

# 新型高强高韧环氧基体树脂体系研究

陶志强<sup>1</sup> 陈伟明<sup>1</sup> 王俊峰<sup>2</sup> 熊艳丽<sup>2</sup> 杨士勇<sup>1</sup>

(1 中国科学院化学研究所,北京 100080)

(2 航天材料及工艺研究所,北京 100076)

**文 摘** 针对航天用碳/环氧大型复合材料结构件的特殊要求,开展了高强高韧耐高温环氧基体树脂体系的研究。在分子水平上,系统研究了环氧树脂体系中各化学组份的化学结构对其综合性能的影响规律,获得兼具高强高韧与耐高温性能的新型环氧基体树脂体系,其树脂浇铸体的拉伸性能和断裂伸长率等较目前商品化的环氧树脂体系有较大程度的提高,并且具有较好的工艺性能,可以满足航天用高性能复合材料的使用需求。

**关键词** 环氧树脂,固化剂,增韧,热塑性树脂

## Novel Strengthened and Toughened Epoxy Matrix Resins

Tao Zhiqiang<sup>1</sup> Chen Weiming<sup>1</sup> Wang Junfeng<sup>2</sup> Xiong Yanli<sup>2</sup> Yang Shiyong<sup>1</sup>

(1 Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080)

(2 Aerospace Research Institute of Materials & Processing Technology, Beijing 100076)

**Abstract** Novel epoxy matrix resins with improved mechanical strength and toughness and good processability have been developed by modification of the basic epoxy resin, curing agent and toughener. The novel epoxy matrix resins, after thermally cured, exhibited good combination of thermal stability, high strength and high toughness, suitable for the fabrication of advanced composites in aviation and space industries.

**Key words** Epoxy resin, Curing agent, Toughening, Thermoplastic resin

### 1 引言

基体树脂在复合材料中起着粘接纤维并传递载荷应力的作用,其耐热性、耐湿热性、冲击韧性、拉伸性能、耐化学腐蚀性等是决定复合材料性能的关键因素<sup>[1]</sup>。环氧树脂由于其优良的力学性能、与纤维界面的粘结性能及成型工艺性能等成为最重要的碳(玻璃)纤维增强树脂基复合材料的基体树脂<sup>[2]</sup>。目前,高性能的碳纤维/环氧复合材料大量而广泛地应用于航天、航空等高新技术领域,在大型复合材料结构件中占有很高的比例<sup>[3]</sup>。

环氧树脂固化后存在内应力大、质脆、耐疲劳性、冲击性能差、耐湿热性较差等缺点,限制了环氧树脂在某些高新技术领域的更广泛应用<sup>[4]</sup>。目前,环氧树脂最常用的增韧方法是通过在树脂体系中加入增韧体来提高固化物的韧性,包括橡胶弹性体、热塑性树脂和液晶聚合物等<sup>[5-7]</sup>。高性能的热塑性聚合物

树脂(包括聚醚醚酮、聚醚酮、聚砜、聚醚酰亚胺等)在增韧环氧的同时不会对其模量度和耐热性产生明显影响,可同时提高复合材料的耐疲劳性、冲击韧性、横向拉伸和层间剪切强度,是目前一个研究活跃的领域<sup>[8-12]</sup>。

本研究工作针对航天用碳/环氧大型复合材料结构件的特殊要求,开展高强高韧耐高温环氧基体树脂体系的研究。通过不同官能团数的环氧混合调整其交联密度,并采用新型含有柔性链段的长链结构芳香族二胺作为固化剂,在树脂体系中加入合适的热塑性树脂增韧,研究了所确定的树脂体系及其固化物的热性能、力学性能及工艺性能。

### 2 实验

#### 2.1 原料

环氧 TGDM(商品牌号 AG-80)、固化剂 DDS 购自上海合成树脂所,环氧树脂 TFE、固化剂 APB、

收稿日期:2007-09-30

作者简介:陶志强,1974年出生,博士,主要从事树脂基复合材料、微电子封装材料和胶黏剂材料的研究

宇航材料工艺 2007年 第6期

— 25 —

BAB自制。热塑性树脂聚砜 PSF购自大连聚砜塑料有限公司,聚醚酮 PEK购自徐州工程塑料厂。

## 2.2 树脂浇铸体的制备

将环氧树脂和固化剂按照一定的比例混合,加热熔融后加入热塑性增韧体,待其溶解后高温下真空脱泡,得到均匀透明的棕色树脂溶液。该树脂可直接用于流变及热性能测试。将树脂胶注入合适的模具中进行热固化,固化程序为 130 /2 h + 150 /1 h + 180 /2 h + 200 /2 h。得到的浇铸体可用于热性能测试和力学性能测试。

