

含柔性间隔基的扩链脲增韧环氧树脂性能研究

——环氧树脂 / 扩链脲 / 双氰双胺体系性能研究*

张保龙 张会旗 丁培元 由英才

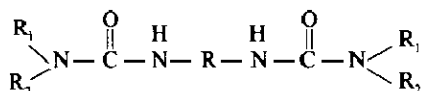
杜宗杰 周杏弟 王 涛 黄吉甫

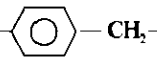
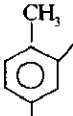
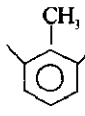
(南开大学化学系 天津 300071)

摘 要 合成了含不同分子量柔性间隔基的扩链脲(U_i), 并对其与双氰双胺共同固化环氧树脂体系的反应活性、抗冲击性能、动态力学性能、形态结构及贮存性能进行了考察。结果表明: 含分子量为 400 的聚乙二醇柔性链的扩链脲 / 双氰双胺 / 环氧树脂固化体系的抗冲击强度较单纯双氰双胺 / 环氧树脂固化体系提高了 7 倍左右, 其冲击试样断面电镜照片呈韧性断裂的特征。扩链脲的反应活性基本不受分子中聚乙二醇链段分子量的影响。环氧树脂 / 扩链脲 / 双氰双胺体系在 50℃ 下贮存期可达 1~2 天。

关键词 增韧, 扩链脲, 环氧树脂, 双氰双胺, 形态

小分子脲类衍生物作为环氧树脂潜伏性固化剂已有报道^[1], 其结构如下:



其中 R_1, R_2 为烷基, R 为 、 及 。此类促进剂与环氧

树脂混合体系虽有较好的贮存性能和较高的反应活性, 但由其固化的环氧树脂体系抗冲击性能较差, 且它们与环氧树脂相容性较差, 而使环氧涂料流平性欠佳。为此我们自行设计并合成了一系列含不同分子量聚乙二醇柔性链的扩链脲, 以提高其与双氰双胺共同固化环氧树脂体系的抗冲击性能与流平性能, 而同时又保持小分子脲的反应活性, 我们对所研究体系的动态力学性能、形态结构及贮存性能进行了系统研究, 以期进一步探讨扩链脲中柔性链分子量及扩链脲含量与以上各性能间的关系。

1 实验部分

1.1 主要原料

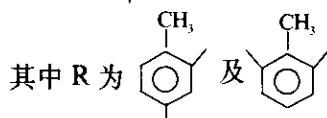
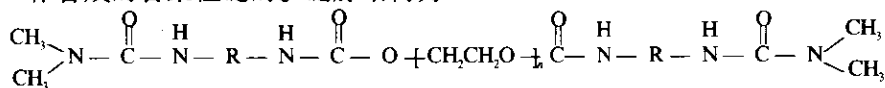
环氧树脂(E-51), 环氧值为 0.51, 岳阳化工厂; 分子量分别为 106、400、600、1000 的聚乙二醇(PEG)均为化学纯, 用前均于 70℃ 下真空脱水 48 h; 甲苯二异氰酸酯

* 1994-09-07 收稿, 1995-03-18 修稿

(TDI)(80/20)为化学纯,用前蒸馏,收集 110 ~ 111 °C / 532 Pa 馏分; 双氰双胺(DICY)为化学纯; 二甲胺水溶液为工业品。

1.2 扩链脲的结构, 物理性质

本工作合成的含柔性链的扩链脲结构为:



合成路线参看文献[2]。所合成的扩链脲的物理性质见表 1。

Tab.1 Physical properties of chain-extended ureas

Code of ureas (U)	U ₀	U ₁	U ₂	U ₃	U ₄
Molecular weight of the flexible chain (PEG)(M)	0	106	400	600	1000
Color and state	white powder	white powder	white viscous liq.	light yellow viscous liq.	light yellow viscous liq.
Melting point (°C)	185	78	—	—	—
Viscosity (CP × 10 ⁻⁴)	—	—	29.13	5.52	1.68
Yield (%)	94	92	91	90	90

