第10卷 第3期 复合材料学报 Vol.10 No.3
1993年 9月 ACTA MATERIAE COMPOSITAE SINICA Sept 1993

Ag-80/SED体系的研究

华幼卿 赵冬梅*

(北京化工学院高分子系，北京100029)

摘 要 本文选用优化方法合成得到新型环氧树脂固化剂砜醚二胺 (SED)。用FTIR研究了四官能环氧树脂 (Ag-80) 与该种固化剂的固化反应机理。结果表明，温度低于200℃，以伯胺基-环氧基、羟基-环氧基之间的缩合反应为主；温度高于200℃，以仲胺基-环氧基之间的缩合反应为主。用TBA技术研究体系的固化过程，得到时间-温度-转变 (TTT) 状态图，可供制定复合材料的固化工艺参考。最后，制备了浇铸体，测定其性能，表明新型固化体系与DDS体系相比，韧性提高，耐湿性显著改善。

关键词 砜醚二胺 (SED)，环氧树脂，固化

1 前 言

4,4′-二氨基二苯砜 (DDS) 固化4,4′-二氨基二苯甲烷四缩水甘油环氧树脂(国外TG-DDM，国内Ag-80) 具有优良的耐热性、耐化学性和力学性能，是一种高性能碳纤维复合材料的热固性树脂基体。但是，这种耐高温环氧树脂复合材料仍存在一些缺陷，如韧性较差，耐湿热性能较差等。据有关资料报导，湿气在树脂中含量为1%时，177℃下测得的力学性能明显劣化。改进的途径有多种，以新型固化剂砜醚二胺 (SED)代替通用型固化剂DDS就是其中之一[1, 2]。本工作选用优化路线合成固化剂SED，用FTIR方法研究Ag-80/SED体系的固化反应机理，由TBA技术得到该体系的时间-温度-转变 (TTT) 状态图，用热熔法制备浇铸体，测定其力学性能、热性能和耐湿性，并与Ag-80/DDS体系进行了对比。

2 实验部分

2.1 主要药品及材料

对氨基苯酚 CP 上海试剂一厂

二氯二苯基砜 CP 上海曙光化工厂

4,4′-二氨基二苯甲烷四缩水甘油环氧树脂 (Ag-80)，环氧值0.76，上海合成树脂所生产

本文1991年10月9日收到，*85级学生杜平参加了部分工作

砜醚二胺（SED），本实验室合成

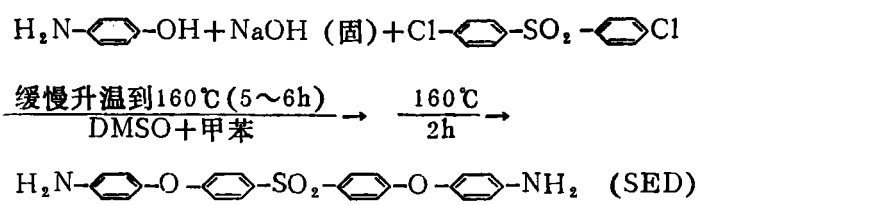
4,4′-二氨基二苯砜（DDS），上海试剂三厂生产

玻璃纤维辫子，民政部福音厂生产，使用前在400℃加热处理4小时

2.2 SED的合成与表征

选取文献报导[3,4]的几种合成方法中的优点，克服其缺点，按以下步骤合成SED。

在极性有机溶剂DMSO中，将二氯二苯基砜（A）、对氨基酚（B）、氢氧化钠（固）（C）以摩尔比2(A)<(C)≤(B)的定量关系混合，其反应方程式为：



产物经纯化后，用意大利1106型元素分析仪测定C%、H%和N%，用美国Perkin-Elmer公司DSC-2C仪测定熔点和纯度。

2.3 FTIR测定

使用美国Nicolet 5DXC型红外光谱仪，测定波数为4000-400cm^{-1}。制样方法如下：将Ag-80和SED按1:0.75（当量比）混合均匀，真空脱气，然后涂敷于七个KBr盐片上，放入烘箱中进行阶梯式升温固化（升温-恒温-升温-恒温…）。恒温温区为：100—105℃、120—125℃、135—140℃、175—180℃、195—200℃、208—210℃、230—235℃，恒温时间为1小时。每次恒温固化完毕，取出一个盐片进行测定。

2.4 TBA测定

使用国产NBY-1型扭辫分析仪。将Ag-80/SED（1/0.75当量比）试样配制成60%（重量%）的丙酮溶液，再将玻璃丝辫子浸入上述胶液中，取出，待丙酮挥发后使用。测定温度为：77℃、100℃、120℃、139℃、164℃、181℃、207℃、218℃和245℃，气氛为空气。

