复合材料学报
Acta Materiae Compositae Sinica
第25卷 第4期 8月 2008年
Vol. 25 No. 4 August 2008

文章编号：1000-3851(2008)04-0007-06

# 混合型固化剂对环氧树脂室温和低温力学性能的影响

王 嵘[1,2]，郝春功[2]，陈振坤[3]，杨 果[3]，夏 雨[2]，王继辉[1]，付绍云*[3]

（1. 武汉理工大学 材料科学与工程学院，武汉 430070；2. 北京玻璃钢研究设计院，北京 102101；
3. 中国科学院 理化技术研究所，北京 100080）

**摘 要：** 研究了一种刚性和柔性胺混合型固化剂(芳香胺DETD和聚醚胺D-400)固化环氧树脂浇铸体的力学性能、材料断裂表面的微观形貌和玻璃化转变温度等性能。结果表明：当D-400加入量占固化剂总量的40%时，其室温拉伸强度呈现最大值，为82.52 MPa，弹性模量为2.30 GPa，与未加D-400的体系相比分别提高了6.3%和14.4%，其低温冲击强度提高了14%。对冲击断面形貌进行扫描电子显微分析表明：D-400的加入致使断口形貌变得粗糙，抗开裂能力得到提高。热分析实验结果显示，体系的玻璃化转变温度随着D-400含量的增加而降低。此外，还探讨了环氧树脂体系低温增韧机制。

**关键词：** 混合固化剂；超低温；环氧树脂；力学性能

**中图分类号：** V255 **文献标志码：** A

## RT and cryogenic mechanical properties of epoxy resins cured with mixed curing agent

WANG Rong[1,2], HAO Chungong[2], CHEN Zhenkun[3], YANG Guo[3],
XIA Yu[2], WANG Jihui[1], FU Shaoyun*[3]

(1. School of Materials Science and Engineering, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China;
2. Beijing FRP Research and Design Institute, Beijing 102101, China;
3. Technical Institute of Physics and Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China)

**Abstract:** The mechanical properties, morphologies of the fractured surfaces and the glass transition temperature were investigated for the epoxy resins cured with a mixed curing agent (aromatic diamine DETD and amine-terminated polyether D-400). The results show that with the addition of 40% relative mass fraction of D-400, the epoxy resin at room temperature exhibits the highest tensile strength of 82.52 MPa and Young's modulus of 2.30 GPa. And the tensile strength of the composites is enhanced by 6.3% while Young's modulus by 14.4%. In addition, the cryogenic impact strength is enhanced by 14% at this content. SEM analysis of tensile fracture surfaces shows that the fractography tends to be irregular with the increase of flexible amine content, indicating that the fracture resistance is increased. Thermal analysis of the specimens shows that the glass transition temperature decreases with increasing the relative content of D-400. Finally, the mechanism of toughened epoxy resins at cryogenic temperature is discussed.

**Keywords:** mixed curing agent; cryogenic temperature; epoxy resin; mechanical properties

随着大型低温工程和超导技术的发展，具有耐低温性能的聚合物基复合材料在国际上受到了广泛重视[1-2]。近年来，对环氧树脂的超低温性能研究日益加强[3-4]。Reed和Walsh[5]对环氧树脂在295、76、4 K三种温度下的力学性能进行了系统研究，研究表明：环氧树脂体系低温极限拉伸强度高于室温强度。Sawa等[6]系统研究了低温下所用环氧树脂的分子设计。本文作者近期在环氧树脂及其纳米复合材料低温性能方面也开展了一些研究工作[7-12]，取得了一些初步的结果。

环氧树脂往往有较高的脆性、易于开裂，尤其在低温下更脆，解决这一问题行之有效的手段是使

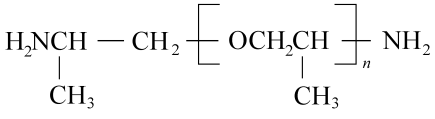
**收稿日期：** 2007-09-03；**收修改稿日期：** 2007-12-10
**基金项目：** 国家自然科学基金项目(10672161)
**通讯作者：** 付绍云，博士，研究员，主要从事聚合物和复合材料的研究 E-mail: syfu@mail.ipc.ac.cn

