

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2021.04.021

聚丙二醇二缩水甘油醚改性环氧力学性能及固化动力学

刘晓龙, 谢利鹏, 张鹏, 张彦飞

(中北大学材料科学与工程学院, 太原 030051)

摘要: 采用聚丙二醇二缩水甘油醚 (PPGDGE) 对环氧树脂进行了改性, 力学性能测试表明 PPGDGE 可在基本不影响环氧树脂弯曲性能的同时有效地提高环氧树脂抗冲击性能, 当添加量为 20% 时, 环氧树脂冲击强度可达 31.84 kJ/m^2 , 相比于纯环氧树脂提高了 70.5%。通过对 EP/20%PPGDGE/DDS 体系的非等温差示扫描量热 (DSC) 测试及活化能的求解, 表明稀释剂的加入几乎不影响体系的固化, 仅活化能略微降低。等温 DSC 固化动力学研究表明, 固化反应遵循自催化反应机理, 可使用 Kamal 模型较好地拟合。

关键词: 聚丙二醇二缩水甘油醚; 环氧树脂; 力学性能; 固化动力学

中图分类号: TQ323.5 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2021)04-0109-06

Mechanical Properties and Curing Kinetics of Epoxy Resin Modified by Polypropylene Glycol Diglycidyl Ether

Liu Xiaolong, Xie Lipeng, Zhang Peng, Zhang Yanfei

(School of Materials Science and Engineering of North University of China, Taiyuan 030051, China)

Abstract : The epoxy resin was modified by polypropylene glycol diglycidyl ether (PPGDGE). The mechanical properties test show that the addition of PPGDGE could effectively improve the impact resistance while hardly affecting the bending performance of the castables. When 20%PPGDGE is added, the impact strength of epoxy resin could reach 31.84 kJ/m^2 , which is 70.5% higher than pure epoxy resin. The non-isothermal differential scanning calorimetry (DSC) test and activation energy calculation of EP/20%PPGDGE/DDS system show that the addition of diluent hardly affected the curing of the system, only the activation energy decrease slightly. The curing kinetics of isothermal DSC show that the curing reaction followed the autocatalytic reaction mechanism, which could be fitted by Kamal model.

Keywords : polypropylene glycol diglycidyl ether ; epoxy resin ; mechanical property ; curing kinetics

环氧树脂 (EP) 是一类分子中含有两个或两个以上 EP 基团的热固性树脂, 其在经过胺类、酸酐类固化剂固化后可以形成高度交联的三维结构^[1-3], 赋予 EP 树脂高强度、高模量、低固化收缩率等优点, 被广泛应用于国民生活的各个领域^[4-5]。但正因为 EP 固化物的交联密度较高, 使其存在韧性差、抗冲击强度低以及对裂纹敏感等缺点。此外, 为了满足 EP 固化物耐温性的需求, 常使用诸如 4,4'-二氨基二苯砜 (DDS) 等高温固化剂来固化 EP 树脂^[6], 而这类固化剂的分子结构中一般含有苯环等空间位阻较大的基团, 进一步提升了 EP 固化物的刚性, 同时也进一步削弱了 EP 树脂的韧性。韧性低、易脆裂

的不足严重制约了 EP 树脂在航空航天等对性能要求苛刻领域的应用^[7-10], 因此需要对 EP 树脂进行增韧改性。

活性稀释剂由于分子结构中含有 EP 基团, 可参与到树脂的固化反应中^[11-13], 其多变的小分子结构可以赋予 EP 固化物不同的性能, 因此常用于 EP 树脂的改性。其中聚丙二醇二缩水甘油醚 (PPGDGE) 为双官能团的活性稀释剂, 其分子结构由两个 EP 端基和重复的醚键单元组成, 醚键为可挠的脂肪柔性长链^[14-15], 可自由旋转且富有弹性, 添加于 EP 树脂中可以改善其韧性的不足。此外, 其沸点在 200℃ 以上, 可以配合高温固化剂一

通信作者: 张彦飞, 博士, 副教授, 主要从事环氧树脂及其复合材料制备与性能研究 E-mail: zhangyanfei208@sina.com

收稿日期: 2021-02-05

引用格式: 刘晓龙, 谢利鹏, 张鹏, 等. 聚丙二醇二缩水甘油醚改性环氧树脂力学性能及固化动力学 [J]. 工程塑料应用, 2021, 49(4):109-114.

