分子链柔性好,与环氧基团交联点间间距大,交联点间分子链内旋转容易^[7]。所以,随 PA 用量增加,固化产物的韧性增加,压缩屈服应变增加。将 T-31 刚性固化剂与 PA 柔性固化剂按合适比例复配使用,能显著降低

E-51 环氧树脂固化物的脆性,降低 E-51 环氧固化物在承受高强应力时脆性破坏的风险。当 T-31 用量>18%时,超过压缩屈服应力后,抗压试样被压碎,呈脆性碎裂破坏形式。因此,T-31 的最大用量以 18%为宜。

2.2 气相白炭黑用量对抗压性能的影响

气相白炭黑能显著提高环氧树脂的触变性,常用于改善环氧建筑结构胶的施工性能^[8]。固定 T-31 用量为 18%、PA 用量为 28%,其他条件不变,考察气相白炭黑用量对 E-51 环氧树脂固化物抗压性能的影响,结果见表 2。

表 2 气相白炭黑用量对抗压性能的影响

气相白炭黑用量/%	0	1	2	3	4
抗压强度/MPa	86	84	81	77	70
弹性模量/GPa	2.13	2.04	1.91	1.75	1.55
压缩屈服应变/%	9.88	10.40	11.04	11.80	20

由表可知,随着气相白炭黑用量增加,E-51 环氧树脂固化物的抗压强度及抗压弹性模量不断下降,压缩屈服应变不断增加。这表明,气相白炭黑的加入提高了 E-51 环氧树脂固化物的韧性。因为,气相白炭黑表面含有大量羟基,能与环氧树脂分子链上的羟基发生氢键作用,氢键作用力比环氧树脂分子链间原有的范德华力大,所以环氧树脂分子链的运动受到限制,固化过程中无法形成规整的交联网络,固化物的刚性下降。而且,气相白炭黑也能与固化剂分子结构上的羟基和胺基发生氢键作用,限制固化剂分子的自由运动,也不利于固化物规整交联网络的形成。所以,随气相白炭黑用量增加,E-51 环氧树脂固化物的抗压强度及抗压弹性模量不断下降,压缩屈服应变不断增加,韧性不断提高。

由于气相白炭黑的加入大幅度降低了 E-51 环氧树脂固化物的抗压强度,所以在保证环氧树脂具有良好触变性的基础上,气相白炭黑的用量越少越好。

从抗压试样应力-应变曲线(图 1)来看,气相白炭黑用量为 4%时,曲线上出现一较长平台,随应变继续增加而应力保持不变,抗压试样没有出现明显的压缩屈服点(没有明显屈服点时,以 20%应变时的抗压应力作为试样的抗压强度,所以气相白炭黑用量为 4%时,E-51 环氧树脂固化物的应变为 20%,抗压强度为 70MPa),试样不断被压实,这表明固化物偏软,刚性小,在承受高强应力时容易发生变形。所以,气相白炭黑的用量应<4%。

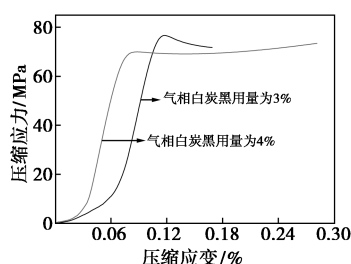


图 1 不同气相白炭黑用量时 E-51 环氧树脂固化物的压缩应力-应变曲线图

2.3 硅微粉用量对抗压性能的影响

硅微粉为刚性颗粒状填料,其抗压强度及抗压弹性模量都比 E-51 环氧树脂固化物高得多,因此硅微粉能显著提高环氧树脂固化物的抗压强度及抗压弹性模量^[9]。固定 T-31 用量为 18%、PA 用量为 28%,其他条件不变,考察硅微粉用量对 E-51 环氧树脂固化物抗压性能的影响,结果见表 3。

表 3 硅微粉用量对抗压性能的影响

硅微粉用量/%	0	50	100	150	200
抗压强度/MPa	86	67	80	92	87
弹性模量/GPa	2.13	1.84	2.07	3.10	3.58
压缩屈服应变/%	9.88	12.40	10.0	8.50	7.50