1.3 测试方法

1.3.1 DSC 仪为上海天平仪器厂 CDR-1 型, 用前作温度校正。

1.3.2 动态粘弹谱仪为日本 DDV-II-EA 型, 样品薄模尺寸为 3 × 0.2 × 0.02cm。

1.3.3 冲击强度用 CHARPYSCJ-500 型冲击试验机, 按国标 GB-1043-79 测定。

1.3.4 冲击样条断面扫描电镜观察

将冲击样条断面真空喷金-钼合金后在日本 HITACHI X-50 型扫描电子显微镜下观察。

1.3.5 贮存性能测试 用原东德产 REHEOTEXT-2 型锥板旋转粘度计跟踪测定 50 °C 下环氧树脂 / 扩链脲 / 双氰双胺混合体系粘度随时间的变化。

2 结果与讨论

2.1 E-51 / U_i / DICY 体系的反应活性

2.1.1 扩链脲 U_i 中柔性链分子量对 E-51 / U_i / DICY 体系反应活性的影响

以 DSC 仪测得 E-51 / DICY = 100 / 8(g / g) 及 E-51 / U₁ / DICY = 100 / 15 / 8(g / mmol / g) 两体系的固化温度谱, 谱图峰顶所对应的温度(T_p)见表 2。

可见, E-51 / U_i / DICY 体系的峰顶温度均较 E-51 / DICY 体系降低 60 °C 左右, 表明 U_i 对 E-51 / DICY 体系的反应活性有明显的促进作用; 且其促进作用基本上与柔性间隔基的分子量无关。

Tab.2 Temperatures of DSC peak (T_p) for E-51 / DICY and E-51 / U_i / DICY

System	E-51 / DICY=100 / 8 (g / g)	E-51 / U_i / DICY=100 / 15 / 8 (g / mmol / g)				
U_i	—	U_0	U_1	U_2	U_3	U_4
T_p (°C)	188	125	132	131	132	130

DSC scanning rate: 5 °C / min

2.1.2 扩链脲 U_i 含量对 E-51 / U_i / DICY 体系反应活性的影响

改变 U_i 在 E-51 / U_i / DICY 体系中的含量，由 DSC 仪测得其固化反应峰顶温度 (T_p) (图 1)。

E-51 / U_i / DICY 体系中扩链脲含量由 3.68 mmol 增大到 11.04 mmol 时，各体系的反应活性随 U_i 含量的增加而增加，而当扩链脲含量再增加时，各体系的反应活性基本不再变化。

2.1.3 E-51 / U_i / DICY 体系的固化反应动力学

按照 Kissinger^[3] 的理论模型，对于环氧树脂固化反应，有 $\ln V_T = \ln A - E_a / RT_p$ ，其中 V_T 为升温速度， T_p 为 DSC 峰顶温度， E_a 为固化反应活化能， R 为气体常数， A 为频率因子。测得 E-51 / DICY=100 / 8 (g / g) 体系的活化能为 146.7 KJ / mol，对于 E-51 / U_i / DICY=100 / 15 / 8 (g / mmol / g) 及 E-51 / U_i =100 / 15 g / mmol) 二体系的活化能分别见表 3、表 4。

可见，三个体系中以 E-51 / DICY 体系的活化能最高，E-51 / U_i 体系最低，表明扩链脲促进剂加入 E-51 / DICY 体系后明显地降低了双氰双胺固化环氧树脂的反应活化能。

2.1.4 E-51 / U_i / DICY 体系贮存性能考察

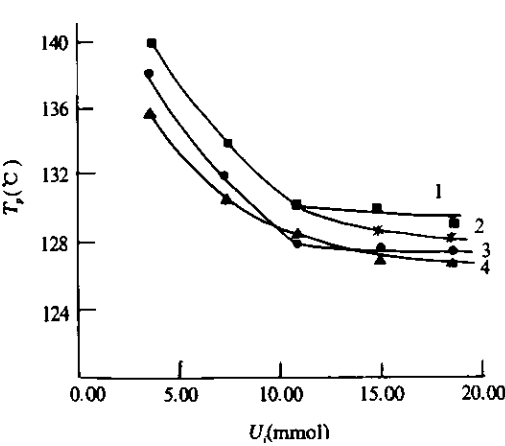


Fig.1 Relations of the temperatures of DSC peak (T_p) to the content of U_i for the E-51 / U_i / DICY [100 / content of U_i / 8 (g / mmol / g)] system.
scanning rate: 5 °C / min
1. U_1 2. U_2 3. U_3 4. U_4

