

低熔点固化剂对环氧树脂性能的影响

Effect of Low-melting-point Curing Agent on Property of Epoxy Resin

任志东¹, 梁晨曦², 郝思嘉¹, 邢悦¹, 田俊鹏¹, 戴圣龙¹, 杨程¹

(1 中国航发北京航空材料研究院, 北京 100095;

2 合肥工业大学 化学与化工学院, 合肥 230009)

REN Zhi-dong¹, LIANG Chen-xi², HAO Si-jia¹, XING Yue¹,

TIAN Jun-peng¹, DAI Sheng-long¹, YANG Cheng¹

(1 AECC Beijing Institute of Aeronautical Materials, Beijing 100095,

China; 2 School of Chemistry and Chemical Engineering, Hefei

University of Technology, Hefei 230009, China)

摘要: 研究低熔点固化剂(MOEA)对环氧树脂性能的影响,并和以 4,4'-二氨基二苯甲烷(DDM)为固化剂的环氧树脂的性能进行对比。通过流变仪研究固化剂对环氧树脂体系的黏度-温度特性的影响;采用差示扫描量热法(DSC)研究固化剂对环氧树脂固化行为的影响;并通过万能材料试验机、动态热机械分析仪(DMA)和热失重分析仪(TGA)研究环氧树脂固化物的力学性能和热性能。结果表明,以 MOEA 为固化剂的环氧树脂(MOEA40)比以 DDM 为固化剂的环氧树脂(DDM30)具有更好的黏度-温度特性,在宽的温度区间(60~140℃)表现出低的黏度(0.2~3.5 Pa·s)。固化工艺处理后,MOEA40 的固化物表现出了优异的力学性能,其弯曲强度为 147 MPa,拉伸强度为 89 MPa,比 DDM30 的固化物的弯曲强度(134 MPa)和拉伸强度(80 MPa)分别提高了 9.7% 和 11.2%。此外,MOEA40 的固化物还具有高的玻璃化转变温度(168℃)和初始分解温度,在氮气条件下,其失重 5% 的温度为 367℃。

关键词: 环氧树脂;低熔点固化剂;固化行为;力学性能;热性能

doi: 10.11868/j.issn.1001-4381.2017.001181

中图分类号: TQ323.5 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2018)10-0156-06

Abstract: Effect of low-melting-point curing agent (MOEA) on property of epoxy resin was studied. The properties of epoxy resin (MOEA40) with MOEA as the curing agent were characterized and compared with the epoxy resin (DDM30) with 4,4'-diaminodiphenyl methane (DDM) as the curing agent. The viscosity-temperature property, curing behavior, mechanical properties and thermal properties were characterized by rotational rheometer, differential scanning calorimetry (DSC), universal material testing machine, dynamic thermomechanical analyzer (DMA) and thermal gravimetric analyzer (TGA), respectively. The results show that MOEA40 has better viscosity-temperature property than that of DDM30. MOEA shows low viscosity (0.2-3.5 Pa·s) in the temperature range of 60-140℃. MOEA40 and DDM30 are cured with the same curing progressing. Cured MOEA40 shows outstanding mechanical properties with bending strength about 147 MPa and tensile strength about 89 MPa, which are 9.7% and 11.2% higher than that of cured DDM30 (bending strength 134 MPa, tensile strength 80 MPa). In addition, cured MOEA40 shows higher glass transition temperature (168℃) and higher thermal stability with 5% mass loss temperature about 367℃ in nitrogen atmosphere.

