

高韧性环氧基体树脂的制备与性能

沈登雄 宋涛 刘金刚 杨士勇

(中国科学院化学研究所高技术材料实验室,北京 100190)

文 摘 以 N,N,N',N'-四缩水甘油基-1,3-间苯二甲胺(TGMXDA)和双酚 F 环氧(DGEBF)作为基体,以 4,4'-双[(4-氨基-2-三氟甲基)苯氧基]联苯(6FBAB)和 3,3'-二氨基二苯砜(3,3'-DDS)作为固化剂制备了新型环氧基体树脂。研究了环氧基体与固化剂的结构和配比对环氧固化物耐热与力学性能的影响规律。结果表明,TGMXDA-DGEBF/6FBAB-DDS 树脂体系固化物具有良好的力学性能,拉伸强度达到 101 MPa,冲击强度 $>20 \text{ kJ/m}^2$,断裂伸长率 $>6\%$ 。同时,该树脂体系还具有良好的耐热稳定性,氮气中的 5% 失重温度 $>330^\circ\text{C}$ 。

关键词 环氧树脂,增韧,含氟二胺,热性能,力学性能

Preparation and Properties of Novel Epoxy Matrix Resins With High Toughness

Shen Dengxiong Song Tao Liu Jingang Yang Shiyong

(Laboratory of Advanced Polymer Material, Institute of Chemistry, Chinese Academic of Sciences, Beijing 100190)

Abstract Novel epoxy matrix resins have been prepared with the tetraglycidyl meta-xylenediamine (TGMXDA) and bisphenol F epoxy (DGEBF) as the matrix and the aromatic diamines, 4,4'-bis[(4-amino-2-trifluoromethyl)phenoxy]biphenyl (6FBAB) and 3,3'-diamino-diphenylsulfone (DDS) as the hardeners. The effects of the chemical structures and formulations of epoxy resins and the diamine hardeners on the properties of the cured epoxy compounds were systemically investigated. The results indicated that the TGMXDA-DGEBF/DDS-6FBAB epoxy systems exhibited good toughness with the tensile strengths exceeded 101 MPa, impact strengths higher than 20 kJ/m^2 , and elongations at break over 6.0%. Meanwhile, the cures epoxy showed good thermal stability up to 330°C in nitrogen.

Key words Epoxy resin, Toughening, Fluoro-containing diamine, Thermal stability, Mechanical properties

0 引言

耐高温环氧基体树脂及其复合材料的强韧化是近年来高性能环氧研究领域内的热点课题^[1-3]。耐高温环氧基体树脂通常采用多官能团环氧,如 N,N,N',N'-四缩水甘油基-4,4'-二氨基二苯甲烷(TGDDM)、N,N,O-三缩水甘油基-4-氨基苯酚(TGAP)等作为基体;芳香族二胺化合物,如 4,4'-二氨基二苯砜(4,4'-DDS)等作为固化剂。但 TGDDM/4,4'-DDS 体系固化后其固化物的脆性较大、耐疲劳性能差,实际应用中往往需要对其进行增韧改性^[4-6]。目前针对 TGDDM/4,4'-DDS 体系增韧的研究主要集中在如下几个方面:(1)橡胶增韧^[7];(2)热塑性树脂,包括聚芳醚砜、聚醚酰亚胺增韧^[8-9];(3)超支化聚合物增韧^[10];(4)纳米粒子或有机黏土增韧等^[11]。上述方法通常是从物理增韧的角度对树脂体系进行改性,并未充分考虑环氧树脂或固化剂的结构对固化体系韧性的影响。然而,从化学结构设计角度出发,采用柔韧性良好的环氧树脂或固化剂对 TGDDM/4,4'-DDS 体系进行增韧应该更为直接和有效。

陈伟明等人采用 TDE-85 和 1,4-双[(4-氨基-

2-三氟甲基)苯氧基]苯(6FAPB)对 TGDDM/4,4'-DDS 体系进行了增韧研究^[12-14]。Hodgkin 等人考察了商业化宇航级环氧碳纤维复合材料 8552/IM7 的结构与热老化行为的关系^[15-16]。

