

增韧耐温改性环氧树脂的制备及其表征

王红凯¹, 李 华², 李明雪², 郭青青², 李 静², 廖钟玲², 苏 媛²

(1. 中国平煤神马集团开封兴化精细化工有限公司, 河南 开封 475003; 2. 郑州大学 化工与能源学院, 河南 郑州 450001)

摘 要:采用有机硅树脂及聚硫橡胶对环氧树脂进行改性,以聚酰胺为主固化剂,并在固化剂中引入含苯环结构的固化剂,辅以不同比例的改性填料,制备出能在 160 ℃ 条件下长期使用的耐高温胶黏剂,该胶黏剂室温固化 72 h 剪切强度即可达到 19.84 MPa,其耐热性达到了 160 ℃,瞬间使用温度在 250 ℃ 以上,并用 FT-IR, ¹H- NMR 对产物进行了结构表征,采用 TGA 分析了含硅环氧树脂的热稳定性,结果表明: Si—O 基团的引入大大提高了环氧树脂的热稳定性;并对固化体系进行了 XRD 衍射,通过对 XRD 衍射曲线进行分析,结果显示,改性后固化物 2θ 衍射角在 18 ° 附近衍射峰有较大幅度减弱,这说明固化 72 h 后,改性后固化度更高. 这为含硅环氧树脂的应用提供了理论依据.

关键词:耐热;柔性;改性环氧树脂;有机硅树脂;制备;表征

中图分类号: TQ433.4 **文献标志码:** A **doi:**10.3969/j.issn.1671-6833.2015.04.007

0 引言

环氧树脂(Epoxyresin, EP)由于其节省能源、工艺简单、综合性能优异而成为应用广泛的基体树脂.但由于其交联网络结构的特点,固化后脆性较大、剪切强度、剥离强度、冲击强度低,以及内应力大、耐热性能差等,从而使其应用受到了一定的限制.为了改善环氧树脂胶黏剂的内应力大、韧性差等缺点,使用有机硅改性环氧树脂已经成为一种有效的手段,有机硅能够减小环氧树脂固化物的内应力,增强其抗湿热能力,显著提高胶黏剂的韧性等性能^[1-2].但是使用有机硅改性环氧树脂也存在着不少问题,首先有机硅与环氧树脂相容性差,直接混合两种物质,有机硅在环氧树脂中形成的分散相很难起到预期的改性效果^[2];另外现有文献中使用有机硅与环氧树脂反应改性多为利用有机硅含有的活性基团与环氧树脂的环氧基发生反应从而引进硅氧键,这种方法消耗了环氧基团,使后续的固化步骤反应不够充分,固化物强度下降.笔者在目前国内外环氧树脂增韧耐温方

法的基础上,提出了一种新思路,使用催化剂使有机硅的甲氧基与环氧树脂的仲羟基反应生成接枝的共聚物,这样有机硅中 Si—O 链段既增加了固化产物抗高温性和韧性,也没有因为消耗环氧基团而影响固化物的强度^[3-6].

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

主要仪器:电子分析天平, AB204 - N, Mettler-Toledo Group;恒温电热套, ZDHW, 北京中兴伟业仪器有限公司;电子拉压试验机, WSM - 100KN, 长春市智能仪器设备有限公司;数显磁力搅拌器, Mar - 98, 巩义市予华仪器有限公司;傅立叶红外光谱仪, FT - IR200, 上海实验仪器厂;核磁共振氢谱, DPX 400, Bruker 公司;X 射线衍射仪, PW - 1710, 飞利浦公司;差热 - 热重分析仪, DTG - 60, Shimadzu Corporation.

