

四酚基乙烷环氧树脂的固化性能

闫宁 季娜妮 沈宗祎 雷毅

(四川大学高分子科学与工程学院, 高分子材料工程国家重点实验室, 成都 610065)

文 摘 研究了甲基四氢邻苯二甲酸酐(MeTHPA)和4,4-二氨基二苯基砜(DDS)两种固化剂对1,1,2,2-四(对羟基苯基)乙烷四缩水甘油醚环氧树脂(TGE)固化反应及固化性能的影响。通过DSC研究了树脂的固化行为,结果表明MeTHPA体系与DDS体系的固化反应活化能分别为65.8和68.4 kJ/mol;同时通过DMA、TGA以及万能材料试验机等方法对树脂的热力学和力学性能等进行研究。MeTHPA体系的 T_g 为188℃,初始热分解温度为219.9℃,拉伸强度为33 MPa,弯曲强度为48 MPa。而DDS体系的 T_g 为203℃,初始分解温度为292.3℃,拉伸与弯曲强度分别为61和93 MPa。

关键词 四酚基乙烷环氧树脂, 固化剂, 热性能, 力学性能

中图分类号: TQ322

DOI: 10.3969/j.issn.1007-2330.2015.02.011

Curing Properties of Tetraphenol Ethane Epoxy Resin

YAN Ning JI Nani SHEN Zongyi LEI Yi

(College of Polymer Science and Engineering, State Key Laboratory of Polymer Materials Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065)

Abstract This paper focus on studying the effects of two different curing agents (tetrahydromethyl-1,3-isobenzofurandione MeTHPA, and 4,4-diaminodiphenyl sulfone DDS) on curing reaction and curing properties of 1,1,2,2-tetrakis(4-hydroxyphenyl) ethane tetraglycidyl ether (TGE). The curing behavior of the TGE was characterized by scanning calorimetry analysis (DSC). The results demonstrated that curing reaction activating energy of two epoxy resin/hardener systems were 65.8 kJ/mol and 68.4 kJ/mol, respectively. The curing resin thermal properties and mechanical properties were investigated by dynamic mechanical analysis (DMA), thermal gravity analysis (TGA) and universal testing machine, respectively. The glass transition temperature(T_g) of MeTHPA system is 188℃. Tensile and flexural strength is 33 MPa and 48 MPa. The T_g of DDS system is 203℃. Tensile and flexural strength is 61 MPa and 93 MPa.

Key words Tetraphenol ethane epoxy resin, Curing agent, Thermal property, Mechanical property

0 引言

环氧树脂由于其优良的力学性能、与纤维界面的粘结性能及成型工艺性能等成为最重要的碳(玻璃)纤维增强树脂基复合材料的基体树脂。在通用技术领域与高新技术等领域都有广泛的应用。研制高性能并用于特殊领域的新型环氧树脂迫在眉睫^[1-2]。1,1,2,2-四(对羟基苯基)乙烷四缩水甘油醚环氧树脂(简称四酚基乙烷环氧树脂 TGE)是一种具有刚性骨架结构且高度对称的四官能度环氧树脂,具有较高的环氧值,其固化制品具有高强度,良好的化学稳

定性和优异的耐热性等优点。由于TGE具有较高的熔点(180℃以上),加工成型比较困难,使它的应用受到限制。目前国内使用含有溶剂或者低纯度的TGE,主要将其运用于电子封装材料,而国外则将其运用于复合材料领域,作为航空航天复合材料的基体或辅助材料,用于飞机、卫星、航天器等结构件,固体火箭发动机壳体等^[3]。