Key words: epoxy resin; low-melting-point curing agent; curing behavior; mechanical property; thermal property

环氧树脂基碳纤维复合材料具有高比强度、高比模量、抗疲劳、尺寸结构稳定、可设计性强等优点,广泛应用于航空航天等高科技领域^[1-3]。根据固化温度的

不同,可以将环氧树脂/碳纤维复合材料分为高温固化、中温固化、低温固化和室温固化等体系^[4]。高温固化环氧树脂/碳纤维复合材料具有优异的力学性能,同

时具有高的玻璃化转变温度和长期使用温度等优异的热性能,因而在越来越多的主承力结构件中得到使用^[5]。高温固化环氧树脂/碳纤维复合材料的制备中,可以选用的固化剂有 4,4'-二氨基二苯甲烷 (DDM) 和 4,4'-二氨基二苯砜 (DDS) 等。

4,4'-二氨基二苯甲烷是一种芳香胺类固化剂,其熔点较高,为 90℃ 左右。DDM 高的熔点要求在使用其作为固化剂时,需要预先将 DDM 和环氧树脂分别加热至 70~90℃ 左右熔融后再混合,这会导致树脂体系的适用期缩短,增加了加工工艺的难度^[6]。为了解决这个问题,一种方法是将 DDM 和其他芳香二胺混合,制备低熔点的混合芳胺^[7-8];另一种方法是通过结构设计,制备新型的低熔点或液体芳香二胺^[9]。陈永杰等^[10]以邻硝基乙苯为原料,制备了室温下为液态的芳香二胺(4,4'-二氨基-3,3'-二乙基二苯甲烷)。陈友焰等^[11]、陈红宇等^[12]则以苯胺和邻乙基苯胺的混合物为原料,制备了含有 4,4'-二氨基-3,3'-二乙基二苯甲烷的三元混合芳胺。

MOEA 是 DDM 的一种衍生物,MOEA 的分子结构中引入了烷基链,有效地降低了固化剂的熔点,有利于改善树脂的制备工艺和加工工艺。为了制备适用于复合材料制造的高性能环氧树脂,本工作研究了低熔点固化剂 MOEA 对环氧树脂的黏度-温度特性、固化行为、力学性能和热性能的影响;表征和分析了环氧树脂的性能,并与以 DDM 为固化剂的环氧树脂的性能进行了比较和分析。

1 实验材料与方法

1.1 实验原料

环氧树脂,自制(环氧值:0.605mol/100g);固化剂 4,4'-二氨基二苯甲烷 (DDM),洪湖市双马新材料科技有限公司;固化剂 MOEA (分子量:254.37g/mol),上海华谊树脂有限公司。

1.2 树脂及树脂固化物的制备

称取自制环氧树脂 100g 加入到圆底烧瓶中,通过油浴将树脂加热至 95℃,之后加入固化剂 DDM 30g,并快速搅拌。树脂体系呈均相的淡黄色黏稠液体后,将树脂快速冷却到室温,冷藏备用,该树脂标记为 DDM30。

称取自制环氧树脂 100g 加入到圆底烧瓶中,通过油浴将树脂加热至 50℃,之后加入固化剂 MOEA 40g,并快速搅拌。树脂体系呈均相的褐色黏稠液体后,将树脂快速冷却到室温,冷藏备用,该树脂标记为 MOEA40。

MOEA40 和 DDM30 通过上述过程进行制备,树脂中含有环氧基团和氨基活泼氢的摩尔比为 1:1。环氧树脂固化物的制备过程如下:通过抽真空去除 DDM30 和 MOEA40 树脂体系中的气泡,之后将树脂缓慢地浇注到预热的模具中,并进行固化反应。固化工艺为:100℃/30min+130℃/120min+180℃/180min。

1.3 测试方法

树脂黏度-温度特性通过流变仪 TA AR2000 进行测试,升温速率为 2℃/min;差示扫描量热分析 (DSC) 采用 TA Q200 差示扫描量热仪,测试在氮气条件下进行,升温速率为 5℃/min;动态热机械分析 (DMA) 在动态热机械分析仪 TA Q800 上进行,频率为 1Hz,升温速率为 3℃/min,样条尺寸为 30mm×5.5mm×2.2mm;热失重行为通过热失重分析仪 TA Q500 进行测试,测试在氮气条件下进行,升温速率为 10℃/min;树脂浇注体的弯曲性能、拉伸性能及抗冲击强度分别通过万能材料试验机 CMT4104、摆锤式冲击试验机 JC-25Z 进行测试,测试采用的标准为 GB/T 2567—2008。

