

端羧基丁腈橡胶改性环氧形状记忆聚合物

李芝华^{1,2} 陈明^{1,2} 马立³ 高战蛟³ 顾文琴^{1,2}

(1 中南大学材料科学与工程学院,长沙 410083)

(2 中南大学有色金属材料科学与工程教育部重点实验室,长沙 410083)

(3 北京卫星制造厂,北京 100094)

文 摘 以甲基四氢邻苯二甲酸酐(METHPA)为固化剂,利用端羧基丁腈橡胶(CTBN)改性环氧树脂(EP)制备形状记忆聚合物。研究了形状记忆环氧树脂的力学性能、玻璃化转变温度和形状记忆性能。研究表明,形状记忆环氧树脂的韧性得到明显的提高, T_g 得到了相应的下降,形状记忆性能良好,形状固定率皆在97%以上,形状回复率约达100%。

关键词 形状记忆,环氧树脂,丁腈橡胶,玻璃化转变温度

中图分类号:TQ323.5

DOI:10.3969/j.issn.1007-2330.2015.01.007

Modified Shape Memory Epoxy by Blending CTBN Liquid Rubber

LI Zhihua^{1,2} CHEN Ming^{1,2} MA Li³ GAO Zhanjiao³ GU Wenqin^{1,2}

(1 School of Materials Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083)

(2 Key Laboratory of Nonferrous Metal Materials Science and Engineering of Ministry of Education, Central South University, Changsha 410083)

(3 Beijing Spacecrafts, Beijing 100094)

Abstract Toughening of a diglycidyl ether of bisphenol-A(E-51)-based epoxy resin and TDE-85 with liquid carboxyl-terminated butadiene acrylonitrile(CTBN) copolymer has been investigated in this research. Shape memory epoxy resin of CTBN/EP was prepared by using tetrahydromethyl-1,3-isobenzofurandione(METHPA) as a curing agent. The characteristics of the blends were investigated by tensile test, SEM, DMA and FTIR. Blends with varying proportions of CTBN/EP were studied for their mechanical properties, thermodynamics, glass-transition temperature and shape memory properties. The test results show that the toughness of epoxy resin was improved by adding CTBN. And the glass-transition temperature also decreased accordingly. Moreover, the material exhibited a good shape memory performance, the shape recovery and the shape fixity of this material can achieve 100% and 97%, respectively.

Key words Shape memory, Epoxy resin, CTBN, Glass transition temperature

0 引言

在国际竞争如此激烈的今天,太空资源的竞争成为大国竞争中的重要一环。如何高效的利用运载空间和减小运载体积是太空事业中急需解决的一个重点问题^[1]。形状记忆材料能够在地面上进行折叠,有效的减小运载体积,进入太空后能够精确的展开达到预定的形状,极大的节约了运载成本^[2]。这使形状记忆材料成为了航空航天领域中极为引人注目的

新型材料^[3]。形状记忆材料分为形状记忆合金、形状记忆聚合物和形状记忆陶瓷等,其中形状记忆聚合物拥有记忆效应大、价廉、易加工成型和适应范围广等特点,非常适用于我国航空航天产品生产。

本课题组开展了利用自制的聚氨酯改性环氧树脂(TDE-85)的研究,所得环氧浇铸体的力学性能和形状记忆性能都较为良好,但是TDE-85的三官能团结构导致材料的交联密度过大, T_g 过高,造成引发形

变需要更多的能量,这一缺点限制了材料在太空环境中的使用。环氧树脂(E-51)比TDE-85少一个官能团, T_g 大幅度下降。同时液态丁腈橡胶^[4]是一种良好的环氧树脂改性材料,能够与环氧树脂良好地互容,并且增加环氧浇铸体的韧性,改善其力学性能。另一方面,丁腈橡胶原材料获取简单,工艺流程适合批量生产。为此,本文以端羧基丁腈橡胶改性环氧树脂(E-51)为基础,设计了一种具有形状记忆功能的丁腈橡胶改性环氧树脂。研究了丁腈橡胶(CTBN)对环氧树脂(EP)力学性能、 T_g 和形状记忆性能的影响。

1 实验

1.1 CTBN/E-51的制备

按照CTBN:EP=(0:100,5:95,10:90,15:85,20:80,30:70)的不同比例分为6组,将CTBN和E-51分别预热到一定的温度,然后按照一定的比例混合,加入固化剂METHPA,在一定的温度下反应一段时间,抽真空除气泡,最后注入预热的模具中进行固化成型。将E-51替换成TDE-85做一组分20:80。