本文考察了一种低黏度四官能团环氧树脂—N,N,N',N'-四缩水甘油基-1,3-间苯二甲胺(TGMXDA)的固化行为。这类环氧树脂兼具较高的官能度与相对较低的黏度,同时其固化物力学性能优良,因此常用于增韧双官能团环氧树脂。Sawa 等人采用 TGMXDA 增韧双酚 A 环氧树脂(DGEBA),使 DGEBA 固化物在低温下(液氮温度与液氦温度)的断裂韧性得到了大幅度提高^[17]。本文考察了 TGMXDA 环氧与双酚 F 环氧在含氟二胺 6FBAB 以及 3,3'-DDS 作用下的固化行为,同时考察了环氧固化物的结构与热性能和力学性能的关系,为未来开发高性能环氧树脂基复合材料提供基础数据。

1 实验

1.1 原料与试剂

N,N,N',N'-四缩水甘油基-1,3-间苯二甲胺(ERISYS GA240,环氧当量:100 g/eq;25°C 时黏度:

收稿日期:2011-09-30

作者简介:沈登雄,1986 年出生,博士研究生,主要从事高强高韧环氧树脂复合材料的研究。E-mail:shendx@iccas.ac.cn

2.2 Pa·s), 双酚 F 型环氧树脂 (EPALLOY 8220, 环氧当量: 170 g/eq; 25°C 时黏度: 2.02 Pa·s, 固化剂 3, 3'-二氨基二苯砜 (DDS, 熔点: 173°C) 均购自于美国 CVC 公司。固化剂 4,4'-双[(4-氨基-2-三氟甲基)

苯氧基]联苯(6FBAB, 熔点: 151°C), 自制, 乙醇重结晶。上述环氧树脂和固化剂的结构与缩写如图 1 所示。其他分析纯试剂均为市售。

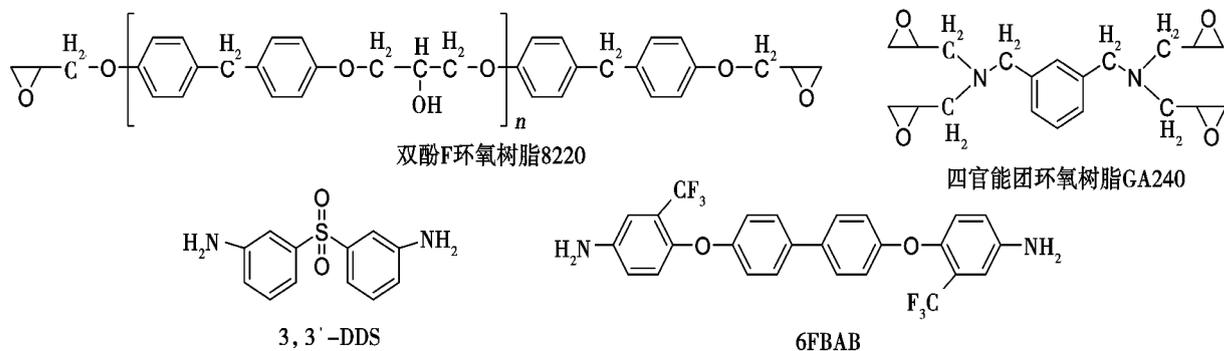


图 1 环氧树脂及固化剂的化学结构

Fig. 1 Chemical structures of epoxy resins and hardeners

1.2 树脂溶液以及浇铸体制备

在一个配有机械搅拌、温度计以及氮气入口的三口瓶中, 将 GA240 以及 8220 按照一定比例加入其中, 升温至 80°C 搅拌 0.5 h, 得到均相 A 组分溶液。将 6FBAB 与 DDS 按照一定比例升温混合后得到均相 B 组液体。将 A、B 两组分充分混合, 搅拌均匀后真空脱泡得到均匀、暗红的胶液。将其浇铸在预热的模具中固化, 固化工艺为: 140°C/2 h+190°C/3 h+220°C/3 h。

