

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2014.11.002

超支化聚合物增韧改性环氧树脂的研究

张博,王汝敏,江浩,强雪原,刘翔

(西北工业大学应用化学系,西安 710129)

摘要: 通过有核一步法,合成了端羧基超支化聚酯(CHP),然后与环氧氯丙烷经环氧化反应制备了端环氧基超支化聚酯(EHP),并制备了EHP改性环氧树脂(EP)体系。利用傅立叶变换红外光谱法、核磁共振氢谱法、凝胶渗透色谱法、差示扫描量热法、热变形温度分析、热失重分析、扫描电子显微镜等对EHP结构、改性EP体系固化工艺、力学性能、热性能等进行了研究。结果表明,合成了预期结构的EHP,数均分子量为1908 g/mol,黏度为1522.5 mPa·s;当EHP含量为15 g时,改性EP体系的性能最佳,其冲击强度和弯曲强度分别为50.4 kJ/m²,201.0 MPa,较改性前分别提高了213%,37%;热变形温度为147.5℃,热失重10%时的温度为360℃,较改性前分别下降了9%,7.7%。

关键词: 环氧树脂;超支化聚合物;增韧;改性

中图分类号: TQ322.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2014)11-0006-05

Study on Toughening Modification of Epoxy Resin Modified by Hyperbranched Polymer

Zhang Bo, Wang Rumin, Jiang Hao, Qiang Xueyuan, Liu Xiang

(Department of Applied Chemistry, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710129, China)

Abstract: Epoxy-end hyperbranched polyester(EHP) was successfully synthesized via the epoxidized reaction between epichlorohydrin and carboxy-end hyperbranched polyester(CHP) obtained by one-step process with core monomers. Furthermore, EHP modified epoxy resin(EP) system was prepared. The structure of EHP was analyzed by fourier transform infrared spectroscopy, nuclear magnetic resonance hydrogen spectroscopy and gel permeation chromatography. The curing process, mechanical properties and thermal properties of the modified EP system was studied by differential scanning calorimetry, heat distortion temperature analysis, thermogravimetric analysis and scanning electron microscope. The results reveal that the expected structure EHP is successfully synthesized with the number average molecular weight of 1908 g/mol and viscosity of 1522.5 mPa·s. When the EHP content is 15 g, the modified EP system shows the best properties. Compared with unmodified EP system, the impact strength is 50.4 kJ/m² and increased by 213%, the bending strength is 201.0 MPa and increased by 37%, but the heat distortion temperature is 147.5℃ and reduced by 9%, the temperature of thermal weight loss 10% is 360℃ and reduced by 7.7%.

Keywords: epoxy resin; hyperbranched polymer; toughening; modification

环氧树脂(EP)作为三大热固性树脂之一,具有力学性能优良、固化收缩率小、粘结性强、耐腐蚀性好等特点,作为涂料、胶粘剂、层压材料、浇铸料、模压料、灌封料等得到广泛应用。但由于EP固化后存在质脆、耐冲击性差等缺点,限制了其在航空航天等高新技术领域的应用。因此采用新方法、新工艺对其进行增韧改性,是当前研究的重点之一^[1-2]。

EP增韧可以通过加入能引起塑性变形的增韧剂而达到,如橡胶增韧等。但由于橡胶含有不饱和键,在高温和有氧条件下易降解老化,降低了EP的耐热性和耐介质性^[3-4]。超支化聚合物因具有黏度低、官能度高、链缠结少和溶解性好等优点,在提高EP韧性和工艺性的同时不影响其耐热性^[5]。R. J.

Varley等^[6]利用脂肪族超支化聚合物有效地提高了EP的韧性,但是其强度有所下降。为了得到兼具增韧和增强作用的改性剂,笔者合成了具有一定刚性的芳香族端羧基超支化聚酯(CHP),然后通过对其端基环氧化改性来调整其极性,得到端环氧基超支化聚酯(EHP),研究了EHP改性EP体系的固化工艺、力学性能和热性能等。

1 实验部分

1.1 主要原材料

偏苯三酸酐(TMA):分析纯,西安昊天化玻仪

联系人:王汝敏,教授,博士生导师,主要从事高分子材料及其复合材料的研究

收稿日期:2014-08-19

器有限公司;