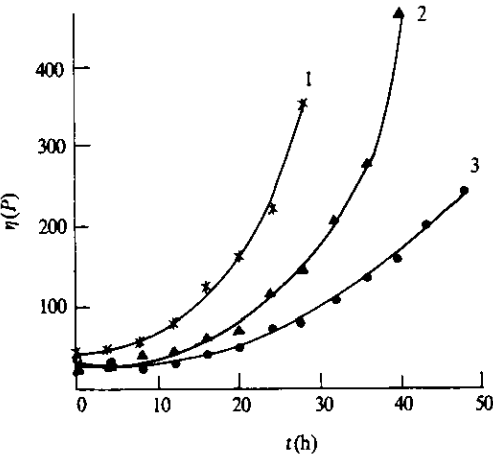


Fig.2 Dependence of the viscosity (η) of E-51 / U_i / DICY system on time
E-51 / U_i / DICY [g / mmol / g]
1. 100 / 14.6 / 8; 2. 100 / 7.4 / 8; 3. 100 / 3.7 / 8

Tab.3 Kinetic data of E-51 /U_i /DICY {100 /15 /8 (g /mmol /g)}
system determined by Kissinger's method

U _i	U ₀	U ₁	U ₂	U ₃	U ₄
E _a (KJ /mol)	79.1	92.1	93.4	94.8	90.4
γ	-0.9972	-0.9960	-0.9928	-0.9950	-0.9970

Tab.4 Kinetic data of E-51 /U_i / [100 /15 (g /mmol)]
system determined by Kissinger's method

U _i	U ₀	U ₁	U ₂	U ₃	U ₄
E _a (KJ /mol)	47.2	44.1	44.4	43.8	41.8
γ	-1.0000	-0.9930	-0.9920	-0.9908	-0.9912

由于各扩链脲对 E-51 /DICY 体系的促进作用基本相同(表 2), 因而以 U₄ 为代表考察 E-51 /U_i /DICY 体系的贮存性能, 该体系于 50 ℃ 下粘度随时间变化如图 2.

由图可见, E-51 /U₄ /DICY 体系的贮存时间随 U₄ 在体系中的含量的减少而增加.

2.2 E-51 /U_i /DICY 固化体系的动态力学行为

2.2.1 脲的分子量对 E-51 /U_i /DICY 体系动态力学性能的影响

E-51 /U_i /DICY = 100 /15 /8 (g /mmol /g) 固化体系的动态粘弹谱图见图 3, 各试样的松弛温度及模量见表 5

Tab.5 Relaxation temperatures and modulus for the cured E-51 /U_i /DICY system*

U _i	T _g (℃)	T _β (℃)	T _γ (℃)	E (×E ⁻¹⁰) (-150 ℃)	E (×E ⁻¹⁰) (20 ℃)
U ₀	151	-44	—	5.14	2.41
U ₁	147	-44	-120	5.01	2.33
U ₂	141	-50	-118	4.18	2.11
U ₃	125	-44	-118	4.18	1.95
U ₄	117	-47	-120	3.86	1.68

* The samples of E-51 /U_i /DICY system were precured for 1 h at 80 ℃ and postcured for 2 h at 120 ℃

可见, E-51 /U_i /DICY 固化体系的玻璃化温度(T_g)随扩链脲分子中柔性聚醚链段分子量的增加而降低(图 5), 此外, 各试样的 β、γ 松弛峰位置基本不受 U_i 分子量的影响, 这是由于 β 松弛是由 $\text{—CH}_2\text{—}\underset{\text{OH}}{\text{CH}}\text{—CH}_2\text{—O—}$ 链段运动所致^[4]. 而 γ 松弛则是由

$\text{—(CH}_2\text{—CH}_2\text{—O)—}$ 链段的运动所致, 这可以从当 U_i 中含 PEG 柔性间隔基时 E-51 /U_i /DICY 固化体系有 γ 松弛, 而当 U_i 中不含 PEG 柔性间隔基(U₀)时该体系无 γ 松弛得以判定. 由表 5 还可看出, 随着扩链脲分子量的增加, E-51 /U_i /DICY 体系的模量渐趋降低.

