

20-46

环氧树脂平面光弹性 材料的研究

第一机械工业部机械科学研究院

1965年7月

摘 要

通过对环氧树脂光弹性材料的研究,阐明了硬化剂、增塑剂种类,用量和硬化工艺对材料性能的影响规律,阐明了材料蠕变行为以及材料性能对温度的依赖关系。在我们研究范围内酸酐与环氧树脂环氧基的当量比须控制在0.83~0.97范围内,苯二甲酸二丁酯与环氧树脂的用量比不宜大于10%,否则材料性能恶化。在材料硬化过程中,材料性能主要取决于第一次硬化的温度,100°C硬化比110°C硬化优越。在室温范围内材料存在着较严重的光学蠕变,蠕变的发展速度随时间增长而降低,随温度升高而加快,在一般应力下,蠕变与应力成正比,材料条纹值大致随温度变化而呈线性变化,弹性模量也存在着类似的规律。为了消除由蠕变和温度变化而引起的误差,提出了一系列的方法。

一处三室63—10课题小组

前 言

环氧树脂光弹性材料是目前普遍采用的一种光弹性材料，与过去所用的各种光弹性材料相比，它具有很多良好的性能：质量系数较高，能制成大块体，制作方法简单，时间边缘效应和光学蠕变较小，但它仍不是一种理想的光弹性材料。为了更好的满足光弹性试验的需要，人们都企图进一步提高材料的质量[1—7]，控制材料的时间边缘效应[8]和光学蠕变[9、10]。

我院自1959年以来一直按照苏联ЭД-6-M环氧树脂光弹性材料的配方和工艺，采用国产684环氧树脂制造平面光弹性材料，在使用这种自制材料进行平面光弹性试验过程中，深深感到，材料性能不够稳定，时间边缘效应和光学蠕变仍相当严重，这些缺陷严重地影响着平面光弹性试验工作的开展和试验精度的提高，尤其是时间边缘效应的迅速出现，常常使一些较复杂的平面光弹性试验根本无法进行。根据我们了解国内其他单位也存在着类似的问题，虽然国外在这方面进行了一些研究，但很少提出切实可行的成果。

在国家科学技术发展十年规划中，曾提出要求1963~1968年提高平面光弹性试验精度达到5—10%。根据我们分析，影响平面光弹性试验精度的主要因素是测量误差，计算误差，材料缺陷。在确定边界应力的情况下，材料缺陷引起的误差是主要的。材料缺陷大致包括时间边缘效应，光学蠕变，温度效应，厚度均匀性和内应力，其中以时间边缘效应对试验精度影响最为严重，光学蠕变次之，因此研究环氧树脂平面光弹性材料的性能，克服时间边缘效应引起的误差便成为我们这次研究工作的主要内容。

为了顺利开展光弹性试验工作，提高光弹性试验精度，我们从硬化剂增塑剂的种类，用量和硬化工艺等因素着手，研究它们对材料性能的影响规律，寻求提高材料质量的途径，并在此基础上，提出环氧树脂平面光弹性材料的较优配方和制备工艺，同时还研究了材料的时间边缘效应，蠕变行为和温度效应，并提出了控制的方法。关于时间边缘效应的成因，发展规律及控制方法，我们已提出了报告[11]，本文不再详细论述。

一、配方与工艺对材料性能的影响

I、硬化剂对光弹性材料性能的影响

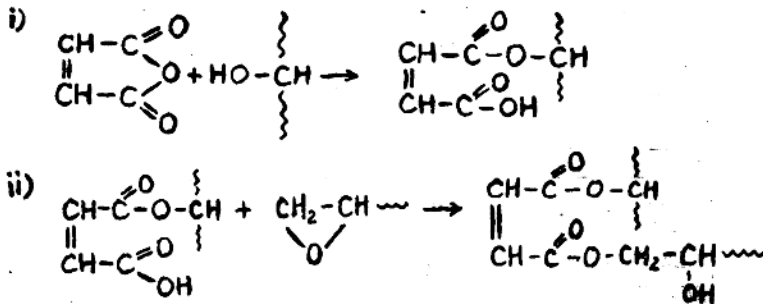
1、硬化剂的选择

通常使用的环氧树脂是双酚A和环氧氯丙烷的缩合物，这种缩合物在未进行硬化反应之前没有实际使用价值，只有当环氧树脂硬化后，其硬化物才能显示出优异性能，才能获得实际的应用。很多文献[12,18]均已证明，环氧树脂的硬化特性，硬化环氧树脂的物理、化学、电气、机械、光学性能与使用硬化剂的种类和用量有关，因此研究硬化机理，适宜的选择硬化剂具有很大意义。

环氧树脂的硬化剂种类很多，但在一般条件下通常采用胺类和酸酐类硬化剂。胺类硬化剂由于硬化反应剧烈，放热量大，硬化物容易产生严重的缺陷，因此在平面或立体环氧树脂光弹性材料的制备中，很少使用胺类硬化剂而常使用有机酸酐硬化剂。为了获得性能良好的光弹性材料，根据我们自己工作中的一些认识，我们选用顺丁烯二酸酐、苯二甲酸酐及其二者的混合物做硬化剂，研究了它们的用量，混合比对光弹性材料性能的影响。

2、硬化剂用量的理论计算

为了了解环氧树脂硬化机理，进一步控制环氧树脂的硬化进程，长期以来很多学者通过化学，物理和物理化学的方法研究了环氧树脂的硬化过程[14,15]认为酸酐硬化环氧树脂具有如下的历程，环氧树脂的硬化是下述反应反复进行的结果。