1.2 检测分析

1.2.1 力学性能测试

利用CBD-300落锤冲击试验机进行冲击试验,试样横截面积为15 mm×10 mm。利用810 Material Test System按GB/T 2567—2008进行拉伸性能测试,加载速率为2 mm/min。

1.2.2 红外光谱特征分析

使用NICOLET6700傅里叶红外分析光谱仪。

1.2.3 SEM断口形貌表征

将冲击断口形貌放大20 000倍观察。

1.2.4 DMA动态热机械分析

将材料裁成30 mm×10 mm×2 mm的试样,采用DMA Q800动态热机械分析仪测试其动态热力学性能。测试方法为双悬臂法,升温速率为5℃/min。

施加的静态力为0.5 N,角频率为1.0 Hz,温度为160℃。

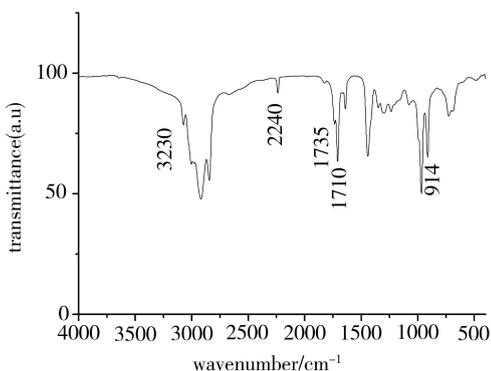
1.2.5 形状记忆性能测试

将制备的形状记忆环氧树脂的样品裁成80 mm×10 mm×2 mm的试样。参考文献[5]中的温控变形等方法测量试样的形状记忆性能。

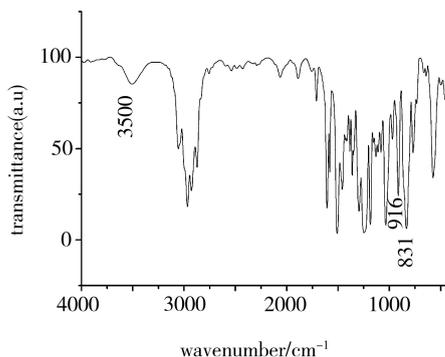
2 结果与讨论

2.1 FT-IR分析

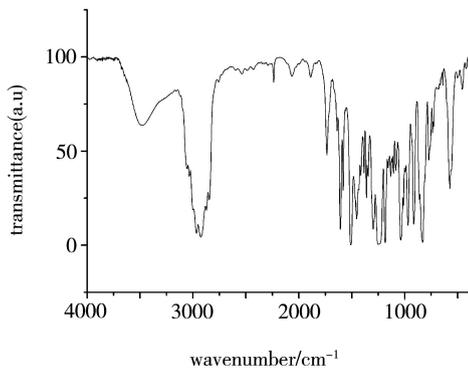
图1是纯CTBN、纯E-51、CTBN/E-51预聚物和CTBN/E-51固化物的红外光谱图。从图1(a)看出,1 735 cm^{-1} 和1 710 cm^{-1} 处的吸收峰是CTBN中羧基(—COOH)的特征吸收峰。对比图1(c)和图1(d)与图1(a),发现CTBN/E-51预聚体和CTBN/E-51固化产物的红外光谱图在1 735 cm^{-1} 和1 710 cm^{-1} 处的吸收峰都消失了,而都在1 741 cm^{-1} 处出现了一个新的峰,这是酯基(—COOR)的吸收伸缩振动峰。这说明CTBN和E-51发生了酯化反应生成了酯基。图1(b)和(c)中3 500 cm^{-1} 附近的宽峰是E-51中羟基的吸收峰,图1(a)中的3 230 cm^{-1} 是端羧基中羟基(—OH)的吸收峰。可以看出图1(d)CTBN/E-51固化产物在反应过程中端羧基中羟基(—OH)的吸收峰也消失不见了,只有E-51中的羟基吸收峰,这也表明了CTBN的端羧基和E-51反应生成了酯基。图1(b)是纯E-51的红外光谱图,图1(b)和图1(c)中的916 cm^{-1} 和831 cm^{-1} 是环氧基的特征吸收峰,从图1(d)可以看出在固化过程中这两个峰在慢慢地减弱,最后消失不见,这说明CTBN改性环氧树脂能够完全固化。图1(a)中的2 240 cm^{-1} 是—C≡N基的强吸收峰,但是在反应中逐渐减弱,这可能是由于—C≡N基在整个体系中所占比例较小,也可能是由于在固化过程—C≡N基参与了网络结构的修饰。



