

环氧交联网 T_g 转变的 $\tan\delta-T$ 曲线解析*

卜端红** 王 维 漆宗能

(中国科学院化学研究所, 北京)

摘 要

本文系统地研究了预聚物分子量、固化剂配比和固化条件对环氧交联网 T_g 松弛内耗峰松弛时间分布的影响。本实验和理论研究结果首次证明了环氧交联网 T_g 松弛过程具有单一松弛时间描述的线性标准固体的特征, 与预聚体分子量、固化剂配比和固化条件无关。此结果可用环氧交联网的两相结构特征加以解释。

关键词 环氧交联网、 T_g 松弛、单一松弛行为

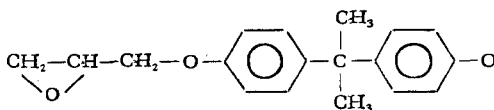
近20多年来, 对环氧树脂的结构和性能作了广泛的研究^[1,2]。由于松弛行为是联系微观分子运动与宏观力学性能的桥梁, 它应能反映出环氧交联网聚集态结构的信息, 因此得到广泛的研究。Kackble^[3]最早研究了环氧交联网的动态力学性能。以后, Delatycki^[4]、Darmmont^[5]、Hoorn^[6]和漆宗能^[7]等也从不同角度研究了环氧交联网的动态力学性能。总结文献可知, 环氧交联网动态力学谱上的 γ 、 β 松弛峰的分子机理已有了明确的解释, 而且, 化学结构、交联度和固化条件对 α 松弛(玻璃化转变)峰的影响也有不少报道。

真锅征一等^[8-10]提出了动态力学温度谱的 $\tan\delta-T$ 曲线解析理论, 用来表征纤维的非晶结构, 并讨论了 $\tan\delta-T$ 曲线形状与纤维吸附、扩散和染色性能的相关性。由于 T_g 转变是非晶区链段大区域协同运动, 因此 $\tan\delta-T$ 曲线的形状应能反映环氧交联网的结构特征。

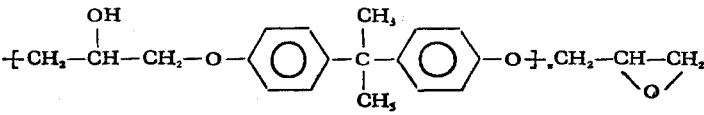
本文研究了环氧预聚体分子量、固化剂配比和固化条件对环氧交联网动态力学温度谱峰的影响, 并结合其形态特征对环氧交联网的 T_g 松弛行为作了较全面的解析。

实 验 部 分

环氧树脂: 选用四种不同分子量 ($\bar{M}_n$) 的双酚A型环氧树脂, 其牌号分别为 618 和 634 (北京化工厂)、601 和 604 (津东化工厂)。用化工部部颁标准滴定法测定四种树脂的数均分子量分别为: 390、470、1070 和 1360。提供了足够宽的 $\bar{M}_n$ 范围用于研究预聚物分子量 $\bar{M}_n$ 对环氧交联网性能的影响。双酚A型环氧树脂的结构为:



* 1987年3月25日收到; ** 现在上海交通大学复合材料研究所。



固化剂：4, 4'-二氨基二苯甲烷, 其结构为 $\text{H}_2\text{N} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{CH}_2 - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{NH}_2$

试样设计：为了研究环氧预聚物分子量、固化剂配比以及固化条件的影响，制备了表 1 所列的 A、B 和 C 三组试样。

表 1 试样的固化剂配比 r , 高弹模量 E_r , 交联点间平均分子量 $\bar{M}_c$, T_g 以及预聚物的平均分子量

样 品	$\bar{M}_n$	r	T_g (°C)	$\bar{M}_c^I$	$E_r (\times 10^7 \text{ N/m}^2)$	$\bar{M}_c^I$	固化条件
A-1	390	1.0/1.0	184	485	3.61	130	100°C, 2hr 175°C, 2hr
A-2	470	1.0/1.0	176	570	2.44	190	同上
A-3	1070	1.0/1.0	142	1170	0.88	530	同上
A-4	1360	1.0/1.0	129	1460	0.64	730	同上
B-1	390	0.7/1.0	127	650	1.24	370	同上
B-2	390	0.85/1.0	150	555	1.41	330	同上
B-4	390	1.15/1.0	156	500	2.10	220	同上
B-5	390	1.30/1.0	137	515	1.48	320	同上
C-1	470	1.0/1.0	174	570	2.55	180	83°C, 24hr 175°C, 2hr
C-3	470	1.0/1.0	173	570	2.55	180	175°C, 4hr