由于硬化剂硬化环氧树脂的是按化学当量进行，因此必须根据上述硬化机理计算出理论用量，并按硬化剂的理论用量，适宜的选择硬化剂的实际用量。硬化剂理论用量可按下述公式计算，

$$D = \frac{M}{n} \times \frac{G}{48}$$

D: 100g环氧树脂中所需硬化剂的理论用量

M: 硬化剂的分子量

n: 在一个硬化剂分子中真正与环氧基作用的活泼基团数

G: 100g 环氧树脂中环氧基的含量

43: 环氧基分子量

3、试验材料的准备

我们选用环氧树脂684(简称H-684)作为研究的基础,材料经过测定,其环氧基含量为0.36%当量/100g,水分及挥发物含量为0.9%,使用前在130°下加热处理4小时,硬化剂选用顺丁烯二酸酐(简称S),苯二甲酸酐(简称B)以及顺丁烯二酸酐和苯二甲酸酐的混合物(简称SB)。经过处理顺丁烯二酸酐的熔点为51-53°C,苯二甲酸酐的熔点为130~132°C,选用苯二甲酸二丁酯(简称BSZ)为增塑剂。其沸点为338~340°C,现将材料配方工艺特征引入表1,

表1、环氧树脂光弹性材料的配方工艺特征***

材料配比				工艺特征			
S		B		第一次硬化		第二次硬化	
当量比*	重量(克)	当量比	重量(克)	温度°C	时间,小时	温度°C	时间,小时
0.55	20	—	—	100	8	130	2
0.69	25	—	—	100	8	130	2
0.83	30	—	—	100	8	130	2
0.97	35	—	—	100	8	130	2
1.11	40	—	—	100	8	130	2
—	—	0.55	30	140	24	150	24
—	—	0.69	38	140	24	150	24
—	—	0.83	45	140	24	150	24
—	—	0.97	53	140	24	150	24
—	—	1.11	60	140	24	150	25
0.37	26.8	0.24	18.5	110	8	130	2.5
0.65	23.4	0.32	17.7	110	8	130** 140	5 10
0.48	17.5	0.48	26.5	110	12	140	15
0.32	11.7	0.65	35.4	110	12	140	15
0.24	8.8	0.73	39.6	110	12	150	30

注*当量比是酸酐与环氧树脂环氧基的当量比;

**先在130°C下硬化5小时,然后在140°C硬化10小时;

***本试验H-684用量为100克, B、S、Z用量为5克。

4、结果与讨论

用上述方法获得的顺丁烯二酸酐—环氧树脂光弹性材料(简称S-H-634), 苯二甲酸酐—环氧树脂光弹性材料(简称B-H-634)顺丁烯二酸酐—苯二甲酸酐混合物—环氧树脂光弹性材料(简称SB-H-634), 分别用纯弯曲法测定材料室温弹性模量 E , 室温条纹值 60° , 用对径加压圆盘法, 测定材料冻结弹性模量 E , 冻结条纹值 60° , 通过计算求得材料室温和冻结质量系数, Θ 用偏光显微镜测定材料的时间边缘效应(注: 本文所引用的一些数据除标明者外, 均按上述方法求得, 本报告所引用数据是至少三次平行试验结果的平均值, 试验结果引入表2、图1、2、3、4、5中)。

表2、硬化剂对环氧树脂光弹性材料性能的影响

配 比		室 温 性 能				冻 结 性 能		
S g	B g	E kg/cm ²	60° kg/cm.条	Q 条/cm	m_{24}^{70} 条/cm	E kg/cm ²	60° kg/cm.条	Q 条/cm
20	—	41500	15.2	2790	-2.71	—	—	—
25	—	39400	13.7	2880	-3.07	140.5	0.259	542
30	—	37900	12.9	2980	-4.10	172.5	0.271	639
35	—	38000	13.0	2920	-5.08	188.5	0.272	674
40	—	38900	12.8	3030	-6.60	160.8	0.266	602
—	30	39800	15.6	2580	-2.74	45.5	0.254	179
—	38	38700	14.0	2760	-2.84	106.7	0.273	390
—	45	37400	13.1	2860	-3.03	156.4	0.284	550
—	53	38900	13.3	2930	-3.64	146.4	0.290	504
—	60	37000	12.9	2650	-3.86	149.7	0.283	531
26.3	13.5	36900	13.6	2710	-3.74	200.4	0.302	663
28.4	17.7	36700	13.4	2740	-4.15	178.6	0.283	634
17.5	26.5	36700	13.2	2790	-4.04	181.4	0.299	525
11.7	35.4	37600	13.4	2790	-3.81	172.5	0.284	575
8.8	39.6	37400	13.1	2870	-3.98	181.6	0.313	581

