

多官能含氯环氧树脂的合成与性能

卢鑫 任洪燕 田奋娥 雷毅

(四川大学高分子科学与工程学院, 四川大学高分子材料科学与工程国家重点实验室, 成都 610065)

文 摘 合成了一种耐湿热性的多官能环氧树脂 3,3'-二氯-4,4'-二氨基二苯基甲烷四缩水甘油胺, 并用 FT-IR 对其结构进行了表征。采用非等温 DSC 法确定了多官能环氧树脂体系的固化工艺为 90°C/1 h + 160°C/2 h + 190°C/3 h; 固化物的分解温度为 365.9°C, 具有很高的热稳定性和较好的力学性能。

关键词 环氧树脂, 固化工艺, 热稳定性, 力学性能

Synthesis and Properties of Chlorine-Containing Multifunctional Epoxy Resin

Lu Xin Ren Hongyan Tian Fen'e Lei Yi

(The State Key Lab. of Polymer Materials Engineering, Polymer Science and Engineering College of Sichuan University, Chengdu 610065)

Abstract A kind of highly moisture-resistant multifunctional epoxy resin (3,3'-dichloro-N,N,N',N'-tetra-glycidyl-4,4'-diaminodiphenylmethane) was synthesized. The structure of multifunctional epoxy resin was characterized with FT-IR. The curing process of multifunctional epoxy system was determined by using non-isothermal DSC and it was 90°C/1 h + 160°C/2 h + 190°C/3 h. Thermal decomposition temperature of curing material is 365.94°C. It has thermal stability and better mechanical properties.

Key words Epoxy resin, Curing process, Thermal stability, Mechanical properties

1 前言

随着航空、航天等高新技术的不断发展,各工业国都在大力开发性能更加完美的新型环氧树脂^[1]。为了满足对于树脂性能不断增长的要求,环氧树脂的一些性能还需要进一步的改善和提高。AG-80 在航空结构材料中广泛应用,通常用 4,4'-二胺基二苯砜(DDS)固化。在该体系中,水分对抑制玻璃化温度有显著影响。为了提高树脂的耐水性,一般采用在环氧树脂的分子骨架上引入卤族元素或含有卤族元素的基团来实现^[2~3]。

本文通过合成反应得到了一种主链上带有氯元素的环氧树脂——3,3'-二氯-4,4'-二氨基二苯基甲烷四缩水甘油胺(CTGDDM),用红外光谱对其结构进行表征,采用 DSC 法研究环氧树脂体系的固化工艺、吸水性及力学性能。

2 实验

2.1 主要原料

3,3'-二氯-4,4'-二氨基二苯基甲烷(MOCA),工业品,苏州市湘园特种精细化工有限公司;环氧氯丙烷,分析纯,天津市博迪化工有限公司;苄基三乙基氯化铵,天津市科密欧化工试剂有限公司;甲基异丁基甲酮、氢氧化钠、氯化钠均购于成都市科龙化工试剂有限公司。

2.2 环氧树脂的合成

将环氧氯丙烷、MOCA、甲基异丁基甲酮及水加入三颈烧瓶中,在 80°C 搅拌反应 8 h,得到浅黄色溶液,然后降温到 50°C,加入 56% 的苄基三乙基氯化铵溶液^[4~5],并在 30~40 min 滴加完 42% 的氢氧化钠溶液,立即生成一层白色泡沫。在 50°C 下搅拌反应 3 h,然后升温至 80°C 再恒温反应 1 h。停止加热,冷却至室温,出现大量白色氯化钠沉淀,加入蒸馏水以溶解反应中生成的钠盐。分液分出有机层,并通二氧化

