

研究简报

4,5-环氧环己烷1,2-二甲酸二缩水甘油酯/*m*-PDA 固化体系的形态结构及动态力学行为*

黄吉甫 张保龙 王德润 谭建平 路延岑

(南开大学化学系)

杨 飏 柳志欣

(天津合成材料研究所)

不少作者已对一般固化环氧树脂的形态结构作了研究^[1-4]。作者对4,5-环氧环己烷1,2-二甲酸二缩水甘油酯(简称TDE-85)树脂固化行为研究的结果表明^[5],由于TDE-85具有两种不同活性的环氧基,固化温度不同,两种环氧基参与开环交联反应程度不相同。本文在不同温度下采用SEM、TBA对TDE-85/*m*-PDA固化体系并研究其形态结构和相应的动态力学行为。以探讨TDE-85由于化学结构的特殊固化过程与形态结构间的关系。

实 验 部 分

1. 药品和实验配方

TDE-85 环氧值为0.88; 间苯二胺 分析纯; 实验配方比为 TDE-85/*m*-PDA = 1:1。

2. 仪器

国产DX-3A型扫描电子显微镜, 分辨本领优于100 Å; TBA仪NB-1型, 长春第二材料试验机厂生产, 用前曾作部分改进调试。

表1 试样制备条件

固化体系	图片编号	固化温度、时间	腐 蚀 剂	腐蚀温度、时间
TDE-85/ <i>m</i> -PDA (1:1)	1	40(°C), 720(min)	1M 水合 Cr ₂ O ₃	30(°C), 12(h)
	2	110(°C), 200(min)		80(°C), 11(h)
	3	160(°C), 350(min)		
	5	40(°C), 330(min)		
	6		丙 酮	30(°C), 12(h)

* 1982年10月11日收到。

3. 实验样品制备

在一定固化温度下使固化体系在 KBr 压片上均匀成膜固化, [然后溶去 KBr 基片, 用 Cr_2O_3 水溶液和丙酮作腐蚀剂在一定温度、一定时间腐蚀, 以除去交联密度较低的分^[5], 然后在 SEM 下对树脂薄片的自由表面(指在 KBr 压片上固化时对着空气的一面)进行观察, 各试样制备条件见表 1.

结 果 和 讨 论

根据本体系不同温度下的特殊固化行为^[5], 将各试样分别于 40、110 和 160℃ 固化至玻璃态, 经 Cr_2O_3 水溶液腐蚀后各试样自由表面 SEM 照片均显示出不均一性的微凝胶

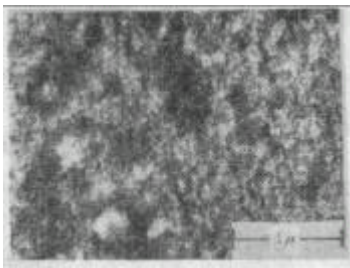


图1 TDE-85/*m*-PDA(1:1) 体系 40℃ 恒温固化 720min 后 Cr_2O_3 腐蚀自由表面 SEM 图
30℃ 下腐蚀 12h.

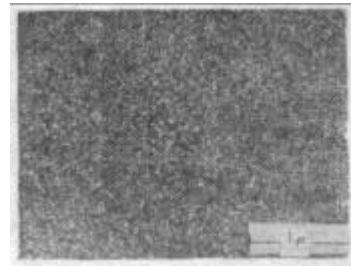


图2 TDE-85/*m*-PDA(1:1) 体系 110℃ 恒温固化 200min 后 Cr_2O_3 腐蚀自由表面 SEM 图
80℃ 下腐蚀 11h.

颗粒形态结构(图 1—3), 并且, 随固化条件不同, 微凝胶颗粒的大小及分布亦存在着差异. 图 1 中微凝胶(尺寸范围约为 600—1000 Å)基本上均匀地镶嵌在交联密度较低的网络中, 而图 2、3 除含有如图 1 所示的小尺寸范围的微凝胶颗粒外, 尚含有较大尺寸的微凝胶(1000—3000 Å). 比较图 1—3 不同温度下固化试样的表面形态结构可以看出, 其中尤以 110℃ 固化试样显示出更明显的不均一性. 显然, 不同温度下固化对试样形态结构



图3 TDE-85/*m*-PDA(1:1) 体系 160℃ 恒温固化 350min 后 Cr_2O_3 腐蚀自由表面 SEM 图
80℃ 腐蚀 11h.