Liu Xiaolong, Xie Lipeng, Zhang Peng, et al. Mechanical properties and curing kinetics of epoxy resin modified by polypropylene glycol diglycidyl ether[J]. Engineering Plastics Application, 2021, 49(4):109-114.

起使用。笔者以 EP 树脂为基体, DDS 为固化剂, PPGDGE 为稀释增韧剂, 制备了双酚 A 二缩水甘油醚 EP 树脂浇注体, 研究了不同 PPGDGE 添加量下 EP 树脂固化物力学性能的变化, 确定了最优配合比; 并进行差示扫描量热 (DSC) 测试以分析树脂体系的固化动力学性能。

1 实验部分

1.1 主要原材料

EP 树脂: E-51, EP 值 $0.51 \text{ mol} / 100 \text{ g}$, 工业级, 江苏南通星辰树脂厂;

4,4'-二氨基二苯砒 (DDS): 工业级, 武汉远成共创科技有限公司;

聚丙二醇二缩水甘油醚 (PPGDGE): 分子量 420, 工业级, 精宏高分子材料有限公司。

1.2 主要设备及仪器

万能试验机: CMT-5105 型, 美斯特工业系统有限公司;

冲击试验机: XJJ-50 型, 承德试验机有限公司;

DSC 仪: Mettler DSC-1 型, 瑞士梅特勒-托利多公司。

1.3 EP 树脂浇注体制备

EP/PPGDGE/DDS 体系的各组分分配比如表 1 所示, 浇注体制备流程如下: (1) 首先将 EP 在油浴锅中预热至 130°C , 使其黏度变低; (2) 按照表 1 的配比加入一定量的固化剂 DDS, 不断搅拌, 直至变为均一的金黄色液体后取出; (3) 加入一定量的 PPGDGE, 搅拌均匀; 在 80°C 的真空烘箱中进行抽真空处理, 以去除气泡; (4) 将共混物浇注到预热至 130°C 的模具中; (5) 将模具放入烘箱中固化, 固化制度为: $130^{\circ}\text{C}, 2 \text{ h} + 200^{\circ}\text{C}, 2 \text{ h}$; (6) 对浇注体样条进行裁切与打磨。

表 1 不同 PPGDGE 添加量改性 EP 树脂配方 g

试样编号	E51	PPGDGE	DDS
1 [#]	100	0	32.00
2 [#]	100	5	33.49
3 [#]	100	10	34.99
4 [#]	100	15	37.98
5 [#]	100	20	39.47
6 [#]	100	25	40.96

1.4 性能测试

弯曲性能测试: 使用万能试验机, 按照 GB/T 2567-2008 进行测试。弯曲测试试样尺寸为 $80 \text{ mm} \times 15 \text{ mm} \times 4 \text{ mm}$, 跨距为 64 mm , 加载速度为 $2 \text{ mm} / \text{min}$ 。

冲击性能测试: 使用冲击试验机, 按照 GB/T

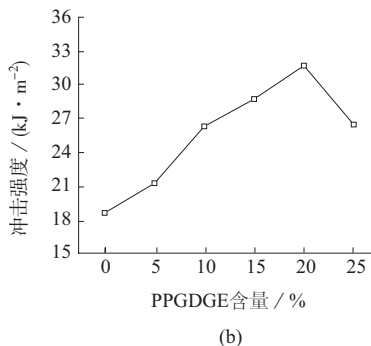
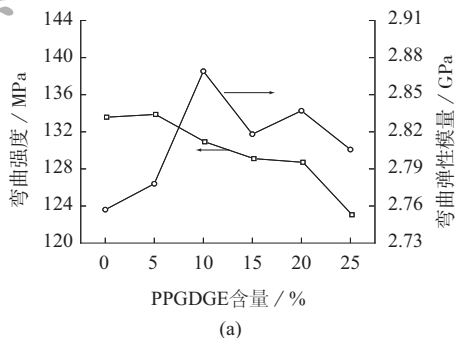
2567-2008 进行测试。冲击试样为无缺口试样, 尺寸为 $80 \text{ mm} \times 10 \text{ mm} \times 4 \text{ mm}$ 。

