

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2015.03.008

中低温固化高性能环氧树脂 TGDDM 体系性能研究

张书亭^{1,2}, 王智^{1,2}, 赵贵哲^{1,2}, 杜瑞奎^{1,2}, 张彦飞^{1,2}, 刘亚青^{1,2}

(1. 中北大学山西省高分子复合材料工程技术研究中心, 太原 030051; 2. 中北大学材料科学与工程学院, 太原 030051)

摘要:为解决二氨基二苯甲烷四缩水甘油醚(TGDDM)成型过程中高温固化引起的内应力增加、不易操作和低温固化所带来的低热稳定、低力学强度的问题,采用中温固化剂(JH)和高温固化剂(DDS)同时固化TGDDM,考察了三元复配体系的固化行为、力学性能及热稳定性。结果显示,当共混体系中TGDDM, DDS, JH的组成比例为100:10:30(TSJ-3)时,体系初始固化温度下降至50℃左右,且TSJ-3体系表现出最佳的弯曲性能和最好的热稳定性,满足了中低温固化,同时具有出色的热稳定性和较好的力学性能的要求。

关键词: TGDDM; 热稳定性; 复配; 中低固化温度

中图分类号: TQ430.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2015)03-0040-05

Study on Properties of Medium-low Temperature Cured TGDDM Epoxy System with High-performance

Zhang Shuting^{1,2}, Wang Zhi^{1,2}, Zhao Guizhe^{1,2}, Du Ruikui^{1,2}, Zhang Yanfei^{1,2}, Liu Yaqing^{1,2}

(1. Research Center for Engineering Technology of Polymeric Composites of Shanxi Province, North University of China, Taiyuan 030051, China;

2. School of Material Science and Engineering, North University of China, Taiyuan 030051, China)

Abstract: In order to get the TGDDM which cured at medium-low temperature with high heat resistance and high strength, a method of mixing middle temperature curing agent(JH) and high temperature curing agent(DDS) was studied. The curing behavior, mechanical properties and thermal stability of ternary compound system were investigated. The results show that when the mass ratio of TGDDM, DDS, JH is 100:10:30(TSJ-3), the initial curing temperature of the system decreases to about 50℃; The TSJ-3 system can meet the requirement of curing at low temperature, meanwhile possessing excellent thermal stability and good mechanical properties.

Keywords: TGDDM; thermal stability; compound; medium-low curing temperature

随着航空航天等诸多方面技术的发展,对耐高温材料提出了更高、更迫切的要求,其中多官能团耐高温环氧树脂 4,4'-二氨基二苯甲烷四缩水甘油醚(TGDDM)以其高强度、高模量、耐高温的特点成为研究的热点^[1],但该树脂在成型过程中往往需要高温固化以保证其高耐热和高强度。高温成型会使材料的内应力增加,影响树脂固化物的性能^[2],且耗能,不易操作。因此,降低固化物温度尤其是能够室温固化 TGDDM 就成为研究的重要方向之一。中低温固化具有节能省源、使用方便、降低成本、简化加工过程等诸多优点^[3],但固化物的热稳定性能较差,通常不能在高温条件下使用,无法满足军工产品在高耐热、高强度方面的苛刻要求^[4],故中低温成型 TGDDM 树脂在航空航天领域(特别是在飞机关键部件制造中)的应用受到限制。因此,降低 TGDDM 体系的固化温度和提高固化物的耐温性能是目前面临的主要问题。

目前用于降低 TGDDM 固化温度的方法主要有以下两种:(1)通过添加热塑性组分,如聚酰亚胺,添加热塑性组分在理论上可以降低固化温度,但在实验过程中容易发生相分离^[5],影响固化物的力学性能和耐热性能^[6];(2)在酸酐固化 TGDDM 体系中加入催化剂,以促进固化反应的进行。由于酸酐固化剂通常需要较高的固化温度,通过加入催化剂确实是降低固化温度的一种方法,但固化物的耐热性能会受到影响^[7]。

