

低黏度高分子量超支化环氧树脂的合成及性能

张道洪, 陈玉坤, 贾德民

(华南理工大学材料科学与工程学院, 广东 广州 510641)

摘要:利用一步法合成了低黏度高分子量的第四代芳香族超支化环氧树脂 HTDE-4, 该种树脂能作为环氧树脂的稀释剂。将 HTDE-4 与双酚 A 型环氧树脂杂化复合, 研究其固化物的机械性能。杂化树脂的性能随超支化环氧树脂含量的增加先增加后下降; 当用量为 12% (质量分数) 左右时, 体系的拉伸强度、弯曲强度、冲击强度和断裂韧性分别提高 15.6%, 14.8%, 158.9% 和 36.9%, 断裂韧性达到 $2.78 \text{ kPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 。用傅里叶变换红外光谱和核磁共振氢谱、扫描电镜和分子模拟技术对产物进行了研究。

关键词:超支化环氧树脂; 制备; 韧性; 机理; 分子模拟

中图分类号: TQ323.5; O633.13

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2006)01-0040-04

Preparation of low-viscosity and high molecular weight hyperbranched epoxy resin and their performance

ZHANG Dao-hong, CHEN Yu-kun, JIA De-min

(College of Materials Science and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510641, China)

Abstract: HTDE-4, one kind of the fourth generation of hyperbranched aromatic polyester epoxy resin with low-viscosity and high molecular weight, was synthesized by one-pot method, and the hybrid composite of HTDE-4 and diglycidyl ether of bisphenol-A (DGEBA) was synthesized either. HTDE-4 can be used as thinner for DGEBA. The mechanical property of the hybrid resin was studied. The performance of the HTDE-4/DGEBA hybrids increases with the increasing content of HTDE-4, and then decreases after a maximal value. The tensile, flexural and impact strength, and fracture toughness of hybrid resin can be enhanced respectively about 15.6%, 14.8%, 158.9%, and 36.9% when the cured system has 12wt% HTDE-4, and maximum fracture toughness can be more than $2.78 \text{ kPa} \cdot \text{m}^{1/2}$. By using FT-IR, SEM and molecular simulation technology the product is studied.

Key words: hyperbranched epoxy resin; synthesis; toughness; mechanism; molecular simulation

环氧树脂是一种粘接性强、收缩率小、工艺性能良好的热固性树脂, 但其固化后冲击性差、容易开裂使其应用受到限制^[1], 环氧树脂的增韧研究将扩大其应用领域研究的热点。环氧树脂的增韧途径^[2-5]包括增塑剂增韧、热塑性树脂增韧、核壳结构聚合物增韧、互穿聚合物网络 (IPN) 增韧、热致型液晶聚合物 (TLCP) 增韧和橡胶类弹性体增韧、纳米粒子增韧等, 这些增韧手段都能使其韧性得到大大的提高, 但是拉伸强度和弯曲强度有较大幅度的下降。利用脂肪族超支化聚合物和超支化环氧树脂^[6-8]都能大大提高环氧树脂的韧性, 但是固化产品的强度有轻微的下降, 因此合成具有一定刚性的超支化芳香族环氧树脂增韧双酚 A 型环氧树脂既可以利用其自身

结构、内部有大量空穴等性能特点提高韧性、又可以利用大量苯环刚性基团的引入提高产品的强度, 使其更具有研究价值, 而利用超支化环氧树脂增韧增强双酚 A 型环氧树脂的方法还未见文献报道。

1 实验部分

1.1 主要原料和仪器

偏苯三酸酐 (TMA), 分析纯, 江苏常州市全球化工有限公司; 一缩二乙二醇 (DEG)、环氧氯丙烷 (ECH)、二乙烯三胺 (DETA)、丙烯腈 (AN), 上海化学试剂公司; 环氧树脂 E51 和 E44, 广州东风化工实业有限公司。

AG-1 型电子拉伸实验机, 日本岛津 (SHI-

收稿日期: 2005-09-09

基金项目: 国家自然科学基金重点项目 (59933060) 和广东省自然科学基金 (B64590) 资助

作者简介: 张道洪 (1976-), 男, 博士生; 贾德民 (1942-), 男, 教授, 从事高分子材料的合成、结构与性能研究, 通讯联系人, psdmjia@scut.edu.cn, 020-88372658。