注: 1、本试验中H-634用量均用100g, BSZ用量均为5g。

2、 m_{24}^{70} 为材料在相对湿度为70%恒湿条件下存放24小时后材料时间边缘效应的测定值。

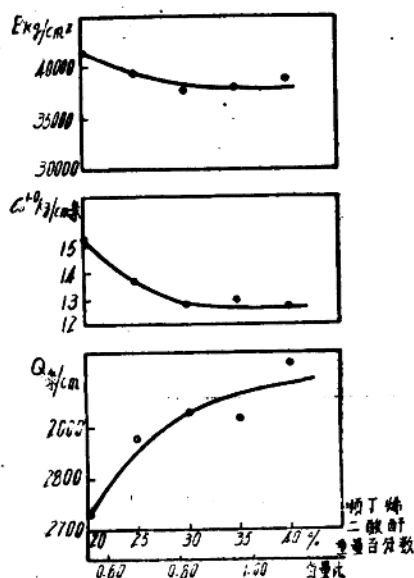


图1、顺丁烯二酸酐用量对材料室温性能的影响

- 3、性能测定时的室内温度为 14°C 左右。
- 4、材料冻结温度为 125°C 。
- 5、 E, α, Q 分别为材料的弹性模量, 条纹值和質量系数。

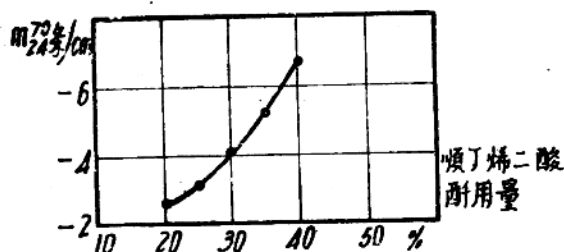


图2、顺丁烯二酸酐用量对材料的时间边缘效应的影响

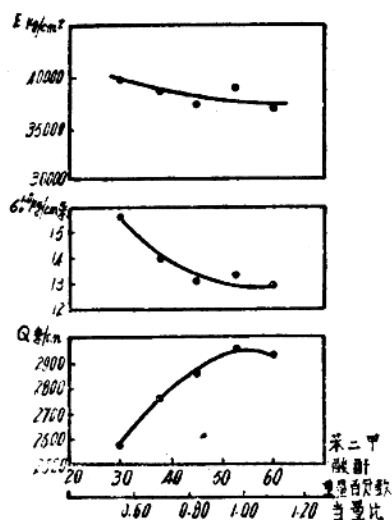


图3、苯二甲酸酐用量对材料室温性能的影响

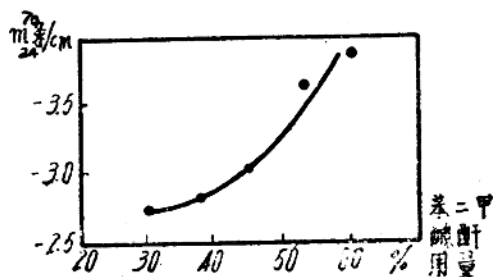


图4、苯二甲酸酐用量对材料的时间边缘效应的影响

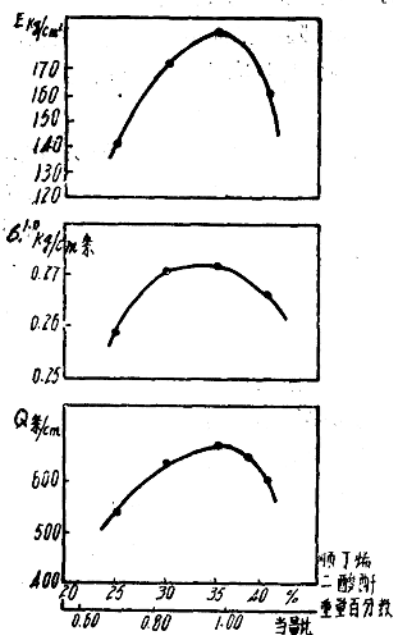


图 5、顺丁烯二酸酐用量
对材料、冻结性能的影响

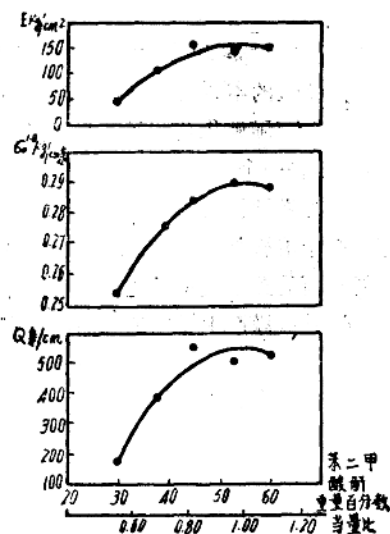


图 6、苯二甲酸酐用量对材料
冻结性能的影响

试验结果表明:

(1)在我们选定的工艺条件下,硬化剂用量对材料室温弹性模量 E 没有显著的影响。材料室温弹性模量 E 随硬化剂用量增加而缓慢降低,材料室温条纹值 $6_{1.0}$ 与硬化剂用量有关,随着硬化剂用量增加,材料室温条纹值 $6_{1.0}$ 降低,最后达到某一相对的稳定值。此时材料室温条纹值 $6_{1.0}$ 几乎与硬化剂用量无关。

(2)在我们选用的工艺条件下,材料冻结性能与硬化剂用量有关,材料冻结模量 E ,冻结条纹值 $6_{1.0}$,冻结质量系数 Q ,随硬化剂用量变化而变化,并具有一基本上相对应的极大值。

(3)硬化剂用量对材料的时间边缘效应有显著影响,材料时间边缘效应随硬化剂顺丁烯二酸酐、苯二甲酸酐用量的增加而急剧的增大。

(4)当酸酐与环氧树脂环氧基的当量比为 $0.83 \sim 0.97$ 时,材料具有较好的综合性能,酸酐用量不论大于或小于当量 $0.83 \sim 0.97$,都使材料综合性能恶化。

