

# 树状大分子聚酰胺-胺固化环氧树脂性能研究

赵粉娟 郭秀生 于德梅 胡加娟

(西安交通大学应用化学系, 西安 710049)

**摘要** 采用发散法由乙二胺和丙烯酸甲酯合成了树状聚酰胺-胺(PAMAM)。以 PAMAM 作为环氧树脂(EP)的固化剂, 用差示扫描量热法确定其固化工艺及固化物的玻璃化转变温度( $T_g$ ), 探讨了树状 PAMAM 用量对固化物力学性能的影响。结果表明, PAMAM 与 EP 的质量比为 0.26 时, 固化物的力学性能最佳, 其冲击强度为  $166.43 \text{ kJ/m}^2$ , 拉伸强度为  $43.54 \text{ MPa}$ ; 明显高于低分子量聚酰胺/EP 固化物的冲击强度和拉伸强度。

**关键词** PAMAM 环氧树脂 固化 力学性能

聚酰胺-胺(PAMAM)树状大分子具有结构规整、高度支化、单分散性及高表面官能团密度等特性, 引起许多领域研究人员的极大兴趣和关注<sup>[1]</sup>。与传统的线性大分子相比, 可以严格控制 and 设计 PAMAM 分子大小、结构和官能团, 以满足不同的目的和要求。现已在纳米材料、催化剂、分子自组装、表面活性剂、生物医学等领域展现出自己独特的应用优势<sup>[2-5]</sup>。

环氧树脂(EP)具有力学强度高、粘附力强、成型收缩率低、化学性能稳定和成本低廉等优点而大量应用于电气、半导体电子、特种涂料和航空航天等高科技领域<sup>[6]</sup>。EP 常用脂肪族多元胺类作固化剂, 但其挥发性大、毒性大, 而酸酐类固化剂适用期长, 固化温度高, 且部分固体酸酐与高粘度的 EP 混合困难<sup>[7-8]</sup>。因此, 开发新型无污染、固化温度适中、与树脂相容性好的 EP 固化剂成为研究的热点。近年来, 树状大分子对 EP 固化改性研究引起了国内外科学界的广泛关注<sup>[9]</sup>, 改性研究主要集中在固化动力学方面<sup>[10-11]</sup>, 对固化性能的研究报道还比较少。笔者采用发散法合成了外围带有多个活泼氢原子的树状大分子 4.0 代(4.0G, 下同) PAMAM, 以其作为 EP 固化剂, 研究 PAMAM 的用量对固化物力学及热性能的影响。

## 1 实验部分

### 1.1 主要原材料

乙二胺: 分析纯, 天津市福晨化学试剂厂;

丙烯酸甲酯: 分析纯, 天津市科密欧化学试剂开发中心;

甲醇: 分析纯, 天津市科密欧化学试剂有限公司;

双酚 A 型 EP: E-44, 工业级, 环氧值 0.44, 蓝星树脂有限责任公司。

### 1.2 设备及仪器

核磁共振谱仪: AVANCE300MHz 型, 德国 Bruker 公司;

红外光谱(IR)仪: AVATAR 360FT-IR 型, 美国 Nicolet 公司;

差示扫描量热(DSC)仪: DSC200PC 型, 德国耐驰公司;

电子万能试验机: 6503 型, 深圳新三思材料检测公司;

冲击试验机: XJJ-50 型, 承德普惠检测设备制造有限公司。

### 1.3 试样制备

#### (1) 树状 PAMAM 的合成

采用发散法<sup>[12]</sup>合成树状大分子 PAMAM。① 0.5G: 将乙二胺 9.0 g (0.16 mol) 溶入适量甲醇后加入到带有磁力搅拌器和冷凝管的三口烧瓶中, 搅拌过程中缓慢滴加丙烯酸甲酯 103.2 g (1.2 mol), 待丙烯酸甲酯滴完, 于  $27^\circ\text{C}$  中速搅拌反应 24 h。反应结束, 减压蒸馏除去甲醇和过量的丙烯酸甲酯。② 1.0G: 将 0.5G PAMAM 51 g (0.13 mol) 溶入适量甲醇后加入到带有磁力搅拌器和冷凝管的三口烧瓶中, 搅拌过程中缓慢滴加乙二胺 60.6 g (1.04 mol), 待乙二胺滴完, 于  $27^\circ\text{C}$  中速搅拌反应 30 h。反应结束, 减压蒸馏除去溶剂甲醇和过量的乙二胺。使用 1.0G 产物重复①、② Michael 加成和酰胺化的反应步骤, 即可得到端基为胺基的 4.0G 的树状大分子 PAMAM, 相对分子质量约为 6900。

