

螺环原酸酯改性环氧树脂的研究*

王长松^{1,2} 周本濂¹

(¹中国科学院金属研究所 沈阳 110015;

²沈阳化工学院高分子科学与工程系 沈阳 110021)

摘 要 合成了一个新的螺环原酸酯单体,即带有螺环原酸酯结构单元的环氧树脂(E-54)。用该单体对环氧树脂进行改性,可以减少残留在树脂基体中的环氧基团,这说明该单体与环氧树脂之间发生了共聚固化反应。基体的 T_g 和热稳定性随预聚物加入量的增加而降低,但改性环氧树脂的粘接强度则随预聚物的加入量的增加而增加。对上述试验观察到的现象进行了讨论,并测试了改性环氧树脂基体的力学性能。

关键词 螺环原酸酯,改性环氧树脂,收缩应力,热稳定性

Bailey 教授发现螺环原酸酯类和螺环原碳酸酯类单体在阳离子引发剂作用下进行双开环聚合反应时,伴随着体积膨胀^[1],这一现象引起了高分子材料学家的极大兴趣。普通单体和预聚物树脂在聚合时总是伴随着体积收缩,特别是热固性树脂在凝胶化后的进一步固化而引起的体积收缩使得树脂材料内部产生收缩应力,容易产生应力集中,是导致材料力学性能变坏、使用寿命降低的主要原因之一。常通过加入某种填料来降低收缩率,以达到提高材料力学性能的目的。这只能降低而不能完全抵消收缩,膨胀单体的发现不但可以彻底解决这一问题,而且开拓了高分子材料的新的应用领域,因而对它的研究和应用日益活跃。例如,利用螺环原碳酸酯改性环氧树脂以制备碳纤维复合材料,材料的韧性得到明显的改善,而剪切强度和其它力学性能基本不变,甚至略有提高^[2]。这是由于改性环氧树脂体系的体积收缩率降低,改善了纤维和树脂之间的界面粘接状况,提高了界面粘合力的缘故。又如,用含有螺环原碳酸酯单元的预聚物改性环氧树脂制成的一种粘合剂,由于固化过程中降低了体积收缩,其粘接强度有较大提高^[3]。再如,用螺环原碳酸酯改性环氧树脂制成的一种特殊粘合剂,来粘接玻璃,其光学性能基本不变^[4]。

本论文研究了一种含有螺环原酸酯结构单元的树脂添加剂对环氧树脂的改性效应,测试了该添加剂对环氧基团转化率的影响,并探讨了改性环氧树脂材料的力学性能的热稳定性。

1 实验部分

1.1 原料与试剂

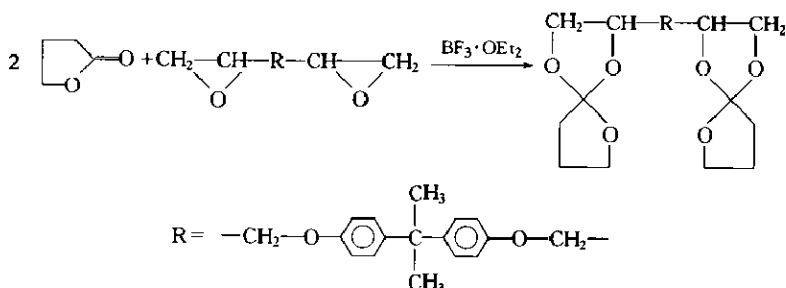
环氧树脂(E-44, E-54)为沈阳化工厂产品;三氟化硼单乙胺($\text{BF}_3 \cdot \text{NH}_2\text{Et}$, 分析纯)为日本东京化成工业株式会社产品, γ -丁内酯(化学纯,进口分装)常州市新华活性材料研究

* 1998-02-23 收稿, 1998-05-26 修稿

所;三氟化硼乙醚($\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$, 分析纯)为北京长阳化工厂产品.

1.2 螺环原酸酯的合成

1.2.1 反应方程式 以 $\text{CH}_2-\text{CH}-\text{R}-\text{CH}-\text{CH}_2$ 表代 E-54



1.2.2 合成步骤 在三口烧瓶中加入 140mL 甲苯和 25mL γ -丁内酯;再装上两个滴液漏斗、和一只温度计,取 25gE-54(浅黄色粘稠液体,分子量较小,可使分子内螺环基团含量相对提高)用 45mL 甲苯充分溶解,装入滴液漏斗中;电磁搅拌;取催化剂 $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ 0.66mL 溶于 20mL 甲苯中,装入另一个滴液漏斗,分三次加入烧瓶中,每次间隔 40min. 用冰盐浴降温至 -10°C 左右,加入第一批催化剂后开始滴加环氧树脂甲苯溶液,控制滴加速率,使溶液在 2h 左右滴完后,升温至 $-8 \sim 0^\circ\text{C}$,再反应 2.5h. 加入 1.32mL 三乙胺终止反应.

1.2.3 后处理过程 将反应液倒入分液漏斗中,用 8% NaOH 溶液洗涤数次,以洗去过量的 γ -丁内酯,然后用去离子水洗涤至中性,溶液中加入无水硫酸镁干燥,过滤,再减压蒸馏以蒸出甲苯,得乳白色粘稠液体,真空干燥 3h,得乳白色蜡状螺环原酸酯单体(产率 72.6%). 产物的测试结果如下.

