

端氨基树枝状大分子PAMAM/环氧树脂体系固化物的性能

王先胜^{1,2}, 肖扬国^{1,2}, 陈海生^{*1}

(1. 中国科学院 广州化学研究所, 广州 510650; 2. 中国科学院 研究生院, 北京 100049)

摘要: 以端氨基树枝状大分子PAMAM作为环氧树脂固化剂, 通过拉伸试验、冲击试验、DSC、TGA研究了配比和固化温度对PAMAM与环氧树脂E-44的固化物性能的影响。结果表明, 最佳固化温度为140℃, 但随着固化温度升高, 配比的影响表现出不同的规律: 80℃固化时, 最佳配比为0.47, 此时拉伸强度和冲击强度最佳, 玻璃化转变温度最高, 交联密度最大; 而在80℃以上固化时, 最佳配比逐渐向低配比方向移动, 140℃固化时, 最佳配比为0.28, 此时拉伸强度和冲击强度最佳, 玻璃化转变温度最高, 交联密度最大。固化物的密度和体积收缩率都是配比为0.47时最大, 而热稳定性都是配比为0.28时最佳。利用滴定法测定了固化物的固化度, 结果表明, 随着固化温度的升高, 低配比体系的固化度迅速提高并接近化学计量点配比体系的固化度。

关键词: 环氧树脂; PAMAM; 力学性能; 交联密度; 热稳定性

中图分类号: TB332 文献标识码: A

Properties of cured compound of a mine-terminated dendrimer PAMAM/epoxy resin system

WANG Xiansheng^{1,2}, XIAO Yangguo^{1,2}, CHEN Haisheng^{*1}

(1. Guangzhou Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510650, China;
2. Graduate School of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: A mine-terminated dendrimer PAMAM was used as an agent in the epoxy resin system, and the influence of the ratio and curing temperature on the properties of cured compounds of PAMAM and epoxy resin was studied by tensile test, impact test, DSC and TGA. The results show that the optimum curing temperature is 140℃, and the influence of the ratio of PAMAM to epoxy resin is different as the curing temperature changes: the optimum ratio is 0.47 (mass ratio of PAMAM to epoxy resin) cured at 80℃, where the optimum mechanical property, the highest glass transition temperature and crosslink density can be obtained. The optimum ratio shifts to a lower ratio as the curing temperature increases: the optimum ratio is 0.28 cured at 140℃, where the optimum mechanical property, the highest glass transition temperature and crosslink density can be obtained. However, the density of the cured compounds and the volume shrinkage reach the maximum when the ratio is 0.47, and the thermal stability is the best when the ratio is 0.28. The cure degree was determined by titration, the result showing that the cure degree of the lower ratio system rapidly soars and approaches the cure degree of the stoichiometric point system as the curing temperature increases.

Keywords: epoxy resin; PAMAM; mechanical property; crosslink density; thermal stability

环氧树脂是复合材料重要的基体树脂之一, 赋予复合材料良好的力学性能和工艺性能, 应用广泛。端氨基树枝状大分子(PAMAM)自被Tomalia合成^[1,2]以来, 因其所具有的独特结构, 作为环氧树脂固化剂方面的应用逐渐引起人们的注意。目前PAMAM作为固化改性剂在环氧树脂体系中应用的研究主要集中在反应动力学等方面^[3-8], 关于

PAMAM在环氧体系中固化行为的研究还远不够深入。固化物的结构及性能是其材料使用的基础, 然而还没有看到关于这种端氨基树枝状大分子作为固化剂使用时固化物结构及性能较为完整的报道。本文中讨论了PAMAM与树脂的配比及固化温度对固化物力学性能的影响, 比较不同配比体系在80℃和140℃两种固化温度下所得固化物玻璃化转

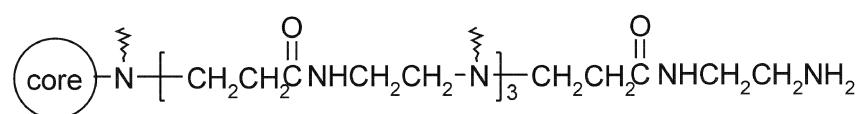
变温度、收缩率、耐热性、交联密度等结构及性能参数的差异, 初步探讨了产生这种差异的原因及 PAMAM 作为固化剂使用时的一般固化规律, 并确定了 PAMAM 作为固化剂使用时的最佳条件。

