

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2024.07.020

氰酸酯树脂改性环氧树脂的冲击强度及介电性能

贺星^{1,2}, 刘星辰^{1,2}, 袁剑伟^{1,2}, 杜瑞奎^{1,2}, 陈启辉^{1,2}, 刘亚青^{1,2}, 赵贵哲^{1,2}

(1. 中北大学材料科学与工程学院, 太原 030051; 2. 山西省高分子复合材料工程技术研究中心, 太原 030051)

摘要: 为降低制备成本, 采用低含量氰酸酯(CE)增韧改性环氧(EP)树脂, 制备了 EP/CE 共聚物。利用差示扫描量热分析仪和傅里叶变换红外光谱仪分析了 EP/CE 的固化过程, 研究了 CE 用量对 EP/CE 冲击强度的影响, 并进一步分析了 EP/CE 的弯曲性能、介电性能和热性能。结果表明, CE 改性 EP 树脂的冲击强度显著提高, 当 CE 添加质量为 EP 树脂的 0.2 时, 改性效果最好, 冲击强度从 3.46 kJ/m² 增加到 5.81 kJ/m², 同时, 弯曲模量从 2.71 GPa 增加到 3.47 GPa; 常温下 2~18 GHz 频率范围内的介电损耗角正切值降低到 0.029 8 附近; 而玻璃化转变温度和初始分解温度稍有降低, 分别为 117.0 °C 和 328.9 °C。EP/CE 共聚物良好的力学、介电和热性能可以拓宽 EP 树脂基复合材料在大批量生产工业领域的应用范围。

关键词: 环氧树脂; 氰酸酯树脂; 冲击强度; 弯曲模量; 介电性能

中图分类号: TQ322 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2024)07-0139-09

Impact strength and dielectric properties of epoxy resin modified by cyanate ester

HE Xing^{1,2}, LIU Xingchen^{1,2}, YUAN Jianwei^{1,2}, DU Ruikui^{1,2}, CHEN Qihui^{1,2}, LIU Yaqing^{1,2}, ZHAO Guizhe^{1,2}

(1. School of Materials Science and Engineering, North University of China, Taiyuan 030051, China;

2. Research Center for Engineering Technology of Polymeric Composites of Shanxi Province, Taiyuan 030051, China)

Abstract : To reduce preparation costs, low content of cyanate ester (CE) was used to enhance the toughness of the epoxy (EP) resin. EP/CE copolymer was prepared and the curing process was studied by differential scanning calorimeter and Fourier infrared spectrometer. The influence of CE on the impact strength of EP/CE copolymer was studied, as well as the flexural properties, dielectric properties and thermal properties. The results show that the EP/CE copolymer exhibits the best impact strength when the addition of CE is 0.2 of epoxy resin, and the impact strength of the modified EP resin significantly increases from 3.46 kJ/m² to 5.81 kJ/m². In addition, the flexural modulus also significantly improves from 2.71 GPa to 3.47 GPa, and the dielectric loss angle tangent of 2~18 GHz frequency range at room temperature decreases to 0.029 8. The glass transition temperature and initial decomposition temperature decrease to 117.0 °C and 328.9 °C, respectively. The EP/CE copolymer with good mechanical, dielectric and thermal properties can broaden the application of EP resin composites in mass production.

Keywords : epoxy resin ; cyanate ester resin ; impact strength ; flexural modulus ; dielectric property

环氧(EP)树脂因价格低廉,易于加工且具备良好的耐化学性、热稳定性、介电性能等优点,被广泛用作绝缘材料、电气与电子元件和透波复合材料的基体。然而,EP树脂固化后体系的交联密度高导致其韧性较差,极大地限制了其更广泛的应用^[1-4]。为此,许多研究者对增韧 EP 树脂做了大量的工作,如在 EP 树脂基体中加入橡胶颗粒^[5]、核/壳颗粒^[6]、笼型多面体低聚倍半硅氧烷(POSS)^[7]、无机刚性颗粒^[8]和

热塑性树脂^[9]等。各体系较 EP 树脂的韧性均有不同程度的提高,但是,上述改性剂在与 EP 树脂基体混合过程中存在分散效果不佳或体系黏度增大等问题,影响其改性效果,影响 EP 树脂的其他性能^[10-11]。氰酸酯(CE)树脂具有优异的力学性能、耐热性能和介电性能,常用来改性 EP 树脂。CE 树脂与 EP 树脂的相容性好,可以任意比例混合,且与增强纤维的黏结性能较好^[12]。CE 与 EP 可以相互催

通信作者: 杜瑞奎,副教授,主要研究方向为结构功能一体化复合材料成型工艺研究

收稿日期: 2024-04-11

引用格式: 贺星,刘星辰,袁剑伟,等. 氰酸酯树脂改性环氧树脂的冲击强度及介电性能[J]. 工程塑料应用, 2024, 52(7): 139-147.

HE Xing, LIU Xingchen, YUAN Jianwei, et al. Impact strength and dielectric properties of epoxy resin modified by cyanate ester[J]. Engineering Plastics Application, 2024, 52(7): 139-147.

化,且少量的CE就能促进EP固化。CE与EP之间的共聚反应特性可为设计高性能聚合物提供更大的自由度,而相关的研究结果也能为这种设计工作提供更多的理论支撑^[13]。

EP改性CE树脂在提升韧性、力学性能及热稳定性等方面效果显著,并且在高精度制造业中应用广泛。梁岩等^[14]采用EP改性CE树脂,EP与CE质量比为1:1时,EP/CE体系具有较好的冲击强度、弯曲模量和热分解温度,分别为14.5 kJ/m²,4.63 GPa和360℃。吴金剑等^[15]制备了EP/CE共聚树脂,EP质量分数为25%时,EP/CE体系的冲击强度达到6 kJ/m²,热分解温度高达464.8℃,同时在0.5~10 GHz频率范围内的介电常数(ϵ')和介电损耗角正切值($\tan\delta$)分别稳定在2.7和0.012附近。Li等^[16]采用EP改性CE树脂,在10 GHz频率,5%EP/CE体系的 ϵ' 为2.86, $\tan\delta$ 为0.1,热分解温度在390~400℃之间,改性EP/CE树脂具有优异的热稳定性。

