

# 超支化聚(胺-酯)对环氧树脂力学性能的改性

郑亚萍 张娇霞 于培盈 杨晓东 高原

(西北工业大学理学院应用化学系,西安 710072)

**文 摘** 采用一步法合成不同代数的超支化聚(胺-酯),测试不同温度下的黏度变化,并对其结构用傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR)进行了初步表征。以所合成的不同代数的超支化聚(胺-酯)改性环氧树脂,测试其冲击强度与弯曲性能,采用扫描电镜对冲击断口进行了表征。结果表明,不同代数的超支化聚(胺-酯)的黏度随温度升高而下降,超支化聚(胺-酯)与环氧树脂相容性好,代数越高,增韧效果越显著,弯曲强度和弯曲模量下降也越明显,冲击断口表现出明显的韧性断裂的特征。

**关键词** 超支化聚合物,环氧树脂,增韧剂

## Generations of Hyperbranched Poly( Amine-Ester) ( HBP) on Mechanical Properties of Epoxy Resin

Zheng Yaping Zhang Jiaoxia Yu Peiying Yang Xiaodong Gao Yuan

(Department of Applied Chemistry, School of Natural and Applied Science, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072)

**Abstract** The synthesis of different generations of hyperbranched poly( amine-ester) ( HBP) based on one step proceeding is described. The structure was studied by FT-IR. For the epoxy with different content and different generation of HBP samples, the impact and bend properties were tested. The impact surface was studied by SEM. As a result, the viscosity of different generation HBP decreases with temperature increasing. The higher generation is, the more toughness increase. In the meantime, the bend properties decrease with the content and generation of HBP increasing. The impact surface possessed toughness character.

**Key words** Hyperbranched poly( amine-ester), Epoxy resin, Toughness

### 0 引言

超支化聚合物是一种具有独特的三维分子结构的聚合物,具有低黏度、高反应活性和良好的相容性等优良性能,同时大量的末端基可以进一步功能化,这些独特的功能使超支化聚合物成为 21 世纪高分子科学研究的重要方向<sup>[1~4]</sup>。通过改变超支化聚合物的组成、构造及对端基改性,可以合成出多种具有特殊用途的新材料。在黏度调节剂、药物载体、无溶剂涂料、粘合剂、热固性树脂增韧等领域有广泛的应用前景<sup>[5~6]</sup>。

目前应用广泛的环氧树脂有较好的热性能以及出色的加工性能,但是较低的韧性及抗破坏能力限制了它的使用。热固性的环氧树脂加工时通常希望体系具有较低的黏度。传统增韧剂的分子量较高,故黏度较高。热固性树脂的韧性可以通过添加剂来改变,

超支化聚合物就是其中一种有效的添加剂<sup>[7]</sup>。超支化聚(胺-酯)具有独特的结构和良好相容性、低黏度等性能。用超支化聚(胺-酯)增韧环氧树脂,可有效调控环氧树脂固化物的结构和相态,增加环氧树脂的韧性,拓宽其使用范围<sup>[8~9]</sup>。作者曾制备一种超支化聚(胺-酯),研究其对环氧树脂的增韧效果<sup>[10]</sup>。然而不同代数超支化聚(胺-酯)对于环氧树脂的改性效果未见报道,本文制备不同代数的超支化聚(胺-酯),研究其对环氧树脂的增韧效果。

### 1 实验

#### 1.1 原材料

1,1,1-三羟甲基丙烷,上海试剂一厂生产;二乙醇胺,天津博迪化工有限公司生产;对甲苯磺酸,上海山浦化工有限公司;丙烯酸甲酯,天津博迪化工有限公司;甲醇,天津化学试剂六厂;乙酸酐,成都联合化