主要试剂:双酚 A 型环氧树脂 E51, E20, 化学纯, 杭州五会港胶黏剂有限公司;聚硫橡胶 121, 化学纯, 天津凯力斯化工有限公司;有机硅

收稿日期:2015-02-28; **修订日期:**2015-04-15

基金项目:2014 年度大学生创新创业训练计划项目(2014xjxm047)

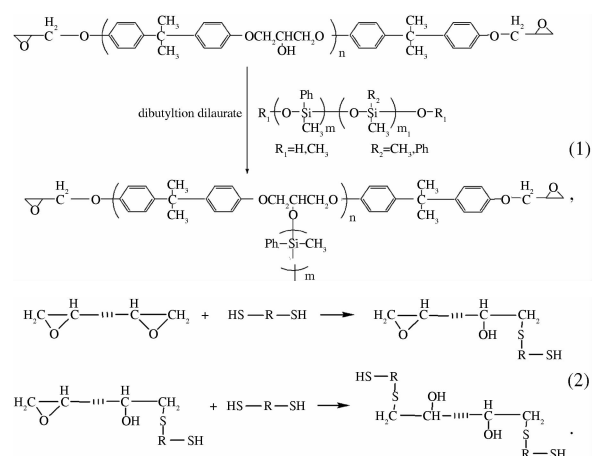
作者简介:王红凯(1985-),男,河南开封人,硕士,主要从事精细化工和医药中间体合成, E-mail: wanghongkai61@163.com.

通信作者:李华(1967-),女,河南郑州人,郑州大学教授,博士,主要从事天然产物分离的研究, E-mail: lihua@zzu.edu.cn.

FJN-9802, 化学纯, 常州市嘉诺有机硅有限公司; DMP-30、间苯二胺、邻苯二甲酸二丁酯、有机锡、碱式碳酸镁均为分析纯, 国药集团化学试剂有限公司; KH-560, 化学纯, 上海中艺塑料制品厂; 聚酰胺 650 化学纯, 杭州五会港胶黏剂有限公司.

1.2 改性环氧树脂的合成

取 E51 环氧树脂 100 份(以质量计,下同),加入 E20 环氧树脂 10 份,加入一定量的有机锡、邻苯二甲酸二丁酯、KH560,20 份的有机硅树脂在 140 ~ 160 ℃下搅拌反应 2 h,冷却至室温时加入 25 份的聚硫橡胶再加热至 120 ℃反应 1 h,即得有机硅改性环氧树脂,其反应方程式如下:



以聚酰胺为主固化剂,辅以间苯二胺,适量双氰胺、DMP30、KH560 等,将以上组分混合,在室温下搅拌 30 min,即得固化组分。取改性环氧树脂与固化组分质量比 5:3,加入一定量的改性的 MgCO_3 和云母粉为填料,混合均匀即制得具有耐高温性质的强韧性黏结剂。

1.3 测试条件

剪切强度测定:剪切强度按国家标准 GB/T 7124—2008 胶黏剂剪切强度的测定方法,使用长春市智能仪器设备有限公司 WSM-100 KN 电子拉压试验机进行测试,试片为铸造铁 Z18,试片长 100 mm,宽 25 mm,厚 1.6 mm,搭接面积为 25 mm × 12.5 mm. 耐热性的测定是黏结剂固化后在烘箱中高温保持 1 h,并用可程序升温的电子拉压试验机在高温下测定的剪切强度.

剥离强度测定:按国家标准 GB/T 7122 — 1996 执行.

FT-IR: 上海实验仪器厂 FT-IR200 型光谱仪, 波数范围 $4\,000 \sim 500\text{ cm}^{-1}$, KBr 压片;
 $^1\text{H-NMR}$ 分析: Bruker 公司 DPX 400 核磁共振谱

仪, 氢谱工作频率设定为 300 MHz, 设定采样时间 2 s, 脉冲的宽度为 3 μ s, 延迟时间 7 s, 溶剂为氘代丙酮, 化学位移 δ_{TMS} 作内标; 差热 - 热重分析: Shimadzu Corporation DTG - 60 差热 - 热重分析仪, 升温范围是室温到 1 100 $^{\circ}\text{C}$, 高纯氮气输入量为 20 mL/min, 以 15 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升温速率对样品进行 TGA 扫描分析。

2 结果与讨论

2.1 固化时间对剪切强度的影响

将 100 份环氧树脂,和一定量的有机硅树脂在一定条件下反应得到黏合组分.使用聚酰胺为固化剂,以此配方黏接试件在室温下固化 24,48,60,72,84,96 h,测试室温下的剪切强度,结果见表 1.从表 1 可知,黏接剂在 24 h 内固化 60%,48 h 内固化 80%,72 h 基本固化完全.

