

离子液体改性含二硫键生物质环氧树脂的性能研究

马志燕 王彦 诸静 于俊荣 胡祖明*

(东华大学纤维材料改性国家重点实验室, 东华大学材料科学与工程学院, 松江 201620)

摘要 采用异山梨糖醇基环氧树脂 (IS-EPO), 4,4'-二硫代二苯胺 (MDS) 和 1-丁基-3-甲基氯化咪唑鎓 ([BMIM]Cl), 成功制得不同 [BMIM]Cl 含量的 4,4'-二硫代二苯胺环氧树脂 (MDS-EPO)。研究表明: [BMIM]Cl 的添加起到了增塑作用, [BMIM]Cl 均匀分布在 MDS-EPO 树脂体系中, 而不出现相分离, 在 [BMIM]Cl 添加量为 20% (wt, 质量分数) 条件下, 制得的 MDS-EPO 的断裂伸长率最大达到 251.86%, 比重塑前的断裂伸长率 2.58% 增长了 96.62 倍。

关键词 环氧树脂, 离子液体, 重塑, 增韧, 二硫键

Research on bio-mass epoxy resin with disulfide bond modified by ionic liquid

Ma Zhiyan Wang Yan Zhu Jing Yu Junrong Hu Zuming

(State Key Laboratory for Modification of Chemical Fibers and Polymer Materials,
College of Material Science and Engineering, Donghua University, Songjiang 201620)

Abstract MDS-EPO with 10wt%, 15wt% and 20wt% content of [BMIM]Cl were prepared by mixing isosorbide-based epoxy resin (IS-EPO), 4,4'-disulfanediyl dianiline (MDS) and different amount of [BMIM]Cl. Results showed that the adding of [BMIM]Cl promoted the elastic behavior of MDS-EPO, which [BMIM]Cl can disperse into MDS-EPO perfectly and there were not phase separation. And elongation at break of reprocessed MDS-EPO with 20wt% content of [BMIM]Cl reached 251.86% which increased 96.62 times than MDS-EPO (2.58%) without [BMIM]Cl.

Key words epoxy resin, ionic liquid, reprocess ability, toughening, disulfide bond

固化后的环氧树脂具有良好的耐化学腐蚀性和热稳定性, 可以用作涂料、浇注材料、胶粘剂和复合材料等^[1-2]。然而, 交联后的环氧树脂质脆, 且一旦报废, 便不能再回收利用^[3]。近年来, 科研人员通过在聚合物材料中引入可交换的共价键, 包括 C—N^[4]、二硫键^[5]、碳碳键^[6]和酰胺键^[7]等实现了聚合物材料的可重复加工的性能。然而, 固化后的环氧树脂仍然质脆, 内应力大, 因此需要改性来提高其韧性。由于离子液体环境友好等优点, 已被用在传统环氧树脂的增韧方面^[8-10]。本研究使用含有二硫键的固化剂固化合成生物质环氧树脂, 并添加不同含量的离子液体对其进行增韧, 通过不同的测试方法, 来表征其各项性能。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

异山梨糖醇基环氧树脂 (IS-EPO), 课题组自制; 环氧氯丙烷 (ECH)、1,4-二氧六环、酚酞、氢氧化钠、盐酸、无水乙醇, 均为分析纯, 国药集团化学试剂有限公司; 1-丁基-3-甲基氯化咪唑鎓 ([BMIM]Cl), 北京百灵威科技有限公司; 4,4'-二硫代二苯胺 (MDS), 上海楷树化学科技有限公司。

真空干燥箱 (DZF-6210 型), 上海一恒科技有限公司; 傅里叶红外光谱仪 (FT-IR, Nicolet 6700 型), 美国 Thermo Fisher 公司; 扫描电子显微镜 (SEM, S-4800 型), 日本 Hitachi 公司; 差示扫描量热仪