一缩二乙二醇 (DEG): 分析纯, 天津福晨精细化工有限公司;

二甲苯 (DMB): 分析纯, 西安化学试剂厂;

钛酸四丁酯 (TBT): 分析纯, 天津基准化学试剂有限公司;

四甲基溴化铵 (CT-3): 分析纯, 天津光复精细化工有限公司;

环氧氯丙烷 (ECH): 分析纯, 天津达森化工有限公司;

EP: 工业级, 环氧值 $0.48 \sim 0.54 \text{ mol}/(100 \text{ g})$, 岳阳石油化工总厂;

4,4'-二氨基二苯砜 (DDS): 工业级, 国药集团化学试剂有限公司。

1.2 主要仪器与设备

傅立叶变换红外光谱 (FTIR) 仪: WQF-310 型, 北京第二光学仪器厂;

核磁共振 (NMR) 仪: FX-90Q 型, 美国 Varian 公司;

凝胶渗透色谱 (GPC) 仪: 1515 型, 美国 Waters 公司;

高剪切黏度计: CAP2000+ 型, 美国 Brookfield 公司;

差示扫描量热 (DSC) 仪: MDSC2910 型, 美国 TA 公司;

微机控制电子万能试验机: CMT6303 型, 深圳新三思材料检测有限公司;

摆锤冲击试验机: ZBC-50B 型, 深圳新三思材料检测有限公司;

热变形温度 (HDT) 测定仪: XRW-300HB 型, 承德市大加仪器有限公司;

热失重 (TG) 分析仪: Q-50 型, 美国 TA 公司;

扫描电子显微镜 (SEM): VEGA 3 LMH 型, 泰思肯贸易有限公司。

1.3 实验方法

(1) EHP 的合成。

实验采用有核一步法合成 CHP^[7], 然后对其端基进行环氧化改性得到 EHP, 合成路线如图 1 所示。

(2) 试样制备。

改性 EP 体系各组分配比如表 1 所示。按表 1 不同配比混合 EHP, DDS 和 EP, 在 130°C 熔融预聚 30 min, 然后缓慢而连续地浇入预热并涂有脱模剂的模具中。在 130°C 真空烘箱中真空脱泡 30 min 后,

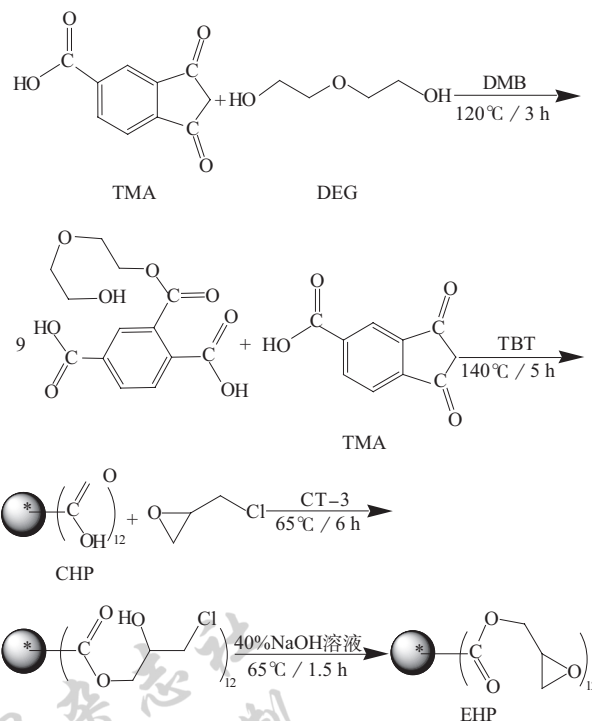


图 1 EHP 的合成反应

按照 $150^\circ\text{C}/1 \text{ h} \rightarrow 180^\circ\text{C}/1 \text{ h} \rightarrow 200^\circ\text{C}/2 \text{ h}$ 工艺固化。固化物自然冷却至室温, 经切割、打磨得到 EHP 改性 EP 浇铸体标准试样。

表 1 改性 EP 体系各组分配比

组分	试样编号						g
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]	6 [#]	
EHP	0	5	10	15	20	30	
DDS	30	30	30	30	30	30	
EP	100	100	100	100	100	100	

