

含刚性链节和脲端基聚醚增韧剂改性环氧树脂的研究 ——反应活性及力学性能*

张保龙 唐广粮 由英才 石可瑜 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 合成了一系列既含环氧丙烷聚醚(PPG)柔性间隔基、又含刚性介晶结构单元的端脲基活性改性剂(LCEU_{PPG}),并对其改性环氧树脂 E-51/双氰双胺(E-51/dicy)体系的固化反应活性、改性剂含量对增韧体系动态力学性能及冲击性能的影响进行了研究. 结果表明: LCEU_{PPG}的加入对固化体系具有明显的增韧作用,冲击强度提高了3~7倍;其对 E-51/dicy 固化反应具有明显的促进作用,可使固化反应表观活化能(E_a)降低50~70KJ/mol、固化温度降低30~40℃;体系的玻璃化转变温度(T_g)略有下降,但模量基本不降低或略有升高; β -转变向低温方向移动.

关键词 环氧树脂,增韧,反应活性,动态力学行为

一般的环氧树脂改性剂只具有单一的改性功能,或是改善环氧树脂固化体系的韧性,或是提高体系的刚度,或是提高固化体系的反应活性.同时具有上述几种功能的改性剂的合成与研究较少见文献报道.综合国内外改性环氧树脂的研究工作^[1~2],我们自行设计合成了一系列新型环氧树脂改性剂 LCEU_{PPG},其既含有刚性、棒状的介晶结构单元和柔性间隔基,又含有可促进环氧树脂/双氰双胺体系固化反应的活性功能基.在适当的条件下,用其固化、改性环氧树脂,既可大幅度地提高环氧树脂的冲击强度,又能保持或提高环氧树脂高模量、高强度的物理性能.

本文在系统研究改性体系固化反应活性和表观反应活化能的基础上,对改性剂用量与改性体系的动态力学性能及冲击性能之间的关系作了系统研究,以期对此新型改性剂增韧环氧树脂的增韧机制作较深入的探讨.

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;双氰双胺(dicy)为CP,天津试剂二厂;2,4-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;环氧丙烷聚醚PPG(分子量分别为1000、2000、4000),工业级,天津石油化工三厂,60℃下真空脱水干燥备用.

* 1997-09-19 收稿,1998-03-18 修稿;国家自然科学基金资助项目(基金号 59473028)和天津市自然科学基金资助项目(基金号 941408002)

1.2 仪器及测试方法

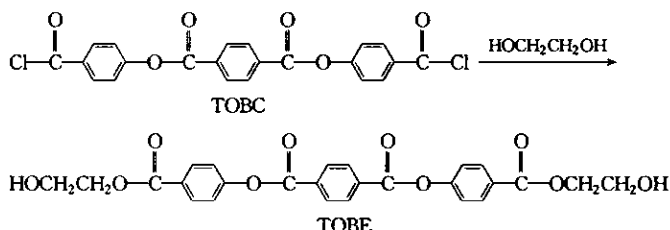
DSC 上海天平仪器厂, CDR-1 型, 差动热补偿 $\pm 21 \text{ mJ/s}$, 量程 $\pm 100 \mu\text{v}$, 气氛为空气, 用前做温度校正; 动态粘弹谱仪 TOYO BALDWIN Co., DDV-II-EA 型; 冲击实验机(河北承德), CHARPRY X CJ-500 型, 按 GB-1043-79 测定.

1.3 改性剂 LCEU_{PPG} 的合成

1.3.1 预聚体的合成^[3] 用分子量为 1000、2000、4000 的 PPG, TDI 合成了聚氨酯预聚体(通过滴定体系中—NCO 基团含量控制反应终点), 结构示意式可表示为:

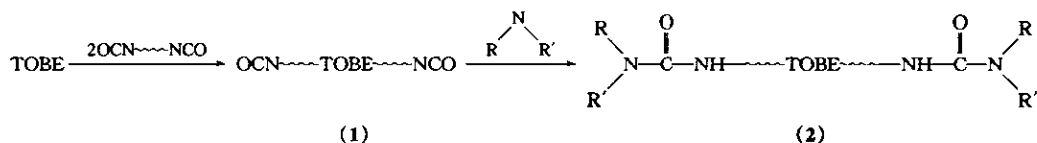


1.3.2 TOBC^[4] 的功能基化(TOBC 按文献[4]合成, 为白色针状晶体, 熔点 206°C)



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, 继续反应. 反应完后, 冷至室温, 抽滤, 洗涤, 得白色粉状固体, 产率 94%, DSC 测得其熔点为 210°C .