#### (2) 浇铸固化物的制备

将 4.0G 树状大分子 PAMAM 与 EP 分别按质量 0.13、0.19、0.26、0.32、0.38 混合均匀, 超声脱

泡后倒入模具中, 在 80 ℃ 条件下固化 4 h 成型, 再于 110 ℃ 固化 1 h。

#### 1.4 性能测试与表征

DSC 测试: 取约 10 mg 反应混合物装入铝制样品皿中进行测试, 温度范围 25 ~ 200 ℃, 升温速率分别为 2、5、10、15 ℃/min; 固化物升温速率定为 10 ℃/min;

拉伸强度按 GB/T 1040.2-2006 进行测试, 拉伸速率为 5 mm/min;

冲击强度按 GB/T 1043-1993 进行测试。

## 2 结果与讨论

### 2.1 树状 PAMAM 的核磁谱

对合成的 1.0G PAMAM 进行核磁( $^1\text{H}$ -NMR)表征, 结果如图 1 所示。图 2 为 1.0G PAMAM 的结构示意图。由图 1 可以得出, 位移  $a, b, c, d, e, f$  依次为 2.47、2.70、2.36、3.26、2.78、1.81。1.0G 产物合成过程中经历了一步酰胺化反应, 低场区出现的峰对应于生成的酰胺键上的氢。

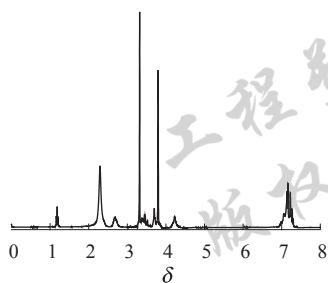


图 1 1.0G PAMAM 的  $^1\text{H}$ -NMR 谱图

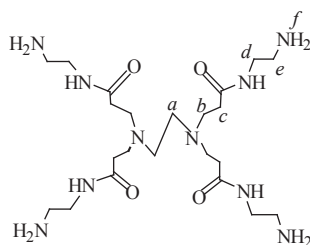


图 2 1.0G PAMAM 的结构示意图

图 1 中 6 种 H 峰面积 ( $S$ ) 之比为  $S_a:S_b:S_c:S_d:S_e:S_f = 4.97:10.35:10.32:12.44:10.35:10.00 \approx 1:2:2:2:2:2$ , 理论氢原子数比为 2:4:4:4:4:4, 正好等于上述峰面积比。分析表明, 合成的 1.0G PAMAM 结构与理论相符合。更高代数的 PAMAM 由于其成分复杂, 分离提纯较困难, 不做详细分析。

### 2.2 PAMAM 的 IR 光谱

图 3 为 4.0G PAMAM 型树状大分子的 IR 谱图。由图 3 可以看出,  $3270\text{ cm}^{-1}$  是  $-\text{NH}_2$  的伸缩振动吸收峰;  $2943.3\text{ cm}^{-1}$  和  $2845.5\text{ cm}^{-1}$  分别是

$-\text{CH}_2-$  的不对称伸缩振动和对称伸缩振动吸收峰;  $1653.9\text{ cm}^{-1}$  和  $1549.4\text{ cm}^{-1}$  分别是酰胺 I 谱带 ( $\nu_{\text{C=O}}$ ) 和酰胺 II 谱带 ( $\delta_{\text{NH}} + \nu_{\text{CN}}$ ) 的吸收峰;  $1466.3\text{ cm}^{-1}$  和  $1355.1\text{ cm}^{-1}$  是  $-\text{CH}_2-$  的弯曲振动 ( $\delta_{\text{as}}$ );  $1117.6\text{ cm}^{-1}$  和  $943.6\text{ cm}^{-1}$  分别为伯胺和叔胺的伸缩振动 ( $\nu_{\text{CN}}$ ) 的吸收峰。分析表明, 4.0G PAMAM 中含有一  $\text{NH}_2$ 、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{C=O}$  等基团, 与理论结构相吻合。

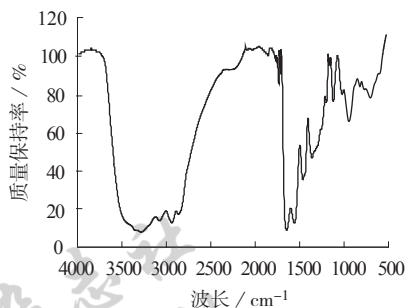
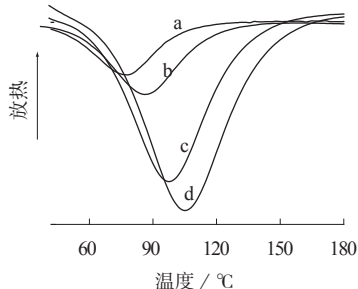


