

# 吸收剂填充体系的反应特性研究

许健翔 刘俊能

(北京航空材料研究院 北京 100095)

**摘 要** 对一种常用吸收剂填充的树脂混合体系的反应特性进行了研究,结果表明,吸收剂含量变化影响树脂混合体系的活化能、反应热、反应程度、凝胶时间。通过对吸收剂表面物质研究发现,吸收剂表面存在着与树脂体系发生反应的活性物质,引起吸收剂填充混合体系的反应特性发生变化。

**关键词** 吸收剂,吸波材料,反应特性

## Reaction Characteristics of Resin System Filled with E-M Wave Absorbing Agent

Xu Jianxiang Liu Junneng

(Beijing Institute of Aeronautical Materials Beijing 100095)

**Abstract** Reaction characteristics of the resin system filled with absorbing agent in common use are studied. Experimental results show that the content of absorbing agent may affect activation energy, heat of reaction, extend of reaction and gel time of the resin mixture. Through studying on surface substance of the absorbing agent, it is indicated that the active substance on the surface of the absorbing agent reacts with the resin, and results in change of the reaction characteristics of the mixture.

**Key words** Wave absorbing agent, Wave absorbing material, Reaction characteristic

### 1 前言

在吸波材料中起关键作用的吸收剂不仅决定着吸波材料的电磁性能,而且影响着吸波材料的其它性能。吸收剂的粒径、形貌、分散程度、填充量及其与基料的结合情况将对吸波材料的吸波性能、物理机械性能及反应特性产生很大的影响,其中吸收剂对吸波材料反应特性的影响是研制吸波材料的重要课题之一。本文选用一种常用吸收剂,以高性能四官能团环氧树脂为基体,研究了该种吸收剂对其填充的树脂混合体系反应特性的影响。

### 2 实验部分

#### 2.1 原材料

(1) 4,4'-二氨基二苯基甲烷四缩水甘油醚

(TGDDM); (2) 4,4'-二氨基二苯基砒(DDS); (3) 吸收剂为超细铁粉。

#### 2.2 反应特性测定

##### 2.2.1 配方

研究实验用不同吸收剂含量对吸收剂混合体系见表1。

表1 吸波混合体系配方

Tab. 1 Resin systems filled with various absorbing agent content

配方代号	吸收剂含量*/份
A-1	0
A-2	5
A-3	10
A-4	20
A-5	30

\*以树脂体系的质量为100份。

收稿日期:2001-07-06;修回日期:2001-08-01

许健翔,1964年出生,硕士,主要从事结构吸波复合材料的研究工作

### 2.2.2 测试

取各配方体系混合物 20 mg 左右于已恒温(温度控制在  $\pm 2$ ) 的凝胶时间测试盘上,测定各配方的凝胶时间。凝胶时间以混合体系开始拉出丝到最终拉不出丝的时间间隔(以 min 计)为标准。

用差示扫描量热仪(DSC)测定不同配方的反应热、活化能。扫描速度为 20 /min,用 X 射线光电子分析仪(ESCA750)测定吸收剂的表面物质。

## 3 结果与讨论

### 3.1 凝胶时间

图 1 为不同配比混合体系凝胶时间与温度的关系曲线。该吸液剂混合体系在同一温度下的凝胶时间与纯 TGDDM/DDS 体系相比明显变短,且随超细铁粉含量的增加凝胶时间变得更短。填充理论认为,填料的加入将对树脂中的反应分子产生屏蔽,混合体系的凝胶时间与纯树脂体系相比变长。超细铁粉填充的树脂混合体系凝胶时间变短说明超细铁粉有可能参与或促进了树脂分子间的化学反应。

