

咪唑封端聚氨酯预聚体改性环氧树脂 E-51/ 双氰双胺固化体系性能研究*

何尚锦 石可瑜 白 洁 杜宗杰 张保龙**

(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 以聚丙二醇 PPG1000、甲苯二异氰酸酯(TDI)、咪唑为原料,合成了咪唑封端的聚氨酯预聚体,简称扩链脲 TIEU.利用 DSC、粘弹谱仪、冲击试验机及扫描电镜(SEM)等手段对 TIEU 改性的环氧树脂 E-51/双氰双胺(dicy)固化体系的反应活性、动态力学行为、冲击性能、断裂面形态结构进行了系统研究.实验结果表明,改性后的 E-51/dicy 体系反应活性明显提高,固化反应的表现活化能由未改性体系的 131 kJ/mol 降至 75~80 kJ/mol.与咪唑促进体系比较结果显示,两种固化反应的促进机制具有一定的差异.另外与未改性体系相比,经过改性的环氧树脂体系冲击强度提高 2~3 倍,而玻璃化温度和模量基本不变,冲击断面呈韧性断裂.

关键词 环氧树脂,扩链脲,反应活性,冲击性能,形态结构

环氧树脂固化体系通常采用低分子固化剂如酸酐、胺类、咪唑等,由于这些低分子固化剂分子链较短,功能度比较高,采用此类低分子固化剂固化的环氧树脂虽然具有较高的交联密度和玻璃化温度,却不可避免地带来冲击强度较低、低温性能较差等缺点,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,需要研制具有特殊功能的环氧树脂固化促进剂,以降低固化温度和缩短固化时间. Waddill^[1] 和 King^[2] 在这方面做了大量的工作,在胺类固化剂的功能基之间引入了较长柔性链,这样的结果都部分地提高了环氧树脂的韧性和冲击强度,但同时引起了交联度下降,降低了玻璃化温度,损失了环氧树脂的高模量、高强度的机械性能,且使体系固化温度升高,降低了固化体系的反应活性.综合国内外关于此项工作的报道,在本课题组多年研究^[3-6]的基础上,本文自行设计、合成了一种新型环氧树脂活性增韧固化剂 TIEU.并对 TIEU 改性后环氧树脂的固化反应活性、反应机制、动态力学性能、冲击性能、形态结构等方面进行了系统研究.

1 实验部分

1.1 主要原料

聚丙二醇 PPG1000(平均分子量为 1000),工业级,天津石油二厂,处理方法是在 65℃下真空

脱水 48 h;甲苯二异氰酸酯 TDI(80/20),日本进口,处理方法为减压蒸馏,收集 110~111℃/30 Pa 的馏分,密封避光,5℃左右储存;环氧树脂 E-51(环氧值 0.51),工业级,岳阳化工厂;咪唑,优质纯,英国进口分装,直接用.

