

# 稀释剂对双酚 F 环氧树脂/酸酐体系流变性及力学性能的影响

杨涛 程珏 张重锋 张军营\*

(北京化工大学 材料科学与工程学院 胶接材料与原位固化技术研究室, 北京 100029)

**摘要:** 采用旋转黏度仪、万能试验机、差示扫描量热仪(DSC)、动态力学热分析仪(DMTA)研究了不同质量分数的稀释剂 1,4-丁二醇二缩水甘油醚(BDDGE)对双酚 F/酸酐固化剂体系的流变性能、固化产物的力学性能及网络结构的影响。结果表明,在 80 °C 下,随 BDDGE 稀释剂质量分数从 5% 增加到 20%,体系的初始黏度从 22.5 mPa·s 降低到 17.7 mPa·s,可操作时间从 225 min 增长到 350 min;随着稀释剂含量的增加,体系的固化程度、拉伸强度及断裂伸长率均呈现先增加后降低的趋势。上述实验结果说明,稀释剂的加入不仅能改善体系的流变行为,同时适量稀释剂的加入能提高体系的固化程度及交联网络完整性,从而影响体系的力学性能。

**关键词:** 复合材料; 加工制造; 机械性能; 环氧树脂; 酸酐固化剂; 活性稀释剂

**中图分类号:** TQ323.5

## 引言

真空辅助树脂传递模塑成型技术是一种新型的复合材料大型制件成型技术<sup>[1-2]</sup>。该成型工艺要求基体树脂具有黏度在室温下小于 300 mPa·s、适用期长、固化物力学性能高等特点<sup>[2-3]</sup>。双酚 F 环氧树脂具有优异的力学性能及较低的黏度,是真空辅助树脂传递模塑成型工艺用低黏度环氧树脂的重要选择之一。近年来,人们针对双酚 F 树脂基体做了大量研究<sup>[4-7]</sup>。刁岩<sup>[8]</sup>研究了不同种类的固化剂与双酚 F 树脂复配体系的力学性能,并得到拉伸强度为 85.99 MPa 的复配体系;洪晓斌<sup>[9]</sup>研究了有机硅改性双酚 F 环氧树脂的固化特性及动态黏度特性。酸酐常用来做环氧树脂的固化剂<sup>[10-13]</sup>,具有黏度较低、操作时间长等优点。付中林等<sup>[14]</sup>研究了使用 N,N-二甲基苄胺为促进剂时,甲基六氢苯酐固化双酚 F 环氧/环硫体系的固化机理及固化产物的力学性能。

基体树脂的黏度、固化物性能除了受到树脂种

类和固化剂的影响外,也会受到稀释剂的种类和含量的影响<sup>[15-18]</sup>。孙琴等<sup>[19]</sup>研究了丁基缩水甘油醚、乙二醇二缩水甘油醚及苯基缩水甘油醚 3 种不同的稀释剂对甲基六氢苯酐/E-51 环氧树脂体系的黏度、浇注体的力学及电学性能的影响。蔡佩芝等<sup>[20]</sup>研究了稀释剂对 4,4-二氨基二苯基甲烷/E-51 环氧树脂体系浇注体的拉伸、弯曲和冲击性能的影响,并发现体系的力学性能会随着稀释剂的适量加入而提高。然而目前关于稀释剂 1,4-丁二醇二缩水甘油醚(BDDGE)对双酚 F/酸酐固化剂体系影响的研究尚未见报道。鉴于此,本文研究了不同含量的 BDDGE 稀释剂对双酚 F/酸酐固化剂体系的流变性能及环氧树脂固化物的力学性能和交联网络结构的影响。

## 1 实验部分

### 1.1 主要原料

环氧树脂(BPF),环氧值 0.61,分析纯,台湾南亚集团股份有限公司;1,4-丁二醇二缩水甘油醚,环氧值 0.75,分析纯,广州仑利奇化工原料有限公司;甲基六氢苯酐(MeHHPA),99.4%,濮阳惠成电子材料股份有限公司;2,4,6-三(二甲氨基甲基)苯酚(DMP-30),分析纯,国药化学试剂北京有限公司。