2 结果与分析

2.1 树脂的制备

DDM 是一种芳胺固化剂,含有 4 个活泼氢,可以和环氧树脂发生固化反应而形成高交联密度、高玻璃化转变温度的聚合物。但是,DDM 的熔点较高,增加了树脂的制备工艺的难度。MOEA 是 DDM 的一种衍生物,其分子结构中引入了烷基链,熔点较低。为了制备高性能环氧树脂,本工作以 MOEA 为固化剂制备了环氧树脂 MOEA40,并与以 DDM 为固化剂的环氧树脂 DDM30 的性能进行了比较和分析。

由图 1 可知,DDM 的熔融吸热峰为 93℃。在制备树脂时,需要将环氧树脂和 DDM 分别加热至 95℃,

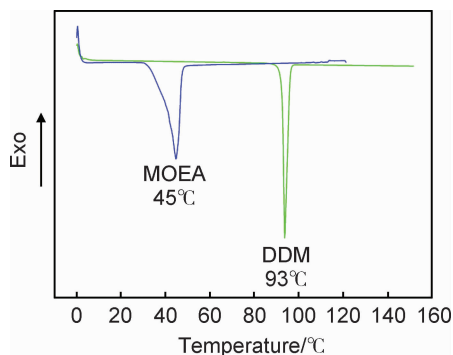


图 1 MOEA 和 DDM 的熔点

Fig. 1 Melting-point of MOEA and DDM

然后进行混合。这种方法制备的树脂 DDM30 的适用期短,在室温放置 48h 后就发生凝胶。

MOEA 的熔融放热峰为 45℃ (图 1),所以只需将环氧树脂和 MOEA 加热到 50℃,通过机械搅拌即可得到目标树脂 MOEA40。MOEA40 在室温放置 14 天仍未发生凝胶。

2.2 树脂的黏度-温度特性

基体树脂的黏度-温度特性对树脂成型工艺、预浸料或碳纤维复合材料的制备工艺具有大的影响,所以对两种树脂体系 MOEA40 和 DDM30 的黏度进行了测试和分析,如图 2 所示。

由图 2 可知,MOEA40 的黏度随着温度的升高逐渐降低,最小为 0.2Pa·s;温度高于 140℃,MOEA40 的黏度逐渐变大,并在 150℃左右迅速变大。分析认为,室温条件下,环氧树脂的分子链段之间相互缠绕,不易发生相对移动,树脂体系表现出高的黏度;随着温度的升高,分子链段获得能量,运动加剧,分子链段之间的缠绕减少,容易发生相对移动,树脂体系表现出低的黏度;但是当温度高于 140℃,部分环氧树脂发生固化反应,形成交联网络,限制了分子链段的相对移动,宏观上表现为树脂体系的黏度增大。DDM30 的黏度-温度曲线(图 2)表现出相同的变化趋势,随着温度的升高,DDM30 的黏度逐渐地降低,温度高于 103℃后,黏度则迅速升高。

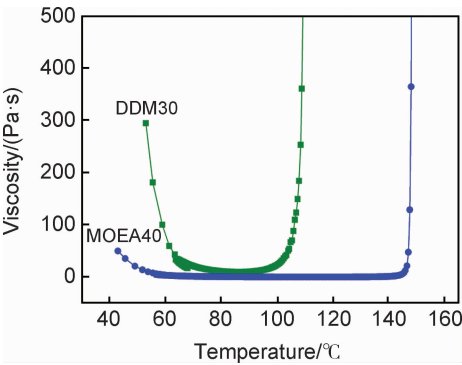


图 2 MOEA40 和 DDM30 的黏度-温度曲线
Fig. 2 Viscosity-temperature curves of MOEA40 and DDM30

综上,MOEA40 在宽的温度区间(60~140℃)表现出低的黏度(0.2~3.5Pa·s),黏度-温度特性优于 DDM30(63~103℃,10~59Pa·s)。低的黏度、宽的温度窗口,为采用热熔法制备碳纤维预浸料、树脂传递模塑法制备碳纤维复合材料等成型工艺提供了可能。