1.4 性能测试与表征

FTIR 分析: 采用涂膜法制样, 波数范围为 $400 \sim 4000 \text{ cm}^{-1}$;

$^1\text{H-NMR}$ 分析: 内标为四甲基硅烷 (TMS), 溶剂为氘化二甲基亚砜;

GPC 分析: 测定 EHP 的分子量和分子量分布, 流动相为四氢呋喃, 测定温度为 25°C ;

黏度测定: 温度为 25°C , 转子转速为 $20 \text{ r}/\text{min}$;

DSC 分析: 氮气气氛, 升温速率分别为 $5, 10, 15^\circ\text{C}/\text{min}$;

弯曲强度和冲击强度按 GB/T 2567-2008 测定;

HDT 按 GB/T 1634.2-2004 中 A 法测定;

TG 分析: 氮气气氛, 升温速率为 $10^\circ\text{C}/\text{min}$;

SEM 分析: 用 SEM 观察冲击断面喷金后断面的形貌。

2 结果与讨论

2.1 EHP 的表征

(1) FTIR 分析。

图2是TMA, CHP, EHP的FTIR谱图。

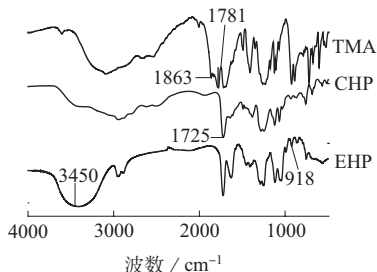


图2 TMA, CHP, EHP的FTIR谱图

由图2可知,在TMA曲线上,1863 cm^{-1} 和 1781 cm^{-1} 处酸酐的特征吸收峰在CHP曲线上消失,且在CHP曲线上,1725 cm^{-1} 处出现酯基上羰基的伸缩振动峰,表明酸酐开环形成了酯基;在EHP曲线上,918 cm^{-1} 处环氧基的特征吸收峰表明得到了末端带有环氧基团的超支化聚酯,而3450 cm^{-1} 处羟基峰是由于体积位阻效应,环氧化反应不完全,部分环氧基已开环形成了羟基所致。

(2) ^1H -NMR 分析。

图3是EHP的 ^1H -NMR谱图。

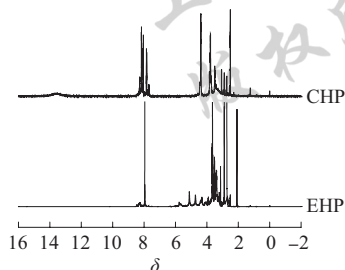


图3 CHP, EHP的 ^1H -NMR谱图

由图3可知,在CHP曲线上, $\delta=13.5$ 处为羧基的质子峰;在EHP曲线上, $\delta=4.7 \sim 5.1$ 处为与环氧基相连的亚甲基质子峰, $\delta=3.1 \sim 3.3$ 处为环氧基上次甲基的质子峰, $\delta=2.7 \sim 2.9$ 处为环氧基上亚甲基的质子峰;在EHP曲线上,羧基质子峰消失,环氧基特征峰出现,表明合成了预期结构的EHP,其理想结构如图4所示。

(3) 分子量和黏度测定。

图5是EHP的GPC谱图。由图5可知,EHP溶液流出时间在12~25 min之间,峰值位于21 min;EHP的数均分子量为1908 g/mol,分子量分布为1.5,分布较宽。测得25℃时EHP的黏度为1522.5 $\text{mPa} \cdot \text{s}$,黏度较小。