环氧树脂柔性化。柔性化的方法主要有物理添加法与化学改性法，或二者的结合。物理添加法主要是加入增韧剂或增塑剂，化学改性法是对固化剂或环氧树脂的化学结构进行改性。本文中采用 DETD 和 D-400 作为混合固化剂固化双酚 F 型环氧树脂，以期对双酚 F 型环氧树脂进行化学增韧，同时对浇铸体在室温和低温环境下的力学性能进行了系统研究，并探讨了低温增韧机制。

## 1　实验部分

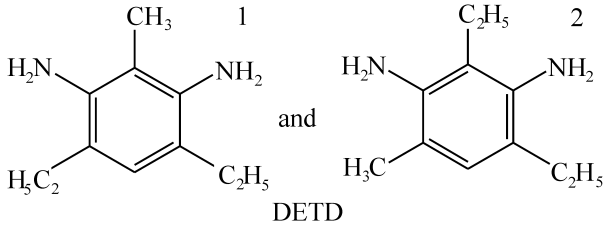
### 1.1　主要原料

双酚 F 环氧树脂(D. E. R. 354)：环氧当量：167～174 g/eq.，黏度：3400～4200 mPa•s，25℃，陶氏公司生产；聚醚胺 D-400：是一种长链含醚键的柔性脂肪胺，Huntsman 公司生产，其结构为



(D-400，$n=5\sim6$)

芳香胺 DETD(3，5-二乙基甲苯二胺)：3，5-二乙基-2，4-甲苯二胺(约 80%)与 3，5-二乙基-2，6-甲苯二胺(约 20%)两种异构体组成的混合物，江苏昆山化学公司生产，其结构为



DETD

### 1.2　D-400/DETD/EP 体系配方设计

实验所用环氧体系配方设计见表 1。

**表 1　不同含量 D-400 的几种环氧树脂体系的配方**

**Table 1　Formulations of epoxy resins with different contents of D-400**

| Bisphenol-F epoxy/g | D-400/g | DETD/g |
|---|---|---|
| 389.2 | 0 | 100 |
| 345.8 | 20 | 80 |
| 302.5 | 40 | 60 |
| 259.1 | 60 | 40 |
| 215.8 | 80 | 20 |
| 172.4 | 100 | 0 |

### 1.3　浇铸体试样制备

称取定量 EP、D-400、DETD，首先使 D-400 和 DETD 在搅拌下充分混合，然后加入环氧树脂，使体系充分混合后，将混合物放入电热鼓风干燥箱中，升温至 50℃后保温 30 min，以除尽体系内的气泡，避免体系中存在气泡而影响浇铸体的性能。将混和好的物料缓慢浇注到预热并涂有脱模剂的不锈钢模具中，按照 60℃/4 h＋100℃/4 h＋130℃/10 h 的固化条件进行固化并随炉冷却至室温，制备浇铸体试样。

### 1.4　性能测试和数据处理

拉伸性能测试：拉伸试样按 ASTM D638－96 标准制备。拉伸性能测试在中科院理化所(中国科学院理化技术研究所)低温测试与复合材料组的 RGT-20A 型试验机上进行，测试中拉伸速率常温和液氮温度(77 K)均为 2 mm/min。冲击性能测试：冲击试样按 GB/T2571－95 制备。常温与液氮温度下冲击测试也都在中科院理化所低温测试与复合材料组的 RG-30 型冲击机上进行，实验中选用冲击摆锤最大冲击能为 7.35 J。断口形貌观察：选取冲击断裂试样，断口表面喷金处理，用 Hitachi S-4300型扫描电镜(SEM)观察材料断口的表面形貌。玻璃化温度：利用中科院理化所低温测试与复合材料组的 NETZSCH 同步热分析仪 STA409PC 测定，测试中所采用的升温速率为 10℃/min，记录吸热曲线。