由表可知,硅微粉用量 $\geq 50\%$ 时,随着硅微粉用量增加,E-51 环氧树脂固化物的抗压强度先升高后下降,抗压弹性模量持续升高,压缩屈服应变持续下降。这表明,随着硅微粉用量增加,E-51 环氧树脂固化物的脆性不断增加。硅微粉用量 $\leq 100\%$ 时,随着硅微粉用量增加,固化物的抗压强度及抗压弹性模量不断升高,但其值都小于未加入硅微粉时纯环氧树脂的固化物。因为,硅微粉用量 $\leq 100\%$ 时,复合体系中环氧树脂占主要组分,固化产物表现的特征为环氧树脂的特性,弹性模量较硅微粉小得多,而且均匀分散在环氧树脂基体中的硅微粉颗粒起到了增韧作用^[10]。所以,固化物的抗压强度及抗压弹性模量均小于纯环氧树脂固化物,压缩屈服应变高于纯环氧树脂固化物。硅微粉用量为 $100\% \sim 150\%$ 时,随硅微粉用量增加,固化物的抗压强度及抗压弹性模量继续升高,其值开始大于未加入硅微粉时纯环氧树脂的固化物。因为,在硅微粉用量为 $100\% \sim 150\%$ 时,复合体系中硅微粉占主要组分,固化物表现的特征为硅微粉的特性,硅微粉颗粒为刚性填料,弹性模量高,脆性大,所以随硅微粉用量增加,固化物的抗压强度及抗压弹性模量不断提高,压缩屈服应变不断下降。硅微粉用量为 150% 时,硅

微粉颗粒完全被环氧树脂浸润,在复合体系中形成完整的“骨架支撑”结构,由环氧树脂基体包裹、固定,应力分散能力强^[11],抗压强度最大。当硅微粉用量 $\geq 150\%$ 时,抗压强度开始下降,但抗压弹性模量仍继续增加,压缩屈服应变也继续下降。此时,硅微粉用量较多,填料无法被环氧树脂完全浸润,应力分散能力变差,抗压强度开始下降,但由于复合体系表现出硅微粉刚性填料的特性,弹性模量仍进一步增加,压缩屈服应变减小。从抗压试样压缩应力-应变曲线(图 2)来看,硅微粉用量为 200% 时,超过压缩屈服应力后,抗压强度急剧下降,抗压试样被压碎,呈脆性碎裂破坏形式。所以,硅微粉的最大用量为 150% 。

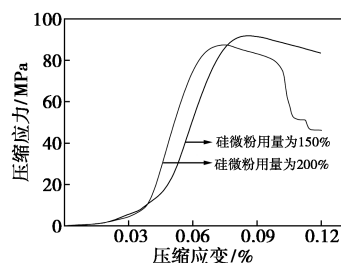


图 2 不同硅微粉用量时 E-51 环氧树脂固化物的压缩应力-应变曲线图

2.4 纤维用量对抗压性能的影响

纤维能显著地提高环氧树脂固化物的抗拉强度,通常在环氧建筑结构胶体系中加入 $5\% \sim 20\%$ 的纤维,以提高环氧建筑结构胶承受抗拉作用力的能力^[12]。固定 T-31 用量为 18%、PA 用量为 28%、硅微粉用量为 150% ,其他条件不变,考察石棉纤维用量对 E-51 环氧树脂固化物抗压性能的影响,结果见表 4。

表 4 石棉纤维用量对抗压性能的影响

石棉纤维用量/%	0	5	10	15	20
抗压强度/MPa	92	90	88	84	83
弹性模量/GPa	3.10	2.76	2.48	2.25	2.17
压缩屈服应变/%	8.50	8.83	8.95	9.24	9.33

由表可知,随着石棉纤维用量增加,E-51 环氧树脂固化物的抗压强度及抗压弹性模量不断下降,压缩屈服应变不断升高(但变化趋势较小)。由于压缩屈服应变变化趋势较小,所以抗压强度的下降主要是由于固化物的弹性模量降低造成的,也即固化物的韧性随石棉纤维用量增加而增加。因为,石棉纤维的尺寸较长,分散在环氧树脂中时不能起到骨架支撑作用,无法分散抗压应力,反而因尺寸较大,

破坏了硅微粉骨架的完整性。所以,随石棉纤维用量增加,E-51 环氧树脂固化物的抗压强度及抗压弹性模量不断下降。石棉纤维的加入对复合体系压缩方向的受力状态影响较小,所以,压缩屈服应变的变化趋势也较小。固定 T-31 用量为 18%、PA 用量为 28%、气相白炭黑用量为 3%、硅微粉用量为 150% 时,当石棉纤维用量增加到 10% 时,E-51 环氧建筑胶在垂直面施工时才不会出现流挂现象。所以,石棉纤维的最佳用量为 10%。

2.5 偶联剂用量对抗压性能的影响

固定 T-31 用量为 18%、PA 用量为 28%、气相白炭黑用量为 3%、硅微粉用量为 150%、石棉纤维用量为 10%,其他条件不变,考察硅烷偶联剂 KH-550 用量对 E-51 环氧树脂固化物抗压性能的影响,结果见表 5。