2.3 树脂的固化行为

树脂基复合材料的成型工艺和树脂的固化行为直接相关,所以通过 DSC 对 MOEA40 的固化行为进行

了研究。

MOEA40 的 DSC 固化放热曲线(图 3)表明,MOEA40 在温度低于 100℃时不发生或少发生固化反应,这一结果有利于 MOEA40 的制备及改性。由图 3 可知,DDM30 在室温条件下就开始发生固化反应,这一结果解释了本工作所制备 DDM30 的适用期短的原因。分析认为,DDM30 通过 DDM 和环氧树脂在 95℃熔融共混制备,在制备过程中部分树脂发生固化,树脂的分子量增大,黏度变大;固化反应过程中产生的羟基等反应性官能团,可以作为促进剂,加速树脂体系的固化,缩短树脂的适用期。

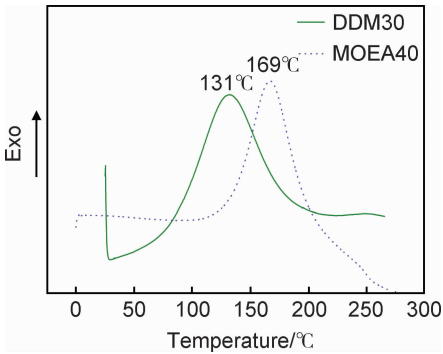


图 3 MOEA40 和 DDM30 的 DSC 曲线
Fig. 3 DSC curves of MOEA40 and DDM30

MOEA40 的固化峰峰值温度为 169℃,表明 MOEA40 需要在较高的温度条件下才能完全固化;参照高温固化环氧树脂的固化工艺^[13],本工作选定 MOEA40 的固化工艺为:100℃/30min+130℃/120min+180℃/180min。为了对环氧树脂固化物的性能进行比较和分析,本工作将 MOEA40 和 DDM30 在相同的固化工艺条件下进行固化。

2.4 树脂固化物的力学性能

树脂固化物的强度和模量是树脂能否作为碳纤维复合材料的基体使用的重要指标,本工作对 MOEA40 固化物的弯曲性能、拉伸性能进行了测试和分析,详细数据见表 1。

表 1 MOEA40 和 DDM30 固化物的弯曲性能、拉伸性能及冲击强度

Curing agent	Bending		Tensile		Impact strength/(kJ·m ⁻²)
	modulus/GPa	strength/MPa	modulus/GPa	strength/MPa	
DDM30	2.7	134	2.9	80	26.0
MOEA40	3.2	147	3.3	89	37.5

由表 1 可知,MOEA40 的弯曲模量和拉伸模量分别为 3.2GPa 和 3.3GPa,较 DDM30 的弯曲模量 (2.7GPa) 和拉伸模量 (2.9GPa) 分别提高了 18.5% 和 13.8%。聚合物的刚度和模量正相关,表明 MOEA40 比 DDM30 具有更大的刚度,在受到相同外力作用时更不容易发生形变。

MOEA40 的弯曲强度和拉伸强度分别为 147MPa 和 89MPa,较 DDM30 的弯曲强度 (134MPa) 和拉伸强度 (80MPa) 分别提高了 9.7% 和 11.2%。结果表明,MOEA40 比 DDM30 具有更高的强度,具有更优异的抗弯曲性能和抗拉伸性能,能满足更高的使用要求。

MOEA40 和 DDM30 的弯曲断口形貌通过 SEM 进行了表征和分析。由图 4(a-1), (a-2)可知,DDM30

的弯曲断口断面光滑,是比较典型的脆性断裂特征; MOEA40 的弯曲断口,可以明显地观察到漩涡状形貌,是比较典型的韧性断裂特征,结果表明 MOEA40 较之 DDM30 更不容易发生弯曲断裂,MOEA40 的韧性优于 DDM30。这一结果和摆锤冲击测试结果相一致。由表 1 可知,MOEA40 的冲击强度为 37.5kJ/m²,较之 DDM30 的抗冲击强度 (26.0kJ/m²) 提高了 44%。MOEA40 和 DDM30 的冲击断口形貌见图 4(b-1), (b-2),MOEA40 的冲击断口形貌和 DDM30 的冲击断口形貌相比,冲击形成的河流数量更多,河流台阶更细腻且河流台阶上还出现大量“丝状物”,表现出韧性断裂的特征,MOEA40 较之 DDM30 具有更好的韧性和抗冲击性能。

