

DOI: 10.19416/j.cnki.1674-9804.2024.03.016

基于三蝶烯衍生物的环氧树脂低介电改性研究

许虎* 王婷婷 高军鹏 张宝艳

(中国航空制造技术研究院复合材料技术中心,北京 101300)

摘要: 使用三蝶烯衍生物 3DX 对酚醛环氧树脂 SNE-625 进行改性,二氨基二苯砜(diaminodiphenyl sulfone,简称 DDS)作为固化剂,制备树脂浇注体,对树脂浇注体的耐热性能和介电性能进行表征,研究三蝶烯衍生物对酚醛环氧树脂的改性效果。对三蝶烯衍生物的热分解温度、熔点等理化性质和介电常数、介电损耗进行了研究。实验结果表明,三蝶烯衍生物的熔点为 254 °C,在 8~16 GHz 范围内介电常数为 2.5~3.0,介电损耗为 0.1~0.4。随着 3DX 添加量的提高,SNE-625/DDS 浇注体的玻璃化转变温度逐渐降低,介电常数和介电损耗呈下降趋势。加入 5% 3DX 时,SNE-625/DDS 浇注体的玻璃化转变温度由 195 °C 降至 178 °C,降低了 8.71%。加入 10% 3DX 时,SNE-625/DDS 浇注体的介电常数由 3.49 降至 3.36,降低 3.72%,介电损耗由 2.66×10^{-2} 降至 2.55×10^{-2} ,降低 4.13%。综合结果表明,3DX 可以降低酚醛环氧树脂 SNE-625 的介电常数和介电损耗,同时降低 SNE-625 的玻璃化转变温度。

关键词: 三蝶烯衍生物;环氧树脂;介电性能

中图分类号: TB33

文献标识码: A

OSID:



0 引言

环氧树脂具有优异的机械性能、化学稳定性、电绝缘性能和粘接性能,是目前应用最广泛的热固性树脂之一。环氧树脂基复合材料性能优异、工艺成熟、成本较低,在树脂透波复合材料领域应用广泛^[1-2]。但环氧树脂中含有的大量羟基等极性基团使得其复合材料制品介电常数和介电损耗较大,无法满足透波复合材料领域对材料的低介电要求,未经改性的环氧树脂,难以用作透波复合材料树脂基体。因此,对环氧树脂进行改性,降低介电常数和介电损耗成为透波复合材料领域的研究热点。

目前,主要有两种方式降低树脂基体的介电常数和介电损耗:一是降低树脂本身的极化程度,二是降低单位体积内极化分子数^[3-4]。降低树脂的极化程度就是从分子结构的角度出发,对树脂基体进行化学改性,可以通过引入 C-Si、O-Si、C-F 等分

子和基团来实现。常用化学改性方法是掺氟,引入具有强电负性的氟原子,增强对电子的束缚性,从而降低电子极化程度。降低单位体积内极化分子数属于物理改性,常用方法是引入具有空腔结构的粒子,如向树脂基体中添加具有笼型结构的笼型聚倍半硅氧烷(polyhedral oligomeric silsesquioxane,简称 POSS)、中空的玻璃微球、介孔 SiO₂ 等。YU Wenqi 等^[5]合成了八氨基苯基多面体低聚倍半硅氧烷(Octal(aminophenyl) polyhedral oligomeric silsesquioxane,简称 OapPOSS)功能化的石墨烯杂化材料,并用该杂化材料改性环氧树脂。10 MHz 下,改性环氧树脂的介电常数和介电损耗分别降低了 9% 和 49%,同时热稳定性提高。XU Weiwei^[6]等采用中空玻璃微珠(HGMs, QH-450)(hollow glass microsphere,简称 HGMs)对联苯型环氧树脂(4,4'-diglycidyl(3,3',5,5'-tetramethylbiphenyl) epoxy,简称 TMBP)进行改性,制得 TMBP/QH-450 环氧复合材料,并测试复合材料的介电性能。测试结果显示,

* 通信作者. E-mail: xh15011132@163.com

引用格式: 许虎,王婷婷,高军鹏,等.基于三蝶烯衍生物的环氧树脂低介电改性研究[J].民用飞机设计与研究,2024(3):106-111. XU H, WANG T T, GAO J P, et al. Research on low-dielectric modification of epoxy resin based on triptene derivatives[J]. Civil Aircraft Design and Research, 2024(3):106-111(in Chinese).

