

超支化聚合物改性环氧树脂固化体系力学性能研究

夏 敏 罗运军

张文栓

(北京理工大学材料科学与工程学院,北京 100081) (中国兵器装备研究院,北京 100089)

摘要 研究了羟端基脂肪族超支化聚酯(HBPE)对环氧树脂(EP)固化体系力学性能的影响。结果表明,加入较低含量的 HBPE 就能较好地改善体系的拉伸强度和冲击强度,同时对拉伸弹性模量的影响不大。其中,第三代和第四代 HBPE 的质量分数为 3% 时,固化体系的拉伸强度分别提高 20.54% 和 18.64%,断裂伸长率分别提高 41.02% 和 58.66%,冲击强度分别提高 71.14% 和 117.36%。对固化体系的拉伸断面进行了分析,发现引入 HBPE 后,材料表现出韧性断裂;HBPE 以微分散相的形式均匀分散在 EP 基体中。

关键词 超支化聚合物 环氧树脂 固化体系 力学性能

环氧树脂(EP)作为三大通用热固性树脂之一,具有粘结性强、固化收缩率小、耐腐蚀性好等特点,但由于其固化后存在质脆、耐冲击性能差、容易开裂等缺点,限制了其在某些特殊领域如军工、航空航天等对材料性能要求很高的领域中的应用^[1]。超支化聚合物由于其独特的结构和性能特点,已在很多领域表现出了广阔的应用前景^[2]。已有研究表明,在热塑性树脂中引入超支化聚合物能较大地改善树脂的加工性能和力学性能,而在热固性树脂如 EP 中引入超支化聚合物,也可能会带来一些前所未有的性能改进^[3]。因此,研究超支化聚合物对 EP 性能(包括对固化行为及固化产物力学性能)的影响已越来越受到人们的重视。在中心核分子存在下,采用“准一步法”可以合成不同代数的超支化聚合物,实现对超支化聚合物结构、分子量、分子量分布及端基官能团数量的控制,进而控制其在 EP 中的应用。在此笔者研究了不同含量及代数的羟端基脂肪族超支化聚酯(HBPE)对 EP 固化体系力学性能的影响。

1 实验部分

1.1 原材料

EP: E-51, 环氧值约为 0.51 mol/100g, 江苏三木化工股份有限公司;

甲基四氢苯酐(MeTHPA): 浙江温州清明化工有限公司;

N,N'-二甲基苄胺: 化学纯, 上海试剂三厂;

2,2-二羟甲基丙酸(DMPA): 浙江东阳市向阳化工有限公司;

2,2-二羟甲基正丁醇(TMP): 分析纯, 天津市福晨化学试剂厂;

丙酮: 分析纯, 天津市福晨化学试剂厂。

1.2 仪器及设备

电子万能试验机: WDW-100 型, 山东济南新试金试验机有限责任公司;

高低温数显组合冲击试验机: XJ-50Z 型, 河北承德试验机有限责任公司;

扫描电子显微镜(SEM): S-520 型, 日本日立公司。

1.3 试样制备

(1) HBPE 的制备

按文献[4]采用“准一步法”合成 HBPE。反应过程中通过定时取样,测定体系酸值(即剩余羧基团的含量)来控制反应的进行。当反应至体系的酸值基本不变时即停止反应。为了控制聚合产物的分子量分布,以 TMP 为中心核分子^[5],分步添加 DMPA 单体来合成 HBPE,即第一步反应以 TMP 羟基的摩尔数为基准加入单体,以后再按上一步反应结束后产物的理论羟基数量为基准加入单体。因此所合成的 HBPE 存在代数的概念,本实验共分 5 步加入单体,每投料一次依次得到第一代、第二代、第三代、第四代、第五代 HBPE,分别记为 G1-HBPE、G2-HBPE、G3-HBPE、G4-HBPE、G5-HBPE。

(2) 固化体系的制备

将 EP、MeTHPA 和促进剂按一定比例混合均匀,其中环氧基团与酸酐基团的摩尔比为 1:1;分别加入不同代数、不同含量的 HBPE,体系在丙酮溶液中混合均匀之后减压除去丙酮,得到各代 HBPE 含量分别为 3%、5%、7%、10% 的固化体系。