1 实验部分

1.1 原料与设备

E-44 型双酚 A 环氧树脂(环氧值 0.44), 工业级, 无锡树脂厂生产。

端氨基树枝状大分子 PAMAM(第四代), 相对分子质量约 6900, 博雷森公司生产。本试验中使用的第四代 PAMAM 以乙二胺为引发核, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CONHCH}_2\text{CH}_2\text{N}-$ 为重复单元合成得到, 每分子 PAMAM 具有 32 个支链。由于 PAMAM 分子最外端的氨基



上的活泼氢可以与环氧基发生开环反应, 所以能够起到固化环氧的作用。根据活泼氢的含量可以计算 PAMAM 固化环氧树脂 E-44 时化学计量点的配比为 0.47(PAMAM 与环氧树脂的质量比)。

1.2 制样

将 PAMAM 与环氧树脂 E-44 分别按配比为 0.18、0.28、0.37、0.47、0.56(PAMAM 与环氧树脂的质量比) 混合均匀, 真空脱泡后倒入模具中, 分别在 80、100、120、140、160 条件下固化 12 h 成型。

1.3 力学性能测试

拉伸强度测试: 用国产电子拉力测试机(CMT7503, 深圳新三思计量技术有限公司) 对浇铸成哑铃型的样条进行拉伸强度测试, 按照 GB/T 1040-92 标准进行测试。

冲击强度测试: 用冲击试验机(德国 Zwick Roller 5133.300) 进行缺口样品冲击强度测试, 选取 Izod 模式, 按照 ISO180 标准进行测试。

1.4 T_g 的测定及交联密度的计算

将各组固化物分别取约 10 mg 转入铝制样品皿中, 将样品皿放入 DSC(美国 Perkin Elmer 公司, Diamond DSC) 中进行测试, 升温速率为 10 / min, 扫描温度范围为室温~200, 所有测量均在 40 mL / min 流速的高纯氮气气氛下进行。

根据 T_g 和交联密度的关系^[9-11], 利用下式可

以计算交联点间的分子量:

$$M = 3.9 \times 10^4 (T_g - T_{g_0})^{-1} \quad (1)$$

其中: T_g 为固化物的玻璃化转变温度; T_{g_0} 为未交联的高聚物的玻璃化转变温度。

1.5 密度的测定及收缩率的计算

采用比重法分别测定出未固化时的密度₀ 和固化后的密度₁, 则固化过程的总体积收缩率为

$$S = (1 - \frac{\rho_0}{\rho_1}) \times 100\% \quad (2)$$

1.6 热重分析

称取约 10 mg 固化物放入铝制样品皿中进行热失重分析(美国 Perkin Elmer 公司, Pyris TGA)。测试时采用高纯氮气保护, 扫描温度范围为室温~600, 升温速率为 10 / min。

1.7 固化度

采用滴定法^[12,13] 测定固化前后树脂中环氧基的变化, 从而得到环氧基的总反应率, 并以环氧基的总反应率表征树脂的固化度 P。

环氧基的测定: 取一定量的样品(约 1 g, 固化后的样品需粉碎——可以用双面锉锉取样品), 加入 50 mL 50 mL 25 mL 的 1 mol / L 盐酸吡 / 异丙醇 蒸馏水的混合液中, 在搅拌的条件下于 90 左右回流 15~25 min; 再将回流后的溶液转移到烧杯中, 用 0.5 mol / L 的 NaOH 标准液进行滴定, 并用国产酸度计(上海精密科学仪器有限公司, PHS-25) 跟踪体系 pH 值的变化情况从而确定滴定终点。则样品中环氧基的含量为

$$N = (V_1 \times C_1 - V_2 \times C_2) / M \times 1000 \quad (3)$$

其中: V_1 、 V_2 分别是混合液中盐酸吡 和滴定消耗的氢氧化钠溶液的体积, 单位为 mL; C_1 、 C_2 分别是盐酸吡 和氢氧化钠溶液的浓度, 单位为 mol / L; M 为所取样品的质量, 单位为 g。则固化物的固化度为

$$P = 1 - N / N_0 \quad (4)$$

其中: N_0 、 N_1 分别为固化前后样品的环氧基含量。

2 结果与讨论

2.1 力学性能、玻璃化转变温度及交联密度

通过拉伸试验和冲击试验分别测定了配比为 0.18、0.28、0.37、0.47、0.56(PAMAM 与环氧树脂的质量比) 的体系在不同的温度下固化时所得固化物的拉伸强度和冲击强度, 如图 1 所示。