## 2　结果与讨论

### 2.1　室温及低温力学性能

#### 2.1.1　拉伸性能

图 1 显示了体系室温拉伸强度和拉伸模量与 D-400含量的关系。由图 1 可知，未加 D-400 时，体系的拉伸强度和弹性模量分别为 77.64 MPa 和 2.01 GPa，随着固化剂中 D-400 含量的增加，其体系的拉伸强度和拉伸模量均有所提高，当 D-400 在固化剂中的含量达到 40%(质量分数)时，体系的拉伸强度达到最大值 82.52 MPa，弹性模量为 2.30 GPa，比未加 D-400 的体系分别提高了 6.3% 和 14.4%。当继续提高 D-400 的含量时，体系拉伸强度反而降低，而弹性模量一直提高。这是由于改性前的环氧树脂体系是以刚性的芳香胺为固化剂的脆性体系，内应力较大，当加入适量的 D-400 柔性组分时，疏散了体系的内应力，提高了体系的抗

开裂能力，使拉伸强度和模量增加。当 D-400 的加入量进一步提高时，由于 D-400 具有比芳香胺 DETD 更长的链段，参与固化反应后，降低了体系的交联密度，导致体系的内聚强度降低，使拉伸强度降低，弹性模量提高。

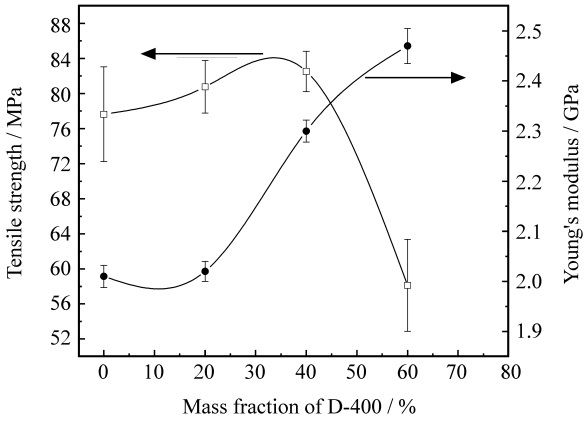



图 1　拉伸强度和拉伸模量与 D-400 含量的关系

Fig. 1　Tensile strength and Young's modulus against mass fraction of D-400

2.1.2　冲击性能

表 2 给出了不同含量的 D-400 环氧树脂体系在室温和低温(77 K)的冲击强度。由表 2 可知，加入 D-400 的固化体系在 77 K 的冲击韧性均比纯芳香胺固化体系的高(当 D-400 占固化剂总含量 40% 时，其低温冲击强度提高了 14%)，但在室温下，D-400的加入对体系的冲击强度没有太大的影响。这是因为纯芳香胺类固化体系在液氮温度下会被冻结而变得更脆，而柔性 D-400 由于醚键的可旋转性，在低温下仍具自由活动能力[13]，因而 D-400 加入环氧树脂中时，使体系的抗开裂能力增加，低温冲击韧性提高。

**表 2　环氧树脂体系在室温和低温 77 K 下的冲击韧性与 D-400 含量的关系**

**Table 2　Impact toughness of unmodified and modified epoxy resins at room temperature and liquid nitrogen temperature (77 K) against mass fraction of D-400**

| Mass fraction of D-400 in curing agent/% | Impact toughness/(kJ·m$^{-2}$) | |
|---|---|---|
| | 298 K | 77 K |
| 0 | 17.16±2.64 | 12.44±2.62 |
| 20 | 20.49±3.13 | 20.70±2.48 |
| 40 | 18.04±4.15 | 20.60±0.89 |
| 60 | 18.98±1.85 | 19.84±2.02 |
| 80 | 19.65±2.65 | 20.21±0.71 |
| 100 | 19.80±1.32 | 21.05±1.17 |