针对热塑性组分添加引起的相分离和酸酐固化体系耐热性能差的问题,笔者采用两种不同固化温度的胺类固化剂复配固化 TGDDM,通过调配固化剂的比例制得三元复配体系 TSJ,其中,T代表环氧树脂 TGDDM,S代表固化剂 4,4'-二氨基二苯砒(DDS),J代表固化剂改性芳香胺(JH-0420-2),对不

联系人: 赵贵哲,教授,主要从事高分子及其复合材料研究

收稿日期: 2014-12-22

同体系进行固化行为、弯曲性能、断面形貌和耐热性能分析,得到当 TSJ 三者比例为 100 : 10 : 30 时,可以在中低温下得到高耐热、高强度的固化 TGDDM 体系。该体系具有良好的力学性能和优异的耐热性能,可作为耐高温材料使用,达到了中低温制备高性能环氧树脂体系的目的。

1 实验部分

1.1 原材料

TGDDM : 上海合成树脂研究所;

高温固化剂: DDS, 上海合成树脂研究所;

中温固化剂: JH-0420-2, 主要活性基团为伯胺, 江苏常熟佳发化学有限责任公司。

1.2 仪器与设备

差示扫描量热 (DSC) 仪: Q20 型, 美国 TA 公司;

微机控制电子万能试验机: CMT6104 型, 深圳市新三思材料检测有限公司;

扫描电子显微镜 (SEM) : Hitachi SU-1500 型, 日本日立公司;

热重 (TG) 分析仪: ZCT-A 型, 北京精仪高科仪器有限公司。

1.3 试样制备

(1) 二元复配体系浇铸体的制备。

将 TGDDM 与 DDS 按 100 : 50 配制, 得到固化体系 TGDDM / DDS (TS); 将 TGDDM 与 JH 以 100 : 36 配制, 得到混合体系 TGDDM / JH (TJ)。在 60 °C 下脱泡处理 30 min 后, 浇铸于经 60 °C 预热处理 30 min 的钢制模具中, TS 体系按 130 °C / 3 h + 190 °C / 3 h + 210 °C / 2 h、TJ 体系按 70 °C / 2 h + 90 °C / 2 h + 110 °C / 4 h 的阶梯升温程序固化, 固化完毕后降至室温后脱模, 取出树脂浇铸体。

(2) 三元复配体系浇铸体的制备。

将 TGDDM : DDS : JH 分别按 100 : 30 : 10, 100 : 20 : 20 和 100 : 10 : 30 配比组成复配体系, 依次命名为 TSJ-1, TSJ-2 和 TSJ-3。在配制过程中先将 DDS 与树脂在 60 °C 下搅拌 30 min, 随后将 JH 加入混合均匀的 TGDDM / DDS 溶液中再次搅拌, 得到均一的复配体系 TSJ, 将该体系在 60 °C 下脱泡处理 30 min 后, 浇铸于经 60 °C 预热处理 30 min 的钢制模具中, 然后按阶梯升温程序固化, 固化完成后降至室温后脱模, 取出树脂浇铸体。

1.4 性能测试与表征

固化特性测试: 升温速率为 10 °C / min, 样品质量为 5 mg 左右, 坩埚材料为氧化铝, 测试温度范围

为室温 ~ 300 °C。DSC 测试时, 实验均采用氩气保护, 气体流量为 20 mL / min。

弯曲性能测试: 按照 GB / T 2570-1995 将 80 mm × 15 mm × 5 mm 的浇铸体试样以 2 mm / min 的速度进行弯曲强度测试, 测试结果是 5 个样品的均值。

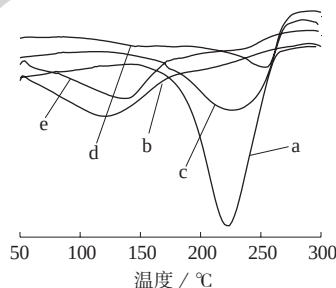
断面形貌观察: 将浇铸体弯曲性能测试后的断面形貌进行处理后, 利用 SEM 观察断面形貌。