用 DSC 分别扫描低温(80) 和高温(140) 条件下固化所得的固化物, 测定了其玻璃化转变温度

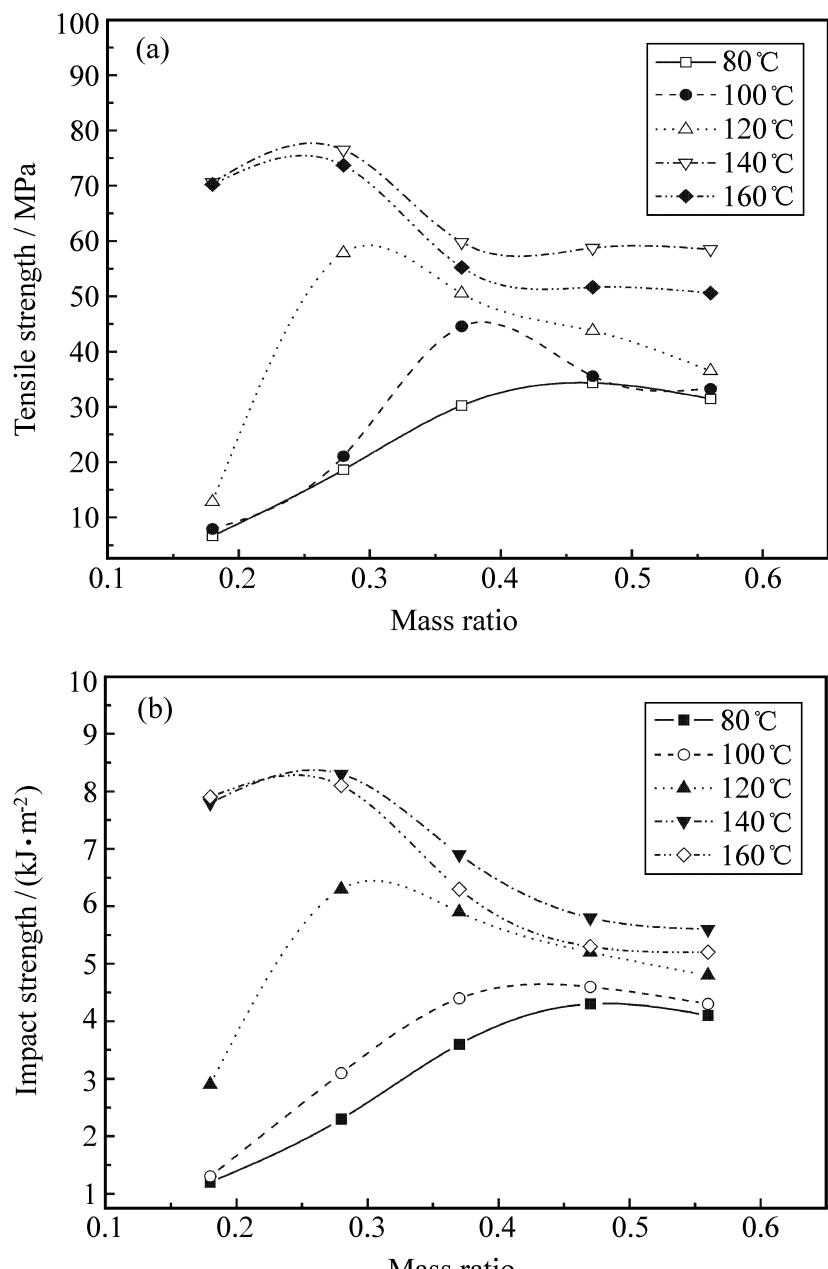


图1 PAMAM与环氧树脂E-44在不同固化温度所得固化物拉伸强度及冲击强度与配比的关系

Fig.1 The curves of the tensile strength and the impact strength of cured compounds of PAMAM and E-44 cured at different temperatures versus ratio