1.3.3 改性剂 LCEU_{PPG} 的合成^[1] 以 TOBE、预聚体、仲胺为原料合成. 合成路线如下:



产物(1)为浅白色粘性液体(通过滴定体系中—NCO 基团含量控制反应终点), 产率可达 96~98%. 以过量的仲胺与(1)发生反应即可得到(2), 简称 LCEU_{PPG}, 为浅黄色粘性液体, 产率达 95~97%. 同样通过滴定—NCO 基团含量来确定(2)的反应终点, 并通过监测(2)红外谱图中—NCO(2270 cm^{-1})已不复存在证明(1)已转化为(2). (LCEU_{PPG}下标表示柔性链环氧丙烷聚醚(PPG)分子量大小, 如 LCEU₁₀₀₀表示其分子量为 1000).

1.4 试样制备

在烧杯中先加入一定配比的双氰双胺/改性剂, 搅匀, 然后再加入环氧树脂搅匀, 倒入模具中, 先 120°C 预固化 2h, 然后 140°C 固化 2h, 最后 160°C 固化 2h, 制得动态粘弹谱实验用膜及冲击实验用样条.

2 结果与讨论

2.1 改性剂 LCEU_{PPG} 对 E-51/dicy 固化体系的促进作用

2.1.1 改性体系固化反应活性 以 DSC 为手段, 对改性体系以 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 等速升温固化, 测得其固化反应峰顶温度(T_p), 结果见表 1.

Table 1 DSC peak temperature (T_p) for E-51/dicy/LCEU_{PPG} curing systems

No.	E-1/dicy/LCEU ₁₀₀₀	$T_p(^{\circ}\text{C})$	No.	E-51/dicy/LCEU ₂₀₀₀	$T_p(^{\circ}\text{C})$	No.	E-51/dicy/LCEU ₄₀₀₀	$T_p(^{\circ}\text{C})$
0	100:6:0	190						
1	100:6:10	160	5	100:6:10	171	9	100:6:10	176
2	100:6:20	155	6	100:6:20	168	10	100:6:20	174
3	100:6:30	152	7	100:6:30	166	11	100:6:30	172
4	100:6:40	148	8	100:6:40	163	12	100:6:40	170

由表 1 可见,改性体系的固化反应温度均明显低于单独以 dicy 固化的 E-51 体系(190℃),固化反应温度降低了 20~40℃,这是由于(1)LCEU_{PPG}中的端脲基和双氰双胺产生协同效应,促进环氧树脂/双氰双胺(E-51/dicy)体系的固化反应^[5]; (2)LCEU_{PPG}含有与环氧基类似的醚键链段,并与 dicy 有相似的极性,它的加入改善了环氧树脂与 dicy 之间的相容性,从而促进了 E-51/dicy 体系的固化反应。

2.1.2 改性剂含量及分子量对固化反应活性的影响 从表 1 可见,同一改性剂,随含量的增加,反应活性基团(功能基团)的数目增加,其对 E-51/dicy 体系固化反应的促进作用增强,反应活性增加。对于不同分子量的 LCEU_{PPG},随分子量的增大,链段增长,分子链段上的反应活性基团的数量相对减少,其对体系的固化反应的促进性降低。

2.2 改性体系的固化反应表观活化能(E_a)

对改性体系各组试样用 DSC 仪在不同升温速率(V_T)下测得其固化反应温度(T_p),然后按 Kissinger 理论^[6]: $\ln V_T = \ln A - E_a/RT_p$ (R -气体常数, A -频率因子),用 $\ln V_T \sim 1/T_p$ 作图,得出各试样的表观反应活化能 E_a ,见表 2(试样编号同表 1)。

Table 2 Data of E_a for the modified curing system

No.	$E_a(\text{KJ/mol})$	No.	$E_a(\text{KJ/mol})$	No.	$E_a(\text{KJ/mol})$
0	146				
1	92.3	5	86.4	9	94.7
2	83.9	6	77.4	10	89.9
3	74.6	7	79.5	11	92.2
4	73.8	8	80.7	12	89.9

LCEU_{PPG}改性体系的 E_a 为 70~95KJ/mol, E-51/dicy 固化体系的 E_a 为 146KJ/mol,所以改性剂的加入使 E_a 降低了 50~75KJ/mol,这与 LCEU_{PPG}的加入降低了固化反应的能量有关。

2.3 LCEU_{PPG}的增强作用

改性体系各固化试样的松弛与转变温度、模量见表 3。动态粘弹谱如图 1~4 所示(试样编号同表 1)。

由表 3 和图 1~2 可以发现,对于 LCEU₁₀₀₀改性体系,当改性剂含量为 20~40%时,体系 120℃ 以下的模量比 E-51/dicy 对照体系有所提高;对于 LCEU₂₀₀₀改性体系,当改性剂含量为 10~20%时的模量基本上没有降低。由此可见,改性剂 LCEU_{PPG}中的刚性介晶