2.1.3　D-400/DETD/EP 体系最佳配方的力学性能

通过对体系拉伸性能和冲击性能的研究，筛选出 D-400 在固化剂中的含量为 40% 的配方为最优配方，深入研究其各项性能，重新制备试样的测试结果如表 3 所示。通过表中数据可知：体系的拉伸性能、冲击性能、弯曲性能等在超低温环境下和室温条件下没有太大的变化。这是因为采用混合胺为固化剂所得的固化树脂结构中，芳香胺提供了体系的刚性，聚醚胺提供了体系的韧性，当 D-400 占固化剂总含量的 40% 时，达到了一种平衡状态。另外，由表 3 也可以看出，77 K 下的压缩强度是室温条件下的 3 倍，这是由于低温时，分子链段发生收缩，分子间的结合更加致密，刚性增大，因此需要更大的压缩载荷才能使样品破坏。

## 2.2　材料断口微观形态

对浇铸体冲击试样断面进行喷金处理，然后用扫描电子显微镜对断面形貌观察，见图 2 和图 3。室温条件下，冲击试样的断口形貌没有太大的变化，断面呈鱼鳞状，与冲击强度的变化一致；77 K 条件下 D-400 的加入，低温断裂面出现非常明显的撕裂现象，与低温冲击强度的改善结果一致。

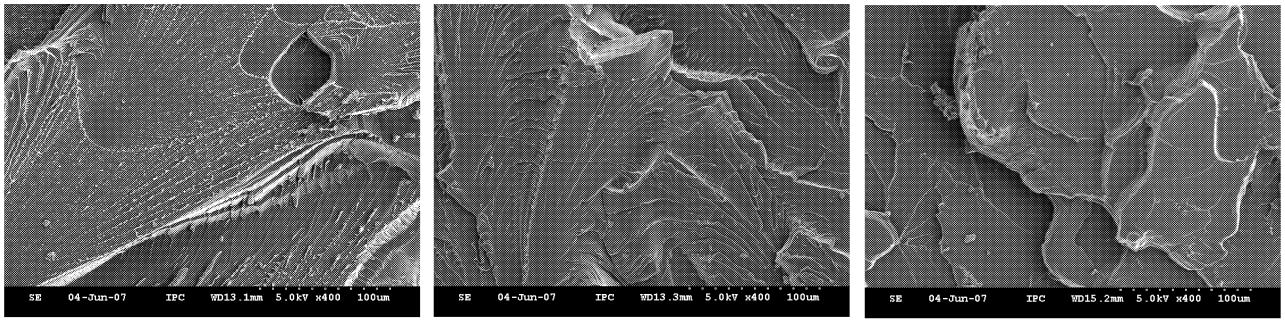
## 2.3　材料的热性能

图 4 是体系的 DSC 测试结果。由 DSC 曲线可知：当 D-400 在固化剂中的含量分别为 0%、20%、40%、60% 时，样品的玻璃化转变温度分别为 140.9、122.6、100.0、75.0℃。体系的玻璃化温度随 D-400 的增加而降低。这是由于 D-400 为分子