收稿日期:2008-09-01;修回日期:2009-05-21

作者简介:卢鑫,1983 年出生,硕士研究生,主要从事树脂基复合材料及热稳定性聚合物的研究工作。E-mail:lusyn1983@yahoo.com.cn

碳至饱和,使有机液 pH 值达到中性;用甲基异丁基甲酮充分稀释后,再用 5% 的氯化钠溶液进行洗涤。分液后在 120℃ 减压(1.3 kPa)回收溶剂,并对产物趁热过滤,除去里面的无机盐组分,得到 CTGDDM 的环氧基质量分数为 28.1%,质量分数是 85%。反应产物结构式见图 1。

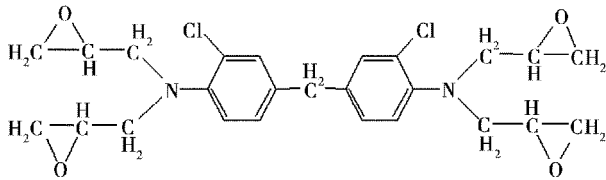


图 1 多官能含氯环氧树脂结构式

Fig. 1 Structure of multifunctional epoxy resin

2.3 测试仪器

红外光谱采用美国 Nicolet 560 型傅里叶红外仪, KBr 压片制样;热分析采用耐驰公司的 TA2910 DSC 分析仪,升温速率为 10℃/min,氮气气氛。DSC 采用美国 Mettler Toledo DSC 821° 示差扫描量热分析仪,

氮气气氛,流速为 20 mL/min。用高纯钢校正仪器,参比物为 $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$ 。称取混合物约 5 mg 放入铝制样品池,密封。温度为 25 ~ 300℃,升温速率分别为 5、10、15、20℃/min,氮气保护。TGA 使用美国 Perkin Elmer Pyris1 热重分析仪,温度为室温至 700℃,升温速率为 10℃/min。样品质量约 5 mg,所有测定均在 20 mL/min 流速的高纯氮气气氛下进行。

3 结果与讨论

3.1 CTGDDM 的 FTIR 分析

CTGDDM 红外谱图见图 2。从谱图分析得: 912.0 cm^{-1} 为环氧基收缩振动峰; 1 259.2、1 317.4 cm^{-1} 为 C—N 伸缩振动峰; 1 519.0、1 564.6、1 610.9 cm^{-1} 为苯环上 C=C 骨架振动峰; 2 994.4、3 051.9 cm^{-1} 为苯环的 =C—H 伸缩振动吸收峰; 630 cm^{-1} 处出现了 Cl—C 的吸收振动峰; 而 3 402.4 cm^{-1} 则为—OH 的伸缩振动峰,这是由于反应过程中环氧结构闭环不完全而残余的羟基。

