

含聚醚间隔链的扩链脲改性环氧树脂/双氰双胺 固化体系性能研究*

石可瑜¹ 侯信² 何尚锦¹ 宋旭¹ 杜宗杰¹ 张保龙^{1**}

(¹南开大学化学学院 吸附分离功能高分子材料国家重点实验室 天津 300071)

(²天津大学材料科学与工程学院 天津 300072)

摘 要 合成了一系列含不同分子量聚环氧丙烷(PPG)柔性间隔链的扩链脲,系统考察了扩链脲改性环氧树脂 E-51/双氰双胺(dicy)固化体系的固化反应活性、动态力学行为、冲击性能和断裂面形态结构,并对体系的冲击性能、形态结构与动态力学行为之间的关系进行了探讨.结果表明,改性体系固化反应活性明显提高,固化反应表观活化能降低,固化反应峰顶温度从 190℃降低至 140℃,固化反应的表观活化能由 145.5 kJ/mol 降至 70~80 kJ/mol;改性体系冲击强度明显提高,其中所含 PPG 柔性链分子量为 1000 的扩链脲改性的 E-51/dicy 体系冲击强度较未改性的 E-51/dicy 体系提高了 8 倍,其冲击试样断裂面的形态具有明显的韧性断裂特征,微观两相网络结构的存在导致了改性体系冲击强度显著提高.

关键词 环氧树脂,扩链脲,反应活性,冲击性能,形态结构

低分子固化剂固化的环氧树脂虽然具有高模量、高强度等优点,但固化产物的冲击和低温性能差,极大地限制了环氧树脂的应用范围.为了克服小分子固化剂的缺点,国内外在此领域均做了大量工作^[1-3].近年来,我们自行设计、合成了一种含有聚环氧乙烷(PEG)柔性间隔链的扩链脲作为环氧树脂固化反应促进剂,在适当的条件下,用其改性环氧树脂 E-51/dicy 体系,使固化体系的固化反应活性明显提高,而且由于 PEG 柔性间隔链键入到了环氧网络中,故起到一定的增韧作用^[2,4].但是由于 PEG 与环氧树脂的相容性很好,在交联网络中并不能产生微观相分离以形成两相网络结构,而两相网络结构的生成既可大幅度地提高环氧树脂的冲击强度,又可保持环氧树脂固有的高模量、高强度的特性.因此,本文在以往的研究基础之上,采用与环氧树脂的相容性略逊于 PEG 的 PPG 为聚醚间隔链,合成了一种含有 PPG 间隔链的扩链脲作为环氧树脂固化反应促进剂,在适当的条件下,用其改性环氧树脂 E-51/dicy 体系,一方面使体系的固化反应活性明显提高;另一方面,由于紧密、疏松相间的两相交联网络结构的生成,不仅大幅度地提高了环氧树脂的冲击强度,而且保持了环氧树脂的高模量、高强度的特性.本文对

改性体系的固化反应活性、动态力学性能、冲击性能、断裂面形态结构等方面进行了系统研究,并对它们之间的相互关系进行了探讨.

1 实验部分

1.1 主要原料

聚环氧丙烷 PPG(分子量分别为 1000、2000、4000)工业级,天津石油二厂,真空脱水后放干燥器中备用;2,4-甲苯二异氰酸酯(TDI)(80/20)日本进口,经减压蒸馏,收集 110~111℃/532 Pa 的馏分;二甲胺(35%~40%水溶液),CP;环氧树脂 E-51 环氧值为 0.51,岳阳化工厂;双氰双胺(dicy),CP.

1.2 仪器及测试方法

CDR-1 型示差量热扫描仪(DSC),上海天平仪器厂,使用前做温度校正;DDV-II-EA 型动态粘弹谱仪,日本 Toyo Baldwin 公司生产,样品尺寸为 3.0 cm × 0.20 cm × 0.02 cm,升温速度为 2 K/min,振荡频率为 11 Hz,温度范围为 -150~250℃;冲击实验机 Charpy X CJ-500 型,河北承德市材料实验机厂,6 mm × 4 mm 的冲击样条,按 GB-1043-79 标准进行实验;Hitachi-650X 型电子显微镜(SEM),日本日立公司生产,在冲击样条断裂面上喷金后用 SEM 观

