

功能基化介晶高聚物增韧环氧树脂性能研究 ——材料断裂面形态结构与力学性能的关系*

张保龙 唐广粮 由英才 石可瑜 郭淑华 杜宗杰 黄吉甫

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

摘 要 在系统研究含介晶基团的高聚物 LCEU_{PPG} 增韧环氧树脂 E-51/双氰双胺(dicy)固化体系固化反应活性、反应机制、动态力学行为及冲击性能的基础上,以扫描电镜(SEM)为手段,对材料断裂面的形态结构进行了研究,并对体系的形态结构与动态力学行为、冲击性能之间的关系进行了探讨.结果表明,改性后材料断裂面的形态均呈微观两相网络结构,明显不同于未改性体系,正是由于两相网络结构的存在,导致了改性体系的冲击强度大幅度提高.

关键词 环氧树脂,形态结构,增韧,介晶结构单元

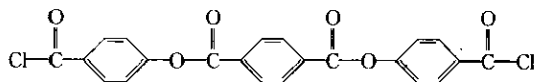
对环氧树脂增韧和断裂面形态结构的研究,已有不少文献报道,如活性液体橡胶(CTBN、ATBN)^[1]、端功能基热塑性工程塑料^[2,3]和各种含环氧基的丙烯酸酯类弹性体^[4,5]等,但对同时含有柔性链和刚性介晶结构单元的活性增韧剂增韧环氧树脂及其断裂形态结构的研究,迄今文献报道较少.

综合国内外改性环氧树脂的研究工作,我们自行设计了一种既含刚性、棒状的介晶结构单元,又含柔性链段的活性增韧剂 LCEU_{PPG},用其固化、改性环氧树脂,既可使环氧树脂的冲击强度有较大幅度的提高,又可使改性体系具有足够高的玻璃化转变温度和模量.本文在系统研究 LCEU_{PPG} 增韧环氧树脂/dicy 固化体系固化反应活性、反应机制、动态力学行为以及冲击性能的基础上,对材料断裂面的形态结构、冲击强度与 LCEU_{PPG} 的用量和柔性链分子量之间的关系进行了系统研究.

1 实验部分

1.1 主要原料

环氧树脂(E-51),环氧值为 0.51,岳阳化工厂;甲苯二异氰酸酯(TDI 80/20)日本进口分装,用前蒸馏,收集 119~120℃/1.33kPa 馏分;双氰双胺(dicy)为 C. P.;聚丙二醇 PPG(分子量分别为 1000、2000、4000),工业级,天津石油化工三厂,60℃下真空脱水干燥后备用;对苯二甲酸与对羟基苯甲酸的反应产物 TOBC^[6]为白色针状晶体,用干燥过的氯仿重结晶备用,结构式为:



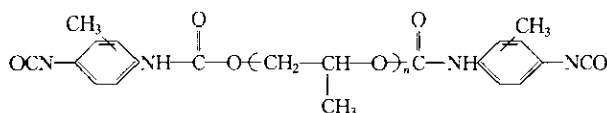
* 1997-12-17 收稿, 1998-04-06 修稿; 国家自然科学基金(基金号 59473028)和天津市自然科学基金(基金号 983603111)资助项目

1.2 仪器及测试方法

动态粘弹谱仪, 日本 TOYO BALDWIN Co. DDV-II-EA 型, 样品尺寸 $3 \times 0.2 \times 0.02 \text{ cm}^3$. 试验条件, 频率 11Hz, 升温速率 $2^\circ\text{C}/\text{min}$ 、温度范围 $-150^\circ\text{C} \sim 250^\circ\text{C}$; 冲击试验机, CHAPPYRY, X CJ-500 型, 河北承德产, 按国际 GB-1043-79 测定; 扫描电子显微镜 (SEM), 日本 HITACHI-650X 型, 冲击样条断裂面经喷金后在 SEM 下进行观察.

