

反应性聚碳酸酯 环氧树脂体系的 玻璃化转变行为及力学性能

郝冬梅* 王新灵 唐小真

(上海交通大学化学化工学院 上海 200240)

关键词 环氧树脂, 聚碳酸酯, 玻璃化转变, 增韧

中图分类号: O631; TQ31

环氧树脂 (EP) 虽然用途广泛, 但由于存在质脆, 耐冲击性差, 容易开裂等缺点, 使其应用受到一定的限制, 所以环氧树脂的增韧就成为研究的热点. 环氧树脂的改性主要有两种方法: 一是加入带有活性基团的橡胶, 但容易造成模量、 T_g 下降. 二是采用高模量、高韧性和热稳定性好的热塑性工程塑料增韧改性.

聚碳酸酯 (PC) 是一种与环氧树脂的分子结构很相近的工程塑料, 对改性环氧树脂^[2~4], 目前主要是对二者之间的反应作了一些定性分析, 关于提高其力学性能的报道还很少. 本文利用聚碳酸酯和脂肪胺的反应活性使其分子链上带有胺基, 并与环氧树脂共混, 利用化学键达到环氧树脂和改性聚碳酸酯良好的相容性, 从而使改性的聚碳酸酯大分子增韧剂进入环氧树脂的网络, 达到对环氧树脂的增韧目的. 并对该体系的力学性能和玻璃化转变行为进行了初步探讨.

试剂和仪器: 环氧树脂, DGEBA 型, 环氧值为 0.48~0.54 (上海树脂厂); 聚碳酸酯, $M_n = 2.8 \times 10^4$ (美国进口, 上海华新丽华工程塑料有限公司分装); 二氯甲烷 (CH_2Cl_2), 分析纯 (中国振亚化工厂); 四亚乙基五胺 (TTEPA), 化学纯 (上海染料化工十四厂); 二氨基二苯基甲烷 (DDM), 分析纯 (上海试剂三厂); 甲醇 (CH_3OH), 分析纯 (中国振亚化工一厂).

用 INSTRON-4665 型拉力机, 按 GB1042-79 标准方法测定固化物的弯曲强度与模量; 按 ISO 527/2 1993 (E) 1BA 标准方法测定固化物的拉伸强度与模量. 用 Ray-Run 型冲击实验机按 GB1043-79 标准方法测定固化物的冲击强度. 力学性能均在室温下测定.

用 Perkin-Elmer Pyris-1 型差热分析仪测定固化物的 T_g , 升温速率为 $10^\circ\text{C}/\text{min}$, N_2 气氛. 用 Perkin-Elmer 963 型 FT-IR 仪进行红外光谱测定.

胺化聚碳酸酯 (a-PC) 的制备: 将 20.0 g 聚碳酸酯 (PC) 加入盛有二氯甲烷的三口烧瓶中, 待完全溶解后, 加入 0.5 mL (0.995 g) TTEPA, 室温下搅拌 30 min 后, 将反应液倒入烧杯中, 然后用 $V(\text{甲醇})/V(\text{蒸馏水}) = 68/32$ 洗涤, 直至 $\text{pH} = 7$. 样品在 70°C 的真空烘箱中干燥 24 h, 密封保存.

固化样品的制备: 将环氧树脂 (EP) 和 a-PC 按一定质量比混合, 加热到 $120 \sim 160^\circ\text{C}$ 成透明溶液, 然后和一定量熔化的 DDM ($m(\text{EP})/m(\text{DDM}) = 100/27$) 混合均匀, 真空脱气, 浇铸于模具中, 在烘箱中 90°C 预固化 1 h, 然后 160°C 固化 4 h 后, 冷却至室温, 以防开裂.

结果与讨论

a-PC 的 IR 光谱: 在图 1 中, a-PC 的碳酸酯基在 1774 cm^{-1} 处的吸收发生偏移, 且出现肩

峰. 说明 a-PC 的制备是成功的.