1.3 分析测试

DSC 采用美国 TA 公司的 Q100 型仪器测定, 升温速率为 10°C/min; TGA 采用 TA 公司 Q-50 型仪器测定, 升温速率为 20°C/min, 温度区间为 50~750°C; DMA 测试采用 TA 公司的 Q-800 型仪器测定, 采用双臂悬垂加载模式测定, 样条尺寸: 60 mm×10 mm×2 mm, 升温速率为 5°C/min, 测试频率为 1.0 Hz。以上均为氮气气氛。力学性能测试按照 GB/T2567—2008, 在 Instron 3365 型万能试验机上进行。流变测试采用 TA 公司的 AR2000 型流变仪, 采用平板震荡模式测试, 平板直径为 25 mm, 剪切速率为 10 rad/s, 升温速率为 4°C/min; SEM 采用日立 S-4300 型扫描电子显微镜。

2 结果与讨论

2.1 环氧基体树脂配方设计

以 GA240 和 3,3'-DDS 固化剂为基础树脂体系, 通过引入柔性双酚 F 环氧以及柔性含氟固化剂 6FBAB 来调节基体树脂的耐热性能和力学性能。采用含氟二胺固化剂同时是为了降低环氧固化物的吸湿性。吸收的水分或潮气起到增塑剂的作用, 从而降低环氧固化物的 T_g 。对于大多数环氧体系而言, 吸湿率每增加 1% 会使固化物的 T_g 降低 20°C 左右。以 TGDDM/4,4'-DDS 体系为例, 其固化物 T_g 为 260°C, 但长期工作温度只有 130°C 左右, 这主要是由于其高

达 7% 的吸湿率所造成的^[18-19]。

2.2 环氧基体树脂固化动力学

环氧基体的固化动力学研究见图 2。

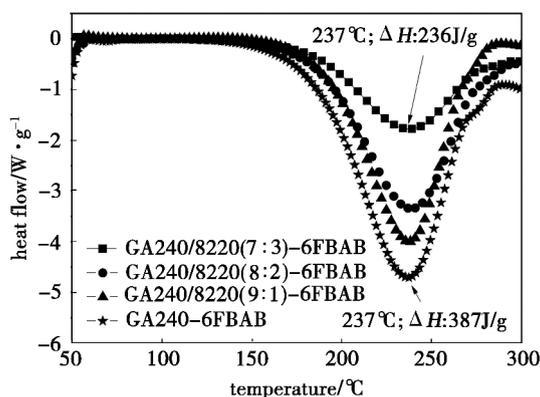


图 2 8220 用量对环氧树脂固化的影响

Fig. 2 Effects of DGEBF on curing of epoxy systems

可以看出, 环氧体系的固化峰值温度在 240°C 左右, 高于 TGDDM/4,4'-DDS 体系(224°C^[20])。这主要是由于 6FBAB 分子结构中的—CF₃ 具有较强的电负性, 使得氨基的电子云密度降低, 降低了其反应活性。随着双酚 F 环氧 8220 用量的增加(0~30wt%), 树脂体系 DSC 曲线的峰值温度基本没有发生变化, 表明 8220 的引入对树脂体系的固化活性没有显著影响。但随着 8220 用量的增加, 树脂体系固化的放热值(ΔH)明显降低(387→236 J/g), 表明双官能团环氧的引入降低了树脂体系的交联密度, 进而降低了固化过程中的放热量。

以 GA240/8220 = 7:3 的树脂体系为研究对象, 进一步考察了结构与性能的关系。图 3 给出了 DDS 的用量对环氧固化的影响。可以看出, 随着 DDS 用量由 0 增加到 30%, 树脂体系的固化峰值温度由 238°C 降低到 228°C, 表明 DDS 的加入能够有效地提高体系的固化反应活性, 即 GA240/8220-6FBAB/DDS30 体系具有最高的反应活性。

树脂中加入热塑性树脂进行二级增韧改性。

表 1 环氧树脂体系的流变性能

Tab. 1 Rheological properties of epoxy resins

树脂体系	初始黏度 /Pa·s (70℃)	最低黏 度/Pa·s (黏度<0.1 Pa·s)	温度/℃	凝胶温 度/℃
GA240-6FBAB	1.34	0.04	114 ~ 189	195
GA240/8220 (9:1)-6FBAB	2.38	0.04	120 ~ 186	194
GA240/8220 (8:2)-6FBAB	0.97	0.03	107 ~ 193	195
GA240/8220 (7:3)-6FBAB	0.82	0.03	105 ~ 197	198
GA240/8220 (7:3)-6FBAB/DDS20	0.55	0.04	96 ~ 188	185
GA240/8220 (7:3)-6FBAB/DDS30	0.36	0.03	92 ~ 184	186

