

环氧树脂的动态力学性能*

漆宗能 魏楠仪**

(中国科学院化学研究所)

高聚物的动态力学性能在温度及频率谱上出现“色散”区域,伴随模量的骤急改变而出现内耗峰值,在给定频率下由内耗峰位置所确定的温度称转变温度。在玻璃态的转变是由于支链或侧基的运动所致,转变区域储能模量 E_1 的变化极小,模量值均在 10^{10} 达因/厘米² 以上。当高聚物由玻璃态转变到高弹态时 E_1 值一般要减小2—3个数量级。对结晶性高分子尚存在着由于晶粒熔融所导致的一级相转变。通过动态力学的测量可用于研究高聚物分子链运动^[1,2]以及分子链的交联、固化等问题^[3,4]。

关于环氧树脂力学性能的研究已有的文献报导不多。Голубинкова^[5]等用温度形变曲线法研究了以30% 顺丁烯二酸酐固化的环氧树脂,所得结果与一般典型的具有少量交联结构的高聚物的温度形变曲线并不一致,在玻璃化转变以后形变略有下降,因而使曲线在玻璃化转变区域出现了所谓反常的转折现象。Kline^[6,7]及其同工作者用声频共振法研究了以胺类及酸酐类固化的环氧树脂的动态力学性能,其结果证实具有典型的交联高聚物的力学性质,固化的环氧树脂出现两个内耗峰,一个转变出现在玻璃态(280°K),由于未固化环氧基团的运动;另一转变为玻璃化转变(413—443°K),在玻璃化转变以后出现典型的类橡皮高弹形变,并不出现如象在温度形变曲线上的反常现象。Kaelble^[8]用旋转杆法在较广的温度及频率范围内研究了以胺类及酸酐类固化的环氧树脂的力学性能,亦得到与Kline相似的结论。本文作者等曾用温度形变曲线法及音频共振法测定以酸酐固化的环氧树脂的力学性能,两种方法测定的结果并不吻合^[9],一方面表现在温度形变曲线在玻璃化转变以后弹性模量有上升趋势,因而出现反常的峰,而在动态模量温度曲线上,在玻璃化转变以后,弹性模量一直下降,并无上升的趋势。另一方面表现在两种方法测得的玻璃化转变温度相差很大。引起上述差异的原因,作者等认为在温度形变曲线的测量中试样承受外力引起力化学效应使已固化树脂分子网的某些薄弱环节剪断所致。本工作对顺丁烯二酸酐固化的环氧树脂的动态力学性能作了进一步的研究。

实验方法

试样的制备

环氧树脂系上海树脂厂出品101号环氧树脂。固化剂采用上海试剂厂出品三级(化学纯)顺丁烯二酸酐。先将环氧树脂在60—70°C下与一定量(配方如表1)的顺丁烯二酸酐混合均匀后浇铸成型,然后按表1所列条件进行预热固化,所得试样应为均匀透明无气泡者。

* 曾在1962年11月第四次全国高分子论文报告会(成都)上宣读。

** 罗伯良参加部分实验工作。

表 1 試样的配方及固化条件

編 号*	配 方		固 化 条 件	
	环氧树脂	固化剂	預热(100°C)	固化(200°C)
A-1	70	30	2 小时	2 小时
A-2	70	30	2 小时	4 小时
A-3	70	30	2 小时	6 小时
A-4	70	30	2 小时	8 小时
B-1	85	15	2 小时	2 小时
B-2	85	15	2 小时	4 小时
B-3	85	15	2 小时	6 小时
B-4	85	15	2 小时	8 小时
C-1	80	20	在 80°C 2 小时預热 后, 120°C 4 小时再預 热, 以下同。	8 小时
C-2	82	18		8 小时
C-3	84	16		8 小时
C-4	86	14		8 小时
C-5	90	10		8 小时

* A 类配方为固化剂过量; B 类配方为固化剂不足理論量; C 类配方为用不同量固化剂长期預热烘烤使获得具有不同交联度的試样。

动态力学性能的測定

动态力学性能的測定用振簧法, 試样长 25—30 毫米, 寬 7 毫米, 厚 0.5 毫米, 用电容拾振器观察共振頻率及共振半寬度, 从而計算儲能模量 E_1 , 損耗模量 E_2 , 內耗 $Q^{-1} = E_2/E_1$, 計算方法同前文^[10]。試样及夾具均放在电热炉中, 升温速率 50—70°/小时, 用調压变压器控制。