DSC 测试: 使用 DSC 仪进行测试, 称取 $5 \sim 10 \text{ mg}$ 液体样品放入坩埚并压实密封, 选择 $5, 10, 15, 20, 25 \text{ K} / \text{min}$ 升温速率对样品进行吸放热情况测试, 气体氛围为 N_2 。等温 DSC 测试在 $180, 190, 200, 210, 220^{\circ}\text{C}$ 五个温度下进行, 等温时间均为 80 min , 以测定其在特定温度下的吸放热情况。

2 结果与讨论

2.1 EP 树脂浇注体的力学性能

图 1 为不同 PPGDGE 添加量下 EP 树脂浇注体的弯曲性能和冲击性能。由图 1a 可知, 当 PPGDGE 的添加量由 0% 逐渐增加至 25% 时, EP 浇注体的弯曲强度整体呈现下降趋势, 但下降幅度较小。当 PPGDGE 的添加量为 5% 时, 弯曲强度最大, 为 134.0 MPa , 比纯树脂体系高 0.3 MPa ; 添加量进一步增加至 25% 时, 弯曲强度值一直下降, 最小值为 123.0 MPa , 相比于纯树脂体系下降了约 8% 。而弯曲弹性模量的变化规律不明显, 整体波动较小, 且在添加稀释剂后弯曲弹性模量均有一定幅度的提高。



a—弯曲性能; b—冲击性能

图 1 不同 PPGDGE 含量时 EP 浇注体的弯曲性能和冲击性能

图 1b 为不同 PPGDGE 添加量下 EP 树脂浇注体的冲击性能。由图 1b 可知: 当 PPGDGE 添加量从 0% 逐渐增加至 25% 时, 试样的冲击强度呈现出先增加后下降的趋势, 其峰值出现在 PPGDGE 添加量为 20% 时, 此时冲击强度的值为 $31.84 \text{ kJ} / \text{m}^2$,

相比于纯 EP 树脂的 18.67 kJ/m^2 提高了 70.5%。而当 PPGE 的添加量大于 20% 时,冲击强度开始下降,改性剂添加量为 25% 时试样的冲击强度为 26.57 kJ/m^2 ,该值仍高于纯 EP 树脂。

冲击性能随着 PPGDGE 添加量的增加呈现先升后降趋势的原因可能是:对于 EP/DDS 体系,树脂与固化剂均含有苯环,空间位阻大,分子链移动能力较弱,再加上交联密度较高,因此冲击性能较差;随着 PPGDGE 加入,体系柔性链段增加,当固化物受到外力冲击时分子链段可发生形变,从而吸收部分冲击能量,因而冲击性能提高;但是随着 PPGDGE 添加量逐渐增加,体系柔性链段数量进一步增加,多个柔性段可能彼此相连,造成分子链缠结,减弱链段位移能力,且此时交联密度下降明显,造成冲击性能下降。

2.2 非等温 DSC 测试及活化能的求解

PPGDGE 在 20% 的添加量下,综合力学性能表现最好,因此选择该体系进行 DSC 测试,以研究体系在固化过程中的吸放热情况。图 2 为 1[#]EP 体系和 5[#]EP 体系在 5 个不同升温速率(5, 10, 15, 20, 25 K/min)下的非等温 DSC 测试结果。