### 1.2 试样制备

将 BPF/ BDDGE/ /MeHHPA/DMP-30(简称体系 A),按照计量比称量并且搅拌混合均匀,用于旋

收稿日期: 2013-11-20

基金项目: 国家高技术研究发展计划(2011AA03A109/2012AA03A205);国家自然科学基金(21176017)

第一作者: 男,1988 年生,硕士生

\* 通讯联系人

E-mail: zjybuct@gmail.com

转黏度仪测试及 DSC 测试。

拉伸实验样条及 DMTA 样条的具体制备过程为: 分别将质量分数(稀释剂占主体树脂的质量分数)为 0、5%、10%、15%、20% 的 BDDGE 与双酚 F 树脂、混合酸酐、促进剂 DMP-30 按比例混合均匀, 置于离心机中在 3000 r/min 的转速下保持 3 min 脱除气泡, 再将树脂倒入模具中, 将模具放入烘箱中 85 °C 条件下固化 2.5 h, 再升温至 125 °C 固化 3.5 h, 取出冷却即可, 固化物用于万能试验机、DSC 及 DMTA 测试。

### 1.3 仪器及条件

Pyris1 差示扫描量热仪(DSC), 美国 Perkin elmer 公司, 用于研究固化前后体系 A 的固化放热以及残余放热。扫描温度 30 ~ 300 °C, 升温速率 10 °C/min。

Instron 1185 万能试验机, 美国 Instron 公司, 拉伸测试参照 GB/T2567—2008, 常温, 跨度 50 mm, 试验速度 10 mm/min。

DV-III Ultra 旋转黏度仪, 美国 Brookfield 公司, 用于研究体系 A 的黏度温度曲线, 以及不同含量稀释剂体系 A 的黏度-时间和黏度-温度曲线。

DHG-9070A 电热恒温鼓风干燥机, 上海一恒科技有限公司, 在固化过程提供稳定的恒温环境。

DT5-2 低速台式自动平衡离心机, 北京时代北利离心机有限公司, 用于为树脂固化体系脱除气泡。

DMA Q800 动态力学热分析仪, 美国 TA Instruments-Waters LLC 公司, 用于研究固化物的玻璃化转变温度  $t_g$ 。测试频率为 1 Hz, 以 3 °C/min 的升温速率从 45 °C 到 200 °C 线性升温。

## 2 结果与讨论

### 2.1 稀释剂对体系 A 流变行为的影响

#### 2.1.1 不同质量分数稀释剂条件下的动态黏度特性

含不同质量分数稀释剂的体系 A 在升温速率为 4 °C/min 时的动态黏度曲线如图 1 所示。由图 1 可知, 稀释剂质量分数的变化对于整个体系黏度随温度的变化趋势没有影响, 体系整体黏度一直是先降低, 后持平, 再增加的趋势。这是由于在体系进行固化反应之前, 黏度是温度的函数, 黏度随着温度的升高会明显降低, 而体系 A 的反应活性比较低, 所以会有一段时间的持平阶段, 继续升温体系会发生固化反应, 从而导致体系的黏度迅速升高。但是随着稀释剂质量分数的增加, 黏度持平的时间先增加,

后减小。推测黏度持平时间受两方面因素的影响, 一是随着稀释剂质量分数的增加, 体系的总放热量增加, 这样黏度持平的时间会有所降低; 二是随着稀释剂质量分数的增加, 促进剂相对含量会降低, 这会降低反应速率, 减少单位时间内的放热, 导致黏度持平的时间会有所增加。综合上述两个相反的影响因素, 体系出现黏度持平的时间先增加后降低的现象, 并在稀释剂的质量分数为 15% 时出现拐点。