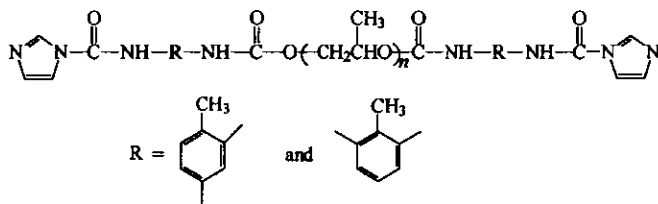
1.2 仪器及测试方法

示差量热扫描仪为德国 NETZSCH 公司 DSC-204,按实验要求,选择合适的速度档,进行等速升温实验;红外光谱仪为 Bio-Rad FTS 135 傅立叶红外光谱仪,测试条件为分辨率 8 cm⁻¹,扫描次数 20;动态粘弹谱仪为 Rheovibron DDV-II-EA 型,日本 TOYO BAIDWIN 公司生产,按实验要求配制不同的固化体系试样,取一定量试样置于玻璃板上,真空脱泡,然后按一定固化程序(空白:1 h/120℃ + 3 h/150℃ + 1 h/180℃;改性体系 1 h/80℃ + 4 h/120℃)进行固化,将固化好的样品切成宽 0.15~0.30 cm、长 3.0~4.0 cm、厚约 0.02 cm 的小样条,测试条件为升温速度 2 K/min,振荡频率 110 Hz,温度范围 -150~250℃;冲击实验机为 Charpy X CJ-500 型,河北承德市材料试验机厂,按预定配方配置样品,注模后在一定条件下(与粘弹谱试样的相同)固化、磨制抛光得 6×4 mm² 的冲击样条,按 GB-1043-79 标准进行实验,采用无缺口试样;电子显微镜(SEM)为 HITACHI-650X 型,日本产,在冲击样条断裂面上喷金后用 SEM 观察断裂面形

成结构。

1.3 活性增韧促进剂 TIEU 的合成

首先以聚丙二醇 PPG1000 与甲苯二异氰酸酯



在反应过程中,通过滴定体系中的—NCO 基团的含量控制反应终点.产物为浅黄色粘稠状液体,产率达 95%.通过红外光谱检测可知,合成的促进剂与设定的结构一致。

2 结果与讨论

2.1 固化体系的反应活性

以 DSC 为检测手段,对不同含量扩链脲改性的 E-51/dicy 固化体系进行考察,并与未改性体系进行比较.表 1 列出了各固化体系在不同升温速率下的固化峰顶温度,固化体系的配比皆为重量比,扩链脲 TIEU 的含量随体系的不同而不同。

Table 1 DSC peak temperature for the curing systems at various heating rate

No	Formulation	DSC peak temperature(°C)			
		10 (K/min)	5 (K/min)	2 (K/min)	1 (K/min)
0	E-51/dicy/TIEU = 100/6/0	197	190	175	168
1	E-51/dicy/TIEU = 100/6/5	149	133	118	108
2	E-51/dicy/TIEU = 100/6/10	142	127	114	103
3	E-51/dicy/TIEU = 100/6/15	138	123	110	98
4	E-51/dicy/TIEU = 100/6/20	132	121	107	94

由表中数据可见,在相同的升温速率下,如 5 K/min TIEU 改性体系的固化反应峰顶温度较 E-51/dicy 体系降低了 60 ~ 70 °C,且随着 TIEU 含量的增大,峰顶温度呈下降趋势.由此可得出结论,TIEU 的加入对 E-51/dicy 体系有明显的促进作用。

另外根据 Kissinger 理论^[7],升温速率 V_T 与固化反应的峰顶温度 T_p (绝对温度)具有如下关系:

$$\ln V_T = \ln A - E_a / RT_p$$

其中 R 为气体常数, A 为频率因子, E_a 为表观反应活化能。

因此用 $\ln V_T$ 对 $1/T_p$ 作图(图 1),然后进行线

形回归,可以计算出各体系的表观活化能 E_a 和相关系数 γ (表 2)。

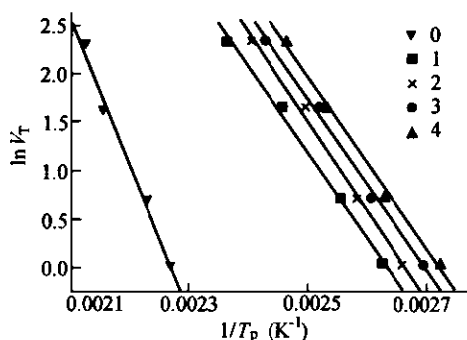


Fig. 1 Dependence of $\ln V_T$ on $1/T_p$ for the curing systems

Table 2 Kinetic data of the curing systems determined by Kissinger's method

No	Correlation coefficient γ	$\ln A$	E_a (kJ/mol)
0	-0.99538	35.75	131
1	-0.99681	24.04	76.0
2	-0.99730	29.20	78.2
3	-0.99864	24.19	74.8
4	-0.99502	25.23	77.3

