

稀释剂对耐高温环氧树脂性能的影响

白天^a 郭安儒^b 李瑞杰^b 刘畅^c 肖德海^{c*}

(^a海军驻北京地区特种导弹专业军事代表室 北京 100076;

^b航天材料及工艺研究所 北京 100076; ^c中国科学院长春应用化学研究所 长春 130022)

摘要 采用3,4-环氧环己基甲基-3,4-环氧环己基甲酸酯(2010P)作为*N,N,N',N'*-四环氧丙基-4,4'-二氨基二苯甲烷环氧树脂(AG-80)/六氢苯酐(HHPA)固化体系的稀释剂。通过粘度、拉伸、高温剪切、示差扫描量热法(DSC)以及高倍显微镜等技术手段及方法,考察稀释剂含量对环氧树脂的粘度、力学性能和热性能的影响,研究了稀释剂与环氧树脂之间的相互作用。结果表明,2010P可以显著提高树脂的流动性。随着2010P含量的增加,体系的拉伸强度会呈现先上升后下降的趋势,在质量分数25%时达到最大值。DSC结果显示,2010P的加入会降低AG-80的玻璃化转变温度,但适量的加入可以进一步提高AG-80环氧树脂在高温条件下的粘接性能。当2010P的质量分数为30%时,树脂在200℃的剪切强度可达到13.78 MPa。

关键词 稀释剂;耐高温环氧树脂;拉伸性能;高温剪切强度;热性能

中图分类号:O631.2

文献标识码:A

文章编号:1000-0518(2016)12-1401-07

DOI:10.11944/j.issn.1000-0518.2016.12.160373

环氧树脂(Epoxy Resin)由于其含有的活泼基团易于与各种固化剂发生交联反应生成具有一定内聚力的网状聚合物,因此具有良好的粘接性、稳定性、耐磨性、电绝缘性、加工性以及较低的固化收缩率和较高的机械强度^[1-6],可广泛应用于航天航空、建筑、电子、机械等众多领域^[7-8]。但是,由于环氧树脂固化后的交联密度高,其产品存在质脆、耐热以及耐冲击性能差等缺点,并且在常温下粘度较大,流动性差,使其实际应用受到一定的限制^[9]。因此,研制出具有耐高温、耐冲击、高强度的新型环氧树脂,不仅可以拓展环氧树脂产品的应用范围,而且可以提高其在高性能胶粘剂市场中的竞争力。

其中一种广泛应用的耐高温环氧树脂是*N,N,N',N'*-四环氧丙基-4,4'-二氨基二苯甲烷环氧树脂,也称AG-80,这类环氧树脂的特点是多官能度、粘度低、活性高、粘结性强、固化产物交联度密度高,具有优异的耐热性和力学性能,活性是双酚A型环氧树脂的10倍,而主要缺点之一是具有脆性。

由于环氧树脂在常温下的粘度很高,在实际应用过程当中难以满足电子元件的规模化封装对胶液流动相和渗透性的要求,常常需要添加稀释剂来降低其粘度以适合作业。同时,环氧树脂添加稀释剂后,一方面可以使树脂具有更好的渗透力,在黏接和层压制品时可以有更好的浸润力。除此之外,选择合适的稀释剂有利于控制环氧树脂与固化剂的反应热;延长树脂混合的适用期;增加树脂混合物中填充剂(填料)的用量。

常见的环氧树脂稀释剂主要包括脂肪族类、芳香族类、脂环族类缩水甘油醚及其衍生物^[10-11]、以及其它惰性小分子,如有机磷酸酯、亚磷酸酯、邻苯二甲酸酯等^[12]。由于分子结构的差异,不同类型的稀释剂对于环氧固化物的耐热性、介电性、力学强度等产生较大影响^[13-15]。因此,稀释剂的种类和用量需要严格控制,以确保得到理想性能的环氧树脂产品。

2016-09-19 收稿,2016-10-26 修回,2016-11-03 接受

国家自然科学基金资助项目(21404100)

通讯联系人:肖德海,助理研究员; Tel:0431-85262679; Fax:0431-85262312; E-mail:dhxiao@ciac.ac.cn; 研究方向:耐高温粘合剂; 轻质热防护材料

本文考察了二元环氧化合物型稀释剂 2010P 对 AG-80 环氧体系的耐热性、力学强度以及固化行为的影响,并对固化物的玻璃化转变温度进行了表征。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