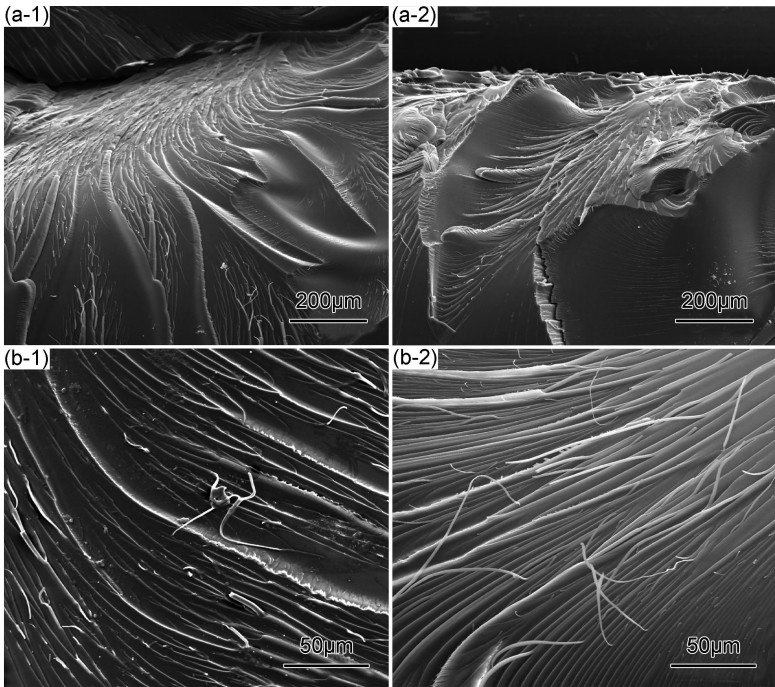


图 4 DDM30(1)和 MOEA40(2)的弯曲断口形貌(a)和冲击断口形貌(b)
Fig. 4 Bending fracture morphology (a) and impact fracture morphology (b) of DDM30 (1) and MOEA40 (2)

2.5 树脂固化物的热性能

树脂固化物的耐热性及热稳定性和碳纤维复合材料的热性能具有正相关性,对复合材料的使用温度具有指导意义。本工作通过动态热机械分析 (DMA) 和热失重分析 (TGA) 对 MOEA40 固化物的耐热性和热稳定性分别进行了表征和分析,如图 5 和图 6 所示,详细数据见表 2。

由图 5 和表 2 可知,MOEA40 和 DDM30 在 30℃ 温度条件下的储能模量分别为 3.1GPa 和 2.7GPa, MOEA40 具有更高的模量,也即更优的刚度,这一结果和前文中的力学性能测试结果相一致。