T_g ，如图2所示。

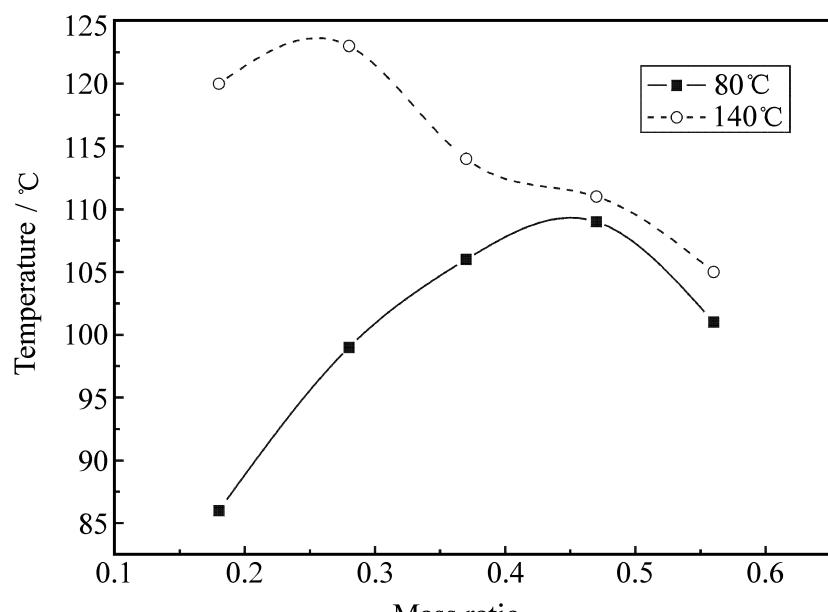


图2 PAMAM与环氧树脂E-44在80和140固化时不同配比固化物的 T_g 与配比的关系

Fig.2 The curves of T_g cured compounds of PAMAM and E-44 cured at 80 and 140 versus ratio

交联密度是固化物结构的一个重要参数，它与固化物的性能有着密切的关系。固化物的玻璃化转变温度与交联密度的关系已有细致研究^[11]，根据它们的关系通过公式(1)可以计算固化物交联点之间的分子量 M_c ^[9-11]。其中 T_{g0} 为未交联的高聚物的玻璃化转变温度。为了估算 T_{g0} ，PAMAM与E-44按质量比为0.94(化学计量点配比的2倍)混合反应，按文献[10, 12]所提到的方法控制反应条件使PAMAM中的伯胺几乎完全被树脂中的环氧基消耗掉，仲胺(伯胺消耗掉1个活泼氢后生成的)很少被消耗，从而得到未形成网络交联的线型高聚物，利用DSC测得未交联高聚物的玻璃化转变温度为58。不同配比分别在80和140固化时所得的固化物的玻璃化转变温度以及根据式(1)所得到的交联密度如表1所示。

表1 PAMAM与环氧树脂E-44在80和140固化时固化物的玻璃化转变温度 T_g 及交联点间的分子量 M_c

Table 1 T_g and M_c of cured compounds of PAMAM and E-44 cured at 80 and 140

Curing temperature /	Mass ratio (PAMAM/E-44)	Glass transition temperature /	Molecular mass between crosslinks M_c
80	0.18	86	1392
	0.28	99	951
	0.37	106	812
	0.47	109	764
	0.56	101	906
140	0.18	120	629
	0.28	123	600
	0.37	114	696
	0.47	111	735
	0.56	105	829

从图1、图2以及表1中可以看出，固化物的力学性能、玻璃化转变温度及交联密度的变化规律相似，在低温和高温固化时都表现出截然不同的规律：在80固化时，与传统的线型胺一样，也是在化学计量点(固化剂的活泼氢与树脂的环氧基恰好能完全反应即配比约为0.47时为最佳配比，此时力学性能最佳，玻璃化转变温度最高，交联密度最大；而随着固化温度的升高，低配比时的力学性能、玻璃化转变温度以及交联密度都迅速提高并最终超过化学计量点时的力学性能、玻璃化转变温度以及交联密度；在120以上固化时，配比约为