同时,研究者^[13,17-18]采用CE改性EP树脂来降低成本。陈青等^[17]研究了CE改性EP树脂的力学性能,其质量比分别为3:7,3.5:6.5,4:6,4.5:5.5和5:5。EP/CE较EP的冲击强度、弯曲强度和拉伸强度均有明显提高,当CE质量分数为50%时,EP/CE体系的冲击强度、弯曲强度和拉伸强度分别提高了433%,56%和86%。Chen等^[18]通过催化剂乙酰丙酮锌(ZAA)和戊二酸酐(GA)控制CE/EP共聚物的动态交联反应,引入动态酯键及—OCN基和残余的环氧基,制备了CE和EP质量比分别为60:40,50:50和40:60的CE/EP/GA/ZAA,其中40CE/60EP/GA/ZAA体系的玻璃化转变温度(T_g)为192℃,热分解温度为353℃,断裂韧性为2.0 MPa·m^{1/2},弯曲强度为135 MPa。Li等^[13]制备了质量比分别为1:3,1:2,1:1,2:1,3:1的Primaset PT-30氰酸酯(NCE)/EP共聚树脂,NCE与EP的质量比为1:1时,在10 MHz频率下具有最低的 ϵ' (3.07)和 $\tan\delta$ (0.069)。

相比于纯EP或CE固化物,EP/CE共聚物的综合性能得到很大提升。目前研究主要集中在EP改性CE树脂^[14-15]或高含量CE改性EP树脂^[17-18],性能优异且价格低廉的EP树脂是其复合材料大批量工业生产的关键,可以拓展EP/CE共聚物在电子封装^[13]、汽车工程和交通运输^[19]、信息通信、航空航天、军事和国防^[20-22]等领域的应用范围。为了降低成本,采用低含量CE(质量比为EP:CE=1:0.1,1:0.2,

1:0.3,1:0.4和1:0.5)改性EP树脂,探索并优化其固化工艺,研究了CE树脂用量对EP/CE冲击强度的影响,结合扫描电子显微镜(SEM)对EP/CE的增韧机理进行了分析,总结了CE加入量对EP树脂弯曲、介电和热性能的影响规律。在降低制造成本的同时,不影响其使用性能,这可以拓展EP树脂在大批量生产工业领域的应用范围。

1 实验部分

1.1 主要原材料

双酚A型氰酸酯树脂:BADCN,氰基当量为139~143 g/eq,工业级,扬州天启新材料有限公司;

双酚A缩水甘油酯醚:E-51,环氧值为0.48~0.54 mol/100 g,工业级,南通星辰合成材料有限公司;

EP树脂固化剂:顺式六氢苯酐(HHPA),分析纯,上海阿拉丁生化科技有限公司;

EP树脂促进剂:2,4,6-三(二甲氨基甲基)苯酚(DMP-30),分析纯,上海麦克林生化科技有限公司。

1.2 主要仪器及设备

差示扫描量热(DSC)分析仪:DSC-1,瑞士梅特勒托利多有限公司;

傅里叶红外光谱(FTIR)仪:Nicolet IS 50,美国尼高力仪器公司;

万能试验机:CMT5105,深圳三思纵横科技股份有限公司;

电子悬臂梁冲击试验机:XJUD-5.5 J,承德市金建检测仪器有限公司;

矢量网络分析仪:N5232A,美国安捷伦公司;

热重(TG)分析仪:TGAQ50,美国TA公司;

动态热机械(DMA)分析仪:DMA Q800,美国TA公司;

SEM:SU8010,日本日立公司;

真空干燥箱:DZF-6096,北京市永光明医疗仪器有限公司;

电热鼓风干燥箱:101,北京市永光明医疗仪器有限公司。

1.3 试样制备

(1)胶液制备。

将HHPA(室温下为固态)放入70℃烘箱中预热30 min至液态,然后将E-51和液态HHPA按1:0.8的质量比称量并置于烧杯中,接着在烧杯中加入E-51和HHPA总质量0.4%的DMP-30;500 r/min搅

拌 10 min, 100 W 超声分散 10 min, 70 °C 的真空环境中脱泡 10 min, 形成均匀的 EP 树脂胶液, 记为 EP 胶液; 然后将 EP 胶液与 BADCN 混合, 80 °C 下 500 r/min 机械搅拌 40 min, 100 W 超声分散 10 min, 120 °C 真空环境中脱泡 30 min, 形成 EP/CE 混合胶液, 按质量比为 E-51:BADCN=1:0.1, 1:0.2, 1:0.3, 1:0.4 和 1:0.5 制备 EP/CE 胶液样品, 分别记为 EP/0.1CE, EP/0.2CE, EP/0.3CE, EP/0.4CE 和 EP/0.5CE 胶液。

(2) 固化样品制备。

将胶液转移至涂有脱模剂的不锈钢模具中, 置于鼓风干燥箱内按 125 °C/2 h, 150 °C/1 h, 180 °C/1 h 的梯度固化工艺(先在 70 °C 的真空环境中脱泡 5 min)制备 EP 固化物, 记为 EP; 按 125 °C/2 h, 150 °C/1 h, 180 °C/1 h, 205 °C/1 h 的梯度固化工艺制备 EP/CE 共聚物, 分别记为 EP/0.1CE, EP/0.2CE, EP/0.3CE, EP/0.4CE 和 EP/0.5CE。EP/CE 共聚物的制备过程见图 1。