2.5 浇铸体的制备和性能测定

将Ag-80树脂真空脱气，加入预定当量比的SED（或DDS），电磁搅拌，再真空脱气，浇铸入预热的金属模具和玻璃试管并放入烘箱中固化。固化条件为：120℃ 2hr，140℃ 2hr，160℃ 2hr，180℃ 2hr。

力学性能测定使用英国Instron 1185型拉力机。测定温度23℃，拉伸速度5mm/min。

玻璃化温度测定采用国产RJ-1型热机械分析仪。压力4.9×10^7Pa，升温速度5℃/min。

吸水率（ΔW）测定选用1cm长园柱试样（重量W_1）煮沸10小时，称重（W_2），

$$\Delta W=\frac{W_2-W_1}{W_1}\times100\%$$

3 结果与讨论

3.1 SED的合成及表征

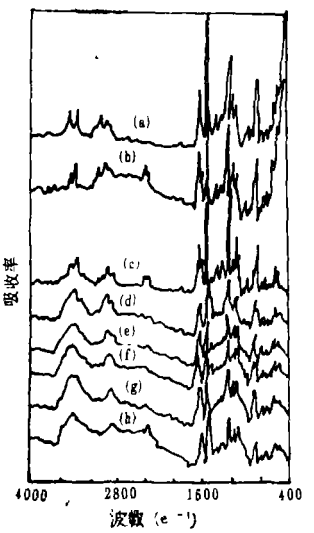
本工作合成SED的方法操作方便，反应时间短，产率大于90%。产物的熔点、纯度、元

素分析与理论值接近，详见表1。

表1　SED的熔点、纯度和元素分析

	熔点	纯度	元素分析		
	℃	℃	C%	H%	N%
实验值	193	98.8	67.08	4.72	6.12
理论值	194—195	100	66.65	4.60	6.48

3.2 FTIR研究Ag-80/SED（1/0.75当量比）固化反应机理



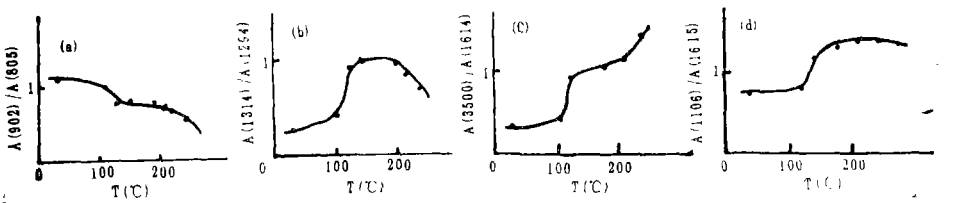
(a) 室温；(b (100℃；
(c) 120℃；(d) 140℃；
(e) 180℃；(f) 200℃；
(g) 210℃；(h) 235℃

图1　Ag-80/SED（1/0.75）试样阶梯式升温固化过程FTIR谱图
横座标应为：波数(cm^{-1})

阶梯式升温固化过程所得七个试样的FTIR谱图如图1所示。

由于谱图不能完全分峰，故采用下述方式半定量分析基团含量：以吸收峰的最低点对横坐标作平行线—基线，分别测量所研究基团及参考基团吸收峰峰顶与基线之间的距离—峰高A_1、A_2，以$\frac{A_1}{A_2}$与温度作图，即可得到试样阶梯式升温固化过程反映各基团含量的吸光度相对强度的变化规律。所研究的基团有：环氧基(905cm^{-1})、仲胺基(1314cm^{-1})、羟基(3500cm^{-1})、脂肪醚键(1106cm^{-1})；所取的参考基团有苯环(1614cm^{-1}，805cm^{-1})和砜基(1143cm^{-1}，1294cm^{-1})。计算结果如图2所示。

由图可见，试样升温至100℃恒温固化1小时，各基团含量变化很小；继续升温至120℃恒温固化1小时，仲胺基含量显著增加，环氧基含量减少，羟基含量增加，醚键含量基本不变，表明这一温区主要发生伯胺基-环氧基之间的缩合反应，生成仲胺基和羟基；温度升高到140℃恒温固化1小时，仲胺基含量有所增加，环氧基含量有所减少，羟基含量有所



(a) 环氧基；(b) 仲胺基；(c) 羟基；(d) 醚键

图2　Ag-80/SED（1/0.75）试样阶梯式升温固化过程各基团吸光度相对强度的变化

增加，而醚键含量显著增加，表明这一温区除伯胺基-环氧基之间的反应继续进行之外，主要发生羟基-环氧基之间的反应。由于Ag-80树脂中存在叔胺基团，在叔胺催化下，伯胺基-环氧基反应生成的羟基以及Ag-80树脂中存在的羟基（部分环氧基被α—乙二醇所取代）与环