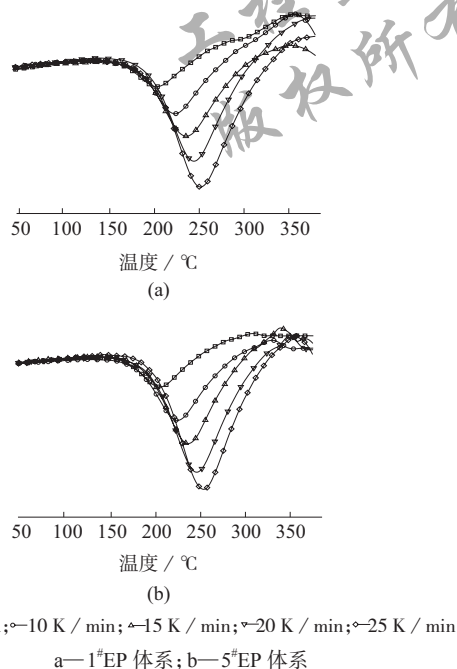


图2 不同升温速率下 EP 浇注体的 DSC 曲线

由图 2 可知,随着升温速率的增大,1[#]和 5[#]EP 两个体系的固化放热峰均向高温方向移动,且峰形变得更加尖锐。这是因为当升温速率增加时,树脂体系在较低温度下的反应时间减少,只能通过提高温度来完成固化,因此峰值温度右移;但温度

越高,固化放热也会越集中,因此峰形也变得更加尖锐。通过对比两个体系的非等温 DSC 曲线,可以看出在 PPGDGE 加入后,峰形并未发生变化,仅固化放热焓发生变化,说明 PPGDGE 的加入并未改变固化反应机理。图 3 和图 4 分别为 1[#]EP 体系和 5[#]EP 体系的固化度-温度以及反应速率-固化度曲线。

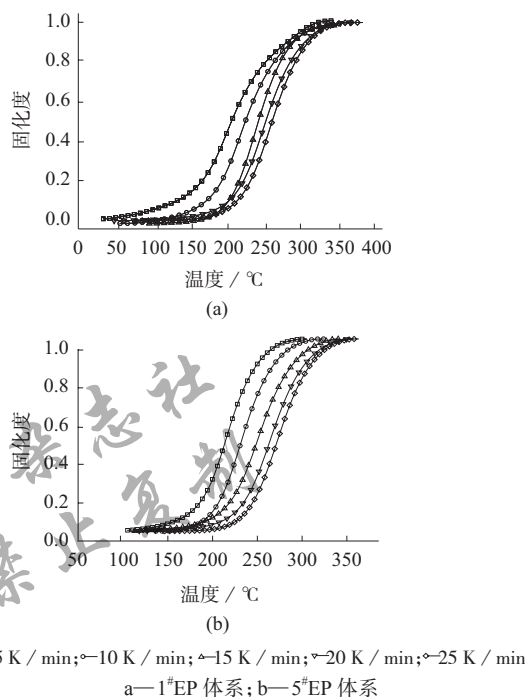


图3 不同升温速率下 EP 浇注体的固化度-温度曲线

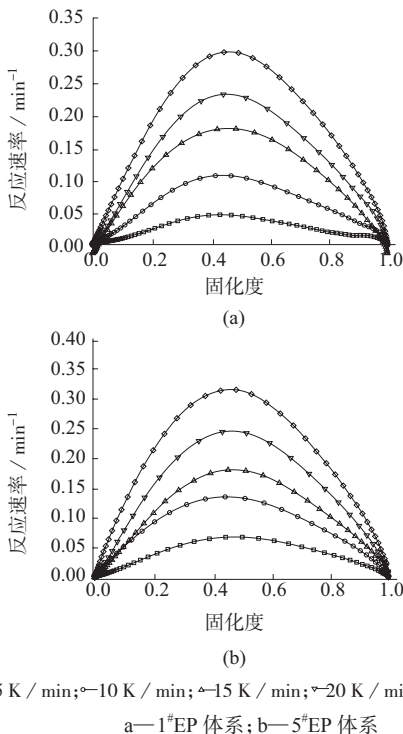


图4 不同升温速率下 EP 浇注体的反应速率-固化度曲线

由图3可以看出,随着升温速率的增加,固化度曲线会向高温方向移动,表明在较高的升温速率下,要达到与低升温速率同样的固化度,需要更高的固化温度,且固化度的变化趋势均为先缓慢增加,之后快速增长,最后又缓慢增加且逐渐趋近于1。而反应速率随着固化度的增加呈现出先升后降的趋势,两个体系在不同升温速率下,反应速率均在固化度为0.5左右时达到最大(见图4所示)。