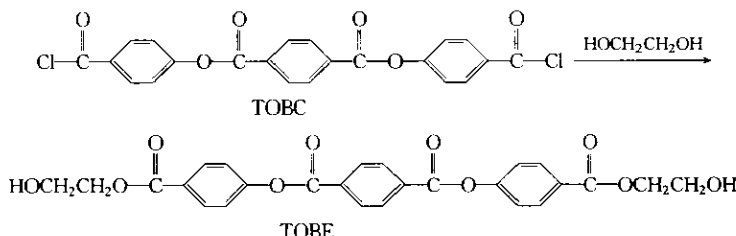
1.3 活性增韧剂 LCEU_{PPG} 的合成

1.3.1 预聚体的合成^[7] 利用不同分子量的环氧丙烷聚醚 (PPG)、甲苯二异氰酸酯 (TDI) 合成了含柔性间隔基的聚氨酯预聚体 (通过滴定体系中 $-\text{NCO}$ 基团控制预聚体反应终点), 结构式示意如下:

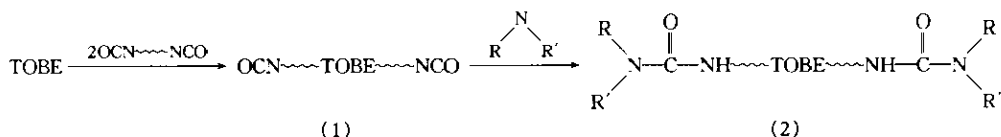


或表示为 $\text{OCN} \sim \sim \sim \text{NCO}$.

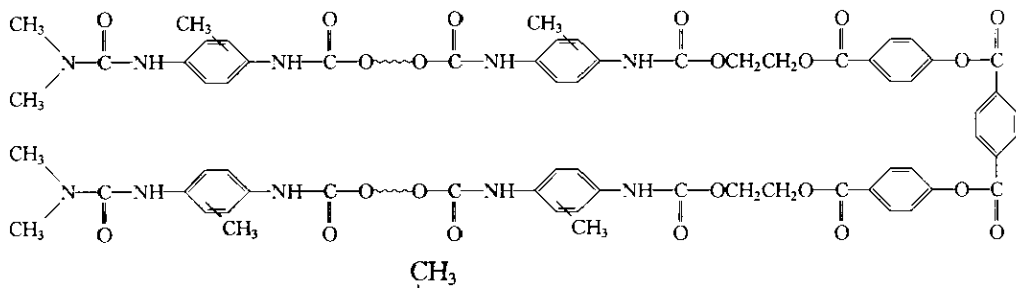
1.3.2 TOBC 的功能基化 在三口瓶上装置电动搅拌, 回流冷凝管. 加入 TOBC, 新蒸二氯乙烷, 搅拌, 加热溶解为透明清液, 加入乙二醇、吡啶. 反应完毕后冷至室温, 抽滤, 洗涤, 得白色粉状固体, 产率可达 94%, DSC 测得其熔点为 210°C .



1.3.3 LCEU_{PPG} 的合成 以 TOBE、预聚体、仲胺为原料, 合成了具有如下结构的含介晶单元、柔性链及端活性团的增韧剂, 简称 LCEU_{PPG}, 合成路线如下:



产物(1)为浅白色浓粘液 (通过滴定体系中 $-\text{NCO}$ 基团含量控制预聚体反应终点), $-\text{NCO}$ 含量为 6.23%, 产率可达到 96%~98%, 产物(2)即为所合成的 LCEU_{PPG}, 为浅黄色的粘性液体, 产率可达 95%~97%, 结构示意式为:



简称 LCEU_{PPG} 其中 $\sim \sim \sim$ 为 $-(\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{O})_n-$, $n = 10 \sim 50$.