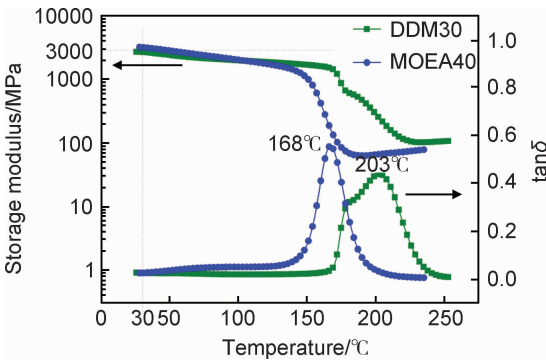


图 5 MOEA40 和 DDM30 的 DMA 曲线
Fig. 5 DMA curves of MOEA40 and DDM30

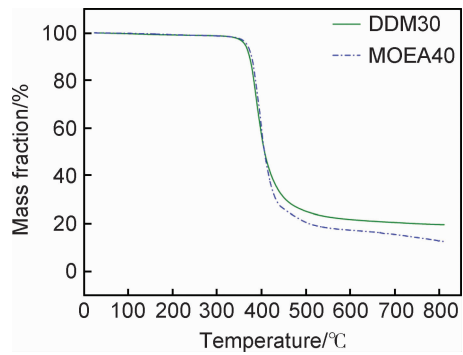


图 6 MOEA40 和 DDM30 的热失重曲线

Fig. 6 TGA curves of MOEA40 and DDM30

表 2 MOEA40,DDM30 的 DMA 及 TGA 测试结果

Table 2 DMA and TGA data of MOEA40 and DDM30

Curing agent	E'/GPa	$T_g/^\circ\text{C}$	$T_d^5/^\circ\text{C}$	$T_d^{10}/^\circ\text{C}$
DDM30	2.7	203	363	373
MOEA40	3.1	168	367	378

$\tan\delta$ -温度曲线的峰值对应的温度标记为玻璃化转变温度 (T_g)。由图 5 可知,MOEA40 的玻璃化转变温度为 168℃,DDM30 的玻璃化转变温度为 203℃,二者均具有高的玻璃化转变温度。分析认为是因为固化剂 MOEA 和 DDM 的分子结构中均含有四个活泼氢,可以和环氧树脂发生固化反应而形成高交联密度的聚合物。微观上,高的交联密度可以更有效地限制分子链段在受热情况下发生相对运动;宏观上则表现为,聚合物具有高的玻璃化转变温度。此外,相较于 DDM,MOEA 的分子结构上含有更多的烷基链,而烷基链在受热情况下更容易发生相对运动,进而会增加固化物的自由体积,降低固化物的玻璃化转变温度,所以相同固化条件下,MOEA40 的玻璃化转变温度低于 DDM30 的玻璃化转变温度。

聚合物的热稳定性一般通过初始分解温度(失重 5%和 10%的温度)进行表征。MOEA40 的初始分解温度,通过 TGA 进行测试,结果见图 6 和表 2。由热失重曲线可知,氮气条件下,MOEA40 失重 5%的温度为 367℃,失重 10%的温度为 378℃;DDM30 失重 5%和 10%的温度分别为 363℃和 373℃,结果表明,MOEA40 较 DDM30 的初始分解温度稍有提高。高的初始分解温度,有利于 MOEA40 在高的温度条件下使用。

3 结论

(1)MOEA 具有低的熔点,在较低的温度条件下,通过机械搅拌就可以制备目标树脂 MOEA40。

MOEA40 在 60~140℃ 之间表现出低的黏度,为 0.2~3.5Pa·s。MOEA40 具有优异的温度-黏度特性。

(2)MOEA40 不仅具有好的加工性能,其固化物也表现出好的力学性能。MOEA40 固化物的弯曲强度可以达到 147MPa,拉伸强度可以达到 89MPa,具有优异的抗弯曲性能和抗拉伸性能。

(3)MOEA40 固化物的玻璃化转变温度为 168℃ ($\tan\delta$);在氮气条件下失重 5%和 10%的温度分别为 367℃和 378℃。MOEA40 不仅具有好的耐热性,且具有好的热稳定性。

参考文献

[1] 马少华,王勇刚,回丽,等. 湿热环境对碳纤维环氧树脂复合材料弯曲性能的影响[J]. 材料工程, 2016, 44(2): 81-87.
MA S H, WANG Y G, GUI L, et al. Influence of hygrothermal environment on flexural property of carbon fiber epoxy composite [J]. Journal of Materials Engineering, 2016, 44(2): 81-87.

[2] 冯娟,顾铁卓,李敏,等. 弱电流对碳纤维/环氧树脂界面黏结性能的影响[J]. 材料工程, 2016, 44(5): 79-85.
FENG J, GU Y Z, LI M, et al. Effect of low electric current on interfacial bonding property of carbon fiber/epoxy resin [J]. Journal of Materials Engineering, 2016, 44(5): 79-85.