1.4 性能测试

拉伸性能按 GB/T 2568-1995 测试,温度(23

±2) ℃, 相对湿度(50 ±5) %, 拉伸速率 2 mm/min;
冲击强度按 GB/T 2571 - 1995 测试, 温度(23 ±2) ℃, 相对湿度(50 ±5) %;
断面形貌采用 SEM 观察。

2 结果与讨论

2.1 HBPE 的羟值及溶解度参数

(1) 羟值

不同代数的 HBPE 主链中具有相同的官能团类型, 它们之间的区别主要体现在端基官能团数量上, 随着 HBPE 代数的增加, 端羟基数量是增加的。采用乙酸酐 - 硫酸法^[1] 对不同代数 HBPE 的羟基含量(羟值) 进行表征, 结果如表 1 所示。

表 1 HBPE 羟值的理论值和测定值 mol/100g

羟值	G1-HBPE	G2-HBPE	G3-HBPE	G4-HBPE	G5-HBPE
理论值	1.245	1.019	0.934	0.897	0.879
测定值	1.268	0.976	0.957	0.843	0.832

由表 1 可以看出, 各代数 HBPE 羟值的理论值与测定值很接近, 表明合成得到的 HBPE 符合预期的要求。另外, 理论羟值和实测羟值都呈随代数增加而减小的趋势, 这是由于随着代数的增加, HBPE 的摩尔质量呈级数增长, 因此当羟基数量按摩尔质量进行平均时, 表观羟值是减小的。

(2) 溶解度参数

超支化聚合物由于具有高度支化结构使得其分子中有大量的端基官能团。因此, 超支化聚合物并不像线性聚合物那样, 当分子量增长到一定程度时端基对聚合物性能的影响可以忽略, 恰恰相反, 超支化聚合物随着分子量和支化结构的增加, 端基对聚合物性能的影响也越来越强。当 HBPE 与 EP 混合时, 根据 Flory-Huggins 方程^[6] 中关于完全混合自由能公式的描述, 两组分的溶解度参数(δ) 是影响两者相容性的重要因素, 当两组分的溶解度参数接近时, 将使混合自由能 ΔG_m 小于零而混合物成为均相。

根据 Hansen 提出的三维溶解度参数计算公式^[7] 计算得到各代数 HBPE 的溶解度参数 δ 结果见表 2。同样, 可计算得到 DMPA 单体的溶解度参数为 33.04(J/cm³)^{1/2}。

表 2 各代数 HBPE 的溶解度参数

项 目	G1-HBPE	G2-HBPE	G3-HBPE	G4-HBPE	G5-HBPE
δ /(J/cm ³) ^{1/2}	30.45	29.80	29.53	29.43	29.39

由表 2 可以看出, 各代数 HBPE 的溶解度参数相差不大, 随着代数的增加而略有降低。但与单体

的溶解度参数相比, 各代数 HBPE 的溶解度参数均有所减小。这也印证了由单体生成超支化聚合物后, 其在丙酮[$\delta=18.59(J/cm^3)^{1/2}$]、甲醇[$\delta=28.22(J/cm^3)^{1/2}$]、乙醇[$\delta=25.76(J/cm^3)^{1/2}$] 等常用溶剂中的溶解性能相对于单体提高的事实。

E-51 EP 属于液态双酚 A 型 EP, 根据其结构和环氧值大小, 可认为结构式中的平均聚合度值 $n=0.2^{[1]}$, 利用同样方法可计算得到其溶解度参数为 21.86(J/cm³)^{1/2}。由此可见, HBPE 的溶解度参数与 EP 的溶解度参数相差较大, 因此, HBPE 与 EP 在常温下并不易于混合均匀, 只有在升高一定温度后才能成为均相体系, 这也解释了为什么本实验中并没有制备 HBPE 含量较大的体系。