N,N,N',N'-四环氧丙基-4,4'-二氨基二苯甲烷环氧树脂 (AG-80, 环氧值 0.80 ~ 0.86 mol/100 g, 湖北珍正峰新材料有限公司), 六氢苯酚 (HHPA, 浙江阿尔法化工科技有限公司), 3,4-环氧环己基甲基-3,4-环氧环己基甲酸酯 (2010P, 粘度 350 mPa·s, 南京强山化工科技有限公司)。

TA-Q100 型差示扫描量热仪 (DSC, 美国 TA 公司); SNB-2 型旋转粘度计 (上海精天电子仪器有限公司); INSTRON-1121 型材料试验机 (美国英斯特朗公司); 88-55008 型高倍显微镜 (德国 Bresser 公司)。

1.2 实验方法

胶粘剂的配制: 在烧杯中分别加入 AG-80 和一定量的 2010P, 机械搅拌均匀后加入固化剂 HHPA 使其质量分数为 50%, 超声除去气泡, 混合均匀即可。

测试样品的制备: 将上述混合均匀的环氧树脂浇铸到处理过的模具中, 在 80 °C 烘箱中加热 12 h, 使其固化完全后脱模, 继而进行相应的测试和表征。

1.3 表征方法

拉伸强度: 将混合均匀的环氧树脂胶液浇铸到哑铃型聚四氟乙烯模具中, 80 °C 固化 12 h 后脱模, 采用材料试验机测试其拉伸强度和断裂伸长率, 拉伸速率 10 mm/min, 按照 GB/T 2567-2008《树脂浇铸体性能测试方法》标准进行测定。

剪切强度: 采用材料试验机, 铝片粘接, 80 °C 固化 12 h, 按照 GB/T 7124-2008《胶粘剂拉伸剪切强度的测定 (刚性材料对刚性材料)》标准进行测定。

旋转粘度: 采用旋转粘度计对混合均匀的环氧树脂胶液进行测试, 测试温度为 50 °C, 按照 GB/T 2794-2013《胶粘剂粘度的测定单圆筒旋转粘度计法》标准进行测定。

热性能: 采用示差扫描量热 (DSC) 法对环氧树脂固化物的热性能进行表征, 二次扫描, 升温速率 10 °C/min, 测量范围 0 ~ 250 °C, N₂ 气保护, 气流速度 50 mL/min。

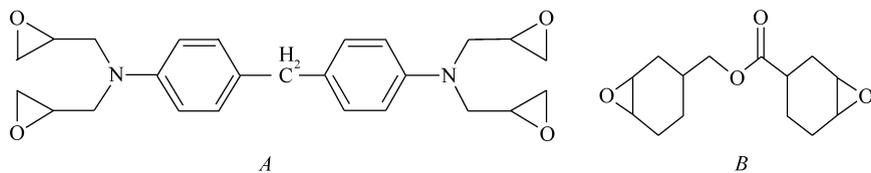
拉伸断面形貌表征: 采用高倍显微镜对拉伸测试后样条的断面形貌进行表征, 放大倍数为 160 倍。

红外测试: 采用 KBr 压片, 对 2010P 和 AG-80 的结构进行表征。

2 结果与讨论

2.1 稀释剂 2010P 的结构表征

环氧树脂 Ag-80 与稀释剂 2010P 的结构如 Scheme 1 所示。



Scheme 1 Molecular structures of AG-80(A) and 2010P(B)

图 1 给出了 AG-80 和 2010P 的红外谱图。由图 1 可知, 2010P 在 2950 cm^{-1} 处出现了环氧结构单元 C—H 的伸缩振动峰; 在 914 cm^{-1} 处出现了环氧基团的特征吸收峰, 这与环氧树脂的环氧基团的特征吸收峰相似, 说明添加的 2010P 为活性稀释剂, 可与环氧树脂及固化剂进行反应。

