

聚醚增韧环氧树脂的研究*

余云照· 李已明

(中国科学院化学研究所)

摘 要

通过端羟基聚四氢呋喃和顺丁烯二酸酐的反应制备了端羧基聚醚。用浊度测定、动态力学实验和扫描电镜观察等方法研究了聚醚增韧环氧树脂的结构形态。聚醚的分子量、端羧基含量以及固化条件对聚醚相颗粒尺寸有很大的影响。这些因素又进一步影响固化产物的力学性能。端羧基聚四氢呋喃作为环氧树脂的增韧剂有两个优点：(1) 橡胶相的玻璃化温度低；(2) 环氧树脂的耐热性不因添加增韧剂而降低。

近些年来研究结果证明，在热固性树脂中引入适量处于橡胶态的分散相粒子，能显著改善断裂韧性、抗冲强度和耐热等性能^[1]。迄今对液体端羧基丁腈橡胶增韧环氧树脂的研究较为集中^[2-5]。用于增韧环氧树脂的液体橡胶还有端羟基环氧丙烷及聚己内酯等^[6-8]。

聚四氢呋喃具有优良的低温柔性和中等的耐热性，常用作聚氨酯和聚醚-聚酯嵌段共聚物的软链段。本文研究聚四氢呋喃增韧环氧树脂体系。

实 验 部 分

1. 样品制备

原料 本实验室自制的端羧基聚醚为分子量 700—12000 的端羟基聚四氢呋喃与顺丁烯二酸酐加成物，端羧基官能度为 1.7—1.8，代号为 CTPE₇₀₀₋₁₂₀₀₀；环氧树脂*616（无锡树脂厂产品），环氧值 5.4 毫克当量/克，代号为 DGEBA；2-乙基-4-甲基-咪唑（EMI）为天津试剂二厂特种试剂。配方如下：

*616 环氧树脂	100 份（重量）
2-乙基-4-甲基-咪唑	10 份
CTPE	0—30 份

操作步骤 将各组分混合均匀，在玻璃板上涂成厚度为 0.6 毫米的膜，于 60—120℃ 预固化后在沸水中将膜取下，再在 150℃ 固化 1 小时，即得所需的薄片。

2. 结构形态表征

用上海第三分析仪器厂的 721 型分光光度计测定浊度，入射光波长 665 毫微米，样品

池厚度 1.5 毫米; 在日本岩本制作所生产的粘弹谱仪上进行动态力学实验, 频率为 3 赫芝; 结构形态的测定是在中国科学院科学仪器厂生产的 DX-3A 型扫描电镜上观察的。

3. 力学性能测试

将厚度约 0.5 毫米的薄片加工成哑铃形, 工作段长 3.5 毫米, 宽 5 毫米。应力-形变曲线在 Instron 1122 材料实验机上测定, 拉伸速度为 2 毫米/分。

结果与讨论

1. 聚醚增韧环氧树脂的结构形态

在所选择分子量范围内的端羧基聚醚溶于环氧树脂和固化剂的混合物中, 成为透明溶液。在固化过程中 CTPE 和 DGEBA 分子间发生反应, 生成嵌段共聚物, 在一定的条件下发生相分离, 聚醚相以小球形式析出。相分离过程可以粗略地根据浊度的变化来观察。图 1 是添加不同分子量 CTPE 的环氧树脂在固化过程中的浊度变化曲线。添加 CTPE₆₀₀₀ 和 CTPE₁₂₀₀₀ 的环氧树脂固化后是不透明的产物 (曲线 1、2), 而含有 CTPE₁₆₀₀ 和 CTPE₂₄₀₀ 的树脂在 80 或 60°C 固化得到透明的产物 (曲线 3、4)。在固化过程中浊度骤然增加是相分离的标志之一。但却不能把不存在浊度骤然增加作为没有微观相分离的证据, 因为含有尺寸小于 100 毫微米的粒子的体系在可见光下可能是透明的。为了确定是否存在微观相分离, 我们用其它方法作了进一步的研究。