当柔性链段 PPG 分子量为 1000、2000、4000 时, $LCEU_{PPG}$ 分别表示为 $LCEU_{1000}$ 、 $LCEU_{2000}$ 、 $LCEU_{4000}$ 。

2 结果与讨论

2.1 固化体系的动态力学行为

本文以 $LCEU_{2000}$ 改性体系为例, 研究了改性体系的动态力学行为(图 1)。

从图中曲线 0 可以看出, 对于 E-51/dicy 空白固化体系, 其 β -松弛转变 T_β 在 -47°C 左右, 这是与文献报道的胺固化环氧树脂的羟基醚链节结构 $(-\text{OCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2-)$ 的 β -松弛相一致^[8]。而改性体系的 $\tan\delta$ 曲线的 β 峰分裂为 -50°C 和 50°C 的双峰, 这显然与环氧树脂固化过程中所产生的羟基醚键链段^[8]和 $LCEU_{2000}$ 结构单元共同作用的结果有关。这些结果表明 $LCEU_{2000}$ 已经键入到了环氧树脂交联网络中, 并产生了微相分离, 形成了紧密、疏松相间的两相网络结构, 柔性链键入到紧密的环氧树脂网络中所形成的微橡胶相能有效增韧环氧树脂, 这可由后面的冲击实验和 SEM 实验结果所

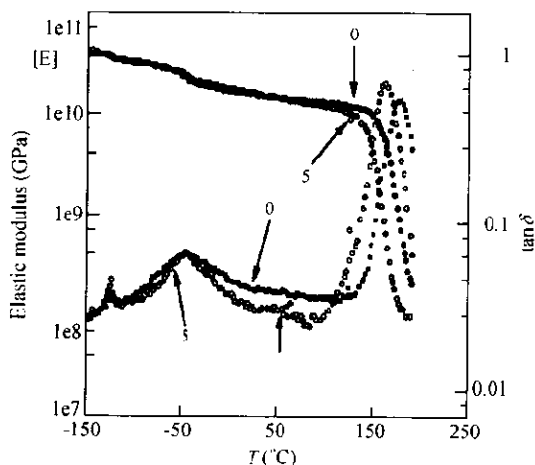


Fig. 1 Dynamic mechanical spectra for E-51/dicy and E-51/dicy/ $LCEU_{2000}$ curing systems

0: E-51/dicy = 100:6; 5: E-51/dicy/ $LCEU_{2000}$ = 100:6:10

证实。由于 $LCEU_{PPG}$ 中含有刚性的介晶结构单元, 其对环氧树脂起到了增强作用, 致使改性体系的 100°C 以下模量并未因韧性的提高而降低, 而玻璃化转变温度 T_g 仅略微降低。

2.2 改性固化体系冲击性能及 T_g

对于 $LCEU_{PPG}$ 改性体系, 改变 $LCEU_{PPG}$ 含量和分子量, 测其冲击强度及 T_g 结果见表 1。

Table 1 Data of impact strength and T_g for the curing systems

Formula	T_g	Impact strength(kJ/m^2)	SEMs'No.
E-51/dicy/ $LCEU$ = 100:6:0	175.6	4.0	a
E-51/dicy/ $LCEU_{2000}$ = 100:6:5	—	16.4	b
E-51/dicy/ $LCEU_{2000}$ = 100:6:10	161.8	37.0	c
E-51/dicy/ $LCEU_{2000}$ = 100:6:20	160.6	29.7	d
E-51/dicy/ $LCEU_{2000}$ = 100:6:30	159.2	24.9	e
E-51/dicy/ $LCEU_{2000}$ = 100:6:40	157.0	11.5	f
E-51/dicy/ $LCEU_{1000}$ = 100:6:10	156.7	18.0	g
E-51/dicy/ $LCEU_{2000}$ = 100:6:10	161.8	37.0	c
E-51/dicy/ $LCEU_{4000}$ = 100:6:10	168.7	22.7	h

表 1a~f 列出了 LCEU₂₀₀₀ 改性固化体系冲击性能和 T_g 随 LCEU₂₀₀₀ 加入量的变化, 当 LCEU₂₀₀₀ 加入的量仅为 5% 时, 冲击强度即可提高 4 倍; 当加入量为 10% 时, 不仅冲击强度可以提高 9 倍, 而且 T_g 仅略微降低; 但加入量达到 40% 时, 反而对改性不利。