TG 分析: 使用 TG 分析仪对不同配方固化体系的热稳定性进行分析, 样品质量为 10 mg, 升温范围为常温 ~ 800 °C, 升温速率为 10 °C / min。

2 结果与讨论

2.1 树脂的固化行为探讨

为了对共混体系的固化行为有一个初步的了解, 同时为了进一步指导固化工艺, 对不同树脂体系进行了 DSC 测试, 曲线如图 1 所示。表 1 为不同树脂体系固化反应特征温度, 其中 T_i 表示固化反应起始温度, T_p 表示固化反应峰值温度, T_e 表示固化反应终止温度。



a—TS ; b—TJ ; c—TSJ-1 ; d—TSJ-2 ; e—TSJ-3

图 1 不同树脂体系 DSC 曲线

表 1 树脂体系 DSC 特征数据

体系	$T_i / ^\circ\text{C}$	$T_p / ^\circ\text{C}$	$T_e / ^\circ\text{C}$	焓变 / ($\text{J} \cdot \text{g}^{-1}$)
TS	189.16	227.45	268.14	627.7
TJ	67.97	131.26	175.90	216.6
TSJ-1	163.70	229.22	269.96	432.6
TSJ-2	142.50	255.65	275.47	142.5
TSJ-3	51.67	138.25	171.87	214.8

由图 1 和表 1 可以看出, TS 体系的 T_i 为 189.16 °C, T_p 为 227.45 °C, T_e 为 268.14 °C, 初始固化温度大于 130 °C, 属于高温固化^[1]; TJ 体系的 T_i 为 67.97 °C, T_p 为 131.26 °C, T_e 为 175.90 °C, T_i 小于 80 °C, 属于中温固化体系。不同体系固化温度的差异和固化剂的结构有很大关系, TS 体系由于 DDS 中存在—SO₂—基团, 对固化反应产生强烈的空间障碍, 导致反应活性低, 固化反应特征温度均较高^[8]; TJ 体系中固化剂 JH 为改性芳香胺, 可能是由

于 JH 中伯胺含量的增加,使 TJ 具有更高的反应活性,更容易与环氧基团发生反应,体系具有较低的固化温度;对于三元复配体系,随着 JH 含量的增加,初始固化温度逐渐降低,当 JH 含量添加至 30 份,初始固化温度降至 50℃左右,可在中低温下固化。TSJ-1 体系的反应温度和 TS 体系相似,表明在该配比下以 DDS 与 TGDDM 的反应为主。当 DDS 和 JH 含量相近时(TSJ-2 体系),初始固化温度降低,而峰值温度高达 255℃,说明当两种固化剂用量相近时,存在有效基团之间的相互竞争,抑制固化反应的进行,使得体系具有较高的固化温度。当 JH 添加量为 30 份时,体系的特征固化温度均下降,使得体系可以实现室温固化,这是由于两种固化剂协同作用,使得体系能在较低温度下发生固化反应。结合热焓变化规律可以看出,TSJ-1 体系的放热焓最接近于 TS 体系;TSJ-2 体系存在有效基团的相互竞争,具有最小放热焓;TSJ-3 体系由于固化剂之间相互促进作用,使得其放热焓大于 TSJ-2 体系,与前面分析结果一致。

2.2 固化体系力学性能分析

不同的固化剂直接影响体系的固化行为,进而影响最终形成的环氧交联结构及其物理性能。弯曲强度是指材料在载荷的作用下产生破裂或达到规定挠度时所受到的最大应力。热固性材料在承受弯曲载荷时,既有拉应力、压应力,还有剪应力,弯曲性能最能反应材料综合性能的优劣,为此,主要以弯曲强度作为评价体系力学性能的参考指标^[9]。对不同固化体系的浇铸体进行弯曲性能测试,结果见图 2。