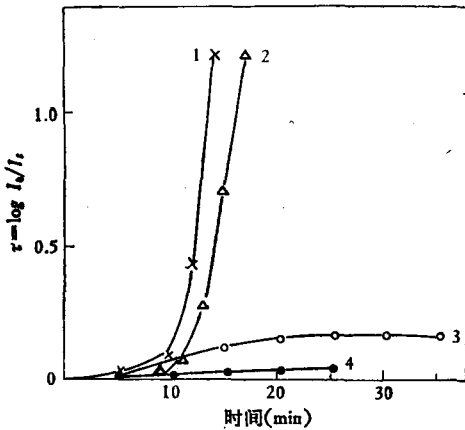


图 1 CTPE 分子量对固化过程中浊度变化的影响 (CTPE 15 份, 固化温度 80°C)

1- CTPE₁₂₀₀₀; 2- CTPE₆₀₀₀; 3- CTPE₂₄₀₀;
4- CTPE₁₆₀₀。

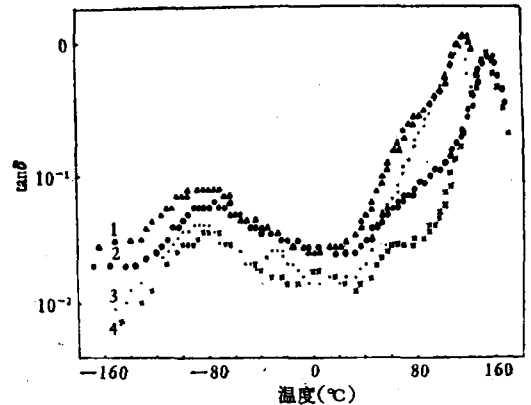


图 2 增韧环氧树脂的力学损耗谱图 (固化条件: 60°C, 15 小时; 150°C, 1 小时)

1- CTPE₁₀₀ 20 份; 2- CTPE₁₆₀₀ 20 份; 3- CTBN 20 份; 4- 纯环氧树脂。

图 2 是一组由粘弹谱仪测得的力学损耗图曲线 4 是纯环氧树脂样品, T_g 为 133°C, β 转变峰在 -84°C。添加 CTPE₁₆₀₀ 20 份以后, T_g 没有下降, 低温损耗峰也没有明显变化。但力学损耗值增加了, 这是聚醚的玻璃化转变和环氧树脂的 β 转变相叠加的结果 (曲线 2)。也说明 CTPE₁₆₀₀-DGEBA 透明固化产物是一种微多相体系, 而且聚醚从环氧树脂中析出是很完全的。

用扫描电镜对断口进行观察, 在 CTPE₁₂₀₀₀-DGEBA 样品中可以清晰地观察到球形的

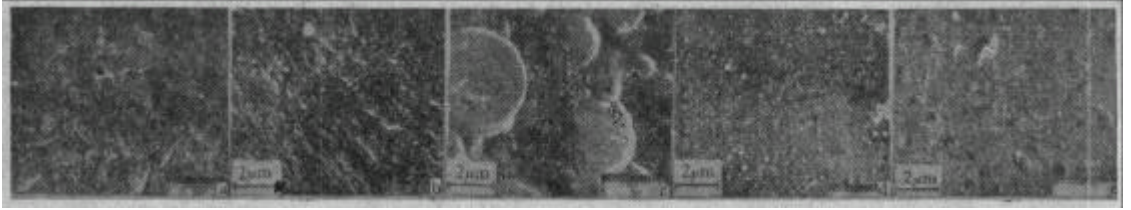


图3 扫描电镜照片

(a) (c) CTPE₁₂₀₀₀, 20份, 120°C 预固化; (b) CTPE₁₆₀₀, 20份, 60°C 预固化; (d) CTPE₁₆₀₀, 20份, 80°C 预固化; (e) CTPE₁₆₀₀, 20份, 120°C 预固化。

聚醚相颗粒(图3a)。CTPE₁₆₀₀-DGEBA 样品中的断面结构中有一些球形的痕迹,但界面不很清楚(图3b)。将未经机械加工的光滑表面用硝酸腐蚀之后再用扫描电镜观察,CTPE₁₂₀₀₀-DGEBA 样品表面上可看到许多直径为0.4—4微米的颗粒。在CTPE₁₆₀₀-DGEBA 样品表面也观察到直径约为0.1微米的颗粒。而未加聚醚的对照样品并不存在这样的形态。可以认为用扫描电镜所观察到的颗粒居于聚醚分散相(图3c、d)。