表 1 中 $\bar{M}_c^I$ 和 $\bar{M}_c^{II}$ 是分别用高弹理论计算式和 Bell 公式^[11]计算的交联点间的平均分子量，其中高弹模量值取 $T_g + 30^\circ\text{C}$ 下的模量值。表 1 中所示 A 组试样是预聚物分子量不同的四种树脂在等当量配比下制得，用于研究 $\bar{M}_n$ 的影响；B 组试样是选用预聚物分子量为 390 的树脂在五个不同配比下制得的，用于研究固化剂配比的影响；C 组试样是选用预聚物分子量为 470 的树脂在等当量配比时在不同固化条件下制得的，用于研究固化条件的影响。

动态力学测定：在进行动态力学测试前，将试样放入烘箱中在 $T_g + 15^\circ\text{C}$ 的温度下退火 15 分钟，以消除热历史的影响。尔后，在日本东洋测计的 DDV-II-C 型粘弹谱仪上测量各试样的动态力学温度谱。升温速率为 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ ，测试频率分别为 3.5、11 和 35Hz。采用 Arrhenius 公式求各试样在 T_g 转变的活化能。

$\tan\delta$ - T 曲线的解析法

真锅征一等^[8-10]在研究纤维的非晶区结构时，对线性粘弹理论作了进一步讨论，用松弛时间分布的概念表征玻璃化转变的松弛过程，对具有单一松弛时间和分布松弛时间的体系进行了讨论，并对照了 Rouse^[12] 和 Tobolsky, Aklonis^[13] 理论。

1. 具有单一松弛时间的 $\tan\delta$ - T 解析式

图 1 所示的标准线性固体模型，其 $\tan\delta$ 与频率的关系式为

$$\tan\delta = \frac{E_2\omega\tau}{E_1 + (E_1 + E_2)\omega^2\tau^2} \tag{1}$$

式中, 松弛时间 $\tau = \eta/E_2$. 采用 Arrhenius 型时温交换:

$$\tau = \tau_{\infty} \exp(\Delta H/RT) \quad (2)$$

当 $\omega\tau = 1$ 时, $T = T_{\max}$, 此时, 内耗峰达到最大值 $\tan\delta_{\max}$. 可以推导出 $\tan\delta - T$ 的解析关系式为:

$$\tan\delta = 2\tan\delta_{\max} \frac{\exp \frac{4H}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{\max}} \right)}{1 + \exp \frac{2\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{\max}} \right)}. \quad (3)$$

2. 具有分布松弛时间的 $\tan\delta - T$ 解析式

图 2 所示为多松弛时间的粘弹模型. 根据 $\tan\delta$ 的定义, 可得

$$\tan\delta = \frac{\sum_{i=1}^N \frac{\omega\tau_i}{1 + \omega^2\tau_i^2}}{\sum_{i=1}^N \frac{\omega^2\tau_i^2}{1 + \omega^2\tau_i^2 + a^{-1}}} \quad (4)$$

式中, $a = E/E_0$. 松弛时间谱定义为

$$G(\tau) = EF(\tau) \quad (5)$$

当 $N \gg 1$ 时, 式(4)可用积分公式表示:

$$\tan\delta = \frac{\int_{\tau_l}^{\tau_{\mu}} \frac{\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2} F(\tau) d\tau}{\int_{\tau_l}^{\tau_{\mu}} \frac{\omega^2\tau^2}{1 + \omega^2\tau^2} F(\tau) d\tau + a^{-1}} \quad (6)$$

若取

$$F(\tau) = k_n \tau^{n'} \quad (7)$$

形式的松弛时间分布函数, 最短松弛时间 τ_l 和最长松弛时间 τ_{μ} 之间的关系取为

$$\tau_{\mu} = N\tau_l \quad (8)$$

对于任意一个 n' 值, 通过复杂的积分运算即可得到一个 $\tan\delta$ 的表示式. 真锅征一等发现, 当 $n' = -1$ 和 $-\frac{3}{2}$ 时, 适用于非晶态聚合物的 T_g 转变过程. 当 $n' = -1$ 时,

$$\tan\delta = \frac{\tan^{-1}f_2 - \tan^{-1}f_1}{\frac{1}{2} \ln(1 + f_2^2)/(1 + f_1^2) + (\ln N^r) a N} \quad (9)$$