收稿日期:2008-07-15;修回日期:2008-09-20

作者简介:郑亚萍,1969 年出生,副教授,博士,主要从事纳米材料、高聚物的结构与改性及粉末涂料的研究。E-mail:zhengyp@nwpu.edu.cn

工试剂研究所,以上均为分析纯;环氧树脂 CYD - 128,环氧值 0.51 ~ 0.54 eq/100g,岳阳石油化工总公司;丙酮,工业品,西安化学试剂厂;固化剂,改性脂肪胺 593,无锡树脂厂。

### 1.2 超支化聚(胺-酯)的制备

N,N-二羟乙基-3-胺基丙酸甲酯单体的制备:在 250 mL 四颈瓶反应釜中加入 0.10 mol 丙烯酸甲酯,0.10 mol 二乙醇胺和 10 mL 甲醇,混合物在通 N<sub>2</sub> 的情况下搅拌 30 min 后升温到 35℃ 保持 4 h,然后抽真空以除去甲醇,得到一种无色透明油状物 N,N-二羟乙基-3-胺基丙酸甲酯。

超支化聚(胺-酯)的制备(一步法):在反应釜中加入 0.01 mol 1,1,1-三羟甲基丙烷,0.93 mol N,N-二羟乙基-3-胺基丙酸甲酯和 0.90 g 对甲苯磺酸,加热至 120℃ 保持 4 h,然后抽真空除去生成的甲醇,得到一种淡黄色的油状羟端基的第二代超支化聚(胺-酯)HPAE-2。采用类似的方法和合适的配比,可以获得第四代(HPAE-4)、第六代超支化聚(胺-酯)(HPAE-6)。

### 1.3 浇注体的制备

取 100 g 环氧树脂 CYD-128 和一定比例的超支化聚合物(5%, 10%, 15%),将二者混合后搅拌均匀,抽真空至无气泡,冷却到室温后,加入 30 g 593 固化剂,搅拌均匀后浇注到模具中固化,冷却后取出样品,裁成标准试样。

### 1.4 测试

将样品放于旋转黏度剂样品池中,采用 NDJ-79 型旋转黏度计测出不同温度下的黏度值。

弯曲性能按 GB/T2570-1995 测试,冲击强度按 GB/T2571-1995 测试。

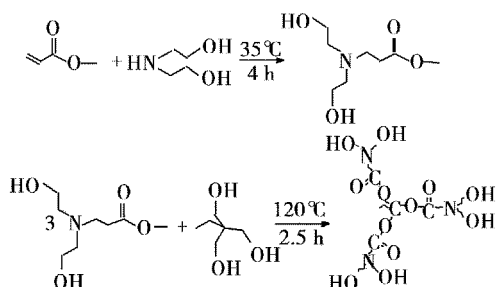
采用北京第二光学仪器厂的 WQF-310 型傅里叶变换红外光谱仪。

使用 AMRAY1000B 型扫描电镜对试样断面形貌进行观察,加速电压为 25 kV。

## 2 结果与讨论

### 2.1 不同代数超支化聚(胺-酯)的性能表征

超支化聚(胺-酯)的合成方法如下所示<sup>[7]</sup>:



对于所合成的不同代数的超支化聚(胺-酯),测试不同温度下的黏度,结果见图 1。可以看出,它们的黏度是随着温度的升高逐渐减小,并且黏度下降幅度很大,这是因为温度升高,热能增加,从而使黏度下降。对于线形大分子来说,其黏度随着分子量的增加而增大。而本文所合成的超支化分子具有球形空间分布,分子的流体力学半径变化不大,支化度较高,分子链缠绕少,所以分子量的大小对黏度影响不大。

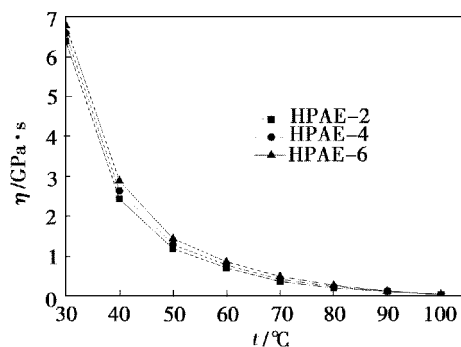


图 1 超支化聚(胺-酯)的黏度与温度的关系

Fig. 1 Viscosity of HBP at different temperature

另外随着超支化聚(胺-酯)的代数增长,分子量是成倍增大的,理论上黏度也是成倍增大的,从测试结果来看,不同代数的超支化聚(胺-酯)其黏度相差不大。由于代数增长过程前后,分子的流体力学半径变化不大,则相同温度下动态黏度变化不大。