表 1 固化时间对剪切强度的影响

Tab. 1 The effects of cured time on the shearing strength

项目	24 h	48 h	60 h	72 h	84 h	96 h
改性后	11.80	15.80	16.56	19.84	19.88	19.90
空白对照	5.21	6.70	6.92	8.45	8.55	8.65

注:空白对照实验是指环氧树脂单独与主固化剂聚酰胺进行固化.

2.2 红外光谱分析

分别对环氧树脂和有机硅、聚硫橡胶改性后的环氧树脂进行红外光谱法进行定性分析,红外光谱如图 1 所示.

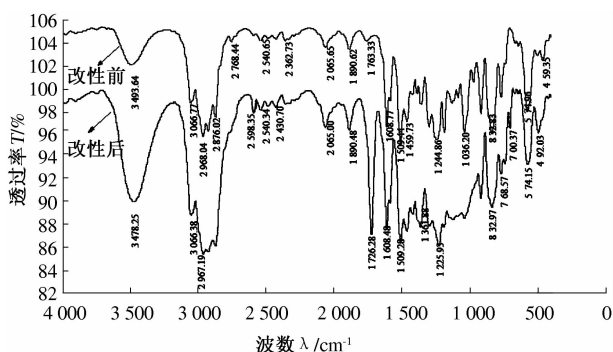


图1 环氧树脂与改性环氧树脂红外图谱

Fig. 1 The infrared spectrograms of epoxy resin and modified epoxy resin

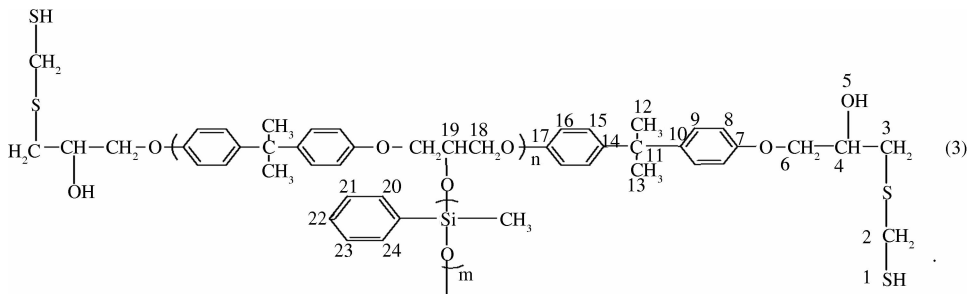
波数 913 cm^{-1} 附近为环氧基的伸缩振动,改性前后,此位置的吸收峰有所减弱,说明加入的聚硫橡胶所含有的极性基团,消耗部分环氧基团;波数 $3\,000\text{ cm}^{-1}$ 附近的为次甲基的伸缩振动;波数

3 500 cm⁻¹附近为环氧树脂羟基振动吸收峰,在改性后部分此羟基与有机硅发生反应,有机硅分子在此基团连接起来,而有机硅分子中所含有羟基所受的某种相互作用比原有羟基强,故羟基峰向低频方向有了位移;在改性后的环氧树脂红外图谱中波数 1 080 cm⁻¹附近出现明显的硅氧键吸收峰,在 1 417 cm⁻¹附近出现硅碳键吸收峰,以及在 1 726 cm⁻¹附近出现新峰,此峰即是有机硅树

脂所含芳环的吸收峰,并在 700 cm⁻¹附近出现苯环单取代吸收峰;在波数 1 225 cm⁻¹附近出现较强硫碳吸收峰,而且在 2 598.35 cm⁻¹附近出现硫醇弱吸收峰,这说明改性反应成功地把有机硅与聚硫橡胶成功接枝到环氧树脂分子上了^[7-11].