(5)当酸酐与环氧树脂环氧基的当量比相同时(注:当量比皆为 0.97 时),在相应的工艺条件下制得的光弹性材料S-H-634, B-H-634, SB-H-634的质量系数 Q 没有显著差异,但在相对湿度为 70% 恒湿条件下,材料的时间边缘效应具有下述规律: S-H-634 > SB-H-634 > B-H-634,但由于B-H-634制备工艺较复杂,选用S-H-634作为平面光弹材料是比较适宜的。

根据上述结果,可以认为在我们试验的范围内,硬化剂的种类和用量对硬化剂产物的内部结构有一定的影响,材料性能的不同,只不过是这些差异的必然反映。在我们选用的硬化剂用量范围和工艺条件下,材料室温弹性模量几乎与硬化剂用量无关。但在我们选用的冻结

工艺条件下, 由于材料中残存硬化剂与环氧树脂上的羟基、环氧基反应进一步硬化, 交联程度进一步提高, 材料中残存硬化剂量相应降低, 冻结模量 E 随硬化剂用量增高而增大, 通过极大值后, 由于过度交联或残存硬化剂量的相应增加, 因此材料冻结弹性模量 E 随着硬化剂用量增加而降低。

材料条纹值 6_{100} 是评价材料光弹性行为的重要指标。它与材料微观结构有关[16], 由于我们目前对条纹值的本质尚无确切认识, 因此无法详细讨论我们所得的试验结果。在玻璃态区域材料条纹值 6_{100} 随硬化剂用量增加而降低, 在高弹态区域材料条纹值 6_{100} 随硬化剂用量变化而变化, 并具有一个极大值, 可能是材料在玻璃态和高弹态的光弹性机理完全不同的结果。

环氧树脂光弹性材料的时间边缘效应是材料分子结构有限溶胀的结果, 是材料溶胀性的表现[11]。由于溶胀是单方面混合的松弛过程, 当环氧树脂光弹性材料与水份接触时, 水分子进入材料表面的分子链链段之间的空隙中, 由于网状结构渐渐拉长, 发生形变, 亦即产生应力。此时材料边缘产生了压缩应力, 而在尚未膨胀或膨胀较小的内部产生了拉伸应力。这样就使材料产生了时间边缘效应。由于水分子进入网状结构的过程是渗透过程, 因此溶胀与材料结构有关。在我们选用的工艺条件下, 硬化剂用量愈高, 交联程度愈高, 分子链的柔顺性降低, 分子链中羟基和环氧基的数目也愈少, 因此硬化剂用量愈高, 时间边缘效应应当越小但由于硬化剂用量愈高, 亲水性的残存酸酐量愈多, 这些酸酐作为“杂质”, 不但能削弱分子间的相互作用, 而且能大大加强水分进入材料网状结构的过程, 提高材料的溶胀性。因此在恆湿条件下, 材料时间边缘效应随硬化剂含量的增加而增大的明显趋势, 是上述两个因素相互制约的结果。

环氧树脂光弹性材料的性能与酸酐的用量有关, 由于硬化过程中, 反应进行很快, 生成的网状结构阻碍了酸酐的进一步扩散, 残存的酸酐大大恶化材料的性能, 因此酸酐的实际用量比理论值少[17], 但当酸酐的实际用量太少时, 由于材料硬化不良, 性能也发生恶化, 试验证明当酸酐与环氧树脂环氧基的当量比为 $0.83 \sim 0.97$ 时, 材料能显示出较好的综合性能。

在使用单一和混合硬化剂制备平面光弹性材料方面, 我们曾做了一些探索工作, 发现混合硬化剂没有显著的优越性, 这可能是混合硬化剂的优越性在平面光弹性材料上不能显示出来, 也可能是我们选用工艺不当的结果。

I、增塑剂对光弹性材料性能的影响

1、增塑剂的选择

增塑剂对高聚物制品性能有很大影响, 在高聚物中引入增塑剂, 能使制品性能发生明显变化。因此利用增塑剂的增塑效应来控制高聚物制品性能的方法是调整高聚物制品性能的重要途径。

为了更好的控制环氧树脂光弹性材料的性能, 并了解其影响性能的规律, 根据环氧树脂光弹性材料的实际需要, 我们曾对八种常用增塑剂(苯二甲酸二甲酯、苯二甲酸二乙酯、苯二甲酸二丁酯、苯二甲酸二辛酯、磷酸三丁酯、磷酸三甲酚酯、癸二酸二丁酯、蓖麻油)对环氧树脂光弹性材料的性能影响做了一些探索性试验, 认为在选择增塑剂时, 须遵守下述原则: (1) 增塑剂须与环氧树脂相容性好; (2) 增塑剂须具有良好的非迁移性; (3) 增塑剂须具有良好的化学稳定性, 在材料制备和应用过程中不分解, 也不产生付反应; (4) 增塑剂须价廉易得, 毒性小。并认为苯二甲酸二丁酯是环氧树脂光弹性材料的良好增塑剂。

2、试验结果与讨论

为了研究增塑剂用量对光弹性材料性能的影响,我们选用H-684作为研究的基础材料(经测定,其环氧基含量为0.819,当量数/100g,使用前在10mmHg, 100°C下处理4小时),选用顺丁烯二酸酐为硬化剂,在硬化剂用量恒定的条件下(顺丁烯二酸酐与环氧树脂环氧基的当量比为0.97)改变苯二甲酸二丁酯用量,并通过某一恒定工艺(工艺特征, 100°C, 5小时 180°C, 4小时)制得了各种试板,这些试板即可供材料性能鉴定之用。关于材料性能鉴定,结果现引入表3和图7、8、9、10中。

