

含烯丙基环氧树脂/硫体系的固化特性研究

张军营 黄海江 刘 玲

(北京化工大学材料科学与工程学院, 北京 100029)

摘 要: 文中首次报导了含烯丙基双酚 A 型环氧树脂 (DADGEBA) 在硫磺作用下的固化行为。通过凝胶化时间, DSC, FTIR 的测定, 对该体系的固化特性进行了研究, 提出了硫磺与环氧树脂 DADGEBA 的反应机理。该体系可在高温下固化, 有两个明显的放热峰; 固化反应的机理可能为硫磺在高温下八元环首先发生均裂从而产生链自由基, 然后硫磺自由基一方面与烯丙基双键作用进行自由基加成反应; 另一方面烯丙基中 1 位的活泼氢向硫磺链自由基发生转移, 从而产生硫基, 然后硫基与环氧基团发生开环反应。最终, 通过上述两种反应使整个体系交联固化。

关键词: 硫磺; 环氧树脂; DADGEBA; 固化

中图分类号: TQ323.5

引 言

环氧树脂由于具有较高的强度、良好的耐化学腐蚀及优异的尺寸稳定性而被广泛的应用在国民经济的各个部门。目前广泛使用的热固性树脂仍以环氧树脂为主。环氧树脂存在着耐热性差、性脆等不足, 因此, 国内外许多著名的公司以及研究机构都在致力于高性能环氧树脂的开发, 并已取得了一定的成果^[1-6]。DADGEBA 是一种高性能的多官能环氧树脂, 在它的分子链上除了含有环氧基团外, 还含有烯丙基基团 (如图 1 所示), 分子中的双键可与其它

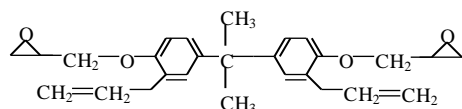


图 1 环氧树脂 DADGEBA 的结构式

Fig. 1 Structure scheme of diglycidyl ether of O, O'-diallyl-bisphenol-A

热固性树脂发生共聚, 提高固化物的交联密度^[7]。如大家惠子等人通过 DADGEBA 中的烯丙基基团与 N-苯基马来酰亚胺 PMI 反应, 制得了具有酰亚

胺基团的环氧树脂 (ESDGS)^[8]; 长谷川喜一等人通过含端硅氢键的聚硅氧烷与烯丙基反应制得了硅氧烷改性的新型环氧树脂^[9]。尽管许多学者对 DADGEBA 进行了大量的研究工作, 但是对于 DADGEBA 的固化特性的认识仍不是很深刻, 尤其是对硫磺/DADGEBA 体系的研究, 国内外尚未见报道。本文以硫磺为固化剂, 对硫磺/DADGEBA 体系的固化特性进行了研究。

1 实验部分

1.1 材料

DADGEBA, 自制, 制备方法同文献^[7], 其中合成原料烯丙基双酚 A 中含有质量分数为 15% 左右的双酚 A 二烯丙醚; 硫磺, 工业级; E-51, 岳阳石油化工总厂环氧树脂厂生产, 环氧当量为 184-200。

1.2 仪器及测试方法

热分析, 用 TMA 200PC (德国 NETZSCH 公司) 示差扫描量热仪进行测定, 升温速率为 10 /min, 氮气保护; FT-IR, 用 NETRA 7.0 型傅立叶变换红外光谱仪进行测定; 凝胶化时间, 采用平板小刀法进行测定。

2 结果与讨论

2.1 DADGEBA/硫磺体系的固化速率

凝胶化时间是指在一定温度下体系形成凝胶所需要的时间, 是评价热固性树脂固化速率的简便且可行的方法, 它受反应温度、组成和配比的影响。为

收稿日期: 2003-11-07

基金项目: 国家 863 计划项目资助 (2001AA335030); 国家自然科学基金项目 (20376006); 北京化工大学青年教师基金 (QN0235)

第一作者: 男, 1963 年生, 教授

E-mail: zjunying @263.net

了解 DADGEBA 的固化特性,本文设计了纯 DADGEBA 的硫化体系,没有使用其它固化剂和促进剂,测定了凝胶化时间,以期研究固化速率的影响因素。图 2 为 190 °C 时 DADGEBA/S 体系中硫磺质量分数与体系凝胶化时间的关系图。从图 2 中可以看到随着硫磺质量分数的增加,凝胶化时间显著缩短,不过当硫磺质量分数超过 20 % 后,硫磺的质量分数对体系的凝胶化时间的影响则很小。