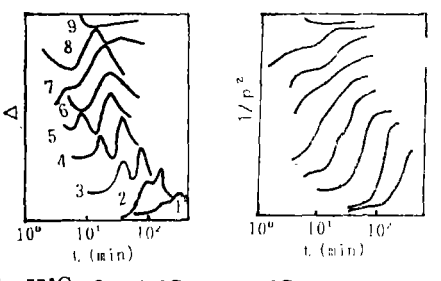
氧基之间的缩合反应容易发生；温度继续升高，在140～200℃之间，试样中仲胺基含量略有降低，环氧基含量缓慢减少，羟基含量有一定增加，醚键含量缓慢增加，表明此时伯胺基-环氧基、羟基-环氧基之间的反应处于进一步完善之中；210℃以后，仲胺基含量显著降低，环氧基含量逐渐下降，羟基含量增加，醚键含量基本不变，表明此时主要发生了仲胺基-环氧基之间的缩合反应。由于仲胺基空间位阻较大，所以，与环氧基之间的反应通常在200℃以上才能发生。上述结论与文献[6,7]TGDDM/DDS体系的研究结果是一致的。

3.3 TBA技术研究Ag-80/SED（1/0.75当量比）体系的固化过程

图3为Ag-80/SED（1/0.75）体系的TBA时间-力学谱图。

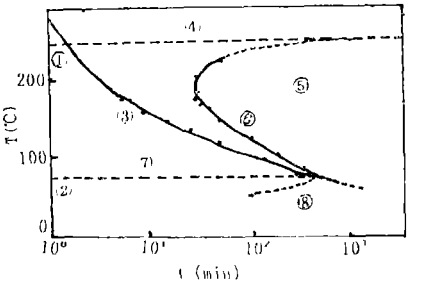
由图3可以得到不同等温固化温度（T）时试样的凝胶化时间（t_{g_1}）和玻璃化时间（t_v），将T、T_{g_1}和t_v作图，即为时间-温度-转变（TTT）状态图，如图4所示。

由图4可见，Ag-80/SED体系的固化过程和一般的热固性树脂相同，存在三类固化行为[8]：$T_{固化}<T_{gg}$（凝胶化作用和玻璃化作用同时发生的固化温度）时，仅有玻璃化作用，体系直接由粘流态转入未凝胶的玻璃态；$T_{gg}<T_{固化}<T_{g\infty}$（热固体系最大的玻璃化转变温度）时，体系由粘流态到橡胶态最后转入凝胶玻璃态；$T_{g\infty}<T_{固化}$时，仅有凝胶化作用，体系只凝胶成橡胶状弹性体。该图可为制定复合材料复合工艺中的固化制度提供参考[8]。



1—77℃, 2—100℃, 3—120℃
4—139℃, 5—164℃, 6—181℃
7—207℃, 8—218℃, 9—245℃

图3 Ag-80/SED（1/0.75）试样TBA时间-力学谱



①-$T_{g\infty}$，②-T_{gg}，③-凝胶化作用
④-橡胶区，⑤-凝胶玻璃态，⑥-玻璃化作用
⑦-液态区，⑧-未凝胶玻璃态

图4 Ag-80/SED（1/0.75）体系三T状态图

3.4 浇铸体的力学性能、热性能和耐湿性

通过一系列试验发现，Ag-80/SED=1/0.5（当量比）时浇铸体的力学性能最佳。又据文献报导，Ag-80/DDS=1/0·75（当量比）时，浇铸体的性能最佳。为此，本工作选用Ag-80/SED（1/0.5）和Ag-80/DDS（1/0.75）两种体系进行性能对比。表2列出两种体系浇铸体的性能。

表2 浇铸体的力学性能、热性能和吸水率

体系 / 性能	Ag-80/SED（1/0.5）	Ag-80/DDS（1/0.75）
拉伸强度（MPa）	57.1	61.2
伸长率（%）	2.24	2.08
断裂能（J）	1.04	0.82
拉伸模量（MPa）	3103	3360
T_g（℃） 干	249	256
T_g（℃） 湿	246	249
吸水率（%）	0.66	1.12