MADZU)公司;5500R型万能弯曲试验机,美国 Instron 公司;Zwick-5113 数字冲击试验机,德国 Zwick-Roell 公司;DV-II + Pro 型黏度计,美国 Brookfield Engineering LABS 公司;1100 Series HPLC,美国 Agilent 公司;XL-30FEG 型扫描电子显微镜,荷兰 Philips 公司。

1.2 HTDE-4/E51 杂化环氧树脂固化物的性能及表征

超支化环氧树脂 HTDE-4 的黏度由 DV-II + Pro 型黏度计在 25℃、RV-06 转子转速为 20 r/min 时测试;HTDE-4 的分子质量及其分布指数由 1100 Series HPLC 测得。

杂化树脂固化试样测试参照 ASTM D638 标准,用 AG-1 型电子拉伸实验机测拉伸强度;杂化树脂的弯曲强度按 ASTM D5045 标准在 5500R 型万能弯曲试验机上进行测试;材料的冲击强度参照 ASTM D256 标准,用简支梁模式在 Zwick-5113 数字冲击试验机上测试,材料的断裂韧性参照 ASTM D6110 标准进行测试。

将冲击断面的表面经喷金处理后,利用 XL-30FEG 型扫描电子显微镜上观察其断面形貌。

1.3 超支化环氧树脂 HTDE-4 的合成

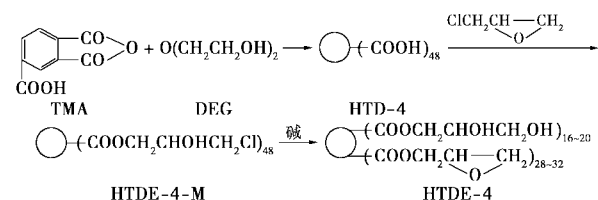


图 1 HTDE-4 的合成

笔者利用一步法^[9]合成端羧基的超支化聚酯,然后再接上环氧基团得到超支化环氧树脂(见图 1)。按理论计算量的 TMA 和 DEG(TMA 与 DEG 摩尔比 46:45)加入带搅拌器、控温装置和分水器的四口烧瓶中,加入二甲苯溶剂和酯化反应催化剂,升温至 140℃ 反应 6 h,蒸出溶剂得到酸值为 209.35 mg/g(理论酸值为 210.03 mg/g,指每克溶剂含 KOH 的毫克数,下同)的淡黄色固体(端羧基超支化聚酯 HTD-4)。然后按羧基与环氧氯丙烷摩尔比为 1:2 的条件加入 HTD-4 和 ECH,加入适量的相转移催化剂,升温至 110~120℃ 反应 2 h,蒸出过量的 ECH 后,加入溶剂充分溶解,在室温条件下缓慢滴加过量一倍的 40%(质量分数)氢氧化钠水溶液,室温反应 5 h;再利用一定的蒸馏水水洗几次后,分层、干燥、蒸馏溶剂,得到产率为 70% 左右、环氧值为 0.203 mol/100 g(最大理论值为 0.309 mol/100 g)的超支化

环氧树脂 HTDE-4。

1.4 固化样品的制备

利用等摩尔的 DETA 和 AN 反应制备固化剂 DETA-AN,理论用量的固化剂、环氧树脂 E51 和超支化环氧树脂 HTDE-4 充分混合搅拌均匀后,放置于真空玻璃瓶中抽真空脱除气泡,然后将已经脱泡的树脂混合物浇注于自制的模具中,室温固化 4 h,然后在温度为 80℃ 左右固化 2 h,取出样品冷却后脱模,室温放置 12 h 以上测试其各种性能。

2 结果与讨论

2.1 超支化环氧树脂 HTDE-4 的黏度特性

超支化环氧树脂 HTDE-4 在 25℃、转速为 20 r/min 时用 RV-06 转子测得的黏度仅为 350 mPa·s,同样测试条件 E44 的黏度为 31 000 mPa·s,E44 的数均相对分子质量为 455。凝胶色谱法(GPC)测得 HTDE-4 的数均相对分子质量为 3 974(理论相对分子质量为 15 500,酸值计算的相对分子质量为 15 580)、分子质量分布指数为 1.83 的性质;因超支化聚合物较小的自由体积,用 GPC 测其分子质量往往比实际分子质量小得多^[10]。HTDE-4 与 E44 黏度和分子质量分别对比说明,HTDE-4 的分子质量大而且黏度低,这是超支化聚合物的较小自由体积、黏度低、易流动等特点的表现^[10]。利用 HTDE-4 稀释 E44 的黏度变化见图 2。