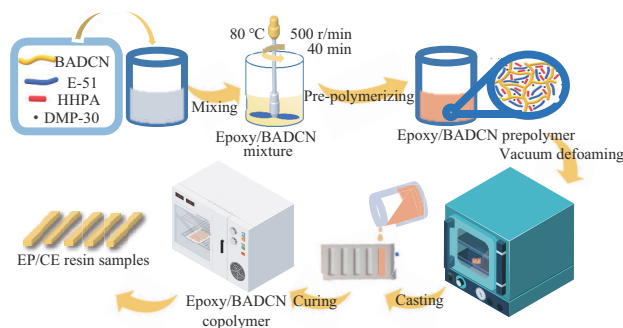


图1 EP/CE 共聚树脂样品的制备示意图

Fig. 1 Preparation process diagram of EP/CE copolymer sample

1.4 测试及表征

(1) DSC 测试: 在非等温模式下测试 EP 和 EP/CE 的固化反应, 样品质量 5 mg 左右, N_2 流量为 50 mL/min, 升温速率 10 °C/min, 温度范围 25~250 °C。

(2) FTIR 测试: 对 EP 和 EP/CE 进行 FTIR 测试, 扫描范围为 500~4 000 cm^{-1} , 分辨率 4 cm^{-1} 。

(3) 冲击性能测试: 采用电子悬臂梁冲击试验机对 EP 和 EP/CE 的冲击强度进行测试。按照 GB/T 2567-2008, 试样尺寸为 80 mm×10 mm×4 mm, 每组 5 个试样。

(4) 弯曲性能测试: 采用万能试验机对 EP 和 EP/CE 的弯曲模量进行测试。按照 GB/T 2567-2008, 试样尺寸为 80 mm×15 mm×4 mm, 每组 5 个试样, 试验速度为 2 mm/min, 跨距为 64 mm。

(5) SEM 分析: 对 EP 和 EP/CE 的冲击断面进行形貌表征, 样品表面进行喷金处理, 电子加速电压为 10 kV。

(6) 介电性能测试: 使用矢量网络分析仪, 采用同轴法对 EP 和 EP/CE 的介电性能进行测试, 频率范围 2~18 GHz。

(7) DMA 分析: 在三点弯曲模式下测试 EP 和 EP/0.2CE 的 T_g 和弯曲模量, 振动频率 1 Hz, 空气流量 50 mL/min, 升温速率 3 °C/min, 温度范围 30~300 °C, 样品尺寸为 35 mm×10 mm×4 mm。

(8) TG 分析: 对 EP 和 EP/0.2CE 的热稳定性进行测试, 样品质量约 4 mg, 升温速率 10 °C/min, N_2 流量 50 mL/min, 温度范围为 40~800 °C。

2 结果与讨论

2.1 DSC, FTIR 分析固化反应及固化工艺

采用 DSC 仪对 EP 和 EP/CE 的固化行为进行表征, 结果如图 2 所示, 具体数据见表 1。由图 2 和表 1 可知, 在 50~250 °C 范围内, 每个样品仅有一个放热峰, 且随着 CE 含量的增加, EP/CE 的放热峰逐渐向高温区移动, 且峰形变得宽而平缓, 其中, EP/0.1CE 的放热峰位置基本与 EP 相同, 可能是由于该体系中 CE 含量较少, 对固化反应的催化作用不明显, 导致其热流峰值存在差异。这表明 CE 树脂与 EP 树脂具有良好的相容性, 通过共聚反应形成了均一的固化

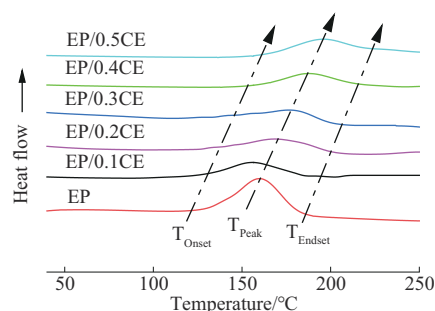


图2 EP 和 EP/CE 的 DSC 曲线

Fig. 2 DSC curves of EP and EP/CE

表1 EP 和 EP/CE 的 DSC 数据

Tab. 1 DSC data of EP and EP/CE

Sample	$T_{Onset}/^{\circ}C$	$T_{Peak}/^{\circ}C$	$T_{Endset}/^{\circ}C$
EP	126.41	159.54	187.18
EP/0.1CE	131.24	156.10	189.18
EP/0.2CE	138.12	168.42	200.11
EP/0.3CE	149.22	179.52	203.94
EP/0.4CE	155.83	186.57	215.09
EP/0.5CE	161.93	194.29	224.36

Note: T_{Onset} is Initial curing temperature; T_{Peak} is Peak curing temperature; T_{Endset} is Terminating curing temperature

交联网络,且CE树脂的加入延缓了EP树脂的均聚反应,使得树脂体系的固化温度变高,但固化反应变得温和。

结合FTIR表征进一步了解EP/CE的化学结构,测试结果如图3所示,主要官能团及其特征频率见表2。位于 $1\ 570$ 和 $1\ 360\text{ cm}^{-1}$ 的峰值不明显,说明体系中三嗪环结构的含量较少;位于 $1\ 455$ 和 $1\ 700\text{ cm}^{-1}$ (烷基异氰脲酸酯)的峰值逐渐增加, $1\ 740\text{ cm}^{-1}$

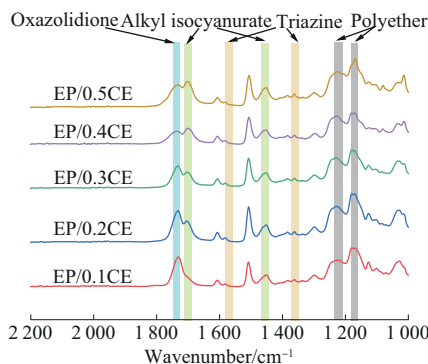
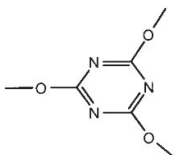
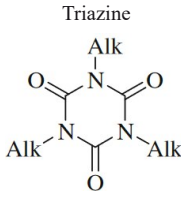
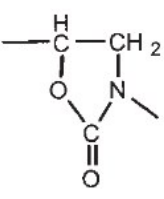
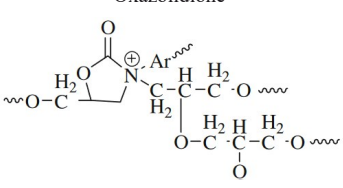