0.28 时为最佳配比, 此时可以得到力学性能最佳、玻璃化转变温度最高、交联密度最大的固化物。从图1 中还可以看出, 该体系固化的最佳温度在 140 附近, 温度再高时固化物的性能反而下降。

PAMAM 与环氧 E-44 在低温和高温固化时分别表现出不同的规律, 是因为低温固化时, 主要是氨基活泼氢与环氧基反应, 所以在化学计量点附近时环氧基反应最充分, 因此有最好的力学性能、最高的玻璃化转变温度以及最大的交联密度; 高温固化时, 低配比时的力学性能、玻璃化转变温度以及交联密度都迅速提高并最终超过化学计量点时的力学性能、玻璃化转变温度以及交联密度, 可能主要是当氨基活泼氢不足时, PAMAM 所带有的大量叔胺在高温时可以促进树脂自身所带的羟基及固化过程中生成的羟基进一步与环氧基反应, 从而生成大量的醚键, 而且树脂自身的羟基与其环氧基反应, 相当于分子内反应, 所以相对于氨基与环氧基的分子间反应能形成更大的交联密度, 这些又有助于提高固化物的力学性能及玻璃化转变温度, 从而使得在低配比时反而显示出比化学计量点时更好的力学性能和更高的玻璃化转变温度。高温固化时最佳配比在 0.28 左右而不是更低, 可能是因为 PAMAM 所带的叔胺位阻较大, 只能促进与它较近的羟基和环氧基反应, 所以在更低配比时反而因为环氧基不能充分反应而导致力学性能变差、玻璃化转变温度降低。

2.2 固化物的密度及其收缩率

表2 列出了不同温度下、PAMAM 不同含量时固化前后的密度 以及体积收缩率 S。从表2 中可

表2 PAMAM 与环氧树脂 E-44 在 80 和 140 固化时固化物密度及其固化体积收缩率

Table 2 Density of cured compounds of PAMAM and E-44 cured at 80 and 140 and volume shrinkage

Curing temperature/	Mass ratio (PAMAM/E-44)	Density of the uncured resin/ (g·cm ⁻³)	Density of cured compound/ (g·cm ⁻³)	Volume shrinkage/ %
80	0.18	1.1675	1.1827	1.28
	0.28	1.1681	1.1919	1.99
	0.37	1.1685	1.1929	2.05
	0.47	1.1689	1.1978	2.41
	0.56	1.1692	1.1931	2.00
140	0.18	1.1675	1.1839	1.38
	0.28	1.1681	1.1925	2.04
	0.37	1.1685	1.1937	2.11
	0.47	1.1689	1.1981	2.44
	0.56	1.1692	1.1945	2.11

以看出, 和 S 的变化规律同前面介绍的力学性能及 T_g 和 M_c 的变化规律不一样, 反而同传统线型胺固化环氧时所表现的规律一致: 在低温固化时, 化学计量点附近固化物的密度最大、收缩率 S 也是最大; 而随着固化温度的升高, 它们的值只是有所增加, 而总体的趋势没有改变。

高温固化时, 低配比的固化物密度并没有像其它参数一样迅速提高, 只是有微弱的提高, 这可能是因为树脂自身的羟基及固化过程生成的羟基在叔胺促进下同环氧基反应可以近似地看作是分子内反应, 所以它们反应时自由体积的变化很小, 因此固化物的密度改变不大, 从而导致收缩率的变化也不大。PAMAM 固化环氧树脂时也是在化学计量点附近时有最大密度和收缩率, 这一点同传统的线型胺固化环氧树脂时一致; 但是也可以明显看出 PAMAM 固化环氧时收缩率较传统的线型胺小得多, 而且随含量和温度的变化也缓和得多。