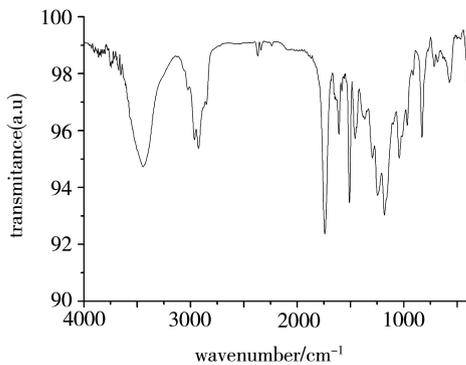
(a) 纯CTBN



(b) 纯E-51



(c) CTBN/E-51 预聚物



(d) CTBN/E-51 固化物

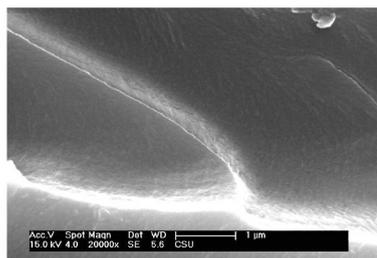
图1 不同体系的红外光谱图

Fig. 1 FT-IR spectra of CTBN, E-51 and CTBN/E-51

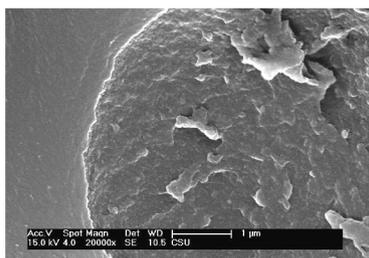
2.2 SEM 分析

图2 是不同 CTBN 含量下体系的冲击断裂面貌照片。从图2(a)可以看出纯 E-51 的断裂面为平面,十分光滑平整,并且断裂方向集中,呈现的是脆性断裂。图2(b)显示在体系中有橡胶颗粒相的存在,

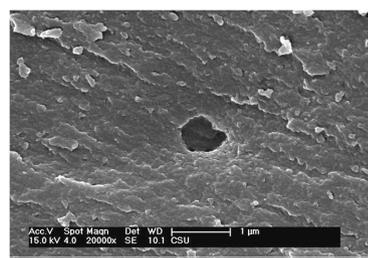
橡胶颗粒相呈小球状分布在环氧树脂基体中,断面面较为粗糙,而且被破坏的面比较多,呈现韧性断裂。图2(c)断面面粗糙,呈现更加明显的韧性断裂特征。说明 CTBN 的改性明显提高了 E-51 环氧树脂的韧性。



(a) 纯 E-51



(b) 5% CTBN/E-51



(c) 20% CTBN/E-51

图2 不同 CTBN 含量下体系的冲击断裂面的 SEM 照片

Fig. 2 SEM images of different systems 20 000×

2.3 力学性能分析

2.3.1 拉伸性能

不同含量 CTBN 对 CTBN/E-51 体系拉伸性能的影响结果如表 1 所示。

表 1 不同 CTBN 含量下 CTBN/E-51 体系的拉伸性能

Tab.1 Tensile strength at break of different systems

CTBN 含量/wt%	拉伸强度/MPa	断裂伸长率/%
0	59.12	5.72
5	62.02	6.82
10	53.83	7.08
15	43.05	7.21
20	41.85	8.72
30	25.95	15.48

由表 1 可以发现,当 CTBN 含量为 5% 时,体系拉伸强度有所增加,比纯 E-51 高 4.9%;当 CTBN 含量大于等于 10% 时,体系的拉伸强度随着 CTBN 含量的增加而下降;当 CTBN 含量达到 20% 时,体系的拉伸强度只有纯 E-51 的 70.8%。在含量从 20% 升至

30% 过程中,拉伸强度下降得很快。体系的断裂伸长率随着 CTBN 含量的增加呈现不断上升的趋势,且当 CTBN 含量达到 30% 时,断裂伸长率大幅度地增加。这是由于随着 CTBN 含量的增加,着 CTBN 与更多的 E-51 相容并在树脂中产生微相分离,橡胶组分起到了更加显著的增韧效果,使得拉伸强度下降,断裂伸长率提高。