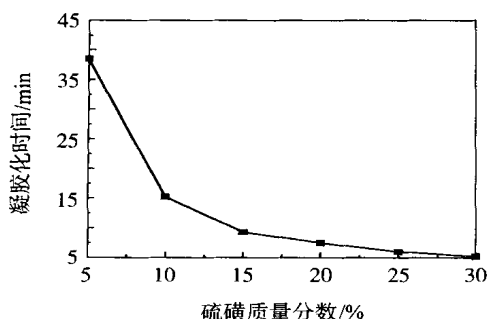


图 2 DADGEBA/S 体系的凝胶化时间与硫磺质量分数关系曲线

Fig. 2 Gelling time of DADGEBA/S system as a function of sulfur content at 190

图 3 为硫磺质量分数为 10 % 时体系 DADGE-

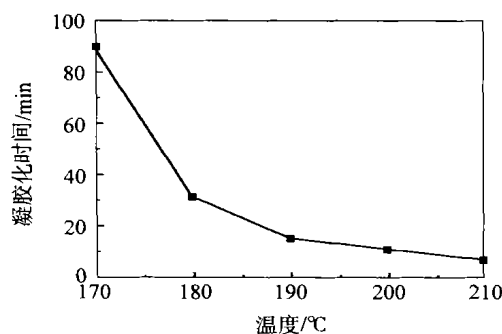


图 3 硫磺质量分数为 10 % 时体系 DADGEBA/S 的凝胶化时间与温度的关系曲线

Fig. 3 Gelling time of DADGEBA/S system with 10 % sulfur as a function of temperature

BA/S 的凝胶化时间与温度的关系曲线。从图 3 中可以看出,凝胶化时间强烈受固化温度影响。在 170 °C 时的凝胶化时间为 90 min,随着温度的提高,体系的凝胶化时间显著缩短,升高至 190 °C 时,凝胶化时间缩短至 15 min,再升高至 210 °C 时,凝胶化时间缩短至 5 min。当温度低于某值的时候,体系则几乎不反应。这说明该体系具有良好的潜伏性,可用于潜伏性固化体系。这主要是由该体系的固化机理所决定的。

2.2 S/DADGEBA 体系的固化机理

为了研究该体系的固化机理,测定了该体系固化过程的热效应,对产物结构进行了表征。同时由于环氧树脂 DADGEBA 与通用型环氧树脂 E-51 具有相似的结构,差别仅在于 E-51 分子结构中不含有烯丙基基团,因此同时测定了体系 E-51/S 的热效应作为对比。

2.2.1 DSC 曲线分析

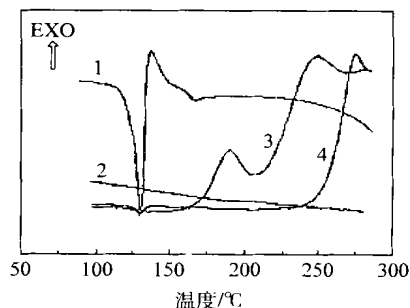


图 4 硫磺, DADGEBA, DADGEBA/S 体系及 E-51/S 体系的 DSC 曲线

Fig. 4 DSC curves of sulfur, DADGEBA, DADGEBA/S system and E-51/S system

DADGEBA/S 体系及 E-51/S 体系的 DSC 曲线。从图 4 中曲线 1 上可以看到两个吸热峰,其中 129 °C 的吸热峰为硫磺的熔融吸热峰,167 °C 的吸热峰为硫磺八元环裂解产生的吸热峰;从图 4 中曲线 2 中则可以看到环氧树脂 DADGEBA 比较稳定,在测试的温度范围内没有任何吸热峰或者放热峰,说明其中的烯丙基双键比较稳定,即使在较高的温度下仍能稳定存在,同时也说明该环氧树脂具有较长的储存期。图 4 中曲线 3 为硫磺质量分数为 5 % 时体系 DADGEBA/S 的 DSC 曲线。从图上可以看到该体系有两个放热峰,第一个放热峰的起始温度、峰顶温度、终止温度分别为 154, 179.3, 193.7 °C, 第二个放热峰的起始温度、峰顶温度、终止温度分别为 211.3, 251.7, 271.1 °C。同曲线 1 对照可发现该体系第一个放热峰的位置恰好与纯硫磺八元环裂解的位置相对应。图 4 中曲线 4 为体系 E-51/S 的 DSC 曲线。该曲线上只有一个放热峰,其放热峰的起始温度、峰顶温度、终止温度分别为 269.3, 285, 291.9 °C, 其中 126.8 °C 处的吸热峰为硫磺的熔融吸热峰;结合 DADGEBA 与 E-51 的分子式的差别仅在于 DADGEBA 分子上具有烯丙基基团,可以初步判断曲线 3 的第一个放热峰可能为硫磺与烯丙基的反应放热峰。

