

增韧剂对环氧体系耐热、力学及介电性能的影响

张相一¹, 刘建, 门薇薇, 王志强, 轩立新

(中国航空工业集团公司济南特种结构研究所, 高性能电磁窗航空科技重点实验室, 山东济南 250023)

摘要: 本文研究了不同增韧剂对 E-51/双氰胺体系耐热、力学、介电和吸湿性能的影响情况。采用 DSC 测试了各体系的反应性能和耐热情况, 测试了固化物的弯曲强度、弯曲模量和冲击强度以表征体系的韧性, 测试了材料的介电性能和吸湿性能, 对开发高韧性低介电复合材料用树脂基体具有一定的指导意义。结果表明, 三种增韧剂对固化体系的反应性影响不大, 但是高分子量环氧树脂和高性能热塑性树脂 PEK-C 可以保证在增韧的同时不降低体系的耐热性。三种增韧剂中, 高分子量环氧树脂和 PEK-C 对体系的增韧效果更为明显, 体现在弯曲性能和冲击强度的大幅提高。三种增韧体系的介电常数均比未增韧的低, 都属于较低的水平。采用 E-20 增韧 E-51 体系的介电常数和介电损耗正切值最低。且增韧后, 各树脂体系的吸湿速率和吸湿总量均比未增韧体系要小。

关键词: 环氧树脂; 增韧; 介电性能; 吸湿性能

The Effect of Toughening Agents on Heat-resistance, Mechanical and Dielectric Properties of Epoxy Resins

Zhang Xiangyi, Liu Jian, Men Weiwei, Wang Zhiqiang, Xuan Lixin

(Research Institute for Special Structures of Aeronautical Composites AVIC, The Aeronautical Science Key Lab for High Performance Electromagnetic Windows, Ji'nan, Shandong, China, 250023)

Abstract: This paper discussed the effects of different toughening agents on heat resistance, mechanical properties, dielectric properties and moisture absorption properties of E-51/Dicy systems. Based on DSC results, we discussed the reactivity and heat resistance of the four systems. The bending properties and impact strength were tested to reveal the toughness of the resins. The dielectric properties and moisture absorption were also evaluated. The results revealed all the three toughening agents could increase the impact properties and decrease the dielectric constant, meanwhile moisture absorption was lower than the untreated sample. JER 1256 and PEK-C had more obvious effects on toughness and could also keep the heat resistance. The result of E-20 system showed the lowest ϵ and $\tan\delta$.

Keywords: epoxy resin; toughen; dielectric property; moisture absorption

1 引言

先进树脂基复合材料由于其卓越的力学性能、耐热性及结构的可设计性而广泛应用于航空航天、轨道交通、体育休闲、机械建筑等众多领域, 随着科技的进步各领域对复合材料的性能也提出了更高的要求。电磁窗作为飞行器的结构部件, 同时也是飞行器的透波功能部件, 其性能优劣直接影响到雷达系统的性能^[1]。近年来, 随着高超声速飞机、电子战飞机、隐形飞机等新型装备的需求, 对与之匹配的高性能电磁窗提出了更高的性能要求。电磁窗用先进树脂基复合材料首先要求材料必须满足低的介电常数和低的介电损耗, 只有这样才能使得电磁窗能够拥有良好的电性能。电磁窗材料对“结构-功能一体化”的要求越来越高, 材料不仅仅要满足功能上的要求, 同时也要满足结构所提出的需求。

¹作者简介: 张相一 (1983—), 男, 山东济南人, 博士。研究方向: 高性能纤维表面改性、高性能树脂基体开发及先进树脂基复合材料研究。 Tel: 0531-85665135, 15621850209。 E-mail: xyzstudy@qq.com