由表 2 可见,未改性体系的表观活化能为 131 kJ/mol,而改性体系的表观活化能降低为 75 ~ 80 kJ/mol,由此说明,TIEU 的加入能够大幅度提高固化体系的反应活性。

扩链脲 TIEU 对固化体系的促进作用归因于其特殊的化学结构,其结构中既含有咪唑环又有脲基.同时 DSC 研究表明,TIEU 对 E-51/dicy 体系的促进机制与纯咪唑促进机制具有一定的差异.咪唑是环氧树脂的催化性固化剂,但起催化作用的不是咪唑本身,而是咪唑与环氧基加成所形成的环氧负离子催化中心.由文献[8]可知,咪唑固化的环氧树脂体系的固化反应分两阶段,其 DSC 固化反应曲线出现双峰,前面的小峰主要是由咪

唑环3位上的N原子与环氧基之间的加成和氢转移反应生成1:1加成物所贡献,而后部大峰则是1:1加成物与环氧基加成所形成的烷氧负离子与环氧基之间催化聚合反应所致.TIEU促进E-51/dicy体系固化反应的DSC曲线只出现单峰,且峰顶位置与咪唑促进体系的后部大峰相近,说明此固化反应是一步进行的,这与TIEU的化学结构有关.因为TIEU中咪唑环上的带氢氮原子已经与-NCO发生了反应,不存在其与环氧基之间的加成后发生氢转移反应,即不生成1:1加成物,而只有加成反应后所形成的烷氧负离子与环氧基之间开环、交联聚合反应,因而没有如咪唑促进体系DSC谱图中的第一个小峰.另外对于TIEU促进E-51/dicy体系,其促进性能还与TIEU结构中脲基的协同作用有关.

2.2 E-51/dicy/TIEU 固化体系的动态力学行为

以粘弹谱仪为手段,考察了不同TIEU含量的E-51/dicy/TIEU固化体系的动态力学行为,结果如图2、表3所示.

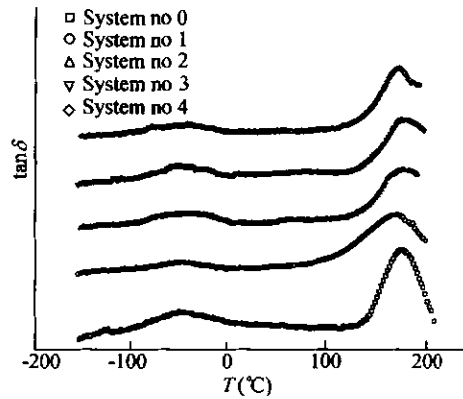


Fig. 2 Dynamic mechanical spectra for the curing systems with different amount of TIEU

Table 3 Data of relaxation temperature and modulus for the curing systems

No	T_g (°C)	T_{β} (°C)	T_{α} (°C)	$E(-120^{\circ}\text{C})$	$E(30^{\circ}\text{C})$
0	-121.0	-47.3	175.6	5.67 E10	2.56 E10
1	-	-47.4	169.7	5.09 E10	2.54 E10
2	-	-47.4	178.4	5.49 E10	2.22 E10
3	-	-49.4	179.1	5.55 E10	2.92 E10
4	-	-75.1; -47.7	175.4	5.73 E10	2.35 E10