实验結果及討論

已固化环氧树脂的力学特征

图 1 为試样 A-2 的儲能模量 E_1 与內耗 Q^{-1} 的温度图譜, 实綫为升温曲綫, 虚綫为降温曲綫 (降温速率与升温速率同)。由图 1 可知; 在研究的温度范围内已固化的环氧树脂在 125°C 左右 E_1 急驟下降, 从 10^{10} 达因/厘米² 衰減至 10^8 达因/厘米², 当属玻璃化轉变无疑。另外, 在室温附近 (25°C) 出現微小的內耗峯系由于未固化环氧基团运动而引起的松弛現象^[7], 对固化較完全的試样 A-3, A-4 則不显著。升温与降温所測得的数据不相吻合以及在降温时玻璃化轉变峯移向高温等事实說明在測量过程中試样能进一步固化, 上述現象經 2—3 次循环后即趋稳定——升降温对 E_1 及 Q^{-1} 的轉变有可逆性。如果升温未到达玻璃化轉变温度时即行降温, 則升降温曲綫能吻合, 这說明固化未完全的环氧树脂只有在高于玻璃化轉变温度时才能进一步固化。

固化条件对已固化环氧树脂动态力学性能的影响

图 2 图 3 分别为 A 类及 B 类試样 E_1 及 Q^{-1} 的温度图譜, 由图 2 可知; 随着固化时间的增加, 由內耗峯所确定的玻璃化轉变温度 (T_g) 亦移向高温, 說明增加固化時間使交联度繼續增加。然而按 B 类配方的試样 B-1, B-2, B-3, B-4 各曲綫皆重合为一, 固化时间与試样 B 的交联度无关, 与按 A 类配方所得的結果不同。