常用作电磁窗材料的树脂基体有高性能环氧树脂、氰酸酯树脂、双马来酰亚胺树脂、酚醛树脂等^[2]。其中环氧树脂具有固化方便、收缩率低、粘结力好、力学性能好、电性能优良、尺寸稳定等优点，是目前复合材料领域应用最多的树脂基体。但是，环氧树脂也存在着质脆、制备的复合材料抗冲击韧性差等缺点，在很大程度上限制着环氧树脂的应用。因此，对环氧树脂体系进行增韧改性是目前研究的热点。环氧树脂增韧的途径有很多种，从固化物结构上来说，选用高环氧当量的环氧树脂以降低交联密度可以在一定程度上改善环氧树脂的韧性，但是往往会以牺牲耐热性为代价。选用高分子量聚合物来增韧环氧树脂，一般都会取得较好的增韧效果，然而改性后环氧树脂的耐热性则很大程度上与增韧组分的耐热等级有关，例如橡胶弹性体（如丁腈橡胶等）可以很有效地改善环氧树脂的韧性，但是体系的 T_g 也会有明显的降低。目前，利用高性能热塑性树脂对环氧树脂体系进行增韧改性仍然是工程上最常见的途径。常用作增韧剂的热塑性树脂基体包括聚醚砜（PES）、聚醚酰亚胺（PEI）、聚砜（PSF）、聚醚醚酮（PEEK）等^[3-5]。

对于电磁窗材料而言，对树脂基体的研究不仅仅是其力学方面的研究，还要兼顾着电性能方面的情况，以期得到综合性能优异的材料体系。本文选择了双酚 A 型固体环氧树脂（E-20）、高分子量苯氧树脂（JER 1256）及高性能热塑性聚芳醚酮树脂（PEK-C）作为增韧剂，对双酚 A 型 E-51 环氧树脂进行增韧改性。考察了各树脂体系的反应性能、耐热性能、力学性能（弯曲性能和冲击性能）、介电性能和吸湿性能，对开发高韧性低介电复合材料用树脂基体具有一定的指导意义。

2 实验部分

2.1 原材料

(1) E-51（双酚 A 型环氧树脂）：无色液体，环氧当量 184~195 g/mol，黏度（25℃）10000~16000 cPs，江苏南通星辰合成材料有限公司提供；

(2) E-20（双酚 A 型环氧树脂）：无色固体，环氧当量 454.5~555.6 g/mol，软化点 65~75℃，江苏南通星辰合成材料有限公司提供；

(3) JER 1256（高分子量环氧树脂），淡黄色固体，环氧当量 7800 g/mol，上海众司实业有限公司提供；

(4) PEK-C（含酚酞侧基的热塑性聚芳醚酮树脂），浅黄色粉末，比浓黏度 77 ml/g， T_g 约 231℃，徐州工程塑料厂提供。其化学结构式见图 1 所示；

(5) 固化剂：双氰胺(Dicy)，粒径 5 μ m，熔点 210℃，上海众司实业有限公司提供；

(6) 促进剂：Anyhard 3030P,粒径 10 μ m，熔点 125℃，上海众司实业有限公司提供。

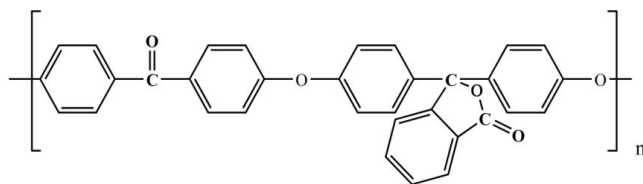


图 1 PEK-C 的化学结构式。

2.2 浇铸体制作

本实验共研究了四种环氧树脂体系，分别是 E-51 树脂体系（标记为 A），E-51/E-20 树脂体系（标记为 B），E-51/JER 1256 体系（标记为 C），E-51/PEK-C 体系（标记为 D）。除 A 体系外，增韧组分在各体系中的质量分数均为 15%。

将树脂、增韧剂、固化剂按照一定的比例称量，一定温度下搅拌一段时间，待增韧组分全部溶解且混合均匀后倒入涂有脱模剂的模具中，将模具放在烘箱里，按照一定的工艺进行固化。自然冷却至室温，脱模得到标准试样。