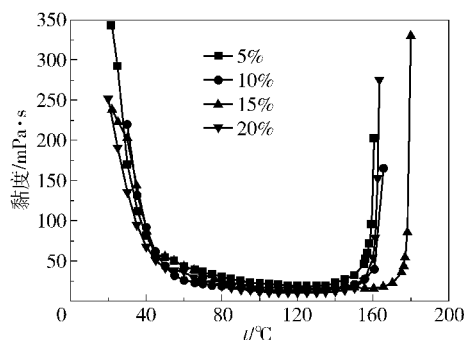


图 1 不同质量分数稀释剂条件下体系 A 的动态黏度曲线

Fig. 1 Viscosity-temperature curves for system A with different thinner contents

#### 2.1.2 不同质量分数稀释剂条件下的黏度随时间变化规律

含不同质量分数稀释剂的体系 A 在 80 °C 下黏度随时间的变化规律如图 2 所示。

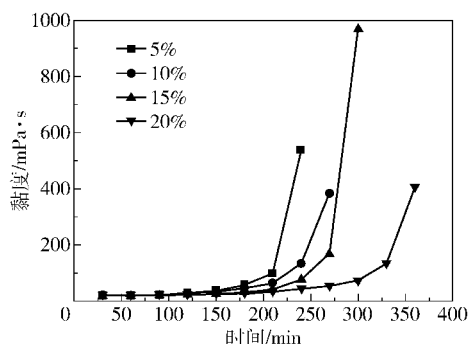


图 2 不同质量分数稀释剂条件下体系 A 的黏度-时间曲线

Fig. 2 Isothermal viscosity-time curves for system A with different thinner contents at 80 °C

由图 2 可知, 稀释剂质量分数的变化对黏度-时间曲线有较明显的影响, 体系保持低黏度的时间随着稀释剂质量分数的增加而提高。推测是由于稀释剂中不含刚性苯环结构, 相较于树脂主体结构柔性更好, 所以稀释剂质量分数高的体系在固化反应开始的阶段更容易分散固化放热, 减少集中放热的现象, 从而导致体系保持低黏状态的时间增加。因

此,在 80 ℃ 的条件下,可以通过控制稀释剂的质量分数来调控整个体系的操作时间。

### 2.1.3 不同温度下黏度随时间的变化规律

BDDGE 质量分数为 10% 的体系 A 在不同温度下的黏度随时间的变化规律如图 3 所示。由图 3 可知,温度为 80 ℃ 时,体系在 200 min 内黏度基本没有变化且小于 50 mPa·s,超过 200 min 后,黏度开始大幅度提高,说明该体系在 80 ℃ 时操作时间很长。温度为 60 ℃ 时,体系在所测试的 360 min 内均保持黏度小于 100 mPa·s。温度为 100 ℃ 时,黏度大幅度提高的时间为 100 min。因此,该体系在 80 ℃ 以内能较长时间保持低黏状态,在真空灌注成型时可操作时间长。

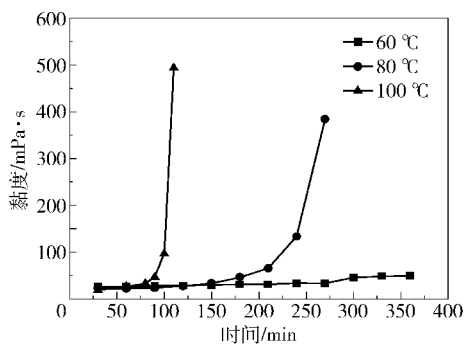


图 3 体系 A 在不同温度下的黏度-时间曲线

Fig. 3 Isothermal viscosity-time curves for system A at different temperatures

## 2.2 不同质量分数稀释剂对体系 A 固化物的力学性能及交联网络结构的影响

### 2.2.1 力学性能

为了研究含不同质量分数稀释剂的体系 A 固化物的力学性能,探究稀释剂质量分数对体系 A 力学性能的影响,本文将含不同质量分数稀释剂的体系 A 按照 GB/T 2567—2008 制作成测试样条,进行拉伸实验,关注其拉伸强度及断裂伸长率,并将结果进行对比(表 1)。

表 1 含不同质量分数稀释剂的体系 A 的力学性能对比  
Table 1 Comparison of mechanical properties of system A with different thinner contents