环氧树脂经玻璃微珠改性后,固化物的介电性能优于纯环氧树脂,介电常数 3.74 ~ 3.06,介电损耗 0.028 ~ 0.014(0 ~ 1.2 MHz)。商宇飞等^[7]用环氧基 POSS 对环氧树脂/氰酸酯共聚体系进行改性。当 POSS 含量为 1% 时,介电常数和介电损耗均显著降低,此时 POSS 以分子级分散在树脂基体中,改性效果良好。但过量的 POSS 会在树脂基体中出现自聚现象,影响树脂的固化程度,导致体系的热性能和机械性能下降。可见,在进行有机共混改性时,要充分考虑填料的相容性与分散性。中空玻璃微球、笼型聚倍半硅氧烷(POSS)在改善环氧树脂的同时,也会提高树脂成型工艺难度。这些中空微纳米粒子大多为无机物,与环氧树脂的相容性差,难以均匀分散于树脂体系中。

三蝶烯及其衍生物是一类具有独特三维刚性结构的芳香族化合物。三蝶烯是由 3 个苯环组成的具有三维刚性结构的分子,3 个苯环之间的夹角均为 120°,构成了 3 个开放式的富电子空腔,具有 D_{3h} 点群对称性,如图 1 所示。三蝶烯结构有着独特的内部自由体积和较大的刚性体积结构,三蝶烯衍生物结构如图 2 所示。这些独特的结构作用于聚合物使其表现出低介电性、良好的溶解性等优越性能,因此三蝶烯及其衍生物被大量用于分子机器、纳米材料以及超分子化学等高科技领域。相比于 YU Wenqi、XU Weiwei、商宇飞等^[5-7]使用具有空腔结构的无机填料来改性环氧树脂,三蝶烯衍生物与环氧树脂相容性更好,改性时,可以有效避免无机填料与树脂相容性差导致的成型工艺难度上升等问题。

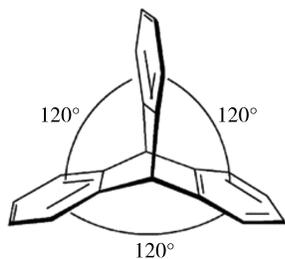


图 1 三蝶烯结构式

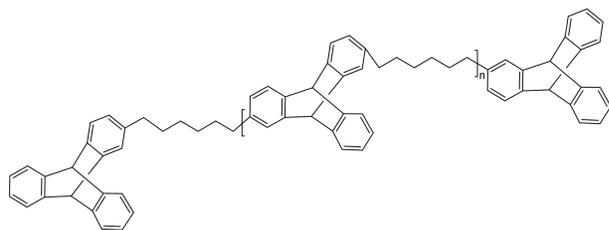


图 2 三蝶烯衍生物

本文采用三蝶烯衍生物(3DX)改性酚醛环氧树脂 SNE-625 并制备树脂浇注体。通过对树脂浇注体的性能分析评价三蝶烯衍生物低介电改性环氧树脂的效果,研究结果为制备复合材料低介电树脂基体提供技术支持,为环氧树脂基复合材料应用于透波复合材料领域奠定技术基础。

1 实验材料及方法

1.1 原料

树脂:酚醛环氧树脂 SNE-625,赛尔维新材料科技有限公司;

固化剂:DDS,汉硕高新材料(天津)有限公司;

改性剂:三蝶烯衍生物(3DX),北京化工大学。

1.2 三蝶烯衍生物理化分析

对三蝶烯衍生物进行差示扫描量热分析(differential scanning calorimeter,简称 DSC)和热失重分析(thermal gravimetric analyzer,简称 TGA),并测试 8~16 GHz 频率下介电常数和介电损耗。

1.3 三蝶烯衍生物溶解性研究

称取适量酚醛环氧树脂 SNE-625 于烧杯中,置于不同温度(50 °C、60 °C、70 °C、80 °C、90 °C、100 °C)油浴锅中,向烧杯中加入 1% 剂量的 3DX 并搅拌。记录不同温度下 3DX 在环氧树脂中的溶解性。