2.3 分析与测试

(1) 固化放热特征温度及玻璃化转变温度 (T_g) 测试，DSC 法，采用 NETZSH DSC 204F1 差示扫描量热仪， N_2 气氛保护，扫描温度范围为室温至 350℃；

(2) 介电性能测试，波导短路法，测试频率为 10 GHz；

(3) 力学性能测试，弯曲性能利用万能试验机进行测试，采取 ASTM D790 标准，冲击性能利用简支梁式摆锤冲击试验机进行测定，采用 GB/T 2571-1995 标准。

(4) 吸湿率测试，水浸法，GB/T 1034-1998。

3 结果与讨论

3.1 树脂体系反应性及耐热性研究

差示扫描量热法 (DSC) 可以通过监测反应放热峰的情况对树脂基体的反应性能进行研究，另外 DSC 也可以扫描出玻璃化转变温度 (T_g) 以表征体系的耐热性能^[6]，数据见表 1 所示。从表中数据可以看出，四种体系的反应放热峰的情况差别不是很大。

表 1 四种树脂体系的 DSC 结果

树脂体系	Onset (°C)	Peak (°C)	Final (°C)	ΔH (J/g)	T_g (°C)
A	146.7	149.8	155.2	415.1	114.5
B	142.0	147.3	156.6	361.2	97.6
C	140.6	147.6	162.4	345.8	115.8
D	147.2	151.7	158.3	372.1	120.9

相对于 A 体系来说，用高环氧当量的 E-20 (B) 及 JER 1256 (C) 来增韧，放热峰提前了 4~6℃，而终止反应温度却推后了，这说明环氧型增韧剂的加入可以使得反应提前进行，但是反应剧烈程度相对缓和了，这可能是由于高环氧当量的环氧型增韧剂反应活性不如 E-51，致使反应变缓。相对于 A 体系，B、C 的反应放热量也有所降低，这可能是环氧当量升高，环氧基数目减少，反应热降低。对于 D 体系来说，由于热塑性树脂的加入，体系的黏度增大很多，分子链移动较为困难，活性基团之间的反应难度较大，导致放热峰相对 A 体系整体右移，且因为 PEK-C 不参与固化反应（相当于环氧树脂和固化剂的质量分数减少）而使得放热量下降。

环氧当量的增大，分子中环氧基之间的距离变大，必然导致固化物交联密度的降低，从而使得固化物的耐热性降低，表现在玻璃化转变温度 (T_g) 下降。如果树脂体系中加入 T_g 高于该体系的组分时，对提高该体系的 T_g 一般能够起到有效的作用^[6-8]。因此，当向 E-51 体系中加入低分子量的 E-20 时，B 体系的 T_g 相对 A 来说有所下降。当加入高分子量的 JER 1256 时，C 体系的 T_g 相对 A 来说略有提高，这是两方面因素平衡的结果，首先 JER 1256 环氧当量较高，固化物的交联密度小，使得固化物 T_g 有降低的趋势；同时，JER

1256 的 T_g 也较高，又在一定程度上对固化物的耐热性进行了“弥补”。高性能热塑性树脂 PEK-C 具有比环氧树脂高得多的玻璃化转变温度，它的加入还可以使得体系的耐热性升高。

3.2 固化物的力学性能

对于航空结构材料，其关键技术指标不仅仅是要满足一定的使用性能，还应该具备一定的力学性能^[9]。环氧树脂在使用过程中，质脆易断裂的缺点很大程度上限制了其在结构材料中的使用。本文选用了三种增韧组分对环氧树脂进行了增韧改性，表 2 表示了各体系的弯曲性能和冲击强度。

