

用含螺环原碳酸酯的预聚物改性环氧树脂的研究*

王长松** 周本濂

(中国科学院金属研究所 沈阳 110015)

摘 要 合成了一个新的螺环原碳酸酯单体, 3, 9-二羟甲基-3', 9'-二苯基-1, 5, 7, 11-四氧杂螺环[5, 5]十一烷, 它与二苯甲烷二异氰酸酯(MDI)反应生成了低分子量预聚物, 用该预聚物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, 这说明该预聚物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, 螺环基团上的取代基对改性环氧树脂基体也有一定的影响, 作者对上述试验观察到的现象进行了讨论.

关键词 螺环原碳酸酯, 预聚物, 改性环氧树脂, 粘接强度, 热稳定性

美国化学家 Bailey 教授发现螺环原酸酯和螺环原碳酸酯等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. 普通单体和低分子预聚物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, 这是导致材料力学性能变坏、使用寿命降低的主要原因之一. 常通过加入某种添加剂来降低收缩率, 以达到提高材料使用性能的目的, 这只能降低而不能完全抵消收缩. 膨胀单体的发现给这一问题的彻底解决提供了契机, 因而对它的研究和应用日益活跃. 例如, 用不饱和螺环原碳酸酯改性的某种补牙材料, 实验结果表明, 该共聚物与牙的粘接力比不含螺环原碳酸酯的大一倍, 并且改善了冲击强度而不改变模量. 更为重要的是, 由于体积稍微膨胀, 补牙材料与牙齿间无缝隙, 从而消除了缝隙中繁殖细菌的可能性, 达到既结实又卫生的目的^[2]. 又如, 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^[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碳酸酯的预聚物对环氧树脂的改性效应, 探讨了取代基对树脂材料力学性能的影响.

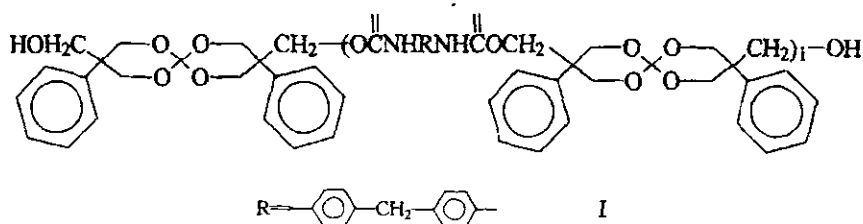
1 实验部分

1.1 原料与试剂

预聚物(P)由本实验室新合成的螺环单体(3, 9-二羟甲基-3', 9'-二苯基-1, 5, 7, 11-四氧杂螺环[5, 5]十一烷)和二苯甲烷二异氰酸酯(MDI)反应而成(Molar ratio = 2 : 1)^[5],

* 1997-05-30 收稿, 1997-07-18 修稿; ** 现工作单位及通讯地址: 沈阳化工学院高分子材料与工程系, 邮编: 110021

结构如式 I 所示.三氟化硼单乙胺($\text{BF}_3\text{-NH}_2\text{Et}$,分析纯)为日本东京化成工业株式会社产品.环氧树脂(E-51)为沈阳化工厂产品.



1.2 改性环氧树脂的配制

取预聚物(P)和 E-51 配成不同重量分数的混合树脂,分别加入三氟化硼乙胺催化剂(混合树脂重量的 3%),在室温下搅匀,放入真空烘箱中,室温下抽气 2h,脱除气泡,备用.

1.3 固化过程中体积变化率的测定

用膨胀计跟踪本体聚合过程中聚合体系体积的变化.

1.4 共聚固化反应的 DSC 跟踪测试

取含 P(10wt%)的改性环氧树脂 5~10mg 放入铝坩埚中,封好后放入样品池中,以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率,跟踪共聚固化反应的进程.

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 140°C 的烘箱中固化 4h.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(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)^[6].

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

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 140°C 的烘箱中固化 4h,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 $50 \pm 2\text{mm}$,拉伸速率为 $6\text{mm}/\text{min}$,取五个试样平行测试结果的平均值.

1.7 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 $90\text{mm} \times 10\text{mm} \times 4\text{mm}$ 的钢(45#)制模具中,真空下脱气泡 2h,再放入 140°C 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 $50 \pm 2\text{mm}$,拉伸速率为 $6\text{mm}/\text{min}$,取 5 个试样平行测试结果的平均值.

1.8 热性能的测试

玻璃化转变温度(T_g) 在 PE 公司的 DSC-2C 型示差扫描量热仪上测量,升温速率 $20^\circ\text{C}/\text{min}$,样品用量 5~10mg.热失重(TG,DTG)在日本理学电机公司的 PTC-10A 型热分析仪上测量,升温速率 $5^\circ\text{C}/\text{min}$,氮气流速 $40\text{mL}/\text{min}$,样品用量 6~8mg.