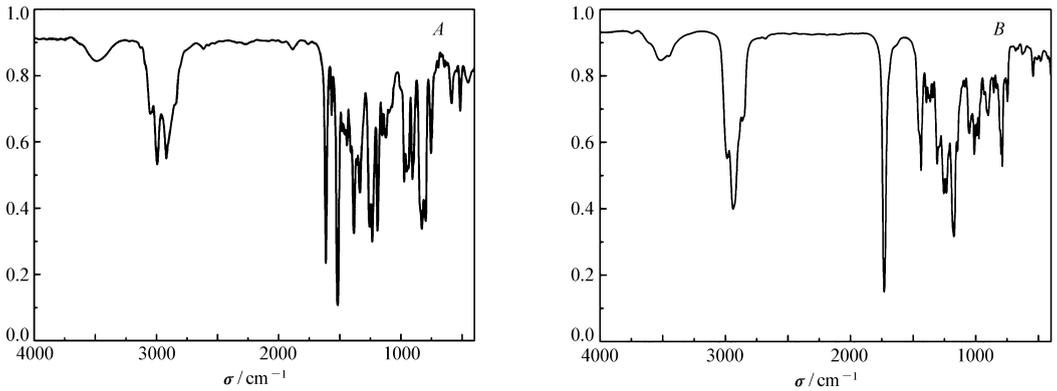


图 1 AG-809(A)和 2010P(B)的红外光谱图

Fig. 1 IR spectra of AG-80(A) and 2010P(B)

2.2 稀释剂用量对 AG-80 环氧树脂粘度的影响

保证环氧树脂的工艺性,我们需要考察稀释剂对 AG-80 环氧树脂粘度的影响规律,图 2 给出了 2010P 加入到 AG-80 环氧树脂中的粘度的变化曲线。结果显示,随着稀释剂含量的增加,环氧树脂的粘度逐渐降低。当稀释剂的质量分数为 20% 时(5#),粘度从 3520 mPa·s 降至 2007 mPa·s,体系的粘度降低了 43%,且混胶过程中产生的气泡明显减少。试验结果表明,稀释剂 2010P 的添加可以明显的降低环氧树脂的粘度,说明该类型稀释剂对于 AG-80 环氧树脂体系的稀释效果较为理想,能够有效地改善其工艺性。

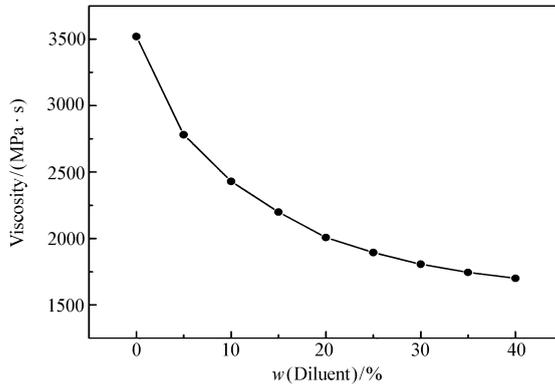


图 2 稀释剂 2010P 对 AG-80 环氧树脂粘度的影响

Fig. 2 Effect of diluent 2010P on the viscosity of epoxy resin AG-80(50 °C)

2.3 稀释剂用量对 AG-80 环氧树脂拉伸性能的影响

不同稀释剂含量对 AG-80 环氧树脂体系的拉伸性能影响如表 1 所示,拉伸强度和断裂伸长率随稀

表 1 稀释剂 2010P 含量对 AG-80 树脂拉伸性能的影响

Table 1 Effect of diluent 2010P content on the tensile property of AG-80 epoxy resin

No.	w(Diluents)/%	Tensile strength/MPa	Elongation at break/%	Shear strength/MPa
1	0.00	7.22	4.37	9.82
2	5.00	7.31	4.89	9.91
3	10.00	7.65	5.05	10.28
4	15.00	8.06	5.46	10.83
5	20.00	8.75	6.21	11.66
6	25.00	9.16	7.48	12.95
7	30.00	8.91	8.15	13.78
8	35.00	8.02	8.45	12.46
9	40.00	7.45	9.26	11.54

稀释剂含量增加的变化趋势如图 3。图 3A 中曲线表明,随着稀释剂用量的增加,环氧树脂的拉伸强度先提高后下降,当稀释剂的质量分数为 25% 时(6#),拉伸强度达到最大值 9.16 MPa,比未添加稀释剂的 1# 样品提高了 26.87%。这主要是因为稀释剂中含有环氧基团,与 AG-80 的相容性良好,而 2010P 中含有的六元环属于刚性基团,结合到交联结构中能够提高体系的力学强度。同时,2010P 中的环氧基团也会与固化剂 HHPA 发生反应,这将导致最终固化产物的交联密度下降,拉伸强度降低。两种作用相互竞争导致拉伸强度的变化曲线在稀释剂质量分数为 25% 时(6#)出现峰值。