其中, $f_1 = \omega\tau_l$ 和 $f_2 = N^r\omega\tau_l$. 当 $n' = -\frac{3}{2}$ 时,

$$\tan\delta = A - \frac{3}{2} / B - \frac{3}{2} \quad (10)$$

其中,

$$A_{-\frac{3}{2}} = \ln \{ (1 + \sqrt{2\omega N^r \tau_l} + \omega N^r \tau_l) (1 - \sqrt{2\omega \tau_l} + \omega \tau_l) /$$

$$\begin{aligned}
 B_{-\frac{3}{2}} = & \ln \left\{ (1 - \sqrt{2\omega N^r \tau_l} + \omega N^r \tau_l) (1 + \sqrt{2\omega \tau_l} + \omega \tau_l) \right\} \\
 & + \{ \tan^{-1} (1 + \sqrt{2\omega N^r \tau_l}) - \tan^{-1} (1 + \sqrt{2\omega \tau_l}) \} \\
 & + \tan^{-1} (\sqrt{2\omega N^r \tau_l} - 1) - \tan^{-1} (\sqrt{2\omega \tau_l} - 1) \} \\
 & (1 + \sqrt{2\omega N^r \tau_l} + \omega N^r \tau_l) (1 - \sqrt{2\omega \tau_l} + \omega \tau_l) \} \\
 & + 2 \{ \tan^{-1} (1 + \sqrt{2\omega N^r \tau_l}) - \tan^{-1} (1 + \sqrt{2\omega \tau_l}) \} \\
 & + \tan^{-1} (\sqrt{2\omega N^r \tau_l} - 1) - \tan^{-1} (\sqrt{2\omega \tau_l} - 1) \} \\
 & + 2\sqrt{2} / (\sqrt{\omega} \cdot k^{-\frac{3}{2}} \cdot a)
 \end{aligned}$$

对 n' 为其它值的 $\tan\delta$ 的表示式, 这里不再一一列出。实际上, 大家熟悉的 Rouse 理论, 即为上述中 $n' = -\frac{3}{2}$ 时 $r = 2$ 的情况。Tobolsky 和 Aklonis 理论与 Rouse 理论相似,

只不过是能量弹性代替了橡胶弹性, 在数学式上的表现为用 E 代替了 $\frac{3}{2} kT/a^2$ 。将式 (2) 所示的 Arrhenius 型时温变换代入式 (9) 和 (10) 中, 即可导出具有分布松弛时间的 $\tan\delta-T$ 解析式。

将上述 $\tan\delta-T$ 解析中的单一松弛时间公式 (3) 和分布松弛时间中的两种分布 ($n' = -1$ 和 $-\frac{3}{2}$) 公式 (9) 和 (10) 等三种数学解析过程, 编成计算机程序, 在计算机上处理实验测得的 $\tan\delta-T$ 数据, 并比较实验数据与理论计算结果的差别。如果环氧交联网的 T_g 转变松弛行为可用单一松弛时间来描述, 其 $\tan\delta-T$ 的内耗峰数据就应该和单一松弛时间解析式 (3) 的计算结果相吻合; 如果环氧交联网的 T_g 转变松弛行为是具有多个松弛时间或分布松弛时间, 其 $\tan\delta-T$ 内耗峰的数据就应与由公式 (9) 和 (10) 两种分布松弛时间解析式给出的结果相吻合。

结果与讨论

1. 环氧交联网 $\tan\delta-T$ 的解析结果

用上述 $\tan\delta-T$ 曲线解析程序, 在 TRS-80 微机上进行环氧交联网动态力学温度谱数据的处理计算, 改变 N 、 r 、 a 、 ΔH 等参数, 用迭代法找出最佳拟合曲线, 比较计算曲线