2.3 ¹H-NMR 分析

聚硫橡胶与有机硅改性后环氧树脂的结构以及氢原子所在位置标号如下:



聚硫橡胶与有机硅改性环氧树脂的核磁共振氢谱图如图 2 所示.从图 2 和改性环氧树脂分子式可以看出 $\delta = 6.89$ 与 $\delta = 7.17$ 两峰是相互偶合的二重峰,应该是苯环上两个相邻的质子峰,根据改性后环氧树脂的分子结构,与芳环相连的醚键具有的 p 电子与芳环形成 p - π 共轭,使得芳环上 8 位原子上所带电子密度增加,故其化学位移较 9 位小,故可以得到 $\delta = 6.89$ 处即为 8 号氢, $\delta = 7.17$ 处为 9 号氢,其它各峰指认如表 2 所示^[12-14].由表 2 可以看出,所合成产物的结构中,氢的化学位移与参考文献[12-14]中的值相符,进一步证明合成的产物为有机硅、聚硫橡胶改性环氧树脂.

对聚酰胺/环氧树脂体系改性前后固化物做了 TGA 失重分析,固化物 TGA 曲线及其微分 DTG 曲线见图 3,4.

表 2 聚硫橡胶有机硅改性环氧树脂的核磁氢谱归属
Tab. 2 The analysis results of 1H NMR spectrum of the modified epoxy resin

标号	化学位移 δ	标号	化学位移 δ
1	1.50	8,16	6.89
2	3.73	9,15	7.17
3	2.71,2.33	12,13	1.63
4	4.12	18	4.09
5	—	19	—
6	3.84,4.29	20,21,22,23,24	7.66,7.77
7,10,11,14,17	—	25	0.95

从图 3,4 可以看出,改性聚酰胺/改性环氧树脂失重 10% 的热降解温度为 368.86 ℃,最大失重温度为 414.35 ℃,高温 800 ℃ 后残炭率为 31.68%;而改性前聚酰胺/环氧树脂体系失重 10% 的热降解温度为 354.52 ℃,最大热失重温度为 395.65 ℃,800 ℃ 后残炭率仅为 15.41%,因此,在环氧树脂上接枝有机硅树脂与聚硫橡胶并在固化剂中引入苯环刚性结构对固化物的耐温性能有显著的提高.这是由于将硅基团引入到环氧树脂中后,因为 Si — O 键的键能(422.5 kJ/mol)比 C — O 键的键能(344.4 kJ/mol)大得多,所以含硅环氧树脂的耐热性有了很大提高.而且在 DTG 曲线上出现二峰,这是由于在固化剂中加入了潜伏型固化剂双氰胺的缘故,由于双氰胺具有优良的耐热性能,使改性聚酰胺/改性

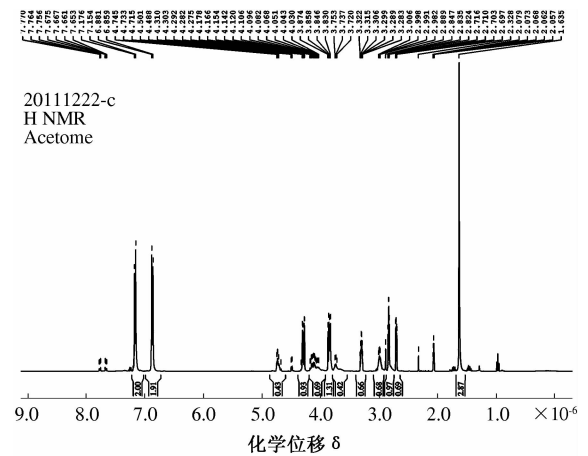


图 2 聚硫橡胶与有机硅改性环氧树脂的核磁共振氢谱图
Fig. 2 The 1H NMR spectrum of epoxy resin modified by polysulfide rubber and organosilicone

2.4 固化物 TGA 分析

为了分析改性环氧树脂固化物的热稳定性,

环氧树脂固化物在 500.12 ℃ 时出现第二次最大热失重峰,这使固化物再次遇到高温环境时,能够承受更高的温度.