图 3 4.0G PAMAM 的 IR 谱图

### 2.3 固化温度制定

EP 的固化是固化剂分子的活性氢与 EP 分子中的环氧官能团发生的开环聚合反应。树状 PAMAM 上具有大量的胺基活性氢, 因此可以与环氧官能团发生开环聚合。固化条件对 EP 的力学、热性能等有较大影响。因而需要制定合适的固化条件。为此, 对树状 PAMAM/EP 混合物进行了升温速率 ( $\phi$ ) 分别为 2、5、10、15 ℃/min 的 DSC 扫描, 结果如图 4 所示。由图 4 可以看出, 固化反应的特征温度与升温速率有密切的关系, 固化起始温度和峰值温度随  $\phi$  提高而增加, 固化温度范围变宽, 这是因为升温速率增加, 焓越大, 即单位时间产生的热效应增大, 热惯性也越大, 产生的温度差就越大, 固化反应放热峰相应地向高温移动。



a—2 ℃/min; b—5 ℃/min; c—10 ℃/min; d—15 ℃/min

图 4 不同升温速率下的 PAMAM/EP 固化 DSC 曲线

表 1 列出了由 DSC 曲线得到不同  $\phi$  下的反应起始温度 ( $T_i$ )、峰顶温度 ( $T_p$ ) 和终止温度 ( $T_f$ )。

以  $\phi$  分别对  $T_i$ 、 $T_p$  和  $T_f$  作图, 得到曲线如图 5

所示,外推至  $\phi$  为  $0^\circ\text{C}/\text{min}$  时的  $T_i$ 、 $T_p$ 、 $T_f$  值分别为  $44$ 、 $75$ 、 $103^\circ\text{C}$ 。考虑到实际固化情况,选定固化温度为  $80^\circ\text{C}$ ,后固化温度应该稍高于  $T_i$ ,从而使 EP 固化完全,故选择  $110^\circ\text{C}$  为后处理温度。

表 1 不同滑石粉含量对 PUR 复合材料结晶度的影响

| $\phi/^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ | $T_i/^\circ\text{C}$ | $T_p/^\circ\text{C}$ | $T_f/^\circ\text{C}$ |
|---------------------------------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| 2                                           | 49.6                 | 78.3                 | 106.8                |
| 5                                           | 57.0                 | 86.5                 | 117.9                |
| 10                                          | 66.2                 | 97.8                 | 131.5                |
| 15                                          | 72.7                 | 105.0                | 141.8                |

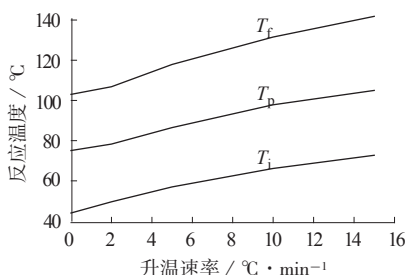


图 5 反应温度与升温速率曲线

## 2.4 固化物的 $T_g$

图 6 为不同 PAMAM 含量下的固化物的 DSC 曲线,表 2 为相应的  $T_g$ 。由图 6 可以看出,随着 PAMAM 含量增加,固化物的  $T_g$  逐渐上升,当达到化学计量点,即 PAMAM 与 EP 质量比 ( $M_i$ ) 为  $0.32$  时,  $T_g$  最大。

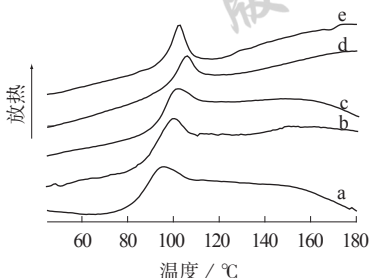


图 6 不同 PAMAM 含量的固化物的 DSC 曲线

表 2 PAMAM/EP 固化物的  $T_g$

| $M_i$                | 0.13 | 0.19 | 0.26  | 0.32  | 0.38  |
|----------------------|------|------|-------|-------|-------|
| $T_g/^\circ\text{C}$ | 95.7 | 100  | 101.6 | 105.8 | 102.5 |