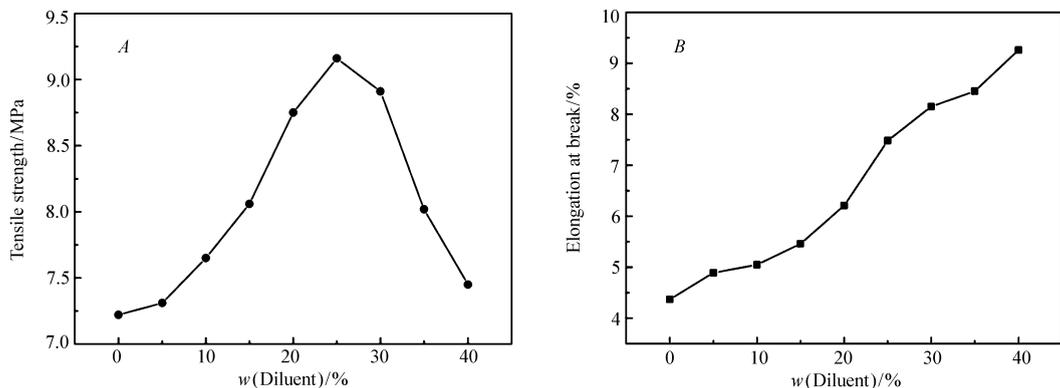


图 3 稀释剂含量对 AG-80 环氧树脂拉伸性能的影响

Fig. 3 Effect of diluent 2010P content on the tensile strength of AG-80 epoxy resin

A. tensile strength; B. elongation at break

如图 3B 中的曲线显示,AG-80 环氧树脂的断裂伸长率随着稀释剂用量的增加而逐渐上升。当稀释剂的质量分数为 40% 时(9#),断裂伸长率可达到 9.26%,比未添加稀释剂的 1# 样品提高了 111.90%。这一结果说明,稀释剂的加入不但能够有效地降低环氧树脂的粘度,提高其力学强度,同时还能改善树脂的柔韧性。

我们对环氧树脂固化物拉伸断面进行分析,如图 4 所示。从图 4A 可以看出,不添加稀释剂的环氧树脂固化物(1#)其拉伸断面呈现光滑平整、长条裂纹状的形貌,这是典型脆性断裂的相貌特征,说明 AG-80 抵抗裂纹扩展的能力较弱。而图 4B 的 6# 样品(2010P 质量分数为 25%),其拉伸断面表面粗糙,有水纹状花样,属于韧性断裂的特征。稀释剂的加入使得 AG-80 断裂面中的水纹状条纹较多,说明树脂延展变形的能力得到了改善,这一结论恰好与图 3B 中断裂伸长率逐渐上升的结论相一致。断裂面粗糙度的增加说明 2010P 的加入使得 AG-80 固化物发生塑性变形,较大的粗糙区域对应着较高的拉伸强度。

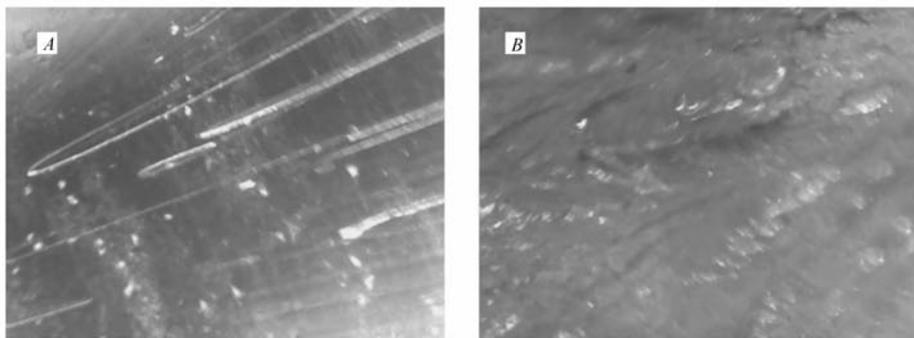


图 4 AG-80 环氧树脂固化物的拉伸断面图

Fig. 4 Photomicrographs of the tensile fracture surface of AG-80 cured epoxy resin