由此可见,在图1中所看到的在固化过程中浊度变化的差别可以归结于分散相颗粒尺寸的不同。文献[9]指出,发生相分离时体系的粘度对分散相的尺寸有很大的影响。在CTPE₁₂₀₀-DGEBA 体系在80°C经12分钟固化后,肉眼可看到树脂变成混浊,此时体系的粘度很低(约1000厘泊),所分离出来的聚醚相凝聚成较大的球体。而当CTPE分子量较低时,固化物初期形成的DGEBA-CTPE-DGEBA 嵌段共聚物就有更多的机会进一步与其它环氧树脂分子发生反应;结合的环氧树脂分子越多,就越不容易出现相分离。结果是,聚醚分子量越小,出现相分离时体系的粘度越大,所形成的分散相颗粒越小。当聚醚的分子量小到一定程度时将不出现相分离。即存在分子量的临界值。本实验选用的分子量范围内没有找到这临界值。动态力学表明,CTPE₇₀₀-DGEBA 体系固化后得到部分分相产物。此时环氧树脂的 T_g 降低了20°C,图2曲线1, $T_g = 113^\circ\text{C}$ 。而按照混合规律计算,均相的固化产物 T_g 应为74.3°C。

实验证明,CTPE₁₆₀₀-DGEBA 在80°C或更低温度下固化,得到的产物是透明的,但在100°C以上预固化则得到不透明的产物。用扫描电镜可观察到聚醚相颗粒的尺寸随着固化温度的提高而增大(比较图3d和c)。可见固化产物透明度也是由分散相颗粒尺寸不同所引起的。即在较高温度下固化,发生相分离时体系的粘度较低,因此分离出来的聚醚相粒子互相结合成较大的颗粒。

2. 聚醚增韧环氧树脂的力学性能

聚醚-环氧树脂体系固化产物的结构形态决定于加入聚醚的量。其分子量和固化条件等(见图4)。

图4中,在100份环氧树脂中添加10份CTPE₁₆₀₀断裂伸长率增加约50%;添加20份断裂伸长率提高近一倍,再增加CTPE₁₆₀₀,断裂伸长率继续提高,但抗张强度明显下降。

图5是CTPE₁₆₀₀-DGEBA的应力-形变曲线,预固化温度分别为60、80、100和120°C,后固化条件均为150°C,1小时。其应力-形变曲线有明显的差别。必须指出,在这里两种影响因素结合在一起。一方面环氧树脂本身交联结构受预固化条件影响:以10份

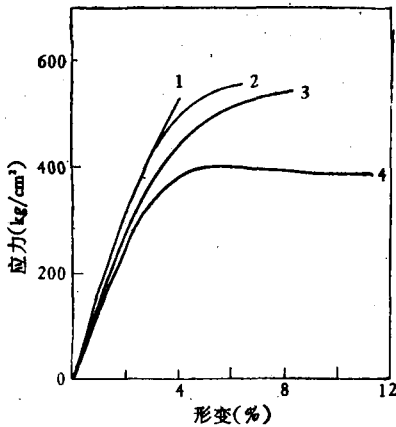


图4 CTPE-DGEBA 体系的应力-形变曲线
(固化条件: 80°C, 3小时; 150°C, 1小时)

1- CTPE₁₆₀₀ 未加; 2- 加10份; 3- 加20份; 4- 加30份。

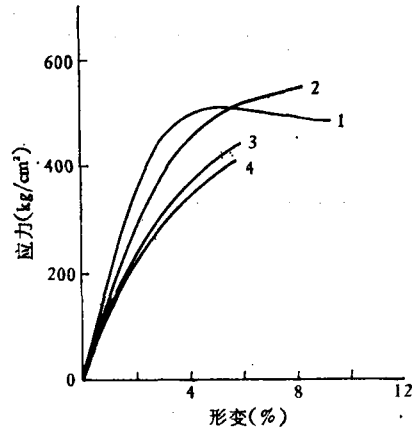


图5 预固化温度对 CTPE₁₆₀₀-DGEBA 体系应力-形变的影响

1- 60°C; 2- 80°C; 3- 100°C; 4- 120°C

EMI 为固化剂,在较低温度下预固化,得到固化产物强度和模量比较高。另一方面预固化条件的改变也影响分散相的颗粒尺寸。如图5中四种样品的起始模量差别主要归结于环氧树脂母体的交联结构的不同,那末断裂伸长率的差别可能是分散相颗粒尺寸的不同所引起。总之,在较低的温度下预固化,可得到分散相颗粒很小的透明固化产物,在这种情况下力学性能可得到改善。