表3、增塑剂对环氧树脂光弹性材料性能影响

增塑剂用量	材料室温性能					材料冻结性能			备注
B、S、Z (克)	E kg/cm ²	$\epsilon_{0.10}$ kg/cm.条	Q 条/cm	m_{24}^{50} 条/cm	φ %	E kg/cm ²	$\epsilon_{0.10}$ kg/cm.条	Q 条/cm	脱模性能
0	37300	13.4	2790	-3.89	8.28	203	0.351	595	良好
10	37800	14.2	2670	-2.90	9.11	190	0.321	594	良好
20	33700	13.8	2450	-2.55	14.30	167	0.308	588	良好
25	29600	13.1	2260	—	—	—	—	—	难
30	21800	12.0	1820	-2.17	29.00	167	0.281	546	很难

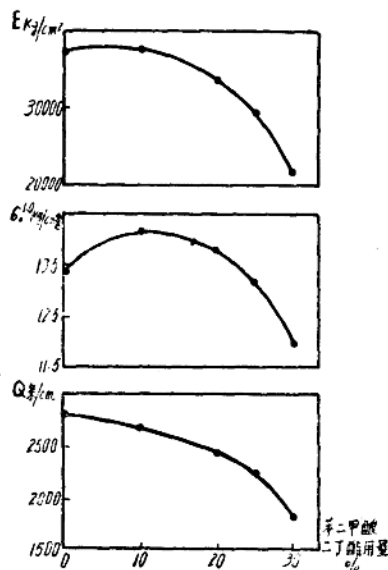


图7、苯二甲酸二丁酯用量对材料室温性能的影响

注: 1、本试验中H-684用量均为100g, S用量均为30.4g。

2、相对力学蠕变 $\varphi = \frac{\epsilon_{0.5'} - \epsilon_{0.1'}}{\epsilon_{0.5'}}$ 系在78 kg应力下用纯弯法测定。

3、性能鉴定时的室内温度为18°C。

4、 m_{24}^{50} 为在相对湿度50%恒湿条件下, 材料存放24小时时的时间边缘效应°

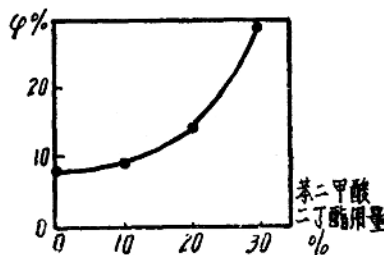


图8、苯二甲酸二丁酯用量对相对力学蠕变的影响

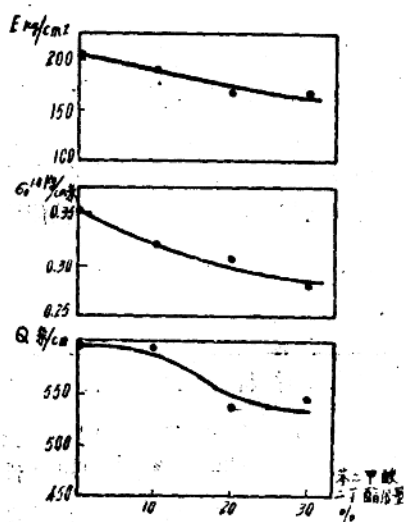


图9、苯二甲酸二丁酯用量对材料冻结性能的影响

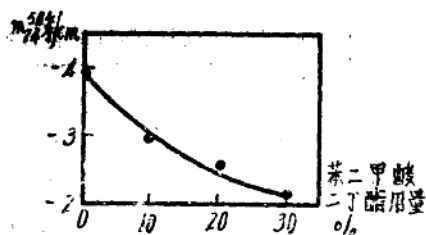


图10、苯二甲酸二丁酯用量对材料的时间边缘效应的影响

试验结果表明,

(1)材料性能与增塑剂用量有关,在我们采用的工艺条件下,材料室温弹性模量 E ,条纹值 $\epsilon_{1.0}$,质量系数 Q 随增塑剂用量增加而降低,增塑剂用量越高,这种趋势越明显,材料冻结弹性模量 G 条纹值 $\epsilon_{6.1.0}$,质量系数 Q 随增塑剂用量增加而降低,但这种趋势不甚明显。当苯二甲酸二丁酯用量从0%~30%范围内变化时,材料室温弹性模量降低42%,材料冻结弹性模量只降低18%。

(2)材料时间边缘效应与增塑剂用量有关。由于增塑剂用量不同,材料时间边缘效应能发生大幅度的变化,材料时间边缘效应值 m 随着增塑剂用量增加而减小。

(3)材料的相对力学蠕变强烈地依赖于增塑剂的用量,材料的相对力学蠕变随着增塑剂用量增加而增大,当增塑剂用量由0~30%范围内变化时,材料相对力学蠕变增长了3.5倍。

(4)在增塑剂低用量范围内,材料脱模性能良好,当增塑剂用量大于20%时,材料脱模性能大大恶化,增塑剂用量愈高,脱模愈困难。

根据上述结果,我们认为苯二甲酸二丁酯是环氧树脂光弹性材料性能的良好调节剂。在材料中引入苯二甲酸二丁酯后,由于苯二甲酸二丁酯分子中非极性部分的屏蔽效应和极性部分与环氧树脂分子极性基团的相互作用,大大削弱了环氧树脂分子链间的相互作用,从而降低了材料的弹性模量。苯二甲酸二丁酯用量愈多,插入高分子链间的苯二甲酸二丁酯的分子愈多,上述效应也愈显著。因此可以认为材料弹性模量 E 随苯二甲酸二丁酯用量增加而降低,是环氧树脂分子链间相互作用力削弱的必然结果。