对于所合成出的不同代数的超支化聚(胺-酯)进行红外光谱分析(图 2)。

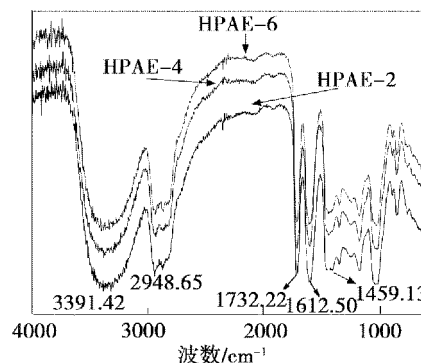


图 2 不同代数超支化聚(胺-酯)的红外光谱图

Fig. 2 FTIR curves of HBP of different generations

从图 2 可以看出,波数为 3 391.42 cm<sup>-1</sup> 的宽谱带为端羟基的特征吸收峰,波数为 2 948.65 cm<sup>-1</sup> 附近的窄谱带为与酯键和叔胺键相连的烷基特征吸收峰,波数为 1 732.22 cm<sup>-1</sup> 附近的窄谱带为酯键的羰基特征吸收峰,波数为 1 612.50 cm<sup>-1</sup> 附近的窄谱带为叔胺吸收峰,也可能是酰胺基中的羰基吸收峰。赵辉等人<sup>[11]</sup>的研究表明,超支化聚(胺-酯)在 1 612.18 cm<sup>-1</sup> 处有叔胺的吸收峰。该谱图中无双键特征峰,说明丙烯酸甲酯已参加了反应,所合成单体和超

支化合物与理论结构基本相符。至于反应的程度,还需进一步做实验进行相关的验证。

## 2.2 对环氧树脂力学性能的影响

按不同的比例向环氧树脂中加入不同代数的超支化聚(胺-酯),并对改性前后的冲击和弯曲性能进行了测试,结果见图3~图5。当把超支化聚(胺-酯)加入到环氧树脂中以后,树脂的黏度下降,且相容性很好。