图3 EP/CE体系的FTIR谱图

Fig. 3 FTIR spectra of EP/CE

表2 EP/CE的主要官能团及其特征频率

Tab. 2 Characteristic frequencies of main functional groups of EP/CE

Functional groups	Characteristic frequencies/ cm^{-1}
 Triazine	$1\ 570\ (\text{N}=\text{C}=\text{N})$
 Alkyl isocyanurate	$1\ 700\ (\text{C}=\text{O})$
 Oxazolidione	$1\ 740\ (\text{C}=\text{O})$
 Polyether	$1\ 175/1\ 220\ (\text{—C—O—C—})$

(恶唑烷酮)的峰值逐渐下降,说明体系中三嗪环和环氧单体共固化反应生成恶唑烷酮,并且产生了中间结构烷基异氰脲酸酯,同时也有可能是存在氰酸酯单体和环氧单体共固化反应生成恶唑烷酮^[23-24]。 $1\ 175\text{ cm}^{-1}$ 和 $1\ 220\text{ cm}^{-1}$ (醚键)处的峰值升高,说明在恶唑啉和三嗪环结构的催化作用下,在少量的一OH存在的条件下,体系内未能参与共聚反应的环氧单体发生了聚醚化反应^[25],最终形成固化交联网状结构。图4为环氧基团与氰酸酯基团的反应式。

结合DSC和FTIR测试分析了EP和EP/CE树脂体系的固化反应,为确保树脂体系能完全固化,并避免剧烈固化反应导致的残余热应力对其固化物的性能产生影响,确定EP树脂体系的固化工艺为 $125\text{ }^{\circ}\text{C}/2\text{ h} + 150\text{ }^{\circ}\text{C}/1\text{ h} + 180\text{ }^{\circ}\text{C}/1\text{ h}$;EP/CE共聚树脂体系的固化工艺为 $125\text{ }^{\circ}\text{C}/2\text{ h} + 150\text{ }^{\circ}\text{C}/1\text{ h} + 180\text{ }^{\circ}\text{C}/1\text{ h} + 205\text{ }^{\circ}\text{C}/1\text{ h}$ 。

根据上述分析发现,在CE低含量情况下,EP/CE体系中存在大量的恶唑啉、聚醚结构和少量的三嗪环结构,它们交替链接形成了固化网络。其中,刚性三嗪环结构很好地保留了CE树脂固有的性能特点,赋予EP/CE共聚物较高 T_g 、良好的耐热性能和弯曲模量;而交联网络中的醚键、恶唑啉等柔性结构能够提高树脂体系的韧性;此外,CE树脂和EP树脂在聚合加成反应过程中不会有小分子物质析出,更不会生成羟基、胺基等极性基团^[13],因此,EP/CE共聚物具有较好的耐湿性能和介电性能,后续将对其弯曲、冲击和介电性能进行分析。

2.2 力学性能分析

(1)冲击强度。

EP和EP/CE的冲击强度测试结果如图5所示。在EP与CE质量比为1:0.1和1:0.2时,共聚树脂体系的冲击强度最好,其中,EP/0.2CE的冲击强度达到 5.81 kJ/m^2 ,相比于EP (3.46 kJ/m^2)提高了68%。这主要是由于EP树脂固化物的交联密度较高,体系内部结构规整,在受到外在载荷时,材料表现出较大的脆性,而EP与CE共聚反应后,体系的交联密度降低(在2.5节中进行理论计算),同时,共聚树脂体系内部存在大量柔性基团(恶唑啉结构和聚醚结构)和少量刚性基团(三嗪环结构)相互交织的固化网络,使得材料的韧性增加,承载能力提升,在外力作用下能更好的分散载荷,吸收更多的冲击能量,从而提高了材料的冲击强度^[26]。