A. 1#; B. 6#

2.4 稀释剂用量对 AG-80 环氧树脂高温剪切强度的影响

接下来,我们考察稀释剂用量对 AG-80 环氧树脂在高温下的剪切强度的影响,测试条件为 200 °C 稳定 10 min,拉伸速率为 10 mm/min,测试结果如图 5 所示。随着 2010P 用量的增加,样品在高温下的剪切强度同拉伸强度相似,呈现先上升后下降的趋势,而 2010P 的质量分数为 30% 时达到最大值 13.78 MPa,比未添加稀释剂的 1#样品提高了 40.32%。这个结果说明了适量稀释剂的加入可以提高胶粘剂与金属之间的浸润能力,且稀释剂 2010P 具有特殊的六元环结构和双环氧基团,其在高温条件下的剪切强度要远远超过单环氧化合物^[16]。虽然稀释剂含量的增加能够提高胶粘剂在高温条件下的粘接性,但是用量过多仍然会降低固化产物的交联密度,因而高温下的剪切强度会在出现峰值后下降。

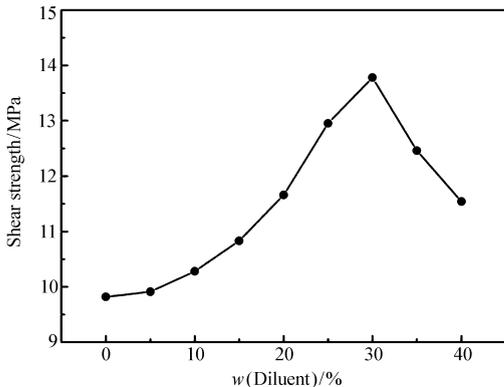


图 5 稀释剂 2010P 用量对 AG-80 环氧树脂 200 °C 时剪切强度的影响

Fig. 5 Effect of diluent 2010P content on the shear strength of AG-80 epoxy resin at 200 °C

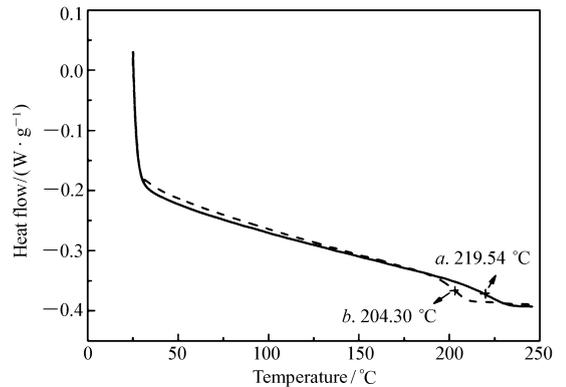


图 6 AG-80/2010P 环氧固化物的 DSC 曲线

Fig. 6 DSC curves of AG-80/2010P epoxy cured product

a. 1# AG-80; b. 7# AG-80/2010P

2.5 稀释剂用量对 AG-80 环氧树脂固化行为的影响

图 6 显示了 1#(2010P 质量分数为 0%) 和 7#(2010P 质量分数为 30%) 两种环氧体系固化物的 DSC 曲线。1#样品的玻璃化转变温度 (T_g) 为 219.54 °C,加入 30% 稀释剂的 7#样品 T_g 降低至 204.30 °C。结果表明,2010P 的加入降低了 AG-80 环氧体系的玻璃化转变温度,但是降低的幅度并不大,当稀释剂质量分数为 30% 时, T_g 仅降低 15 °C。在一般情况下,稀释剂的加入会较大程度的影响环氧体系的耐热稳定性。惰性小分子类的稀释剂不参与交联反应,而是以增塑剂的形式存在,它可以显著降低体系的玻璃化转变温度;单官能团的环氧稀释剂的引入会提高聚合物链的柔韧性,降低体系的交联密度,玻璃化转变温度也会明显下降。而 2010P 具有特殊的六元环结构以及双环氧基团,它是以共聚的方式成为交联网络的一部分,它的加入改变了分子链结构,改善分子链的柔韧,提高树脂的流动性,但并不会明显的降低体系的耐热稳定性。

3 结 论

研究发现,稀释剂 2010P 可以显著提高树脂的流动性。稀释剂 2010P 中的六元环结构可以提高体系的力学强度,而其环氧基团会消耗部分固化剂降低体系的交联密度,在两种效应的共同作用下,随着 2010P 含量的增加,体系的拉伸强度会呈现先上升后下降的趋势,在 2010P 质量分数为 25% 时达到最大值。体系的断裂伸长率随着 2010P 含量的增加呈上升趋势,同时通过对材料拉伸断面形貌的分析对比表明,稀释剂可以有效的改善体系的韧性,提高环氧树脂的延展变形能力。DSC 结果显示,2010P 的加入会降低 AG-80 的玻璃化转变温度,但适量的加入可以进一步提高 AG-80 环氧树脂在高温条件下的粘接性能,当 2010P 的质量分数为 30% 时,其在 200 °C 的剪切强度可达到 13.78 MPa。本文的研究结果对稀释剂与环氧树脂之间的相互作用研究以及耐高温环氧树脂材料的配方设计与应用均具有重要的参考价值。