结构单元对改性体系的模量有提高作用。

Table 3 Data of relaxation temperatures and modulus for the modified curing system

No.	$T_g(^{\circ}\text{C})$	$T_{\beta}(^{\circ}\text{C})$		$T_{\alpha}(^{\circ}\text{C})$	$E(-130^{\circ}\text{C})$	$E(25^{\circ}\text{C})$	$E(100^{\circ}\text{C})$
		$T_{\beta 1}$	$T_{\beta 2}$				
0	-122.3	-47.1		175.6	3.72E10	1.61E10	1.29E10
1	-123.0	-57.3	-51.2	156.7	3.13E10	1.31E10	1.10E10
2	-125.4	-57.4	-45.3	148.6	4.75E10	1.95E10	1.30E10
3	-123.2	-55.3		147.6	3.99E10	1.79E10	1.11E10
4	-123.1	-59.5	-53.5	139.7	4.19E10	2.01E10	1.14E10
5	-123.4	-47.2		161.8	3.86E10	1.55E10	1.17E10
6	-121.1	-52.2		160.6	3.88E10	1.47E10	1.13E10
7	-121.3	-51.3		159.2	3.76E10	1.13E10	0.86E10
8	-123.3	-49.3		157.0	3.60E10	0.87E10	0.61E10

通常,环氧树脂改性固化体系的模量随含柔性链改性剂的加入而降低.但是,改性剂 LCEU_{PPG}主链上不仅含有用来增韧的柔性链段,同时还含有刚性的介晶结构单元,后者对提高环氧树脂的强度和模量具有重要作用.所以,选择适当的配比与固化条件,可使改性体系模量不但不降低,甚至略有升高。

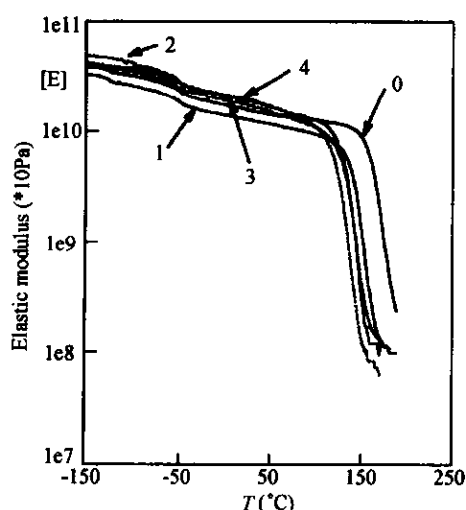


Fig. 1 Elastic modulus versus temperature for LCEU₁₀₀₀ modified curing system

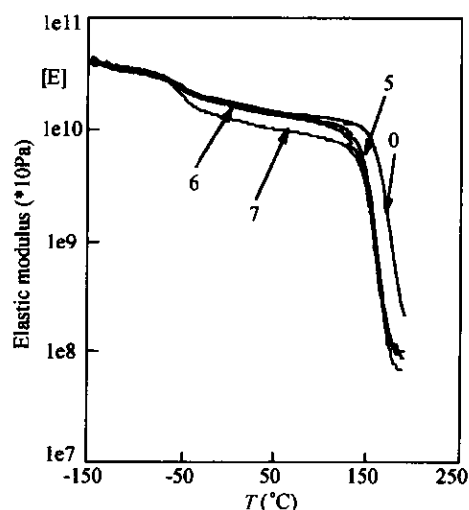


Fig. 2 Elastic modulus versus temperature for LCEU₂₀₀₀ modified curing system

2.4 改性体系的松弛与转变温度及其机制的考察

各固化体系的松弛与转变温度数据列于表 2, 图 3 和图 4 分别为 LCEU₁₀₀₀、LCEU₂₀₀₀ 改性体系的 $\tan\delta$ 曲线. 改性体系的 T_g 略有降低, 并且随改性剂加入量的增加而略有降低; 在 60~70°C 附近出现较为明显的 α -肩峰, β -转变温度峰向低温方向移动. 对于

LCEU₂₀₀₀改性体系,β-转变峰出现较明显的分离,而且峰强度随增韧剂加入量的增加而增强。

MASAKI等证实^[6],环氧树脂E-51/胺固化体系链段结构含羟基醚结构:(—OCH₂CH(OH)CH₂—),其次β-松弛转变在-40℃左右.环氧树脂/酸酐固化体系链段结构含醚键结构:(—OCH₂CH(CH₃)O—),其β-松弛转变在-70℃左右。