## 2.5 固化物的力学性能

对不同配比的固化物进行冲击和拉伸试验,图 7、图 8 分别为树状 PAMAM 含量对固化物冲击强度、拉伸强度及断裂伸长率的影响。从图 7 可见,固化物的冲击强度随 PAMAM 含量增加而上升,质量比为  $0.26$  时冲击强度最大,从起始的  $118.33 \text{ kJ/m}^2$  增至  $166.43 \text{ kJ/m}^2$ ,而后随之降低。由图 8 可知,在质量比为  $0.26$  时拉伸强度从起始的  $8.71 \text{ MPa}$  增加到最大值  $43.54 \text{ MPa}$ ,提高了  $500\%$ ;随 PAMAM 含

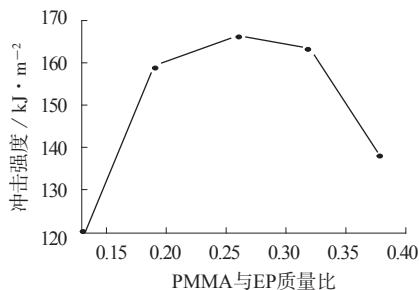


图 7 PAMAM 含量对固化物冲击强度的影响

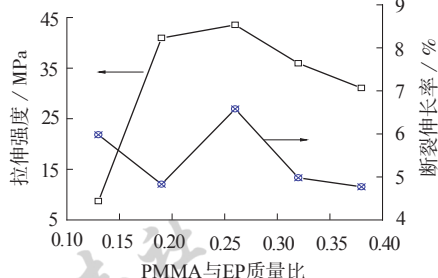


图 8 PAMAM 含量对固化物拉伸强度/断裂伸长率的影响

量的增加,断裂伸长率先下降后升高,最后又下降,在质量比为  $0.26$  时断裂伸长率最大,为  $6.56\%$ 。低分子量聚酰胺与 EP 在标准固化条件下反应得到固化物的性能为<sup>[13]</sup>: 冲击强度  $2.3 \text{ kJ/m}^2$ , 拉伸强度  $37.76 \text{ MPa}$ , 断裂伸长率为  $9.0\%$ 。对比可知,树状 PAMAM 作为 EP 的固化剂可以显著地提高其力学性能,特别是韧性。

树状 PAMAM 含量对 EP 固化物性能有较大影响,含量较低时由于体系中氨基活泼氢数目不足而导致 EP 未能完全固化,力学性能较差,  $T_g$  较低;当树状 PAMAM 含量在化学计量点附近时,固化物的力学性能最佳,  $T_g$  最高。因为在化学计量点附近,树状 PAMAM 上的氨基活泼氢与环氧基充分反应,交联密度最大。随 PAMAM 含量继续增大,体系力学性能下降,  $T_g$  降低。原因是树脂交联密度对强度有积极作用,随含量继续增大, PAMAM 内部的空腔也增加、分子内“缺陷”增加,导致相对交联密度下降,强度下降。材料的强度和韧性由其结构和交联密度决定。树状 PAMAM 的分子结构具有大量的空腔,有利于韧性的提高。其外围多个官能团与 EP 交联成网状,可以提高 EP 固化物的交联密度,有利于提高其力学性能。树状 PAMAM 的球形结构和脂肪族链结构的柔顺性须在交联网络中具有一定的分散密度时才有成效,在一定最佳比例下,强度和韧性达最大值。

## 3 结论

(1) 采用发散法合成了外围带有多个活泼氢原

子的树状 PAMAM, 并对其进行<sup>1</sup>H-NMR 和 IR 分析, 结果表明合成的树状大分子 PAMAM 与理论结构相吻合。

(2) 用树状 PAMAM 固化双酚 A 型 EP, 通过 DSC 测试体系不同升温速率下的固化温度, 确定固化温度为 80℃, 后处理温度为 110℃。

(3) 树状 PAMAM/EP 固化物在质量比为 0.26 时, 具有最佳的力学性能, 冲击强度和拉伸强度最大; 在质量比为 0.32 时,  $T_g$  最高。与低分子量聚酰胺固化剂相比, 树状 PAMAM 作为 EP 的固化剂可以显著地提高其力学性能, 特别是韧性。

### 参考文献

- [1] Tomalia D A, Naylor A M, Goddard W A. Starburst dendrimers: molecular-level control of size, shape, surface chemistry, topology, and flexibility from atoms to macroscopic matter[J]. *Angew Chem Inter Ed Eng*, 1990, 29(2): 138-175.
- [2] Malik N, Wiwattanapatapee R, Klopsch R, et al. Dendrimers: relationship between structure and biocompatibility in vitro, and preliminary studies on the biodistribution of 125 I-labelled polyamidoamine dendrimers in vivo[J]. *J Controlled Release*, 2000, 65(3): 133-148.
- [3] Lesniak W, Bielinska A U, Sun K, et al. Silver/dendrimer nanocomposites as biomarkers: fabrication, characterization, in vitro toxicity, and intracellular detection[J]. *Nano Letters*, 2005, 5(11): 2123-2130.
- [4] 王金凤, 贾欣茹, 金钟, 等. 聚酰胺-胺型树枝状化合物与四氯

化钛的配合及其催化作用初步研究[J]. *高等学校化学学报*, 2001, 22(4): 709-711.