参 考 文 献

- [1] Thomas R, Durix S, Sinturel C, *et al.* Cure Kinetics, Morphology and Miscibility of Modified DGEBA-Based Epoxy Resin-Effects of a Liquid Rubber Inclusion[J]. *Polymer*, 2007, **48**(6):1695-1710.
- [2] Kong J, Tang Y, Zhang X, *et al.* Synergic Effect of Acrylate Liquid Rubber and Bisphenol A on Toughness of Epoxy Resins [J]. *Polym Bull*, 2008, **60**(2/3):229-236.
- [3] HU Sanming, WEI Wei, YANG Tianbo, *et al.* Properties of a New Type Heat-Resistant System of Epoxy Resin Cured at Room Temperature[J]. *Chinese J Appl Chem*, 2016, **33**(2):175-180(in Chinese).
胡三明, 魏巍, 杨天博, 等. 一种新型室温固化、耐高温环氧树脂体系及其性能[J]. *应用化学*, 2016, **33**(2):175-180.
- [4] FAN Liangzi, YU Xinhai, LIU Wanzhang. Research Advances on Epoxy-Polyimide Adhesive Systems[J]. *Adhesion*, 2010, **70**(4):70-73(in Chinese).
樊良子, 虞鑫海, 刘万章. 环氧树脂-聚酰亚胺胶粘剂的研究进展[J]. *粘接*, 2010, **70**(4):70-73.
- [5] FEI Fei, YU Xinhai, LIU Wanzhang. Preparation of One-Pack Heat-Resistant Epoxy Adhesive[J]. *Adhesion*, 2010, **34**(4):34-37(in Chinese).
费斐, 虞鑫海, 刘万章. 耐高温单组份环氧胶粘剂的制备[J]. *粘接*, 2010, **34**(4):34-37.
- [6] MAO Jiangli, XU Meifang, YU Xinhai, *et al.* Development of Thermoplastic Polyimide Toughened Epoxy Adhesive[J]. *Adhesion*, 2010, **8**(56):56-59(in Chinese).
毛蒋莉, 许梅芳, 虞鑫海, 等. 热塑性聚酰亚胺增韧环氧树脂胶粘剂的研制[J]. *粘接*, 2010, **8**(56):56-59.
- [7] LIU Xiaobei, WANG Xiaojie, HUI Xuemei, *et al.* Progress in Epoxy Resin of High-Temperature Resistance[J]. *Fiber Reinf Plast Compos*, 2013, **3**:118-121(in Chinese).
刘晓蓓, 王晓洁, 惠雪梅, 等. 耐高温环氧树脂研究进展[J]. *玻璃钢/复合材料*, 2013, **3**:118-121.
- [8] YU Xinhai, TANG Xianzhi, YU Fuyang. Preparation of High Strength Epoxy-Imide Adhesive[J]. *Insulat Mater*, 2014, **47**(1):73-76(in Chinese).
虞鑫海, 唐先智, 虞敷扬. 高强度环氧-酰亚胺粘合剂的研制[J]. *绝缘材料*, 2014, **47**(1):73-76.
- [9] BAI Yunqi, XUE Limei, LIU Yunfu. Advance in Modification of Epoxy Resin[J]. *Chem Adhes*, 2007, **29**(4):289-292(in Chinese).
白云起, 薛丽梅, 刘云夫. 环氧树脂的改性研究进展[J]. *化学与粘合*, 2007, **29**(4):289-292.
- [10] DONG Yueyun, ZHENG Yun, JIANG Pingkai, *et al.* Aliphatic Monoepoxy-Based Reactive Diluent on Epoxy/Anhydride System[J]. *Thermoset Resin*, 2007, **22**(3):10-12(in Chinese).
董月云, 郑芸, 江平开, 等. 单环氧基活性稀释剂对环氧酸酐体系的作用[J]. *热固性树脂*, 2007, **22**(3):10-12.
- [11] LI Guangqi, WANG Lianhe, WANG Meilin, *et al.* Effect of Diluent Amounts on the Glass Transition Temperature of the Epoxy Curing Products[J]. *Thermoset Resin*, 2010, **25**(5):32-33(in Chinese).
李广琦, 王联合, 王美林, 等. 稀释剂用量对环氧固化物玻璃化温度的影响[J]. *热固性树脂*, 2010, **25**(5):32-33.
- [12] LIN Yijun, ZHU Zuzhao, QUAN Chunsheng, *et al.* Effect of Curing Promoter on the Properties of Epoxy Resin[J]. *Thermoset Resin*, 2011, **26**(4):22-25(in Chinese).
林益军, 朱祖钊, 全春生, 等. 固化促进剂对环氧树脂固化物性能的影响[J]. *热固性树脂*, 2011, **26**(4):22-25.
- [13] SUN Baohua, CHEN Shu'nan, ZHOU Yanyun. Investigation on Effect Diluent on Performance of TDE-85 Epoxy Resin System[J]. *Fiber Compos*, 2007, **6**(3):6-8(in Chinese).
孙宝华, 陈姝囡, 周晏云. 稀释剂对TDE-85环氧树脂体系性能影响研究[J]. *纤维复合材料*, 2007, **6**(3):6-8.
- [14] QIU Jianhua, TENG Xinhua, SHAO Yincun, *et al.* Study on Properties of Reactive Diluent-EP System[J]. *China Adhes*, 2012, **21**(5):21-24(in Chinese).
邱建华, 腾新华, 邵银存, 等. 活性稀释剂-环氧树脂体系性能研究[J]. *中国胶粘剂*, 2012, **21**(5):21-24.
- [15] SUN Qin, WANG Jun, CAI Haopeng. Investigation on Effect of Reactive Diluent Type on Properties of Epoxy Resin System [J]. *Fiber Reinf Plast Compos*, 2011, (6):6-8(in Chinese).
孙琴, 王钧, 蔡浩鹏. 活性稀释剂种类对环氧树脂体系性能的影响研究[J]. *玻璃钢/复合材料*, 2011, (6):6-8.
- [16] HU Yuming. Expy Curing Agents and Additives[M]. Beijing:Chemical Industry Press, 2011:294-296(in Chinese).
胡玉明. 环氧固化剂及添加剂[M]. 北京:化学工业出版社, 2011:294-296.