体系由于固化反应不完全,玻璃化温度较低.而当体系中TIEU含量超过5%后,体系的玻璃化温度升高到基本上与未改性体系的持平,因此适当量的TIEU的引入对固化体系的玻璃化温度基本无影响.另外从粘弹谱图可以看出所有固化体系都出现 β 松弛峰,但是形状有所不同.Shimbo和Ochi等证实^[9,10],环氧树脂胺固化体系的 β 松弛转变温度在-50~-40℃左右,是羟基醚链段-CH₂CH(OH)CH₂-的贡献.对于E-51/dicy/TIEU体系,既含有羟基醚链段结构,又有柔性间隔基中的异丙基醚链段-CH₂CH(CH₃)O-,所以固化体系中两种链段的运动都存在,其 β 松弛转变应为两种链段的共同贡献,因而其 β 松弛峰较未改性体系的温度范围宽,特别是当体系中TIEU含量达到20%时, β 松弛峰明显地分裂为两个峰.同时仔细观察可发现,与未改性体系相比,所有改性体系在其主转变峰的左边出现一个松弛转变肩峰,这是由体系中的疏松网络结构松弛所贡献.由此证明改性体系中存在微观的二相结构.

正是由于 β 松弛峰温度范围的加宽和疏松网络松弛峰的存在,从微观结构上证明,TIEU的引入使E-51/dicy/TIEU体系产生微观的相分离,这对其低温性能和冲击性能将有较大改善,能使体系明显增韧.这一结果可由冲击和电镜实验结果得到进一步证实.

由各体系的低温和室温模量可见,TIEU的引入,在所研究配比范围内,环氧树脂模量损失很少,都在同一数量级,因此保持了环氧树脂本身高强度、高模量的力学性能.

2.3 断裂性能

用冲击实验机考察了E-51/dicy/TIEU固化体系中TIEU及dicy含量变化对体系冲击性能的影响(表4).

Table 4 Data of impact strength for the curing systems

No	Formulation	Impact strength (kJ/m ²)
0	E-51/dicy/TIEU = 100/6/0	4.0
1	E-51/dicy/TIEU = 100/6/5	12.8
2	E-51/dicy/TIEU = 100/6/10	14.0
3	E-51/dicy/TIEU = 100/6/15	15.1
4	E-51/dicy/TIEU = 100/6/20	14.0
5	E-51/dicy/TIEU = 100/2/10	13.9
6	E-51/dicy/TIEU = 100/4/10	15.0
7	E-51/dicy/TIEU = 100/8/10	13.1

从实验结果可以看出,与未改性体系相比,当TIEU含量为5%(相对于环氧树脂E-51的量)时,

由表 3、表 4 可见, TIEU 的加入能使体系的冲击强度提高 2~3 倍, 同时还能使体系保持与未改性体系相近的玻璃化温度. 当加入 10% 的 TIEU (相对于 E-51 的量), 改变 dicy 加量时, 固化体系的冲击强度变化不大.

利用 SEM 观察了样条冲击断裂面的形态结构, 通过断裂面形态结构的观察可以解释体系的增韧机制. 对于弹性体增韧环氧树脂的机制, 前人研究的很多. 一些研究者提出, 由于弹性体的加入, 使体系在外力作用下于弹性体周围树脂基体

产生大量银纹而吸收能量^[11,12]; 而 Kunz-Douglass 等^[13]将弹性体对环氧树脂的增韧解释为是由于弹性体的弹性所致; Bucknall 和 Yoshii^[14]提出了剪切屈服和银纹屈服同时存在的机制. 目前被广泛接受的增韧机制^[15~19]是, 首先体系受到冲击时由弹性体诱发孔穴, 随后发生剪切屈服而达到增韧的目的. 图 3 给出了各体系的冲击断裂面 SEM 照片, 可以清楚地看到, 未改性体系的断裂面口尖锐, 断裂面非常平滑, 断裂后产生很少的应力条纹, 而且方向单一, 呈典型的脆性断裂特征; 加入