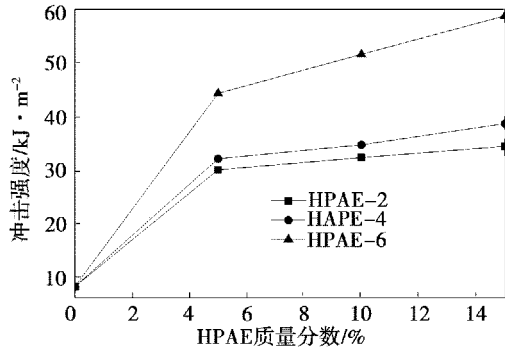


图3 冲击强度随超支化聚(胺-酯)用量的变化曲线

Fig.3 Curves of impact strength vs HBP content

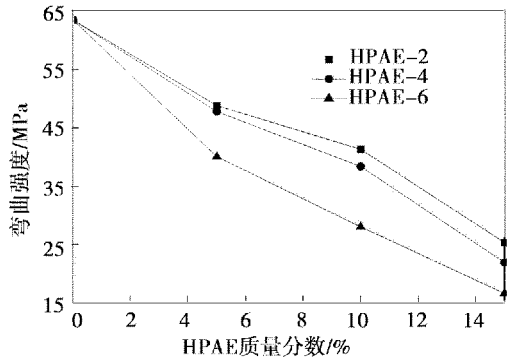


图4 弯曲强度随超支化聚(胺-酯)用量的变化曲线

Fig.4 Curves of flexural strength vs HBP content

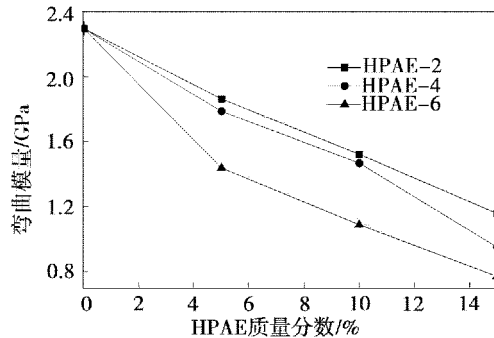


图5 弯曲模量随超支化聚(胺-酯)用量的变化曲线

Fig.5 Curves of flexural modulus vs HBP content

从图3可以看出冲击强度随着超支化聚(胺-酯)用量的增加而上升,弯曲强度和弯曲模量随超支化聚(胺-酯)用量的增加而降低。即随着超支化聚(胺-酯)加入量的增大,试样的冲击强度越来越高,韧性也越来越好。因为超支化聚(胺-酯)的增加破坏了环氧树脂原有的分子间的网络结构,使它的链间

距越来越大,也就加大了它的链的柔性,因此韧性提高。但伴随韧性的提高,弯曲模量和弯曲强度有所下降。这是因为超支化聚(胺-酯)的微粒在环氧树脂中分散均匀后,形成一个均一相,分布在环氧树脂分子间,使分子间的距离增大,链的柔韧性增强,活动空间大,导致弯曲模量和弯曲强度下降。

由以上三个图还可以看出,代数越高,增韧效果越明显。但随着代数增加,弯曲强度和模量却在降低。这是由于各代超支化聚(胺-酯)分子量相差很大,代数越高,分子量越大,分子链间距越大,链段柔性提高,韧性增强,对弯曲性能的降低程度也增大。

## 2.3 对环氧树脂反应性的影响

按照5%、10%、15%三种比例将二代超支化聚(胺-酯)加入环氧树脂体系,在不同温度下测其胶化时间,结果见图6。由图6可以看出凝胶时间是随温度的升高而减少的。加入不同量的第二代超支化聚(胺-酯),环氧树脂体系凝胶时间稍有差异,其含量越高,凝胶时间越短。说明加入超支化聚(胺-酯)有利于环氧树脂体系更快固化,这是因为超支化聚(胺-酯)含有大量羟基,加入的超支化聚(胺-酯)越多,体系包含的羟基越多,与固化剂的反应越完全,所以凝胶时间越短。

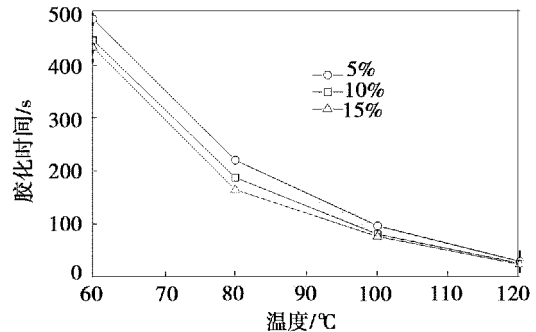


图6 超支化聚(胺-酯)的含量对树脂胶化时间的影响

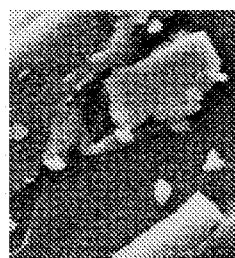
Fig.6 Influence of HBP content on gel time of epoxy resin