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 F_3B-NH_2Et 的催化作用下进行的开环聚合反应, 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. 预聚物中的螺环单体单元在催化剂的作用下, 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 $1204cm^{-1}$ 处的螺环基团特征吸收峰消失, 代之的是在 $1736cm^{-1}$ 出现碳酸酯羰基的特征吸收峰), 但是螺环基团的开环比环氧基团的开环要难^[7]. 通过选择潜伏性催化剂(F_3B-NH_2Et , 在 $90^\circ C$ 时放出活性种催化反应), 在此温度下, 可以有效地使两者进行共聚反应, 此时可见到在 DSC 扫描曲线上仅出现一个放热峰(见图 1). 但是相比较而言, 反应掉环氧基团较多, 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, 试验结果也证实了这一点(见图 2). 并且由于螺环单体的膨胀作用, 可以有效地降低环氧树脂的体积收缩, 达到降低收缩应力的目的.

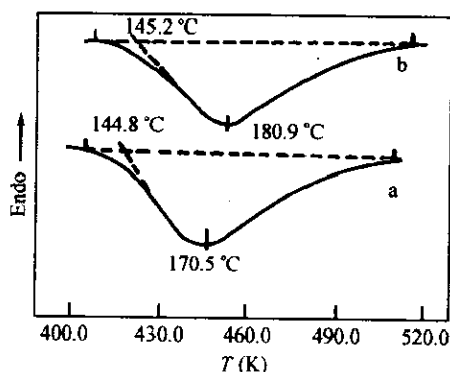


Fig. 1 DSC scanning curves of the epoxy resin and its mixture with P

a. pure epoxy resin.; b. 10% (wt) P-90% (wt) epoxy resin

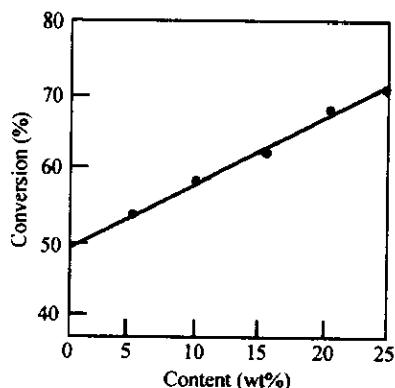


Fig. 2 The effect of prepolymer concentrations on the conversion of the epoxy group

2.2 改性环氧树脂的热性能

2.2.1 玻璃化转变(T_g) T_g 是高分子材料耐热性的一个重要指标. 螺环原碳酸酯的阳离子开环聚合反应生成了聚碳酸酯, 其 T_g 较低, 所以常常可以观察到随螺环原碳酸酯的加入量增加, 树脂材料的 T_g 显著下降. 但是, 该单体与环氧树脂共聚后, 改性环氧树脂基体的 T_g 下降趋势较慢(见图 3)^[8]. 导致这一结果的原因可能是, (1) 螺环原碳酸酯的开环聚合反应伴随着体积膨胀, 特别是在环氧树脂交联结构基本形成以后, 膨胀效应减少了基体的自由体积, 限制了高分子链段的运动; (2) 该预聚物与环氧树脂之间形成了交联结构; (3) 苯取代基的作用, 限制了分子之间的运动.

2.2.2 热失重(TG,DTG)分析 树脂的热稳定性试验结果表明,加入预聚物后,树脂的热稳定性降低,但降低幅度较小(见图 4).这可能与苯取代基有关,苯取代基的引入,增加了分子之间的作用力,提高了材料的耐热性^[8].固化纯环氧树脂的微分热失重(DTG)曲线上仅有一个热失重峰,而相应的改性环氧树脂的 DTG 曲线上存在两个失重峰,前一个峰是由于预聚物中部分氨基甲酸酯基和螺环基团开环后形成的碳酸酯基断裂,放出 CO₂ 所致,后一个峰与环氧树脂链和剩余的预聚物链的断裂有关.由于氨基甲酸酯基和碳酸酯基固有的不稳定性,该树脂的热稳定性降低是不可避免的.