将 TGDDM/DDS体系按照同样条件处理,用于对比测试。

## 2.3 分析测试

量热示差扫描(DSC)分析采用TA公司Q100型仪器测定,在氮气环境下测试,测试 $T_g$ 时的升温速率为20 /min,测试固化放热时的升温速率为10 /min。

热重分析(TGA)采用TA公司Q50型仪器测定,在氮气环境下测试,升温速率为20 /min。

动态机械分析(DMA)测试采用Perkin-Elmer DMA7型仪器测定,氮气环境下测试,升温速率为5 /min,测试频率为1.0 Hz, $T_g$ 以损耗角正切(tan)峰值对应的温度表示。

力学性能测试:按GB3354—82,浇铸环氧树脂样条,在Instron 3365型万能试验机上测试。

流变测试采用TA仪器公司的AR2000型流变仪测试,采用了平行板振荡模式测量,平行板直径25 mm,缝隙间距1.0 mm,剪切速率1.5/s,升温速率5 /min。

## 3 结果与讨论

### 3.1 环氧基体树脂体系的设计与优化研究

研究工作以四官能团环氧树脂TGDDM和芳香族二胺DDS为基本树脂体系,将低黏度三官能团环氧(TFE)和新型芳香族柔性二胺(APB和BAB)引入树脂体系以调节其综合性能。首先研究了TFE和APB及BAB的引入对树脂体系固化活性的影响。由图1可以看出,在TGDDM/DDS树脂体系中加入三官能团环氧TFE后提高了体系的固化活性;随着TFE相对含量的增加,低温区的反应放热增强,而高温区的反应放热减弱,反应可在更低温度下进行,说明TFE的固化活性高于TGDDM。同样,从图2可以看出新型柔性二胺(APB和BAB)的活性要高于DDS,反应的放热峰也向低温区移动。图1和图2的结果说明我们设计的新型复合树脂体系较TGDDM/DDS具有更高的固化活性。

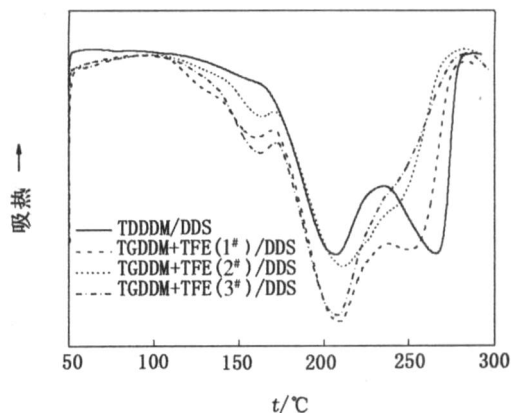


图1 混合环氧体系的固化DSC图谱  
(TFE相对含量 $1^{\#} < 2^{\#} < 3^{\#}$ )

Fig.1 DSC curves of mixed epoxy resins  
(TFE:  $1^{\#} < 2^{\#} < 3^{\#}$ )

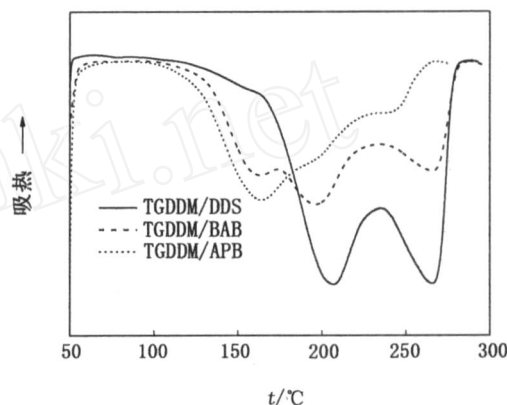


图2 不同固化剂的固化DSC图谱

Fig.2 DSC curves of epoxy resins cured with  
different curing agents

### 3.2 环氧基体树脂体系的流变性能

图3和图4是几种复合环氧基体树脂体系与不同的固化剂体系对树脂流变性能的影响。从中可得出与DSC研究类似的结果。图3表明,随着TFE相对含量的增加,体系的黏度降低,同时凝胶化温度也随之降低。图4表明,APB和BAB作为固化剂不仅固化活性高于DDS,体系的凝胶化温度也随之降低,并且最低黏度也比DDS体系低。表1是各种树脂体系的流变性能数据,从中可以看到引入TFE、APB和BAB后,树脂黏度均有一定程度的降低,有利于在树脂体系中加入增韧体以提高其韧性。