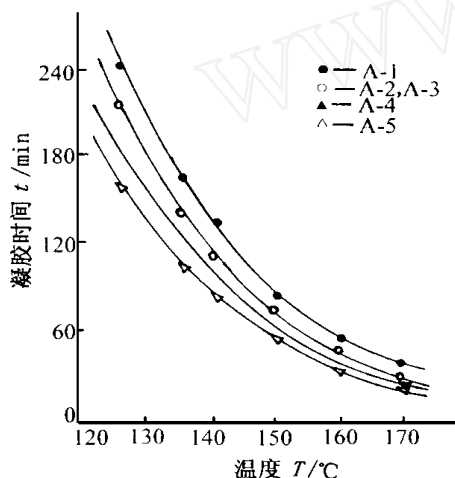


图 1 吸收剂含量与凝胶时间的关系曲线

Fig. 1 Gel time vs absorbing agent content

### 3.2 反应热、活化能、反应程度

为了考察吸收剂填充混合体系的反应过程,用 DSC 对混合体系进行分析。图 2 为混合体系的 DSC 曲线,表 2 为不同吸收剂含量混合体系的反应热、活化能、反应程度,假设纯树脂体系测得的反应热是完全反应下释放的热焓,吸收剂混合体系中树脂完全反应的热焓可按下式计算:  $H_{\text{纯}} = H\{1 - [\text{吸收}$

剂份数/(100+吸收剂份数)]}, 反应程度 = ( $H/H_{\text{纯}}$ ) 100%。与纯树脂体系相比,吸收剂混合体系的反应峰前移,反应速率达到最大值后下降相对缓慢,混合体系的反应热减少、反应活化能增大、反应程度下降。

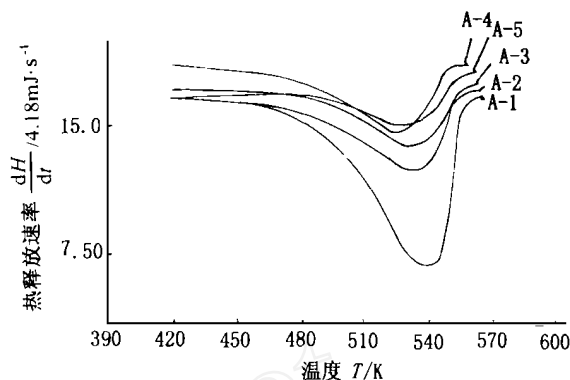


图 2 混合体系的 DSC 曲线图

Fig. 2 DSC curves of the mixture

表 2 混合体系的反应热和活化能

Tab. 2 Reaction heat and activation energy of the mixtures

配方	$H/\text{J g}^{-1}$	$E/\text{kJ mol}^{-1}$	$H_{\text{纯}}/\text{J g}^{-1}$	/ %
A-1	647.9	94	647.9	100
A-2	551.8	106	618.6	89.2
A-3	526.7	112	589.4	89.4
A-4	518.3	100	539.2	96.1
A-5	438.9	98	497.4	88.2

有关填料填充的 TGDDM/DDS 混合体系固化过程研究<sup>[1,2]}</sup>发现,由于填料对树脂中活性分子的屏蔽效应,使反应不易进行,反应程度下降;反应速率达到最大值后,混合体系粘度增大,这种屏蔽效应更为明显,表现在反应速率达到最大值后迅速下降。吸收剂含量增大情况下,反应程度、活化能、反应峰表现出与填料这种屏蔽效应不一致的变化,并在填充比达到一定值时出现突变表明超细铁粉填充的 TGDDM/DDS 树脂体系中,一方面存在着吸收剂对活性分子的屏蔽效应,另一方面吸收剂本身参与并促进了树脂分子间的化学反应。