- [5] Milhem O M, Myles C, McKeown N B, et al. Polyamidoamine starburst dendrimers as solubility enhancers[J]. *Inter J of Pharm*, 2000, 197(3): 239-241.
- [6] 汪立强, 胡水仙, 朱张林. 环氧树脂有机硅复合改性水性聚氨酯的研究[J]. *杭州化工*, 2009, 3(1): 33-36.
- [7] Devroey D, Homma M. Blends of silyl-terminated polyethers and epoxides as elastic adhesives[J]. *Inter Journal of Adhesion & Adhesives*, 2001, 21(4): 275-280.
- [8] Jia W, Tchoudakov R, Segal E, et al. Electrically conductive composites based on epoxy resin with polyaniline-DBSA[J]. *Synthetic Metals*, 2003, 132(3): 269-278.
- [9] 王焱, 王先胜, 陈海生. 树枝型大分子/环氧树脂体系固化反应动力学的研究[J]. *高分子通报*, 2006(11): 40-43.
- [10] 徐冬梅, 张可达, 陆新华. 端氨基树枝状大分子/环氧树脂体系固化动力学的 FTIR 研究[J]. *高校化学工程学报*, 2006, 20(3): 385-389.
- [11] Cheng Yiyun, Xu Dongmei, He Pingsheng. Polyamidoamine dendrimers as curing agents: The optimum polyamidoamine concentration selected by dynamic torsional vibration method and thermogravimetric analyses[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2006, 103(3): 1430-1434.
- [12] Lois J H, Feast W J. Poly(amidoamine) hyperbranched systems: synthesis, structure and characterization[J]. *Polymer*, 1999, 40(5): 1279-1297.
- [13] 李桂林. 环氧树脂与环氧涂料[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003: 180.

## STUDY ON THE PROPERTIES OF DENDRITIC POLY(AMIDOAMINE) CURED EPOXY RESIN

Zhao Fenjuan, Guo Xiusheng, Yu Demei, Hu Jiajuan

(Department of Applied Chemistry, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

**ABSTRACT** Dendritic Poly(amidoamine) (PAMAM) with peripheral amino groups was synthesized with ethylenediamine and methyl acrylate. Using PAMAM as epoxy resin curing agents, the curing processing and the glass transition temperature ( $T_g$ ) were determined by DSC. The influence of PAMAM contents on the mechanical properties of cured resin was studied. The results showed that, the optimum mechanical properties were obtained at the mass ratio of PAMAM to epoxy resin for 0.26, the impact strength was 166.43 kJ/m<sup>2</sup> and the tensile strength was 43.54 MPa, the tensile strength and impact strength was significantly higher than that of cured resin of low molecule polyamide/EP.

**KEYWORDS** PAMAM, epoxy, curing, mechanical property

### 5 层共挤吹塑生产线意大利现场展示

意大利路易基邦德拉机械制造公司在公司总部近期即将开幕的开放月(11月15日~12月15日)活动期间, 除展示聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)片材共挤生产线外, 还将现场展示用于生产阻隔膜和复合膜的 5 层共挤出吹塑薄膜生产线。这条生产线基本组成包括: 失重型重量计量设备; 5 台挤出机 TRW65-30D; 新型吹塑共挤出模头(EXPH 系列), 模头直径 380 mm; 特殊新型无痕稳泡定型架; 全自动薄膜厚度测量 & 调整系统(特殊系统用于测量 EVOH 和尼龙

类阻隔膜); 旋转牵引装置, 配置碳纤维辊组 & 稳定辊组; 新型回火辊组, 优化减少卷边现象; 在线电晕处理机组; 新型双工位卷取机(接触式卷取/轴卷取/组合式卷取) ESR9000 系列; PC 计算机监测系统, 用于整条生产线参数设定、控制和记录。

该设备主要生产阻隔膜(EVOH 和尼龙结构) & 复合膜, 产量为 400 kg/h 阻隔膜或 450 kg/h 复合膜。净折径(宽度): 阻隔膜 1100~1400 mm, 复合膜达 1600 mm; 厚度范围: 阻隔膜 40~200 mm, 复合膜 25~150 mm。(中塑网)