转变温度与交联度的关系

为了确定已固化环氧树脂的交联度 (ρ) 与玻璃化转变温度 (T_g) 间的关系, 将 C 类配

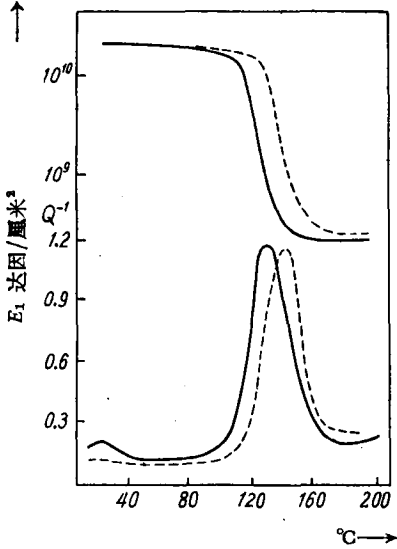


图1 试样 A-2 的 E_1, Q^{-1} 温度图谱, 实线为升温测得, 虚线为降温测得

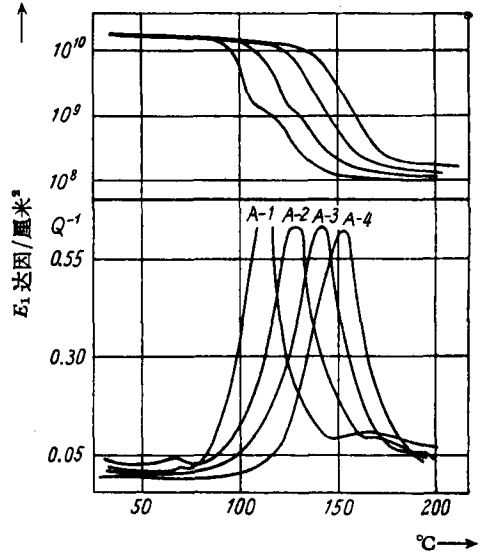


图2 试样 A-1, A-2, A-3, A-4 E_1, Q^{-1} 的温度图谱

方试样在高弹态时的储能模量 E_1 对温度作图所得直线的斜率按高弹形变统计理论计算交联度 $\rho \equiv \frac{1}{M_c}$,

$$E_{高弹} = 3dRT/M_c \quad (1)$$

上式中 $E_{高弹}$ 为平衡高弹模量; d 为试样密度; R 为气体常数; T 为绝对温度; M_c 为交联点间的平均分子量。所得结果如表 2。

表2 试样 C 玻璃化温度 (T_g) 与交联度 (ρ) 的关系

试样	T_g (°C)	$E_{高弹}$ (达因/厘米 ²)	ρ (克分子/克)
C-1	90	5.85×10^7	0.365×10^{-3}
C-2	95	6.30×10^7	0.415×10^{-3}
C-3	100	7.79×10^7	0.502×10^{-3}
C-4	130	1.68×10^8	0.981×10^{-3}
C-5	155	3.06×10^8	1.89×10^{-3}

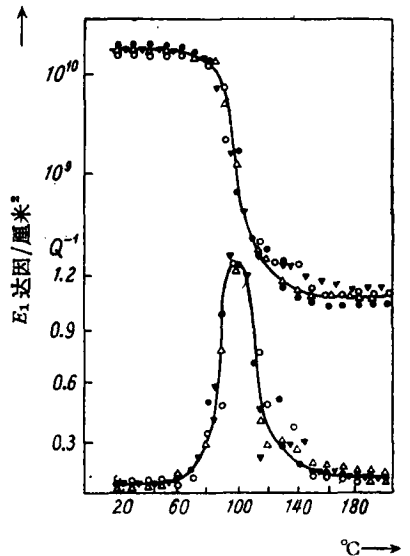


图3 B类配方 \circ - \circ - B-1, \bullet - \bullet - B-2, \triangle - \triangle - B-3, ∇ - ∇ - B-4, E_1, Q^{-1} 的温度图谱

Loshack^[11] 认为交联高聚物的 T_g 与 ρ 成正比, 与表 2 的结果并不符合。如用 T_g 对 $\log \rho$ 作图得到直线关系如图 4, 满足下列方程:

$$T_g (\text{°C}) = 96 \log (2.33\rho) \quad (2)$$

上式与柴山^[12] 最近根据交联后体积收缩与 M_c 成正比并引用等自由容积理论修正 Loshack

公式得到的关系相符合。

$$T_g = K_1 \ln \{ K_2 (1 + \rho / \rho_0) \} \quad (3)$$

式中 K_1, K_2 为常数, ρ_0 为物理交联度, 如果物理交联度可略而不计, 即 $\rho / \rho_0 \gg 1$ 时即得(2)式的形式。

应力对已固化环氧树脂的效应

前文^[9]已经说明已固化的环氧树脂在应力作用下有力化学效应使分子网剪断, 为了进一步证实这种可能性, 在不同方式的外力作用下测定已固化环氧树脂试样的内耗温度图谱, 所得结果如图 5。与产生力化学效应看法相符, 在连续荷重下由于链段的扩散运动使分子链沿外力方向取向, 减少分子网被剪断处再结合的机会, 因而 T_g 下降。在间歇荷重下当卸去荷重时由于链段无规运动而解取向, 增加了分子网被剪断处再结合的机会, 因而使 T_g 有所上升。