1.4 树脂浇注体制备

称取适量酚醛环氧树脂 SNE-625 于烧杯中,置于 90 °C 油浴锅中,向烧杯中加入不同剂量(0%、1%、3%、5%、7%、10%)的 3DX 并搅拌。待 3DX 溶于树脂中,加入固化剂 DDS 并搅拌。将加入固化剂的环氧树脂液使用烘箱真空脱泡,脱泡完毕使用烘箱固化,固化工艺采用 120 °C/1 h+150 °C/1 h+180 °C/2 h。

1.5 树脂浇注体性能测试

对环氧树脂浇注体进行动态热机械分析(dynamic mechanical analysis,简称 DMA),探究三蝶烯衍生物添加量对环氧树脂耐热性能的影响。

采用谐振腔法对环氧树脂浇注体进行介电性能测试,探究三蝶烯衍生物添加量对环氧树脂介电常数和介电损耗的影响。

2 结果与讨论

2.1 三蝶烯衍生物理化分析

将 3DX 的 TGA 和 DSC 分析结果对比分析,如图 3 所示,其中黑色曲线为 TGA,红色曲线为 DSC。

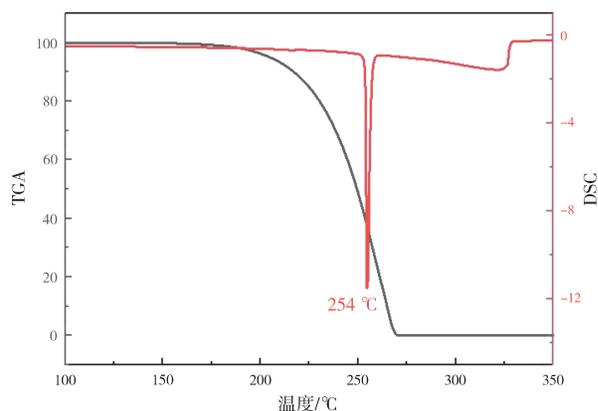


图 3 3DX 热分析曲线

由热分析结果可知,3DX 在 204 °C 时失重 5%, 270 °C 时残留率为 0, DSC 曲线中出现的吸热峰, 峰值温度为 254 °C。综合 TGA 曲线以及 3DX 的结构, DSC 曲线上的吸热峰是熔融峰, 即 3DX 的熔点为 254 °C。3DX 的熔点高于常规环氧树脂使用温度, 可以用作环氧树脂改性剂。

因为三蝶烯衍生物呈粉末状, 无法直接进行介电性能测试, 采用三蝶烯衍生物与石蜡混合制样测试。测试 3DX 介电性能时, 将待测粉末和石蜡按质量比 1:1 混合均匀, 进行测试, 并根据公式 (1) 和公式 (2), 计算 3DX 的介电常数和介电损耗。

$$\log \varepsilon = V_f \log \varepsilon_f + (1 - V_f - V_0) \log \varepsilon_m + V_0 \log \varepsilon_0 \quad (1)$$

$$\tan \delta = \frac{\left[\begin{aligned} &V_f \varepsilon_m \varepsilon_0 \tan \delta_f + (1 - V_f - V_0) \varepsilon_f \varepsilon_0 \tan \delta_m \\ &+ V_0 \varepsilon_m \varepsilon_f \tan \delta_0 \end{aligned} \right] \varepsilon}{\varepsilon_m \varepsilon_f \varepsilon_0} \quad (2)$$

式中, $V_m = 1 - V_f - V_0$, V_m 为待测制样中石蜡的体积分; ε 为待测制样的介电常数; ε_f 为待测制样中三蝶烯衍生物的介电常数; ε_m 为待测制样中石蜡的介电常数; ε_0 为待测制样中孔洞中介质的介电常数; V_f 为待测制样中三蝶烯衍生物的体积分; V_0 为待测制样中孔洞的体积分。

一般情况下, V_0 通常小于 1%, 因此待测制样的介电性能取决于石蜡和三蝶烯衍生物的介电性能^[8]。

3DX 的介电常数和介电损耗角正切值如图 4 所示。由图 4 可知, 在 8 ~ 16 GHz 范围内, 三蝶烯衍生物 3DX 的介电常数为 2.5 ~ 3.0, 介电损耗为 0.1 ~ 0.4。其中, 介电常数低于环氧树脂的 3.3 ~ 4.2。