为了改善TGE的加工性能,本文设计了两种方法,一种是使用液态酸酐类环氧固化剂,另一种方法是加入芳香胺类固化剂,再加入线性的环氧稀释剂。对

收稿日期:2014-09-11;修回日期:2015-02-28

作者简介:闫宁,1989年出生,硕士,主要从事耐高温热固性高分子的研究。E-mail:yc_wsyanning@126.com

通讯作者:雷毅,博士,教授,主要从事耐热聚合物及其复合材料的制备与研究。E-mail:leiyy007@163.com

这两种体系的性能进行了初步的探索,使得 TGE 在中温范围内就可以成型加工。加入酸酐类固化剂的体系,选择常用的甲基四氢邻苯二甲酸酐 (MeTHPA),其特点是黏度小,挥发性小,毒性低等,其在体系中既可以作为固化剂同时也可以作为稀释剂。加入芳香胺类固化剂的体系,选用 1,4-丁二醇二缩水甘油醚 (XY622) 作为稀释剂^[4-6],因为采用稀释剂会降低环氧树脂的耐热性能,为了提高其性能,选用具有优异的耐热性和化学稳定性芳香族的胺类固化剂 4,4'-二氨基二苯基砜 (DDS),固化制品具有良好的机械性能等^[7]。

1 实验

1.1 原料

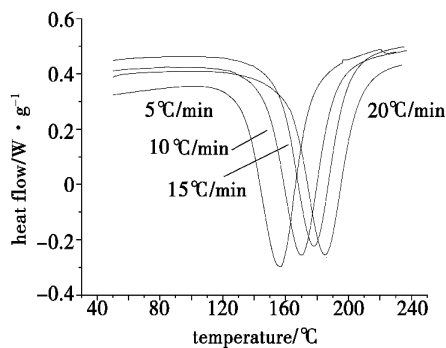
1,1,2,2,-四(对羟基苯基)乙烷四缩水甘油醚环氧树脂,环氧值为 0.59,淡黄色固体,自制;甲基四氢邻苯二甲酸酐,分析纯,嘉兴市清洋化学有限公司;4,4'-二氨基二苯基砜,分析纯,国药集团化学试剂有限公司;2-(4-氨基苯基)-5-氨基苯并咪唑,分析纯,常州市阳光药业有限公司;1,4-丁二醇二缩水甘油醚,工业品,环氧值为 0.61,无色液体。

1.2 实验仪器

(1) 差示扫描量分析 (DSC): 美国 TA 公司的 TA2910 型热分析仪,测试条件为氮气保护,在室温至 300℃ 扫描,升温速率为 5~20℃/min。

(2) 热失重分析 (TGA): 美国 TA 公司的 TAQ500 型,测试条件氮气气氛,升温速率为 10℃/min,升温范围为室温至 800℃。

(3) 动态力学分析 (DMA): 美国 TA 公司的 DMAQ800V711 型,测试条件为氮气保护,采用三点弯曲模式,升温速率为 5℃/min,频率为 1 Hz,振幅 20.0 μm。



(a) TGE/MeTHPA 体系

(4) 力学性能测试: 英斯特朗公司的系列九自动材料试验系统,参照 GB/T2567—2008 方法,测试浇注样条的力学性能。

1.3 固化样条的制备

树脂与固化剂混合比例根据环氧基团与活泼氢等摩尔计算得到理论用量,实验中固化剂的实际用量上调 5%^[8]。表 1 列出了两种体系树脂的组成。

TGE/MeTHPA 体系浇注树脂的制备: 将 TGE 与 MeTHPA 按比例加入烧杯中,升温熔融至均匀透明,转入 100℃ 的真空烘箱中脱除气泡。加入促进剂,搅拌均匀,倒入预热的模具中,按照 125℃/1 h+135℃/1 h+150℃/2 h+165℃/1 h+180℃/1 h 的程序升温固化,制备浇注样条。

表 1 两种环氧体系的组成

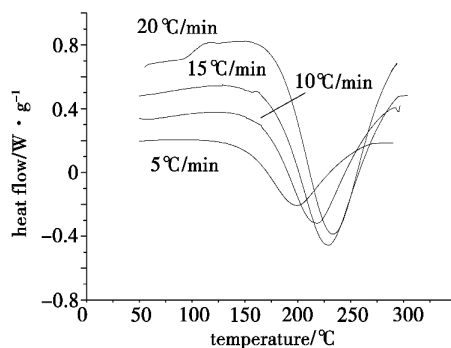
Tab. 1 Composition of two epoxy resin systems

体系	质量份				
	TGE	XY622	DDS	MeTHPA	2-(4-氨基苯基)-5-氨基苯并咪唑
TGE/XY622/ DDS	100	60	64	-	-
TGE/Me THPA	100	-	-	103	1