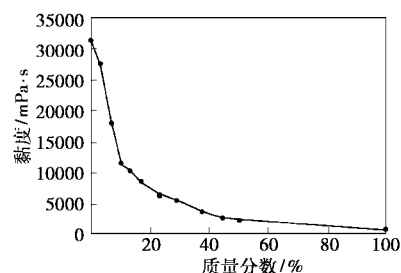


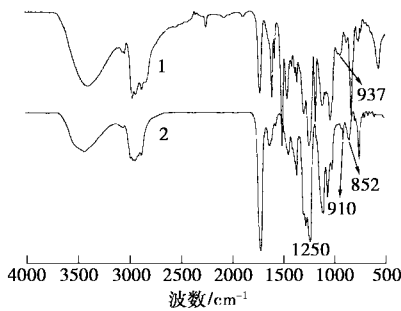
图 2 HTDE-4 质量分数与体系黏度的关系

从图 2 可以看出,随 HTDE-4 质量分数增加,体系的黏度逐渐变小、并且有突变;当质量分数达到 20%、体系的黏度随含量的增加变化趋于平缓。因此该超支化环氧树脂具有活性稀释剂的功能特点。

2.2 超支化环氧树脂及其固化物的红外光谱分析

HTDE-4 及其固化物(质量分数为 9% 的 HTDE-4 与质量分数为 91% 的 E51)的红外光谱图见图 3。可看出在 1 720 cm^{-1} 左右的吸收峰归属于酯基的伸缩振动,环氧基团在 910、852 和 1 250 cm^{-1} 的特征吸收峰说明环氧树脂的形成,经固化反应后 910 cm^{-1} 左

右环氧基团的特征峰消失,在 940 cm^{-1} 左右的吸收峰归属于羟基的面外弯曲振动^[11]。



1—固化物;2—HTDE-4

图 3 HTDE-4 及其固化物的 FT-IR 光谱

2.3 超支化环氧树脂 HTDE-4 的结构模拟

利用分子模拟技术^[12]模拟超支化环氧树脂的结构、尺寸和形态,将有利于对超支化聚合物的特点更为深刻的理解。HTDE-4 在无扰状态的结构和尺寸形态见图 4。

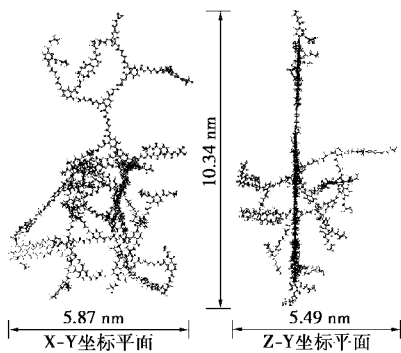


图 4 HTDE-4 的结构模拟

HTDE-4 的分子最大尺寸为 $5.87\text{ nm} \times 5.49\text{ nm} \times 10.34\text{ nm}$,分子尺寸属于纳米级。分子的形态为椭圆盘状,分子内部有大量的空穴,这种似球形的结构使其流动性较好、黏度较低。

2.4 超支化环氧树脂的含量对杂化树脂机械性能的影响

材料的性能是影响其应用的决定因素,研究热固性树脂领域应用最为广泛的环氧树脂的机械性能尤为重要。为使树脂的流动性好,选用黏度更低的 E51 为主体树脂;研究超支化环氧树脂的含量对树脂拉伸强度、弯曲强度、冲击强度和断裂韧性的影响,结果见表 1。

表 1 表明,固化体系中超支化环氧树脂 HTDE-4 的含量对杂化树脂的性能有较大影响,随其含量的增加杂化树脂的综合性能先增加后减小,存在最大值;其质量分数在 $9\% \sim 12\%$ 附近,材料的机械性

能最好。对比纯的 E51 树脂,杂化树脂的冲击强度从 17.40 kJ/m^2 提高到 45.05 kJ/m^2 ,断裂韧性最高达到 $2.78\text{ kPa} \cdot \text{m}^{1/2}$,比脂肪族的超支化环氧树脂改性 DGEBA^[8] 的最大值 $2.03\text{ kPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 增加了 36.9% 左右。同时拉伸强度和弯曲强度分别有 15.6% 和 14.8% 的提高,说明该种功能性热固性环氧树脂对 E51 有增韧增强作用。

