

新型环氧树脂增韧剂 JHJD-301 研制与开发

刘绍忠 张格亮 张学兵 赵亮

(方大锦化工科技股份有限公司 辽宁葫芦岛 125001)

摘要: 以二酚基丙烷(双酚 A)作为起始剂和环氧丙烷进行反应,合成了一种新型的以环氧基封端的内增韧活性增韧剂。讨论了该增韧剂合成的催化体系、加料方式及应用中的优异性能。

关键词: 环氧树脂 增韧剂 二酚基丙烷

中图分类号: TQ323.5 文献标识码: B 文章编号: 1009-9859(2011)03-0238-03

环氧树脂具有良好的介电性能、化学稳定性、粘接性、加工性,使其在胶粘剂、涂料、电子、电器和航空航天等领域发挥重要的作用。环氧树脂为交联度很高的热固性材料,裂纹扩展属于典型的脆性扩展,固化后存在韧性不足、耐冲击性较差和容易开裂等缺点,所以增韧环氧树脂是环氧树脂领域的研究热点^[1]。

增加环氧树脂韧性的方法较多,最初,用加入增塑剂、柔韧剂(增柔剂)的方法来提高韧性,但却降低了材料的耐热性、硬度、模量、介电性能。从20世纪60年代中期开始,国内外相继开展了用反应型液态聚合物增韧环氧树脂的研究工作,在热性能、模量、介电性能等降低不太大的情况下提高了环氧树脂的韧性,改善了材料的综合性能,使得增韧环氧树脂的应用有了较大的进展。近年来,由于弹性体合金化技术、互穿网络材料、液晶及纳米材料等制备技术的成熟,在橡胶类弹性体、热塑性树脂、热致性液晶、纳米材料增韧方面也取得了很大的进展。大致归纳为3种:非活性材料增韧、活性材料增韧和热塑性树脂增韧^[2-6]。在树脂中加入非活性材料,例如邻苯二甲酸二丁酯。这种方法引入了低分子的有机材料,不但降低环氧固化物的玻璃化温度,也降低了固化物的机械和电气性能,目前基本不再使用此法。较新的增韧方法是加入聚醚、聚酯或单官能度环氧活性稀释剂等活性材料,通过羟基、异氰酸基团和羧基等官能团参与环氧树脂固化反应,达到增韧环氧树脂的目的。这种方法虽然略微降低了固化物的耐热性能,但可保持一定的机械和电气性能,是目前

增韧环氧树脂和防止环氧树脂浇注件开裂的主要手段。用热塑性树脂增韧环氧树脂的方法,因为被改性体系的黏度陡增,导致工艺性能严重下降,完全不适用于浇注型或浸渍型环氧树脂成型工艺。为了开发与某跨国公司DY040增韧剂相对应的材料,国内的一些研究机构和公司开展过环氧树脂增韧剂的研发工作,推出了多种增韧剂,扩大了环氧树脂的选择范围和机会,同时也提出多种增韧环氧树脂方法。由于对国外公司先进增韧剂的增韧机理缺少深入细致的研究,国产增韧剂尚不能完全满足国内客户的需求,每年仍需进口大量环氧树脂浸渍胶,以适应国内市场需求。为研发新型的增韧剂,通过分子设计手段,合成了具有特定化学结构的新型增韧剂,研究新型聚醚多元醇平均分子量对增韧效果的影响,即浸渍胶交联点间距对增韧效果的影响。控制浸渍胶的交联点数目和浸渍胶交联点的间距,使增韧剂的多种活性中心协同作用,在较少牺牲环氧树脂耐热性的情况下,提高环氧树脂的断裂韧性,实现增韧环氧树脂的目的^[7]。

1 试验部分

1.1 试验原料

二酚基丙烷,聚碳级,俄罗斯乌法进口分装;环氧丙烷,方大锦化工科技股份有限公司生产;

收稿日期: 2011-04-29; 修回日期: 2011-07-20。

作者简介: 刘绍忠(1970—),男,高级工程师。1992年毕业于北京化工大学化学工程专业,现在方大锦化工科技股份有限公司工作。电话: 0429-2700546。

2,4,6-三(二甲胺基甲基)苯酚,抚顺佳化聚氨酯有限公司生产;端羧基液体丁腈橡胶(CTBN),中国石油兰州石化公司;端羟基液体丁腈橡胶(HTBN),日本三菱会社;邻苯二甲酸二辛酯(DOP),天津试剂三厂。

1.2 试验仪器与测试方法

5 L 玻璃反应釜,恒温油浴。试样压缩强度按 GB/T1041 测试,试样剪切强度按 GB/T7124 测试,测量仪器为万能试验机。所测试的试样均在常温下固化 7 d,测试温度为 25 ℃。

1.3 合成方法

新型环氧树脂增韧剂 JHJD-301 是采用多元醇、多元胺为起始剂与环氧丙烷开环聚合而得到的。首先向洗净的反应釜内投入计量的二酚基丙烷和催化剂,然后在真空度为 -0.96 MPa 的状态下加入定量的环氧丙烷,缓慢升温,待反应开始后,停止加热;控制温度稳定在 $(105 \pm 5)^\circ\text{C}$ 后,向釜内开始缓慢加入环氧丙烷,控制温度为 $(105 \pm 5)^\circ\text{C}$,加料至设计量,熟化 1 h 后,在真空度为 -0.96 MPa 下脱气,然后降温至 90 ℃ 出料制得成品。