表 1 中 c、g、h 所列数据为改性体系冲击性能和 T_g 随 LCEU_{PPG} 中柔性链分子量的变化情况。由表中数据可见, LCEU_{PPG} 中柔性链分子量为 2000 时, 体系具有最高的冲击强度。另外, 柔性链分子量为 1000~4000 的 LCEU_{PPG} 均具有良好的增韧效果, 其中当分子量为 2000 时, 冲击强度最高。由于 LCEU_{PPG} 键合到了紧密的环氧树脂交联网络中, 并在固化过程中产生了微观相分离, 形成了紧密、疏松相间的两相网络结构, 所以, 当材料受到外界能量冲击时, 微橡胶相可导致应力分散而使冲击强度得以提高。这可由 SEM 实验结果所证实。

2.3 冲击断裂面的形态结构

图 2 为不同 LCEU₂₀₀₀ 含量改性体系的 SEM 照片。照片 a 为未改性空白试样断裂面的形态结构, 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方向单一, 未出现应力分散现象, 呈脆性断裂。LCEU₂₀₀₀ 增韧体系断裂面有很多分布近似均匀的微空穴结构-橡胶微相结构, 其直径在 1 微米左右。当材料受到外力作用时, 这些微相结构能吸收能量, 分散应力, 从而有效的改善固化体系的冲击性能。照片 c 为 LCEU₂₀₀₀ 含量为 10% 时改性体系冲击断裂面的形态结构, 表面微孔结构分布细密均匀, 具有很好的改性效果, 其冲击强度提高了 9 倍。照片 b 虽然也存在微孔结构, 但应力分散条纹较为集中, 冲击性能较试样 c 略差。照片 d 和 e 的微孔结构分布状况比 b 要好, 而 c 比略差, 所以冲击性能比 b

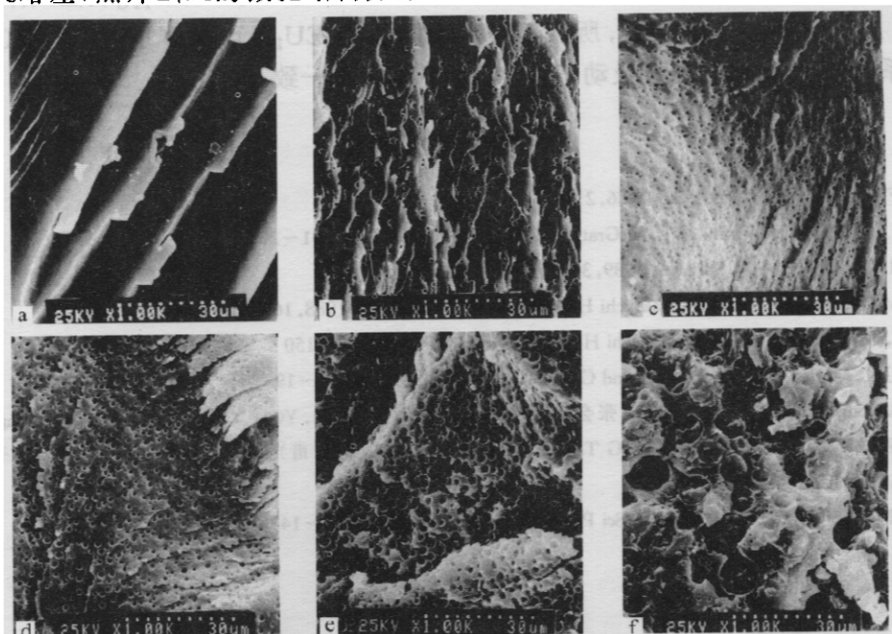


Fig.2 Effect of LCEU_{PPG} content on morphology of the fracture surfaces for the modified system (data of impact strength listed in Table 1)

- a. E-51/dicy/LCEU = 100:6:0 b. E-51/dicy/LCEU₂₀₀₀ = 100:6:5 c. E-51/dicy/LCEU₂₀₀₀ = 100:6:10
d. E-51/dicy/LCEU₂₀₀₀ = 100:6:20 e. E-51/dicy/LCEU₂₀₀₀ = 100:6:30 f. E-51/dicy/LCEU₂₀₀₀ = 100:6:40