2.4 环氧固化物的热性能

环氧基体树脂固化物的热性能数据见表 2。

表 2 环氧基体树脂固化物的热性能

Tab. 2 Thermal properties of cured epoxy resins

树脂体系	$T_g/℃$		$T_d^5/℃$	$T_d^{10}/℃$
	G'	$\tan\delta$		
GA240-6FBAB	178	191	333	354
GA240/8220(7:3)-6FBAB	167	177	343	363
GA240/8220(7:3)-6FBAB/DDS20	160	171	338	360
GA240/8220(7:3)-6FBAB/DDS30	158	170	340	358

可看出树脂固化物 5% 失重温度为 333 ~ 343℃, 700℃ 时的残余质量分数在 20% 左右。虽然几类树脂表现出了类似的热分解特性,但其 T_g 却存在明显的差异。从 T_g 数据可以看出,随着 8220 用量由 0 增加到 30% [GA240/8220(7:3)-6FBAB],环氧体系的 T_g 由 191℃ 下降到 177℃ ($\tan\delta$ 峰值温度)。这主要是由于双酚 F 环氧用量的增加导致体系的交联密度降低的缘故。此外,6FBAB 分子结构中存在柔性的醚键,也导致体系固化物的 T_g 有所降低。在 GA240/8220(7:3)-6FBAB 体系中引入 3,3'-DDS 后,固化物的 T_g 略有降低。

2.5 环氧固化物的力学性能

表 3 给出了环氧固化物的力学性能。可以看出,改性后环氧体系的力学性能有一定程度的提高。当采用 6FBAB 取代 4,4'-DDS 后,环氧固化物的拉伸强度由 74 升高到 96 MPa;断裂伸长率则由 3.3% 提高到 5.4%。在此基础上进一步引入 8220 和 3,3'-DDS 后,复配环氧体系的拉伸强度最高达到了 102 MPa,断裂伸长率则达到了 6.0% 以上,弯曲强度也有较大的提升,但其模量略有降低。

复配环氧体系的冲击强度结果表明,改性后的环氧体系具有较高的韧性,GA240/8220(7:3)-6FBAB/DDS20 体系的冲击强度为 21.9 kJ/m²,已经达到了聚醚酰亚胺增韧的 TGDDM/4,4'-DDS 体系的水平 (21.1 kJ/m²)^[14]。这表明,柔性双官能团环氧以及柔性固化剂的引入能够有效的调整固化物的交联密度以及改变交联体系的构象,从而起到增韧的效果。