图5比较了传统树脂(TGDDM/DDS)与改性树脂的流变性能。可以看出,未加增韧体的改性树脂黏度明显低于TGDDM/DDS体系,加入增韧体后的改性树脂黏度高于TGDDM/DDS体系,但最低黏度小于10 Pa·s,可满足热熔法工艺的需求。

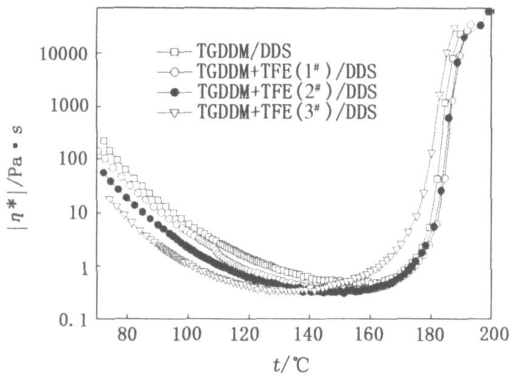


图 3 复合环氧基体系的流变性能 (TFE相对含量 1# < 2# < 3#)

Fig 3 Rheological properties of mixed epoxy matrix resins(TFE: 1# < 2# < 3#)

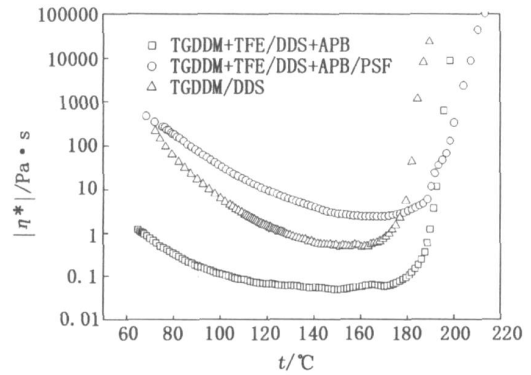


图 4 不同固化剂体系的流变性能

Fig 4 Rheological properties of epoxy resins cured with different curing agents

表 1 环氧树脂体系的流变性能数据

Tab 1 Rheological data of epoxy matrix resins

| 树脂体系                 | 初始黏度 (70 °C) /Pa·s | 最低黏度 /Pa·s | 温度 (最低黏度) / | 凝胶温度 / |
|----------------------|--------------------|------------|-------------|--------|
| TGDDM /DDS           | 324. 8             | 0. 47      | 160. 5      | 179. 6 |
| TGDDM + TFE(1#) /DDS | 152. 6             | 0. 35      | 153. 7      | 182. 0 |
| TGDDM + TFE(2#) /DDS | 56. 98             | 0. 34      | 148. 6      | 183. 5 |
| TGDDM + TFE(3#) /DDS | 31. 0              | 0. 35      | 133. 6      | 177. 8 |
| TGDDM /APB           | 9. 7               | 0. 42      | 110. 6      | 142. 9 |
| TGDDM /BAB           | 11. 0              | 0. 23      | 127. 1      | 167. 7 |

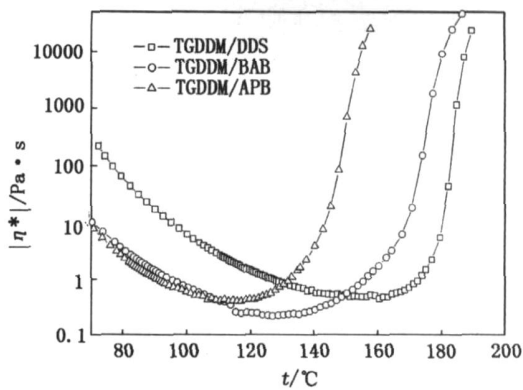


图 5 改性树脂的流变谱图

Fig 5 Rheological curves of modified epoxy resins

表 2 各种环氧树脂体系浇铸物的热性能数据

Tab 2  $T_g$  of epoxy matrix resins

| 树脂体系                       | $T_g$ / |
|----------------------------|---------|
| TGDDM - DDS                | 242. 6  |
| TGDDM + TFE/DDS + APB      | 223. 4  |
| TGDDM + TFE/DDS + BAB      | 223. 8  |
| TGDDM + TFE/DDS + APB /PSF | 216. 8  |
| TGDDM + TFE/DDS + APB /PEK | 211. 0  |
| TGDDM + TFE/DDS + BAB /PSF | 221. 7  |
| TGDDM + TFE/DDS + BAB /PEK | 214. 9  |