稀释剂质量分数/%	拉伸强度/MPa	断裂伸长率/%
0	60.12	3.81
5	71.28	4.21
10	86.25	5.64
15	83.66	5.97
20	81.62	5.00

结果表明,随着稀释剂质量分数的增加,体系 A 固化物的拉伸强度和断裂伸长率均出现先增加后降低的现象,且拉伸强度在质量分数为 10% 时达到极值 86.25 MPa,比不加稀释剂时提高了 43.5%;断裂伸长率在稀释剂质量分数为 15% 时出现极值 5.97%,比不加稀释剂时提高了 56.7%。

### 2.2.2 体系 A 固化程度的确定

树脂基体固化反应一般都是放热反应,放热多少与树脂官能团的类型、参加反应的官能团的数量、固化剂的种类及其用量等有关。对于同一配比体系,固化反应是一定的,反应时释放的热量也是一定的。样条在烘箱固化时,树脂基体发生一定的固化行为,释放出一部分热量,进行 DSC 分析时,固化前后的样品的放热峰自然不同,因此可以采用反应热焓  $\Delta H$  计算固化程度  $\alpha$ <sup>[21]</sup>。本实验通过差示扫描量热仪(DSC),分别对固化前及固化完成后的体系 A 做了热分析,所得到的 DSC 放热曲线如图 4 所示。由图 4 可知,固化后的树脂放热极低,说明该体系按照设定固化工艺基本固化比较完全。具体固化程度按照公式(1)进行计算,所得结果列于表 2。

$$\alpha = \frac{\Delta H - \Delta H'}{\Delta H} \quad (1)$$

式(1)中, $\Delta H$  是固化后样条的残余放热, $\Delta H'$  是固化前样条的反应放热。

由表 2 可知,随着稀释剂质量分数的增加,体系 A 的固化程度  $\alpha$  会出现降低的现象,在稀释剂质量分数为 10% ~ 15% 时,体系的固化程度高, $\alpha$  大于 98%。推测是由于稀释剂的加入,体系 A 中柔性链段增加,环氧中的刚性链段和柔性链段同时与固化剂分子发生交联反应;由于稀释剂中柔性链引入,链末端官能团重排变得容易,导致官能团的有效碰撞增加,交联反应程度增加,交联网络完整性提高。但是这种提高是有限制的,当交联程度增加到最大值之后,继续增加稀释剂会导致柔性链段增加,体系的刚性下降,进而强度下降。对于体系 A 而言,固化程度的最大值出现在稀释剂质量分数为 10% 时。

### 2.2.3 动态力学性能

为了定性研究不同质量分数稀释剂下体系 A 固化物的交联密度,探究力学性能变化的原因,本文将含不同质量分数稀释剂的体系 A 按照双悬臂梁模式制作成测试样条,进行 DMTA 实验。