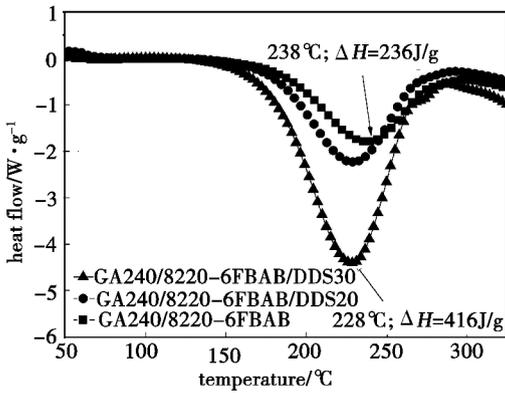


图 3 DDS 用量对环氧树脂固化的影响

Fig. 3 Influence of DDS on curing of epoxy systems

2.3 环氧树脂体系的流变行为研究

图 4 与图 5 分别给出了双酚 F 环氧以及 DDS 用量的影响曲线,表 1 给出了环氧体系的流变数据。

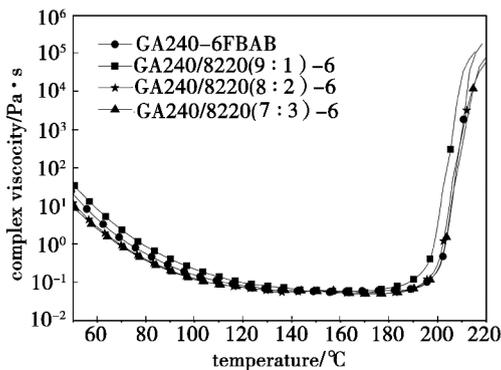


图 4 双酚 F 用量对树脂流变行为的影响

Fig. 4 Effects of 8220 on rheological behavior of epoxy resins

由图 4 可以看出,随着 8220 用量的增加,环氧体系的初始和最低黏度都有所下降,GA240/8220(7:3)-6FBAB 体系的初始和最低黏度分别为 0.82 和 0.03 Pa·s。这主要是由于双官能团环氧的分子链具有较好的柔顺性,可以有效降低体系的黏度。由图 4 可以看出,在 GA240/8220(7:3)-6FBAB 体系中引入一定量的 DDS 能够有效地降低体系的凝胶温度。

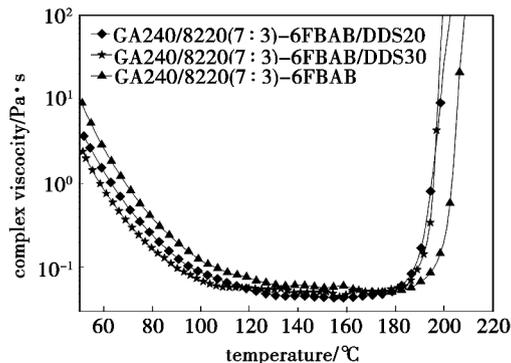


图 5 DDS 用量对树脂流变性能的影响

Fig. 5 Effects of DDS on rheological behavior of epoxy resins

由表 1 中的数据可以看出本文制备的复合环氧基体树脂均具有较低的黏度。同时达到最低黏度的温度窗口都较宽 (>60℃),这十分有利于在该类基体宇航材料工艺 <http://www.yhclgy.com> 2012 年 第 2 期

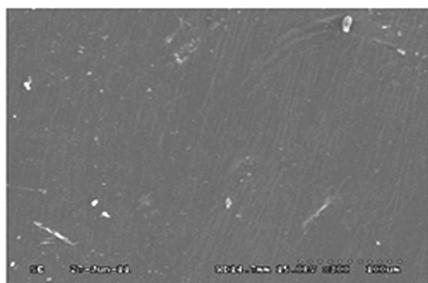
表3 环氧基体树脂固化物的力学性能

Tab.3 Mechanical properties of cured epoxy resins

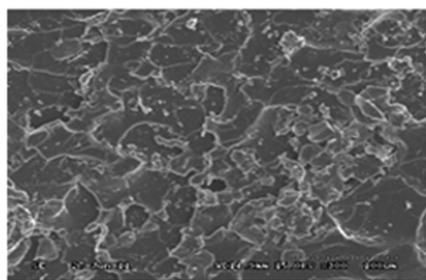
树脂体系	拉伸强度 /MPa	拉伸模量 /GPa	断裂伸长率 /%	弯曲强度 /MPa	弯曲模量 /GPa
GA240-4,4'DDS	74	2.7	3.3	114	4.7
GA240-6FBAB	96	2.3	5.4	130	3.3
GA240/8220(7:3)-6FBAB	95	2.1	6.0	134	3.0
GA240/8220(7:3)-6FBAB/DDS20	101	2.2	6.6	128	3.0
GA240/8220(7:3)-6FBAB/DDS30	102	2.2	6.3	145	3.1

2.6 环氧基体树脂的断面形貌

图6是GA240-3,3'DDS体系与GA240/8220(7:3)-6FBAB/DDS20体系的断面形貌。可看出,GA240-3,3'DDS体系的拉伸断面比较平滑,没有发生塑性形变,断面呈现典型的脆性断裂特征。而增韧后的树脂体系固化物的断面粗糙,存在明显的剪切带,呈现出了典型的韧性断裂,由此可见,经过合理的复配改性,可以有效地吸收外来能量而达到增韧的目的。



(a) GA240-3,3'DDS



(b) GA240/8220(7:3)-6FBAB/DDS20

图6 环氧树脂固化物拉伸断裂形貌 SEM图

Fig.6 Scanning electron micrographs of cured epoxy resins

3 结论

在GA240-6FBAB体系中引入二官能团环氧(双酚F)和芳香二胺(DDS)后,复配环氧体系的固化温度有一定程度的降低,树脂具有良好加工性能,固化物具有优异的力学性能以及耐热性能,其中拉伸强度能达到101 MPa,断裂伸长率提高了6.6%,5%失重温度为333~343℃。电镜图片结果显示具有明显的韧性断裂特征。