电磁波在介质中传播时 (见图 5), 能量损耗 (A)、反射系数 (Γ)、透波率 (T) 与材料厚度 d , 电磁

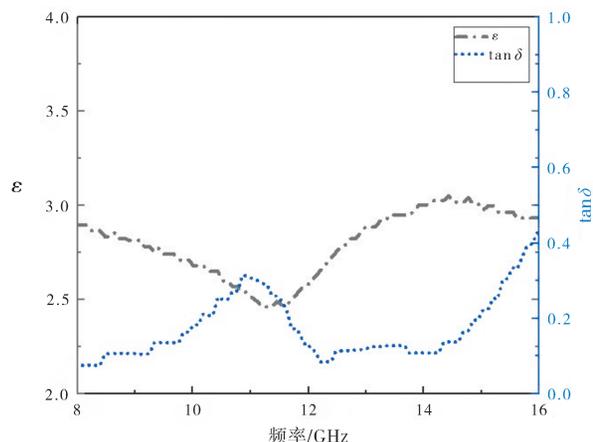


图 4 3DX 介电常数与介电损耗角正切值

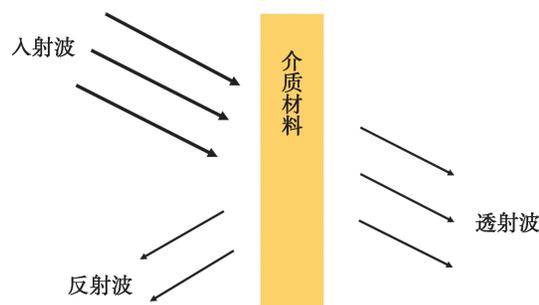


图 5 电磁波传播示意图

波波长 λ , 电磁波入射角 θ , 介电常数 ε , 介电损耗 $\tan \delta$ 的关系如下^[9-10]:

$$A = \frac{2\pi d \varepsilon \tan \delta}{\lambda (\varepsilon - \sin^2 \theta)^{1/2}} \quad (3)$$

$$\Gamma = \frac{(\varepsilon - \sin^2 \theta)^{1/2} - \varepsilon \cos \theta}{(\varepsilon - \sin^2 \theta)^{1/2} + \varepsilon \cos \theta} \quad (4)$$

$$|T|^2 = \frac{(1 - \Gamma^2)^2}{(1 - \Gamma^2)^2 + 4\Gamma^2 \sin^2 \varphi} \quad (5)$$

其中, $\varphi = \frac{2\pi d}{\lambda} (\varepsilon - \sin^2 \theta)^{1/2}$, 三者满足:

$$A + \Gamma^2 + |T|^2 = 1 \quad (6)$$

由上式可知, ε 越大, 反射系数 Γ 越大, 即越多的电磁波在通过介质材料前便被反射掉, 这将在很大程度上降低电磁波的传输效率; $\tan \delta$ 越大, 电磁波在传输过程中的能量损耗 A 越大, 即电磁波会更多地转化为热量从而产生更多的能量损耗。根据式 (3) ~ 式 (5) 可知, ε 和 $\tan \delta$ 越大, 则电磁波的透过率则越小。

由此可知, 三蝶烯衍生物可以降低环氧树脂的介电常数, 提高环氧树脂固化物的透波性能。

2.2 三蝶烯衍生物溶解性

对比不同温度下 3DX 在环氧树脂中的溶解速

度和溶解结果,选择 90 ℃作为制备浇注体时的溶解温度。

图 6 为添加 3DX 后的环氧树脂均相溶液。

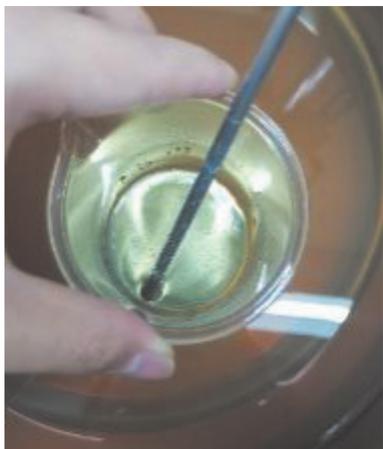


图 6 SNE-625/3DX 均相溶液



(a) 3DX 添加量 3% 和 5%



(b) 3DX 添加量 10%

图 7 不同 3DX 添加量的环氧树脂浇注体

图 7 为不同 3DX 添加量的环氧树脂浇注体图片。由图 7 可知,3DX 添加量 5% 时,可以均匀分散于酚醛环氧树脂中;添加量为 10% 时,部分 3DX 会聚集成块,无法完全均匀分散于体系中。

