

# 新型耐湿热环氧树脂的湿态性能

## The Wet Property of a New Wet/Hot-resisting Epoxy Resin

包建文 陈祥宝 (北京航空材料研究院)

Bao Jianwen Chen Xiangbao (Institute of Aeronautical Materials, Beijing)

[摘要] 采用自己合成的新型环氧树脂固化剂固化环氧树脂,获得了湿热性能优良的树脂体系,实验表明:树脂体系浇铸体的平衡吸湿率在 1.65 左右;树脂浇铸体经水煮至接近平衡吸湿率以后其玻璃化温度保持在 200 以上;不同条件下固化的浇铸体的平衡吸湿率有一定的差异;增加配方中的四官能团环氧,树脂浇铸体的吸湿率增加。

关键词 环氧树脂 固化剂 湿热性能

[Abstract] The epoxy resin was cured by a new curing agent. The equilibrium moisture absorption of the resin casting is approximately 1.65%. T<sub>g</sub> of the resin casting is more than 200 after it was immersed in water at 95 ~ 100 for 72 h. The moisture absorption of the resin cured in different condition is different. The moisture absorption is rising as the weight of AG-80 in the formula of resin was increased.

Keywords epoxy curing agent wet/hot property

### 1 前言

树脂基复合材料在航空航天工业中得到了广泛的应用,特别是环氧树脂基复合材料,由于其优良的综合性能,使之成为航空航天中使用最多的树脂基先进复合材料。但是作为结构用的环氧树脂基复合材料还有许多问题需要解决,特别是其耐湿热性能和抗冲击性能的不足,使之在承力结构件中的应用受到很大限制。尤其是在通常的环氧树脂基体的分子结构中含有大量的羟基、胺基等极性亲水基团,树脂基体的吸湿性强,吸湿率高,使其复合材料在湿热条件下的性能显著下降。为了提高树脂基复合材料的耐湿热性能,必须降低树脂基体的吸湿率,本文针对此问题进行研究。

### 2 实验部分

#### 2.1 主要原材料

固化剂:自制;

E 型环氧:金陵巴斯夫公司产;

AG-80 环氧:上海合成树脂研究所产。

#### 2.2 实验方法

##### 2.2.1 浇铸体的制备

在 90 左右将环氧树脂、固化剂以及其它组份加入烧杯中熔成均相体系,然后置于 90 的真空烘箱中脱泡 20min,再注入模具中固化成型。固化条件为:180 × 2h,然后在 200 下进行不同时间的后固化。其典型固化工艺为:180 × 2h + 200 × 3.5h。固化过程中缓慢升温 and 降温。

##### 2.2.2 吸湿率的测定

将干态的树脂浇铸体称重后放入 95 ~ 100 的烧杯中水煮(烧杯置于烘箱中恒温),定时取出擦干称重,计算吸湿率。

##### 2.2.3 玻璃化转变温度 T<sub>g</sub> 的测定

方法:动态机械热分析法(DMTA);

仪器:MK 型,英国科学流变公司产;