2 结果与讨论

2.1 催化剂的选择

二酚基丙烷和环氧丙烷的聚合反应应在催化剂的催化下进行,二酚基丙烷为起始剂,环氧丙烷在二酚基丙烷的两个羟基上进行自由基聚合。通常环氧丙烷聚合反应采用碱金属催化剂,但是需要后序中和处理、精制、过滤。鉴于目的产物黏度较大,不易过滤,应选用胺类催化剂。在胺类催化剂中经过优化选择,选定 2,4,6-三(二甲胺基甲基)苯酚为催化剂。一方面,催化活性温和,反应容易控制;另一方面,2,4,6-三(二甲胺基甲基)苯酚也可以作为环氧树脂的固化剂,对使用没有影响,不需要后序处理。传统工艺中和处理、精

制、过滤后的收率为 95% ~ 98%,而新工艺不需后处理的收率为 99.6% ~ 99.9%,提高了产品的收率。

2.2 加料方式的选择

加料方式对于聚合反应的顺利进行影响很大,聚合反应需在一个均一稳定的反应体系下才能较好地反应。起始剂二酚基丙烷是一种粒状白色晶体,需加入溶剂形成稳定的液态体系才能较好地完成聚合,但需后序脱除溶剂。本工艺采用分段加料方式,利用环氧丙烷作为溶剂,首先形成预反应均一稳定的反应体系,免除需后序脱除溶剂步骤,之后,连续稳定地加入环氧丙烷进行聚合反应。

2.3 起始剂的选择

起始剂的结构决定产品的应用性能。原有的环氧树脂增韧剂都是以丙二醇、乙二醇等二元醇为起始剂,本工艺采用二酚基丙烷为起始剂,利用其两个芳香基团可与环氧树脂有很好的相容性,利用聚醚的柔性链段,提高网络分子的柔顺性,缓解环氧树脂的脆硬性,从而达到增韧的目的。不同起始剂的相容性、黏度及增韧效果列于表 1。

表 1 不同起始剂的相容性、黏度及增韧效果比较

项目	与环氧树脂相容性	黏度(25 ℃) / MPa · s	增韧效果
丙二醇	一般	500 ± 50	较好
乙二醇	一般	400 ± 50	较好
二酚基丙烷	好	20 000 ± 1 000	优良

2.4 选定配方与条件下的重复试验

以二酚基丙烷为起始剂,催化剂为 2,4,6-三(二甲胺基甲基)苯酚,和环氧丙烷进行聚合反应。二酚基丙烷与环氧丙烷的质量比为 53:47,催化剂加入量为总质量的 1.5%,反应温度 $(105 \pm 5)^\circ\text{C}$,反应时间 3 h,制得成品。重复试验结果列于表 2。

表 2 重复试验结果

试验批次	增韧剂质量分数 / %	100 份树脂固化剂加入量 / 份	压缩强度 / MPa	强度剪切质量份 / MPa
JHJD-301-01	10	36	36.9	23.8
JHJD-301-02	10	36	36.7	23.7
JHJD-301-03	10	36	36.8	23.7
JHJD-301-04	10	36	36.8	23.6

3 应用情况

3.1 不同增韧剂的性能对比

表 3 比较了 DOP、CTBN、HTBN 和 JHJD-301 的剪切性能。为了减小固化剂的影响,使固化剂与环氧基等当量。结果表明 JHJD-301 在注塑

性环氧树脂中的应用充分体现了其优良的增韧性能。

3.2 增韧剂用量对环氧树脂性能的影响

表 4 为增韧剂用量不同时,环氧树脂固化体系的压缩强度和剪切强度情况。

表 3 不同增韧剂性能比较

增韧剂	增韧剂 质量分数, %	100 份树脂固化剂 加入量/份	压缩强度/ MPa	剪切强度 (质量份)/MPa
DOP	10	36	35.9	12.7
CTBN	10	36	31.7	18.4
HTBN	10	36	32.4	19.6
JHJD-301	10	36	36.8	23.6

表 4 增韧剂用量对性能的影响

环氧树脂质量 分数, %	增韧剂质量 分数, %	100 份树脂固化剂 加入量/份	压缩强度/ MPa	剪切强度/ MPa
0	100	13.0	—	3.4
70	30	31.9	37.9*	9.5
80	20	34.5	58.7*	15.3
90	10	37.0	70.2*	23.6
100	0	40.0	81.4	16.4

* : 表示试样无屈服变形点,所测强度为 25% 定压缩变形。

由于增韧剂的加入,整个环氧树脂体系的环氧当量发生了变化,为了避免固化剂对体系的影响,重新核算当量,使固化剂与环氧基团等当量反应。由表 4 可以看出:随着增韧剂用量的加大,体系的压缩强度逐渐减小,这说明该增韧剂的增韧作用明显;当增韧剂的加量为 10% 时,剪切强度和压缩强度均较为理想。