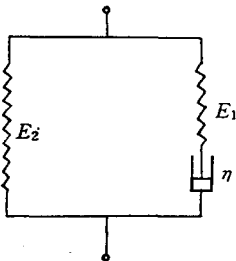


图1 具有单一松弛时间的线性标准固体模型

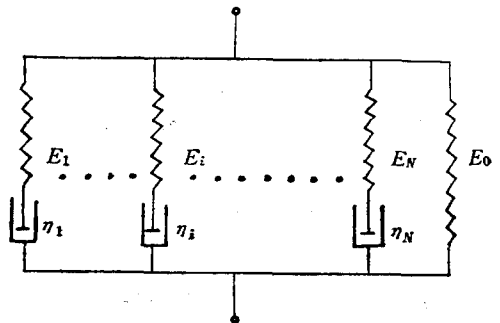


图2 具有分布松弛时间的粘弹模型

与实验点间的吻合程度,发现单一松弛时间的解析式(3)所得计算结果与实验数据间的吻合程度远比分布松弛时间的高得多。换句话说,用单一松弛时间的线性标准固体模型比用分布松弛时间的粘弹模型能更好地描述环氧交联网在 T_g 转变的松弛行为,典型的结果示于图 3。图中圆点表示实验数据,实线是根据单一松弛时间的解析式计算的结果。表 1 中所列出的三组试样中,无论是变化预聚物分子量的 A 组,还是变化固化剂配比的 B 组试样以及变化固化条件的 C 组试样,其实验数据与计算曲线都吻合得很好。因此,本实验结果第一次证明了环氧交联网的 T_g 转变是具有单一松弛时间的松弛过程,而且不受预聚物分子量、固化剂配比和固化条件的影响,与线性标准固体模型描述的松弛行为基本相同。

从形态学的研究可知,环氧交联网是由高交联密度的“链球”(nodule)与低交联密度的“基体”(matrix)所组成的非均相结构^[14,15]。基体部分可能存在没有完全固化的链端,也可能有单官能团的环氧分子产生的自由链,因此,交联密度低和结构均一性差。在松弛过程中表现出一个低而宽的损耗峰(α' 峰),如图 4 所示。溶胀后环氧交联网的动态力学实验结果也支持这一结论^[16,17]。而 $\tan\delta-T$ 曲线上的主转变峰则是“链球”的 T_g 转变。“链球”是由反应较完整的分子链聚集而成的致密结构。尽管在 A 组试样中,化学交联点间的分子量大小及分布($\bar{M}_c$ 的大小及分布)变化较大;在 B 组试样中固化剂不足量时有未反应的环氧基团存在,在固化剂过量时有未反应的氨基存在,但是,由于在“链球”中分子链间的相互作用较“基体”中的强,因此,“链球”中分子链间强的相互作用平均了由于 $\bar{M}_c$ 的分布、固化剂配比和固化条件等因素对链段运动带来的不均匀性,从而使得分子链段运动的松弛时间分布不受上述结构参数的影响而且趋向均一,以致能用单一松弛时间的模型描述其松弛行为。表 1 所列的两种 $\bar{M}_c$ 中, $\bar{M}_c^I$ 是从 Bell 公式求得,该式只考虑了化学反应所产生的化学交联点,因此 $\bar{M}_c^I$ 值比较大;而由高弹理论求得的 $\bar{M}_c^II$ 却只有