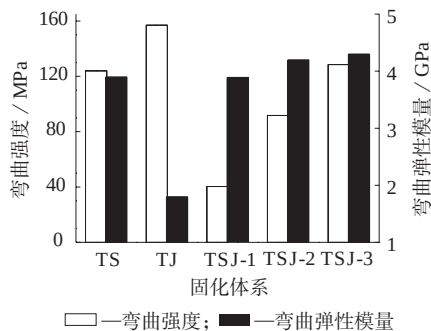


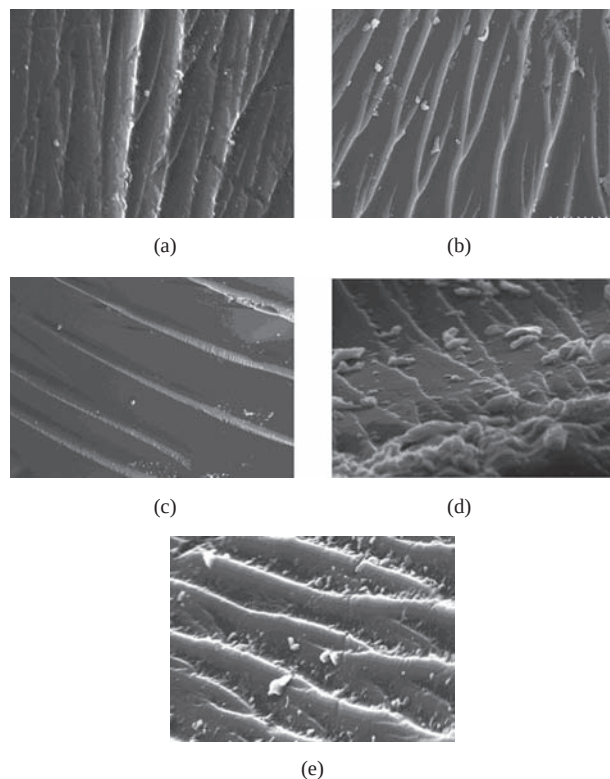
图 2 不同固化体系弯曲性能

从图 2 看出,不同体系弯曲性能差异很大。对于二元复配体系,TS 体系的弯曲强度和弯曲弹性模量分别为 124 MPa 和 3.9 GPa, TJ 体系的弯曲强度和弯曲弹性模量分别为 157 MPa 和 1.8 GPa;对于三元复配体系,弯曲强度和弯曲弹性模量均随

着 JH 含量的增加而增加,当 JH 添加量为 30 份时,体系的弯曲强度和弯曲弹性模量分别为 129 MPa 和 4.3 GPa,相对于 TS 体系弯曲强度提高 4%,弯曲弹性模量提高 10%;相对于 TJ 体系弯曲强度下降 18%,但弯曲弹性模量提高 130%,说明 TSJ-3 体系相对于 TS 体系弯曲性能得到提高,同时改善了 TJ 体系变形量较大的问题,使材料的综合弯曲性能得到提高。这是由于 DDS 与 JH 共同固化多官能团环氧树脂 TGDDM 过程中,由于固化温度较低,在一定程度上缓解了应力集中。同时固化过程中由于固化活化能不同,体系固化速率存在差异,所以在形成交联网络时可能形成非均一的结构,从而形成了微观上非均一连续相结构,这种结构从力学上讲有利于材料弯曲性能的提高。但复配体系在 TSJ-1 和 TSJ-2 两种配比下,两种固化剂未使材料固化完全,或体系中存在未参与反应的 DDS,使得固化物的弯曲性能受到影响。

2.3 断面形貌分析

为了验证前面的推论,从另一个侧面反映材料的弯曲性能的差异,并研究不同体系固化物的破坏机理,对材料的弯曲断面形貌进行了 SEM 测试,结果如图 3 所示。



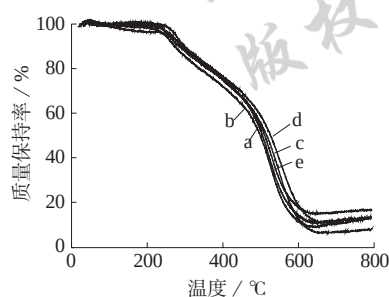
a—TS ; b—TJ ; c—TSJ-1 ; d—TSJ-2 ; e—TSJ-3