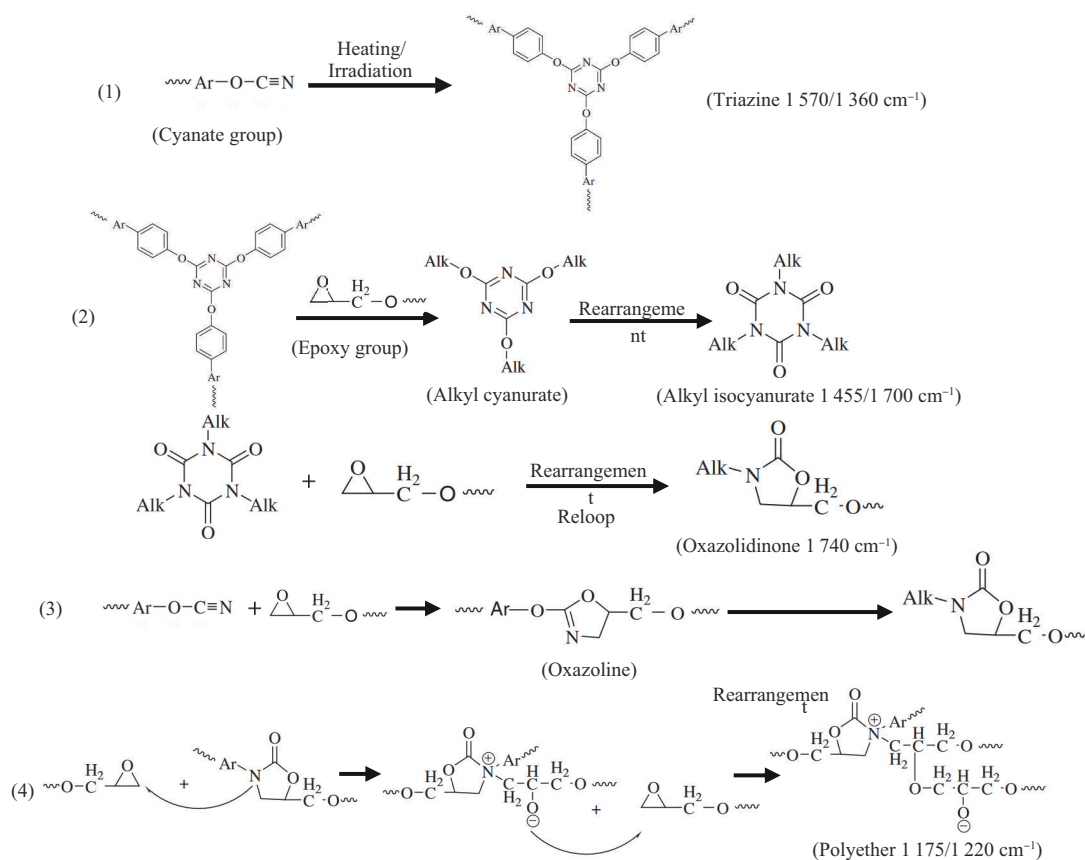


图4 环氧基团与氰酸酯基团的反应式

Fig. 4 Diagram of reaction of epoxy group and cyanate group

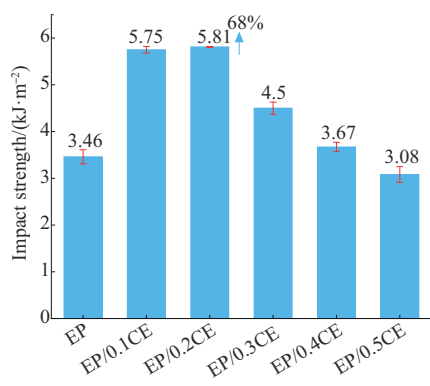


图5 EP和EP/CE的冲击强度

Fig. 5 Impact strength of EP and EP/CE

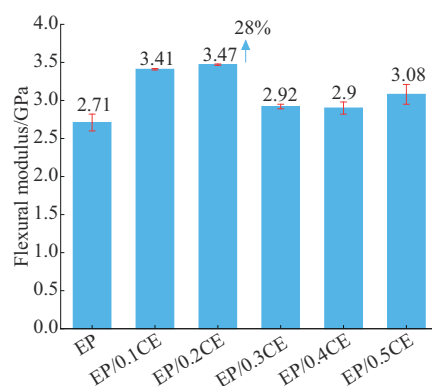


图6 EP和EP/CE的弯曲模量

Fig. 6 Flexural modulus of EP and EP/CE

(2)弯曲模量。

CE对EP树脂改性后,并没有降低树脂体系的弯曲模量,如图6所示,与冲击强度的总体趋势一致,在EP与CE质量比为1:0.1和1:0.2时,共聚树脂体系具有最高的弯曲模量,其中,EP/0.2CE的弯曲模量达到3.47 GPa,相比于EP (2.71 GPa)提高了28%。这主要是由于EP/CE共聚树脂体系内形成的互穿网络虽然交联密度有所降低,但可以弥补纯EP树脂固化过程中的微缺陷,减小其固化应力,且体

系内存在适量的刚性三嗪环结构,从而使树脂体系的承载能力提升,在外力作用下能更好地分散载荷,吸收更多的断裂能量,使得材料表现出较高的弯曲模量^[26]。然而,随着CE含量的增加(超过EP质量的0.2时),EP/CE共聚树脂体系的上述冲击强度和弯曲模量又会下降。

2.3 SEM分析

为了进一步解释冲击强度和弯曲模量的变化原因,对EP/CE共聚树脂体系的冲击断面形貌进行

了SEM测试,结果如图7所示。EP的断口表面相对光滑且有少量的浅河状裂纹,为典型的脆性断口(图7a),相比之下,EP/CE体系的断口表面有更多更深的裂纹,明显存在大量的韧旋流、纤维状的裂纹等(图7b~图7e),这些形貌特征表明EP/CE共聚树脂体系能更多地吸收断裂时产生的能量,由此可以解释,EP/CE共聚树脂体系的耗能更大,力学性能比EP更好,这与上述力学性能的测试结果一致。当CE树脂的加入量超过EP树脂质量的0.2时,相应试样的断面显示出应力集中的断裂特征(图7f),这是因为CE含量不断增多,体系内柔性基团和刚性基团的比例失调,而使其性能向单一树脂固化物的方向倾斜(纯EP和纯CE树脂的固化物都较脆),同时体系内的固化反应变得困难,增加了固化过程中的缺陷(如基质中的空隙),从而导致树脂固化物在受力时力学性能下降,这与上述力学性能的测试结果趋势一致,当CE含量超过EP质量的0.2时,EP/CE共聚树脂体系冲击强度和弯曲模量出现下降的趋