环氧树脂光弹性材料的时间边缘效应,是介质中水分渗进材料内表面引起有限溶胀的结果。当材料中引入苯二甲酸二丁酯后,苯二甲酸二丁酯分子均匀填充于环氧树脂分子链链段间的空隙中,由于这种填充的均匀性,当然不会引起材料产生局部应力,也不会产生时间边缘效应,但却能削弱介质中水份渗进材料的可能性,同时,由于苯二甲酸二丁酯的屏蔽效应,削弱了环氧树脂分子链中极性基团对介质中水分子的亲和能力,从而削弱了介质中水份进入

材料内表面的可能性, 苯二甲酸二丁酯用量愈多, 填充得愈完善, 屏蔽愈效应大, 介质中水份进入材料的几率愈小, 时间边缘效应也愈小, 因此在时间边缘效应与苯二甲酸二丁酯用量关系上, 存在着时间边缘效应随苯二甲酸二丁酯用量增加而降低的规律。

环氧树脂光弹性材料的相对力学蠕变与材料分子链段的取向速度有关, 在材料中引入苯二甲酸二丁酯后, 由于苯二甲酸二丁酯的增塑作用, 分子链段的相互作用大大削弱, 在外力作用下, 分子链段的取向速度增大, 同时由于苯二甲酸二丁酯是小分子, 易于运动, 当环氧树脂分子链段在其中作热运动时, 分子链段移动活化能降低, 因而提高了在外力作用下分子链段的取向能力, 因此我们认为材料相对力学蠕变随苯二甲酸二丁酯用量增加而急剧增大, 只不过是上述效应的反映。

材料的脱模性能随苯二甲酸二丁酯用量增加而恶化, 是苯二甲酸二丁酯对聚苯乙烯薄膜溶解的结果, 苯二甲酸二丁酯用量愈高, 其对聚苯乙烯薄膜的溶解作用愈显著。脱模愈困难。为了得到脱模性能良好的材料, 我们认为增塑剂用量不宜过高, 否则材料脱模困难。同时还会使材料的质量系数降低。

II、硬化工艺对光弹性材料性能的影响

材料的制备工艺是决定材料性能的主要因素之一。往往由于选用的工艺不良而使材料性能大大恶化, 因此在我们工作过程中研究了制模, 浇铸, 硬化和退火等工艺对材料性能的影响, 认为在影响材料性能的一切工艺因素中, 硬化温度和硬化时间对材料的综合性能影响显著, 因此我们在材料配比和其它工艺因素恒定的条件下, 研究了硬化温度、硬化时间与材料性能的关系。

为了获得硬化工艺对材料性能影响的规律, 我们选用H-684为基础材料(其环氧基含量0.368当量数/100g, 使用前在10mmHg, 100°C下处理4小时), 选用顺丁烯二酸酐为硬化剂, 苯二甲酸二丁酯为增塑剂, 在硬化剂、增塑剂用量恒定的条件下(S与H-684环氧基的当量比为0.97, BSZ用量为H-684重量的5%), 用改变硬化温度和硬化时间的方法, 采用二次硬化的步骤, 制成各种试板, 利用这些试板来研究硬化工艺对材料性能的影响。现将试验结果引入表4中。

表4、材料硬化工艺对环氧树脂光弹性材料性能的影响

硬化工艺特征			室温性能			冻结性能			
第一次硬化	第二次硬化		E	6 _{0.1-0}	Q	m _{2.4}	E	6 _{0.1-0}	Q
温度°C	时间小时	温度°C	kg/cm ²	kg/cm.条	条/cm	条/cm	kg/cm ²	kg/cm.条	条/cm
100°C	12	130°C	2	37400	18.6	2760	-3.26	0.320	702
"	"	"	5	36600	18.3	2760	-3.57	0.376	726
"	"	"	7	37900	13.5	2820	-3.83	0.371	763
"	"	"	10	36600	13.4	2700	-3.88	0.375	670
"	"	"	15	37800	13.1	2880	-3.8	0.342	787
"	"	"	20	36100	12.7	2860	-3.68	0.360	711
"	"	"	25	36400	12.8	2840	-3.88	0.385	740
"	"	"	30	36200	12.7	2860	-3.94	0.308	787
"	"	"	35	35800	12.5	2860	-4.44	0.373	710
110	12	130	3	37600	13.9	2700	—	0.302	677
"	"	"	5	36700	14.1	2610	-1.95	0.318	596
"	"	"	9	37900	14.1	2690	-2.49	0.305	682
"	"	"	11	37000	14.0	250	-2.35	0.343	602
"	"	"	13	36400	13.8	2680	-2.95	0.367	592

注：(1)性能鉴定时室内温度为25°C。

(2) m_{2.4} 是材料在相对湿度50%恒温条件下存放24小时后材料时间边缘效应。

试验结果表明:

(1)在材料配比和其它工艺恒定条件下,材料性能与材料制备过程中的硬化工艺有关,材料性能主要取决于第一次硬化的硬化温度,质量系数随第一次硬化温度提高而降低。

(2)在我们试验范围内,材料性能与第二次硬化时间几乎无关。

(3)硬化工艺对材料的时间边缘效应有一定影响,时间边缘效应大致随第二次硬化时间增加而缓慢的增大。

根据上述结果,我们认为材料的第一次硬化过程,也就是线型高分子进行大量交联的过程,是决定材料性能的重要阶段,硬化温度愈高,硬化反应愈剧烈,材料内部形成缺陷的几率愈高,非均匀性愈大,因而使材料性能恶化。试验结果证明,在我们试验范围内材料性能主要取决于第一次硬化温度,100°C硬化比110°C硬化优越。材料第二次硬化的过程,可以认为是交联高聚物的后处理过程,也可以看成是交联高聚物的老化过程,因此第二次硬化过程的时间不宜过长,否则材料老化过程加剧。