图 3 不同固化体系断面 SEM 照片

在受力过程中,树脂断面的微裂纹一旦形成,就会在应力作用下经历扩展、受阻、转向和再扩展的循环过程,断面表面积越大,形成断面所需的表面能越大,也就导致弯曲性能提高。由图 3a 可看出,TS 体系断面河流状沟壑少且呈单向,呈现一般脆性断裂的特性;图 3b 中在断裂面上可以看到 TJ 体系的断面有许多弯曲的河流线,相比 TS 体系的断面增加了断口的总表面积,破坏时将消耗更多的能量,从而提高了固化物的韧性和强度。因此 TJ 体系的弯曲强度高于 TS 体系,与弯曲性能测试结果一致。图 3c 显示体系 TSJ-1 的断面较平滑,沟壑更浅,密集度更差,破坏结构时需要较少的能量,挠度较小,抗弯曲能力差;TSJ-2 体系(图 3d)断面中虽然相对于 TSJ-1 体系断面具有较密集的河流线显示破坏结构需要更多的能量,但在边缘部分可以看到存在相分离情况,影响材料性能;而图 3e 中 TSJ-3 体系断裂面比较粗糙,有大量凹凸不平的棱角和撕裂物,显示出明显的拔起形态,使得材料具有较好的弯曲性能,与测试结果一致。

2.4 热稳定性分析

不同固化体系的 TG 测试结果见图 4,相关热分解温度和残炭率数据见表 2。



a—TS ; b—TJ ; c—TSJ-1 ; d—TSJ-2 ; e—TSJ-3

图 4 不同固化体系的 TG 曲线

表 2 树脂热重分析特征温度

体系	5% 失重温度 / °C	700°C 残炭率 / %
TS	257.6	12.6
TJ	247.5	11.6
TSJ-1	224.6	6.5
TSJ-2	276.3	11.5
TSJ-3	271.2	15.5

不同固化体系的交联密度及固化网络结构的差异,使得材料具有不同的热稳定性^[10]。由图 4 可以看出,所有固化物的热失重主要分为两个阶段进行:第一阶段在 300~500 °C,该阶段的热失重可能是分子间的弱键,如 C—H, C—O—C 等的分解;第二阶段在 500 °C 之后,这一阶段的失重是由于苯

环等裂解造成。对于二元复配体系,TS 和 TJ 体系的 5% 热失重温度分别为 257.6 和 247.5 °C,700 °C 残炭率为 12.6% 和 11.6%;而三元复配体系的 5% 热失重温度差别较大,TSJ-1 体系为 224.6 °C,TSJ-2 为 276.3 °C,TSJ-3 体系为 271.2 °C,随着 JH 含量的增加,5% 热失重温度呈现先增加后减少的趋势,TSJ-3 体系 5% 热失重温度分别相对于 TS 和 TJ 体系增加 13.6 °C 和 23.7 °C;TSJ 体系在 700 °C 的残炭率分别为 6.5%,12.2% 和 5.5%,体系残炭率随着 JH 含量的增加逐渐增加,当 JH 添加量至 30 份时(TSJ-3 体系),体系具有最高的残炭率,为 15.5%。TSJ-2 体系 5% 热失重温度虽最高,但体系的残炭率低于二元复配体系 TS 和 TJ,这可能是由固化过程中两种固化剂之间相互竞争,使得固化物存在多种固化网络结构引起的耐热性能的不稳定;而 TSJ-3 体系高的分解温度和残炭率,是由于复配体系在固化 TGDDM 过程中形成两种固化剂之间的相互促进作用,使得体系形成致密的交联网络,该结构使得 TSJ-3 体系的分解温度和和残炭率均高于二元复配体系 TS 和 TJ,固化物具有优异的耐热性能和热稳定性,与弯曲性能测试结果一致。