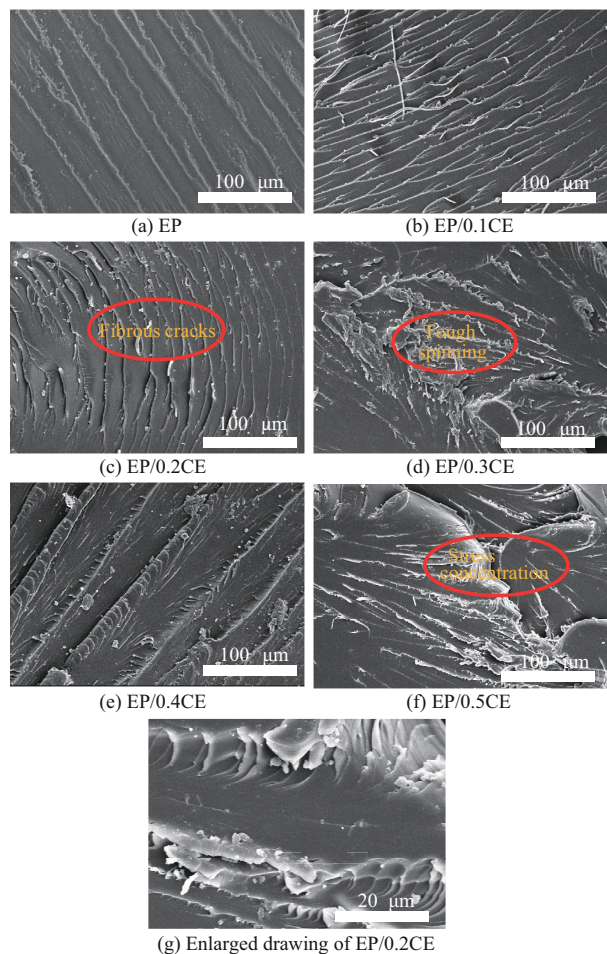


图7 冲击断面SEM图

Fig. 7 SEM images of impact section

势。图7g是EP/0.2CE的断面放大图,其断面处的裂纹有更强的层次感,褶皱更多,断裂面更加粗糙,这可以表明其性能高于同体系的其他比例。

2.4 介电性能分析

低介电常数 ϵ' 和介电损耗 $\tan\delta$ 是透波材料领域对高性能树脂的特殊要求。图8和表3为EP和EP/CE在常温下的介电性能测试结果。使用CE改性EP树脂有利于降低树脂体系的介电损耗,EP/0.2CE具有最低的 $\tan\delta$,平均值为0.026 4,而EP/0.2CE的 ϵ' 比EP稍大,但也保持在较低水平,满足透波复合材料对树脂基体介电性能的要求。这主要是由于EP树脂的交联密度高,体系内部分子链的偶极取向和弛豫困难,所以其 ϵ' 较低^[27-28],而EP/0.2CE体系中,CE树脂本身具有优异的介电性能且与EP之间进行了合理的共聚,不仅消除了极性基团,而且生成了低极性、位阻较大且高度对称共振

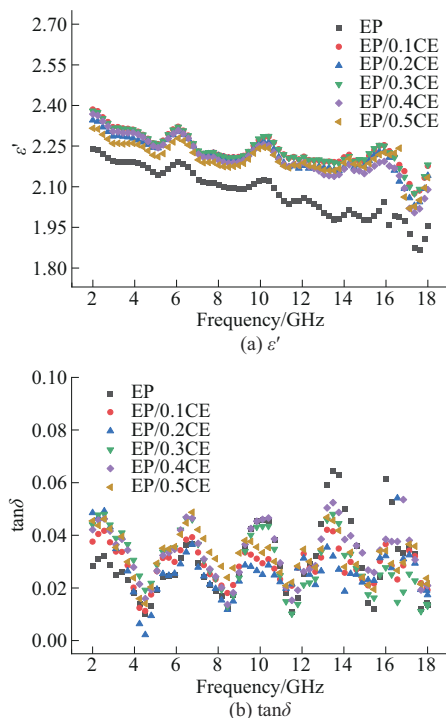


图8 EP和EP/CE的介电性能

Fig. 8 Dielectric properties of EP and EP/CE

表3 EP与EP/CE的介电性能数据平均值

Tab. 3 Average dielectric properties of EP and EP/CE

Sample	ϵ'	$\tan\delta$
EP	2.091	0.032 2
EP/0.1CE	2.260	0.028 7
EP/0.2CE	2.234	0.026 4
EP/0.3CE	2.259	0.030 8
EP/0.4CE	2.227	0.033 7
EP/0.5CE	2.222	0.032 5

的三嗪环结构,而此结构在电场作用下,当频率发生变化时,对极化松弛不敏感^[12],因此使得材料表现出较低 ε' 和 $\tan\delta$ 。又因为EP/0.2CE的交联密度较EP有所降低,分子运动空间的增大使得分子极化加强,最终导致其 ε' 相比于EP树脂体系略微增大^[26]。

2.5 热性能分析

(1) T_g 分析。

在CE改性EP树脂的体系中,EP/0.2CE较EP的冲击强度和弯曲模量均有了明显的提升,在 $\tan\delta$ 降低的同时,其 ε' 也保持在较低水平,而EP/0.2CE的热性能也值得进一步研究,图9为EP和EP/0.2CE的DMA和TG曲线。储能模量可以用来表征材料的刚度^[25],EP/0.2CE比EP的玻璃态储能模量要高,这与图6中的弯曲模量趋势一致,这是由于EP/0.2CE体系中存在刚性的三嗪环结构,使得其承载能力优于EP。同时又注意到,EP和EP/0.2CE具有单一的 T_g ($\tan\delta$ 曲线中的峰值),这表明EP和CE之间具有良好的相容性,而三嗪环的存在降低了体系的结构规整度,结构内部分子链段运动的阻滞降低,导致EP/0.2CE的 T_g 较低。

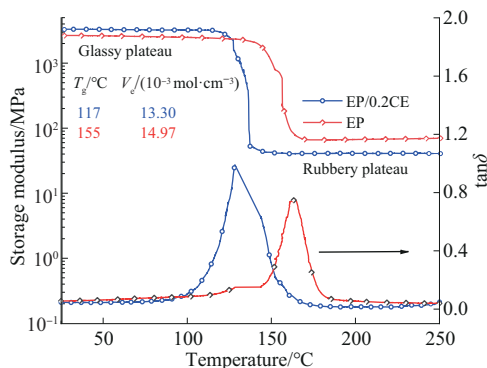


图9 EP和EP/0.2CE的DMA曲线

Fig. 9 DMA curves of EP and EP/0.2CE

为了进一步解释储能模量和 T_g 的变化趋势,基于橡胶弹性理论^[20],根据公式(1)可以计算EP和EP/0.2CE的交联密度。

$$V_c = \frac{E'}{3RT} \quad (1)$$

式中: V_c 为交联密度,单位 $10^{-3}\text{mol}/\text{cm}^3$; E' 为橡胶态区域的储能模量(比 T_g 高 30°C 处),单位MPa; R 为气体常数, $8.31\text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$; T 为绝对温度($T_g + 30^\circ\text{C}$)。