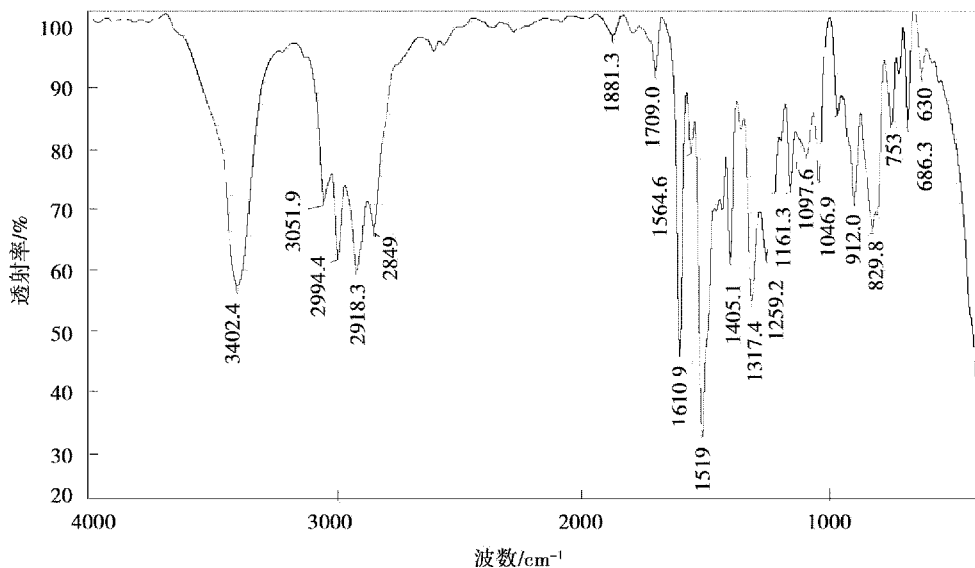


图 2 多官能环氧树脂的红外谱图

Fig. 2 IR spectra of multifunctional epoxy resin

3.2 环氧树脂液体酸酐体系的黏度—时间曲线

与多元胺类固化剂相比,酸酐类固化剂挥发性小、黏度低,可大大改善环氧树脂的成型工艺^[6]。当温度保持在 50℃ 时,所测的环氧树脂液体酸酐体系的黏度—时间曲线^[7]见图 3。

可以看出,在 50℃ 下环氧树脂酸酐体系的黏度随时间先缓慢上升,后快速上升。初始黏度在 250 mPa·s, 2 h 后黏度缓慢上升到 350 mPa·s, 3 h 后黏度上升速率开始加快, 5 h 时达到 580 mPa·s 左右。

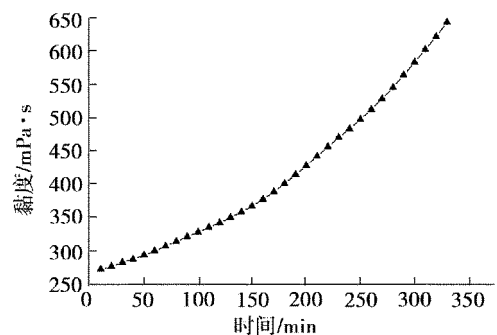


图 3 环氧树脂固化体系的黏度—时间曲线

Fig. 3 Viscosity-time curve of epoxy curing system

3.3 环氧树脂液体酸酐体系的 DSC 分析

热分析通常采用等速升温法,对环氧树脂液体酸酐体系采用不同的升温速率,使其 DSC 曲线的峰值温度有明显的差异^[8~10]。为了消除这种影响,需要进一步应用外推法求得升温速率为 0 时的峰值温度,从而确定最佳的固化工艺。环氧树脂液体酸酐体系的 DSC 分析结果见表 1,环氧树脂液体酸酐体系峰温与升温速率的关系曲线如图 4 所示,外推至升温速率为 0 时的峰始温度 T_i 、峰值温度 T_p 和峰底温度 T_f 分别为 93、162 和 194℃。

表 1 不同升温速率下固化体系的特征温度

Tab.1 Character temperature of curing system under different heating rates

升温速率/℃·min ⁻¹	T_i /℃	T_p /℃	T_f /℃
5	83.6	165.6	194.5
10	154.0	178.5	212.3
15	160.9	186.1	223.2
20	164.2	195.7	229.8

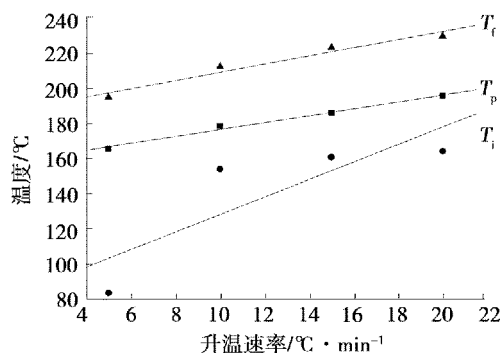


图 4 环氧树脂液体酸酐体系的固化温度—升温速率曲线

Fig.4 Curves of curing temperatures vs heating rates of epoxy system

从图 4 可见,树脂体系的凝胶温度为 93℃,固化温度为 162℃,后处理温度为 194℃。结合树脂体系的其他性能,如黏度—时间曲线及文献[11],确定树脂体系固化工艺为 90℃/1 h + 160℃/2 h + 190℃/3 h。为了使树脂体系固化完全,在 190℃时给予了较长的保温时间,可以避免高温下后处理带来的不便。