DMTA 测试结果如图 5 所示,由图可知,随稀释剂质量分数的提高,体系 A 固化产物的玻璃化转变

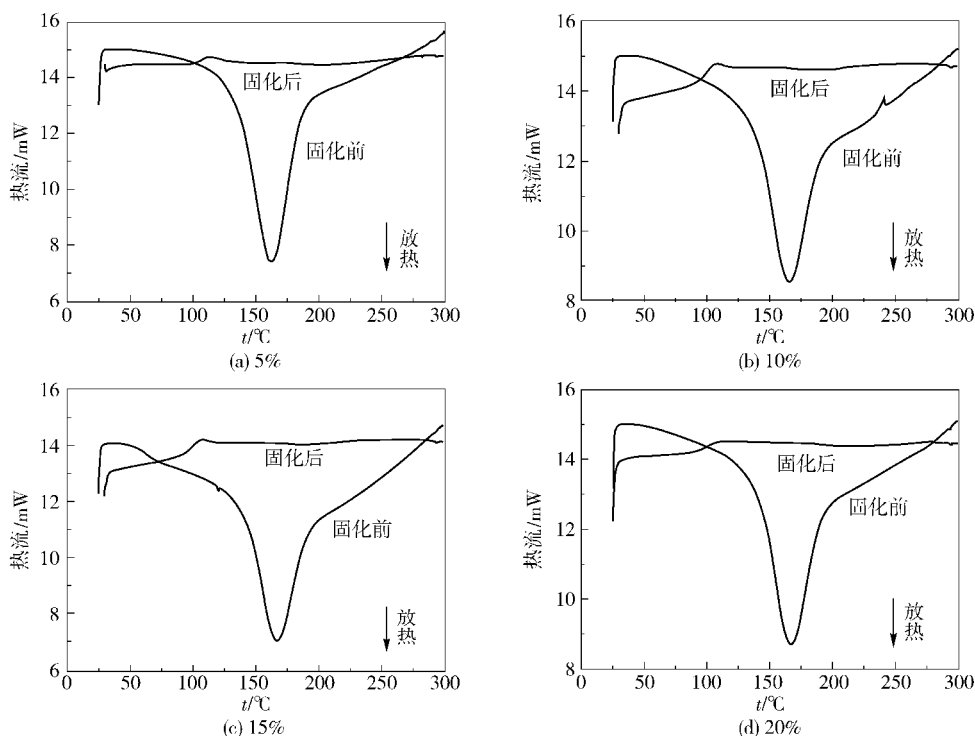


图 4 含不同质量分数稀释剂的体系 A 固化前后的 DSC 放热曲线

Fig. 4 DSC curves of cured and uncured systems A with different activated thinners contents

表 2 含不同质量分数稀释剂的体系 A 的 DSC 数据

Table 2 DSC data for system A with different thinner contents

稀释剂质量 分数/%	固化前 $\Delta H/$ $J \cdot g^{-1}$	固化后 $\Delta H/$ $J \cdot g^{-1}$	固化程度/ %
5	355.566	28.712	91.9
10	408.797	5.664	98.6
15	439.280	8.510	98.0
20	378.863	10.566	97.2

温度  $t_g$  呈现先增加后降低的现象。结合 2.2.2 节的固化程度分析可知,对树脂体系 A 而言,随着稀释剂的加入,柔性链段比例的增高使得交联网络更加完整,交联程度提高,所以拉伸强度和断裂伸长率均提高,玻璃化转变温度也上升;继续增加稀释剂,会使得交联网络中柔性链段的比例持续增加,导致体系的拉伸强度和断裂伸长率均降低,玻璃化转变温度也下降。

### 3 结论

(1)体系 A 在 80 °C 能较长时间保持低黏状态,随着稀释剂含量的增加低黏度状态持续的时间也增加。当稀释剂质量分数为 10% 时,体系在 80 °C 以内

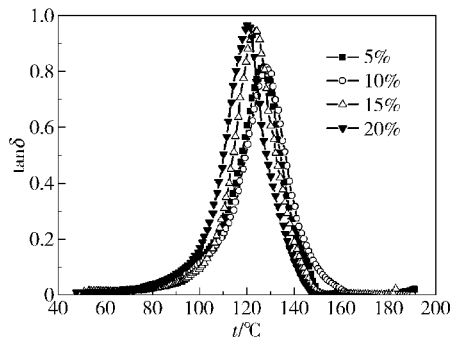


图 5 不同质量分数稀释剂的  $\tan\delta$  对温度的曲线图

Fig. 5 Plots of  $\tan\delta$  versus temperature for different thinner contents

能较长时间保持低黏状态,在真空灌注成型时可操作时间长。且随着温度的持续增加,体系 A 黏度持平的时间随着稀释剂含量的增加出现先增加后降低的现象,并在质量分数 15% 时出现拐点。

(2)体系 A 拉伸强度在稀释剂质量分数 10% 时达到最大值 86.25 MPa,比不加稀释剂时提高了 43.5%,断裂伸长率在稀释剂质量分数 15% 时出现极大值 5.97%,比不加稀释剂时提高了 56.7%,且固化程度及玻璃化转变温度均随稀释剂质量分数的提高出现先增加后降低的现象。