### 3.3 固化反应过程影响因素探讨

为了进一步弄清超细铁粉影响体系固化反应过

程原因,用 X 射线光电子分析仪对超细铁粉进行表面分析。结果发现超细铁粉表面除了铁的其他化合物外,还含有大量的 FeOOH(图 3)。

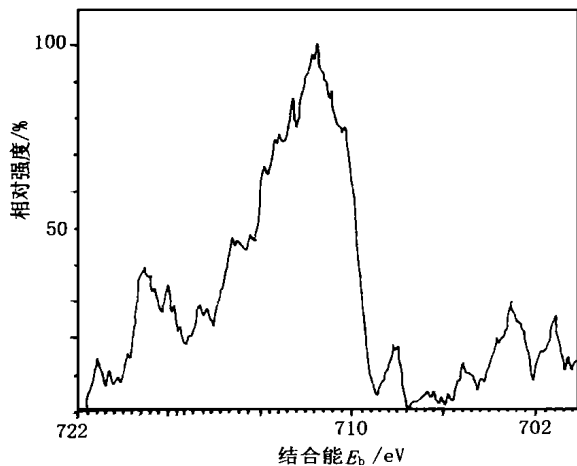


图 3 超细铁粉的 X 射线光电子扫描图谱  
在  $E_b = 711.6 \text{ eV}$  处的峰形图

( $E = 5.6 \text{ eV}$ , 对应物质 FeOOH)

Fig. 3 Enlarging XPS spectrum at  $E_b = 711.6 \text{ eV}$

( $E = 5.6 \text{ eV}$ , the substance would be FeOOH)

关于胺类固化剂与环氧基的反应文献[3,4]表明,主要存在三种反应:伯胺与环氧基的反应;仲胺与环氧基的反应;羟基与环氧基或环氧基之间的反应。前两种反应为较低温度下的反应,并受到羟基的催化作用,后一种为较高温度下的反应。一般含有氢给予体的物质都可以加速环氧基与胺的反应。由此可推断,超细铁粉中的 FeOOH 参与并催化了树

脂体系中的化学反应,导致了树脂体系凝胶时间缩短,反应峰峰顶温度前移。一方面超细铁粉对树脂的屏蔽效应使树脂间不易发生反应,另一方面超细铁粉表面的活性物质促进了树脂分子之间的反应,两者竞争结果,导致了反应程度、反应峰活化能随混合比的增加而呈现非线性变化。

#### 4 结论

(1) 由于吸收剂的加入,树脂粘度增大,在同等条件下(时间、温度)与纯树脂体系相比,混合体系中活性分子之间的反应不充分。

(2) 由于吸收剂表面存在着参与或对树脂体系起催化作用的物质,使得混合体系的固化过程改变,凝胶时间缩短。

(3) 在研制吸波材料过程中,首先要对吸收剂填充树脂体系的反应特性进行研究,从而制定出合理可行的最佳工艺方案,以达到研制理想的吸波材料部件。

#### 参考文献

- 1 Miller B J. Polymerization behavior of silver-filled epoxy resin by resistivity measurement. Appl. Poly. Sci., 1966; (10): 217 ~ 228
- 2 Jovan Mijovic. Cure kinetics of neat versus reinforced epoxies. J. Appl. Poly. Sci., 1986; (31): 1 177 ~ 1 187
- 3 Jovan Mijovic. Cure kinetics of epoxies formulations of the type used in advanced composites. J. Appl. Poly. Sci., 1984; (29): 1 449 ~ 1 462
- 4 Stark Eric B. Stoichiometric and heating-rate effectson DSC evaluated kinetics for a high-performance epoxy system. Thermochimica Acta, 1984; 77: 19 ~ 33

## W—水基高效合成切削液

机械加工中使用的切削液多为机械油和乳化油水基切削液,其冷却及清洗性能欠佳。尤其是乳化油水基切削液,其中加入的防锈剂多为亚硝酸钠和三乙醇胺,容易生成致癌的亚胺。本成果研制出不含亚硝酸钠的 W—水基高效合成切削液,属浓缩液体,其工作液为微黄色清沏透明液体,具有轻微芳香味。

本切削液配制方便,加入清水 20 倍即可使用。具有优异的防锈、清洗和润滑性能,对表面粗糙度等级有明显降低;该切削液中含 N、S、P、Cl 官能团、酚类和亚硝酸钠,实际无毒;具有防锈性能,可代替工序间防锈;使用和储存期长,不变质不发臭。本切削液性能优良,成本低廉,经济效益显著;本身无毒,有利于环保,可广泛应用于各种机床加工(钻床、磨床)及深孔加工,使用材质黑色金属、铝及铜合金。

· 李连清 ·