IV、結 論

(1)环氧树脂光弹性材料的性能与硬化剂的种类用量有关,为了使材料具有較好的综合性能,在我们选定的试验条件下,酸酐与环氧树脂环氧基的当量比须控制在0.88~0.97范围内,否则材料综合性能恶化。

(2)增塑剂的种类用量对环氧树脂光弹性材料性能有一定影响。因此利用增塑剂的增塑效应来调整环氧树脂光弹性材料性能的方法是控制材料性能的有效途径。为了获得综合性能良好的材料,在我们采用的工艺条件下,我们认为苯二甲酸二丁酯是环氧树脂光弹性材料性能的良好调节剂,苯二甲酸二丁酯与环氧树脂的用量比不宜大于10%,否则材料综合性能恶化。

(3)硬化工艺是决定环氧树脂光弹性材料性能的主要因素之一,在我们的试验范围内,材料性能主要取决于第一次硬化的温度,100°C硬化比110°C硬化优越,第二次硬化过程是材料的后处理和老化过程,因此第二次硬化时间不宜过长,否则材料综合性能恶化。

(4)S-H-684, B-H-684种和SB-H-684的性能没有特別明显的差异,但根据材料的综合性能,材料制备的工艺特征和光弹性试验的实际需要,我们建议在光弹性试验中采用下述三制材料,它们的配方,制备工艺和性能鉴定结果引入在表5、6、7中。

表5、环氧树脂光弹性材料配方与工艺特征

材 料	材 料 配 比				工 艺 特 征			
	H-684	BSZ	S	B	第一次硬化		第二次硬化	
	g	g	当量比	当量比	温度°C	时间,小时	温度°C	时间,小时
S-H-684-1	100	5	0.97	—	100	8	180	2
SB-H-684-2	“	“	0.78	0.24	110	12	180	3
S-H-984-3	“	“	0.55	—	100	8	180	2

表 6、环氧树脂光弹材料的室温性能

材 料	E g/cm ²	$\epsilon_0^{1.0}$ kg/cm条	Q 条/cm	$m_{24}^{1.0}$ 条/cm	波桑 系数 μ	光学 蠕变%	强度极限 kg/cm ²	比例极限 kg/cm ²	膨胀系数 (0°-50°C)
S-H-684-1	89100	13.2	2960	-0.73	0.369	4.6	900	508	0.736×10^{-4}
SB-H-683-2	38300	13.7	2800	-0.69	0.384	6.6	882	397	0.745×10^{-4}
S-H-684-3	41500	15.2	2780	-0.88	—	—	—	—	—

表 7、环氧蠕脂光弹性材料的冻结性能

材 料	E kg/cm ²	$\epsilon_0^{1.0}$ kg/cm条	Q 条/cm	冻结 温度°C	强度极限 kg/cm ²	比例极限 kg/cm ²	膨胀系数 (90°~130°C)
S-H-634-1	270	0.381	711	105	26.7	26.7	174×10^{-4}
SB-H-634-2	183.0	0.303	606	110	15.3	15.3	184×10^{-4}

注：(1)材料S-H-634-3虽硬化剂用量较低，但其时间边缘效应小，因此具有一定的使用价值。

(2)光学蠕变为 $\frac{m_{180} - m_{0.5}}{m_{0.5}} \times 100\%$ ，其中 m_{180} 、 $m_{0.5}$ 分别为加载180分钟和半分钟时的条纹值。

(3)S-H-634-1冻结性能数据与表2所用的相应数据不完全吻合，这是由于原材料处理不同的结果。

二、环氧树脂光弹性材料性能的研究

光弹性材料的优良性能是保证光弹性试验完美顺利进行的主要条件之一，但是，无论过去或现在，实际采用的光弹性材料的性能都是不能完全满足光弹性试验的需要。对于平面光弹性来说，直接影响其试验精确性的材料缺陷主要是：时间边缘效应，温度效应，蠕变，材料厚度的不均匀性和内应力。其中以前三者影响较大。

为了提高平面光弹性试验的精度，我们对自制的环氧树脂光弹材料的前三种性能进行了研究。并寻求减小它们对试验精度影响的方法。其中关于“时间边缘效应的研究”已提出报告[10]。本文中只总结关于蠕变和温度效应的试验研究结果。

在这些试验中采用了以下两种配方的材料

第一种，以S-H-634表示 环氧树脂634*100份（重量份）

顺丁稀二酸酐，30份（重量份）

苯二甲酸二丁脂	5 份(重量份)
第二种, 以SB-H-634表示	环氧树脂 634 [*] 100份(重量份)
顺丁稀二酸酐、	26.8份(重量份)
磷苯二甲酸酐	13.0份(重量份)
苯二甲酸二丁脂	5 份(重量份)