该方程计算得到的 V_c 在一定程度上定性地反映了材料的平均交联密度^[29]。计算得出EP/0.2CE的 V_c ($13.30\ 10^{-3}\text{mol}/\text{cm}^3$)低于EP的 V_c ($14.97\ 10^{-3}\text{mol}/$

cm^3)。结合2.2中的分析发现EP/0.2CE体系的交联密度较EP有所降低,但弯曲模量得到提高,说明一定程度降低交联密度有利于提升体系的弯曲性能^[30]。

(2)热分解温度。

图10为EP和EP/0.2CE的TG和DTG的测试结果,由图10可见,EP和EP/0.2CE均有单一分解峰(热重微分曲线),说明EP与CE之间具有良好的相容性。与EP相比,EP/0.2CE在 800°C 下的残碳率(R_{800})较低,这是由于EP/0.2CE的交联密度和环氧基转化率较EP低。以5%失重温度(T_{d5})作为热稳定性的指标,EP/0.2CE的 T_{d5} 值(328.9°C)略低于EP(348.7°C),这是由于EP/0.2CE体系中氰酸酯单体与环氧单体反应生成了多种结构分子,体系中刚性三嗪环结构和芳香环的含量微增及交联密度和环氧基转换率略降,且存在中间结构烷基异氰脲酸酯的热稳定性不如聚醚网络^[30-31]。

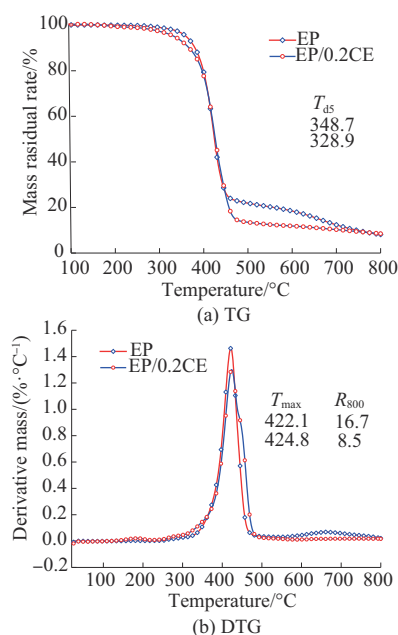


图10 EP和EP/0.2CE的TG和DTG曲线

Fig. 10 TG and DTG curves of EP and EP/0.2CE

3 结论

使用低含量CE树脂共聚改性EP树脂,探究了EP/CE的固化过程,确定了其固化工序,在降低成本的基础上研究了CE加入量对EP/CE冲击强度的影响,并进一步分析了EP/CE的弯曲、介电和热性能。研究结果如下。

(1) CE树脂的加入显著改善了树脂体系的冲击强度,当CE含量为EP树脂的0.2时,改性效果最好,

冲击强度由 3.46 kJ/m² 增加至 5.81 kJ/m², 提高了 68%; 同时, EP/0.2CE 的弯曲模量达到 3.47 GPa, 较 EP 树脂提高了 28%, 结合 SEM 发现, 其断口表面形貌复杂, 裂纹较多, EP/0.2CE 体系在断裂过程中能消耗更多的能量。

(2) CE 增韧改性 EP 树脂, 有利于降低树脂体系的介电损耗, 且 ε' 稳定在 2.1~2.4 之间, 很好地保留了树脂体系的介电性能。在 2~18GHz 频率范围内, EP/0.2CE 具有最低的 $\tan\delta$, 平均值为 0.026 4, ε' 的平均值为 2.234。

(3) CE 树脂(添加量为 EP 树脂质量的 0.2)加入后降低了树脂体系的交联密度, 在微小牺牲热性能的前提下, 有效提高了树脂体系的弯曲模量, EP/0.2CE 的 T_g 和 T_{d5} 较 EP 稍有降低, 分别为 117.0 °C 和 328.9 °C。