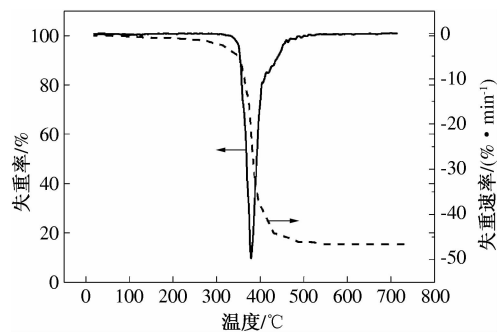


图 3 聚酰胺/环氧树脂固化物失重曲线
Fig. 3 TGA and DTG curve

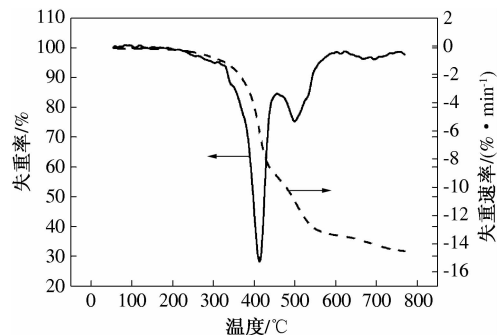


图 4 改性聚酰胺/改性环氧树脂固化物失重曲线
Fig. 4 TGA and DTG curve after being modified

环氧树脂改性前后耐热性能的比较见表 3. 从表 3 可以看出,改性后黏结剂的耐高温性能有明显提高,与文献[15]相比,本方法制备的黏结剂 125 ℃,250 ℃ 的耐高温性能方面有明显优势.

表 3 环氧树脂改性前后对胶黏剂耐热性能的影响
Tab. 3 The effects of modified adhesive on the heat-resistant properties

处理方法	剪切强度/MPa			室温剥离强度/ (kN·m ⁻¹)
	23 ℃	125 ℃	250 ℃	
改性前	8.20	6.20	0.95	2.00
改性后	19.84	16.84	3.00	6.00
文献[15]	25.50	14.00	2.50	4.00

2.5 固化物 XRD 曲线分析

将环氧树脂 E20,聚酰胺/环氧树脂体系与改性后聚酰胺/环氧树脂体系固化 72 h 后的固化物分别做 XRD 衍射,其曲线如图 8. 由图 8 可以看到,环氧树脂 E20 的 2θ 衍射角在 18°附近有很强的衍射峰,为高度结晶型化合物,而经过聚酰胺固化后,其固化物 2θ 衍射角在 18°附近衍射峰有所减弱,特别是黏合组分与固化组分经过改性后衍射峰有大幅度下降,固化 72 h 后,改性后固化度

更高.

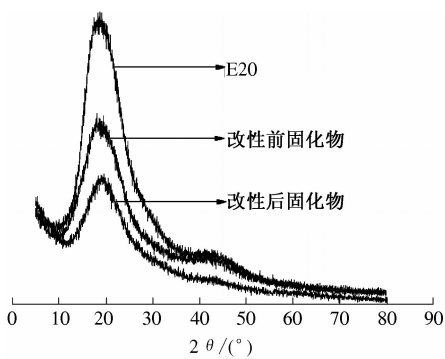


图 8 固化物 XRD 曲线
Fig. 8 The XRD curve of cured products

3 结论

采用有机硅树脂及聚硫橡胶对环氧树脂进行改性,以聚酰胺为主固化剂,并在固化剂中引入含苯环结构的固化剂,辅以不同比例的改性填料,制备出能在 160 ℃ 条件下长期使用的耐高温胶黏剂. 该胶黏剂室温固化 72 h 剪切强度即可达到 19.84 MPa,其耐热性达到了 160 ℃,瞬间使用温度在 250 ℃ 以上. 通过红外光谱(IR)分析了环氧胶黏剂的反应机理;利用热重分析,对环氧胶黏剂体系的热稳定性进行了评价;通过固化物的 XRD 衍射分析,发现改性后的黏结剂固化度更高;通过核磁共振氢谱(HNMR)分析,为改性后环氧化合物的结构鉴定提供了重要的依据.