2.2.2 FTIR 结构表征 图 5 为固化前后体系

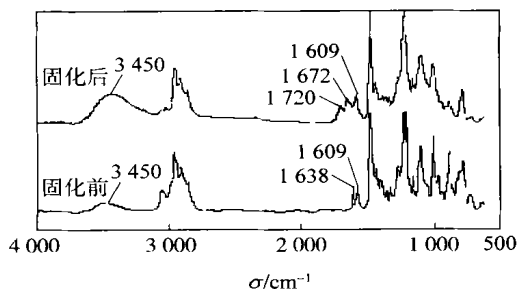


图 5 体系 DADGEBA/S 固化前及固化后的 IR 谱图

Fig. 5 IR Spectra of DADGEBA/S system after and before curing

DADGEBA/S 的红外光谱图。其中 1638 cm^{-1} 处为烯丙基中双键的特征吸收峰; 911 cm^{-1} 处为环氧基团的特征吸收峰; 3450 cm^{-1} 左右为羟基的特征吸收峰。对比两个谱图,可发现随着反应的进行,在 3450 cm^{-1} 左右的羟基吸收峰明显增强,同时 911 cm^{-1} 处的环氧基团的特征吸收峰显著减弱。这说明体系在反应的过程中存在含活泼氢的基团与环氧环发生了开环反应。体系中的硫磺中根本不具有含活泼氢的基团,这说明含活泼氢的基团是在反应的过程中原位生成的。同时烯丙基双键的特征吸收峰也明显减弱,说明硫磺与烯丙基双键发生了反应。在常态下纯硫磺是以 S_8 的形式存在的。 S_8 的裂解随条件的不同可以是均裂(即自由基型裂解)和异裂(即离子型裂解)。因此,对于纯硫磺硫化过程就存在着自由基历程和离子型历程两种分歧^[10]。对于本体系而言,如果是按照离子型历程进行,则对于固化后体系中的羟基峰不可能增强,可初步判断本体系的固化机理可能是按照自由基历程进行的(见图 6)。首先硫磺在高温下,八元环会发生均裂从而产生大量的链自由基,一方面硫磺自由基与烯丙基双键作用进行自由基加成反应;另一方面烯丙基中位的活泼氢向硫磺链自由基发生转移,从而产生巯基,然后巯基与环氧基团发生开环反应;最终通过上

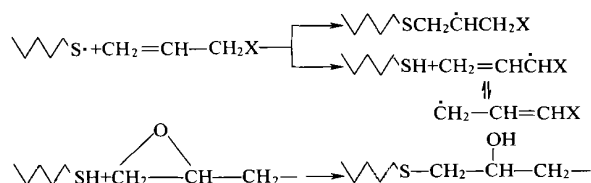


图 6 体系 DADGEBA/S 的固化机理

Fig. 6 Curing mechanism of DADGEBA/S system

述两种反应使整个体系交联固化。

从图 5 还可以看到在 1672 cm^{-1} 处以及 1720 cm^{-1} 处出现两个新的吸收峰。其中 1672 cm^{-1} 处的羰基峰是烯丙基中 位的活泼氢失去后与空气中的氧气作用生成的; 1720 cm^{-1} 处的酯基峰是与合成 DADGEBA 的原料—烯丙基双酚 A 中存在 15 % 的双酚 A 二烯丙基醚(结构式如图 7)相关。双酚 A 二烯丙基醚的烯丙基中 位的活泼氢失去后与空气中的氧气作用从而生成的 1720 cm^{-1} 处的酯基峰。