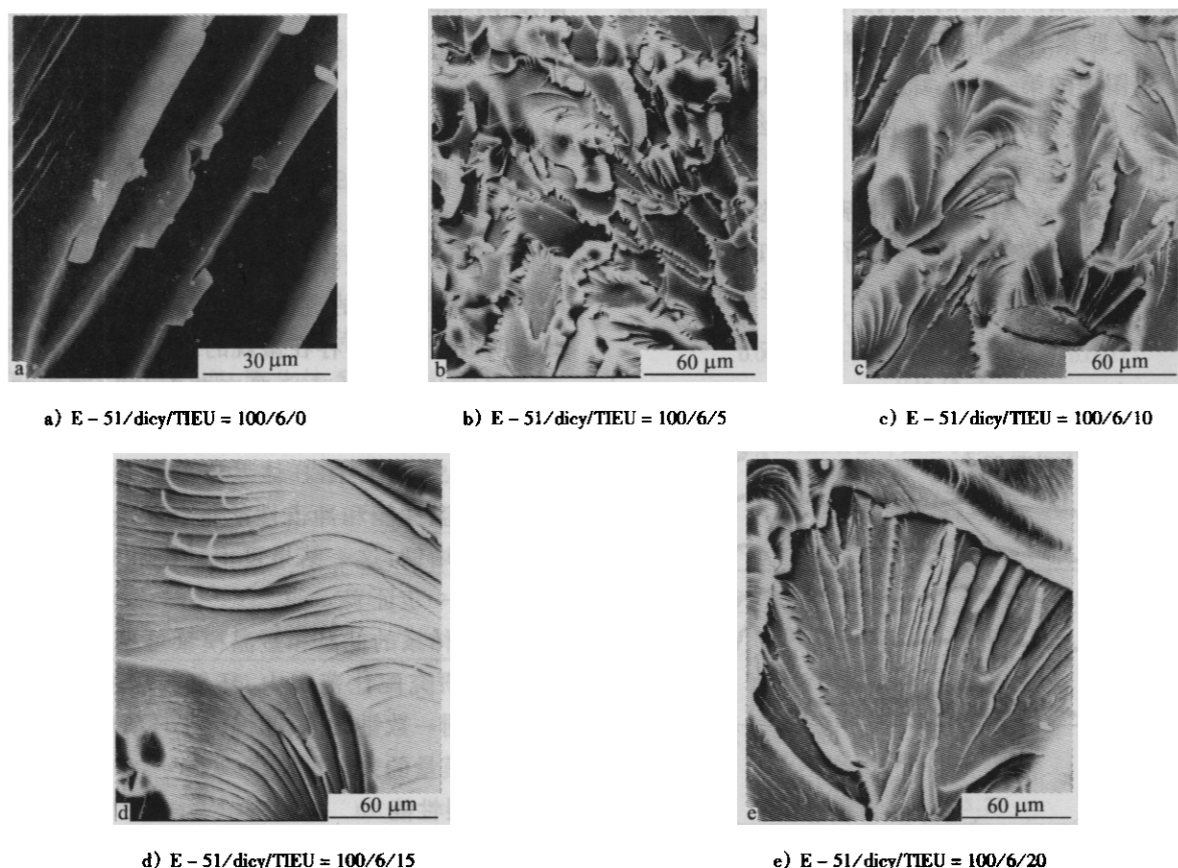


Fig. 3 SEM micrographs for the curing systems with different amount of TIEU

TIEU 后, 试样断面呈现明显的贝壳纹理, 并产生许多根须状分枝, 这是由于试样发生剪切屈服所致, 并且断裂条纹趋于分散, 表现出较明显韧性断裂特征. 尤其当 TIEU 加量为 15% 时, 样条断面出现非常明显的小塑性形变. 当体系受到外力时, 根须状条纹和小塑性形变可将应力有效地分散开.

这主要是因为键合到环氧树脂交联网络中的 TIEU 的柔性链形成了橡胶微相, 对应力产生分散作用, 从而改善了固化体系的韧性, 这与冲击实验结果相吻合. 同时证明了前述粘弹谱图所得的增韧机制的正确性.

