

在 $\text{Bu}_2\text{SnO}-\text{Bu}_3\text{PO}_4$ 缩合物的存在下以端羟基聚醚增韧环氧树脂*

吴 琦 徐建军 马 岳 余云照**

(中国科学院化学研究所分子科学中心 北京 100080)

摘 要 工业中大量生产的端羟基聚醚,由于羟基的反应活性不够,不能直接用于增韧胺类固化的环氧树脂。 $\text{Bu}_2\text{SnO}-\text{Bu}_3\text{PO}_4$ 缩合物能催化羟基对环氧基的加成反应.本文研究在 $\text{Bu}_2\text{SnO}-\text{Bu}_3\text{PO}_4$ 缩合物 Sn-P6700 的存在下以端羟基聚四氢呋喃(PTMG)增韧芳香胺 4,4'-二氨基二苯砜(DDS)固化的环氧树脂. PTMG 首先与环氧树脂反应生成嵌段共聚物,在固化时发生微相分离.分散相的尺寸在有利于增韧的范围内. PTMG 在分子量与浓度适当时,能使树脂的断裂韧性大大提高;抗弯强度也有显著提高,而 T_g 和模量略有降低.

关键词 环氧树脂,端羟基聚四氢呋喃, $\text{Bu}_2\text{SnO}-\text{Bu}_3\text{PO}_4$ 缩合物,增韧

环氧树脂是具有优良性能的热固性高分子,广泛应用于涂料、封装材料、结构胶粘剂和复合材料基体等方面.但由于它们具有很高的交联密度,通常性能较脆,增韧是十分重要的.增韧环氧树脂的常用方法是引入橡胶类弹性体、热塑性塑料或刚性无机填料第二相.端羧基液体丁腈橡胶(CTBN)是典型的环氧树脂增韧剂^[1],通过活性端基与环氧树脂反应预聚物发生扩链.在环氧树脂固化过程中,橡胶从环氧基体中析出,形成两相结构.通常采用的活性端基还有氨基、环氧基等.

聚醚有极好的低温柔韧性,常用作聚氨酯弹性体的柔性链段.端羟基聚醚是大量生产的工业产品,但羟基的反应活性很低,无法直接用于增韧胺类固化的环氧树脂.所以一般需先将羟基转化为羧基、氨基等,以利于与环氧树脂发生化学反应,从而达到良好的增韧效果^[2,3].

以 4,4'-二氨基二苯砜(DDS)为固化剂的环氧树脂体系,由于具有高模量、高强度和高耐热性,广泛应用于复合材料基体树脂和高性能胶粘剂.由于固化物的玻璃化转变温度很高,一般来说增韧比较困难^[4].另一方面,DDS 中砜基的存在,使胺基的反应活性大大降低.通常,环氧树脂/DDS 体系在 180~220℃ 下才能较好地固化.

本试验室在研究环氧树脂的固化时发现, $\text{Bu}_2\text{SnO}-\text{Bu}_3\text{PO}_4$ 缩合物能催化对环氧基的亲核加成反应. $\text{Bu}_2\text{SnO}-\text{Bu}_3\text{PO}_4$ 缩合物能使环氧树脂/芳香胺体系的固化温度降低 40℃,而固化物的力学性能不受影响^[5]. $\text{Bu}_2\text{SnO}-\text{Bu}_3\text{PO}_4$ 缩合物催化羟

基与环氧基的加成反应在文献[6]中已有报道.因此 $\text{Bu}_2\text{SnO}-\text{Bu}_3\text{PO}_4$ 缩合物的存在下直接用端羟基聚醚增韧芳香胺固化的环氧树脂是可能的.

本文研究在 $\text{Bu}_2\text{SnO}-\text{Bu}_3\text{PO}_4$ 缩合物的存在下端羟基聚四氢呋喃对环氧树脂/DDS 体系的增韧作用.结果表明,适量端羟基聚四氢呋喃能在树脂中形成尺寸适宜的分散相,从而使断裂韧性大大提高.

1 实验部分

1.1 原材料

双酚 A 环氧树脂(DGEBA)Epon 828 为 Shell 公司出品,环氧值 0.5, 3.4, 4'-二氨基二苯砜(DDS)为化学纯,熔点 176~178℃. DDS 于 110℃ 真空干燥后,用球磨机球磨后过 100 目的标准筛,放入干燥器中备用.

$\text{Bu}_2\text{SnO}-\text{Bu}_3\text{PO}_4$ 缩合物按以前所述方法^[7]制备.本文中使用的缩合物的数均分子量(VPO 法测)为 6700,简称 Sn-P6700.元素分析: Sn 23.9%, P 10.9%, C 31.4%.