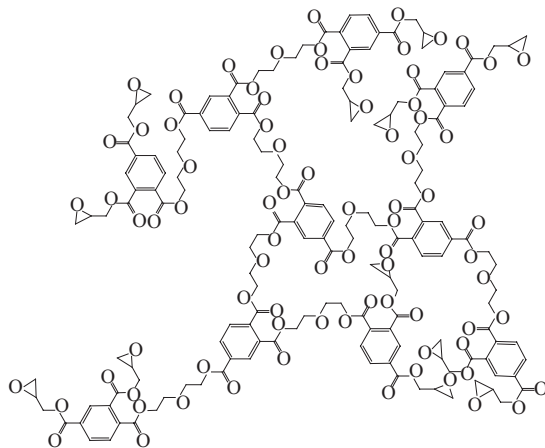


图4 EHP的理想结构

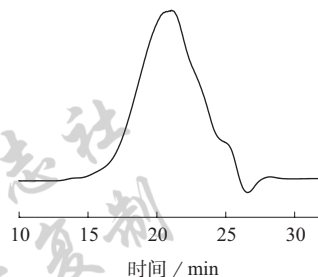


图5 EHP的GPC谱图

2.2 改性EP体系的固化工艺分析

EP固化涉及许多反应,机理复杂,借助于DSC曲线研究其固化反应是一种简单且有效的方法。EHP改性EP体系的固化反应主要是EP和DDS之间的反应,而含量较少的增韧剂EHP对改性EP体系的固化反应的影响较小。因此,笔者通过研究EHP含量为15 g的4[#]试样的DSC曲线,分析EHP改性EP体系的固化工艺。4[#]试样在不同升温速率下的DSC放热曲线如图6所示,相应的特征温度如表2所示。

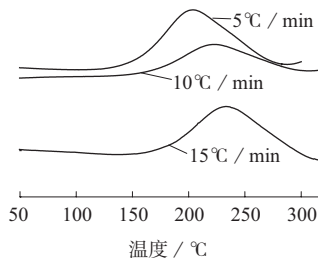


图6 4[#]试样不同升温速率下的DSC曲线

表2 4[#]试样在不同升温速率下的DSC曲线特征温度

升温速率 / ($^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$)	峰始温度 / $^{\circ}\text{C}$	峰顶温度 / $^{\circ}\text{C}$	峰终温度 / $^{\circ}\text{C}$
5	121.7	203.4	257.3
10	125.7	221.5	306.3
15	128.5	232.9	318.0

由图6、表2可知,4[#]试样的固化反应为放热单

峰;随着升温速率的增加,固化反应的放热峰逐渐平缓且向高温方向移动,试样内部温度与环境温度差导致的热滞后现象变得更明显。

采用温度-升温速率外推法可估算改性 EP 体系的固化工序条件。以 4[#] 试样为例,分别以峰始温度、峰顶温度和峰终温度对升温速率作图,线性拟合得到 4[#] 试样的温度-升温速率拟合直线,如图 7 所示。

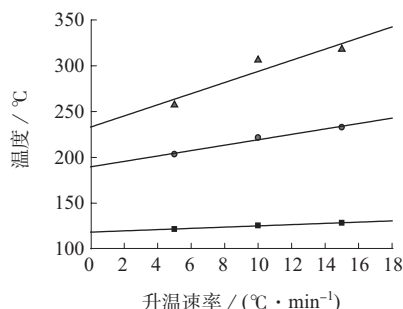


图 7 4[#] 试样的温度-升温速率拟合直线

将温度-升温速率拟合直线外推至升温速率为 0 时,得到 4[#] 试样的峰始温度、峰顶温度和峰终温度,即对应 4[#] 试样的凝胶温度、固化温度和后处理温度,分别为 118.5, 189.8, 233.2 °C。故 4[#] 试样的理论固化温度以 120 ~ 190 °C 为宜。通过实验室前期探索及大量实验结果分析,固化工序为 150 °C / 1 h → 180 °C / 1 h → 200 °C / 2 h 时,固化反应比较完全,力学性能较好。

2.3 改性 EP 体系的力学性能测试

改性 EP 体系中, EHP 兼具增韧和增强作用,同时对耐热性的损失较小。EHP 含量对改性 EP 体系性能的影响如表 3 所示。

表 3 EHP 含量对改性 EP 体系力学性能的影响

试样编号	冲击强度 / (kJ·m ⁻²)	弯曲强度 / MPa
1 [#]	16.1	146.4
2 [#]	30.0	174.9
3 [#]	40.3	182.7
4 [#]	50.4	201.0
5 [#]	30.7	165.4
6 [#]	28.3	152.5

由表 3 可知,改性 EP 体系的冲击强度和弯曲强度较改性前有明显提高,且随着 EHP 含量的增加呈先增大后减小的趋势。EHP 含量对冲击强度和弯曲强度的影响是改性 EP 体系中刚性苯环、EHP 分子内空穴和交联密度共同作用的结果:(1) 随着 EHP 含量的增加,可以吸收大量断裂能的分子内空穴增加,韧性提高;(2) 刚性苯环的含量随着 EHP 含量的增加而增大,使韧性降低;(3) 随着 EHP 含量的