实验条件:三点弯曲法;频率 1Hz;升温速率 2 / min;试样尺寸 40mm × 8mm × 2.5mm。

### 3 结果与讨论

#### 3.1 树脂浇铸体的吸湿性能

大多数环氧树脂体系的吸湿模式主要有三种:以分子状态溶解于树脂基体中的平衡水;吸收在树脂基体大分子链上的亲水基团上的水份,这类亲水基团主要有反

应生成的羟基、未反应的胺基等；吸收在树脂基体中的微孔中的非平衡水。但是，对不同的树脂体系，三种吸湿模式所占的比重各不相同。

图 1 为树脂浇铸体在 95 ~ 100 的蒸馏水中水煮不同时间后的吸湿率曲线以及几种不同树脂浇铸体的吸湿曲线比较。

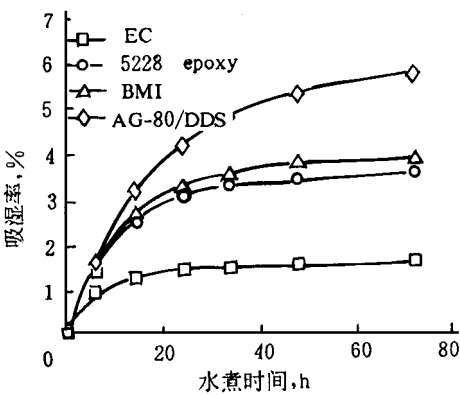


图 1 几种不同树脂浇铸体的吸湿曲线比较  
Fig. 1 The comparison of moisture curve of several resins

从图 1 中可以看出，该树脂体系（EC）的浇铸体水煮至 72h 左右即基本达到吸湿平衡，且其平衡吸湿率在 1.65% 左右。与几种作为先进复合材料树脂基体的树脂体系的吸湿曲线比较，该树脂浇铸体的吸湿率大大低于 AG-80/DDS 树脂体系和耐湿热的 5228 及 BMI 树脂体系，并且较快地达到了吸湿平衡。这是因为，在通常情况下，环氧树脂体系在固化过程中生成大量亲水的羟基，并且在交联网络分子结构中还含有叔胺基以及少量未完全反应的伯胺和仲胺基等极性官能团，而该树脂体系在固化过程中不会反应生成羟基，也不含较多的极性官能团，因此该树脂浇铸体的吸湿率低，其主要吸湿模式为水溶解在树脂基体中（平衡水）。

3.2 树脂浇铸体在不同吸湿率下的玻璃化转变温度

通过采用动态机械热分析方法测定树脂浇铸体在不同吸湿率下的玻璃化转变温度，可以以此衡量其在湿热条件下的力学性能，可以初步说明树脂体系的耐湿热性能。表 1 是不同吸湿率下的树脂浇铸体的玻璃化转变温度，其中  $T_{g1}$  是弯曲模量下降为标准确定的玻璃化温度， $T_{g2}$  是一损耗峰确定的玻璃化温度。

由表 1 可见，树脂浇铸体的玻璃化温度在吸湿率小于 1.3% 以前有较大的下降，以后无明显的变化。并且浇铸体的吸湿率在接近平衡态时，其玻璃化温度不论从  $T_{g1}$  还是  $T_{g2}$  看都只比干态  $T_g$  下降 10 左右。这说明该树脂聚合物分子链对水分子的作用不敏感，其耐湿热性能好，这些都是由聚合物分子链的化学结构决定的。

表 1 浇铸体在不同吸湿率下的玻璃化转变温度

Table 1  $T_g$  of casting with different moisture content

水煮时间 h	0	6	14	24	36	48	72
吸湿率 %	0	0.961	1.286	1.462	1.512	1.560	1.603
$T_{g1}$ ,	210.58	206.34	203.08	203.48	202.31	202.08	200.86
$T_{g2}$ ,	226.39	220.7	219.54	219.36	218.96	218.10	217.33

3.3 不同条件下固化树脂浇铸体的吸湿率

不同固化条件必然使相同配比的水煮浇铸体的固化度不一样，树脂浇铸体分子的末端官能团和交联点间的分子量都有一定的差异，这必然使它们的吸湿性能也有一定的差异。表 2 是在不同后固化条件下树脂浇铸体的吸湿率。

表 2 不同后固化条件的树脂浇铸体的吸湿率

Table 2 Moisture content of casting in different post-cure conditions

后固化时间, h	0	0.5	1.5	2.5	3.5	5	7
固化度, %	96.76	98.69	98.66	98.75	98.93	99.07	99.20
吸湿率, %	1.39	1.62	1.597	-	1.603	1.615	1.624

\* 后固化温度为 200 ；水煮条件为 95 ~ 100 水煮 72h

由表 2 可见，没有进行后固化样品的固化度为 96.76%，经 200 后固化 0.5h 后，其固化度即从 96.76% 上升到了 98.69%，上升了近 2 个百分点，然后将固化时间从 0.5h 延伸到 7h 后，其固化度只上升了 0.5%。从对应的不同固化度样品的吸湿率来看，未经后固化样品（固化度为 96.76%）的吸湿率明显低于其它样品，与其它样品的吸湿率相差不大（对应的固化度相差不大）。固化度较低样品的吸湿率较低，是因为固化度较低样品的交联密度相对较低，交联点间的链段的分子量较大，使整个交联网络的柔性较大，使聚合物分子的自由体积相对较小，从而使溶解在树脂基体中平衡水减少，吸湿率较低。

3.4 不同结构环氧树脂浇铸体的吸湿性

在原有树脂体系 EC 的配方中加入更多的四官能团环氧树脂，形成改性配方 EC-M。图 2 为两种树脂体系的吸湿曲线比较。

由图 2 可见，EC-M 浇铸体的吸湿率高于 EC，而且  
(下转第 19 页)