表 5 KH-550 用量对抗压性能的影响

KH-550 用量/%	0	1	2	3	4
抗压强度/MPa	75	78	80	82	78
弹性模量/GPa	1.90	2.21	2.47	2.73	2.44
压缩屈服应变/%	9.33	8.45	7.81	7.04	8.17

由表可知,随着 KH-550 用量增加,E-51 环氧树脂固化物的抗压强度及抗压弹性模量先增加后降低,压缩屈服应变先下降后升高,当 KH-550 用量为 3% 时,抗压强度取得最大值。这是因为 KH-550 的加入提高了硅微粉和石棉纤维与环氧树脂之间的相容性,硅微粉和石棉纤维与环氧树脂间的界面作用力增加,复合体系的微观均匀性提高,承受抗压作用力,复合体系的应力分散能力增加,固化物的刚性也增加。所以,随 KH-550 用量增加,固化物的抗压强度及抗压弹性模量不断提高,压缩屈服应变不断减小。但当 KH-550 用量>3% 时,超过 KH-550 的饱和用量,残留在复合体系中的偶联剂因与环氧树脂相容性好,环氧树脂被稀释,固化物的交联密度降低,固化物的刚性下降。所以,随 KH-550 用量继续增加,固化物的抗压强度及抗压弹性模量降低,压缩屈服应变升高。因此,KH-550 的最佳用量为 3%。

2.6 抗压应力-应变曲线分析

综上,当 $m(\text{E-51}):m(\text{T-31}):m(\text{PA}):m(\text{气相白炭黑}):m(\text{硅微粉}):m(\text{石棉纤维}):m(\text{KH-550})=100:18:28:3:150:10:3$ 时,E-51 环氧树脂固化物的抗压性能最优,抗压试样韧性好,其抗压应力-应变曲线见图 3。

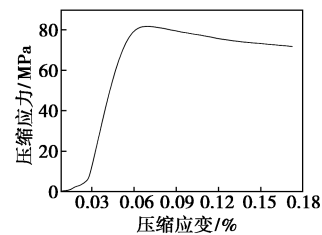


图 3 最优配比时 E-51 环氧树脂固化物的应力-应变曲线图

由图可知,E-51 环氧树脂固化物的抗压强度为 82MPa,抗压弹性模量为 2.73GPa,压缩屈服应变为 7.04%。在超过压缩屈服应力后,随应变增加,应力下降缓慢,抗压试样未发生脆性碎裂破坏,具有较好的韧性,仍能承受较高的抗压应力。建筑结构胶粘剂的抗压强度要求一般为 70MPa,且不应发生碎裂破坏。所制备的 E-51 环氧树脂固化物在抗压强度高达 82MPa 时,仍具有较好的韧性,未发生脆性碎裂破坏,克服了 E-51 环氧树脂固化物脆性大的缺陷,对扩大 E-51 环氧树脂在建筑结构胶粘剂领域的应用具有重要意义。

3 结论

(1)T-31 固化剂分子结构中含有苯环,为刚性固化剂,与 E-51 环氧树脂固化物的脆性大;PA 固化剂为长链线性结构,为柔性固化剂,与 E-51 环氧树脂固化物的韧性好。将 T-31 与 PA 复配使用能显著改善 E-51 环氧树脂固化物的脆性。

(2)气相白炭黑表面含有羟基官能团,能与环氧树脂分子链上的羟基及固化剂分子结构上的羟基和胺基发生氢键作用,不利于固化产物形成规整的交联网络结构,E-51 环氧树脂固化物的韧性随气相白炭黑用量增加不断提高。

(3)硅微粉为刚性颗粒状填料,对环氧树脂固化物具有显著的增强作用,硅微粉用量越多,E-51 环氧树脂固化物的弹性模量越高,脆性越大。

(4)当 $m(\text{E-51}):m(\text{T-31}):m(\text{PA}):m(\text{气相白炭黑}):m(\text{硅微粉}):m(\text{石棉纤维}):m(\text{KH-550})=100:18:28:3:150:10:3$ 时,E-51 环氧树脂固化物的抗压性能最优,抗压试样韧性好,呈非碎裂破坏状态,克服了 E-51 环氧树脂固化物脆性大的缺陷。

参考文献

- [1] 王冬,祝烨然,石明建,等.用于港工预应力混凝土大管桩 HLC-LZ 建筑结构胶的研究[J].新型建筑材料,2014,41(6): 23-24.

(下转第 164 页)