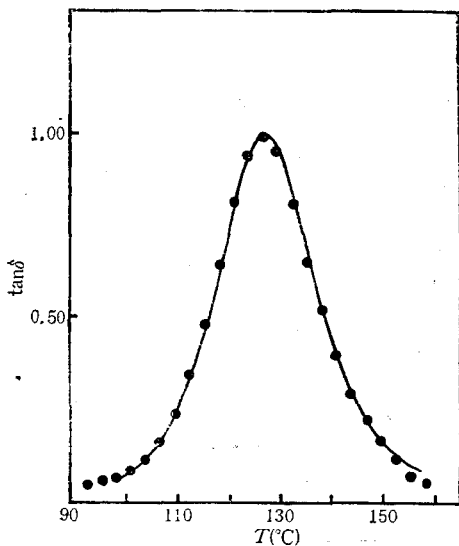


图 3 试样 B-1 在 T_g 转变的动态力学谱。
(●●): 实验点; (—) 从式(3)求得的理论曲线

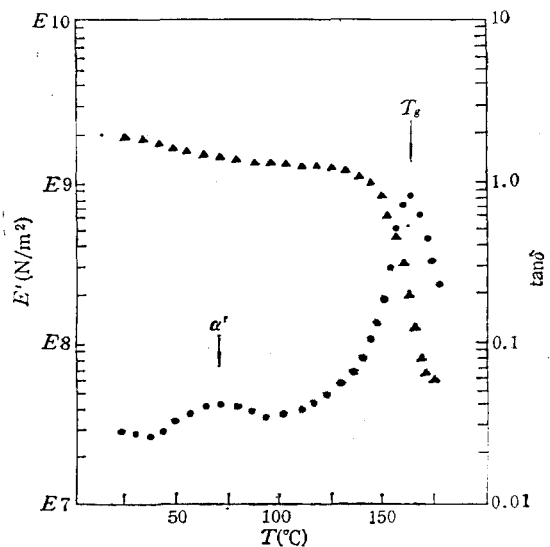


图 4 试样 B-4 的动态力学谱

$\bar{M}_n^H$ 值的一半左右, 这说明对力学响应所表现出的交联点总数远大于化学交联点。正是这部分物理交联作用, 平均了由化学交联对分子运动单元运动约束的不均匀性, 使环氧交联网在 T_g 主转变区表现为单一松弛行为。

2. 环氧交联网 T_g 转变内耗峰参数与交联度的关系

环氧交联网的 T_g 转变的活化能 ΔH 、内耗峰高 $\tan\delta_{\max}$ 、 T_g 和峰面积 A ($A = \int_{T_1}^{T_2} \tan\delta dT$, 其中 T_1 和 T_2 分别为内耗峰的起止温度) 都依赖于交联度, 其数值见表 2。

将表 2 中 A 组试样的结果作图, 得到图 5 所示的变化曲线。可见 T_g 、 $\tan\delta_{\max}$ 、 A 和 ΔH 都随 $\bar{M}_n$ 线性变化, 其中 $\tan\delta_{\max}$ 和 A 随 $\bar{M}_n$ 的增加而增加; ΔH 和 T_g 随 $\bar{M}_n$ 的

表 2 T_g 转变内耗峰参数与交联度的关系

参 数 样 品	$\tan\delta_{\max}$	T_g (°C)	ΔH (kJ/mol)	A	$\bar{M}_n$ 或 r
A-1	0.834	184	490.8	1.48	390(1.0/1.0)
A-2	0.934	176	480.8	1.55	470
A-3	1.58	142	424.3	1.79	1070
A-4	1.77	129	407.4	1.82	1360
B-1	1.15	127	79.7	1.71	0.70/1.0
B-2	1.02	150	334.4	1.64	0.85/1.0
B-4	0.964	156	485.7	1.58	1.15/1.0
B-5	1.09	137	432.1	1.62	1.30/1.0