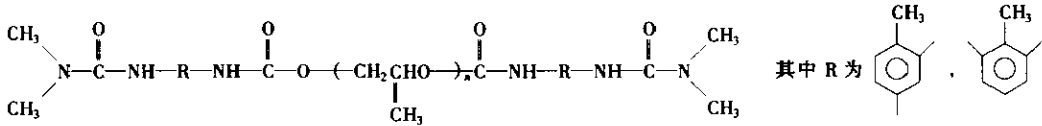
* 2001-09-24 收稿,2001-11-29 修稿;国家自然科学基金(基金号 59473028)和天津市自然科学基金(基金号 983603111)资助项目;** 通讯联系人

察其形态结构。

二甲胺合成了含聚醚间隔链的扩链脲,即新型环氧树脂固化促进剂,其结构示意式为:

1.3 扩链脲的结构与物理性质

利用聚醚(PPG)、2,4-甲苯二异氰酸酯(TDI)、



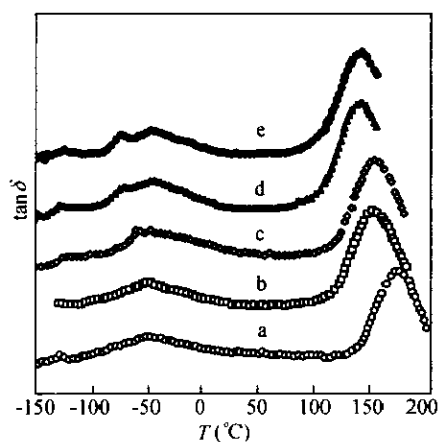


Fig. 2 Dynamic mechanical spectra for various E-51/dicy/ U_1 curing systems (g/g/mmol) precured for 1 h at 80°C and postcured for 4 h at 120°C

a) 100:6; b) 100:6:5; c) 100:6:10; d) 100:6:15; e) 100:6:20

从表 3 和图 2 的结果可以看出,改性体系的 T_g 在扩链脲含量的变化范围中存在着一个峰值,这是因为一方面当改性体系中扩链脲含量太低时,固化反应活性降低,体系固化不完全,导致 T_g 降低;而另一方面当体系中扩链脲含量过高时,其反应活性基本不随扩链脲含量的增加而变化,但扩链脲含量的增加却会导致固化体系中柔性链段含量的增加,从而也导致体系 T_g 下降。

从以上图表所示结果均可以看出, E-51/dicy 体系的 β 松弛转变 T_β 在 47°C 左右,这是环氧树脂固化过程中所产生的羟基醚链段运动所致^[7,8]。而在改性体系中,随着固化体系中扩链脲含量的增加,试样的 $\tan \delta$ 曲线的 β 峰越来越明显地分裂为双峰,其中 $T_{\beta 1}$ 在 -47°C 左右, $T_{\beta 2}$ 在 -70°C 左右, β 双峰可能是环氧树脂固化过程中所产生的羟基醚链段和扩链脲中醚链段共同作用的结果, β 双峰的存在表明扩链脲已经键入到环氧树脂交联网络中,并产生了微观相分离,形成了紧密、疏松相间的两相网络结构。这种两相网络结构的生成有利于大幅改善环氧固化体系的冲击性能,这将在其后冲击性能和断裂面形态结构的研究结果中得到进一步的验证。

改性体系的 γ 松弛峰位置基本不受体系中扩链脲含量的影响。 γ 松弛是由环氧树脂固化体系中固有的 $-(CH_2-CH_2-O)-$ 链段的曲轴运动所致。

此外,从改性体系的低温及室温的模量数据

可以看出,改性体系和未改性体系的模量在同一数量级,损失很少,保持了环氧树脂原有的高强度和高模量的特征。

2.3 E-51/dicy/扩链脲固化体系的抗冲击性能研究

2.3.1 扩链脲中柔性链的分子量对固化体系的冲击强度的影响

E-51/dicy/ $U_1 = 100/6/10$ (g/g/mmol) 固化体系中,改变扩链脲中柔性链的分子量,考察改性体系的冲击性能(图 3)。从图示结果可以看出,在所选择的一系列扩链脲中,当扩链脲分子中柔性聚醚链段分子量为 1000 时体系的抗冲击强度最好,体系的抗冲击强度比相应的 E-51/dicy = 100/6 (g/g) 体系 (4.0 kJ/m²) 提高了 8 倍。这是由于含不同分子量聚醚间隔链的扩链脲在 E-51/dicy/ U_1 固化体系中形成的交联网络结构不同,随着柔性链分子量的增大,固化体系交联网络趋于疏松的结果。