端羟基聚四氢呋喃 PTMG₇₀₀ 为日本东工物产株式会社出品,分子量为 700; PTMG₁₀₀₀ 和 PTMG₂₀₀₀ 为 DuPont 公司出品,分子量分别为 1000 和 2000.

1.2 试样制备

将 100g 环氧树脂, 1g $\text{Bu}_2\text{SnO}-\text{Bu}_3\text{PO}_4$ 缩合物和端羟基聚四氢呋喃溶解于 400mL 甲苯中,加热回流 1h. 冷却后离心除去少量凝胶物,减压蒸

* 1999-12-07 收稿, 2000-02-22 修稿;国家自然科学基金项目(基金号 69673006);本课题得到 PCLCC 赞助; ** 通讯联系人

脲除去溶剂后,加入 DDS,在 130℃ 下搅拌使之溶解.真空脱泡后浇注于模具中,在 140℃ 烘箱中加热 270min 使之固化.

树脂的组成见表 1.

Table 1 Composition of the PTMG-toughened epoxy resin (weight parts)

Code of sample	Epon 828	Bu ₂ SnO-Bu ₃ PO ₄	DDS	PTMG	Weight parts
EP-PTMG-0	100	1	32	—	0
EP-PTMG ₇₀₀ -2	100	1	32	PTMG ₇₀₀	2
EP-PTMG ₇₀₀ -5	100	1	32	PTMG ₇₀₀	5
EP-PTMG ₇₀₀ -10	100	1	32	PTMG ₇₀₀	10
EP-PTMG ₁₀₀₀ -2	100	1	32	PTMG ₁₀₀₀	2
EP-PTMG ₁₀₀₀ -5	100	1	32	PTMG ₁₀₀₀	5
EP-PTMG ₁₀₀₀ -10	100	1	32	PTMG ₁₀₀₀	10
EP-PTMG ₂₀₀₀ -2	100	1	32	PTMG ₂₀₀₀	2
EP-PTMG ₂₀₀₀ -5	100	1	32	PTMG ₂₀₀₀	5

1.3 测试与表征

1.3.1 抗弯 将固化后的样品制成 6×4×55mm 左右的长方形样条,在 INSTRON 1122 型材料试验机上在室温下进行三点弯曲法测试.测试跨度为 48mm;抗弯强度测试时,压头速度为 10mm/min,弯曲模量测试时,压头速度为 2mm/min.每个试样测试 5 个样条,结果取平均值.

弯曲模量按下式计算:

$$E_b = \frac{L^3}{4bh^3} \times \frac{F}{Y}$$

其中 F = 负荷(N);L = 跨度(mm);b = 试样宽度(mm);Y = 对应于负荷 F 的挠度(mm).

抗弯强度的计算公式:

$$\sigma_f = \frac{3FL}{2hb^2}$$

其中 F = 试样断裂时的负荷(N);L = 跨度(mm);b = 试样宽度(mm);h = 试样厚度(mm).

1.3.2 临界应力强度因子(K_{IC})和断裂能(G_{IC})的测试 临界应力强度因子 K_{IC}的测试采用三点弯曲法测定^[8].将固化后的树脂制成 12×10×160mm 的带有预制裂纹的长方条,在 INSTRON 1122 型材料试验机上在室温下进行测试.压头速度为 2mm/min.

在试样中,先用锯条在中部做一个小缺口,缺口应垂直于样品底面,偏差在 ±2° 以内.对于宽度

W 为 12mm 的试样,裂纹长度 a 控制在 5.4~6.6mm.用读数显微镜测量试样断口上预制裂纹长度 a,精确到 0.02mm.预制裂纹的方法是,使用单面刀片,预先浸在液 N₂ 中,取出后立即放在试样缺口上,再敲击刀片制得尖锐裂纹.测试装置的支点跨度 S = 48mm,记录临界载荷 P_C.

临界应力强度因子(K_{IC})计算公式为:

$$K_{IC} = \frac{3P_C S}{2B^2 W} \sqrt{a} \cdot f(a/W)$$

其中 f(a/W)为几何因子:

$$f(a/W) = 1.93 - 3.07(a/W) + 14.53(a/W)^2 - 25.11(a/W)^3 + 25.8(a/W)^4$$

S = 支点间跨度(mm);W = 试样宽度(mm);B = 试样厚度(mm);a = 裂缝长度(mm);P_C = 临界负荷(N).

断裂能按下式计算:

$$G_{IC} = \frac{K_{IC}^2}{E} (1 - \nu^2)$$

其中 E = 弹性模量,取弯曲模量值;ν = 泊松比.断裂能取 5 个试样的平均值.