REFERENCES

- 1 Waddill H C, Schulze H. US patent, C09g, 4518749. 1985-05-21
- 2 King J J, Sellers R F, Castonguay R N. US patent, C08g, 4330659. 1982-05-18
- 3 Zhang Baolong, Zhang Huiqi, You Yingcai, Du Zongjie, Ding Peiyuan, Wang Tao, Huang Jifu. J Appl Polym Sci, 1998, 69: 339 ~ 347
- 4 Zhang Baolong, Tang Guangliang, Shi Keyu, You Yingcai, Du Zongjie, Yang Jianfeng, Huang Jifu. J Appl Polym Sci, 1999, 71: 177 ~ 184
- 5 Zhang Baolong, Tang Guangliang, Shi Keyu, You Yingcai, Du Zongjie, Yang Jianfeng, Huang Jifu. Eur Polym J, 2000, 36: 205 ~ 213
- 6 Shi Keyu(石可瑜), Zhang Yuying(张育英), Zhang Baolong(张保龙). Acta Sci Universitatis Nankai(南开大学学报), 1998, 31(3): 14 ~ 17
- 7 Kissinger H E. Anal Chem, 1957, 29: 1702 ~ 1706
- 8 Bareton J M, Shepherd P M. Makromol Chem, 1975, 176: 919 ~ 930
- 9 Ochi M, Okazaki M, Shimbo M. J Polym Sci Polym Phys Ed, 1982, 20: 689 ~ 699
- 10 Shimbo M, Ochi M, Iesakio H. J Polym Sci Polym Phys Ed, 1984, 22: 1461 ~ 1470
- 11 Rowe E H, Siebert A R, Drake R S. Mod Plast, 1970, 47: 110 ~ 113
- 12 Sultan J N, Laible R C, McGarry F J. Appl Polym Symp, 1971, 16: 127 ~ 138
- 13 Kuna-Douglass S C, Beaumont P W R, Ashby M F. J Mater Sci, 1980, 15: 1109 ~ 1123
- 14 Bucknall C B, Yoshii Y. Brit Polym J, 1978, 10: 53 ~ 62
- 15 Bascom W D, Ting R Y, Moulton R J, Riew C K, Siebert A R. J Mater Sci, 1981, 16: 2657 ~ 2664
- 16 Kinloch A J, Shaw S J, Tod D A, Hunston D L. Polymer, 1983, 24: 1341 ~ 1354
- 17 Yee A F, Pearson R A. J Mater Sci, 1986, 21: 2462 ~ 2474
- 18 Kinloch A J, Finch C A, Hashemi S. Polym Commun, 1987, 28: 322 ~ 324
- 19 Pearson R A, Yee A F. J Mater Sci, 1989, 24: 2571 ~ 2580

STUDIES ON THE PROPERTIES OF E-51/DICYANDIAMIDE SYSTEM MODIFIED WITH IMIDAZOLE-TERMINATED CHAIN-EXTENDED UREA

HE Shangjin, SHI Keyu, BAI Jie, DU Zongjie, ZHANG Baolong

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

Abstract A chain-extended urea (TIEU) containing flexible spacer was synthesized from polypropylene glycol PPG1000, toluenediisocyanate (TDI) and imidazole. The reactive activity, dynamic mechanical behavior, impact property and morphology of the curing systems were systematically investigated by DSC, viscoelastic spectroscopy, impact tester and SEM, respectively. Results show that the curing activity of modified E-51/dicy system was so greatly enhanced that the apparent activation energy of curing reaction is reduced from 131 kJ/mol for the unmodified system to 75 ~ 80 kJ/mol. The curing reaction mechanism of E ~ 51/dicy system accelerated by TIEU was a little different from that of the system accelerated by imidazole. The impact strength of the curing systems modified with TIEU was 2 ~ 3 times higher than that of the unmodified system, while the glass transition temperature and modulus were little changed. and the fracture surfaces of the modified systems displayed tough fracture feature.

Key words Epoxy resin, Chain-extended urea, Reactive activity, Impact property, Morphology