3.4 环氧树脂液体酸酐固化物的热性能

图 5 为环氧树脂液体酸酐固化物的热失重(TGA)及其微分曲线(DTG)。可以看出,环氧树脂液体酸酐固化物在氮气中的分解温度为 365.9℃,表现出良好的热稳定性。固化物在 210℃左右开始分解,高温条件下,分解较为完全,600℃的残碳率为 17.3%,残碳率较低。并于 240℃左右出现一较小的峰,这主要是由固化物中未完全参与环氧树脂固化而残留的甲基四氢苯酐固化剂小分子的分解形成。

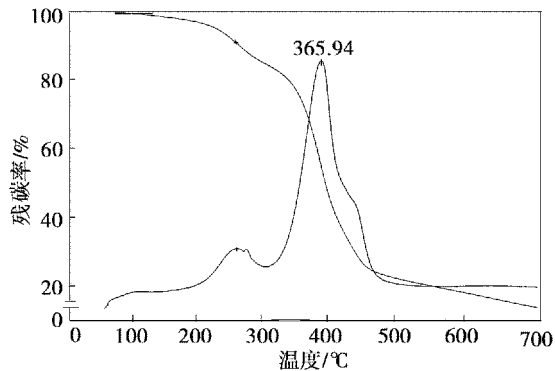


图 5 环氧树脂体系固化物的热失重曲线

Fig.5 TGA curves of cured epoxy resin system

3.5 环氧树脂体系固化物的吸水率

表 2 列出了多官能环氧树脂和类似结构环氧树脂 AG-80 固化物的吸水率。可以看出,多官能环氧树脂固化体系的吸水率要比 AG-80 固化体系低,这说明在分子主链中引入氯原子有利于提高环氧树脂的疏水性,提高其耐湿性能。

表 2 环氧树脂固化物的吸水率

Tab.2 Moisture absorption of cured epoxy resins

树脂浇注体	吸水率 %(质量分数)				
	24h	48h	72h	96h	144h
AG-80/MeTHPA	1.836	1.971	2.389	2.505	2.686
CTGDDM/MeTHPA	1.782	1.933	2.403	2.469	2.527

3.6 环氧树脂体系浇注体的力学性能

按确定的固化工艺制备浇注体,并根据 GB/T 1040—92 和 GB/T 1449—2005 测定其力学性能。表 3 是不同环氧树脂浇注体的力学性能对比。

表 3 不同树脂浇注体的力学性能

Tab.3 Mechanical properties of different resin-castings

树脂浇注体	抗拉强	抗拉模	断裂伸	弯曲强	弯曲模
	度/MPa	量/GPa	长率/%	度/MPa	量/GPa
AG-80/MeTHPA	54.3	3.25	1.72	114	—
CTGDDM/MeTHPA	56.0	3.57	1.64	132	4.36
CTGDDM/MeTHPA /CTBN	64.8	4.53	2.36	101	4.23

从表 3 可以看出多官能含氯环氧树脂浇注体的力学性能与国内同类环氧树脂体系性能相当,弯曲强度比国内同类树脂要大,断裂伸长率稍低,树脂固化物比较脆。经端羧基聚丁二烯丙烯腈液体橡胶(CTBN)增韧后,浇注体的力学性能变化不大,断裂伸长率增大了较多,达到 2.36%,抗拉强度和模量比增韧前有所提高,这是因为液体橡胶中的端羧基可以与环氧树脂发生良好的化学反应,使液体橡胶微粒均匀地分布在环氧树脂浇注体中,在提高其伸长率的同时,也提高了拉伸强度和模量。

4 结论

(1)合成了环氧基含量为 28.1% 的多官能含氯环氧树脂,并用 FT-IR 对其结构进行了表征。

(2)采用非等温 DSC 法确定了环氧树脂体系的固化工艺为 90℃/1 h + 160℃/2 h + 190℃/3 h;固化物的分解温度为 365.9℃,具有很高的热稳定性。