[3] 汪澎,隋刚,杨小平. 环氧树脂与胺类固化剂当量比对固化物性能的影响[J]. 玻璃钢/复合材料, 2013(2): 22-27.
WANG P, SUI G, YANG X P. The effect of stoichiometric ratio of epoxy and amine on the mechanical property of epoxy/curing agents fabrications [J]. Fiber Reinforced Plastic Composite, 2013 (2): 22-27.

[4] 乌云其格. 中温固化高性能环氧树脂碳纤维复合材料性能研究[J]. 高科技纤维与应用, 2016, 41(2): 48-50.
Wuyunqige. Research on the property of a medium-temperature curing high performance epoxy resin carbon fiber composite [J]. Hi-Tech Fiber & Application, 2016, 41(2): 48-50.

[5] 廖国胜. 芳香胺类固化剂与环氧树脂的固化行为研究[J]. 塑料工业, 2010, 38(10): 67-69.
LIAO G S. Study on the curing behavior of aromatic amine curing agents with epoxy resin [J]. China Plastics Industry, 2010, 38 (10): 67-69.

[6] 胡玉明. 环氧固化剂及添加剂[M]. 北京: 化学工业出版社, 2011:59-60.
HU Y M. Curing agent and additives of epoxy resin [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2011:59-60.

[7] 王斌,景宽,刘爱华,等. 一种低共熔点芳香胺环氧固化剂的初步研究[J]. 固体火箭技术, 2001, 24(2): 54-57.
WANG B, JING K, LIU A H, et al. Preliminary investigation of an eutectic aromatic amine curing agent for epoxy [J]. Journal of Solid Rocket Technology, 2001, 24(2): 54-57.

[8] 沈康,周权,倪礼忠,等. 低共熔点芳胺固化聚醚砜增韧环氧树脂动力学[J]. 热固性树脂, 2015, 30(6): 17-20.
SHEN K, ZHOU Q, NI L Z, et al. Kinetics of eutectic aromatic amine curing poly(ether sulfone) toughened epoxy resin [J].

Thermosetting Resin, 2015, 30(6): 17-20.

[9] 石新秀,林先凯,项锴,等. 含硅芳二胺固化环氧树脂的反应动力学研究[J]. 高分子学报, 2015 (10): 1143-1150.
SHI X X, LIN X K, XIANG K, et al. Studies on curing reaction kinetics of epoxy resin cured by silicon-containing aromatic diamines [J]. Acta Polymerica Sinica, 2015 (10): 1143-1150.

[10] 陈永杰,韩晓红,胡新河. 新型固化剂 4,4'-二氨基-3,3'-二乙基二苯基甲烷的合成[J]. 热固性树脂, 1992, 7(2): 10-12.
CHEN Y J, HAN X H, HU X H. Synthesis of a new curing agent 4,4'-diamino-3,3'-diethyl diphenylmethane [J]. Thermosetting Resin, 1992, 7(2): 10-12.

[11] 陈友焰,张迎祥. ZZL 固化剂的合成及其性能测试[J]. 辽宁化工, 1984(2): 8-13.
CHEN Y Y, ZHANG Y X. Synthesis and characterization of curing agent ZZL[J]. Liao Ning Chemical Industry,1984(2):8-13.

[12] 陈红宇,周润培,朱辉明. 低熔点芳香胺环氧固化剂的研究 I DEDDM、MEDDM、DDM 的共混物[J]. 热固性树脂, 1995, 10 (2): 17-21.
CHEN H Y, ZHOU R P, ZHU H M. Studies on low-melting point aromatic amine hardener for epoxy resin I blend of DEDDM, MEDDM and DDM [J]. Thermosetting Resin, 1995, 10 (2): 17-21.

[13] 陈祥宝. 聚合物基复合材料手册[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004:164-172.
CHEN X B. Handbook of polymer matrix composites [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2004:164-172.

收稿日期:2017-09-19;修订日期:2017-11-19

通讯作者:杨程(1978—),女,研究员,博士,研究方向为石墨烯及复合材料,联系地址:北京 81 信箱 72 分箱(100095),E-mail:chengyang_78@126.com

(本文责编:解 宏)