从粘弹谱图图3、图4可见,E-51/dicy空白固化体系的β-松弛转变 T_{β} 在~-47℃.改性后固化体系的β松弛转变峰向低温方向发生了移动,并有峰的分离现象存在;而α-峰左侧呈现较为明显的肩峰.α-肩峰可能是由于LCEU中的柔性链段键合到紧密的环氧树脂交联网络中所致; $T_{\beta 1}$ 及 $T_{\beta 2}$ 则可能分别是由环氧树脂本身的羟基醚键段及键合到环氧树脂交联网络中的LCEU_{PPG}的醚键链段运动所贡献.由此说明改性后固化体系存在微相分离,呈现微观两相网络结构,其对低温性能和冲击性能将有较大改善.这可由后面的冲击强度实验得到了进一步证实。

由谱图还可以发现,改性固化体系和E-51/dicy固化体系在~-120℃都存在γ-松弛转变,这可能是由环氧树脂固化体系本身的(—CH₂CH₂O—)链节的曲柄运动所致。

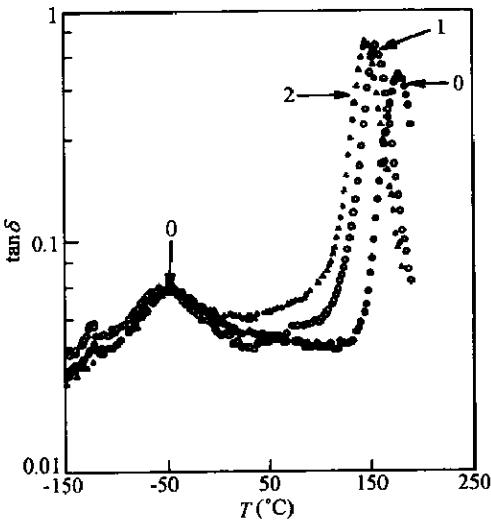


Fig.3 Mechanical loss versus temperature for LCEU₁₀₀₀ modified curing system

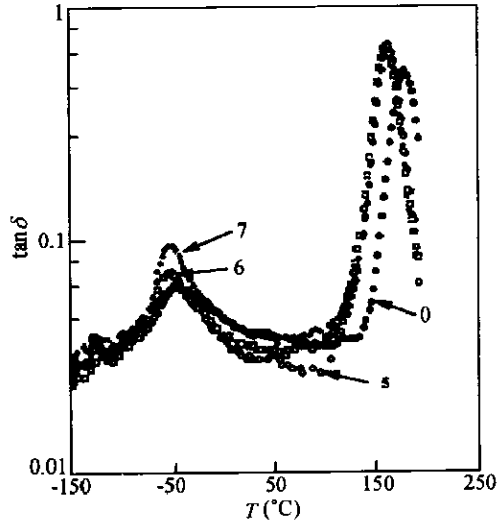


Fig.4 Mechanical loss versus temperature for LCEU₂₀₀₀ modified curing system

2.5 改性剂用量对试样冲击性能及 T_g 的影响

对LCEU₁₀₀₀和LCEU₂₀₀₀改性体系,改变改性剂用量,测得固化试样的冲击强度及 T_g ,结果分别列于表4、表5中,并作图于图5、图6。

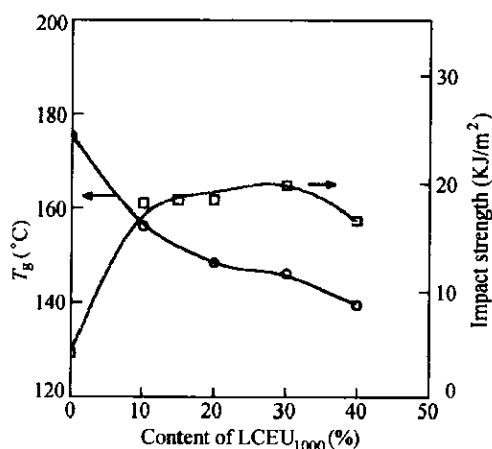
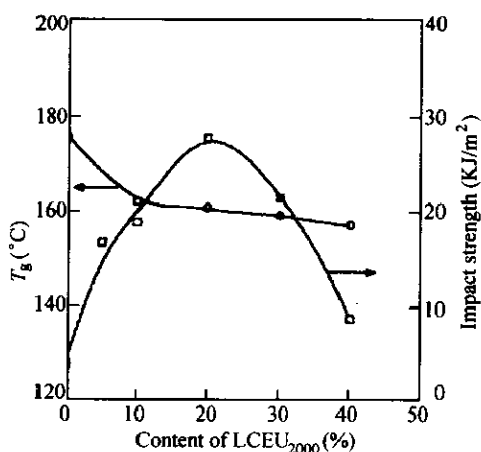
从表4、表5及图5、图6可以看到,对于LCEU₁₀₀₀改性体系,当改性剂加入量为10%时,冲击强度即可提高4.5倍,当含量进一步增加,冲击强度变化不大;而当加入的量达到40%时,冲击强度却略有下降.对于LCEU₂₀₀₀改性体系,当加入量为20%时冲击强度达到最大.同时,由于LCEU_{PPG}的引入而使体系的玻璃化转变温度 T_g 较dicy单独固化体系略为降低.总之,用LCEU₁₀₀₀和LCEU₂₀₀₀增韧后的E-51/dicy体系,均可使其冲击强度提高