从图 6 的 DMA 谱图比较, TGDDM/DDS 改性树脂体系和加入增韧体的改性树脂体系的  $T_g$  ( $\tan \delta$ ) 分别是 268.0、235.4、234.8, 与原有体系相比, 改性树脂体系虽然  $T_g$  有所下降, 但仍然具有较好的耐热性能, 而它们的储能模量处于同一个水平, 没有太大的变化。

### 3.3 树脂浇铸体的热性能

采用 DSC 研究了各种树脂固化物的  $T_g$  (表 2)。可以看出, 复合树脂体系对固化物的热性能具有一定程度的影响,  $T_g$  下降了约 20, 这是因为所设计的树脂体系为四官能团环氧与三官能团环氧树脂的混合物, 并且采用了含有柔性链段且分子链段较长的新型二胺固化剂, 所以固化物具有较低的交联密度; 加入热塑性增韧体后, PEK 体系比 PSF 体系  $T_g$  要下降的多一些, 可能是由于其热塑性树脂本身的耐热性能不同造成的。各种树脂的  $T_g$  (DSC) 都在 210 以上, 说明这些复合树脂体系具有较好的耐热性能。

宇航材料工艺 2007 年 第 6 期

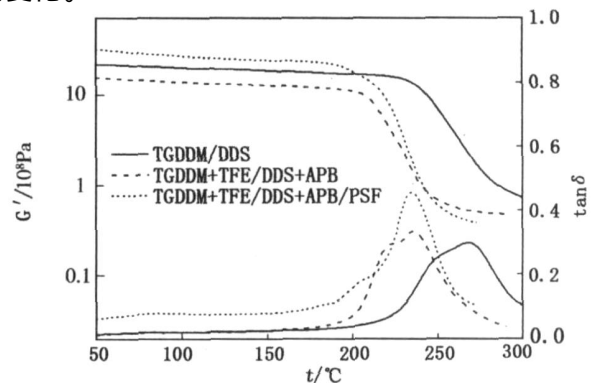


图 6 改性环氧基体树脂的 DMA 谱图

Fig 6 DMA curves of modified epoxy matrix resins

图 7 中分别是 APB 和 BAB 作为固化剂的改性树脂及加入增韧体的改性树脂的 TGA 谱图。在 300 以前各种树脂体系都没有明显的失重,因为热

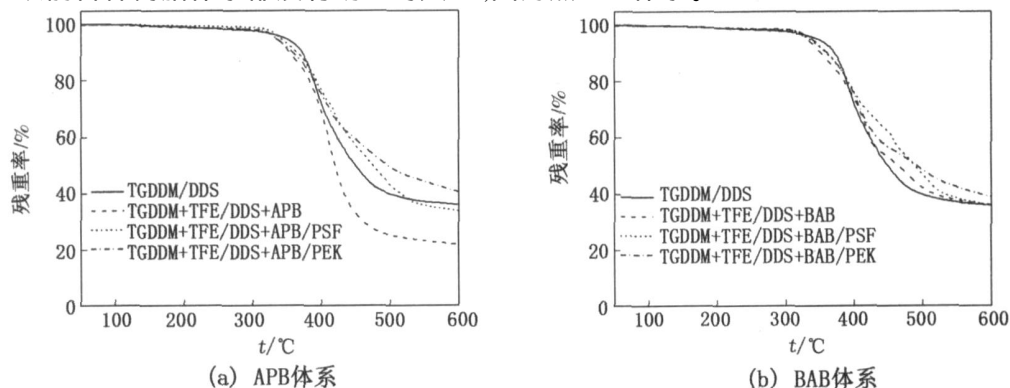


图 7 不同固化剂体系的 TGA 谱图

Fig 7 TGA curves of epoxy matrix resins

### 3.4 树脂浇铸体的力学性能

改性树脂与 TGDDM/DDS 力学性能的测试结果见表 3。从中可以看出,所设计的改性树脂与 TGDDM/DDS 相比,力学性能有了一定程度的提高。拉伸强度从 50.6 MPa 提高到 72.9~73.8 MPa,断裂伸长率从 1.1% 提高到 2.2%~2.3%,说明引入的三官能团环氧和含有柔性链段且分子链段较长的新型二胺固化剂通过调整交联密度和提供韧性链段,可以很好的起到增韧的效果;在加入增韧体后改性树脂体系的力学性能有了进一步的提高,拉伸强度最高可达 81.8 MPa,断裂伸长率提高到 3.1%。热塑性树脂具有韧性好、模量高和耐热性好等特点,对树脂体系具有很好的增韧效果,尤其是断裂伸长率明显提高。

表 3 改性树脂固化物的力学性能

Tab 3 Mechanical properties of modified resins

| 树脂体系                        | 拉伸强度 | 拉伸模量 | 断裂伸长率 |
|-----------------------------|------|------|-------|
|                             | /MPa | /GPa | /%    |
| TGDDM - DDS                 | 50.6 | 5.3  | 1.1   |
| TGDDM + TFE/DDS + APB       | 72.9 | 4.2  | 2.2   |