参考文献

- [1] 王德中. 环氧树脂生产与应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004: 6
- [2] 吴良义. 航空航天先进复合材料现状[C]//第十三次全国环氧树脂应用技术学术交流会论文集, 2009: 117-132

[3] Panchaipetch P, D'Souza NA, Brostow W, et al. Mechanical properties of glass fiber composites with an epoxy resin modified by a liquid crystalline epoxy[J]. Polymer Composites, 2002, 23(4): 564-573

[4] Varley R J, Tian W. Toughening of an epoxy anhydride resin system using an epoxidized hyperbranched polymer[J]. Polymer International, 2004, 53(1): 69-77

[5] 惠雪梅, 张炜, 王晓洁. 环氧树脂/SiO₂ 纳米复合材料性能研究[J]. 工程塑料应用, 2004, 32(2): 18-20

[6] Francis B, Thomas S, Jose J, et al. Hydroxyl terminated poly(ether ether ketone) with pendent methyl group toughened epoxy resin: miscibility, morphology and mechanical properties[J]. Polymer, 2005, 46(26): 12372-12385

[7] Chikhi N, Fellahi S, Bakar M. Modification of epoxy resin using reactive liquid (ATBN) rubber[J]. European Polymer Journal, 2002, 38(2): 251-264

[8] Mimura K, Ito H, Fujioka H. Improvement of thermal and mechanical properties by control of morphologies in PES-modified epoxy resins[J]. Polymer, 2000, 41(12): 4451-4459

[9] Hay J N, Woodfine B, Davies M. Toughening of epoxy resins by polyimides synthesized from bisanilines[J]. High Performance Polymers, 1996, 8(1): 35-56

[10] Zhang J, Gup Q P, Fox B. Thermal and mechanical properties of a dendritic hydroxyl-functional hyperbranched polymer and tetrafunctional epoxy resin blends[J]. Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics, 2010, 48(4): 417-424

[11] Liu W P, Hoa S V, Pugh M. Organoclay-modified high performance epoxy nanocomposites[J]. Composites Science and Technology, 2005, 65(2): 307-316

[12] 陶志强, 陈伟明, 王俊峰, 等. 新型高强高韧环氧基体树脂体系研究[J]. 宇航材料工艺, 2007, 37(6): 25-28

[13] Chen W M, Tao Z Q, Fan L, et al. Effect of polyetherimide chemical structures on the properties of epoxy/polyetherimide blends and their carbon fiber-reinforced composites[J]. Journal Applied Polymer Science, 2011, 119(6): 3162-3169

[14] Chen W M, Tao Z Q, Fan L, et al. Synthesis and characterization of fluorinated polyetherimides toughening for carbon fiber-reinforced epoxy composites[J]. Polymer Composites, 2010, 31(4): 666-673

[15] Bondzic S, Hodgkin J, Kristina J, et al. Chemistry of thermal ageing in aerospace epoxy composites[J]. Journal Applied Polymer Science, 2006, 100(3): 2210-2219

[16] Dao B, Hodgkin J, Krstina J, et al. Accelerated aging versus realistic aging in aerospace composite materials. II. Chemistry of thermal aging in a structural composite[J]. Journal Applied Polymer Science, 2006, 102(4): 3221-3232

[17] Sawa F, Nishijima S, Okada T. Molecular design of an epoxy for cryogenic temperatures[J]. Cryogenics, 1995, 35(11): 767-769

[18] Zhou J M, Lucas J P. Hygrothermal effects of epoxy resin. part I: the nature of water in epoxy[J]. Polymer, 1999, 40(20): 5505-5512

[19] Liu W P, Hoa S V, Pugh M. Water uptake of epoxy-clay nanocomposites: model development[J]. Composites Science and Technology, 2008, 68(1): 156-163

[20] Opalicki M, Kenny J, Nicolais L. Cure kinetics of neat and carbon-fiber-reinforced TGDDM/DDS epoxy systems[J]. Journal of Applied Polymer Science, 1996, 61(6): 1025-1037

(编辑 吴坚)