有着较大影响. 作者对本树脂固化过程的研究中曾得出^[5]: TDE-85 环氧树脂既含活性较高的缩水甘油酯基, 又含活性较低的脂环环氧基, 其在 100℃ 以下固化时主要以缩水甘油酯基开环交联反应为主; 在 130℃ 以上固化时, 脂环环氧基开环交联反应速率方明显增大; 而在 110—130℃ 则为缩水甘油酯基反应速率逐步趋近完全, 脂环环氧基反应速率开始逐步增大的过渡区. 根据上述结果, 不同温度下固化, 则可能因两种环氧基参与交联反应的程度不同而导致交联网络的不均一性. 图 1 所示较为均匀分布的微凝胶形态结构则可能是由于 40℃ 下固

化时树脂网络基本上是由缩水甘油酯基开环交联所致, 这与文献^[1-4]报道相类似. 即具有交联密度较高的微凝胶颗粒镶嵌在交联密度较低的网络中而形成的两相结构体系; 110℃ 固化后试样的形态结构不均一程度则较 40℃ 时(图 1)大为增加, 这可能是由于此时整个交联网络除由缩水甘油酯基开环交联形成的较疏松的网络外, 另外还有部分脂环

环氧基参与交联而形成局部的较紧密网络之故; 160℃ 固化试样虽也含有类似 110℃ 时的形态结构, 但尺寸较大的微凝胶颗粒数目则相对减少, 不均一程度较 110℃ 为低, 这可能是由于 160℃ 固化时, 活性较低的脂环环氧基与缩水甘油酯基开环交联反应速率之差距已明显缩小, 致使交联网络的不均一程度大为降低所致。

由扫描电镜所得结果亦可由 TBA 动态力学实验谱图加以说明。将分别于 40、110 和 160℃ 固化至玻璃态的试样, 淬至重新进行等速升温得到图 4, 图中 I、III 两组曲线未显示出明显双峰, II 组曲线显示明显的双阻尼峰和相应的相对刚度的两次陡度下降^[7]。图 4 结果表明, 110℃ 固化试样具有明显的两相网络结构, 40 和 160℃ 固化后试样的网络的不均一性则较 110℃ 固化时明显降低。这一结果与 SEM 所示结果相一致。

由 SEM 和 TBA 实验所示结果表明: TDE-85 环氧树脂固化试样形态结构均具有明显的不均一性两相网络形态结构, 其不均一程度随固化温度而变化, 其中尤以 110℃ 固化试样的不均一程度最为明显, 本体系这一形态结构特征与其特殊化学结构及特殊的固化过程有关。

宏观凝胶点时的形态结构: Misra 等^[3]曾得到宏观凝胶点以前所形成的微凝胶的电镜照片。我们对 TDE-85/*m*-PDA(1:1) 固化体系 40℃ 时达到凝胶点时试样进行了自由表面(未腐蚀)及腐蚀表面的形貌观察, 结果见图 5、6, 本树脂凝胶点时的表面为明显的微球粒两相网络形态结构, 交联密度较高的部分呈球粒状结构 ($< 2000 \text{ \AA}$), 这可能是由于体系达到凝胶