相比于中空玻璃微球、笼型聚倍半硅氧烷

(POSS) 等无机填料,三蝶烯衍生物可溶于环氧树脂中进行树脂改性,可以有效避免玻璃微球和 POSS 改性树脂时易团聚难分散的问题,大大降低树脂改性工艺难度。同时,改性剂溶于树脂,可以拓宽树脂基复合材料的成型工艺。例如,经三蝶烯衍生物改性的环氧树脂为均相溶液,用之制备环氧树脂基复合材料时可以采用液体成型工艺(liquid composite molding, 简称 LCM)。相比于热压罐成型和模压成型等工艺,液体成型工艺降低了复合材料固化成本,提高了复合材料成型效率。总之,三蝶烯衍生物在复合材料液体成型领域具有较大的应用前景。

2.3 树脂浇注体耐热性能

树脂浇注体的玻璃化转变温度(T_g)是评价树脂的耐热性能和适用性的重要指标,通常依据树脂的玻璃化转变温度来评定树脂体系及其复合材料制品的使用温度和极限耐受温度。

采用 DMA 测试树脂浇注体的玻璃化转变温度,进而评价不同树脂浇注体的耐热性,以 $\tan\delta$ 峰值温度作为 T_g ,表 1 为各体系玻璃化转变温度。

表 1 不同 3DX 添加量树脂浇注体玻璃化转变温度

体系	$T_g / ^\circ\text{C}$
SNE-625/DDS/3DX (0%)	195
SNE-625/DDS/3DX (1%)	191
SNE-625/DDS/3DX (3%)	189
SNE-625/DDS/3DX (5%)	178

添加量 1% 时,树脂浇注体玻璃化转变温度由 195 ℃降至 191 ℃,降幅 2.05%;添加量 3% 时,树脂浇注体玻璃化转变温度由 195 ℃降至 189 ℃,降幅 3.07%;添加量 5% 时,树脂浇注体玻璃化转变温度由 195 ℃降至 178 ℃,降幅 8.71%。SNE-625/DDS 体系浇注体的玻璃化转变温度随着 3DX 添加量的增大而下降,这是由于 3DX 中含有柔性较大烷烃链。化合物的玻璃化转变温度与分子链结构有关,分子链越长,柔性越大,链段越容易发生运动,玻璃化转变温度越低。

2.4 树脂浇注体介电性能

对 1.4 节中列出的不同浇注体进行介电性能测试,测试频率为 9.375 GHz。测试结果如表 2 所示。表 2 为不同 3DX 添加量 SNE-625/DDS 体系树脂浇注体的介电常数与介电损耗。

表 2 环氧树脂浇注体介电常数及介电损耗

3DX 添加量/%	ϵ	$\tan\delta/\times 10^{-2}$
0	3.49	2.66
1	3.54	2.72
3	3.45	2.57
5	3.42	2.61
7	3.39	2.50
10	3.36	2.55