根据第一部分的結論可知, 这两种材料的性能是非常相近的。

I、蠕变

1、力学蠕变和光学蠕变

光弹性材料的应变和双折射率随外力作用时间而变化的现象称为蠕变。通常在恒定的应力下, 应变随时间的变化称为力学蠕变, 条纹(即双折射率)随时间的变化称为光学蠕变。

环氧树脂光弹性材料和其他光弹性材料一样, 不仅有力学蠕变, 也有光学蠕变。

在我们的试验中, 首先对材料的相对力学和相对光学蠕变进行了测定。图11是三块环氧树脂光弹性材料的相对力学和相对光学蠕变曲线。其中力学蠕变是用纯弯梁在恒定弯矩作用下挠度随时间的变化来测定的, 光学蠕变则采用纯拉伸试棒在恒定拉力作用下条纹随时间的变化来测定。

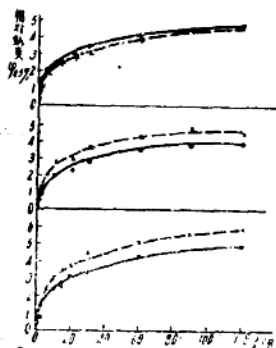


图11、三块材料的相对力学和相对光学蠕变曲线

$$\Phi_{0.5} = \frac{m_t - m_{0.5}}{m_{0.5}} \times 100 \text{ 或 } = \frac{e_t - e_{0.5}}{e_{0.5}}$$

$\times 100$, $m_t, m_{0.5}$, 加荷 t 分和 0.5 分时 t cm 厚度内的条纹数, $e_t, e_{0.5}$, 加荷 t 分和 0.5 分时的挠度, 试验温度 12°C , 试验应力 $\sigma = 180 \text{ kg/cm}^2$ 。
 $\times$ 相对力学蠕变, $\circ$ 相对光学蠕变。

由图11可见, 相对力学蠕变和相对光学蠕变 $\Phi_{0.5}$ 随时间增长的规律是相似的。蠕变的生长速度在最初的几分钟特别快, 然后逐渐减慢。因此 2 小时的 $\Phi_{0.5}$ 值只有 10 分钟的二倍。

在各个时间下相对力学蠕变和相对光学蠕变的数值是不相等的, 但都近似地成比例。相对力学蠕变可能比相对光学蠕变大(图11-1, 2), 也可能小(图11-3)。但相差的数值不太大, 均在 10~15% 以内。由于只有光学蠕变直接影响光弹性试验, 故我们以下的试验主要是对光学蠕变进行的。

从我们多次试验的结果来看, 在同样加载时间下不同批的环氧树脂光弹性材料的光学蠕变是大致相近的。表 8 是对 11 块材料试验的结果。可以看出, 在 $10^\circ\sim 15^\circ\text{C}$ 下, 加载 2 小时的 $\Phi_{0.5}$ 约为 3.4~5.2%, 在 30°C 下则为 4.1~6.7%, 可见温度愈高, 光学蠕变愈大。同时还可注意到, 多次退火的材料蠕变特别大。

表8 十一块不同批的环氧树脂光弹性材料2小时的相对蠕变 $\varphi_{0.5}^*$ 。

组号	材 料	试 件 号	硬 化 工 艺	2 小时的 $\varphi_{0.5}$	
				温度 $T=10\sim 15^{\circ}\text{C}$	温度 $T=30\sim 26^{\circ}\text{C}$
1	SB-H-634	64-15-2	110°C/12hr + 130°C/3hr	4.2	6.3
		64-16-2		3.9	6.1
		64-17-2			
2	S-H-634	64-15-1	120°C/12hr + 130°C/2hr	4.9	5.4
		64-16-1			6.7
		64-17-1			6.1
3	S-H-634	64-04-1	工艺未严格控制, 大致为:	3.4	5.5
		60-24-2	100~110°C/8~12hr +	3.9	4.1
		60-05-1	130°C/2~6hr	5.15	
4	S-H-634	62-xx-x	在100~110°C/8~12hr固化		9.04
		64-17-2	后, 经多次退火处理。	6.61	8.3

* $\varphi_{0.5}$ 见图11注

△表示在110°C下硬化12小时, 在130°C下退火3小时。

2、綫性蠕变和非綫性蠕变

材料的光学蠕变量若与应力成正比, 則是綫性光学蠕变。在这种情况下模型上不同应力的地区有着相同的相对蠕变, 因此何任时间下, 条纹都与应力呈綫性关系、条纹图形与加荷瞬間的图形成比例。这时的条纹图仍然能够正确地反映应力分布的规律。如果在同样的时间下测定条纹值 σ_{10} , 也能正确地确定应力值的大小。

材料的光学蠕变量若与应力不成正比, 則蠕变是非綫性的, 在这种情况下, 应力不同地区, 相对蠕变也不同, 在同样加荷时间下, 应力一条纹間不呈綫性关系, 条纹图形与加荷瞬間的条纹图形不呈比例, 因而也就不能正确反映应力分布的规律了。

由此可见, 非綫性蠕变所引起的误差要复杂得多。这是我们所不希望的。

环氧树脂光弹性材料的光学蠕变究竟是綫性的还是非綫性的呢? 为了弄清这一問題, 我们采用两根不等截面的拉伸试棒, 观察不同应力下光学蠕变的发展情况。试棒A的应力范围是110~350kg/cm², 试棒B是50~120kg/cm²。图12是各种加荷时间下试棒A的条纹图形。图12中, $t=0$ 的条纹图的拍摄是比较难于控制的, 为了校核又拍摄了卸荷瞬間的条纹图, 图13和图14是由此试验获得的不同应力下的相对光学蠕变曲线和不同时间下的应力一条纹曲线。结果