结果表明，新型Ag-80/SED (1/0.5) 体系与Ag-80/DDS (1/0.75) 体系相比，拉伸模量和T_g稍低，伸长率、断裂能提高，耐湿性显著改善。由于SED分子结构中比DDS多了两个-⟨⟩-C-基团，故分子链的柔性有了一定提高。又由于SED的分子量 (432) 比DDS (248) 大，所以浇铸体的交联密度小。上述两个因素致使SED体系的韧性优于DDS体系。由于SED的分子量比DDS大，当树脂与固化剂配比相同时，单位质量Ag-80/SED体系中吸水基团砜基的含量小于Ag-80/DDS体系，故吸水率降低，耐湿性提高。Ag-80/SED(1/0.5)的耐湿性比之Ag-80/DDS(1/0.75) 当然更为改善。耐湿热性的变化规律与耐湿性是一致的。

4 结　论

1. 以优化方法合成出新型环氧树脂固化剂砜醚二胺 (SED)，纯度、产率高。

2. FTIR研究Ag-80/SED体系的固化反应机理表明：温度低于200℃，以伯胺基-环氧基和羟基-环氧基反应为主；温度高于200℃，以仲胺基-环氧基反应为主。

3. 采用TBA技术研究Ag-80/SED体系的固化过程，得到TTT状态图，该图为复合材料固化工艺提供了参数。

4. 新型Ag-80/SED体系与Ag-80/DDS体系相比，伸长率、断裂能提高，耐湿性显著改善。

致谢　本工作得到了本院王惠琼老师、北航孙正军老师和化学所孙慕谨先生的帮助，在此表示感谢。

参 考 文 献

1 Kohli D K, Michael M F. Curable Epoxy Resin Compositions. USP 4, 645, 803

2 Delvigs P. Tetraglycidyl Epoxy Resins and Graphite Fiber Composites Cured with Flexibilized Armatic Diamines. Polym Comp. 1986, 7 (2): 101～105

3 Kawakami J H, et al. High Temperature polymers, I, —Sulfone Ether Diamines as Intermediates for Tractable High Temperature Polymers, J Polym Sci.Polym Chem Ed. 1974, 12: 565～573

4 门井晶，绫敏彦．芳香族　ジミンの制造方法．JP 昭57-21364

5 守田谕吉，浜野和夫，尾形荣治．ビス〔4-(アミノフエノキシ)フエニル〕スルホンの精制法．JP昭60-4162

6 Gupta A, Cizmecioglu M, et al. The Mechanism of Cure of Tetraglycidyl Diaminodiphenyl Methane with Diaminodiphenyl Sulfone. J Appl ploym Sci.1983, 23: 1011～1024

7 Morgam R J, Mones E T. The Cure Reactions, Network Structure and Mechanical Response of Diaminodiphenyl Epoxies. J Appl Polym Sci. 1987, 33: 999～1020

8 孙慕瑾．扭辫分析及其应用．玻璃钢/复合材料.1990, (3): 33～40

STUDIES ON AG-80/SED SYSTEM

Hua Youqing Zhao Dongme

(Polymer Science Department,
Beijing Institute of Chemical Technology)

Abstract In this paper, a novel aromatic diamines curing agent, sulfone ether diamines (SED), was prepared with an optimum method. The mechanism of curing reaction of tetra functional epoxy (Ag-80) /novel curing agent (SED) was studied with FTIR. The results show that the main curing reaction can be attributed to the reactions between the primary amine-epoxide and between the hydroxyl-epoxide when temperature is below 200℃ and to the reaction between the secondary amine- epoxide when temperature is above 200℃. The curing process of the system was studied with TBA, andtime-temperature-transformation(TTT)cure diagram was obtained, which provides valid foundation for determining the curing conditions of carbon fibre-reinfor-ced composites. Finally, the castings were prepared and their properties were determined. According to the experimental results, the toughness and especially, moisture resistance of the novel curing system increase compared with DDS system.

Key words sulfone ether diamines (SED) , epoxy resin, curing

（上接第36页）

是值得我们参考的。

根据对九十年代初先进复合材料美国市场统计，先进复合材料年消耗约为1035.5×10⁶美元，分布如下：

(1)	国防/航天	644.3×10⁶	(4)	交通运输	64.4×10⁶
(2)	民用飞机	170.9×10⁶	(5)	工业/商业设备	64.4×10⁶
(3)	消耗品	71.7×10⁶	(6)	其他	25.7×10⁶
	共 计				1035.5×10⁶

九十年代初对美国先进复合材料市场统计表明，国防与航天仍是先进复合材料的主要市场与用户，占整个消耗的62%以上；民用飞机是第二大用户，占16.5%；其他像交通运输、工业/商业设备等比重不大，各占6.2%，是国防与航天的十分之一。但发展预测，随着美国国防预算的削减，先进复合材料在国防/航天的市场将逐步缩小，而在娱乐、交通运输等方面应用的比例会进一步增大。

（下转第57页）