作者简介: 马志燕 (1991-), 女, 硕士, 主要研究方向为环氧树脂的改性。

联系人: 胡祖明 (1962-), 男, 研究员, 主要研究方向高分子材料成形工艺及理论、复合材料。

(DSC, DSC822 型), Mettler 公司; 热失重仪 (TGA, TGA2050 型), Perkin-Elmer 公司; 万能材料试验机 (AGS-500ND 型), 日本岛津公司。

1.2 样条制备

采用真空干燥箱 (DZF-6210 型, 上海一恒科技有限公司) 80°C , 1h 将 IS-EPO 烘干后, 称取一定质量于 4 个烧杯中, 然后分别添加 10% (wt, 质量分数, 下同)、15%、20% 和 0% 的 [BMIM]Cl, 在 80°C 搅拌 30min 后, 分别添加与 IS-EPO 质量配合比为 1:1 的 MDS, 继续搅拌 15min 后, 真空脱泡 10min 后, 注入模具, 先 80°C 固化 3h, 再在 150°C 固化 1h 后, 即制得不同 [BMIM]Cl 含量的 4 种 4,4'-二硫代二苯胺环氧树脂 (MDS-EPO) 样条, 分别记为 MDS-EPO-10、MDS-EPO-15、MDS-EPO-20、MDS-EPO。

2 结果与讨论

2.1 [BMIM]Cl 加入体系后的原理分析

通过添加熔融盐, 即离子液体 [BMIM]Cl, 来改善脆性的 MDS-EPO。离子液体 [BMIM]Cl 由两部分组成, 即有机阳离子和无机阴离子, 易与其他物质混合形成复合物。将 [BMIM]Cl 加入到 MDS-EPO 中会发生电荷转移络合反应, 反应后环氧树脂将 [BMIM]Cl 限制在其网络结构中。离子液体的加入使原来环氧树脂网络中的氢键变为环氧树脂-[BMIM]Cl 网络中更强的络合作用。环氧上的氢原子和氧原子分别与离子液体上的阴离子和阳离子作用。电荷络合反应使得离子液体很好的与 MDS-EPO 相混合, 从而成为环氧树脂网络的一部分。

2.2 固化程度分析

不同 [BMIM]Cl 含量 MDS-EPO 的 FT-IR 谱图见图 1。从图可以看出, 与 IS-EPO 比较, [BMIM]Cl 含量为 0%、10%、15% 和 20% 的 MDS-EPO 谱图中环氧基团所对应的峰 (910cm^{-1} 和 854cm^{-1}) 均消失, 环氧环上的 C—O—C 的峰 (1257cm^{-1}) 变得非常弱, 均表明环氧树脂固化完全。

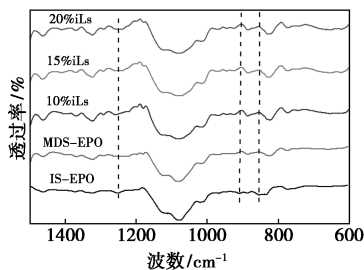


图 1 不同 [BMIM]Cl 含量 MDS-EPO 的 FT-TR 谱图

2.3 SEM 分析

20% [BMIM]Cl 含量 MDS-EPOd 的 SEM 图见图 2。从图可以看出, [BMIM]Cl 含量为 20% 的 MDS-EPO 的断面比较粗糙, 断面结构呈现一定的规律性, 这可能是由于离子液体含量的增加, 使其在环氧树脂内形成连续相而出现相分离的现象, 但这时环氧树脂仍为占主体的连续相。表明在离子液体含量为 20% 的体系开始发生相转变, 如果继续添加离子液体, 环氧树脂的网络将不能再络合离子液体。