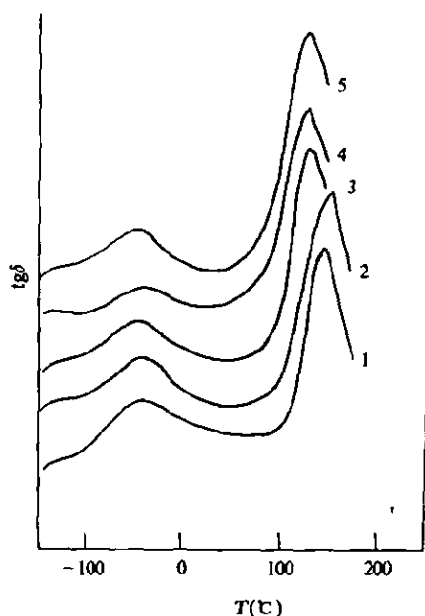


Fig.3 Dynamic mechanical spectra of the E-51/ U_1 /DICY system precured for 1 h at 80 °C and postcured for 2 h at 120 °C E-51/ U_1 /DICY=100/15/8 (g/gmol/g)
1. U_0 ; 2. U_1 ; 3. U_2 ; 4. U_3 ; 5. U_4

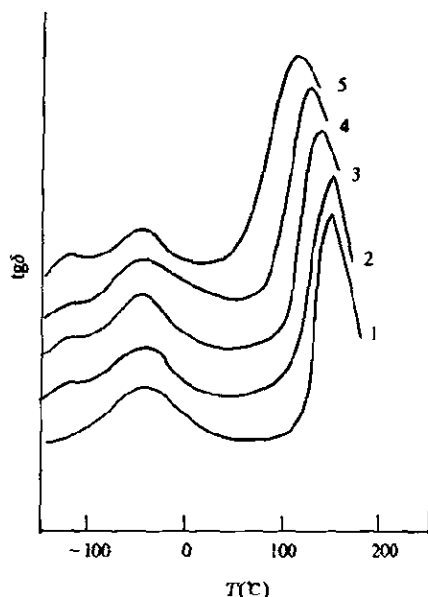


Fig.4 Dynamic mechanical spectra of the E-51/ U_2 /DICY system precured for 1 h at 80 °C and postcured for 2 h at 120 °C E-51/ U_2 /DICY=(g/g/g):
1. 100/5/8; 2. 100/10/8; 3. 100/15/8;
4. 100/20/8; 5. 100/25/8

2.2.2 脲 U_1 含量对 E-51/ U_1 /DICY 体系动态力学性能的影响

选 E-51/ U_2 /DICY 体系, 改变其中 U_2 的含量, 测得各试样动态粘弹谱图 (图 4)。将各试样的松弛温度和模量列于表 6。

Tab.6 Relaxation temperatures and modulus as function of the concentration of U_2 in the cured system E-51/ U_2 /DICY [100/content of U_2 /8 (g/g/g)]*

U_2 /E-51 (g/100g)	T_g (°C)	T_β (°C)	T_γ (°C)	E ($\times 10^{-10}$) (-150 °C)	E ($\times 10^{-10}$) (20 °C)
5	142	-42	-118	4.30	2.20
10	151	-47	-118	4.15	2.08
15	131	-47	-118	4.25	2.01
20	127	-51	-120	3.84	1.88
25	126	-48	-118	3.80	1.74

* The samples of E-51/ U_2 /DICY system were precured for 1 h at 80 °C and postcured for 2 h at 120 °C

结果表明, 在 U_2 含量为 10% 时, 固化体系的 T_g 具有最大值, 这可能是当 U_2 含量较低 (5%) 时, 体系反应活性较低, 在同样的固化条件下体系固化尚不完全, 致使 T_g 略低, 而当 U_2 含量达到 10% 以上时, 固化体系中柔性 PEG 链比例增大, 而使体系交联

网络趋于疏松而使 T_g 有所下降(图 6).