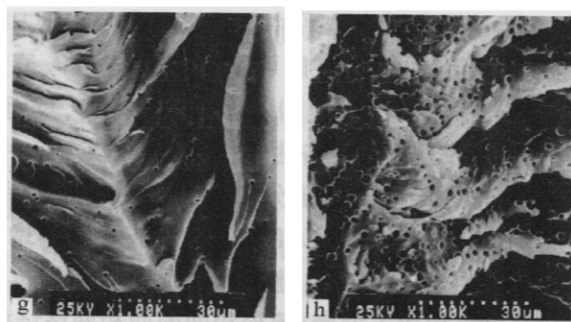


Fig. 3 Effect of molecular weight of the flexible chains of LCEU_{PPG} on morphology of the fracture surface for the modified curing systems (data of impact strength listed in Table 1)

g. E-51/dicy/LCEU₁₀₀₀ = 100:6:10 h. E-51/dicy/LCEU₄₀₀₀ = 100:6:10

好而比 c 差. 照片 f 的微孔结构直径较大, 呈杂乱分布, 这种结构不利于应力的分散和冲击能量的吸收, 所以其改性效果略差.

图 2c 和图 3 为含量为 10% 时不同分子量 LCEU_{PPG} 改性 E-51/dicy 固化体系断裂面的 SEM 照片. 从图可见, 增韧体系断裂面存在很多橡胶微孔穴结构, 从而大大的提高了冲击强度, 其中以柔性链分子量为 2000 的 LCEU_{PPG} 改性试样断裂面 (照片 c), 微孔结构分布均匀致密, 冲击强度最高; 而以柔性链分子量为 4000 的 LCEU_{PPG} 改性试样断裂面 (照片 h), 表面微孔结构分布情况较以柔性链分子量为 1000 的 LCEU_{PPG} 改性试样的断裂面 (照片 g) 均匀, 但比照片 c 差, 所以其冲击强度比 LCEU₁₀₀₀ 改性体系高而比 LCEU₄₀₀₀ 改性体系低, 这也与冲击强度及动态力学行为的结果相一致.

REFERENCES

- 1 Yee A F, Pearson R A. *J Mater Sci*, 1986, 21:2462~2475
- 2 Hedrick J H, Yilgor I, Wilkens G L, McGrath J E. *Polym Bull*, 1985, 13:201~207
- 3 Bucknall C B, Gilbert A H. *Polymer*, 1989, 30:213~218
- 4 Tomoi M, Yamazaki J, Akada H, Kakiuchi H. *Angew Makromol Chem*, 1988, 163:63~68
- 5 Iijima T, Tomoi M, Yamasaki J, Kakiuchi H. *Eur Polym J*, 1990, 26:145~150
- 6 Guthrie J T, Morton A, Nield E. *J Oil and Colour Chem Associ*, 1992, 1:16~19
- 7 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
- 8 Shimbo M, Ochi M, Iesako H. *J Polym Sci Polym Phys Ed*, 1984, 22:1461~1470

**STUDIES ON THE PROPERTIES OF EPOXY RESIN TOUGHED
BY A NOVEL REACTIVE TOUGHENING ACCELERATOR
—INVESTIGATION ON THE FRACTURE SURFACE OF THE MODIFIED CURING SYSTEM**

ZHANG Baolong, TANG Guangliang, YOU Yingcai, SHI Keyu,

GUO Shuhua, DU Zongjie, HUANG Jifu

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

Abstract Based on the detailed researching in the curing reactivity, reaction mechanism, dynamic mechanical behavior and impact strength for E-51/dicy curing system modified with LCEU_{PPG} containing both the flexible-spacer chain and rigid liquid crystal unit chain, the morphology of the fracture surface was observed by SEM. The relationships between the morphologies and dynamic mechanical behavior, impact strengths were also discussed. The results reveal that there exist two-phase microstructure for the modified curing systems. This leads to the significant improvement in impact strength.

Key words Epoxy resin, Morphology, Toughening, Liquid crystalline unit