1.3.3 热分析 DSC 测试在美国 TA 公司的 Inst 2100 型 MDSC 仪上进行.测试时,用 N₂ 作为保护气,流速为 50mL/min;升温速率为 10℃/min,以玻璃化转变的拐点温度作为 T_g 值.

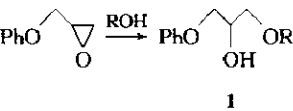
1.3.4 ¹H-NMR 测试 ¹H-NMR 测试在瑞士产 Bruker 300 型核磁共振仪上进行.使用 CDCl₃ 作为溶剂,四甲基硅烷(TMS)作为内标,样品浓度为 2%~3% (wt/V),测试温度 300K.

1.3.5 SEM 观察材料断面 SEM 观察在日本 Hitachi S-530 型扫描电镜上进行.取断裂韧性测试后的断口表面,真空喷金后进行观察.

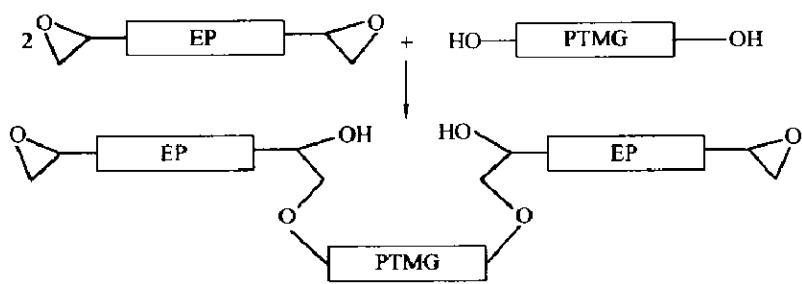
2 结果与讨论

2.1 PTMG 与环氧树脂在 Bu₂SnO-Bu₃PO₄ 缩合物催化下的反应

Bu₂SnO-Bu₃PO₄ 缩合物 Sn-P6700 能催化苯基缩水甘油醚聚合^[7],它也能催化羟基与环氧基之间的反应.Otera 等已证明,在 Bu₂SnO-Bu₃PO₄ 缩合物催化作用下羟基与环氧化合物的反应在甲醇回流温度下就能顺利进行,并有很好的区域选择性,95% 的反应产物是 1^[6]:



PTMG 在 Sn-P6700 的催化作用下与环氧树脂反应,生成嵌段共聚物:



从 PTMG、环氧树脂及它们在 Sn-P6700 的催化作用下得到的反应产物的¹H-NMR(图 1)中可以看到:在 100℃ 下反应 1h 以后,PTMG 中与羟基相连的 CH₂ 信号峰($\delta = 3.64$)消失.这表明,在 Sn-P6700 的催化下,PTMG 的端羟基确实与环氧树脂发生了反应.

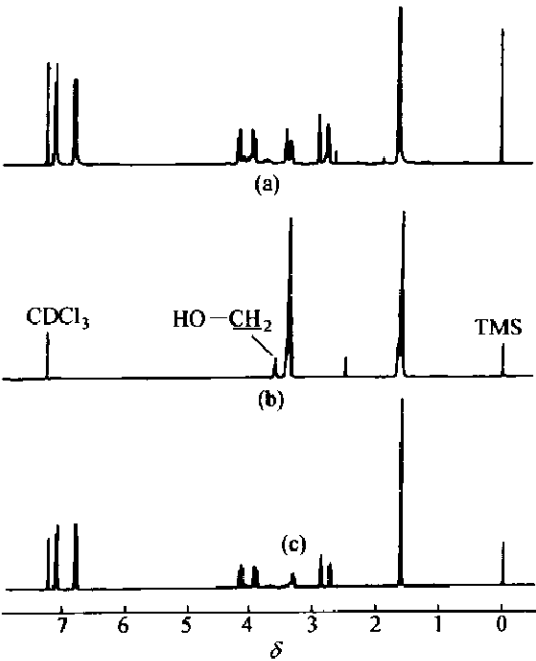


Fig. 1 ¹H-NMR spectra (CDCl₃ as the solvent) for (a) the reaction product of EPON 828 with 10 phr PTMG catalyzed by 1 phr Sn-P6700, (b) PTMG and (c) epoxy resin EPON 828

从 DSC 图中也能看到 PTMG 与环氧树脂的反应(图 2).体系 EPON 828/5phr PTMG 在 1phr Sn-6700 的催化下,在 150℃ 处可观察到一个放热峰(图 2a).在未加催化剂的体系中,则没有该峰的出现(图 2b).