2.3 E-51 / U_1 / DICY 固化体系的抗冲击性能

图 5 为 E-51 / U_1 / DICY = 100 / 15 / 8 (g / mmol / g) 固化体系的冲击强度及玻璃化温度(T_g)随 U_1 中 PEG 柔性链分子量的变化图.

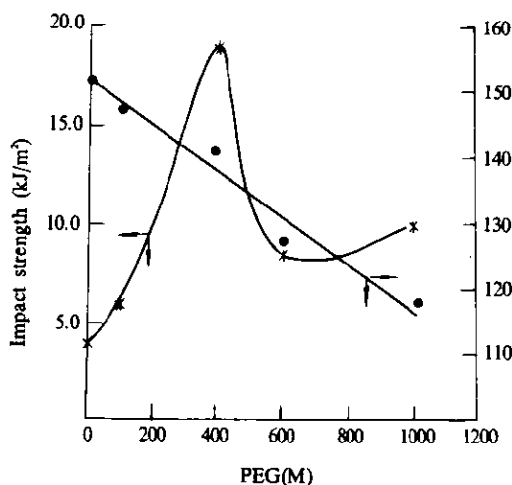


Fig.5 Relations of the glass transition temperatures (T_g) and impact strength to the molecular weight of PEG contained in U_1 for E-51 / U_1 / DICY system precured for 1h at 80℃ and postcured for 2h at 120℃

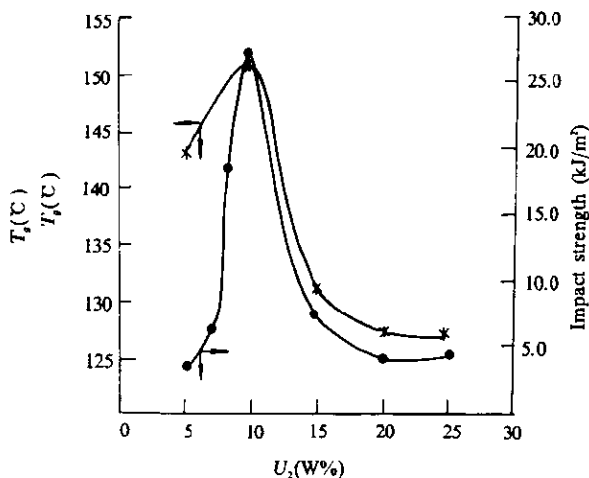


Fig.6 Relations of the glass transition temperatures (T_g) and impact strength to the content of U_2 in the system E-51 / U_2 / DICY [100 / content of U_2 / 8 (g / g / g)] precured for 1h at 80℃ and postcured for 2h at 120℃

可见,在所研究的范围内,当脲分子中聚醚链段分子量为 400 时体系的抗冲击强度最好.这显然与不同分子量的 U_1 在 E-51 / U_1 / DICY 固化体系中形成的交联网络不同有关.同时还可看出,在扩链脲中柔性聚醚链段分子量为 400 时体系的抗冲击强度较含 U_0 体系的抗冲击强度提高了约 5.5 倍,而其 T_g 仍在 140℃,可见,柔性链分子量为 400 的扩链脲既可使 E-51 / DICY 体系的抗冲击性能得到明显的提高,又可使体系保持较高的玻璃化温度.

E-51 / U_2 / DICY 体系的抗冲击强度及玻璃化温度(T_g)随 U_2 含量的变化情况如图 6 所示.