**表 3　最佳配方法 D-400/DETD/EP 浇铸体性能**

**Table 3　Properties of D-400/DETD/EP sample at the optimum composition**

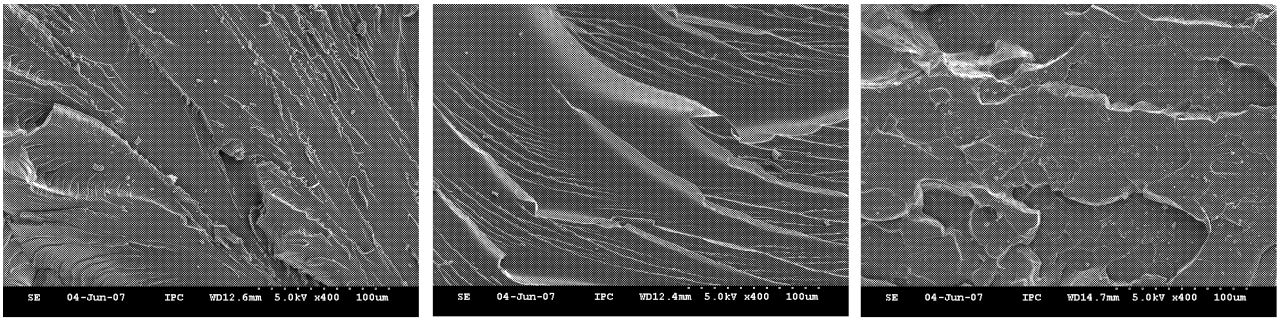
| Tensile strength/MPa | | Young's modulus/GPa | Elongation/% | Impact toughness/(kJ·m$^{-2}$) | | Bending strength/MPa | | Compressive strength/MPa | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 298 K | 77 K | 298 K | 298 K | 298 K | 77 K | 298 K | 77 K | 298 K | 77 K |
| 84.59 | 86.70 | 1.99 | 8.04 | 19.99 | 18.62 | 196.47 | 193.99 | 141.63 | 433.43 |




(a) 0% D-400 / DETD / EP　(b) 40% D-400 / DETD / EP　(c) 80% D-400 / DETD / EP

图 2　浇铸体经室温冲击后断口形貌的扫描电镜照片

Fig. 2　SEM photographs of the fracture surface of epoxy resins after impacting at room temperature




(a) 0% D-400 / DETD / EP　(b) 40% D-400 / DETD / EP　(c) 80% D-400 / DETD / EP

图 3　浇铸体经 77 K 冲击后断口形貌的扫描电镜照片

Fig. 3　SEM photographs of the fracture surface of epoxy resins after impacting at 77 K

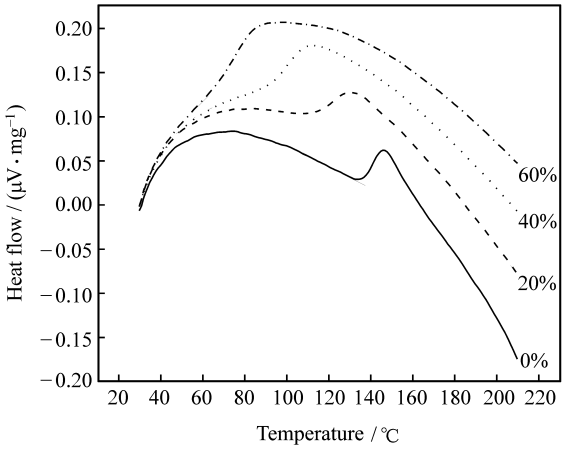



图 4　玻璃化转变温度与 D-400 含量的关系

Fig. 4　The glass transition temperature against mass fraction of D-400

链含有醚键的长链脂肪胺，具有较大的柔性，参与固化反应后，使体系的网络密度降低，因而使玻璃化温度降低[14]。

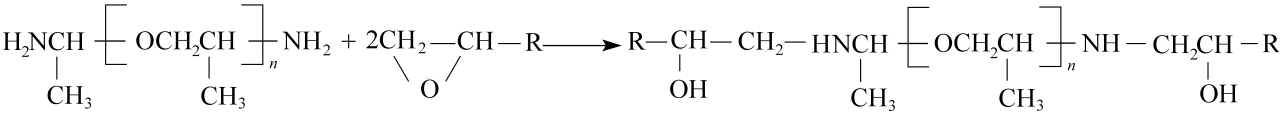
## 2.4　低温增韧机制探讨

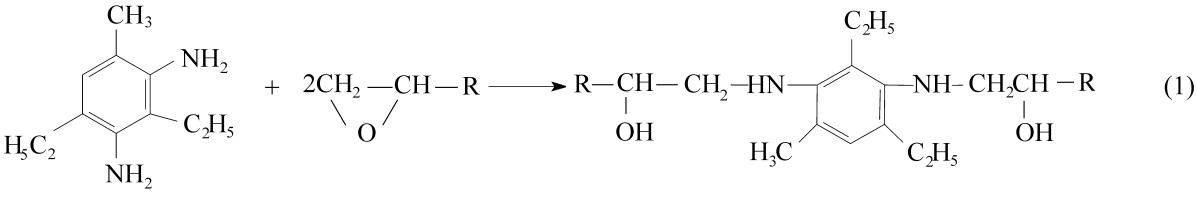
2.4.1　固化反应分析(柔性基团的引入)