2.3.2 冲击性能

不同含量的 CTBN 对 CTBN/E-51 体系的冲击性能的影响结果如表 2 所示。

表 2 不同 CTBN 含量下 CTBN/E-51 体系的冲击强度

Tab.2 Impact strength of different systems

CTBN 含量 /wt%	冲击强度 /kJ·m ⁻²	CTBN 含量 /wt%	冲击强度 /kJ·m ⁻²
0	21.3	15	46.0
5	24.3	20	40.7
10	42.8	30	52.1

从表 2 可以看出, CTBN 含量在 0 ~ 30%, 随着 CTBN 含量的增加, CTBN/E-51 体系的冲击强度总体上是增大的趋势; 当 CTBN 含量 20% 时, 与含量 15% 时相比冲击强度有所下降, 但仍然大于纯 E-51 的冲击强度, 是纯 E-51 的 1.91 倍。当 CTBN 含量为 30% 时, CTBN/E-51 体系的冲击强度达到最大, 52.1 kJ/m²。这说明 CTBN 改性 E-51 的增韧效果十分明显。CTBN/E-51 体系冲击强度得到提高的原因主要有以下两点。

(1) 端羧基丁腈橡胶能够溶解在环氧树脂中, 并且在高温条件下, CTBN 两端的羧基能够与环氧树脂中的环氧基发生酯化反应, 因此会在环氧树脂的交联结构中镶嵌上柔性丁腈共聚物链段, 这就起到了增韧环氧树脂的作用。并且 CTBN 的含量越高, 柔性丁腈共聚物链段的比例就越大, 故冲击强度就越高。

(2) 在固化反应的过程当中, CTBN 会渐渐沉析出来, 并与环氧树脂形成两相结构, 其中环氧树脂为连续相, CTBN 为分散相。CTBN 以微分散相的结构分布在固化的环氧树脂中, 即“海岛结构”。在海岛结构中, 这些橡胶微粒通过分散、吸收外来的冲击应力, 阻止环氧树脂基体中裂纹的扩展, 从而缓解材料的断裂, 使得体系的韧性加强。

2.4 DMA 分析

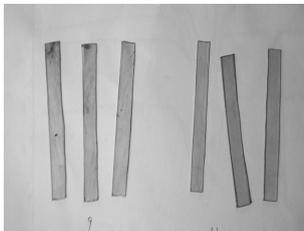
对 CTBN/E-51、CTBN/TDE-85 体系的动态热力学分析结果如表 3 所示。

表 3 不同 CTBN 含量下体系的 T_g

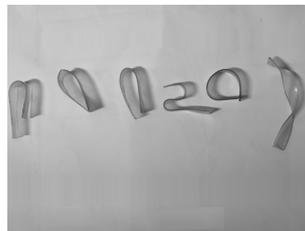
Fig. 3 Glass transition temperature of different systems

CTBN 含量/wt%	$T_g/^\circ\text{C}$ (E-51 体系)	$T_g/^\circ\text{C}$ (TDE-85 体系)
0	139	-
5	141	-
10	135	-
15	131	-
20	127	175
30	119	-

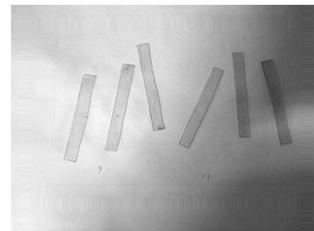
由表 3 可见, 随着 CTBN 含量的增加, 体系的 T_g



(a) 初始形状



(b) 变形后形状



(c) 恢复后形状

图 3 试样形状记忆效果

Fig. 3 Shape memory process

不同 CTBN 含量下体系的形状固定率和回复率

整体呈下降趋势。这是因为 CTBN 能够溶解在环氧树脂中, 并且在高温条件下, CTBN 两端的羧基能够与树脂中的环氧基发生酯化反应, 因此会在环氧树脂的交联结构中镶嵌上柔性丁腈共聚物链段, 柔性链段的加入使分子链的运动更加容易, 体系的 T_g 就越低。

当 CTBN 含量为 20% 时, 与 CTBN/E-51 体系相比, CTBN/TDE-85 体系的 T_g 更高, 这是因为 TDE-85 的分子结构相比 E-51 来说是三官能团结构, 反应后交联密度更大, 造成分子链段的运动更加困难。

2.5 形状记忆性能

含量为 15% 的 CTBN/E-51 体系 (T_g 为 131 $^\circ\text{C}$) 在不同的温度下的形状回复率和回复所需要的时间如表 4 所示。