## 参考文献:

- [1] 李柏松, 王继辉, 邓京兰. 真空辅助 RTM 成型技术的研究[J]. 玻璃钢/复合材料, 2001(1): 17-19.  
Li B S, Wang J H, Deng J L. Study on vacuum-assisted resin transfer molding[J]. Fiber Reinforced Plastics/Composites, 2001(1): 17-19. (in Chinese)
- [2] 李小兵, 孙占红, 曹正华. 真空辅助成型技术及其配套基体树脂研究进展[J]. 热固性树脂, 2006, 21(5): 39-43.  
Li X B, Sun Z H, Cao Z H. Research development of VARI molding technology and its matrix resin[J]. Thermosetting Resin, 2006, 21(5): 39-43. (in Chinese)
- [3] 刘文凤. 风力发电机叶片用环氧树脂复配体系的研究[J]. 热固性树脂, 2013, 28(3): 39-42.  
Liu W F. Study of epoxy complex systems for wind turbine blades[J]. Thermosetting Resin, 2013, 28(3): 39-42. (in Chinese)
- [4] 杜明兵, 陈诚, 陈群, 等. 双酚 F 及其环氧树脂的合成与性能研究[J]. 化工新型材料, 2009, 37(5): 106-109.  
Du M B, Chen C, Chen Q, et al. Study on synthesis and properties of bisphenol F and epoxy resin[J]. New Chemical Materials, 2009, 37(5): 106-109. (in Chinese)
- [5] 李志宏, 武继民, 洪晓斌, 等. 双酚 F 环氧树脂的改性研究[J]. 材料科学与工程学报, 2006, 24(4): 597-599.  
Li Z H, Wu J M, Hong X B, et al. Study on modification of bisphenol formaldehyde epoxy resin[J]. Journal of Materials Science and Engineering, 2006, 24(4): 597-599. (in Chinese)
- [6] 施宁, 孙勇. 双酚 F 环氧树脂的合成和性能[J]. 热固性树脂, 1995, 10(3): 13-17.  
Shi N, Sun Y. Synthesis and properties of bisphenol F epoxy resin[J]. Thermosetting Resin, 1995, 10(3): 13-17. (in Chinese)
- [7] 刘相, 洪晓斌, 谢凯. 低温固化双酚 F 型环氧树脂体系的化学流变模型[J]. 复合材料学报, 2009, 26(2): 85-89.  
Liu X, Hong X B, Xie K. Chemo-rheological model of low temperature curing bisphenol F epoxy resin system[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2009, 26(2): 85-89. (in Chinese)
- [8] 刁岩. 低黏度双酚 F 环氧树脂固化体系的研究[D]. 长沙: 国防科学技术大学, 2006.  
Diao Y. Research on low viscosity bisphenol F epoxy curing system[D]. Changsha: National University of Defense Technology, 2006. (in Chinese)
- [9] 洪晓斌. 双酚 F 环氧树脂的有机硅改性及低粘度固化体系研究[D]. 长沙: 国防科学技术大学, 2009.  
Hong X B. Study on bisphenol F epoxy resin modified with organo-silane and its low viscosity curing system[D]. Changsha: National University of Defense Technology, 2009. (in Chinese)
- [10] Fan M J, Liu J L, Li X Y, et al. Curing behaviors and properties of an extrinsic toughened epoxy/anhydride system and an intrinsic toughened epoxy/anhydride system[J]. Thermochimica Acta, 2013, 554: 39-47.
- [11] Montserrat S, Flaqué C, Calafell M, et al. Influence of the accelerator concentration on the curing reaction of an epoxy-anhydride system[J]. Thermochimica Acta, 1995, 269/270: 213-229.
- [12] 李红, 朱艳, 宁荣昌, 等. 环氧树脂/酸酐固化体系的固化动力学及耐热性研究[J]. 粘接, 2008, 29(9): 12-15.  
Li H, Zhu Y, Ning R C, et al. Investigation on curing kinetics and thermal properties of epoxy resin cured with anhydride[J]. Adhesion in China, 2008, 29(9): 12-15. (in Chinese)
- [13] Flores M, Fernández-Francos X, Ramis X, et al. Novel epoxy-anhydride thermosets modified with a hyperbranched polyester as toughness enhancer. I. Kinetics study[J]. Thermochimica Acta, 2012, 544: 17-26.
- [14] 付中林, 尹文华, 吴璧耀. 双酚 F 环硫-环氧树脂固化物的性能研究[J]. 粘接, 2005, 26(3): 7-9.  
Fu Z L, Yin W H, Wu B Y. Study on properties of cured compound for bisphenyl F epoxy-episulfide resin system[J]. Adhesion in China, 2005, 26(3): 7-9. (in Chinese)
- [15] 张玉金, 饶秋华. 新型环氧树脂增韧稀释剂的性能研究[J]. 热固性树脂, 2009, 24(5): 9-13.  
Zhang Y J, Rao Q H. Study on the properties of a novel epoxy toughening diluent[J]. Thermosetting Resin, 2009, 24(5): 9-13. (in Chinese)
- [16] 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.  
Qiu J H, Teng X H, Shao Y C, et al. Study on properties of reactive diluent-EP system[J]. China Adhesives, 2012, 21(5): 21-24. (in Chinese)
- [17] 柴红梅, 孙超明, 李鹏, 等. 活性稀释剂含量对 E-51 环氧树脂体系性能的影响[C]//2008 SAMPE 中国国际先进材料与工艺技术展览暨研讨会论文集, 上海, 2008: 285-286.