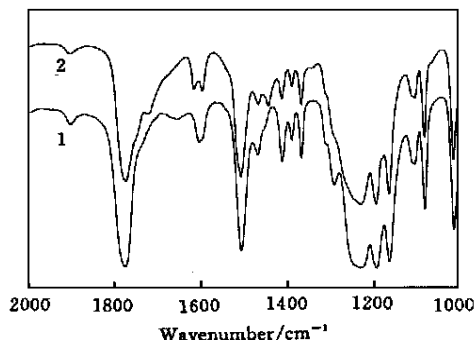


Fig. 1 Infrared spectra of PC (1) and amino-PC(a-PC) (2)

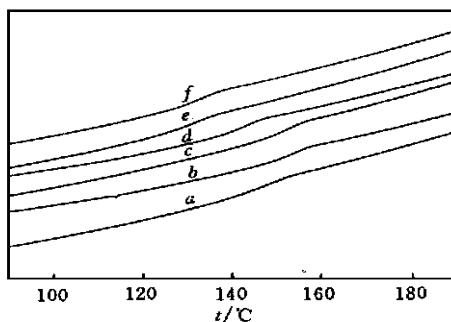


Fig. 2 DSC traces of EP/a-PC with different mass compositions

$m(\text{EP}) : m(\text{a-PC})$: a. 1: 0; b. 1: 0.05; c. 1: 0.1; d. 1: 0.15; e. 1: 0.2; f. 1: 0.25

a-PC/EP/DDM 固化体系中 a-PC 含量对体系玻璃化转变温度的影响: 在 $m(\text{EP})/m(\text{a-PC})$ 分别为 1: 0, 1: 0.05, 1: 0.1, 1: 0.15, 1: 0.2 时, 玻璃化转变温度分别为 ($T_g/^\circ\text{C}$): 142.1, 148.9, 147.9, 138.1, 126.3. 图 2 为 EP/a-PC 体系的 DSC 测试结果. 由测定结果可见, 此体系仅有 1 个玻璃化转变温度, 说明 EP 和 a-PC 的相容性良好, 可能形成一网络体系. 随着 a-PC 的加入, 在 a-PC 质量分数小于 10% 时, 体系的玻璃化转变温度升高; 当 a-PC 质量分数超过 10% 时, 体系的 T_g 逐步下降. 这可能是由于 a-PC 的加入, 其端基与 EP 发生化学反应, 形成一均相网络结构, 降低了聚合物链段的蠕动性, 使体系的玻璃化温度升高, 而且有部分 a-PC (分子量比较低) 在该体系中没有参与固化网络只起增塑剂的作用, 从而导致体系的玻璃化转变温度下降^[5].

另外, 由热重分析的测试结果可知, 纯 EP 的开始分解温度为 391.8°C , 随着 a-PC 的加入, 固化样品只有一种降解机制, 开始分解温度都小于 350°C . 这是因为在高聚体系中引入胺基, 使其耐热性下降. 而且固化样品的 1 个分解峰也证明了共聚体系的形成.

a-PC/EP/DDM 固化体系中 a-PC 含量对力学性能的影响: 图 3 4 分别是固化样品的拉伸性能、弯曲性能和 a-PC 含量的关系. 从图中可以看出 a-PC 的用量在质量分数 10% 以下时,