TGE/XY622/DDS 体系浇注样条的制备: 将 TGE、XY622 和 DDS 按比例加入烧杯中,升温熔融至均匀透明,转入 120℃ 的真空烘箱中脱除气泡。倒入预热的模具中,按照 140℃/1 h+165℃/2 h+190℃/2 h+215℃/2 h+240℃/1 h 的程序升温固化。

2 树脂体系的固化反应动力学

图 1 是不同固化体系在 4 个不同升温速率下测定的两种体系的固化 DSC 曲线。



(b) TGE/XY622/DDS 体系

图 1 两种环氧体系的 DSC 曲线

Fig. 1 DSC curves of two epoxy resin systems

从图中可以看出两种固化体系的放热均属于单峰放热,随着升温速率的降低,放热峰向低温方向移动。从图 1(a)可以看出,放热峰峰形窄,温度跨度小,说明反应放热比较集中迅速;从图 1(b)可以看出,放热峰

峰宽,温度跨度大,说明放热反应分散缓慢。

从 DSC 曲线中可以得到两种体系在不同升温速率下的起始温度 T_i 、峰顶温度 T_p 、终止温度 T_o ,这些数据可以用于计算固化体系的表现活化能 (ΔE)。

采用 Kissinger 法推断反应活化能 (ΔE) 大小, 以此推断反应的难易程度。Kissinger 法提出, 热固性树脂的固化反应表观活化能 (ΔE), 升温速率 (β), 峰顶温度 (T_p) 之间存在如式 (1) 的关系^[9-10]。

$$\frac{d[\ln(\beta/T_p^2)]}{d(1/T_p)} = -\Delta E/R \quad (1)$$

以 $\ln(\beta/T_p^2)$ 和 $1/T_p$ 分别为 y 轴和 x 轴作图进行线性拟合, 得到图 2 所示的两条直线。

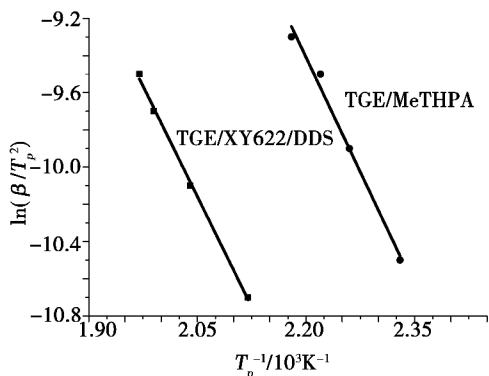
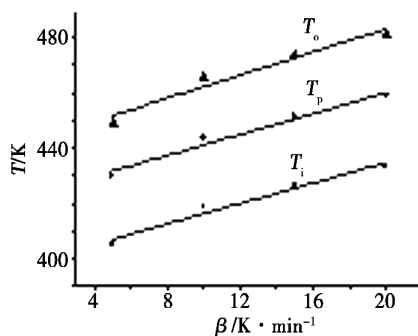
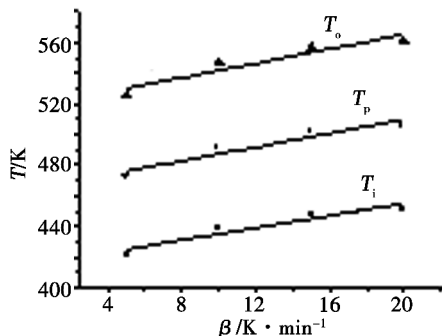


图 2 TGE/MeTHPA 与 TGE/XY622/DDS 体系的动力学分析

Fig. 2 Kinetics analysis of TGE/MeTHPA and TGE/XY622/DDS systems



(a) TGE/MeTHPA 体系



(b) TGE/XY622/DDS 体系

图 3 两种体系的 T - β 拟合曲线

Fig. 3 T - β fitted curves of two epoxy resin systems

每条直线外推至 $\beta=0$ 处, 得到等温固化温度特征温度如下: TGE/MeTHPA 体系的 T_i 、 T_p 、 T_o 分别为 124.75、149.15、和 168.05 $^{\circ}\text{C}$ 。而 TGE/XY622/DDS 体系的 T_i 、 T_p 、 T_o 分别为 142.15、191.75 和 245.40 $^{\circ}\text{C}$ 。从数据中可以看出, DDS 体系的活性低, 所需要的固化温度高; MeTHPA 体系的活性高, 所需要的固化温度低。所以在升温固化过程中, MeTHPA 比 DDS 更容易进行固化反应。根据等温固化温度表, 可以确定 TGE 树脂的固化工艺流程。