聚醚胺 D-400 和芳香族二胺 DETD 与环氧的固化反应主要包含了 3 部分：(1) 由伯胺中的活泼氢与环氧基反应，生成仲胺，见式(1)；(2) 仲胺中的活泼氢与环氧基再进一步反应，生成叔胺，见式(2)；(3) 剩余的胺基、反应物中的羟基与环氧基继续反应，直至生成体型大分子，见式(3)。

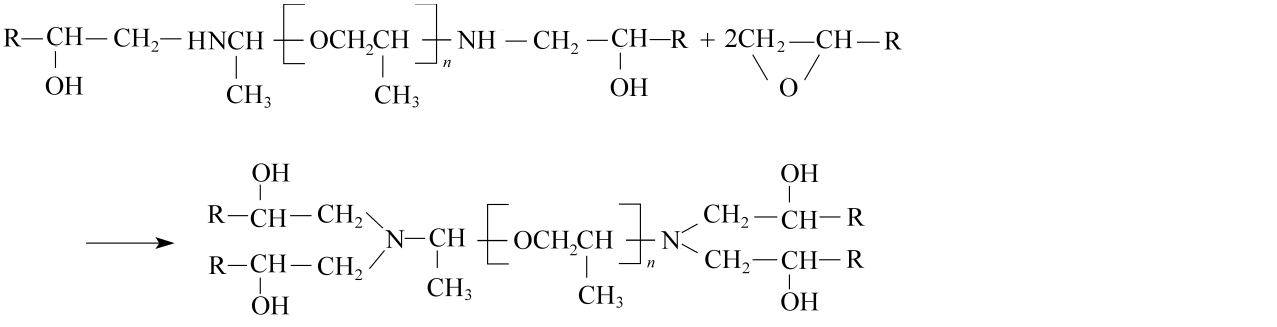
D-400/DETD/EP 体系是一种混合胺类固化剂，刚性和柔性的胺均参加发生了固化反应，体系 3 部分固化反应相互交叉，最后生产相互交联的网络结构。为了进一步研究树脂体系的反应产物，对 6 种配方体系固化产物进行了 FTIR 分析(图 5)。

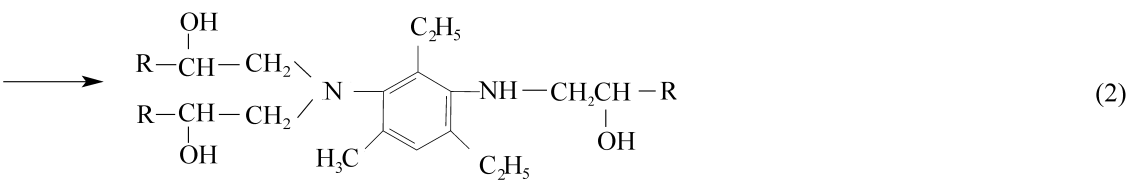
从 FTIR 谱图(图 5)可以看出，环氧树脂与两种固化剂的官能团特征吸收峰的消长情况。6 种配方体系在 2924 $cm^{-1}$ 处亚甲基伸缩振动峰逐渐减弱，最后消失。D-400 含量为 60%、80%、100%时在 1371 $cm^{-1}$ 处出现了甲基伸缩振动吸收峰。40%时宽而强的醚键(C—O—C)伸缩振动峰在