3 结论

利用高温固化剂 DDS 和中温固化剂 JH-0420-2 复配固化 TGDDM,通过对两种固化剂比例的调控发现,TSJ 体系在 100 : 10 : 30 的配比时,具有较低的固化特征温度,弯曲强度和弯曲弹性模量分别为 128.5 MPa 和 4.3 GPa,相对于 TS 体系弯曲强度提高 4%、弯曲弹性模量提高 10%,相对于 TJ 体系弯曲弹性模量提高 130%,材料的综合弯曲性能得到提高;热重分析表明,TSJ-3 体系 5% 热失重温度较高,达 271.2 °C,且在 700 °C 时的残炭率大于二元体系 TS 和 TJ。因此,通过 DDS 和 JH 复配固化 TGDDM 得到了中低温固化、高耐热、高强度的固化体系,解决了中低温固化与高耐热性能之间的矛盾。

参考文献

- [1] Yong L, Wei W, Yu C, et al. The effects of polyamic acid on curing behavior, thermal stability, and mechanical properties of epoxy / DDS system[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2013, 127(4):3 213-3 220.
- [2] Zhang J, Guo Q, Fox B. Thermal and mechanical properties of a dendritic hydroxyl-functional hyperbranched polymer and tetrafunctional epoxy resin blends[J]. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 2010, 48(4):417-424.

- [3] Gu A. Novel high performance RTM bismaleimide resin with low cure temperature for advanced composites[J]. *Polymers for Advanced Technologies*, 2005, 16(7):563-566.
- [4] Cheng J, Li J, Zhang J Y. Curing behavior and thermal properties of trifunctional epoxy resin cured by 4,4'-diaminodiphenyl sulfone[J]. *Express Polymer Letters*, 2009, 3:501-509.
- [5] 甘文君,余英丰. 热塑性 PEI 改性 TGDDM 环氧树脂的相分离研究 [J]. *工程塑料应用*, 2003, 31(1):5-8.
Gan Wenjun, Yu Yingfeng. Study on the phase separation of TGDDM epoxy resin modified[J]. *Engineering Plastics Application*, 2003, 31(1):5-8.
- [6] Calafel M I, Calahorra E, Remiro P M, et al. Phase behavior and morphology in epoxy resin / poly(L-lactide) blends: Comparison with epoxy resin / poly(L, D-lactide) blends[J]. *Colloid and Polymer Science*, 2010, 288(12-13):1 281-1 291.
- [7] Chen H, Lu R, Li P, et al. Cure and thermal stability of poly (amide-amidic acid)-cured tetraglycidyl 4,4'-diaminodiphenylmethane[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2012, 125(4):2 854-2 860.
- [8] Mustafa M F, Cook W D, Schiller T L, et al. Curing behavior and thermal properties of TGDDM copolymerized with a new pyridine-containing diamine and with DDM or DDS[J]. *Thermochimica Acta*, 2014, 575:21-28.
- [9] 王志远,陈刚,郑志才,等. 固化温度和后处理温度对 EP 碳 / 布复合材料弯曲性能的影响 [J]. *工程塑料应用*, 2011, 39(4):22-25.
Wang Zhiyuan, Chen gang, Zheng Zhicai, et al. Effects of curing temperature and post-treatment temperature on flexural properties of epoxy resin / carbon-cloth composites[J]. *Engineering Plastics Application*, 2011, 39(4):22-25.
- [10] Delor-Jestin F, Drouin D, Cheval P Y, et al. Thermal and photochemical ageing of epoxy resin-Influence of curing agents[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2006, 91(6):1 247-1 255.