3 树脂体系的热性能

3.1 树脂体系的 T_g

TGE 树脂由于其分子结构中含有 4 个对称的苯环结构, 在固化成型后, 分子链中将包含较多的苯环, 相比于一般的环氧树脂, TGE 树脂具有更加优异的

直线的斜率为 $-\Delta E/R$, 从而可以得到固化体系的反应活化能 ΔE 。TGE/MeTHPA 体系的 ΔE 为 65.8 kJ/mol, 而 TGE/XY622/DDS 体系的 ΔE 为 68.4 kJ/mol。从计算得出的数据可以看出, MeTHPA 体系的固化反应活化能低, 而 DDS 体系的反应活化能高。表明 MeTHPA 体系比 DDS 体系反应活性大, 固化反应更容易进行。主要是因为酸酐类固化剂在使用中一般都要加入固化促进剂, 从而提高其固化反应的活性。在 MeTHPA 体系中加入了一种新型的咪唑类固化促进剂, 除了咪唑基团外, 其分子上还有氨基的存在, 从而提高其固化促进效应, 表现为固化反应活化能低。而 DDS 体系中并没有加入固化促进剂, 另外就是由于 DDS 是芳香族胺类, 在胺类固化剂中它的反应活性与脂肪族的胺类相比, 活性低。这也验证了 DSC 曲线中 MeTHPA 体系的曲线窄放热量小而 DDS 体系的曲线宽放热量大的现象。

环氧树脂与固化剂常在恒温或者阶梯式升温的情况下固化, 升温速率为零。将不同的升温速率下的特征温度对升温速率进行线性拟合, 由 T - β 外推法求得升温速率为零时的温度, 从而确定树脂的固化程序, 如图 3 所示。

热性能。DMA 来确定材料的 T_g 要比 DSC 更加准确。所以采用 DMA 来测定固化树脂的 T_g 。

图 4 是两种固化体系的 $\tan\delta$ 的曲线。可以看出 DDS 体系的曲线比 MeTHPA 的要向高温方向移动。DDS 体系中的固化剂是芳香族的胺类, 固化后进入到体系分子链中的苯环结构即刚性结构要比 MeTHPA 体系多, 从而使得 DDS 体系的 $\tan\delta$ 曲线向高温方向移动。其次, 从前文列出的两种体系的固化程序中可以看出, 由于 DDS 体系的固化温度比 MeTHPA 的固化温度高, 提高其固化程度, 使 DDS 体系的交联密度比 MeTHPA 高。从而使得 DDS 体系的 T_g 比 MeTHPA 体系的高。同时 DDS 体系中加入了线性结构的环氧稀释剂 XY622, 降低了 DDS 体系的刚性, 增加了分子链的柔顺性, 一定程度上降低了其 T_g 。

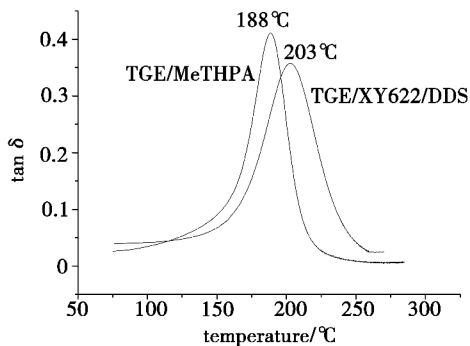


图4 两种体系的 $\tan\delta$ 曲线

Fig. 4 $\tan\delta$ curves of two epoxy resin systems

3.2 树脂体系的热失重分析

图5是两种固化体系在 N_2 气氛下的热失重曲线,其分析见表2。可以看出,DDS体系的热稳定性高于MeTHPA体系。原因可能是由于MeTHPA体系的交联密度低,分子链结构中可以自由活动的链段多,从而导致在升温过程中,这些链段在低温下就开始分解。从其曲线中可以看出,219°C就开始分解。另外由于DDS体系分子链中,刚性结构比MeTHPA多,交联密度高,可自由活动的链段少,从而使DDS体系的热稳定性提高,292°C开始分解。此外,由于在DDS体系中加入了线性的环氧稀释剂,降低了DDS体系的热稳定性。