应该注意的是, Hansen 的溶解度参数计算公式是基于分子间的相互作用提出来的, 对于超支化聚合物, 端基官能团种类与数量是影响其分子间相互作用的主要因素^[2]。HBPE 的端基为极性羟基, 且随着代数的增加其数量呈级数增长, 因此 HBPE 分子间及 HBPE 与其它分子间的相互作用受端羟基的影响很大。可以预见, 虽然各代数 HBPE 的溶解度参数略有降低, 但是由于随着代数的增加, 分子量及羟基数量的增多, HBPE 分子间的作用特别是氢键的相互作用将增强, 其与 EP 的混合要达到均相也就愈困难。

2.2 EP/HBPE 体系的力学性能

(1) 拉伸性能

表 3 示出不同 HBPE 含量及代数的 EP/HBPE 体系的拉伸性能。

表 3 不同 EP/HBPE 体系的拉伸性能

固化体系	HBPE 质量 分数 /%	拉伸强度 /MPa	断裂伸 长率 /%	拉伸弹性 模量 /GPa
EP/G1-HBPE	3	70.02	10.34	0.7530
	5	66.18	9.25	1.0750
	7	67.03	8.81	0.9080
	10	58.55	7.65	0.9840
EP/G2-HBPE	3	72.33	12.00	0.5902
	5	76.14	12.15	0.6350
	7	68.13	8.98	0.7708
	10	63.09	7.25	0.8733
EP/G3-HBPE	3	78.28	13.27	0.5578
	5	75.82	10.86	0.7101
	7	75.68	10.26	0.7388
	10	75.13	11.67	0.6414
EP/G4-HBPE	3	77.05	14.93	0.4595
	5	70.95	12.63	0.5497
	7	70.71	9.52	0.7541
	10	67.90	11.97	0.5575
EP/G5-HBPE	3	73.34	12.71	0.5291
	5	68.39	13.22	0.4863
	7	69.07	9.96	0.7087
	10	59.95	6.56	0.9295
EP	0	64.94	9.41	0.6901

由表 3 可以看出, 各代数 HBPE 的加入可以改善 EP 体系的拉伸性能, 且高代数 HBPE 的改善效果较明显。较低含量的 HBPE 的加入可较大幅度地提高体系的拉伸强度和断裂伸长率, 同时并没有造成拉伸弹性模量较大的损失, 甚至能够在提高拉伸强度的同时提高拉伸弹性模量。其中, 第三代和第四代 HBPE 的质量分数为 3% 时即可使体系的拉伸强度分别提高 20.54% 和 18.64%, 断裂伸长率分别提高 41.02% 和 58.66%, 同时拉伸弹性模量损失不大; 而在第三代和第四代 HBPE 质量分数为 7% 时, 在拉伸强度和断裂伸长率提高的同时, 还使拉伸弹性模量分别提高了 7.06% 和 9.27%。但当各代 HBPE 的质量分数达到 10% 时, 体系的拉伸强度和断裂伸长率均有所降低。

(2) 冲击性能

表 4 是不同 HBPE 含量及代数的 EP/HBPE 体系的冲击强度。

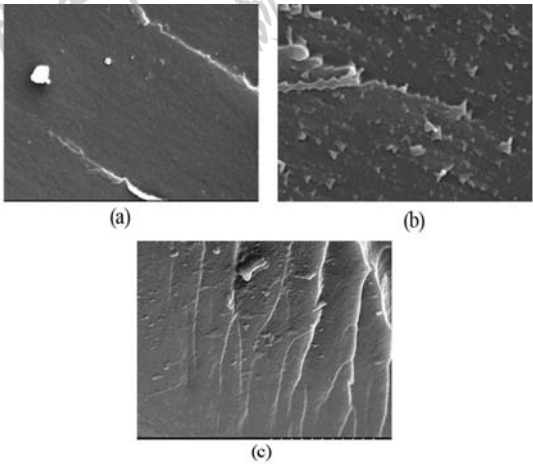
表 4 不同 EP/HBPE 体系的冲击强度 kJ/m^2				
固化体系	HBPE 质量分数 / %			
	3	5	7	10
EP/G1-HBPE	19.98	23.31	20.09	21.73
EP/G2-HBPE	29.34	30.97	34.85	26.89
EP/G3-HBPE	32.14	25.20	25.19	29.29
EP/G4-HBPE	40.82	38.63	29.48	25.93
EP/G5-HBPE	37.46	30.10	17.69	15.98
EP	18.78			