(3)测定了浇注体的力学性能,并与国内同类结构树脂的力学性能进行了比较;增韧后的环氧树脂的拉伸强度和模量比增韧前有所提高,断裂伸长率增大较多,达到 2.36%。

参考文献

- 1 陈祥宝. 高性能树脂基体. 北京:化学工业出版社, 1999:47
- 2 Prime R B. Differential scanning calorimetry of the epoxy cure reaction. *Polymer Engineering and Science*, 1973;3(5):365~371
- 3 Yamada Mitsuo. Propargyl compounds and preparation thereof. EP 0431700A2, 1990
- 4 Riew C K. Rubber Toughened Thermosets. The 168th

Meeting of ACS, 1974:326~330

5 Bindu R L, Reghunadhan Nair C P, Ninan K N. Thermal characteristics of addition-cure phenolic resins. *Appl. Polym. Sci.*, 2000;(80):1 664

6 官建国, 王维, 龚荣洲. 环氧树脂用柔性固化剂的研究. *中国胶黏剂*, 2000;9(5):10~12

7 孙曼灵. 环氧树脂运用原理与技术. 北京:机械工业出版社, 2002:9

8 Kiuna N, Lawrence C J et al. A model for resin viscosity during cure in the resin transfer moulding process. *Composites: Part A*, 2002;33(11):1 497~1 503

9 Montserrat S, Flaque C, Calafell M. Influence of the accelerator concentration on the curing reaction of an epoxy-anhydride system. *Thermochimica Acta*, 1995;269:213~229

10 John E L. Polyamine-polyisocyanate reaction product as epoxy resin curing agents. EP293110, 1988

11 黄增芳, 谭松庭, 王霞瑜. 热致型液晶聚酯的合成与环氧树脂共混物的性能研究. *中国塑料*, 2003;17(12):32~35

(编辑 吴坚)

欢迎订阅 2010 年《低温与特气》

《低温与特气》创刊于 1983 年,是由光明化工研究设计院、全国特种气体信息站共同主办的国内外公开发行的科技期刊,国内统一刊号 CN21-1278/TQ,国际标准刊号 ISSN 1007-7804,广告经营许可证号 2102112003000026。

《低温与特气》是国内唯一同时报道低温与制冷技术以及特种气体领域有关理论探讨、应用实践、技术展望等方面最新研究成果的专业技术性期刊,同时也是我国特气行业唯一一份国内外公开发行人期刊。本刊设有综述评论、工艺与设备、应用技术、分析与测试、特气制备、气瓶检验、技术讲座、行业信息等栏目,以技术性和实用性为主,兼具学术性和信息性。读者对象为石油化工、制冷、电子、航空航天、环保、医药、食品等行业的科研人员和工程技术人员,以及高等院校相关专业师生。

本刊曾获 1998 年度化工系统优秀信息成果三等奖、第六届全国石油和化工行业优秀期刊二等奖、首届《CAJ-CD 规范》执行优秀奖,并被《中国期刊网》及《万方数据网》全文收录,也是《美国化学文摘(CA)》、《中国化学化工文摘》录用期刊、《中国学术期刊综合评价数据库》来源期刊。

《低温与特气》为双月刊,2010 年国内每期定价 15 元,全年 90 元(含邮费)。国内读者可在全国各地邮局订阅(邮发代号 8-261),也可通过银行或邮局汇款至本编辑部订阅。国外总发行:中国出版对外贸易总公司(北京 782 信箱,邮编 100011),国外发行代号 DK21015。

邮局汇款至:大连市甘井子区甘北路 34 号 收款人:《低温与特气》编辑部 邮编:116031

电话:0411-85961022 85961021(兼传真) E-mail:dwytq@qq.com

银行汇款:

开户行:工商银行大连甘井子支行 账户:光明化工研究设计院 账号:340020110900890029030