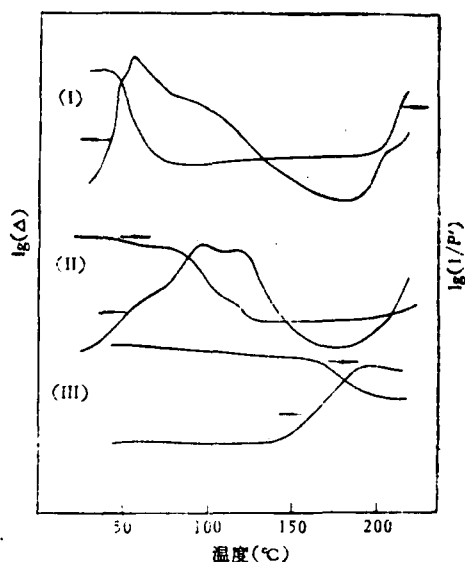


图 4 TDE-85/*m*-PDA(1:1) 固化体系恒温固化后等速升温动态力学曲线升温速 2℃/min, 试样原固化温度; I—40℃, II—110℃, III—160℃。

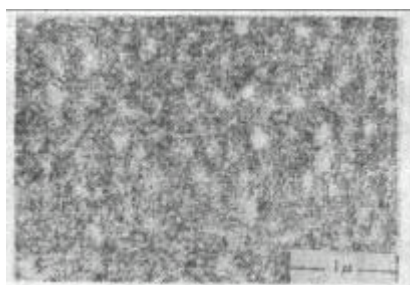


图 5 TDE-85/*m*-PDA(1:1) 固化体系 40℃ 固化到凝胶点时自由表面 SEM 图
未腐蚀



图 6 TDE-85/*m*-PDA(1:1) 固化体系 40℃ 固化到凝胶点时丙酮腐蚀自由表面 SEM 图
30℃ 下腐蚀 12h。

化时, 交联密度较高的微球粒与其周围低交联组分各自具有不同内聚力。因此, 凝胶颗粒则取热力学稳定的球粒存在。按照 Solomon^[2] 等人的观点, 图 5、6 所含的小于 500 $\text{\AA}$ 的微球粒则是在宏观凝胶形成之前而产生的初级微凝胶。图 5、6 电镜照片所示结果为热固性树脂宏观凝胶点时的形态结构提供了实验依据, 同时也为 Solomon 等人关于宏观凝

胶点以前形成微凝胶的假设提供了进一步的证据。

致谢: 本工作在何炳林教授指导下完成; 中国科学院化学研究所杨启云同志做了 SEM 实验, 在此一并致谢。

参 考 文 献

- [1] Solomon, D. H., *J. Macromol. Sci., Rev. Macromol. Chem., C*, **1967**, 1(1), 179.
- [2] Racich, J. L. and Koutsky, J. A., *J. Appl. Polym. Sci.*, **1976**, 20, 2111.
- [3] Miera, S. C., Manson, J. A. and Sperling, L. H., in "Epoxy Resins chemistry", ACS. Symp. Ser., 114, Ed. Bauer, R. S., **1979**, 155.
- [4] Kenyon, A. S. and Nielsen, L. E., *J. Macromol. Sci-Chem., A*, **1965**, 3, 275.
- [5] 黄吉甫、张保龙、王德润, 庆祝中国化学会五十周年学术报告会论文摘要集, 南京, **1982**, P. 542.

NETWORK MORPHOLOGY AND DYNAMIC MECHANICAL BEHAVIOR OF DIGLYCIDYL-4,5-EPOXYCYCLOHEXANE -1, 2-DICARBOXYLATE CURED WITH *m*-PDA

Huang Jifu, Chang Baolong, Wang Derun, Tan Jianping and Lu Yanling

(Department of Chemistry, Nankai University)

Yang Biao and Liu Zhixin

(Tianjin Institute of Synthetic Materials)

ABSTRACT

An investigation was conducted on the morphology of diglycidyl-4,5-epoxycyclohexane-1, 2-dicarboxylate with emphasis on the effect of curing temperature. A heterogeneous two-phase network structure was observed on the etched surfaces of all the samples cured at different temperatures. The sample cured at 110°C showed the most pronounced inhomogeneity under SEM and has two peaks in the broad damping curve, whereas the degree of inhomogeneity tended to decrease again as the curing temperature was further raised. The results obtained has been interpreted in terms of the specific curing process arising from the unequal activity of epoxide rings on the same molecules.