- Chai H M, Sun C M, Li P, et al. Effect of Active Diluent Content on Properties of E-51 Resin System [C] // Proceedings of 2008 SAMPE China International Advanced Materials and Process Technology Exhibition and Symposium, Shanghai, 2008: 285-286. (in Chinese)
- [18] Varley R J. Toughening of epoxy resin systems using low-viscosity additives [J]. *Polymer International*, 2004, 53 (1): 78-84.
- [19] 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.
- Sun Q, Wang J, Cai H P. Investigation on effect of reactive diluent type on properties of epoxy system [J]. *Fiber Reinforced Plastics/Composites*, 2011 (6): 6-8. (in Chinese)
- [20] 蔡佩芝, 张昊, 赵东林, 等. 稀释剂对 DDM/E-51 环氧树脂体系力学性能的影响 [J]. *高分子材料科学与工程*, 2010, 26(11): 75-77.
- Cai P Z, Zhang H, Zhao D L, et al. Effect of diluent on mechanical properties of DDM/E-51 epoxy resin system [J]. *Polymer Materials Science and Engineering*, 2010, 26(11): 75-77. (in Chinese)
- [21] Turi E. *Thermal characterization of polymeric materials* [M]. New York, USA: Elsevier, 1981: 294-365.

## The influence of diluents on the rheological and mechanical properties of epoxy/anhydride systems

YANG Tao CHENG Jue ZHANG ChongFeng ZHANG JunYing

(Lab of Adhesives and Insitu-Curing Technology, College of Materials Science and Engineering,  
Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

**Abstract:** The rheological properties of the diglycidyl ether of bisphenol-F (BPF)/anhydride systems (prepared with 1, 4-butanediol diglycidyl ether (BDDGE) mass fractions of 5%, 10%, 15%, and 20%) and the network structure and mechanical properties of the cured products were studied using rotational viscometry, a universal testing machine, differential scanning calorimetry (DSC), and dynamic mechanical thermal analysis (DMTA). The results showed that on increasing the diluent mass fraction from 5% to 20%, the initial viscosity of the system decreased from 22.5 mPa·s to 17.7 mPa·s, and the operable time was extended from 225 min to 350 min. With increase of diluent content, the curing degree, tensile strength, tensile modulus, and elongation of the systems all initially increased and then decreased. The results showed that the addition of diluents not only improved the rheological properties of the systems, but also enhanced the mechanical properties when using the appropriate proper diluent content, due to the higher curing degree and more complete cross-linked network.

**Key words:** composites; fabrication; mechanical properties; epoxy; anhydride; reactive diluents