从表中数据可以发现，未增韧的环氧树脂体系弯曲性能和冲击强度都是比较差的，用 E-20 增韧后弯曲性能有了较大程度上的提高，但是冲击强度改善并不明显。这可能是因为 E-20 分子链短（分子量约为 1000），不能有效地增韧，它之所以起到一定程度的增韧效果是因为它环氧当量比较高，固化物的交联点密度小。而这种增韧对高性能树脂基体来讲是有所不足的。采用高分子量环氧树脂（重均分子量约为 50000）增韧 E-51，能够很大程度地提高其弯曲强度和弯曲模量，其中弯曲强度的提升率高达 82.25%，冲击强度更是有了 354.2% 的提高。采用高性能热塑性树脂 PEK-C 来增韧 E-51 体系，弯曲强度和冲击强度也有了很大的提高，增长率分别为 72.88% 和 199.7%。

表 2 四种树脂体系的弯曲性能和冲击强度

树脂体系	弯曲强度/MPa	弯曲模量/GPa	冲击强度/J.m ²
A	82.60	2.78	7.64
B	115.1	3.28	12.6
C	150.5	3.43	34.7
D	142.8	3.51	22.9

无论是高分子量环氧树脂，还是热塑性树脂 PEK-C 都很大程度地提高了固化物的韧性，表现在弯曲性能（强度、模量）和冲击强度的提高。这说明，长分子链物质对环氧树脂的增韧效果更为显著。从增韧和耐热性的角度来看，采用高分子量的聚合物（JER 1256 和 PEK-C）增韧环氧树脂可以取得令人满意的结果。

3.3 固化物的介电性能

材料的介电性能对于透波材料来说至关重要，电磁窗材料的介电性能（介电常数和损耗角正切）直接影响电磁窗的电性能。材料的损耗角正切值越大，电磁波能量在透过电磁窗的过程中转化为热量而损耗掉的能量越多。材料的介电常数越大，则电磁波在空气与电磁窗介质壳体分界面上的反射就越大，这就要求电磁窗材料的损耗角正切值和介电常数都尽可能低^[1]。

本文采用波导短路法对四种固化物的介电常数（ ϵ ）和介电损耗正切值（ $\text{tg}\delta$ ）进行了表征，测试结果如表 3 所示。

由表 3 数据可以看出，三种增韧体系的介电常数均比未增韧的低，都属于较低的水平。采用 E-20 增韧 E-51 体系的介电常数和介电损耗正切值最低。采用 PEK-C 增韧的树脂体系，其介电常数和介电损耗都比高分子量环氧树脂 JER 1256 增韧体系的低，这有可能是由于 JER 1256 结构的多-OH 特征所致。另外，聚合物分子加入后，“穿插”于之前的空隙

中，导致固化物的自由体积减小，不利于电性能的提高。树脂的介电性能，一方面取决于其化学本质，另一方面也与其在固化过程中所形成的结构有关。因此对增韧剂的比例及增韧后树脂体系的固化工艺进行调整优化，可以获得更佳的综合性能。

表 3 四种树脂体系的介电性能

树脂体系	$\epsilon/10\text{ GHz}$	$\text{tg}\delta/10\text{ GHz}$
A	3.24	0.026
B	2.99	0.023
C	3.11	0.028
D	3.07	0.024

3.4 固化物的吸湿性能

高性能树脂是作为先进树脂基复合材料的基体使用的，在各种环境因素中，引起复合材料老化的重要因素主要有湿与热。大多数树脂基复合材料（尤其是极性较大的树脂基体）都比较容易吸湿，此时，热更会促进吸湿速率。水分的存在还会塑化基体树脂，使得基体的 T_g 降低，削弱了复合材料的耐高温性能^[10]。此外，树脂基体吸湿以后，对复合材料的介电性能也会产生不利影响，会产生对透波复合材料的介电常数和损耗角正切值变大，从而影响构件的透波性能。因此，有必要对各树脂体系固化物的吸湿性能进行监测。图 2 表示了各树脂体系在水中浸泡 24h 的吸湿情况，每 2h 测试一次，这样就得到了各固化物的吸湿速率情况和 24h 内吸湿总量的变化情况。