红外光谱在 913cm^{-1} 处环氧特征峰基本消失, γ -丁内酯在 $1780 \sim 1760\text{cm}^{-1}$ 处的内酯特征峰完全消失,在 1230cm^{-1} 处出现螺环特征峰,证明螺环原酸酯单体已经生成.

元素分析 $\text{C}_{29}\text{H}_{36}\text{O}_8$, 计算值, C 67.97; H 7.03; 实测值, C 67.18; H 6.85.

1.3 螺环原酸酯的均聚反应

将螺环原酸酯和 $\text{BF}_3 \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$ (含 3% wt) 溶于甲苯,涂在 KBr 盐片上,在真空烘箱中除去溶剂甲苯,然后在 120°C 下进行聚合反应 3h,即得涂有聚合物膜的盐片,用其测试聚合物的红外光谱. 红外光谱证实,位于 1230cm^{-1} 处的螺环特征吸收峰消失,代之而在 1736cm^{-1} 出现很强的酯羰基吸收峰,说明阳离子双开环聚合反应确实发生.

1.4 改性环氧树脂的配制

取一定量的螺环原酸酯,分别加入环氧树脂 E-44 中,再加入混合树脂重量 3% 的 $\text{BF}_3 \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$,在 60°C 左右搅匀,冷却至室温,备用.

1.5 环氧基团转化率的测定

将上述配制好的改性环氧树脂均匀涂在两块溴化钾盐片间,固定后,放入预热在 120°C 的烘箱中固化 3h. 冷却到室温后,在日本岛津 IR-435 红外光谱仪上测试其红外光谱. 根据环氧基团在 913cm^{-1} 处的特征吸收峰高(A_{913})的高低(与体系中环氧基团的含量成正比),以 1610cm^{-1} 处苯环骨架振动吸收峰高(A_{1610} , 在聚合反应中保持不变)作为标

准,按公式(1)计算环氧基团的转化率(α)^[5].

$$\alpha = \frac{(A_{913}/A_{1610})_0 - (A_{913}/A_{1610})_t}{(A_{913}/A_{1610})_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中下标 0 和 t 分别指聚合时间为 0 和 t.

1.6 粘接强度的测定

将试样(45#钢)表面打磨光滑,用丙酮洗涤,然后把配比不同的改性环氧树脂均匀地涂在表面后,将两个试样胶接在一起,将其牢牢固定好后,放入恒温在 120℃ 的烘箱中固化 3h,慢慢冷却到室温后,在万能材料试验机上测试其抗拉强度和剪切强度,夹头间距为 50±2mm,拉伸速率为 6mm/min,取五个试样平行测试结果的平均值.

1.7 改性环氧树脂基体的力学性能测试

取配制好的改性环氧树脂放入尺寸为 90mm×10mm×10mm 的钢(45#)制模具中,真空下脱气泡 2h,再放入 140℃ 的烘箱中,固化 4h,冷却后将试样在万能材料试验机上测试.夹头间距为 50±2mm,拉伸速率为 6mm/min,取 5 个试样平行测试结果的平均值.

2 结果与讨论

2.1 螺环单体对环氧树脂固化反应的影响

纯环氧树脂的固化反应是环氧基团在 $\text{BF}_3\text{-NH}_2\text{Et}$ 的催化作用下进行的阳离子开环

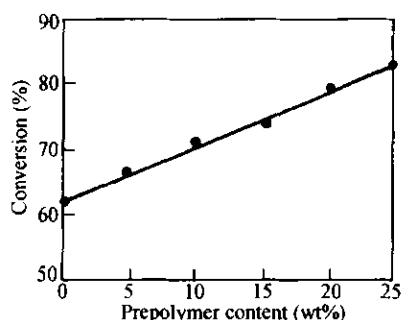


Fig. 1 The effect of prepolymer concentrations on the conversion of the epoxy group
Curing condition: 120℃, 3h

聚合反应,由于凝胶点后形成的交联结构限制了环氧基团的活动,因而环氧基团全部开环进行聚合是不可能的,固化反应后还有部分环氧基团存在于树脂基体内,并且在聚合过程中伴随着体积收缩^[6].螺环原酸酯结构单元在该催化剂的作用下,同样能够进行开环聚合反应,这已经由红外光谱分析得到证实(在 1230cm⁻¹ 处的螺环基团特征吸收峰消失,代之的是在 1736cm⁻¹ 出现酯羰基的特征吸收峰),通过选择潜伏性催化剂($\text{BF}_3\text{-NH}_2\text{Et}$, 在 90℃ 时放出活性种催化反应,因而常温下易于进行预处理),可以有效地使两者进行共聚反应,但是相对比较而言,环氧基团比较活泼,固化反应前期环

氧基团反应较多,故在环氧基团基本交联后,还有相当多的螺环基团存在于体系内.由于此时螺环基团的活动性,它可以继续与环氧基团碰撞而发生共聚反应,生成支链或交联结构,因而螺环单体的加入可以提高环氧基团的转化率,实验结果也证实了这一点(见图 1).