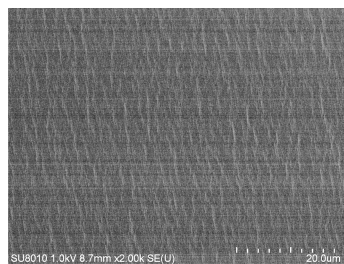


图 2 20% [BMIM]Cl 含量 MDS-EPO 的 SEM 图

2.4 热学性能分析

不同 [BMIM]Cl 含量 MDS-EPO 的热学性能数据见表 1。从表 1 可知, 随着 [BMIM]Cl 含量的增加, MDS-EPO 的玻璃化转变温度 (T_g) 逐渐下降, 表明离子液体的加入起到了增塑的作用, 使分子链在更低的温度下开始运动, 另外 MDS-EPO 起始分解温度 (T_{ds}) 不断降低; MDS-EPO 为两段式的热分解过程, 低聚合度的物质先分解, 高聚合度的物质由于热稳定性相对较好, 所以分解温度较高, 第一最大分解温度 (T_{max1}) 随着离子液体含量的增加逐渐下降, 而第二最大分解温度 (T_{max2}) 受离子液体影响较小; 在 600°C 时的残碳量 (Y_c) 呈下降趋势, 表明离子液体的加入, 使 MDS-EPO 的交联密度下降, 分子链间的距离增加, 导致其热稳定性下降。

表 1 不同 [BMIM]Cl 含量 MDS-EPO 的热学性能数据

样品	$T_g/^{\circ}\text{C}$	$T_{ds}/^{\circ}\text{C}$	$T_{max1}/^{\circ}\text{C}$	$T_{max2}/^{\circ}\text{C}$	$Y_c/\%$
MDS-EPO	78.2	284.0	296.4	377.7	27.3
MDS-EPO-10	43.0	243.2	288.0	376.4	25.6
MDS-EPO-15	33.6	210.2	284.5	378.7	23.0
MDS-EPO-20	27.9	191.5	272.0	376.0	16.7

2.5 重塑性能和力学性能分析

不同 [BMIM]Cl 含量 MDS-EPO 及其重塑后的力学性能图见图 3。从图可以看出, 随着 [BMIM]Cl 含量的增加, MDS-EPO 的平均杨氏模量和拉伸强度均下降, 而断裂伸长率增加, 当添加 20% 离子液

体[BMIM]Cl 条件下,制得的 MDS-EPO 断裂伸长率从重塑前的 2.58% 增加至 251.86%,增长了 96.62 倍。研究结果表明:随着离子液体[BMIM]Cl 含量的增加,MDS-EPO 逐渐从硬而脆向弹性体转变,[BMIM]Cl 的添加,对 MDS-EPO 的增韧效果明显。

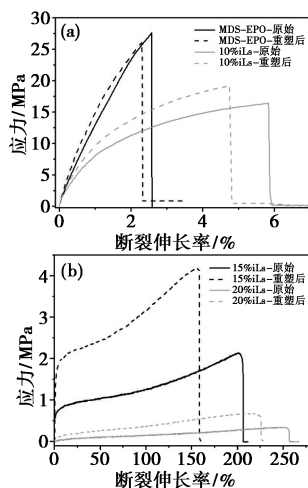


图 3 不同[BMIM]Cl 含量 MDS-EPO 重塑前后的力学性能图

从图 3(a)和图 3(b)还可以看出,随着[BMIM]Cl 离子液体含量的增加,MDS-EPO 在经过热压成型后的拉伸强度和杨氏模量均高于其原始样条的拉伸强度和杨氏模量,断裂伸长率在经过热压后均下降,由于只有在添加了离子液体后的 MDS-EPO 的样条在重塑后,其拉伸强度和杨氏模量提高,说明重塑后 MDS-EPO 性能的提高与添加离子液体有关系,这可能是离子液体阴阳离子间的相互作用使得粉末状的 MDS-EPO 更容易粘结重组在一起,有利于热压成型;另外,一些在低温常压下不能发生的反应,在 150℃ 高温高压下发生了反应,从而使其拉伸强度和杨氏模量增加^[11];断裂伸长率在重塑后均下降,一方面因为在高温高压下,MDS-EPO 中的部分硫自由基被氧化,另一方面也可能是分子链中部分 C—C 键发生断裂引起的。