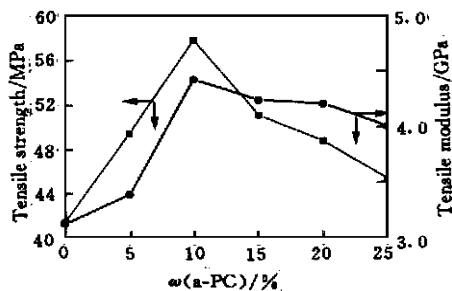


Fig. 3 Effect of a-PC component on tensile strength and tensile modulus of blend

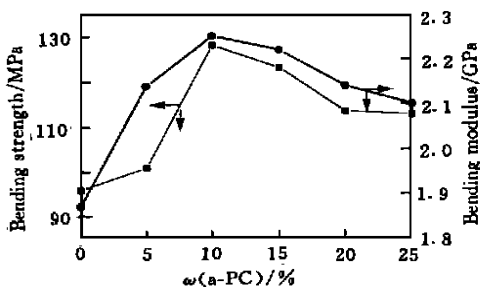


Fig. 4 Effect of a-PC component on bending strength and bending modulus of blend

样品的拉伸强度和弯曲强度随着 a-PC 含量的增加而增加. 这是由于 a-PC 的加入, 使体系的交联度增加, 并导致体系的强度增大; 质量分数超过 10% 时, 体系的拉伸性能和弯曲性能下降. 因为部分 a-PC 在固化体系中起增塑的作用, 致使体系的强度下降. 这与 DSC 测试的结果相一致.

图 5 是 EP/a-PC 固化样品的冲击性能与 a-PC 含量的关系. 当体系中 a-PC 加入的质量分数为 10% 时, 该体系不仅具有最好的冲击韧性, 且比纯 EP 提高了 40%, 说明 a-PC 的质量分数为 10% 时, 当体系受到外界能量的冲击时, a-PC 和 EP 发生反应产生的一些低聚物使得体系吸收冲击能量的能力提高, 导致体系的韧性提高, 而且体系中交联密度与增塑性的协同作用达到最优, 从而使力学性能达到最佳. DSC 测试结果也证明了这一点.

说明在 a-PC 增韧改性 EP 的体系中, 二者之间形成一均相网络结构, 大大改善了体系的相容性, 并提高了体系的力学性能.

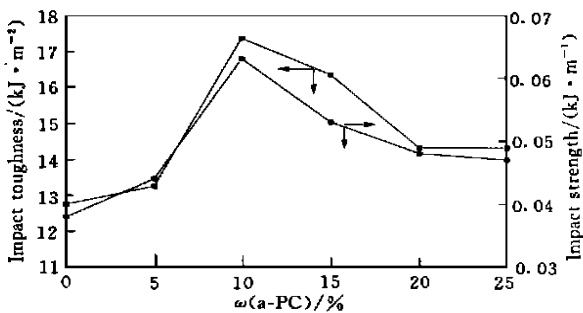


Fig. 5 Effect of a-PC component on impact toughness and impact strength of blend

参 考 文 献

- 1 陈平 (CHEN Ping), 韩丽洁 (HAN Li-Jie). 热固性树脂 (Reguxing Shuzhi), 1996, (2): 42
- 2 Woo E M. *J Polym Sci, Part B: Polym Phys*, 1996, **34**(4): 789
- 3 Don T M, Yu Y Z, Bell J P. *Polym Mater Sci Eng*, 1993, **70** 49
- 4 容敏智 (RONG Min-Zhi), 曾汉民 (ZENG Han-Min). 材料研究学报 (Cailiao Yanjiu Xuebao), 1994, **8** (2): 169
- 5 Lin M L, Chang K H, Chang F C, et al. *J Polym Sci, Part B: Polym Phys*, 1997, **35**(13): 2183

Glass Transition Behavior and Mechanical Properties of Epoxy Resin Toughened by Aminated Polycarbonate

HAO Dong-Mei^{*}, WANG Xin-Ling, TANG Xiao-Zhen
(School of Chemistry and Chemical Technology,
Shanghai Jiaotong University, Shanghai 200240)

Abstract Polycarbonate was aminated by treating with tetraethylenepentamine in dichloromethane to give aminated PC(a-PC). The glass transition behavior and mechanical properties of epoxy resin toughened by a-PC were investigated. The system had a single glass transition temperature. Optimum mechanical properties were obtained when the mass fraction of a-PC was about 10%.

Keywords epoxy resin, polycarbonate, glass transition, toughness