表1 两种增韧剂的比较

实验号	20	24	28	34	35
增韧剂 (份)	CTPE ₁₆₀₀ 20	—	CTPE ₁₆₀₀ 20	—	E-30* 20
固化条件 (°C/小时)	80/3 150/1	80/3 150/1	60/15 150/1	60/15 150/1	60/15 150/1
橡胶相颗粒直径(微米)	<0.1	—	<0.1	—	~0.3
T _g 橡胶相 (°C)	-79	—	-79	—	-30
T _g 树脂相 (°C)	130	135	132.5	132.5	110
抗张强度(公斤/厘米 ²)	516	492	470	543	506
断裂伸长率(%)	8.1	4.2	9.5	4.3	7.9
韧性 S**(公斤-厘米/厘米 ³)	29	11.8	34	16.8	28

* 液体端羧基丁腈橡胶 E-30, 丙烯腈含量 30%, 分子量 25 00; ** 应力-形变曲线下的面积。

3. 两种增韧剂的比较

端羧基液体丁腈橡胶 E-30 是一种适用于增韧环氧胶粘剂的共聚物^[10], 与 E-30 相比较, CTPE₁₆₀₀ 是一种性能优良的增韧剂(见表1)。这两种增韧剂都能使环氧树脂的韧性得到很大的改善。CTPE₁₆₀₀ 有两个明显的特点: 橡胶相的玻璃化温度较低 ($T_g = -79^\circ\text{C}$),

而且环氧树脂的玻璃化温度不因添加增韧剂而降低。相比之下, E-30 的 T_g 为 -30°C , 添加 20 份 E-30 使环氧树脂的耐热性损失 20°C (见图 2 曲线 3)。但是 CTPE₁₆₀₀-DGEBA 体系固化产物的结构形态和力学性能对固化条件的改变是很敏感的, 在制备样品时必须小心地加以控制。

致谢: 动态力学由张秀梅同志完成; 扫描电镜照片由杨启云同志拍摄; 应力-形变曲线由汪月定同志测定谨致感谢。

参 考 文 献

- [1] Sultan, J. N. and McGarry, F. J., *J. Polym. Eng. Sci.*, **1973**, 13, 29.
- [2] Drake, R. S., Egan, D. R. and Murphy, W. T., "Org. Coat. and Appl. Polym. Proceeding, ACS" **1982**, pp. 392.
- [3] Wajker, J. K., Richardson, W. E. and Smith, C. H., *Mod. Plast.*, **1976**, 53 (5), 62.
- [4] 杨玉昆、廖增琨、余云照、卢凤才, "合成胶粘剂", 科学出版社, **1980**, 第六章。
- [5] Moulton, R. J., presented on the SAMPE International Conference—"Adv. Tech. in Mater. Eng.", Cannes, France **1981**.
- [6] Noshay, A. and Robeson, L. M., *J. Polym. Sci., Polym. Chem. ed.*, **1974**, 12, 689.
- [7] Gazit, S. and Bell, J. P., "Org. Coat. and Appl. Polym. Proceeding, ACS" **1982**, pp. 406.
- [8] Riffle, J. S., Yilör, I., Banthia, K. A., Wilkes, G. L. and McGrath, J. E., "Org. Coat. and Appl. Polym. Proceeding, ACS", **1982**, pp. 397.
- [9] Manzione, L. T., Gillham, J. K. and Mcpherson, C. A., *J. Appl. Polym. Sci.*, **1981**, 26, 889.
- [10] 余云照, 李已明, 王丽娟, 顾菊瑛, 金士九, 薛瑞兰, 谭可荣, 合成橡胶工业, **1983**, 第 1 期, 第 45 页。

EPOXY RESINS TOUGHENED WITH CARBOXYL-TERMINATED POLYETHERS

Yu Yunzhao and Li Yiming

(Institute of Chemistry, Academia Sinica)

ABSTRACT

Carboxyl-terminated polytetramethyleneoxides, the adducts of hydroxyl-terminated polytetrahydrofuran and maleic anhydride, were used as toughener for epoxy resins. The morphology of the toughened resin was investigated by means of turbidity measurement, dynamic mechanical testing and scanning electron microscope observation. It turned out that the molecular weight of the polyether and the curing temperature are important factors, which affect the particle size of the polyether domain and, in turn, the mechanical properties of the toughened resin.