参考文献

- [1] YANG W, XIONG J, WU L, et al. Methods for enhancing the thermal properties of epoxy matrix composites using 3D network structures[J]. *Composites Communications*, 2019, 12:14–20.
- [2] 孙维根, 陈葵, 刘成娟, 等. 环氧树脂包覆聚磷酸铵-聚丙烯阻燃体系构建[J]. *工程塑料应用*, 2024, 52(3):146–152.
SUN Weigen, CHEN Kui, LIU Chengjuan, et al. Construction of epoxy resin coated ammonium polyphosphate-polypropylene flame-retardant system[J]. *Engineering Plastics Application*, 2024, 52(3): 146–152.
- [3] YANG X, GUO Y, LUO X, et al. Self-healing, recoverable epoxy elastomers and their composites with desirable thermal conductivities by incorporating BN fillers via in-situ polymerization[J]. *Composites Science and Technology*, 2018, 164:59–64.
- [4] 陈明奇, 张兆峰, 李仙会. 环氧树脂阻燃剂研究新进展[J]. *工程塑料应用*, 2024, 52(2):181–186.
CHEN Mingqi, ZHANG Zhaofeng, LI Xianhui. New development of flame retardants for epoxy resins[J]. *Application of Engineering Plastics*, 2024, 52(2):181–186.
- [5] KONNOLA R, PARAMESWARANPOLLAI J, JOSEPH K. Mechanical, thermal, and viscoelastic response of novel in situ CTBN/POSS/epoxy hybrid composite system[J]. *Polymer Composites*, 2016, 37(7):2 109–2 120.
- [6] CHOI J, YEE A F, LAINE R M. Toughening of cubic silsesquioxane epoxy nanocomposites using core-shell rubber particles: A three-component hybrid system[J]. *Macromolecules*, 2004, 37(9):3 267–3 276.
- [7] MATĚJKA L, STRACHOTA A, PLEŠTIL J, et al. Epoxy networks reinforced with polyhedral oligomeric silsesquioxanes (POSS). Structure and morphology[J]. *Macromolecules*, 2004, 37(25): 9 449–9 456.
- [8] KWON S C, ADACHI T. Strength and fracture toughness of nano and micron-silica particles bidispersed epoxy composites: Evaluated by fragility parameter[J]. *Journal of Materials Science*, 2007, 42:5 516–5 523.
- [9] FRANCIS B, THOMAS S, JOSE J, et al. Hydroxyl terminated poly (ether ketone) with pendent methyl group toughened epoxy resin: Miscibility, morphology and mechanical properties[J]. *Polymer*, 2005, 46(26):12 372–12 385.
- [10] KAUSAR A, RAFIQUE I, MUHAMMAD B. Review of applications of polymer/carbon nanotubes and epoxy/CNT composites[J]. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 2016, 55(11): 1 167–1 191.
- [11] HU C Y, YU J, HUO J C, et al. Effect of clay and PEO-PPO-PEO block copolymer on the microstructure and properties of cyanate ester/epoxy composite[J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2015, 78:113–123.
- [12] 王坤, 朱光明, 李喜民, 等. 环氧树脂增韧改性氰酸酯树脂的研究进展[J]. *中国塑料*, 2012, 26(3):17–22.
WANG Kun, ZHU Guangming, LI Ximin, et al. Research progress of cyanate resin toughened by epoxy resin[J]. *China Plastics*, 2012, 26(3):17–22.
- [13] LI J X, CHAO R Z, SUN Z J, et al. Melt processable novo cyanate ester/biphenyl epoxy copolymer series with ultrahigh glass-transition temperature[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2021, 13(13):15 551–15 562.
- [14] 梁岩, 杨澜义, 陈铁, 等. 环氧树脂改性酚醛型氰酸酯树脂的研究[J]. *纤维复合材料*, 2017, 34(3):17–20.
LIANG Yan, YANG Lanyi, CHEN Tie, et al. Study on phenolic cyanate resin modified by epoxy resin[J]. *Fiber Composite Materials*, 2017, 34(3):17–20.
- [15] 吴金剑, 谢佳武, 王志娟, 等. F-48 环氧树脂改性双酚 A 型氰酸酯树脂的研究[J]. *材料导报*, 2014, 28(14):91–94.
WU Jinjian, XIE Jiawu, WANG Zhijuan, et al. Study on modification of bisphenol A cyanate resin by F-48 epoxy resin[J]. *Materials Review*, 2014, 28(14):91–94.
- [16] LI J W, WANG Y X, ZHAO W Z, et al. High-performance quartz fiber/polysilazane and epoxy-modified cyanate ester microwave-transparent composites[J]. *Advanced Composites and Hybrid Materials*, 2022, 5(3):1 830–1 840.
- [17] 陈青, 宫大军, 魏伯荣, 等. 氰酸酯树脂改性环氧树脂的力学性能[J]. *绝缘材料*, 2010, 43(6):51–54.
CHEN Qing, GONG Dajun, WEI Borong, et al. Mechanical properties of epoxy resin modified by cyanate resin[J]. *Insulation Materials*, 2010, 43(6):51–54.
- [18] CHEN S, YUAN L, WANG Z H, et al. Self-constructed nanodo-

- main structure in thermosetting blend based on the dynamic reactions of cyanate ester and epoxy resins and its related property[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2019, 177. DOI: 10.1016/j.compositesb.2019.107438.
- [19] LIN T, ZHANG J L, TANG Y S, et al. Polymer matrix wave-transparent composites: A review[J]. *Materials Science and Technology*, 2021, 75(16):225–251.
- [20] YANG P, REN M L, CHEN K F, et al. Synthesis of a novel silicon-containing epoxy resin and its effect on flame retardancy, thermal, and mechanical properties of thermosetting resins[J]. *Materials Today Communications*, 2019, 19:186–195.
- [21] JAYALAKSHMI C G, SALUNKE A D, JOSHI M, et al. Cyanate ester-epoxy blends toward microwave transparent polymer composites through resin film infusion for wideband electromagnetic applications[J]. *Polymer-Plastics Technology and Materials*, 2022, 61(2):145–160.
- [22] SALUNKE A, SASIDHARAN S, CHERUKATTU G J, et al. Cyanate ester-epoxy blends for structural and functional composites[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2021, 60(8): 3 260–3 277.
- [23] OPELT C V, CÂNDIDO G M, REZENDE M C. Compressive failure of fiber reinforced polymer composites-A fractographic study of the compression failure modes[J]. *Materials Today Communications*, 2018, 15:218–227.
- [24] SHAHID N, VILLATE R, BARRON A. Chemically functionalized alumina nanoparticle effect on carbon fiber/epoxy composites [J]. *Composites Science and Technology*, 2005, 65(14): 2 250 – 2 258.
- [25] SONG Y S, YOUN J R. Influence of dispersion states of carbon nanotubes on physical properties of epoxy nanocomposites[J]. *Carbon*, 2005, 43(7):1 378–1 385.
- [26] PRADHAN S, BRAHMBHATT P, SUDHA J D, et al. Influence of manganese acetyl acetonate on the cure-kinetic parameters of cyanate ester-epoxy blend systems in fusion relevant magnets winding packs[J]. *Journal of Thermal analysis and Calorimetry*, 2011, 105(1):301–311.
- [27] TANG Y N, YUAN L, LIANG G Z, et al. High performance low-*k* cyanate ester resins with a thermally stable cyclodextrin micro-sphere[J]. *RSC Advances*, 2014, 4(31):16 136–16 145.
- [28] LEI Y X, XU M Z, JIANG M L, et al. Curing behaviors of cyanate ester/epoxy copolymers and their dielectric properties[J]. *High Performance Polymers*, 2017, 29(10):1 175–1 184.
- [29] SAKTHIDHARAN C, SUNDARARAJAN P, SAROJADEVI M. Thermal and mechanical properties of azomethine functionalized cyanate ester/epoxy blends[J]. *RSC Advances*, 2015, 5(25): 19 666–19 674.
- [30] GUAN Q B, YUAN L, GU A J, et al. Fabrication of in-situ nanofibers reinforced molecular composites by non-equilibrium self-assembly[J]. *ACS applied materials & interfaces*, 2018, 10(45):39 293–39 306.
- [31] ZENG M F, LU C Y, WANG B Y, et al. Free volume hole size of cyanate ester resin/epoxy resin interpenetrating networks and its correlations with physical properties[J]. *Radiation Physics and Chemistry*, 2010, 79(9):966–975.