3 结论

红外和核磁表明通过过量的环氧氯丙烷和异山梨糖醇反应成功制得异山梨糖醇基环氧树脂;通过先混合环氧树脂与离子液体,再添加含二硫的固化剂的方法,成功制备出了不同离子液体含量的环氧树脂。红外谱图上环氧峰的消失表明体系的完全固化;通过扫描电镜观察不同离子液体含量的 MDS-EPO 断面,发现低组分的[BMIM]Cl 可以均匀分布

在树脂体系中;对树脂热力学性能的测试的结果表明随着[BMIM]Cl 含量的增加,MDS-EPO 的玻璃化转变温度逐渐下降,说明离子液体起到了增塑的作用,但其热稳定性变差;而在力学性能方面,随着[BMIM]Cl 含量的增加,MDS-EPO 的初始松弛模量迅速下降,并且松弛模量不能下降到零,在离子液体含量高于 10% 后,其松弛模量甚至出现增加现象;在对材料重复加工性能的测试中,不同离子液体含量的 MDS-EPO 均能热压成型。纯的 MDS-EPO 热压成型后拉伸强度下降,其杨氏模量增加,断裂伸长率下降,而当添加了离子液体后,重塑后的样条拉伸强度和杨氏模量均增加,断裂伸长率下降。以上结果表明,离子液体在增韧具有重塑性能的环氧树脂方面表现出好的应用前景。

参考文献

- [1] 王青.环氧树脂固化剂研究进展[J].天津化工,2001,15(6):12-14.
- [2] 刘恒昌.新型环氧树脂的合成、结构和性能研究[D].吉林:吉林大学,2014.
- [3] 杨永锋,唐耿平,程海峰,等.环氧树脂增韧改性研究进展[J].材料导报,2010,24(15):85-88.
- [4] Obadia M M, Mudraboyina B P, Serghei A, et al. Reprocessing and recycling of highly cross-linked ion-conducting networks through transalkylation exchanges of C—N bonds[J]. Journal of the American Chemical Society, 2015, 137(18): 6078-6083.
- [5] Martin R, Rekondo A, Ruiz De Luzuriaga A, et al. The processability of a poly (urea-urethane) elastomer reversibly crosslinked with aromatic disulfide bridges[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2014, 2(16): 5710-5715.
- [6] Lu Y X, Guan Z. Olefin metathesis for effective polymer healing via dynamic exchange of strong carbon-carbon double bonds[J]. Journal of the American Chemical Society, 2012, 134(34): 14226-14231.
- [7] Denissen W, Rivero G, Nicolaş R, et al. Vinylogous urethane vitrimers[J]. Advanced Functional Material, 2015, 25(16): 2451-2457.
- [8] Hameed N, Bavishi J, Parameswaranpillai J, et al. Thermally flexible epoxy/cellulose blends mediated by an ionic liquid[J]. Rsc Advances, 2015, 5(65): 52832-52836.
- [9] Nguyen T K L, Livi S, Pruvost S, et al. Ionic liquids as reactive additives for the preparation and modification of epoxy networks[J]. Journal of Polymer Science Part A Polymer Chemistry, 2014, 52(24): 3463-3471.
- [10] Soares B G, Silva A A, Livi S, et al. New epoxy/jeffamine networks modified with ionic liquids[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2014, 131(3): 1082-1090.
- [11] Wei C, Chen M, Liu D, et al. A recyclable disulfide bond chemical cross-linking high toughness, high conductivity ion gels based on re-shaping and restructuring in gel state[J]. Polymer Chemistry, 2015, 6(22): 4067-4070.

收稿日期:2016-12-04

修稿日期:2017-12-24