定性。

通过显微硬度 (MH) 测试, 揭示了自增强片材具有较高的硬度值 (即具有较高的表面机械性能)。此外, MH 是一种对聚合物分子取向与形态结构敏感的机械性能<sup>[6]</sup>, 因而可用于研究取向结晶聚合物的显微结构。自增强试样的 MH 值由这两方面因素确定<sup>[7]</sup>: (1) 压锥体作用下片晶的塑性变形; (2) 卸荷后微纤发生的一定量的局部弹性恢复。弹性恢复会使残留压痕对角线长度缩短, 从而使 MH 提高。正是因为自增强试样内沿挤出方向分子链发生了高取向, 并形成了微纤, 使其 MH 得以提高, 并产生了  $\Delta MH$  (即各向异性)。

自增强试样的透明性之所以有提高, 也是因为其内部形成了微纤, 且微纤的微观结构尺寸要比光线波长小, 因而可大大减小试样内部的光散射。

## 5 结论

本研究通过扫描电镜观察、显微硬度测试与透光率测试发现, 自增强聚合物材料内分子链发生了明显的沿挤出方向的取向与延伸, 形成了微观结构尺寸很小的伸

直链微纤晶体结构, 这是其重要的特征。正是因为形成了微纤晶体结构, 使自增强聚合物材料在多个方面具有高的性能, 包括高的强度<sup>[3,4]</sup>、模量、耐磨性能 (待发表) 与表面硬度, 从而可用作结构材料。

## 参考文献

- 1 黄玉东等. 高技术通讯, 1992, (1): 7
- 2 周其凤, 王新久著. 液晶高分子. 北京: 科学出版社, 1994
- 3 黄汉雄. 南京大学学报 (自然科学版), 1995, 31 (专辑): 206
- 4 H. Huang (黄汉雄). SPE ANTEC Tech. Papers, Indianapolis, USA, 1996, 265
- 5 F. J. Balta-Calleja, et al. J. Mat. Sci., 1980, 15: 765
- 6 D. R. Rueda, et al. J. Macromol. Sci. Phys., 1989, 28: 267

收稿日期: 1997. 1. 7

黄汉雄, 男, 1963 年 8 月出生, 副教授 (教研室主任), 广州华南理工大学工业装备与控制工程系 (邮编 510641)

\*\*\*\*\*

(上接第 8 页)

EC 较 EC-M 能更快地达到吸湿平衡。这是因为 EC-M 体系中的四官能团环氧比例较大, 使分子链段的刚性较大, 而且其固化树脂的交联密度大, 使大分子网络的柔性较差, 自由体积较大, 因此其吸湿率较大。

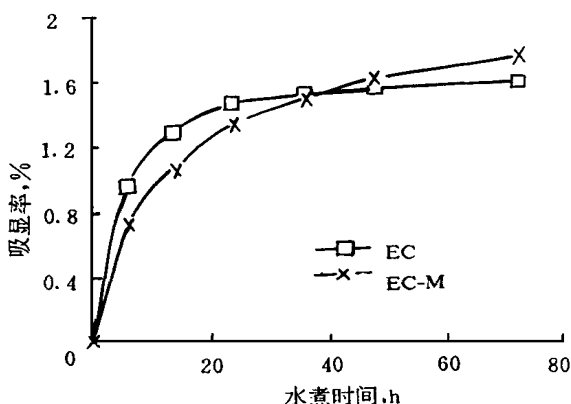


图 2 两种树脂体系的吸湿曲线

Fig. 2 Moisture curves of two resins

## 4 结论

(1) 树脂浇铸体的平衡吸湿率很小, 只有 1.65% 左

右, 并且较其它树脂能较快地达到吸湿平衡。

(2) 树脂浇铸体对水的作用不敏感, 当吸湿率接近平衡吸湿率时, 其玻璃化转变温度只下降了 10 左右。

(3) 固化度相对较低 (96.76%) 的浇铸体的吸湿率较固化度较高的样品高; 配方中加入四官能环氧组份越多, 其吸湿性越强。

## 参考文献

- 1 李善君, 陈月辉. 热固性树脂, 1992, (4): 38 ~ 42
- 2 姚德康, 刘静. 热固性树脂, 1992, (3): 52 ~ 57
- 3 C. CARFAGNA. Polymer Engineering and Science, 1995, 35 (2): 137 ~ 143
- 4 S. Jahromi. Macromolecules, 1995, 28: 2201 ~ 2211
- 5 D. A. Shimp. 34th International SAMPE Symposium, May 8 - 11, 1989: 222 ~ 233

收稿日期: 1997. 3. 13

包建文, 男, 1965 年 1 月生, 工程师, 从事先进复合材料树脂基体研究。联系地址: 北京 81 信箱 28 分箱 (100095)