图5为Kissinger和Ozawa-Flym-Wall法求解1[#]EP体系反应活化能的拟合线。相较于Kissinger法^[16],Ozawa-Flym-Wall法^[17-18]考虑到了固化过程中固化度增加对体系活化能的影响。

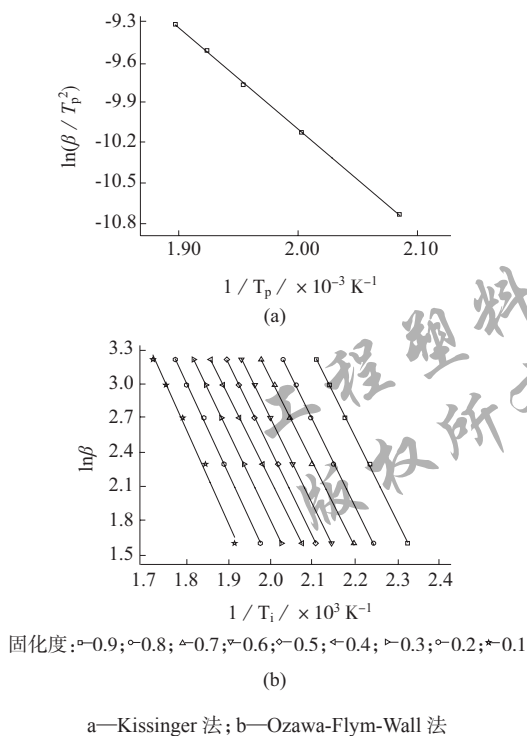


图5 Kissinger法和Ozawa-Flym-Wall法求解1[#]EP体系的活化能拟合线

通过求解各个拟合线斜率便可得出相应活化能。对于1[#]EP体系,使用Kissinger法和Ozawa-Flym-Wall法求出的活化能分别为62.6 kJ/mol和60.52 kJ/mol,两种方法得出的活化能数值差别不大,因此,取二者平均值61.56 kJ/mol作为1[#]EP体系活化能。图6为求解5[#]EP体系活化能的拟合线。由图6可知,对于5[#]EP体系,两种方法求出的活化能分别为61.38,59.28 kJ/mol,取二者均值60.33 kJ/mol作为该体系活化能。通过对比两个EP体系的活化能可发现,稀释剂的加入会略微降低反应活化能,使反应更容易进行,原因可能是稀释剂的小分子结构赋予两EP端基更高的反应活性。