增加,改性 EP 体系的相对环氧值下降,导致相对交联密度下降;这 3 种效应的相互作用使改性 EP 体系的韧性存在最大值^[8]。当 EHP 含量为 15 g 时,改性 EP 体系的冲击强度和弯曲强度达到最大值,分别为 50.4 kJ/m², 201.0 MPa,较改性前分别提高了 213%, 37%。

2.4 改性 EP 体系的热性能测试

EHP 含量对改性 EP 体系 HDT 的影响如图 8 所示。

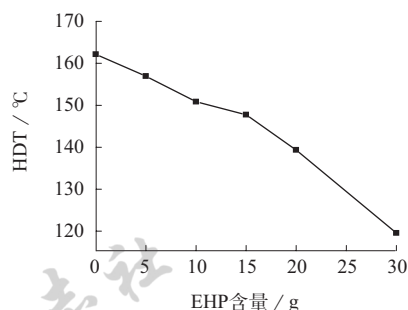


图 8 EHP 含量对改性 EP 体系 HDT 的影响

由图 8 可知,随着 EHP 含量的增加,改性 EP 体系的 HDT 下降。这是由于改性 EP 体系内部相对空穴密度增加、交联密度下降,导致体系中分子活动能力增加所致。当 EHP 含量为 15 g 时, HDT 为 147.5 °C,较改性前下降 9%。

图 9 是 4[#] 试样的 TG 曲线,相应的特征温度如表 4 所示。

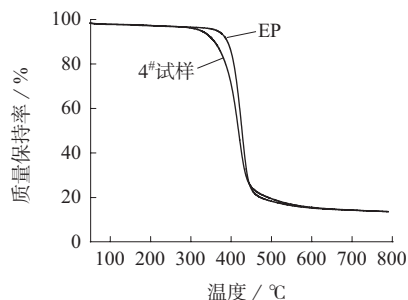


图 9 4[#] 试样的 TG 曲线

表 4 4[#] 试样的 TG 曲线特征温度

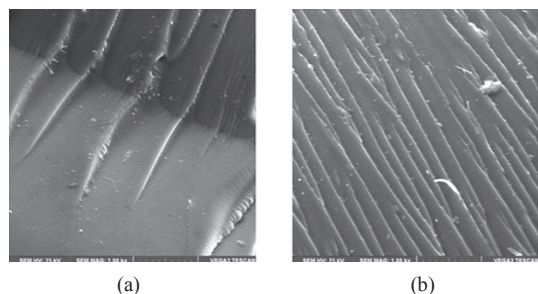
项目	热失重 5% 时的温度 / °C	热失重 10% 时的温度 / °C	最大分解速率时的温度 / °C	600 °C 时的质量保持率 / %
EP	364	390	425	15.3
4 [#] 试样	324	360	416	15.6

由图 9、表 4 可知,4[#] 试样的热稳定性较改性前略有下降。从室温到热失重 5% 时的温度之间的热失重主要是试样中吸附或聚合时带进去的小分子物质所致;热失重 5% 到热失重 10% 之间的温度区间的热失重主要是改性 EP 固化物主链开始裂解所致;600 ~ 800 °C 之间主要发生炭化、裂解过程,质量保持

率为15.6%主要归因于含氮固化剂DDS;最大热分解速率时的温度达416℃,表明改性EP体系具有较高的热稳定性;与改性前相比,改性EP体系热失重10%时的温度下降7.7%,最大热分解速率时的温度下降2.1%,600℃时的质量保持率提高2.0%。