3.3 增韧剂对环氧树脂的固化时间影响

在环氧树脂中加入不同比例的活性增韧剂,固化时间随增韧剂的加大而增加。这是因为柔性的环氧增韧剂的分子链很长,分子结构绕曲,对活性基团的空间位阻加大,固化反应难以进行。另外,增韧剂的加入,降低了环氧基团的浓度,固化剂的加量也相应减少,所以固化时的活性基团减少,固化时间增加。

4 结论

新型环氧树脂增韧剂 JHJD-301 的生产工艺比较合理、技术先进、产品的收率高,该工艺选定 2,4,6-三(二甲胺基甲基)苯酚作为催化剂,

催化的活性比较温和,反应容易控制,产品的性能优异。

参考文献

- [1] 李坚辉,张斌,张绪刚,等. 环氧增韧剂的合成及其在胶粘剂中的应用[J]. 中国胶粘剂, 2008, 17(4): 38-39.
- [2] 姚康德,成国祥. 环氧树脂增韧研究进展[J]. 热固性树脂, 2001, 16(2): 22-25.
- [3] 杨保利. 环氧树脂增韧剂及其应用试验研究[J]. 环氧树脂应用技术, 2001, 18(2): 33.
- [4] 王庭慰,陈瑞珠,赵刚. 端异氰酸酯聚醚增韧环氧树脂固化动力学研究[J]. 粘接, 2001, 22(6): 4.
- [5] 阎恒海. 环氧树脂增韧技术的发展[J]. 工程塑料应用, 1989(2): 45.
- [6] 欧召阳,马文石,潘慧铭. 环氧树脂改性研究新进展[J]. 中国胶粘剂, 2001, 10(2): 41-44.
- [7] 田兴和. 环氧树脂的增柔和增韧[J]. 热固性树脂, 1987(4): 7.

(下转第 248 页)

表 1 聚合物多元醇发泡配方 g

组分	配方 I	配方 II	配方 III	配方 IV
聚合物多元醇 I	210			
聚合物多元醇 II		210		
聚合物多元醇 III			210	
JH - 920				210
JH - 820	490	490	490	490
H ₂ O	17.5	17.5	17.5	17.5
B - 8681	7	7	7	7
A - 33	3.5	3.5	3.5	3.5
DEA	7	7	7	7
PAPI	170	170	170	170
MDI	170	170	170	170

表 2 聚合物多元醇发泡性能数据

聚合物多元醇	配方 I 样品	配方 II 样品	配方 III 样品	配方 IV 样品
密度/(kg · m ⁻³)	67	78	82	79
回弹率/%	63	65	69	64
压陷硬度/(N · (0.032 m ²) ⁻¹)				
25% 变形	12.8	13.3	14.6	14.8
65% 变形	33.0	37.6	46.0	38.6
压陷因子	2.57	2.82	2.87	2.74
拉伸强度/kPa	3.25	3.78	3.99	3.93
伸长率/%	137	140	142	147
燃烧性(ASTM - D1962)	3 s 自熄	离焰自熄	离焰自熄	不自熄
氧指数	24	27	29	17

2 结论

通过化学纳米技术在聚醚多元醇中形成一种膨胀阻燃体系,使聚氨酯泡沫塑料达到难燃的目的,同时不影响聚氨酯泡沫塑料的机械性能。试验结果表明,纳米技术与膨胀阻燃技术相结合可制备新型阻燃级聚合物多元醇,且其阻燃效果明显。

参考文献

- [1] 方禹声,朱吕民. 聚氨酯泡沫塑料[M]. 北京:化学工业出版社,1994.
- [2] 葛世成. 塑料阻燃实用技术[M]. 北京:化学工业出版社,2004.
- [3] 朱步瑶,赵振国. 界面化学基础[M]. 北京:化学工业出版社,1996.

DEVELOPMENT OF NEW FLAME RETARDANT POLYMER POLYOL

Wang Bing¹, Liu Bo¹, Zhang Geliang¹, Sun Haitao², Liu Shaozhong¹

(1. Fangda Jinhua Chemical Technology Co., Ltd., Huludao Liaoning 125001;

2. Office of Huludao Hi - tec Development Zone, Huludao Liaoning 125001)

Abstract: This paper briefly introduced the application and market value of polymer polyol, and described the production process and the flame retardant mechanism of the new polymer polyol in detail.

Key words: polyether polyol; polymer polyol; flame retardant

(上接第 240 页)

RESEARCH AND DEVELOPMENT OF NEW TOUGHENING AGENT JHJD - 301 FOR EPOXY RESIN

Liu Shaozhong, Zhang Geliang, Zhang Xuebing, Zhao Liang

(Fangda Jinhua Chemical Technology Co., Ltd., Huludao Liaoning 125001)

Abstract: A new kind of active toughening agent was synthesized terminated by epoxy groups, via propylene oxide reaction with diphenol propane (bisphenol - A) as starting reagent. The catalyst system and its feeding method in the synthesizing process were discussed, as well as the excellent properties in application of the toughening agent.

Key words: epoxy resin; toughening agent; bisphenol - A