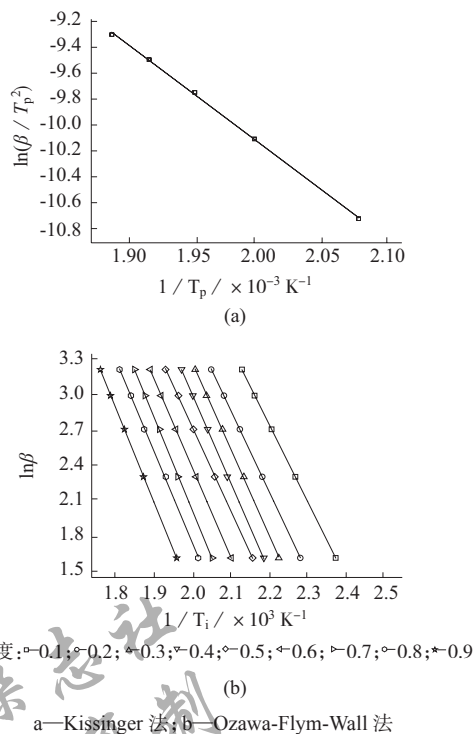


图6 Kissinger法和Ozawa-Flym-Wall法求解5[#]EP体系的活化能拟合线

2.3 等温DSC测试及固化动力学

图7为5[#]EP体系在5个温度(180,190,200,210,220℃)下的等温DSC曲线和反应速率-时间曲线。

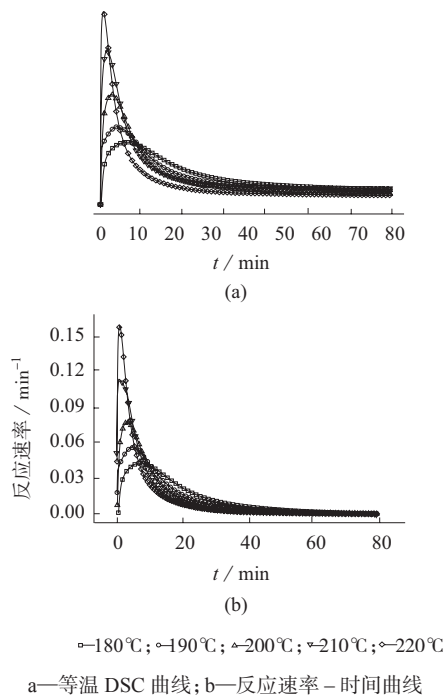


图7 5[#]EP体系的等温DSC及反应速率-时间曲线

由图7可以看出,所有曲线的放热峰均集中于0~30 min之间,且等温温度越高,放热峰向左移,

峰形越尖锐,峰值时间也相应缩短。对于反应速率而言,等温温度越高,反应速率峰值也越高,峰形也愈尖锐,此外反应速率趋近于0的时间也相应缩短,表明在较高的温度条件下,固化反应可以更快地完成。此外,反应速率随时间的变化曲线仅出现单峰,且变化趋势符合自催化反应的基本特征,因此可基本界定所研究体系的固化反应为自催化反应。

用于拟合 EP 树脂等温固化的动力学模型为 Kamal 模型^[19],其方程式如下:

$$\frac{d\alpha}{dt} = [k_1(t) + k_2(t)\alpha^m](1 - \alpha)^n \quad (1)$$

其中, $\frac{d\alpha}{dt}$ 为反应速率, min^{-1} ; α 为固化度; $k_1(t)$ 为非自催化反应速率常数, $k_2(t)$ 为自催化反应速率常数, m 与 n 分别表示非自催化和自催化反应级数。(1) 式含有四个未知数,因此需要对方程进行非线性拟合,在 Origin 软件中利用 Levenberg-Marquardt 迭代最终可得到未知参数的值,具体结果见表 2, R^2 表示拟合度。且在所有温度下, $k_1(t)$ 均远小于 $k_2(t)$,表明在整个固化过程中,自催化反应要比非自催化反应快得多。

表 2 5[#]EP 体系 Kamal 等温固化动力学参数

$T / ^\circ\text{C}$	$k_1(t)$	$k_2(t)$	m	n	R^2
180	-0.001 52	0.090 01	0.288 18	1.115 83	0.997 28
190	0.020 78	0.109 07	0.443 14	1.310 31	0.995 99
200	0.001 9	0.181 57	0.327 89	1.511 75	0.997 37
210	0.023 76	0.226 66	0.344 92	1.511 12	0.997 82
220	0.037 28	0.273 88	0.260 53	1.735 25	0.996 89

将求解的动力学参数代入式 (1) 中,可以得到反应速率随固化度的变化曲线,与实验结果相对比,如图 8 所示,发现二者能够很好地吻合,证明 PPGDGE 改性后树脂体系的固化反应遵循自催化反应机理。

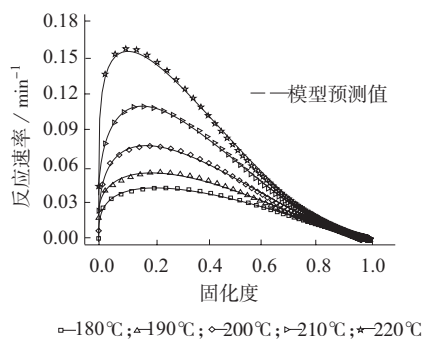


图 8 5[#]EP 体系的等温固化模型预测与实验对比

3 结论

选取 PPGDGE 作为 EP 树脂稀释型增韧改性剂,研究了其用量对 EP 树脂力学性能的影响,并对

优选的 5[#]EP 体系进行等温与非等温 DSC 测试,研究了其固化动力学特性,形成结论如下:

(1) 稀释剂的加入对浇注体的弯曲性能影响较小,在 25% 时对弯曲强度的影响相对较大,比 1[#]EP 体系降低了 8%;而弯曲弹性模量则呈现小幅提升。

(2) 随着 PPGDGE 添加量增大,体系冲击强度先上升后下降,在 20% 时达到最大值为 31.84 kJ/m²,比纯树脂提高了 70.5%,可见 PPGDGE 对 EP 树脂体系有良好增韧效果。