2.3 固化物的热重分析

分别研究了 80 和 140 固化时所得到的固化物的热失重行为, 如图3 所示。

从图3 中可以看出, 无论在低温(80) 固化还是在高温(140) 固化, 所得固化物的热稳定性都是配比为 0.28 时为最佳。高温条件下固化时, 固化物的热稳定性可以用交联密度的变化来解释, 交联密度越大热稳定性越好; 对于低温条件下固化所得的固化物, 虽然在化学计量点时有最大的交联密度, 但是低配比时的固化物在达到分解温度以前, 随着固化温度的升高, 体系中原来没有反应的部分官能团会先交联, 最终得到与高温固化时相似的结果。

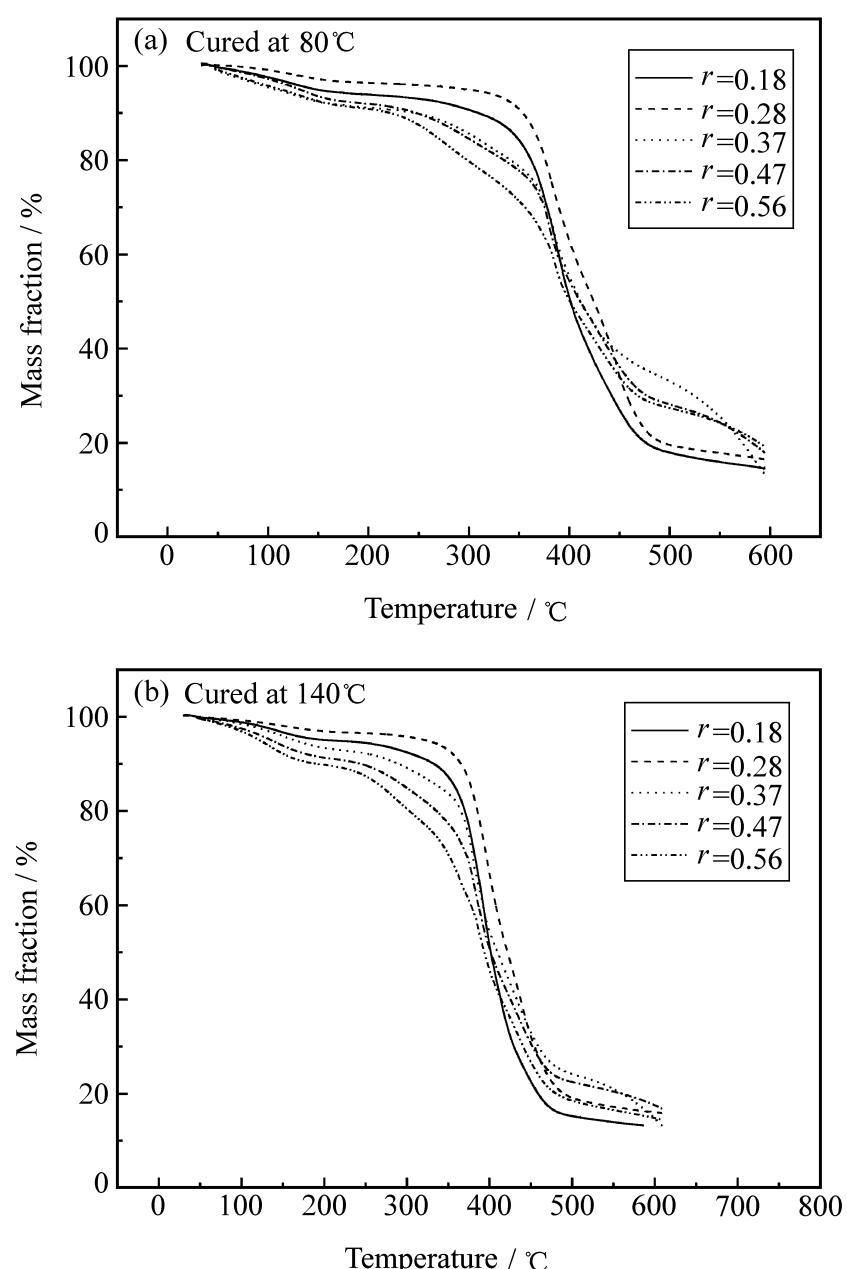


图3 PAMAM与环氧树脂E-44在80和140固化时不同配比固化物的TGA扫描图

Fig.3 The scanned curves of TGA of cured compounds of PAMAM and E-44 at 80 and 140