参考文献:

[1] 陈平,王德中. 环氧树脂及其应用[M]. 北京:化学工业出版社,2004.

[2] 石军,李建颖. 热熔胶黏剂实用手册[M]. 北京:化学工业出版社,2004.

[3] MWRADO L A, GALIA M, REINA J A. Silicon-containing flame retardant epoxy resins: synthesis, characterization and properties [J]. Polymer Degradation and Stability, 2006, 91(11): 2588-2594.

[4] 王超,王博,曲彪,等. 聚硫醚改性环氧树脂室温固化耐高温结构胶粘剂[J]. 中国胶黏剂, 2007, 16(1): 1-4.

[5] 何柳东,陈功,黄鹏程,等. 聚醚胺固化环氧树脂胶粘剂的研究[J]. 中国胶黏剂, 2008, 17(4): 14-17.

[6] 童忠良. 胶黏剂最新设计制备手册[M]. 化学工业出版社,2010.

[7] 杨明山,何杰,刘铮. 含硅环氧树脂的制备及其固化动力学研究[J]. 石油化工高等学校学报, 2009, 22(2): 1-4.

- [8] XU Guang-xui, XU Miao-jun, LI Bin. Synthesis and characterization of a novel epoxy resin based on cyclotriphosphazene and its thermal degradation and flammability performance[J]. Polymer degradation and stability, 2014, 109(11):240-248.
- [9] 常鹏善,左瑞霖,解云川,等. FT-IR 用于液晶环氧树脂固化动力学研究[J]. 高分子材料科学与工程,2004, 20(3):158-174.
- [10] 成煦,刘晓东,陈艳雄,等. 环氧树脂增韧固化剂固化反应的 FT-IR 研究[J]. 塑料工业, 2011, 39(3):79-83.
- [11] KIM W G, LEE J Y, PARK K Y. Curing reaction of o-cresol novolac epoxy-resin according to hardener change[J]. Journal of Polymer Science Part A Polymer Chemistry,1993,31(3):633-639.
- [12] 冀克俭,刘元俊,张银生. E 型环氧树脂的 NMR 研究[J]. 高分子材料科学与工程, 2000,16(1):162-163.
- [13] 冀克俭,刘元俊,张银生,等. 环氧树脂的 NMR 表征[J]. 复合材料学报,2000,17(1):15-18.
- [14] 赵天增. 核磁共振氢谱[M]. 北京:北京大学出版社,1983.
- [15] 张绪刚,张斌,王超,等. 室温固化耐高温环氧树脂胶粘剂的研究[J]. 中国胶黏剂,2003,12(2):19-22.

Preparation and Characterization of Heat-resistant Flexible Modified Epoxy Resin Adhesive

Wang Hong-kai^{1,2}, LI Hua², LI Ming-xue², GUO Qing-qing², LI Jing², LIAO Zhong-ling², SU Yuan²

(1. China PingMei ShenMa Group Kaifeng Xinghua Fine Chemical Co., LTD, Kaifeng 475003, China; 2. School of Chemical Engineering and Energy, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China)

Abstract: A heat-resistant flexible adhesive cured at room-temperature was synthesized with epoxy resin, polysulfide rubber and organosilicone as the first component, polyamide as the second component, and addition of different modified filler. The modified epoxy resin adhesive has the satisfactory properties of rapid curing rate at room temperature and a suitable toughness and heat resistance. When the adhesive was cured for 72 hours at room temperature, the shearing strength can be up to 19.84 MPa, the heat resistance can up to 160℃, and the instantaneous temperature can be over 250℃. The modified epoxy resin adhesive has been characterized by FT-IR, ¹H NMR, TGA and XRD, and the result showed that the Si-O group improved greatly the thermostability of the modified epoxy resin. The XRD analysis showed that the modified 2θ diffraction peak was greatly weakened at 18°, which indicated that the modified filler can increase the cured degree of modified resin and the cured reaction time. The experimental result in this work provides the theoretical foundation for the synthesis and application of modified organosilicone epoxy resin.

Key words: heat-resistant; flexible; modified epoxy resin; organosilicone; preparation; characterization