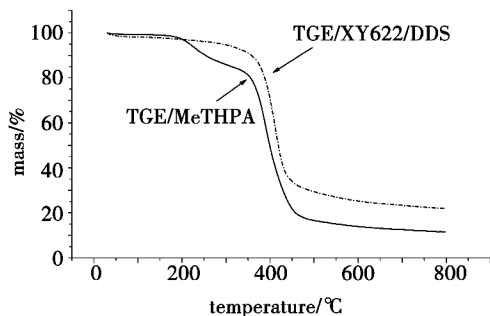


图5 两种体系的 TGA 曲线

Fig. 5 TGA curves of two epoxy resin systems

表2 两种体系热失重曲线的特征参数

Tab.2 Typical parameters of TGA curves for two epoxy resin systems

树脂体系	失重5%温度 /°C	最大分解速率温度/°C	800°C残碳率/%
TGE/XY622/DDS	292.3	410.8	21.94
TGE/MeTHPA	219.8	392.4	13.11

4 树脂体系的力学性能

两种树脂体系的力学性能见表3。可以看出,DDS体系的各项力学性能均优于MeTHPA体系。对于热固性树脂来说,固化温度低,交联密度低,力学性能差。固化温度过高,交联密度过高,力学性能也会变差。由于在MeTHPA体系中,其交联密度低,同时宇航材料工艺 <http://www.yhclgy.com> 2015年 第2期

没有加入线性的环氧稀释剂,分子结构中柔性基团很少,从而使得其力学性能比较差。DDS体系的力学性能是酸酐体系的两倍左右,原因是体系的交联密度适中,同时加入的线性XY622环氧稀释剂,使其分子结构的刚性在一定程度上减弱,柔性增加,韧性有一定程度的增加。

表3 两种体系的力学性能

Tab.3 Mechanical properties of two epoxy resin systems

树脂体系	拉伸强度/MPa	弯曲强度/MPa	断裂伸长率/%
TGE/XY622/DDS	61	93	2.8
TGE/MeTHPA	33	48	1.5

5 结论

对两类固化剂(酸酐类及芳香胺类)固化1,1,2,2,-四(对羟基苯基)乙烷四缩水甘油醚环氧树脂进行了研究。DDS与MeTHPA固化体系的反应活化能分别为68.4和65.8 kJ/mol;表明DDS体系固化反应困难,会影响成型与加工。DDS固化体系的 T_g 及热稳定性均优于MeTHPA体系,DDS固化体系的 T_g 为203°C,最大分解速率温度为410°C,其拉伸强度为61 MPa,弯曲强度93 MPa,其力学性能是MeTHPA固化体系的两倍左右。

参考文献

- [1] 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
- [2] 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
- [3] 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: 61-63
- [4] Frank C R. Resin transfer moulding of aerospace resins[J]. British Polymer Journal, 1988, 20: 417-429
- [5] Luo Lijuan, Meng Yan, Qiu Teng. An epoxy-ended hyperbranched polymer as a new modifier for toughening and reinforcing in epoxy resin[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2013, 130: 1064-1073
- [6] Liu J, Thompson Z J, Sue H J, et al. Toughening of epoxies with block copolymer micelles of wormlike morphology[J]. Macromolecules, 2010, 43: 7238-7243
- [7] 沈登雄, 宋涛, 杨士勇等. 高韧性环氧基体树脂的制备与性能[J]. 宇航材料工艺, 2012, 42(2): 69-72
- [8] 王德忠. 环氧树脂生产与应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2001: 235-237
- [9] 胡荣祖. 热分析动力学[M]. 北京: 科学出版社, 2001: 185-190
- [10] 谭家顶, 程珏, 郭晶, 等. 几种胺类固化剂对环氧树脂固化行为及固化性能的影响[J]. 化工学报, 2011, 62(6): 1723-1729

(编辑 吴坚)