果——低配比的固化物的交联密度迅速提高并超过化学计量点时固化物的交联密度。因此低温固化与高温固化所得固化物的热稳定性规律相似。从图3中还可以看出,失重曲线有明显的台阶。因为在开始阶段,温度较低,没有键断裂,失重较少,所以起始阶段曲线较为平缓;而随着温度的升高,达到一定温度时固化物中大量的弱键开始断裂,造成失重增快,形成明显的失重台阶。在较低温度范围就开始出现热失重,可能是PAMAM中含有大量的空腔,容易吸附一些小分子而难于除去;随着温度的升高这些小分子会由于分子热运动加剧而解吸附,从而造成在较低温度范围就开始出现热失重。

2.4 固化度

采用滴定法测定了不同配比体系分别在80、140固化12 h所得固化物的环氧基团的变化情况,通过公式(4)计算了不同配比体系在不同固化温度下所得固化物的固化度,如图4所示。

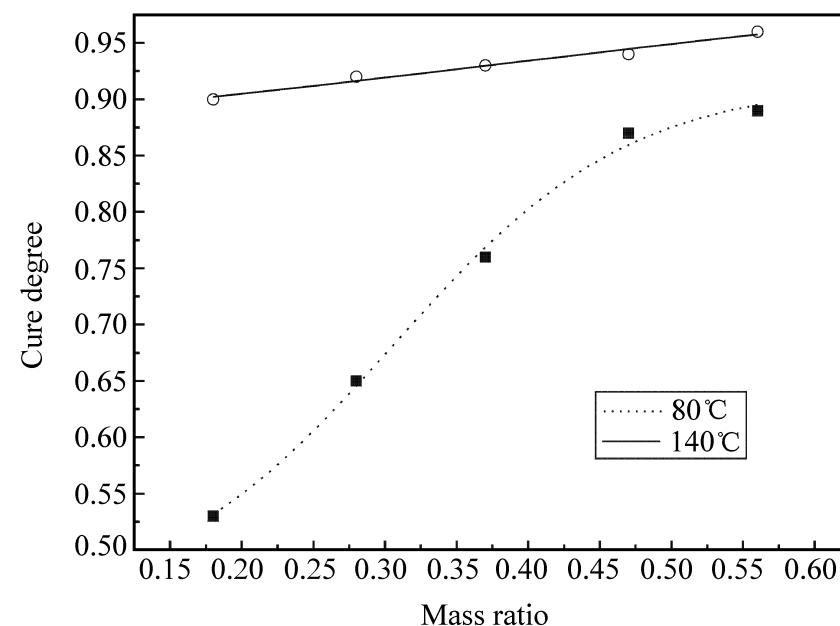


图4 PAMAM与环氧树脂E-44在80和140固化时不同配比固化物的固化度与配比的关系

Fig.4 The curves of cure degree of cured compounds of PAMAM and E-44 at 80 and 140 curing versus ratio

从图4中可以看出,低温下固化时,不同配比体系的固化度差别较大;而高温固化时,不同配比体系的固化度差别较小。这说明低温固化时主要是氨基活泼氢与环氧基反应,所以低配比体系在较低温度固化时所得固化物的固化度很低;而高温固化时,因为氨基活泼氢不足,PAMAM所带有的大量叔胺在高温时可以促进树脂自身所带的羟基及固化过程中生成的羟基进一步与环氧基反应,使低配比体系的固化度迅速提高并接近化学计量点体系的固化度。所以不同配比体系的固化度最终很接近,这也是低配比体系固化物的性能随着固化温度的升高而有较大幅度提高的原因之一。

3 结论

(1) PAMAM与环氧树脂在低温(80)固化时,化学计量点附近即配比约为0.47时固化物有最佳力学性能、最高的玻璃化转变温度和交联密度。

(2) PAMAM固化环氧树脂时,随着固化温度的提高,最佳配比会逐渐向低配比方向移动,当在140固化时,固化物在配比为0.28左右时有最佳的力学性能、最高的玻璃化转变温度及最大的交联密度。