## 2.4 对环氧树脂微观形貌的影响

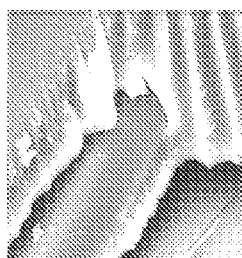
图7为几个含不同代数相同比例(10%)超支化聚(胺-酯)的环氧树脂固化试样的冲击断面扫描电镜照片。可以看出,不加超支化聚(胺-酯)的时候,不同平面下的断裂表面像玻璃一样平滑,这主要是因为固化后的环氧树脂的结构是脆性的结构。加入超支化聚(胺-酯)使环氧树脂微观形态发生了明显变化,加入10%第2代超支化聚(胺-酯)后,共混体系的冲击断面凹凸不平,产生较多的银纹。这是因为加入超支化聚(胺-酯)以后,断裂表面包含两个截然不同的两相,超支化聚(胺-酯)微粒分散在连续环氧树脂网络结构中,并作为物理交联点,起到了诱发银纹的作用,因此冲击强度显著提高。而随着超支化聚(胺-酯)代数的提高,微粒间的连接越来越

越多,最后几乎变成连续的。在断裂的时候,除了环氧树脂要吸收冲击能,微粒也要吸收,两相分离也需

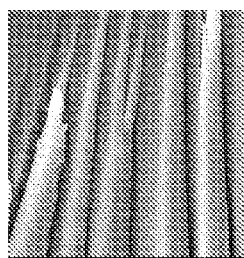
要吸收能量。因此,断裂吸收的能量增加很多,韧性相应也就提高了。



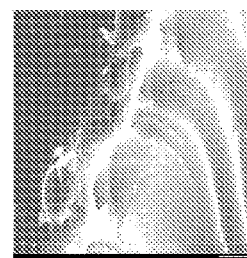
(a) 不含超支化聚合物



(b) HPAE-2



(c) HPAE-4



(d) HPAE-6

图7 超支化聚(胺-酯)对环氧树脂冲击断口的影响 1 000 ×

Fig.7 Influence of HBP on impact fracture of epoxy resin

### 3 结论

合成出不同代数的超支化聚合物,其黏度差别不大。加入到聚合物中,随着用量增大,环氧树脂基体的韧性增大,弯曲强度与模量降低。同时,超支化聚合物的代数越大,增韧效果越明显,对弯曲性能的降低程度也越大。

#### 参考文献

- 1 宁萌,黄鹏程.超支化高分子研究进展.高分子材料科学与工程,2002;18(6):11~14
- 2 Johansson M, Malmström E, Hult A. Synthesis, characterization, and curing of hyperbranched allyl ether-maleate functional ester resins. *J Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 1993; 31(3): 619~625
- 3 Malmström E, Johansson M, Hult A. Hyperbranched aliphatic polyesters. *Macromolecules*, 1995; 28: 1 698~1 704
- 4 寇会光,施文芳.超支化聚(胺酯)的合成及其光固化性能研究.高分子学报,2000;(5):554~556
- 5 张书文,焦会云,刘广田等. AB<sub>2</sub>型超支化聚(胺-酯)活性端羟基与乙酸酐的功能化反应.功能高分子学报,2002;

15(3):286~289

6 陆玉,林德,魏焕郁等.超支化聚(胺酯)的分子设计及其制备.高分子学报,2000;(4):411~414

7 Hedrick J L, Hawker C J, Miller R D. Structure control in organic-inorganic hybrid using hyperbranched high-temperature polymers. *Macromolecules*, 1997; 30: 7 607~7 613

8 Rantan D, Simon G P. Thermomechanical properties and morphology of blends of a hydroxy-functionalized hyperbranched polymer and epoxy resin. *Polymer*, 2001; (42): 8 833~8 839

9 Louis Boogh, Bo Pettersson, Jan-Anders E Manson. Dendritic hyperbranched polymers as tougheners for epoxy resins. *Polymer*, 1999; (40): 2 249~2 261

10 郑亚萍,余利波,张爱波等.超支化聚(胺-酯)增韧环氧树脂.华东理工大学学报(自然科学版),2006;32(2): 205~208

11 赵辉,罗运军,杨树等.酯端基超支化聚(胺-酯)的合成与表征.化学世界,2007;(10):629~632

(编辑 吴坚)