长春经开区倾力发展以聚乳酸为主的生物制造产业

2014 年,吉林省政府发布了“禁塑令”(第 244 号令),自 2015 年 1 月 1 日起,在全省范围内禁止生产和销售提供一次性不可降解塑料购物袋、塑料餐具,推广使用聚乳酸生物基产品。据估算,吉林省购物袋年消费量 3 万 t 左右,一次性塑料餐具年消费量 1 500 t 左右,如果全部替换成生物可降解材料制品,按现有价格,就是一个 10 亿元以上的市场。吉林省、长春市抓住机遇,把发展聚乳酸生物制造产业作为经济转型升级的突破口,扎扎实实抓好各项落实工作。

吉林省地处松辽平原,是全国闻名的农业大省和林业大省,生物质资源相当丰富,年可收集秸秆、稻壳、林业剩余物等资源 9 400 多万 t,其中,玉米秸秆 3 000 多万 t。

吉林省在生物质产业发展方面取得了重大进展,已走在国内前列,在国际上也占有重要地位。长春经济技术开发区生物基材料产业创新基地,是吉林省生物质经济和长春经开区百万吨聚乳酸及百万吨下游制品,百万吨生物化工醇产业化的核心区和起步区。

长春盛达生物材料有限公司(江苏华盛全资子公司)总经理张光军说:“这 8 条生产线,3 000 t(生物可降解塑料购物袋)的产能,是江苏华盛试水国内市场的第一步。”

国内主要的聚乳酸生产企业——浙江海正集团,在长春经济技术开发区生物基材料产业创新基地投资建设年产 1 500 t 生物全降解塑料制品的同时,还在谋划一个年产 5 万 t 聚乳酸的项目。

山西金晖(国内 PBAT 生物降解塑料主要生产企业)、长春益田(拥有聚乳酸核心技术的企业)已经建成投产;吉林亿阳升(聚乳酸高端制品生产企业)、长春恒鑫、长春华芝路等 5 个项目即将投产;中粮集团 10 万 t 聚乳酸中的 3 万 t 起步项目以及与其它企业合作的 3 万吨下游制品项目已经落位。

这些项目涉及了从聚乳酸原料、改性料到下游制品生产的主要国内知名企业,具备了比较完整的产业发展链条。

目前,可降解的一次性购物袋和餐盒等相关产品已经陆续投放市场。

同时,世界著名的生物化工企业美国 natureworks(聚乳酸生产企业)、德国巴斯夫(PBAT 生产企业)、意大利康泰斯(纤维素乙醇生产企业)、美国杜邦(酶制剂生产企业)、丹麦诺维信(酶制剂生产企业),国内的上海同杰良(聚乳酸纤维及汽车内饰等高端材料生产企业)、凯赛(高端生物基材料生产企业)、浙江鑫富(PBAT 生产企业)、新疆蓝山屯河(PBAT 生产企业)等也在与吉林省、长春市开展深入洽谈,合作意愿都比较强烈。

吉林省以聚乳酸为核心的生物质产业初战告捷,取得了令人可喜的成果。
(吉林日报)

兰蒂奇特种尼龙亮相印度塑料展

兰蒂奇集团亮相 2015 印度塑料展,集中展示其 RADILON 和 RADISTRONG 尼龙系列产品。据悉,这是其第四次现身印度塑料展,而从 2006 年起,兰蒂奇改性塑料公司便出现在印度市场。

印度塑料展是塑料行业重要的国际展会之一。根据印度塑料基金会发布的公告,在 2013 到 2020 年间,印度的塑料消耗量将从 1 200 万 t 到 2 000 万 t,而塑料加工机器也将从 11 万台增长到 18 万台。

“在新兴国家中,印度对我们的业务领域起着极为重要的作用,”兰蒂奇塑料业务部印度总经理 Silvio Dorati 表示,“在我们所谈论的这一区域内,塑料需求在未来几年的增长率将达到 6% 左右。同时,汽车、电子/电器、建筑和基础设施等行业正强劲增长,并将为我们的工程塑料业务带来更为可喜的发展。对于基础产品和最新的尼龙系列产品来说,我们拥有良好的市场发展空间。”
(雅式橡塑网)