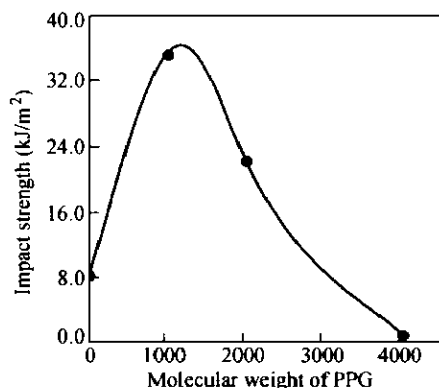


Fig. 3 Effect of the molecular weight of PPG contained in U_1 on the impact strength for E-51/dicy/ U_1 [100/6/10] (g/g/mmol) systems precured for 1 h at 80°C and postcured for 4 h at 120°C

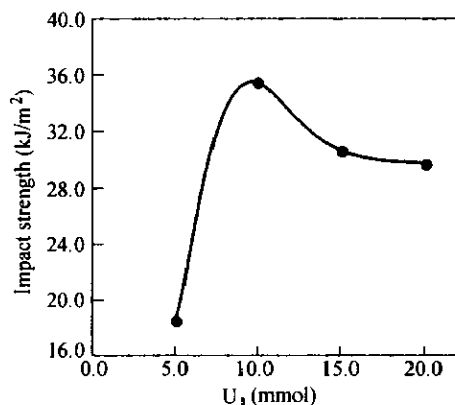


Fig. 4 Effect of the content of U_1 on the impact strength for E-51/dicy/ U_1 systems [100/6/content of U_1 (g/g/mmol)] precured for 1 h at 80°C and postcured for 4 h at 120°C

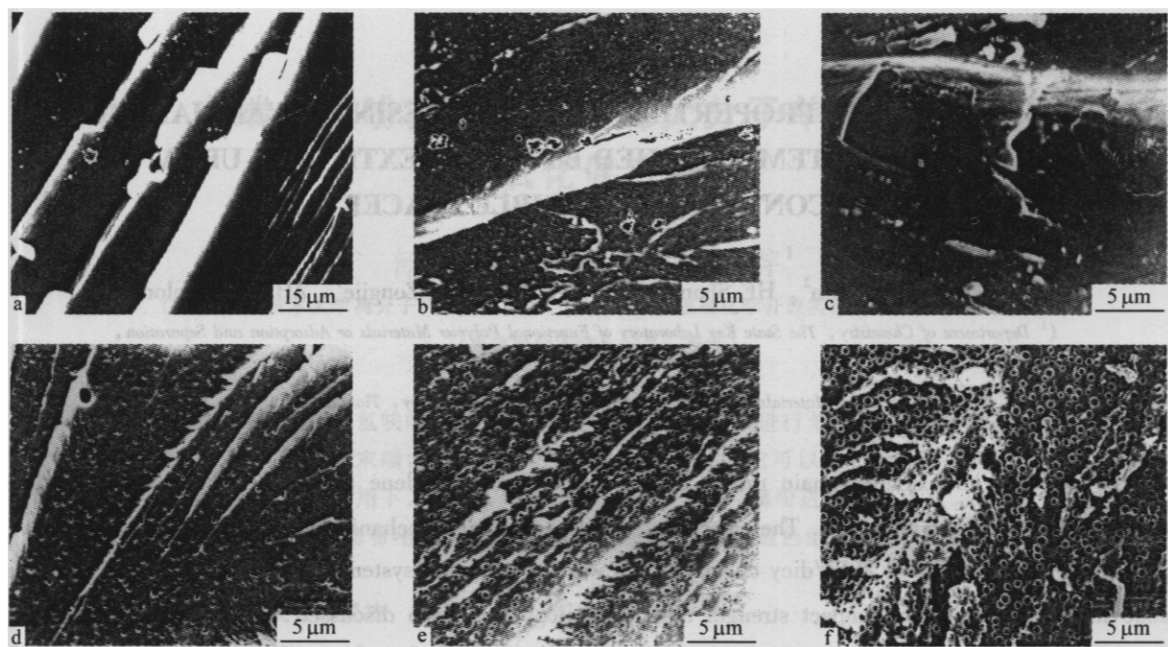


Fig. 5 SEM of the fractured surface of various curing systems precured for 1 h at 80℃ and postcured for 4 h at 120℃

a) E-51/dicy = 100/6; b) E-51/dicy/ U_0 = 100/6/10; c) E-51/dicy/ U_1 = 100/6/5; d) E-51/dicy/ U_1 = 100/6/10;
e) E-51/dicy/ U_1 = 100/6/15; f) E-51/dicy/ U_1 = 100/6/20

2.3.2 扩链脲含量对固化体系冲击强度的影响

改变 E-51/dicy/ U_1 体系中扩链脲的含量,考察改性体系冲击强度的变化趋势(图 4).可以看出,E-51/dicy/ U_1 体系的冲击强度在扩链脲的变化范围里有一个峰值,当扩链脲含量为 10 mmol(即 14%)时,体系形成交联适度的弹性网络,抗冲击强度最好.