(3) 改性后 EP 树脂体系的非等温动力学行为研究结果表明,稀释剂的加入会略微降低体系的活化能,但并未改变树脂的固化机理。

(4) 改性后 EP 树脂体系的等温固化动力学行为仍遵循自催化反应机理,可采用 Kamal 模型对其进行拟合。

参考文献

- [1] 李绪东,陈娜,刘宇盖,等. 环氧树脂增韧改性研究进展 [J]. 理化检验:物理分册,2019,55(9):630-634.
Li Xudong, Chen Na, Liu Yugai, et al. Research Progress on toughening modification of epoxy resin[J]. Physical Testing and Chemical Analysis: Part A:Physical Testing, 2019, 55(9):630-634.
- [2] 李贝贝,曹新鑫,王凯歌,等. 环氧树脂的增强改性研究进展 [J]. 热固性树脂,2019,34(5):63-69.
Li Beibei, Cao Xinxin, Wang Kaige, et al. Research progress on reinforcement and modification of epoxy resin[J]. Thermosetting Resin, 2019, 34(5):63-69.
- [3] Capricho J C, Fox B, Hameed N. Multifunctionality in epoxy resins[J]. Polymer Reviews, 2020, 60(1):1-41.
- [4] 贾文品,周金利,余木火,等. 聚醚砜增韧环氧树脂的力学性能及固化体系相分离 [J]. 复合材料科学与工程,2017, (3):5-10.
Jia Wenpin, Zhou Jinli, Yu Muhuo, et al. Mechanical properties of toughened polyethersulfone resin[J]. Composites Science and Engineering, 2017, (3):5-10.
- [5] 程相春. 环氧树脂的合成与应用研究概况 [J]. 当代化工,2011, 40(5):514-516.
Cheng Xiangchun. Synthesis and application of epoxy resin[J]. Contemporary Chemical Industry, 2011, 40(5):514-516.
- [6] Zhou Haorui, Fan Xupeng, Liu Changwei, et al. Properties of high-temperature epoxy / DDS resin systems for bonding application[J]. High Performance Polymers, 2020, 32(5):559-568.
- [7] 冯浩,曲春艳,王德志,等. PEK-C 增韧环氧树脂的研究 I [J]. 化学与黏合,2016,38(5):346-348.
Feng Hao, Qu Chunyan, Wang Dezhi, et al. Study on PEK-C toughening epoxy resin I[J]. Chemistry and Adhesion, 2016,