E-51 / U_2 / DICY 固化体系的抗冲击强度在 U_2 含量为 10% 时最好,这可能与 U_2 含量为 10% 时体系能形成交联适度的弹性网络有关.冲击实验结果表明,选择含适当分子量柔性链的扩链脲及其在体系中的含量可使 E-51 / U_1 / DICY 体系获得较满意的增韧改性效果.

2.4 E-51 / U_1 / DICY 固化体系的冲击断面形貌

图 7 为 E-51 / U_1 / DICY = 100 / 15 / 8 (g / mmol / g) 固化体系的冲击断裂面扫描电镜照片.

可见, E-51 / U_0 / DICY 固化试样断裂面裂口较为尖锐,且断裂方向集中,属脆性断裂.而含有扩链脲的固化体系,其断裂面较为圆滑,断面界限模糊,断裂方向趋向分

散, 有的甚至出现明显的纒束状微纤结构, 显属韧性断裂, 与冲击实验结果相吻合.

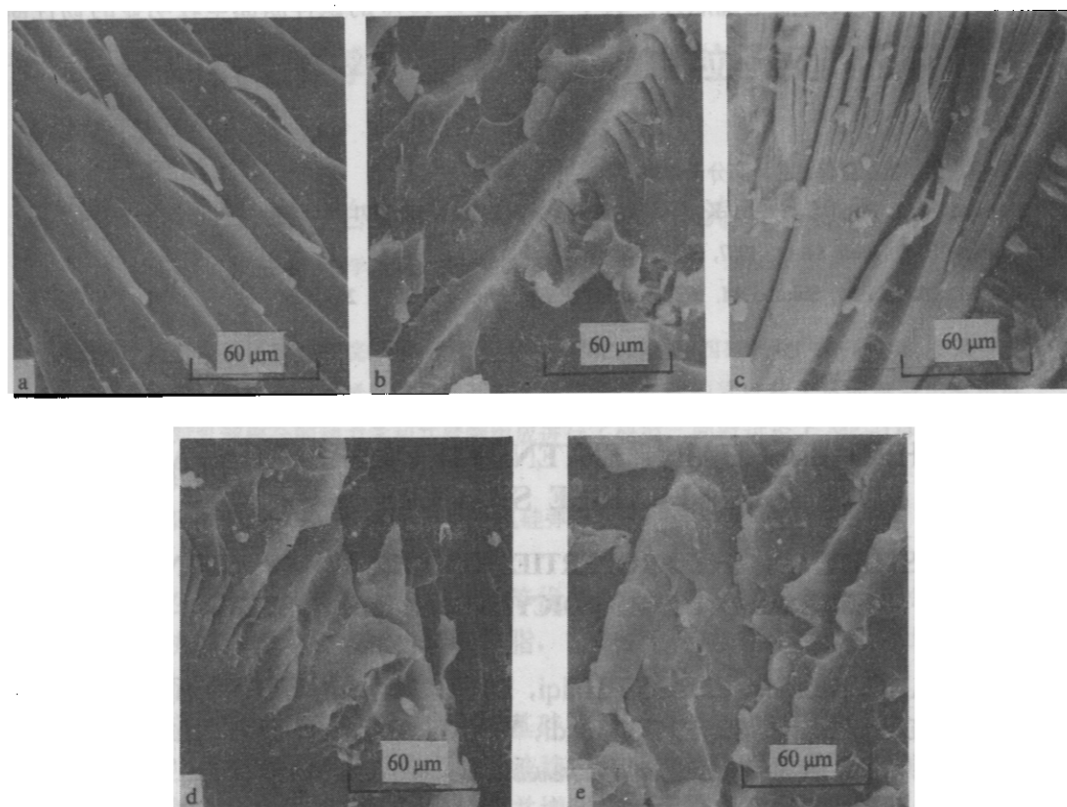


Fig.7 SEM micrographs of the fracture surface of the impact specimen for E-51 / U_1 / DICY system precured for 1 h at 80 °C and postcured for 2 h at 120 °C

E-51 / U_1 / DICY = 100 / 15 / 8 (g / mmol / g): a. U_0 ; b. U_1 ; c. U_2 ; d. U_3 ; e. U_4