表 4 不同温度下 15% CTBN/E-51 体系的形状回复率和回复时间

Tab. 4 Shape recovery and times of 15% CTBN/E-51

温度/ $^\circ\text{C}$	时间/s	回复率/%
121	178.2	80.6
126	146.7	91.1
131	112.6	95.5
136	84.9	97.8
141	75.1	98.3
146	71.1	98.9
151	55.6	99.4

从表 4 可以看出, 温度越高, 试样回复所需的时间越短, 回复速率越快, 并且最终的回复率也越高。

将 7 个 15% 的 CTBN/E-51 的试样在同样高于 T_g 20 ~ 30 $^\circ\text{C}$ 的环境下升温, 外力作用下变形, 降温固定形变, 然后放入不同的温度下回复形状。

制备的 CTBN 改性环氧树脂体系固化物展示的形状记忆效果如图 3 所示。从图 3 可以看出试样形状记忆性能优异, 说明 CTBN 改性 E-51 固化物的形状记忆性能都较好。

如表 5 所示。由表 5 可以看出, CTBN 含量在 5% ~

20% ,CTBN/E-51 体系的形状固定率都约为 100% ,比纯 E-51 高。CTBN 的加入,使得 CTBN 改性 E-51 固化物形状固定率更加突出;但是当 CTBN 含量为 30% 时,体系的形状固定率有所下降。这是因为过多的橡胶使得体系不够稳定,有大量的橡胶相析出,导致形状固定率有少许下降。整体而言,各个组分的形状固定率都处于较高的水平。

表 5 不同 CTBN 含量下体系的形状固定率和回复率

Tab. 5 Shape memory performance of different systems

CTBN 含量/wt%	形状固定率/%	形状回复率/%
0	98.3	97.2
5	100	97.8
10	100	97.8
15	100	98.3
20	100	98.8
30	97.2	100

随着 CTBN 含量的增加,CTBN 改性 E-51 固化物形状回复率在逐渐增加。这说明,CTBN 含量越高,材料的形状记忆性能就越好,即改性的效果越好。这是因为 CTBN 的韧性好,链运动能力更强,使得形状容易恢复。整体而言,各个组分体系的形状回复率都处于较高的水平。

3 结论

(1)随着 CTBN 的增加,CTBN/E-51 形状记忆材料的韧性得到了提升,拉伸强度和 T_g 下降。

(2)所有制备的 CTBN/E-51 形状记忆材料的形状固定率都很高,约达 100% ,材料的形状回复率也很高,都能够达到 97% 以上,说明材料具有良好的形状记忆性能。

参考文献

[1] Michael C L. Development and application of space inflatable structures [R]. 22th International Symposium on Space Technology and Science. Pasadena, USA, 2000: 1-9

[2] 冷劲松,刘立武,吕海宝,等. 形状记忆聚合物基复合材料在航空航天领域的应用[J]. 航空制造技术,2012, 18: 58-59

[3] Clarke J P, Brooks J, Nagle G, et al. Optimized profile descent arrivals at los angeles international airport[J]. Journal of Aircraft, 2013, 50(2): 360-369

[4] Tripathi G , Srivastava D. Studies on the physico-mechanical and thermal characteristics of blends of DGEBA epoxy, 3,4 epoxy cyclohexylmethyl, 3', 4'-epoxycyclohexane carboxylate and carboxyl terminated butadiene co-acrylonitrile (CTBN). Mater. Sci. Eng. A ,2008,496:483-493

[5] Liu Y Y, Han C M, Tan H F, et al. Thermal, Mechanical and Shape Memory Properties of shape memory epoxy resin[J]. Materials Science and Engineering A, 2010, 527: 2510-2514

(编辑 李洪泉)

两种新型橡胶密封材料

随着科学技术的发展,密封技术也面临挑战,需要适应更多样的环境和工况,涉水环境密封即水密技术就是需要解决的难题,由航天材料及工艺研究所研制的两种新型橡胶密封材料和四大类水密密封结构制品,突破了水密制品精密成型工艺技术和特殊密封工况考核试验技术,成功地解决了特殊水密和气密难题,并已得到了多方面的应用。2014 年 10 月 28 日,中国航天科技集团公司组织了对该技术的成果鉴定会,鉴定委员会认为:该项目成果应用前景广阔,经济效益显著。

· 罗焱 ·