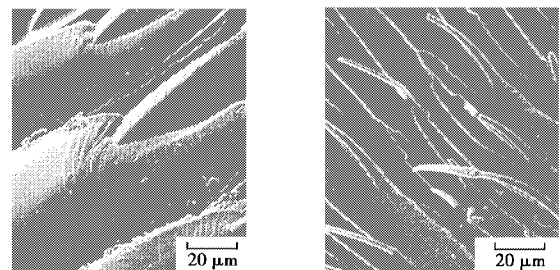
表 1 超支化环氧树脂的含量对树脂拉伸强度、弯曲强度、冲击强度和断裂韧性的影响

	HTDE-4 质量分数 / %						
	0	3	6	9	12	15	20
拉伸强度 / MPa	64.74	70.51	73.69	74.50	74.81	74.68	72.42
弯曲强度 / MPa	105.38	109.39	113.49	117.31	119.97	121.06	110.00
冲击强度 / $\text{kJ} \cdot \text{m}^{-2}$	17.40	25.18	34.07	42.93	45.05	42.20	39.92
断裂韧性 / $\text{kPa} \cdot \text{m}^{1/2}$	1.83	2.55	2.78	2.74	2.63	2.60	2.32

杂化树脂的强度和韧性由树脂的结构和交联密度所决定。HTDE-4 的分子结构(见图 4)具有大量的空穴和含有大量的刚性苯环,分子内空穴的存在有利于韧性(或冲击强度)的提高,刚性基团的存在有利于强度的增加;对于热固性树脂交联密度对强度也有积极作用。随着 HTDE-4 含量的增大杂化体系刚性苯环的含量增加,因此强度增加、韧性降低;同时超支化环氧树脂内部的空穴也将增加,分子内“缺陷”增加,体系的相对环氧值下降(HTDE-4 的环氧值小于 E51 的环氧值)导致相对交联密度下降,这一效应使强度下降、韧性提高^[8,13];这 3 种效应的相互作用将使强度和韧性都存在最大值。

2.5 增韧增强机理探讨

纯 E51 固化试样和含质量分数为 9% 的 HTDE-4 杂化体系固化试样的冲击断面的扫描电镜照片如图 5 所示。



(a) 纯 DGEBA(E51) (b) 含 9% (质量分数)的 HTDE-4

图 5 试样的冲击断面扫描电镜照片

由图 5 可看出纯双酚 A 型环氧树脂的断面光滑、有裂纹,是典型的脆性断裂。杂化树脂的固化样品断面模糊、不存在相分离情况,杂化树脂冲击断面

出现了许多“抽丝”的形貌,这种形貌与 HTDE-4 的形态相似,“抽丝”的直径大约在 $5\ \mu\text{m}$ 左右、“抽丝”的长度在 $10\sim 50\ \mu\text{m}$ 。

这一现象与脂肪族的超支化聚合物增韧双酚 A 型环氧树脂的机理(有明显的两相结构而符合空穴增韧理论^[8,13-15])有明显的不同。这种均相结构的增韧增强机理可用 Kurauchi 提出的有机刚性粒子增韧理论^[16-18]和原位增强增韧机理^[19]来解释,因为 HTDE-4 的环氧值高、分子尺寸小、且与 E51 的性质接近,能有效地均匀分散在 E51 体系中,而且具有一定的分子量和分子尺寸,固化时分子周围的环氧基参加反应,但分子内部存在大量空穴和刚性苯环基团,因此整个 HTDE-4 分子在树脂基体中相当于原位均匀分散的有机刚性粒子,形成均相结构。这种超支化环氧树脂的结构不对称导致非球形的形态、超支化环氧树脂内部不交联、内部存在大量的空穴使其在冲击受力时变形形成大量的丝状物,从而增加杂化树脂的韧性。

3 结语

所合成的低黏度高分子质量超支化环氧树脂能有效地增强增韧双酚 A 型环氧树脂,杂化树脂的强度(包括拉伸强度、弯曲强度、冲击强度和断裂韧性)随超支化环氧树脂含量的增加先增大后减小。这种变化关系主要由超支化环氧树脂的纳米块状结构、分子内的空穴密度、刚性苯环密度共同作用所决定。杂化树脂的断裂韧性比报道的超支化聚合物或脂肪族超支化环氧树脂的断裂韧性高 36% 以上。杂化材料的 SEM 表明增韧增强是大量丝状物及丝状物密度的反应。超支化环氧树脂的分子结构模拟进一步说明了超支化环氧树脂增韧增强机理的有效性。