2.4 冲击断裂面的形态结构

利用 SEM 考察 E-51/dicy、E-51/dicy/ U_0 和一系列 E-51/dicy/ U_1 体系的冲击断裂面的形态结构,从图 5 中可以看出,未改性体系和小分子脲 U_0 改性的 E-51/dicy 体系,冲击断裂面非常平滑,断口棱角尖锐,断裂后产生的应力条纹很少,而且方向

单一,不出现明显的应力分散现象,呈典型的脆性断裂特征.而扩链脲 U_1 改性的 E-51/dicy 体系,各试样冲击断裂面上呈现很多分布均匀的微孔穴结构,即橡胶微相结构,它们分散于环氧树脂基质中形成两相网络结构.微孔穴在材料受到外力作用时具有引发和终止银纹的双重作用,一方面,由于应力集中效应,微孔穴在外力作用下诱发量的银纹以吸收冲击能量.另一方面,生长着的银纹在遇到另一个微孔穴时又会有效终止,致使多重银纹不至于迅速发展为裂缝而导致断裂,从而达到增韧的效果.可以看出,当体系中扩链脲含量为 14%时,这种韧性断裂特征最为明显.与前述的动态力学行为和冲击性能的实验结果完全吻合.

REFERENCES

- 1 Waddill H G, Schulze H. US patent, C08g, 4518749. 1985-05-21
- 2 Zhang Baolong, Zhang Huiqi, You Yingcai, Du Zongjie, Ding Peiyuan, Wang Tao, Huang Jifu. J Appl Polym Sci, 1998, 69: 339 ~ 347
- 3 Zhang Baolong, Tang Guangliang, Shi Keyu, You Yingcai, Du Zongjie, Yang Jianfeng, Huang Jifu. Eur Polym J, 2000, 36: 205 ~ 213
- 4 Zhang Baolong(张保龙), Zhang Huiqi(张会旗), Ding Peiyuan(丁培元), You Yingcai(由英才), Du Zongjie(杜宗杰), Zhou Xingdi(周杏弟), Wang Tao(王涛), Huang Jifu(黄吉甫). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 1996, (6): 697 ~ 704
- 5 Wissman H G, Rand L, Frisch K C. J Appl Polym Sci, 1964, 18: 2971 ~ 2978
- 6 Kissinger H E. Anal Chem, 1957, 29: 1702 ~ 1706
- 7 Shimbo M, Ochi M, Iesakio H. J Polym Sci Polym Phys, 1984, 22: 1461 ~ 1470
- 8 Ochi M, Okazaki M, Shimbo M. J Polym Sci Polym Phys, 1982, 20: 689 ~ 699

STUDIES OF THE PROPERTIES OF EPOXY RESIN/DICYANDIAMIDE CURING SYSTEM TOUGHED BY CHAIN-EXTENDED UREA CONTAINING FLEXIBLE SPACER

SHI Keyu¹, HOU Xin², HE Shangjin¹, SONG Xu¹, DU Zongjie¹, ZHANG Baolong¹

(¹ Department of Chemistry, The State Key Laboratory of Functional Polymer Materials or Adsorption and Separation,
Nankai University, Tianjin 300071)

(² School of Materials Science and Engineering, Tianjin University, Tianjin 300072)

Abstract A series of extended-chain ureas (U_i) containing polypropylene glycol (PPG) spacers with different molecular weight were synthesized. The reactive activity, dynamic mechanical behavior, impact property and morphology of the U_i modified E-51/dicy curing system were investigated systematically, the relationships among the dynamic mechanical behavior, impact strength and morphology were also discussed. Results show that the curing activity of modified E-51/dicy curing system was so greatly enhanced that the curing reaction peak temperature decreased from 190 to 140°C, and the apparent activation energy of curing reaction is reduced from 145.5 kJ/mol to 70 ~ 80 kJ/mol. The impact strength of the U_i modified curing system was increased significantly, E-51/dicy/ U_i (extended-chain urea containing PPG flexible spacer with molecular weight 1000) system was 8 times higher than that of the unmodified E-51/dicy curing system, the fracture surfaces of the E-51/dicy/ U_i systems displayed tough fracture feature, which is very different from that of the unmodified system. There exist two-phase microstructure for the modified curing systems. This leads to the significant increasing in impact strength.

Key words Epoxy resin, Extended-chain urea, Reactive activity, Impact property, Morphology