嵌段共聚物的形成增加了 PTMG 与环氧树脂的相容性,从而保证了端羟基的聚醚,如 PTMG 对胺类固化的环氧树脂的有效增韧.如果没有催化剂存在,羟基与环氧基的加成反应难以

进行,固化时会发生 PTMG 的宏观分相.

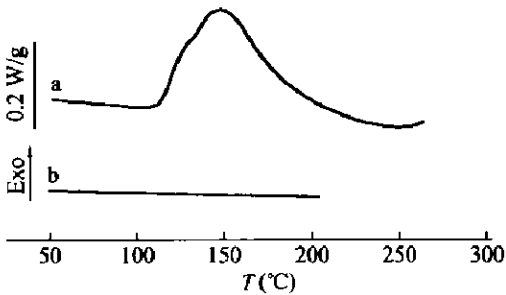


Fig. 2 DSC thermograms (heating rate 10℃/min) for (a) Epon 828/5phrPTMG₁₀₀₀/1phrSn-P6700 and (b) Epon 828/5phr PTMG₁₀₀₀

2.2 PTMG 增韧环氧树脂的微观形态

在固化前 PTMG 溶解于环氧树脂与固化剂的混合物中.随着固化的进行发生微观相分离.在固化物的断面中很容易观察到 PTMG 分散相,图 3 给出典型的 SEM 照片.分散相微球的尺寸随聚醚的分子量的增大和浓度的增加而增大.表 2 给出在 PTMG 增韧环氧树脂中分散相尺寸的数据.在表中给出的样品中分散相颗粒都在有利于增韧的尺寸范围内^[1].PTMG₂₀₀₀与环氧树脂的相容性较差,浓度为 10 phr 时有部分 PTMG 宏观析出.

Table 2 T_g and particle size of the dispersed phase of the PTMG-toughened epoxy resins

Code of sample	Molecular weight of PTMG	Concentration of PTMG (phr)	T _g (℃)	Average diameter (μm)
EP-PTMG-0	—	—	157	—
EP-PTMG ₇₀₀ -2	700	2	153	0.4
EP-PTMG ₇₀₀ -5	700	5	151	0.6
EP-PTMG ₇₀₀ -10	700	10	143	1.0
EP-PTMG ₁₀₀₀ -2	1000	2	156	0.4
EP-PTMG ₁₀₀₀ -5	1000	5	149	0.7
EP-PTMG ₁₀₀₀ -10	1000	10	139	1.0
EP-PTMG ₂₀₀₀ -2	2000	2	159	0.8
EP-PTMG ₂₀₀₀ -5	2000	5	153	1.4

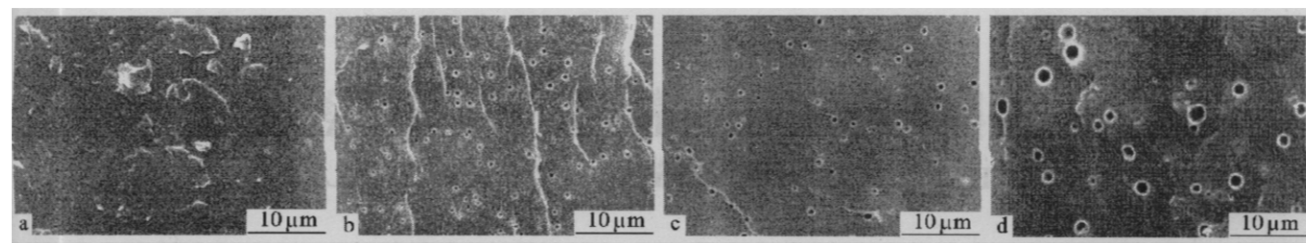


Fig. 3 SEM micrographs for the PTMG-toughened epoxy resins: (a) EP-PTMG-0, (b) EP-PTMG₇₀₀-5, (c) EP-PTMG₁₀₀₀-5 and (d) EP-PTMG₂₀₀₀-5

2.3 PTMG 增韧环氧树脂的热性能

PTMG 增韧环氧树脂的玻璃化转变温度 (T_g) 的数据给于表 2 中. 引入 PTMG₇₀₀ 和 PTMG₁₀₀₀ 使固化物的 T_g 明显降低. PTMG 镶嵌在环氧树脂网络中使链段运动变得更容易. PTMG 的分子量越小影响越大. 为了不使树脂的耐热性过多降低, 增韧剂 PTMG₇₀₀ 和 PTMG₁₀₀₀ 的浓度不要超过 5phr. PTMG₂₀₀₀ 对 T_g 的影响较小, 但是它与树脂的相容性较差, 浓度超过 5phr 时会发生宏观相分离.