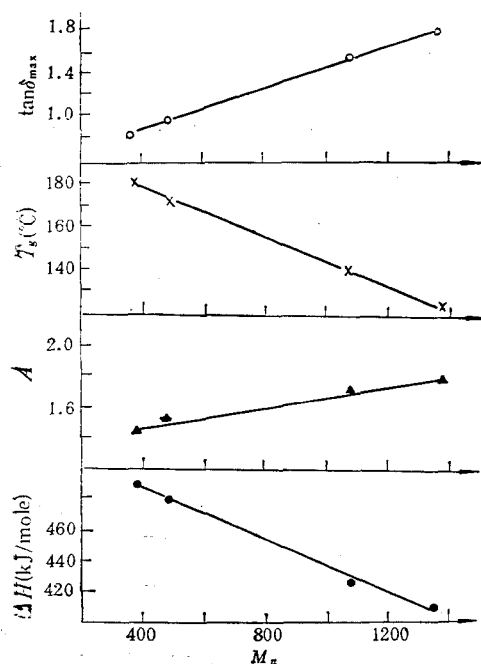


图 5 在 A 系列试样中, 分子量 $\bar{M}_n$ 对 T_g 转变过程的各参数的影响

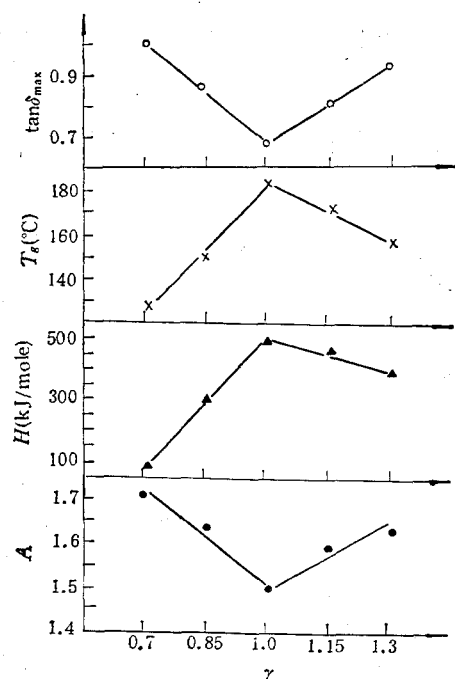


图 6 在 B 系列试样中, 固化剂配比对 T_g 转变各参数的影响。 r 为固化剂与环氧树脂的当量比

增加而减小。图 6 是 B 组试样 T_g 转变的参数随固化剂配比 r 变化的规律。上述四个参数随 r 的变化也呈线性关系,随着 r 趋向于 1, ΔH 和 T_g 增大, $\tan \delta_{\max}$ 和 A 却变小。

图 5 和 6 所示的变化规律可以从结构上得到满意的解释。随着 $\bar{M}_n$ 减小或 r 趋向 1, 环氧交联网中的交联度增加,相应地自由体积减少,增强了对链段运动的约束,从而需要在更高的温度来激发链段的热运动,相应也需要更大的活化能;但链段运动的幅度随之变小,因此在链段运动过程中耗散的能量也变小;即 A 和 $\tan \delta_{\max}$ 变小。

致谢 本文的实验工作得到王德禧、孟香荣等同志的热情帮助,在此表示衷心感谢。

参 考 文 献

- [1] "Epoxy Resins: Chemistry and Technology", Ed. by May, C. A. and Tanaka, Y., Marcel Dekker Inc., N. Y. 1973.
- [2] "Characterization of Highly-Crosslinked Polymers", ASC Symp. Series 1984, 243.
- [3] Kaekble, D., *SPE. J.*, 1959, 15, 1071.
- [4] Dlatycki, D., *J. Polym. Sci.*, A-2, 1969, 7, 753.
- [5] Darmmont, F. R. and Kwei, T. K., *J. Polym. Sci.*, A-2, 1968, 6, 457.
- [6] Van Hoorn, H., *J. Appl. Polym. Sci.*, 1968, 12, 871.
- [7] 漆宗能、魏楠仪、罗伯良, *高分子通讯*, 1964(6), 103.
- [8] 真锅征一、上出健二、中山畅三, *纤维工学*, 1974(27), 156.
- [9] 真锅征一、上出健二、中山畅三, *纤维工学*, 1974(27), 320.
- [10] 真锅征一、上出健二、中山畅三, *纤维工学*, 1974(27), 555.
- [11] Bell, J. P., *J. Appl. Polym. Sci.*, 1970, 14, 1901.
- [12] Rouse, P. E., *J. Chem. Phys.*, 1953, 21, 1272.
- [13] Tobolsky, A. V. and Aklonis, J. J., *J. Phys. Chem.*, 1969, 68, 1970.
- [14] 王维、卜端红、况勋、漆宗能,待发表。
- [15] Misra, S. C., Manson, J. A. and Spering, L. H., in "Epoxy Resins Chemistry", ACS Symp. Series 1979, 114.
- [16] Gupta, V. P., Drzal, L. T. and Rich, M. J., *J. Appl. Polym. Sci.*, 1985, 30, 4467.
- [17] Mijovic, J., *Ind. Eng. Chem. Prod. Dev.*, 1982, 21, 290.

ANALYSIS OF TEMPERATURE DEPENDENCE OF DYNAMIC LOSS ($\tan \delta$) IN T_g RELAXATION REGION OF EPOXY NETWORK

BU Duanhong, WANG Wei and QI Zongneng

(Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing)

ABSTRACT

A systematical research of the effect of molecular weight of epoxy pre-polymer, stoichiometry and cure condition on the distributuin of relaxation time of dynamic loss $\tan \delta$ in T_g relaxation region of epoxy network has been reported in the present paper. Our results first proved that the T_g relaxation of epoxy network is characteristic of standard linear solid with a single relaxation time which is independent of the molecular weight, stoichiometry and cure condition. The present results can be interpreted by using inhomogeneous structure feature in the epoxy network.

Key words Epoxy network, T_g relaxation, Single relaxation behavior