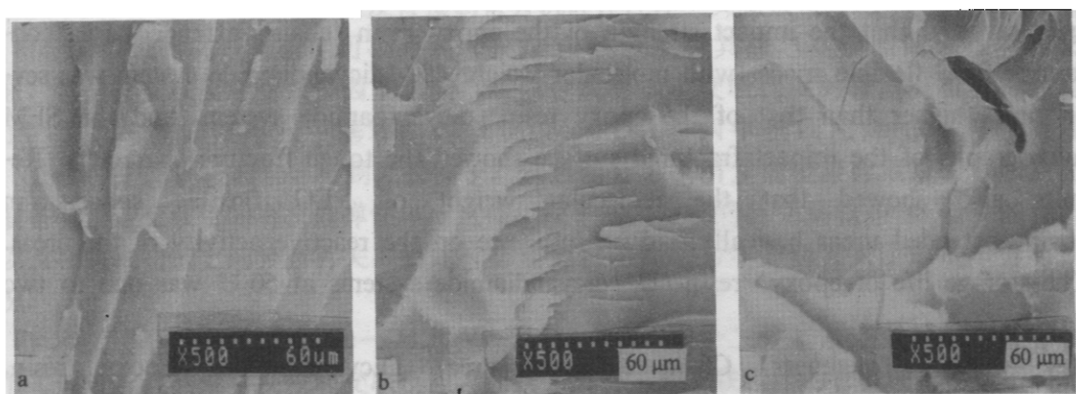


Fig.8 SEM micrographs of the fracture surface of the impact specimen for E-51 / U_2 / DICY system precured for 1 hr at 80 °C and postcured for 2 h at 120 °C
E-51 / U_2 / DICY = (g / mmol / g): a. 100 / 5 / 8; b. 100 / 10 / 8; c. 100 / 20 / 8

图 8 为 E-51 / U_2 / DICY = 100 / content of U_2 / 8 (g / g / g) 体系中 U_2 含量不同时各试样的冲击断裂面扫描电镜照片, 其中 U_2 含量为 10% 的试样断面呈较明显的韧性断裂特征。

参 考 文 献

- [1] 黄吉甫, 梁 贤, 张保龙等. 高分子学报, 1989, (3): 329
- [2] Wissman H G, Rand L, Frisch K C, *J Appl Polym Sci*, 1964, 18: 2971
- [3] Kissinger H E. *Anal Chem*, 1957, 29: 1702
- [4] Ochi M, Okazaki M, Shimbo M. *J Polym Sci, Polym Phys Ed*, 1982, 20: 689

THE STUDY ON THE PROPERTIES OF EPOXY RESIN TOUGHED BY CHAIN-EXTENDED UREAS CONTAINING FLEXIBLE SPACERS

— THE STUDY ON THE PROPERTIES OF THE EPOXY RESIN / CHAIN- EXTENDED UREAS / DICYANDIAMIDE SYSTEM

ZHANG Baolong, ZHANG Huiqi, DING Peiyuan, YOU Yingcai,
DU Zongjie, ZHOU Xingdi, WANG Tao, HUANG Jifu

(Department of Chemistry, Nankai University, Tianjin 300071)

Abstract A series of chain-extended ureas containing polyethylene glycol (PEG) spacers with different molecular weight were synthesized and the reactive activity, impact strength, the dynamic mechanical behavior, the morphology and the storage property of the epoxy resin / U_i / dicyandiamide system were studied. Experimental results revealed that the impact strength of the epoxy resin / chain-extended urea containing PEG flexible spacer with molecular weight 400 / dicyandiamide system was seven times higher than that of the epoxy resin / dicyandiamide system, and the SEM micrographs of the impact fractured surface showed the tough fracture characters. Results also showed that the molecular weight of PEG flexible spacers in chain-extended ureas basically had no influence on the reactive activity of the ureas. The storage life of epoxy resin / U_i / dicyandiamide systems at 50 °C was one to two days.

Key words Toughness, Chain-extended urea, Dicyandiamide, Epoxy resin, Morphology