由表 4 可以看出, 与拉伸性能相似, 各代数 HBPE 的加入均使体系的冲击强度有所提高, 表明了材料韧性的改善, 其中高代数 HBPE 的改善效果较好。但随着各代数 HBPE 含量的增加, 改善的效果也降低。其中当第三代和第四代 HBPE 质量分数为 3% 时, 固化体系的冲击强度分别提高 71.14% 和 117.36%。

2.3 断面形貌

HBPE 分子中含有大量的活性端羟基, 在固化过程中这些活性羟基会参与到 EP 的固化反应中, 从而与基体形成化学键连接^[8], 保证了 HBPE 能均匀地分散在体系中, 而不影响基体的连续分布。由于 HBPE 分子内存在微小空腔, 当固化体系受到载荷时, HBPE 可以通过自身空穴化而吸收能量^[9], 并由于自身的形变而对裂纹的产生和扩展具有缓冲作用, 从而提高体系的韧性。HBPE 在固化过程中还参与到了固化反应中, 促进了体系中的环氧基团反应完全, 因此其在提高基体韧性的同时不造成体系

拉伸弹性模量的较大损失, 甚至使拉伸弹性模量增加。图 1 为不同 EP/HBPE 体系拉伸断面的 SEM 照片。从图 1 可以明显看出, HBPE 的引入使得固化产物的拉伸断面呈现出明显的脆韧转变, 且断面呈现“海-岛”结构特征。HBPE 以微米级分散相(微分散相)的形式均匀分散在 EP 基体中, 并且这种微分散相以化学键的形式与基体相连接, 因此在材料受到外界载荷时, 微分散相也会承担载荷并以上述机理提高材料的力学性能, 直至材料被破坏时呈现拔出和突起的形态。使用高代数的 HBPE 能得到较好的韧性改善效果, 这可能与 HBPE 本身的结构性能有关。高代数的 HBPE 分子(如第三代、第四代)具有较完善的支化结构, 分子内存在较多的微小空腔, 在载荷条件下易于空穴化; 而适当的外围羟端基数量则可以使微分散相与基体之间形成合适的交联密度。



a—EP; b—EP/G3-HBPE(97/3); c—EP/G4-HBPE(97/3)
图 1 不同 EP/HBPE 体系拉伸断面的 SEM 照片(×10000)

3 结论

(1) 各代数 HBPE 的溶解度参数均与 E-51 EP 有一定差别, HBPE 与 EP 在室温下不易制得均相混合物。这是固化后 HBPE 在 EP 基体中呈现微分散相的主要原因。

(2) 在 EP 体系中引入 HBPE 能够改善材料的力学性能, 其中第三代和第四代 HBPE 的质量分数为 3% 时, 体系的拉伸强度分别提高 20.54% 和 18.64%, 断裂伸长率分别提高 41.02% 和 58.66%, 冲击强度分别提高 71.14% 和 117.36%。

(3) EP/HBPE 体系固化后, 其拉伸断面呈现韧性断裂, 表现出“海-岛”结构特征, 并且 HBPE 是以微分散相的形式均匀分散在 EP 基体中。

参考文献

- [1] 孙曼灵. 环氧树脂应用原理与技术[M]. 北京: 机械工业出版社, 2002.
- [2] 谭惠民, 罗运军. 超支化聚合物[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005.
- [3] Mezzenga R, Boogh L, M nson J A E. A review of dendritic hyperbranched polymer as modifiers in epoxy composites[J]. Composites Science and Technology, 2001, 61: 787-795.
- [4] etterson B, Boogh L. A thermosetting materials: SE, 94/04440 [P]. 1994-12-21.
- [5] Yan Deyue, Zhou Zhiping. Molecular weight distribution of hyperbranched polymers generated from polycondensation of AB_2 type monomers in the presence of multifunctional core moieties [J]. Macromolecules, 1999, 32: 819-824.
- [6] 何曼君, 陈维孝, 董西侠. 高分子物理[M]. 上海: 复旦大学出版社, 2000: 120-128.
- [7] Hansen C M. The three dimensional solubility parameters—key to paint component affinities I. Solvent, plasticizers, polyers and resins[J]. Journal of Paint Tecnology, 1967, 39(505): 104-116.
- [8] 王德中. 环氧树脂生产与应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2001: 246-255.
- [9] Boogh L, Pettersson B, M nson J A E. Dendritic hyperbranched polymers as tougheners for epoxy resins[J]. Polymer, 1999, 40: 2249-2261.