2.2 粘接强度分析

环氧树脂是一种广泛应用的热固性高分子材料,但是由于它在固化时体积收缩(尽管较小),限制了它在某些特殊场合下的应用.用膨胀性螺环单体对其改性以制备非收缩或稍微膨胀的高分子材料是一个重要的应用方向,所以我们考察了螺环原酸酯的加入量对

Table 1 The effect of prepolymer concentrations on the adhesive tensile and shear strengthes of the modified epoxy resin

No.	Prepolymer(wt%)	Tensile strength(MPa)	Shear strength(Mpa)
1	0	30.6	11.8
2	5	31.9	13.6
3	10	33.3	15.3
4	15	34.5	17.1
5	20	35.2	17.8
6	30	35.0	17.5

粘接抗拉强度和粘接剪切强度的影响, 结果见表 1. 结果表明, 随着加入量的增加, 其抗拉强度和剪切强度均呈上升趋势, 特别是剪切强度上升更为明显. 我们认为其原因可能是, 螺环原酸酯的加入减少了聚合过程中的体积收缩率, 特别是环氧树脂交联结构基本形成以后, 体积收缩率的降低可以大大降低胶接件之间的收缩应力, 所以随着加入量的增加, 体积收缩率减少, 导致环氧树脂的粘接强度增加, 试验也证实了这一点(见图 2); 但是, 当螺环原酸酯加入量较大时(例如 30%), 粘接强度有所降低, 我们认为这是由于此时树脂体系的粘度较大, 对试件表面浸润性不良而引起的.

2.3 树脂基体模量的影响

针对这一点, 我们测试了改性环氧树脂基体的力学性能, 结果列于表 2.

Table 2 Mechanical properties of the epoxy resin matrix modified with spiro orthoester

No.	Prepolymer (wt%)	Young's modulus (MPa)	Tensile strength (MPa)	Ultimate elongation (%)
1	0	882	56.8	8.90
2	20	665	53.9	9.60

由表 2 可以看出, 加有螺环原酸酯的改性环氧树脂基体的杨氏模量大为降低, 抗拉强度也有所降低, 断裂伸长率稍有增加, 这说明基体的韧性增加了, 这是因为主链内引入了内聚强度较低的羧酸酯基单元链节的缘故. 改性环氧树脂基体的模量降低本身可能使得树脂与金属界面间的剪切残余应力降低, 因而导致粘结剪切强度有所增加, 但粘结强度的提高主要是由于体系收缩率的降低而引起的.

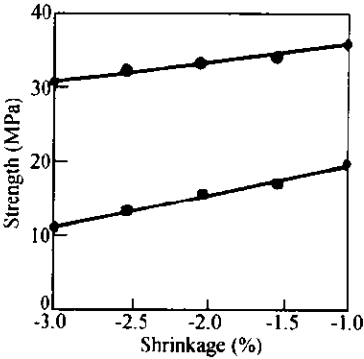


Fig. 2 The relationship between shrinkage and adhesive tensile strength (●) and adhesive shear strength (■)

REFERENCES

1 Bailey W J, Sun R L. Polym Prepr(Amer Chem Soc), 1972, 13(1):281~286
2 Piggott M R, Bailey W J. Sample Quarterly, 1984, 7:25~29

- 3 Wang Changsong(王长松), Pan Caiyuan(潘才元). Journal of Shenyang Institute of Chemical Technology(沈阳化工学院学报), 1996, 10(2): 87~91
- 4 Pan Caiyuna(潘才元), Zhou Zhiqiang(周志强), He Pingsheng(何平笙). Adhesive Technology(粘接技术), 1986, 7(5): 27~30
- 5 Feazel C E, Verchot E A, J Polym Sci, 1957, 25: 351~353
- 6 Bai ruke(白如科), Wang Changsong(王长松). Journal of China University of Science and Technology(中国科学技术大学学报), 1996, 26(3): 337~343

STUDY ON EPOXY RESIN MODIFIED WITH SPIRO ORTHOESTER

WANG Changsong^{1,2}, ZHOU Benlian

(¹ Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110015;

² Department of Polymer Materials and Engineering Shenyang Institute of Chemical Technology, Shenyang 110021)

Abstract The paper described the synthesis of a new monomer containing spiro orthoester groups using epoxy resin(E-54) and γ -butyrolactone with a catalyst of $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$. This spiro monomer was used to modify epoxy resin (E-44). It was found that the addition of the monomer into epoxy resin system enhanced the conversion of epoxy groups during polymerization in the presence of ethylamine trifluoroborane ($\text{BF}_3 \cdot \text{NH}_2\text{Et}$). This proved that they could undergo a copolymerization. The adhesive tensile and shear strengthes of the modified epoxy resin increased obviously as the content of the monomer increased. The above observed phenomena were discussed, and the relationship between shrinkage and adhesive strengthes was investigated. The mechanical properties of the modified epoxy resin matrix were also measured.

Key words Spiro orthoester, Modified epoxy resin, Shrinkage stress, Thermal stability