Table 4 Data of T_g and impact strength for E-51/dicy/LCEU₁₀₀₀ curing system

E-51/dicy/LCEU ₁₀₀₀	T_g (°C)	Impact strength (KJ/m ²)	E-51/dicy/LCEU ₁₀₀₀	T_g (°C)	Impact strength (KJ/m ²)
100:6:0	175.6	4.0	100:6:20	148.6	18.4
100:6:10	156.7	18.0	100:6:30	146.6	19.7
100:6:10	—	18.3	100:6:40	139.7	16.4

Table 5 Data of T_g and impact strength for E-51/dicy/LCEU₂₀₀₀ curing system

E-51/dicy/LCEU ₂₀₀₀	T_g (°C)	Impact strength (KJ/m ²)	E-51/dicy/LCEU ₂₀₀₀	T_g (°C)	Impact strength (KJ/m ²)
100:6:0	175.6	4.0	100:6:20	160.0	27.6
100:6:5	—	16.5	100:6:30	159.2	21.2
100:6:10	161.8	18.8	100:6:40	157.0	8.6

Fig.5 Effect of content on T_g and impact strength for LCEU₁₀₀₀ modified systemFig.6 Effect of content on T_g and impact strength for LCEU₂₀₀₀ modified system

3~7 倍. 这是由于 LCEU_{PPG} 键合到了紧密的环氧网络中, 形成了紧密、疏松相间的两相网络结构, 当环氧树脂受到外界能量冲击时, 这些微观分离的两相网络结构即可导致应力分散而使固化体系的冲击强度得以提高, 这与动态力学行为结论一致.

REFERENCES

- 1 Zhang Baolong(张保龙), Zhang Huiqi(张会旗), Huang Jifu(黄吉甫). *Acta Polymerica Sinica*(高分子学报), 1996, (6): 697~704
- 2 Gazit S, Bell J P. *ACS Symp Ser*, 1983, 221: 56~57
- 3 Sandler S R, Berg F R. *J Appl Polym Sci*, 1965, 9: 3909~3916
- 4 Guthrie J T, Morton A, Nield E. *J Oil and Colour Chem Associ*, 1992, 1: 16~19
- 5 Iwakura Y, Izawa S. *J Org Chem*, 1964, 29: 379~382
- 6 Kissinger H E. *Anal Chem*, 1957, 29: 1702~1706
- 7 Shimbo M, Ochi M, Iesako H. *J Polym Sci Polym Phys Ed*, 1984, 22: 1461~1470

STUDY ON PROPERTIES OF EPOXY RESIN TOUGHENED BY A FUNCTIONAL MESOMORPHIC POLYMER ——CURING REACTIVITY AND DYNAMIC MECHANICAL PROPERTIES

ZHANG Baolong, TANG Guangliang, YOU Yingcai,
SHI Keyu, DU Zhongjie, HUANG Jifu

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

Abstract A series of toughening agents (LCEU_{PPG}) containing the polypropylene glycol (PPG) flexible space, mesomorphic unit, and reactive urea-terminated group were synthesized and used to modify the epoxy resin E-51/dicyandiamine (E-51/dicy) curing system. The curing reactivity, dynamic mechanical behavior, and impact strength of the modified curing systems were investigated. The results show that the addition of LCEU_{PPG} has improved the impact strength for 3~7 times; has accelerated the curing reaction apparently, leading to the reduction of apparent curing reaction energy (E_a) by 50~70KJ/mol and the fall of curing reaction temperature by 30~40°C. Elastic modulus are almost equal to or higher than that of the unmodified system, although T_g is slightly decreased and β -transition temperature is shifted to a lower temperature.

Key words Epoxy resin, Toughening, Reactivity, Dynamic mechanical behavior