STUDY ON MECHANICAL PROPERTIES OF HYPERBRANCHED POLYMER MODIFIED EPOXY RESIN CURING SYSTEMS

Xia Min, Luo Yunjun

(School of Material Science and Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China)

Zhang Wenshuan

(China Ordnance Academe, Beijing 100089, China)

ABSTRACT The effects of hyperbranched polymer (HBPE) on mechanical properties of epoxy resin (EP) curing systems were studied. The results showed that low content of HBPE in EP curing system could improve the tensile strength and impact strength with low effect on tensile modulus of elasticity. When the content of G3-HBPE and G4-HBPE in EP curing systems was 3%, the increases of tensile strength, elongation and impact strength of cured systems were 20.54% and 18.64%, 41.01% and 58.66%, 71.14% and 117.36% respectively. The analysis results of SEM photos of tensile fracture surfaces showed that the fracture of the material was ductile and HBPE dispersed in EP matrix equably with microdispersed phase.

KEYWORDS hyperbranched polymer, epoxy resin, curing system, mechanical property

优惠销售 2000 ~2006 年中国工程塑料加工应用技术研讨会《论文集》及论文集光盘

中国工程塑料工业协会加工应用专委会为了配合 2000 ~2006 年先后召开的中国工程塑料加工应用技术研讨会共编辑、出版了 7 本《论文集》。其内容涉及工程塑料及通用塑料的合成与改性、加工、应用、测试、模具、设备新技术,以及文献综述、评论等,尤其突出了我国工程塑料行业“十一五”发展规划、加入 WTO 的对策等行业规划、政策。现尚有部分《论文集》以及应广大读者要求加工制作的论文集光盘,以优惠价格(含邮费)销售,欢迎订阅。

1. 《论文集》, 优惠价为 200 元/套, 单册价格如下:

《2006 年中国工程塑料加工应用技术研讨会论文集》, 论文 100 篇, 正文 346 页, 含中国工程塑料工业“十一五”发展规划, 50 元/册;

《2005 年中国工程塑料复合材料技术研讨会论文集》, 论文 100 篇, 正文 338 页, 45 元/册;

《2004 年中国工程塑料加工应用技术研讨会论文集》, 论文 100 篇, 正文 337 页, 40 元/册;

《2003 年塑料助剂和塑料加工应用技术研讨会论文集》, 论文 105 篇, 正文 373 页, 35 元/册;

《2002 年中国工程塑料加工应用技术研讨会论文集》, 论文 100 篇, 正文 351 页, 30 元/册;

《2001 年中国工程塑料加工及模具技术研讨会论文集》, 论文 80 篇, 正文 270 页, 25 元/册;

《2000 年中国工程塑料加工应用技术研讨会论文集》, 论文 100 篇, 正文 339 页, 20 元/册。

2. 论文集光盘, 优惠价为 150 元/盘。

本光盘除收录上述 7 本《论文集》的全部内容外, 还包括约 1400 人次的会议代表通讯录。

凡需购买《论文集》或论文集光盘的读者, 请尽快办理邮购手续。汇款时请注明“论文集”或“论文集光盘”。

邮局汇款:

收款单位: 山东济南市 108 信箱杂志社

邮编: 250031

电话: (0531) 85878057 85878223 85878278

传真: (0531) 85947355 85878224

银行汇款:

户名: 中国兵器工业集团第五三研究所

开户银行: 济南市工商银行经十一路支行

帐号: 1602001229014425546

网上订购:

<http://www.epa1973.com>