Table 3 Mechanical properties of PTMG-toughened epoxy resins

Code of sample	PTMG		Flexural properties		Fracture energy (J/m ²)
	M _n	Phr	Strength (MPa)	Modulus (GPa)	
EP-PTMG-0	—	—	145.1	2.68	262
EP-PTMG ₇₀₀ -2	700	2	166.2	2.65	304
EP-PTMG ₇₀₀ -5	700	5	160.1	2.57	418
EP-PTMG ₇₀₀ -10	700	10	137.4	2.46	689
EP-PTMG ₁₀₀₀ -2	1000	2	159.5	2.60	271
EP-PTMG ₁₀₀₀ -5	1000	5	158.9	2.46	371
EP-PTMG ₁₀₀₀ -10	1000	10	153.3	2.43	486
EP-PTMG ₂₀₀₀ -2	2000	2	156.2	2.55	273
EP-PTMG ₂₀₀₀ -5	2000	5	147.5	2.52	516

2.4 PTMG 增韧环氧树脂的力学强度和断裂韧性

在表 3 中汇集了 PTMG 增韧环氧树脂的抗弯性能和断裂韧性的数据. 引入少量 PTMG 使树脂的抗弯强度明显提高. 对于分子量较低的 PTMG₇₀₀, 弯曲模量随改性剂浓度的增加而显著下降, 而适量的 PTMG₁₀₀₀ 和 PTMG₂₀₀₀ 对弯曲模量的影响不显著.

适量的 PTMG 能显著提高树脂的断裂韧性, 例如 5 phr 的 PTMG₂₀₀₀ 使树脂的断裂能从 262J/m² 提高到 516 J/m². DDS 固化的环氧树脂具有较高的 T_g , 因此难以被增韧. 傅增力等^[4] 曾经报道, 15 phr 的端羧基液体丁腈橡胶使 DDS 固化的环氧树脂的断裂能从 121 J/m² 提高到 338 J/m². 本研究由于在树脂体系中引入了 1 phr Sn-P6700 作为催化剂, 固化物的交联结构与文献中的树脂不同, 作定量比较是没有意义的. 但是我们可以相信, 在 Sn-P6700 的存在下 PTMG 是环氧树脂的有效增韧剂.

REFERENCES

1 Sultan J N, McGarry F J. Polym Eng Sci, 1973, 13: 29~34
2 Yu Y, Li Y. Polym Comm, 1983, (2): 176~181
3 Franco M, Modragon I, Bucknall C B. J Appl Polym Sci, 1999, 72: 427~434
4 Fu Zengli(傅增力), Zhao Shiqi(赵世琦), Sun Yishi(孙以实). Thermosetting Resins(热固性树脂), 1988, 4: 11~17
5 Xu Jianjun(徐建军), Yu Yunzhao(余云照), CN Patent, 98101525.5. 1998-04-08
6 Otera J, Niibo Y, Tatsumi N, Nozaki H J. Org Chem, 1988, 53: 275~278
7 Xu J, Hou K, Song R, Li L, Yu Y. Ploym Bull, 1998, 40: 395~400
8 Yee A F, Pearson R A. J Mater Sci, 1986, 21: 2462~2474

TOUGHENING OF EPOXY RESINS BY HYDROXYL-TERMINATED POLYETHER WITH $\text{Bu}_2\text{SnO-Bu}_3\text{PO}_4$ CONDENSATE AS CATALYST

WU Qi, XU Jianjun, MA Yue, YU Yunzhao

(Centre of Molecular Science, Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080)

Abstract The hydroxyl-terminated polyethers, though industrially widely available, have not been used as tougheners for amine-cured epoxy resins. The $\text{Bu}_2\text{SnO-Bu}_3\text{PO}_4$ condensate Sn-P6700 was used to catalyze the addition of hydroxyl group to epoxy group. In the presence of this catalyst hydroxyl-terminated poly(tetramethylene glycols) (PTMG) were used directly as the toughener for the epoxy resin with 4,4'-diamino diphenyl sulfone as the curing agent. PTMG was first reacted with the epoxy resin to form block copolymers. Micro-phase separation took place upon curing. The particle size of the dispersed phase was in the range of 0.4 to 1.4 μm when the molecular weight was in the range of 700 to 2000, which was favorable to the toughening. When ca. 5 phr of PTMG was used as modifier, the toughness of the cured resin was improved greatly with a slight lowering of T_g and modulus.

Key words Epoxy resin, Poly(tetramethylene glycols), $\text{Bu}_2\text{SnO-Bu}_3\text{PO}_4$ condensate, Toughness