| TGDDM + TFE/DDS + BAB       | 73.8 | 4.3  | 2.3   |
| TGDDM + TFE/DDS + APB / PSF | 81.8 | 3.1  | 3.1   |
| TGDDM + TFE/DDS + APB / PEK | 78.3 | 3.4  | 2.8   |
| TGDDM + TFE/DDS + BAB / PSF | 79.1 | 3.4  | 2.9   |
| TGDDM + TFE/DDS + BAB / PEK | 71.0 | 3.1  | 3.0   |

### 4 结论

在高耐热的 TGDDM/DDS 环氧树脂体系中引入三官能团环氧树脂以及柔性芳香族二胺作为固化剂,同时通过热塑性树脂增韧,得到的新型环氧基体树脂体系不但具有高的耐热性能,同时其拉伸性能和韧性等都较传统的 TGDDM/DDS 体系有较大程度的提高,其拉伸强度最高可达 81.8 MPa,断裂伸长率提高

到 3.1%;并且具有较好的工艺性能,可以满足航天用高性能复合材料的需求。

### 参考文献

- 1 焦剑,蓝立文,狄西岩.高性能环氧树脂基体的发展.粘接,2000;21(2):33~39
- 2 游敏,郑小玲,熊惟皓.用于复合材料和结构胶粘剂的环氧树脂研究进展.材料导报,2002;16(6):52~54
- 3 王汝敏,蓝立文.先进复合材料用热固性树脂基体的发展.热固性树脂,2001;16(1):36~38
- 4 张龙彬,朱光明.环氧树脂增韧的研究进展.塑料科技,2004;32(6):57~61
- 5 乌云其其格.复合材料基体用环氧树脂增韧研究.工程塑料应用,2001;29(11):50~52
- 6 熊艳丽,王汝敏,郑刚等.环氧树脂增韧改性研究进展.中国胶粘剂,2005;14(7):27~32
- 7 梁伟荣,王惠民.热致液晶聚合物增韧环氧树脂的研究.玻璃钢/复合材料,1997;24(4):3~4
- 8 王晓洁,张炜.热塑性树脂改性环氧基体配方研究.宇航材料工艺,1999;29(2):21~23
- 9 戴李宗,傅喧.热塑性工程塑料对环氧树脂增韧改性研究.热固性树脂,1997;12(4):37~41
- 10 Yun Nam Gyun, Won Yong Gu, Kim Sung Chul Toughening of carbon fiber/epoxy composite by inserting polysulfone film to form morphology spectrum. Polymer, 2004; 45 (20): 6 953 ~ 6 958
- 11 吴先国,崔峻,唐晓林等.聚醚酰亚胺改性 TGDDM 环氧树脂的相分离研究.高等学校化学学报,2000;12(8):1 305 ~ 1 308
- 12 Bonnaud L, Pascault J P, Sautereau H. Kinetic of a thermoplastic-modified epoxy-aromatic diamine formulation: modeling and influence of a trifunctional epoxy prepolymer European Polymer Journal, 2000; 36 (7): 1 313 ~ 1 321

(编辑 任涛)

宇航材料工艺 2007年 第6期