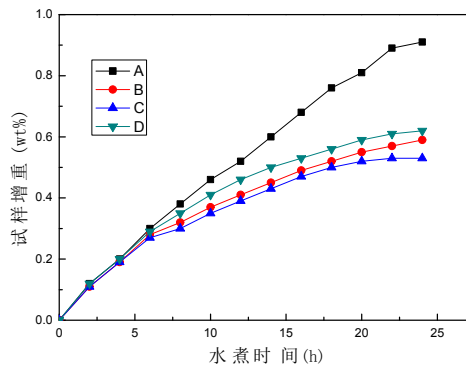


图 2 不同增韧体系固化物的吸湿性

从图 2 可以看出，增韧前后固化物的吸湿情况发生了较大的变化。从吸湿速率方面来看，各树脂体系都是随时间变化吸湿速率呈现先快后慢的变化趋势，在测试后期吸湿速率都比较缓慢。树脂固化物的吸湿一方面是由于分子中存在着极性的原子或基团，这些极性原子如 O、N 等都可能和 H_2O 分子产生范德华力甚至氢键；另一方面，树脂固化物中存在一定的空隙，形成的毛细作用可以使得水分从环境中吸入到树脂内部。最初的大吸湿速率阶段，是水分子进入到材料内部的自由体积的过程，遵循 Fick 定律，极性基团的作用可以推动这个过程的发生。当吸湿过程进行了一段时间以后，范德华力和这种毛细作用都逐渐减弱，所以吸湿速率逐渐减缓。对于 B 体系，环氧当量高，极性基团比 A 体系少，所以范

德华力或氢键的情况就少很多，也就使得其吸湿率较低。对于 C、D 体系，高分子链可以“穿插”与固化物结构中，自由体积减少可以使得吸湿率更低。

4 结论

(1) 三种增韧体系对 E-51/Dicy 体系的固化反应性没有太大的影响，采用高性能热塑性 PEK-C 增韧可以使得固化物的 Tg 升高，选用高环氧当量的 E-20 增韧会导致体系耐热性下降。

(2) E-20 的加入能使体系韧性略有改善，但是幅度很小。高分子量环氧树脂 JER 1256 和 PEK-C 树脂能够很大程度地提升树脂体系的弯曲性能和冲击强度。

(3) 三种增韧体系的介电常数均比未增韧的低，都属于较低的水平。采用 E-20 增韧 E-51 体系的介电常数和介电损耗正切值最低。

(4) 增韧后，各树脂体系的吸湿速率和吸湿总量均比未增韧体系要小。

5 参考文献

- [1] 济南特种结构研究所主编.航空电磁窗技术[M].北京:航空工业出版社,2013.
- [2] 益小苏,杜善义,张立同.复合材料手册[M].北京:化学工业出版社,2009.
- [3] 陈平,刘胜平,王德中.环氧树脂及其应用[M].北京:化学工业出版社,2011.
- [4] 孙曼灵.环氧树脂应用原理及技术[M].北京:机械工业出版社,2002.
- [5] 刘立朋,安学锋,张明,等.改性聚芳醚酮增韧环氧树脂研究[J].热固性树脂.2013,28(5):24-28.
- [6] 金日光,华幼卿.高分子物理[M].北京:化学工业出版社,2004.
- [7] 赵景丽,李河清.国内提高环氧树脂耐热性的研究进展[J].工程塑料应用.2005,33(8):68-70.
- [8] 曾小亮,刘甲,熊远钦,等.高耐热性环氧树脂的研究进展[J].化工进展.2009,28(6):986-990.
- [9] 黄新跃,胡本润,陈新文.航空材料的力学行为[M].北京:国防工业出版社,2012.
- [10] 范金娟,程小全,陶春虎.聚合物基复合材料构件失效分析基础[M].北京:国防工业出版社,2011.