Effect of Diluent on Performances of High-Temperature Resistance Epoxy Resin

BAI Tian^a, GUO Anru^b, LI Ruijie^b, LIU Chang^c, XIAO Dehai^{c*}

(^aBeijing Special Missile Naval Military Representative Office, Beijing 100076, China;

^bAerospace Research Institute of Materials & Processing Technology, Beijing 100076, China;

^cChangchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Changchun 100032, China)

Abstract 3,4-Epoxy cyclohexylmethyl-3,4-epoxy cyclohexanecarboxylate (2010P) was adopted as the diluent of 4,4'-methylenebis(*N,N*-diglycidylaniline) epoxy (AG-80)/Hexahydrophthalic anhydride (HHPA) curing system. Via different testing methods such as viscosity, tensile, high temperature shearing test, differential scanning calorimetry (DSC), and high-power microscope, the effect of diluent on the viscosity, mechanical performances, and thermal properties of epoxy resin were investigated, and the interaction of diluent and epoxy resin was studied, respectively. 2010P was found to improve the fluidity of resin markedly. With increase of 2010P mass fraction, the tensile strength increases at first and then decreases, and the maximum strength value appears at 25% mass fraction. DSC result shows that the glass transition temperature of AG-80 is reduced with the addition of 2010P, nevertheless, the suitable content of 2010P can further enhance the adhesion of AG-80 epoxy under high temperature. When mass fraction of 2010P is 30%, the shear strength of resin is up to 13.78 MPa.

Keywords diluent; high-temperature resistance epoxy resin; tensile performance; high temperature shear strength; thermal property

Received 2016-09-19; Revised 2016-10-26; Accepted 2016-11-03

Supported by the National Natural Sciences Foundation of China (No. 21404100)

Corresponding author: XIAO Dehai, assistant professor; Tel: 0431-85262679; Fax: 0431-85262312; E-mail: dxiao@ciac.ac.cn; Research interests: high-temperature resistance adhesives; lightweight thermal protection materials