图 8 显示了环氧浇注体介电常数和介电损耗随 3DX 添加量的变化趋势。

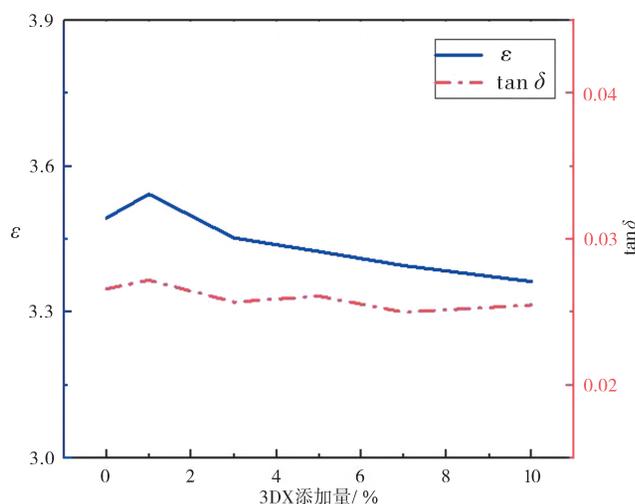


图 8 树脂浇注体介电常数与介电损耗

3DX 添加量 1% 时,树脂浇注体的介电常数和介电损耗有所上升,分析可能是添加量太低,未达到有效降低单位体积内极化分子数的效果。当添加量为 3% 时,环氧浇注体的介电常数为 3.45,降低了 1.14%,介电损耗为 2.57×10^{-2} ,降低了 3.38%;当添加量为 5% 时,环氧浇注体的介电常数为 3.42,降低了 2.00%,介电损耗为 2.61×10^{-2} ,降低了 1.87%;当添加量为 7% 时,环氧浇注体的介电常数为 3.39,降低了 2.86%,介电损耗为 2.50×10^{-2} ,降低了 6.01%;当添加量为 10% 时,环氧浇注体的介电常数为 3.36,降低了 3.72%,介电损耗为 2.55×10^{-2} ,降低了 4.13%。随着三蝶烯衍生物添加量的提高,环氧树脂浇注体的介电常数和介电损耗总体呈下降趋势,说明 3DX 可以改善酚醛环氧 SNE-625 的介电性能。不过,受限于添加量,三蝶烯衍生物对于环氧树脂浇注体介电常数和介电损耗的降低幅度并不大,后续研究以及工业应用时,可以通过

接枝功能基团提高改性剂与树脂的相容性,使其得以应用于复合材料液体成型领域,低复合材料固化成本,提高复合材料成型效率。

综合分析 3DX 对环氧浇注体耐热性能和介电性能的影响,并对 3DX 改性环氧树脂效果进行评价。图 9 为不同浇注体的耐热性能和介电性能对比图。

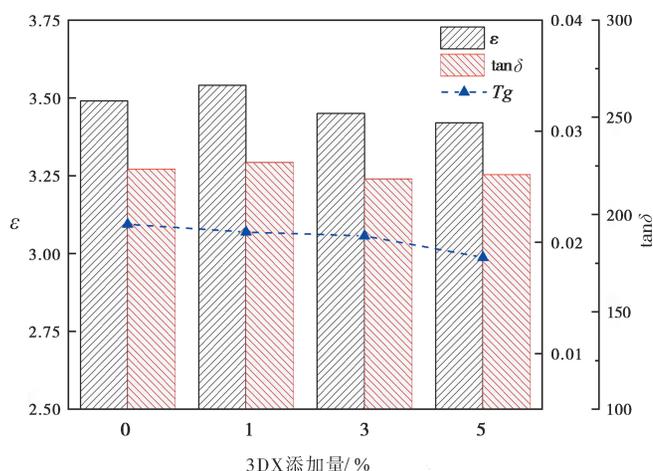


图 9 树脂浇注体耐热性能和介电性能

由图 9 可知,随着三蝶烯衍生物 3DX 添加量由 0% 提高至 5%,环氧树脂浇注体介电常数和介电损耗降低,玻璃化转变温度降低,即 3DX 提高环氧树脂的透波性能的同时,降低了环氧树脂的使用温度。可以推测,随着 3DX 添加量的进一步提高,环氧固化物的介电常数和介电损耗会同步降低,同时环氧固化物的玻璃化转变温度也随之降低。因此,在使用三蝶烯及其衍生物改性环氧树脂时,需要综合考虑添加量对于环氧树脂耐热性能和介电性能的影响,做出取舍。

3 结论

1) 向酚醛环氧树脂 SNE-625 中加入三蝶烯衍生物 3DX,可以降低环氧固化物的介电常数和介电损耗。添加 10% 3DX 时,SNE-625/DDS 体系介电常数由 3.49 降至 3.36,介电损耗由 2.66×10^{-2} 降至 2.55×10^{-2} 。

2) 随着 3DX 添加量的提高,改性环氧树脂的耐热性能逐渐降低。添加量为 5% 时,SNE-625/DDS 体系浇注体玻璃化转变温度由 195 °C 降至 178 °C。

3) 三蝶烯衍生物可溶于环氧树脂并对其进行改性,可用于液体成性环氧树脂基复合材料改性。

参考文献:

- [1] TANG L, ZHANG J L, TANG Y S, et al. Polymer matrix wave-transparent composites: a review[J]. Journal of Materials Science & Technology, 2021, 75(16):225-251.
- [2] 高坤, 孙宝岗, 杨智勇, 等. 透波复合材料用树脂基体介电性能的改善研究进展[J]. 功能材料, 2015, 46(增刊2):44-48,55.
- [3] SHAMIRYAN D, ABELL T, IACOPI F, et al. Low-k dielectric materials[J]. Materialstoday, 2004, 7(1):34-39.
- [4] FANG L X, ZHOU J F, TAO Y Q, et al. Low dielectric fluorinated polynorbornene with good thermostability and transparency derived from a biobased allylphenol [J]. ACS Sustainable Chemistry&Engineering, 2019, 7(4):4078-4086.
- [5] YU W Q, FU J F, DONG X, et al. A graphene hybrid material functionalized with POSS: synthesis and applications in low-dielectric epoxy composites[J]. Composites Science and Technology, 2014, 92:112-119.
- [6] XU W W, NA H, ZHAO C J. Hollow-glass-microsphere-based biphenyl epoxy resin composite with low dielectric constant[J]. Chemical Research in Chinese Universities, 2018, 34(5): 862-866.
- [7] 商宇飞, 孙晶川, 李齐方. 低介电笼型倍半硅氧烷改性氰酸酯—环氧树脂复合材料[J]. 功能材料, 2008, 39(11):1817-1820.
- [8] 邢丽英. 结构功能一体化复合材料技术[M]. 北京: 航空工业出版社, 2017.
- [9] 孙宝华, 王兴华, 高禹. 影响玻璃纤维/不饱和聚酯树脂复合材料透波性能因素的研究[J]. 纤维复合材料, 2002, 13(2):13-16.
- [10] 夏文干, 韩养军, 杨洁, 等. 高功率高透波材料的研究[J]. 高科技纤维与应用, 2003, 28(2):39-43.

作者简介

许虎 男, 硕士, 助理工程师。主要研究方向: 树脂基复合材料。E-mail: xh15011132@163.com

王婷婷 女, 硕士, 工程师。主要研究方向: 树脂基复合材料。E-mail: buaawtt@126.com

高军鹏 男, 博士, 高级工程师。主要研究方向: 树脂基复合材料。E-mail: johnper@163.com

张宝艳 男, 博士, 研究员。主要研究方向: 树脂基复合材料。E-mail: zhangbaoyan0916@126.com

Research on low-dielectric modification of epoxy resin based on triptene derivatives

XU Hu* WANG Tingting GAO Junpeng ZHANG Baoyan

(AVIC Manufacturing Technology Institute Composite Technology, Beijing 101300, China)

Abstract: The phenolic epoxy resin SNE-625 was modified by triptene derivative 3DX, and diaminodiphenyl sulfone (DDS) was used as a curing agent to prepare the resin casting. The heat resistance and dielectric properties of the resin castable body were characterized, and the modification effect of triptene derivatives on phenolic epoxy resin was studied. The physical and chemical properties such as thermal decomposition temperature and melting point, dielectric constant and dielectric loss of triptene derivatives were studied. The experimental results show that the melting point of triptene derivatives is 254 °C, the dielectric constant is 2.5 ~ 3.0 and the dielectric loss is 0.1 ~ 0.4 in the range of 8 ~ 16 GHz. With the increase of 3DX addition, the glass transition temperature of SNE-625/DDS casting gradually decreased, and the dielectric constant and dielectric loss showed a decreasing trend. When 5% 3DX was added, the glass transition temperature of SNE-625/DDS casting decreased from 195 °C to 178 °C, which was reduced by 8.71%. When 10% 3DX is added, the dielectric constant of SNE-625/DDS casting body decreases from 3.49 to 3.36, a decrease of 3.72%, and the dielectric loss decreases from 2.66×10^{-2} to 2.55×10^{-2} , a decrease of 4.13%. The comprehensive results show that 3DX can reduce the dielectric constant and dielectric loss of phenolic epoxy resin SNE-625, and reduce the glass transition temperature of SNE-625.

Keywords: triptycene derivatives; epoxy resin; dielectric properties

* Corresponding author. E-mail: xh15011132@163.com