2.5 增韧机理探讨

1[#]和4[#]试样冲击断面放大1000倍的SEM照片如图10所示。



a—1[#]试样;b—4[#]试样

图10 1[#]和4[#]试样冲击断面的SEM照片

由图10可知,1[#]试样的断面光滑,有裂纹,是典型的脆性断裂;而4[#]试样的断面模糊,不存在明显的相分离,且冲击断面出现大量抽丝和山脊状形貌,其增韧机理可用原位增韧机理来解释^[9-10]。由于EHP含有环氧端基,因而与EP基体具有很好的相容性,在体系固化过程中EHP逐渐从体系中分离,以粒子形式存在于EP基体中而形成均匀的微相分离结构,相分离的两相受力时产生屈服形成凸棱状,并有部分脱落形成丝状物,伴随能量的吸收,起到增韧作用。刚性的偏苯三酸酯基团相当于原位均匀分散的有机刚性粒子,起到增强的作用。因此,在改性EP体系中,EHP兼具增韧和增强的作用。

3 结论

(1)采用有核一步法合成了CHP,经端基环氧氧化得到预期结构的EHP;EHP数均分子量为1908 g/mol,黏度为1522.5 mPa·s。

(2)EHP改性EP体系的工艺性良好,固化工艺为150℃/1h→180℃/1h→200℃/2h。

(3)EHP对EP具有明显的增韧增强效果。当EHP含量为15 g时,改性EP体系的性能最佳,冲

击强度、弯曲强度分别为50.4 kJ/m²,201.0 MPa,分别提高了213%,37%;HDT为147.5℃,热失重10%时的温度为360℃,较改性前分别下降了9%,7.7%;改性EP体系冲击断面具有明显的韧性断裂特征。

参考文献

- [1] Dittanet P, Pearson R A. Effect of bimodal particle size distributions on the toughening mechanisms in silica nanoparticle filled epoxy resin[J]. Polymer, 2013, 54(7):1832-1845.
- [2] Ogasawara T, Moon S Y, Inoue Y, et al. Mechanical properties of aligned multi-walled carbon nanotube / epoxy composites processed using a hot-melt prepreg method[J]. Composites Science Technology, 2011, 71(16):1826-1833.
- [3] Yahyaie H, Ebrahimi M, Tahami H V, et al. Toughening mechanisms of rubber modified thin film epoxy resins[J]. Progress in Organic Coatings, 2013, 76(1):286-292.
- [4] Dadfar M-R, Ghadami F. Effect of rubber modification on fracture toughness properties of glass reinforced hot cured epoxy composites[J]. Materials & Design, 2013, 47:16-20.
- [5] Yang Jiaoping, Feng Qingping, Chen Zhenkun, et al. Superiority of nanosized over micro-sized hyperbranched polymer second phase in modifying brittle epoxy resin[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2011, 119(2):863-870.
- [6] Huang X, Heo M S, Yoo J W, et al. Hyperbranched aliphatic polyether esters by ring-opening polymerization of epoxidized 2-hydroxyethyl methacrylate[J]. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 2014, 52(12):1643-1651.
- [7] Zhang Daohong, Jia Demin. Synthesis of novel low-viscosity liquid epoxidized aromatic hyperbranched polymers[J]. European Polymer Journal, 2006, 42(3):711-714.
- [8] Foix D, Serra A, Amparore L, et al. Impact resistance enhancement by adding epoxy ended hyperbranched polyester to DGEBA photocured thermosets[J]. Polymer, 2012, 53(15):3084-3088.
- [9] Zhang Daohong, Jia Demin. Toughness and strength improvement of diglycidyl ether of bisphenol-A by low viscosity liquid hyperbranched epoxy resin[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2006, 101(4):2504-2511.
- [10] Yang Xin, Huang Wei, Yu Yunzhao. Epoxy toughening using low viscosity liquid diglycidyl ether of ethoxylated bisphenol-A[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2012, 123(4):1913-1921.

中蓝晨光院获整车绿色通行证

近日,经IATF国际汽车特别工作组批准,SGS认证公司向中国化工集团公司所属中蓝晨光院颁发了具有国际互认性的ISO/TS 16949:2009质量管理体系证书,认证范围为汽车用改性聚合材料的设计和生。该证书将为中蓝晨光院工程塑料事业部产品进入汽车整车厂体系提供保障,同

时也标志着中蓝晨光院已经取得了汽车领域高端市场的绿色通行证。ISO/TS 16949:2009汽车行业标准是当前世界各国在质量管理方面理论和实践经验总结的结晶。改性塑料企业作为汽车生产商的供应链之一,建立并通过ISO/TS 16949质量管理体系认证是进入汽车行业的关键环节。

(工程塑料网)