参考文献

- [1] 张玲, 韦业兵, 李军. 半互穿网络法增韧环氧树脂胶粘剂的研究[J]. 现代化工, 2003, 23(12): 32-34.
- [2] 石胜伟, 曹有名. 环氧树脂增韧改性新方法[J]. 现代化工, 1999, 19(6): 15-17.
- [3] Xu G, Gong M, Shi W F. Effects of hyperbranched poly(ester-silane) as

- a coupling agent on the mechanical behavior of glass bead filled epoxy resin[J]. *Polymers for Advanced Technologies*, 2005, 16(6): 473-479.
- [4] Ozturk A, Kaynak C, Tincer T. Effects of liquid rubber modification on the behaviour of epoxy resin[J]. *European Polymer Journal*, 2001, 37(12): 2353.
- [5] Schroder N L, Konczol W D, Mulhaupt R. Modification of epoxy resin with α, ω -oligo(butylmethacrylate) diols[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 1998, 70(4): 785-796.
- [6] Russell J V, Wendy T. Toughening of an epoxy anhydride resin system using an epoxidized hyperbranched polymer[J]. *Polymer International*, 2004, 53(1): 69-77.
- [7] Russell J V. Toughening of epoxy resin systems using low-viscosity additives[J]. *Polymer International*, 2004, 53(1): 78-84.
- [8] Boogh L, Pettersson B, Jan-Anders E. Dendritic hyperbranched polymers as tougheners for epoxy resins[J]. *Polymer*, 1999, 40(9): 2249-2261.
- [9] Fréchet J M J, Donald A T. *Dendrimers and other dendritic Polymers* [M]. Washington: John Wiley & Sons, Ltd., 2003.
- [10] Fréchet J M J, Hawker C J, Gitsov I, et al. Dendrimers and hyperbranched polymers: two families of three-dimensional macromolecules with similar but clearly distinct properties[J]. *J M S - Pure Applied Chemistry*, 1996, A33(10): 1399-1425.
- [11] Bellamy I. J. *The Infra-Red Spectra of Complex Molecules* [M]. Washington: John Wiley, 1958.
- [12] 杨小震. 分子模拟与高分子材料 [M]. 北京: 科学出版社, 2002.
- [13] Ratna D, Simon G P. Thermomechanical properties and morphology of blends of a hydroxy-functionalized hyperbranched polymer and epoxy resin[J]. *Polymer*, 2001, 42(21): 8833-8836.
- [14] Ratna D, Varley R, Singh R R K, et al. Studies on blends of epoxy-functionalized hyperbranched polymer and epoxy resin[J]. *Journal of Materials Science*, 2003, 38(1): 147-154.
- [15] Ratna D, Varley R, Simon G P. Toughening of trifunctional epoxy using an epoxy-functionalized hyperbranched polymer[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2003, 89(9): 2339-2345.
- [16] Kurauchi T, Ohta T. Energy absorption in blends of polycarbonate with ABS and SAN[J]. *Journal of Materials Science*, 1984, 19: 1699-1705.
- [17] Koo K K, Inoue T, Miyasaka K. Toughened plastics consisting of brittle particles and ductile matrix[J]. *Polymer Engineering Science*, 1985, 25: 741-745.
- [18] 陈旭东, 沈家瑞, 夏成林. 刚性有机填料(ROF)增韧及其应用研究进展[J]. *高分子材料科学与工程*, 1997, 13(3): 11-15.
- [19] XIE X L, TJONG S C, LI RKY. Study on in situ reinforcing and toughening of a semi-flexible thermotropic copolyesteramide in PBT/PA66 blends[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2000, 77(9): 1957-1988. ■

您想了解粉体加工技术及相关行业信息吗?

请浏览 中国粉体工业信息网 www.chinapowder.cn

粉碎 分级 纳米颗粒制备 混合 分散 改性 造粒 干燥 烧结 散料输送 储存 粉体检测 粉尘爆炸控制等

010-62772725 62772135(Fax)

清华大学材料系逸夫技术科学楼 2713 室