- 38(5):346-348.
- [8] Unnikrishnan K P, Thachil E T. Toughening of epoxy resins[J]. *Designed Monomers and Polymers*, 2006, 9(2):129-152.
- [9] 胡传群, 万式青. 环氧树脂增韧技术进展[J]. *化工新型材料*, 2017, 45(1):4-6.
- Hu Chuanqun, Wan Shiqing. Progress in toughening technology of epoxy resin[J]. *New Chemical Materials*, 2017, 45(1):4-6.
- [10] 白云起, 薛丽梅, 刘云夫. 环氧树脂的改性研究进展[J]. *化学与粘合*, 2007(4):289-292, 304.
- Bai Yunqi, Xue Limei, Liu Yunfu. Research progress on modification of epoxy resin[J]. *Chemistry and Adhesion*, 2007(4):289-292, 304.
- [11] 李山剑, 邓双辉, 冯云龙, 等. 活性稀释剂对环氧树脂结构和性能的影响[J]. *河北大学学报: 自然科学版*, 2016, 36(6):604-613.
- Li Shanjian, Deng Shuanghui, Feng Yunlong, et al. Effect of reactive diluent on structure and properties of epoxy resin[J]. *Journal of Hebei University: Natural Science Edition*, 2016, 36(6):604-613.
- [12] Chen Zhenkun, Yang Guo, Yang Jiaoping, et al. Simultaneously increasing cryogenic strength, ductility and impact resistance of epoxy resins modified by n-butyl glycidyl ether[J]. *Polymer*, 2009, 50(5):1 316-13 23.
- [13] 张黎芳, 李穆. 几种活性稀释剂对 BPA 型环氧树脂 / IPDA 体系性能的影响[J]. *广东化工*, 2016, 43(16):74-76.
- Zhang Lifang, Li Mu. Effect of several active diluents on properties of BPA epoxy resin / IPDA system[J]. *Guangdong Chemical Industry*, 2016, 43(16):74-76.
- [14] 刘蕊, 乔英杰, 林宇雷. 聚丙二醇二缩水甘油醚对 E51 树脂力学性能的研究[J]. *功能材料*, 2018, 49(8):8 124-8 130.
- Liu Rui, Qiao Yingjie, Lin Yulei. Study on mechanical properties of E51 resin treated with polypropylene glycol diglycidyl ether[J]. *Journal of Functional Materials*, 2018, 49(8):8 124-8 130.
- [15] Jing Xianghai, Liu Yuyan, Liu Yuxi, et al. Toughening-Modified Epoxy-Amine System: Cure Kinetics, Mechanical Behavior, and Shape Memory Performances[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2014, 131(19):1-7.
- [16] Kissinger H E. Reaction Kinetics in Differential Thermal Analysis[J]. *Analytical Chemistry*, 1957, 29(11):1 702-1 706.
- [17] Shanku R, Vaughan J G, Roux J A. Rheological characteristics and cure kinetics of EPON 862 / W epoxy used in pultrusion[J]. *Advances in Polymer Technology*, 1997, 16(4):297-311.
- [18] Ozawa T. Kinetic analysis of derivative curves in thermal analysis[J]. *Journal of Thermal Analysis*, 1970, 2(3):301-324.
- [19] Sourour S, Kamal M R. Differential scanning calorimetry of epoxy cure: isothermal cure kinetics[J]. *Thermochimica Acta*, 1976, 14(1):41-59.
-
- (上接第 83 页)
- Su Peng, Cui Wenfeng. Molding technology of advanced composites pressing[J]. *Modern Manufacturing Technology and Equipment*, 2016(11):165-166.
- [13] 刘望子, 汪心文, 李萌. 狭窄翻边蒙皮复合材料热压罐成型技术研究[J]. *航空制造技术*, 2017(20):79-83.
- Liu Wangzi, Wang Xinwen, Li Meng. Research on forming technology of narrow flanging skin composite material by autoclave[J]. *Aeronautical Manufacturing Technology*, 2017(20):79-83.
- [14] 李艳夏. 先进复合材料热压罐成型固化仿真技术研究进展[J]. *航空制造技术*, 2016(15):79-83.
- Li Yanxia. Reserch progress on simulation during autoclave processing of advanced composites[J]. *Aeronautical Manufacturing Technology*, 2016(15):79-83.
- [15] 程文礼, 邱启艳, 陈静. 热压罐成型复合材料固化变形机理及控制研究[J]. *材料导报*, 2012, 26(20):410-414.
- Cheng Wenli, Qiu Qiyan, Chen Jing. Study on the cure-induced deformation mechanism and control of composite structures in autoclave process[J]. *Materials Review*, 2012, 26(20):410-414.
- [16] 马如飞, 李嘉, 桂佳俊. 真空成型与热压罐成型复合材料的性能对比[J]. *航空材料学报*, 2017(37):23-28.
- Ma Rufe, Li Jia, Gui Jiajun. Comparison of composites properties manufactured by vacuum process and autoclave process[J]. *Journal of Aeronautical Materials*, 2017(37):23-28.
- [17] 张纪奎, 关志东, 酆正能. 热固性复合材料固化过程中温度场的三维有限元分析[J]. *复合材料学报*, 2006, 23(2):175-179.
- Zhang Jiku, Guan Zhidong, Li Zhengneng. Three-dimensional finite element analysis for the temperature field of thermoset composites during cure process[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2006, 23(2):175-179.
- [18] Twigg G, Poursartip A, Fernlund G. Tool-part interaction in composites processing. Part1: Experimental in vestigation and analytical model[J]. *Compos Part A*, 2004, 35(1):121.