(3) PAMAM与环氧树脂的固化物密度和体积收缩率都是在化学计量点附近时有最大值,固化物的热稳定性都是配比为0.28左右时最佳。

(4) PAMAM以低配比(0.28左右)在高温(140左右)条件下固化可以得到性能最佳的固化

物, 不仅力学性能最佳、玻璃化转变温度最高, 而且体积收缩率较小。

(5) PA MAM 作为固化剂使用, 同常用的胺类固化剂相比有挥发性较小、固化收缩率较小的优点, 同常用的酸酐类固化剂相比有与树脂的相溶性较好的优点, 在中高温使用有着较大优势, 具有一定的应用前景; 不过也有着价格较为昂贵的缺点, 为其应用带来了一定的局限性。

参考文献:

- [1] Tomalia D A, Baker H, Dewald J. A new class of polymer: Starburst-dendritic macromolecules [J]. Polymer Journal, 1985, 17(1): 117-132.
- [2] Tomalia D A, Naylor A M, William A G. Starburst dendrimers: Molecular-level control of size, shape, surface chemistry, topology, and flexibility from atoms to macroscopic matter [J]. Angewandte Chemie International Edition in English, 1990, 29(2): 138-175.
- [3] 王焱, 王先胜, 陈海生. 等温 DSC 法研究树枝状大分子 PA MAM 与环氧树脂的固化反应动力学 [J]. 高分子学报, 2006(5): 727-731.
Wang Yan, Wang Xiansheng, Chen Haisheng. Studies on curing kinetics of dendritic polymer PA MAM with epoxy resin by isothermal DSC [J]. Acta Polymerica Sinica, 2006(5): 727-731.
- [4] 王焱, 王先胜, 陈海生. 树枝型大分子/环氧树脂体系固化反应动力学的研究 [J]. 高分子通报, 2006(11): 40-43.
Wang Yan, Wang Xiansheng, Chen Haisheng. Curing reaction kinetic of dendritic polymer/epoxy resin system [J]. Chinese Polymer Bulletin, 2006(11): 40-43.
- [5] 徐冬梅, 张可达, 陆新华, 朱秀林. 端氨基树枝状大分子/环氧树脂体系固化动力学的 FTIR 研究 [J]. 高校化学工程学报, 2006, 20(3): 385-389.
Xu Dongmei, Zhang Keda, Lu Xinhua, Zhu Xiulin. Study on curing kinetics of amino group-terminated dendrimers/epoxide systems by FTIR [J]. Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities, 2006, 20(3): 385-389.
- [6] Cheng Yiyun, Chen Dazhu, Fu Rongqiang, He Pingsheng. Behavior of polyamidoamine dendrimers as curing agents in bis-phenol A epoxy resin systems [J]. Polymer International, 2005, 54(3): 495-499.
- [7] Cheng Yiyun, Xu Dongmei, He Pingsheng. Polyamidoamine dendrimers as curing agents: The optimum polyamidoamine concentration selected by dynamic torsional vibration method and thermogravimetric analyses [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2006, 103(3): 1430-1434.
- [8] 程义云, 陈大柱, 何平笙. 树枝形聚合物 PA MAM 环氧树脂体系的配方筛选及固化条件研究 [J]. 化学通报, 2004, 6(7): 48-55.
Cheng Yiyun, Chen Dazhu, He Pingsheng. Directions for a new agent PA MAM in the epoxy resin systems and the research for curing conditions [J]. Chemical Journal on Internet, 2004, 6(7): 48-55.
- [9] Nelsen L E. Cross-linking effect on physical properties of polymers [J]. Journal of Macromol Sci Revs, 1969, 3(1): 69-103.
- [10] Urayama T, Bell J P. Relation between the network structure and dynamic mechanical properties of atypical amine-cured epoxy polymer [J]. Journal of Polymer Science: Part A-2, 1970, 8(3): 437-445.
- [11] Oshaek S. Crosslinked polymers: Glass temperatures of copolymers of methyl methacrylate and glycol dimethacrylates [J]. Journal of Polymer Science, 1955, 15(80): 391-404.
- [12] Bell J P. Structure of typical amine-cured epoxy resin [J]. Journal of Polymer Science: Part A-2, 1970, 8(3): 417-436.
- [13] 董炎明. 高分子分析手册 [M]. 北京: 中国石化出版社, 2004: 97-99.