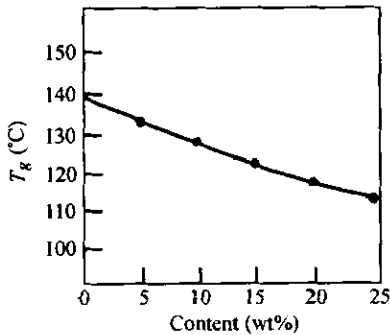


Fig. 3 The effect of prepolymer concentration on the T_g of the modified epoxy resin

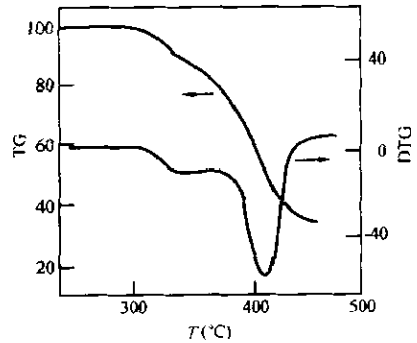


Fig. 4 TG and DTG curve of the epoxy resin modified with prepolymer(25% wt)

2.3 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取非收缩或稍微膨胀的高分子材料是一个重要的应用领域,所以我们考察了预聚物的加入量对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

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

No.	Prepolymer (wt%)	Tensile strength (MPa)	Shear strength (MPa)
1	0	41.05	12.98
2	5	43.30	14.64
3	10	44.91	16.32
4	15	45.85	17.46
5	20	46.68	18.32
6	25	47.56	19.13

呈上升趋势,特别是剪切强度上升更为明显.并且苯基代替乙基后,强度也有所上升^[8].我们认为其原因可能是,(1)预聚物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,体积收缩率减小,导致环氧树脂的粘接强度增加(见图 5);另一方面,可能是由于苯基的参与,增加了树脂基体的内聚力,从而使得粘接强度进一步提高.(2)预聚物中氨基甲酸酯基的极性增强了树脂和粘接件之间的相互作用,使界面粘附作用增加.上述两个原因相比较,前者可能是主要原因.因为我们用分子量不同的预聚物,均未发现预聚物分子量对剪切强度和抗拉强度有明显影响.当预聚物用量相同时,分子量越大

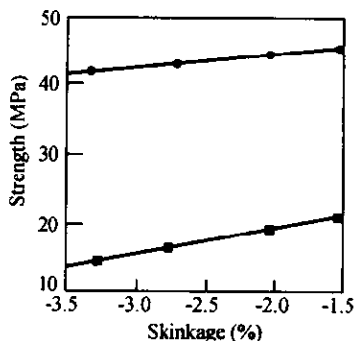


Fig. 5 The relationship between shrinkages and adhesive tensile strength (●) and adhesive shear strength (■)

的, 含的氨基甲酸酯基摩尔数越多。(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 matrix modified with prepolymer

Prepolymer (wt %)	Young's modulus (kg/mm ²)	Tensile strength (kg/mm ²)	Ultimate elongation (%)
0	95.1	6.50	9.10
20	67.0	6.39	9.60

由表 2 可以看出, 加有预聚物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, 这是因为主链内引入了内聚强度较低的碳酸酯基单元链节的结果, 因而改性环氧树脂基体的模量不可能是导致粘结抗拉强度和剪切强度提高的主要原因.

REFERENCES

- 1 Bailey W J, Sun R L. Polym Prepr (Amer Chem Soc), 1972, 13(1): 281~286
- 2 Thompson V P, Williams E F, Bailey W J. J Dent Res, 1979, 58: 1523~1533
- 3 Piggott M R, Bailey W J. Sample Quarterly, 1984, July, 25
- 4 Pan Caiyuan(潘才元), Zhou Zhiqiang(周志强), He Pingsheng(何平笙). Adhesive Tech. (粘接), 1986, 7(5): 27~30
- 5 Wang Changsong(王长松), Zhou Benlian(周本廉). Journal of Shenyang Institute of Chemical Technology(沈阳化学学院学报), in press
- 6 Feazel C E, Verchot E A. J Polym Sci, 1957, 25: 351~353
- 7 Bai Ruke(白如科), Wang Changsong(王长松). Journal of Functional Polymers(功能高分子学报), 1995, (3): 321~327
- 8 Wang Changsong(王长松), Pan Caiyuan(潘才元). Journal of Shenyang Institute of Chemical Technology(沈阳化学学院学报), 1996, 10(2): 87~95

STUDY ON EPOXY RESIN MODIFIED WITH PREPOLYMER CONTAINING SPIRO ORTHOCARBONATE

WANG Changsong, ZHOU Benlian

(Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110015)

Abstract The paper described the modification of epoxy resin using a new prepolymer containing spiro orthocarbonate. It was found that the addition of prepolymer into epoxy resin system enhanced the conversion of epoxy groups and the T_g and thermal stability of the matrix were slightly reduced. The adhesive tensile and shear strength of the modified epoxy resin increased obviously as the content of the prepolymer increased. The above observed phenomena were discussed, and the relationship between shrinkage and adhesive strength was investigated.

Key words Spiro orthocarbonate, Prepolymer, Modified epoxy resin, Adhesive strength, Thermal stability