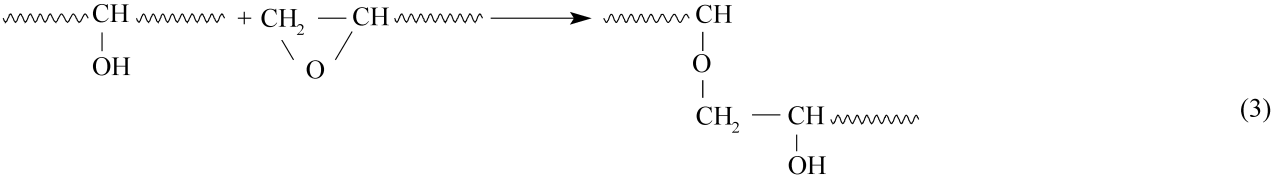


(1)





(2)



(3)

1103 $cm^{-1}$处消失。同时在 1387～1607 $cm^{-1}$之间出现了苯环的特征峰组，并且随着 D-400 含量的增加，苯环特征峰强度逐渐减弱。体系呈现刚柔并济的网络结构，使体系不仅具有较高的刚性，同时具有合适的韧性，特别是低温韧性。

2.4.2　低温增韧模型[15]

图 6 为分子间自由体积和分子内自由空间的低温变化示意图，当超低温时，分子间的自由体积基本消失，然而分子内的自由空间依然存在，微观物质形态没有被破坏。说明并不是分子间键能越大，交联度越高，强度就越大，合理控制聚合物交联度和分子结构是获得超低温高分子材料的关键因素。本体系中采用刚性和柔性胺混合型固化剂固化环氧树脂，拥有合适的分子内自由空间，因此在室温和 77 K 均时取得了良好的力学性能。

## 3　结　论

研究了 D-400/DETD/EP 体系(一种刚性和柔

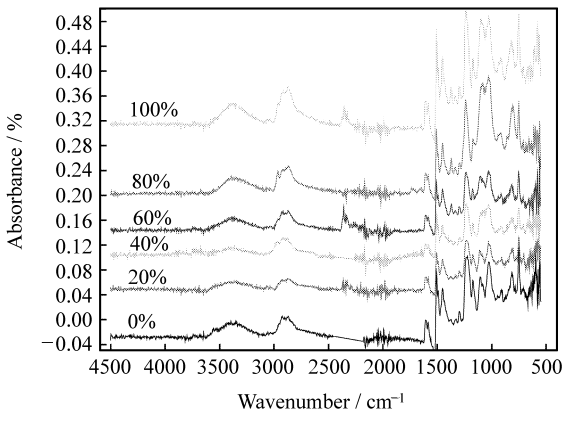



图 5　随 D-400 含量变化的红外谱图

Fig. 5　IR atlas of samples with different mass fractions of D-400

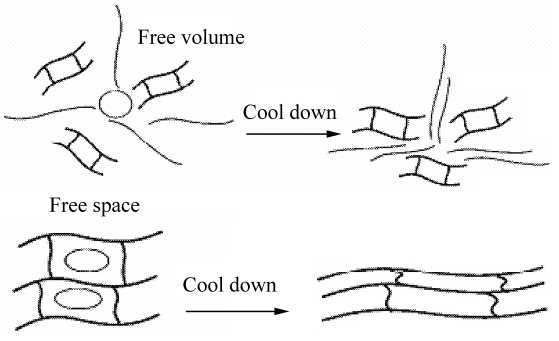



图 6　分子间自由体积和分子内自由空间的低温变化示意图

Fig. 6　Schematic illustration of free volume and free space

性胺混合型固化剂固化环氧树脂)的力学性能、材料断裂表面微观形貌和玻璃化转变温度等性能。

(1) 当 D-400 的加入量占固化剂总质量的 40%时，体系的室温拉伸强度和弹性模量分别提高了 6.3%和 14.4%，低温冲击强度提高了 14%。

(2) 对材料的断裂形貌分析表明，引入 D-400 后室温及低温试样体系冲击断面变得粗糙，证明柔性D-400的加入能提高体系的室温及低温韧性；由浇铸体 DSC 曲线表明玻璃化转变温度随着 D-400 含量的增加而呈降低趋势。

(3) 固化反应表明树脂体系引入了柔性基团，低温增韧模型表明体系刚性和柔性基团的合理控制有效改善了环氧树脂的低温力学性能。

## 参考文献：


[1] Kirn E P, Graf N A, Ely K W. Cyanate ester composites for oxygen containment: U S, 6, 334, 589 [P]. 2002-01-01.