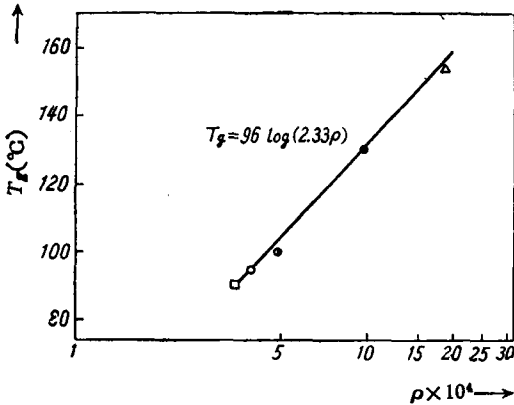


图 4 玻璃化转变温度(T_g)与交联度(ρ)的关系

-□- C-1, -○- C-2, -●- C-3,
-■- C-4, -△- C-5。

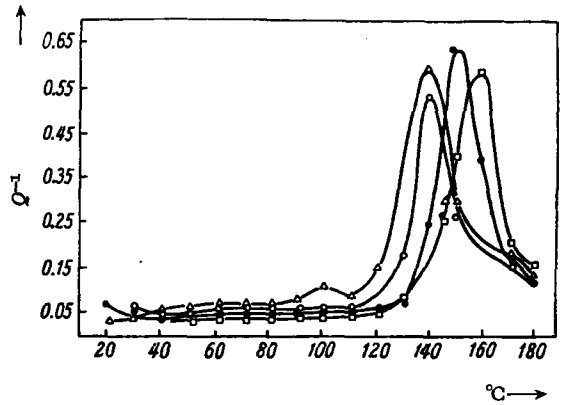


图 5 应力对已固化树脂 Q^{-1} 的影响

-△- 连续压力(10 公斤/厘米²), -○- 连续拉力(15 公斤/厘米²), -□- 每 15 分钟一次间歇压力(10 公斤/厘米²), -●- 不受力试样。

摘 要

用声频共振法在 25—250°C 温度范围内研究了以顺丁烯二酸酐固化的环氧树脂的动态力学性能。杨氏模量及内耗温度谱的实验结果指出: 环氧树脂具有典型微少交联高聚物的力学性质。随着固化程度的不同, 大约在 150°C 左右已固化的环氧树脂由玻璃态转变为高弹态, 此时模量急骤下降同时出现内耗峰, 在此温度以上试样显示出橡皮高弹特征。上述结果与其他一些研究结果一致, 然而由内耗峰所确定的玻璃化转变温度却远高于 Каргин 及其同工作者用温度-形变曲线法所测得的玻璃化转变温度。根据外力对动态力学性能的影响及我们以前的工作, 我们认为外力有可能在环氧树脂分子网中产生了某种力化学效应, 而动态力学结果与温度形变结果之间的差异可能正是由于此一原因。

根据实验结果还给出了以顺丁烯二酸酐固化的环氧树脂玻璃化转变温度与交联度间的关系, 并对结果进行了讨论。

参 考 文 献

- [1] J. A. Sauer, A. E. Woodward, *Rev. Mod. Phys.* **32**, 88 (1960).
- [2] L. E. Nielsen, *SPE J.* **16**, 525 (1960).
- [3] A. Charlesby, N. H. Hancock, *Proc. Roy. Soc.*, **A 218**, 245 (1953).
- [4] A. Charlesby, E. Fukada, "*The Rheology of Elastomers*", Pergaman Press, London, 1958, p. 150.
- [5] А. И. Голубенкова, Б. М. Коварская, М. С. Акутин, *Высокомогл. Соед.* **1**, 109 (1959).
- [6] D. E. Kline, J. A. Sauer, *SPE Trans.* **2**, 21 (1962).
- [7] D. E. Kline, *J. Appl. Polymer Sci.* **4**, 123 (1960).
- [8] D. H. Kaelble, *SPE J.* **15**, 1071 (1959).
- [9] 漆宗能、魏楠仪、罗伯良, *化学通报* **8**, 498 (1962).
- [10] 漆宗能, *高分子通讯* **4**, 81 (1960).
- [11] S. Loshaek, T. G. Fox, *J. Polymer Sci.* **15**, 371 (1955).
- [12] 柴山恭一, *高分子化学(日本)* **18**, 183 (1961).

DYNAMIC MECHANICAL PROPERTIES OF EPOXY RESINS

CHI TSUNG-NAN AND WEI NAN-YI

(Institute of Chemistry, Academia Sinica)

ABSTRACT

The dynamic mechanical properties of epoxy resins cured with maleic anhydride have been studied over the 25—250°C temperature region using a vibrating reed method. The temperature dependence of Young's modulus and the internal friction for the cured epoxy resin is typical for a slightly crosslinked polymer. A pronounced dispersion region is noted near 150°C (which varies with the degree of cure), and is accompanied by a prominent drop in Young's modulus in this region. The loss peak is due to the glass transition in the epoxy resin network, since above this temperature the specimens exhibit a rubberlike behaviour. Results presented here agree well with those of other investigators. However, the glass transition temperature determined by internal friction peak is much higher than that determined from the thermo-mechanical curves by Kargin *et al.*, this difference suggests that the external force applied during a thermo-mechanical curve determination may produce certain mechano-chemical effects in the epoxy resin network.

Experimental data obtained on the relation between the degree of crosslinking and the glass transition temperature are given and discussed.