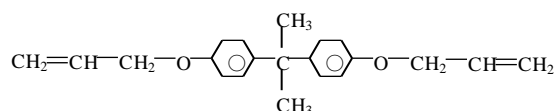


图 7 双酚 A 二烯丙基醚的结构式

Fig. 7 Structure scheme of 4,4'-diallyl ether of bisphenol-A

参 考 文 献

- [1] 陈祥宝. 高性能树脂基体[M]. 北京: 化学工业出版社, 1999, 38 - 54
- [2] Hsieh K H, Han J L. Graft interpenetrating polymer networks of polyurethane and epoxy[J]. J Polym Sci: Polym Phys, 1990, 28(5): 623 - 630
- [3] Fyfe C A, Niu T, Rettig S J, *et al.* NMR investigations of the possible cross reactions between cyanate and epoxy resins[J]. J Polym Sci: Polym Chem, 1994, 32(12): 2203 - 2221
- [4] 刑雅清, 郭扬. 复合材料用高性能环氧树脂基体的新发展[J]. 纤维复合材料, 1996, 13(2): 1 - 6
- [5] Remiro P M, Marieta C, Riccardi C C. Influence of curing conditions on the morphologies of a PMMA-modified epoxy matrix[J]. Polymer, 2001, 42(25): 9909 - 9914
- [6] 韦春, 谭松庭, 刘敏娜, 等. 环氧树脂/液晶聚合物的形态、力学性能和热稳定性[J]. 高分子学报, 2002, 2: 187 - 191
- [7] Abdul-Cader, Siegfried Wyler. Epoxide resin mixtures [P]. USA 4130600. 1978-12-19
- [8] 大冢惠子, 长谷川喜一, 松本明博. Curing behavior of maleimide modified epoxy resin [J]. 日本接着学会志, 1997, 33(4): 128 - 135
- [9] 长谷川喜一, 大冢惠子, 松本明博. Synthesis and properties of novel epoxy resins having siloxane units [J]. 日本接着学会志, 2000, 36(9): 355 - 361
- [10] 库兹明斯基 A C, 卡冯 C M. 弹性体制造加工和应用的物理化学基础[M]. 北京: 化学工业出版社, 1983, 165 - 177

Suspension polymerization of glycolide

Hu Cui-qiong¹ Zhao Qing-zhang² Wang Ping¹

(1. College of Materials Science and Engineering ,Beijing University of Chemical Technology , Beijing 100029 ;

2. China Textile Academy ,Beijing 100025 , China)

Abstract : Polyglycolide (PGA) with a relatively high molecular weight and an inherent viscosity of 0.9 was prepared by means of suspension polymerization. In this special system the methyl silicon oil was acted as a disperse medium , and the glycolide was acted as a monomer. The structure and properties of the resulted polymer were analysed by infrared spectroscopy (IR) and differential scanning calorimetry (DSC) , etc. The influences of quantity of the catalyst , and the temperature and time of polymerization on the inherent viscosity of the polyglycolide were experimentally studied , and the best conditions for preparing the polyglycolide were found.

Key words : glycolide ; polyglycolide ; suspension polymerization ; biodegradation ; medical macromolecular materials

(责任编辑 朱晓群)

(上接第 61 页)

Curing reaction of DADGEBA with sulfur

Zhang Jun-ying Huang Hai-jiang Liu Ling

(College of Materials Science and Engineering , Beijing University of Chemical Technology , Beijing 100029 , China)

Abstract : The reaction between DADGEBA (Diglycidyl ether of O ,O -diallyl-bisphenol-A) and S(Sulfur) at an elevated temperature was studied by measuring the gelling time , DSC curve and IR spectra. The possible reaction mechanism of the DADGEBA/ S system was proposed based on the structure of the cured polymer and the property of sulfur. The results showed that the DADGEBA/ S system had a higher reaction temperature. The curing mechanism was likely to be that the sulfur firstly broke its chain when heated to a relatively high temperature and sulfur radical was induced in the system. Then on the one hand the sulfur chain a radical resulted in a radical polymerization reaction with the double bond in the allyl group. On the other hand the α -hydrogen in allyl group transferred to the sulfur chain radical and gave birth to $-\text{S}-\text{H}$ group , then $-\text{S}-\text{H}$ group reacted with epoxy group.

Key words : sulfur ; epoxy ; DADGEBA ; curing

(责任编辑 朱晓群)