[2] Ahlborn K. Cryogenic mechanical response of carbon fibre reinforced: Plastics with thermoplastic matrices to quasi-static loads [J]. Cryogenics, 1991, 31(4): 252-256.

[3] Kim M G, Kang S G, Kim C G, Kong C W. Tensile response of graphite/epoxy composites at low temperatures [J]. Composite Structures, 2007, 79(1): 84-89.

[4] Timmerman J F, Tillman M S, Hayes B S, Seferis J C. Matrix and fiber influence on the cryogenic microcracking of carbon fiber/epoxy composites [J]. Composites Part A, 2002, 33(3): 323-329.

[5] Reed R P, Walsh R P. Tensile properties of resins at low temperatures [J]. Advances in Cryogenics Engineering, 1994, 40(7): 1129-1136.

[6] Sawa F, Nishijima S, Okada T. Molecular design of an epoxy for cryogenic temperatures [J]. Cryogenics, 1995, 35(11): 767-769.

[7] Yang G, Fu S Y, Yang J P. Cryogenic mechanical behaviors of epoxy resins modified by flexible diamines [J]. Polymer, 2007, 48(1): 302-310.

[8] Huang C J, Fu S Y, Zhang Y H, Lauke B, Li L F, Ye L. Cryogenic properties of $SiO_2$/epoxy nanocomposites [J]. Cryogenics, 2005, 45(6): 450-454.

[9] Fu S Y, Pan Q Y, Huang C J, Yang G, Liu X H, Ye L, Mai Y W. A preliminary study on cryogenic mechanical properties of epoxy blend matrices. and $SiO_2$/epoxy nanocomposites [J]. Key Engineering Materials, 2006, 31(2): 211-216.

[10] Yang J P, Yang G, Xu G, Fu S Y. Cryogenic mechanical behaviors of MMT/epoxy nanocomposites [J]. Compos Sci Technol, 2007, 67(14): 2934-2940.

[11] 杨　果，潘勤彦，潘皖江，付绍云. 柔性胺改性剂对环氧树脂力学性能的影响[J]. 材料工程，2006(5)：16-20；24.
Yang Guo, Pan Qinyan, Pan Wanjiang, Fu Shaoyun. Influence of flexible amine modifier on mechanical properties of epoxy resins [J]. Journal of Materials Engineering, 2006(5): 16-20; 24.

[12] 黄传军，张以河，付绍云，李来风. $SiO_2$改性环氧树脂基纳米复合材料的室温和低温冲击性能研究[J]. 复合材料学报，2004，21(4)：77-81.
Huang Chuanjun, Zhang Yihe, Fu Shaoyun, Li Laifeng. Mechanical properties of epoxy composites filled with $SiO_2$ nano-particles at room and cryogenic temperatures [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2004, 21(4): 77-81.

[13] Gosnell R B, Levine H H. Some effects of structure on a polymer's performance as a cryogenic adhesive [J]. J Macromo Sci Chem, 1969, 3(7): 1381-1393.

[14] Lin M L, Chang K H, Chang F C. The epoxy-polycarbonnate blends cured with aliphatic amine Ⅱ: Thermal and mechanical properties mechanisms [J]. J Polym Sci Part B, 1997, 35(13): 2183-2191.

[15] Nishijima S, Honda Y, Okada T. Application of the positron annihilation method for evaluation of organic materials for cryogenic use [J]. Cryogenic, 1995, 35(11): 779-781.