

热熔融性环氧树脂的合成及结构与性能研究

高 印^{1,2} 姚婷婷^{1,2} 刘玉婷¹ 张巍松^{1,2} 吴刚平^{1,2*} 李南文^{3*}

(1.中国科学院山西煤炭化学研究所碳纤维制备技术国家工程实验室,太原 030001;

2.中国科学院大学材料与光电研究中心,北京 100049;

3.中国科学院山西煤炭化学研究所煤转化国家重点实验室,太原 030001)

摘 要 为赋予环氧树脂以热可熔融的特性,以间苯二酚二缩水甘油醚单体和双酚 A 单体为原料,使其在熔融聚合条件下发生逐步缩聚反应,形成高分子量的热熔融性环氧树脂。结果表明:该聚合物的最大重均分子量 M_w 为 106000 和分子量分布(M_w/M_n)为 3.40。傅里叶红外光谱和核磁共振氢谱显示聚合物以逐步聚合的方式进行分子链的增链反应,其聚合增链的方式以 ABA、ABB 方式进行。

关键词 环氧树脂,分子量,逐步聚合

Synthesis, structure and property of thermofusible epoxy resin

Gao Yin^{1,2} Yao Tingting^{1,2} Liu Yuting¹ Zhang Weisong^{1,2} Wu Gangping^{1,2} Li Nanwen³

(1.National Engineering Laboratory for Carbon Fiber Preparation, Institute of Coal Chemistry,

Chinese Academy of Sciences, Taiyuan 030001; 2. Research Centre of Materials and Optoelectronics,

University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049; 3. State Key Laboratory

of Coal Conversion, Institute of Coal Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Taiyuan 030001)

Abstract Resorcinol diglycidyl ether monomers containing bifunctional epoxy groups were used to form the thermofusible epoxy resin with high molecular by poly condensation of diglycidyl ether monomers and bisphenol A monomers under the condition of melt polymerization. The maximum weight M_w of the polymer was 106000 and the molecular weight distribution (M_w/M_n) was 3.40. Fourier infrared spectroscopy and nuclear magnetic resonance hydrogen spectrogram showed that the polymer was formed in the form of ABA and ABB during the progressive polymerization.

Key words epoxy resin, molecular weight, stepwise polymerization

环氧树脂具有优异的力学性能、粘结性能、电气绝缘性能以及耐化学药品性能,在涂料、化工、防腐、机械和电子电气等领域得到广泛的应用^[1-2]。含有双环氧官能团的环氧树脂低聚物在固化剂作用下可形成不溶不融的三维网状结构,因而无法进行二次加工,且难以回收再利用。因此,设计一种线性结构的环氧树脂,有望在高温下使其二次融化,实现二次加工,且有利于回收再利用^[3-6]。

Perry^[7] 在含磷或含酸、酯或酸酯的条件下,将苯酚与环氧化合物进行聚合反应,得到了具有热熔融性能的脆性固体粉末。Foulger 等^[8] 采用氟化双

酚 A 与环氧官能团单体进行开环反应形成新型的热塑性半氟化聚合物。

本研究采用间苯二酚二缩水甘油醚和双酚 A 为原料,通过逐步聚合反应^[9-10],得到了具有热熔融特性的高分子量环氧树脂,并对其合成过程、聚合物结构及性能进行了分析^[11-15]。

1 实验部分

1.1 原料

N,N-二甲基甲酰胺(DMF,分析纯),扬州市拓邦化工有限公司;间苯二酚二缩水甘油醚(纯度

基金项目:国家自然科学基金委-山西煤基低碳联合基金(U181010100);国家自然科学基金委-中石油联合基金(U1362107)

作者简介:高印(1993-),男,硕士,主要从事高分子合成及碳纤维复合材料研究。

联系人:吴刚平(1977-),男,博士,研究员,主要研究方向为碳纤维及其复合材料。

李南文(1982-),男,博士,研究员,主要研究方向为高分子材料合成及应用。

≥97%),上海萨恩化学技术有限公司;双酚 A(纯度≥99%),日本 TCI 公司;三乙醇胺(纯度≥99%),昆山惠尔众化工有限公司;所有药品和试剂未经进一步纯化直接使用。

1.2 热熔融环氧树脂的合成

将 2.2830g 双酚 A 和 2.2642g 间苯二酚二缩水甘油醚充分混合,并置于三颈烧瓶中,通入氮气以防止氧气对反应过程产生干扰。将烧瓶加热到 120℃,加入催化剂 0.0066g 三乙醇胺^[16],然后快速升温至 155℃且保温 4.5h,之后自然冷却到室温。采用 DMF 使聚合物完全溶解,并在甲醇:水(1:9)混合溶液中沉淀析出,然后将固体洗净取出,置于真空烘箱中烘干(60℃,6h)。

1.3 分析表征

采用凝胶渗透色谱仪(GPC, GPC1515 型,美国 Waters 公司)测试聚合物的分子量及其分布,采用 DMF 为流动相;采用傅里叶转换红外光谱仪(FR-IR, EQUINOX 55 型,德国 Bruker 公司,扫描范围 600~7000cm⁻¹,分辨率 0.15cm⁻¹)和核磁共振氢谱仪(¹H-NMR, AV-III 400MHz NMR 型, Bruker 公司)对聚合物的化学结构进行表征分析;采用差示量热扫描仪(DCS, Q2000 型,美国 TA 公司)分析聚合物的反应热焓及玻璃化转变温度,气氛为氮气,升温速率为 5℃/min,测试温度范围为室温至 250℃;采用热失重分析仪(TG/DTG, STA 409PC 型,美国 TA 公司)测试聚合物的热稳定性,测试气氛为氮气,升温速率为 5℃/min,测试温度范围为室温至 1000℃。

2 结果与讨论

2.1 GPC 分析

为了探究聚合过程中分子量的变化,聚合过程中每隔 1h 取一次样品,根据停留时间的不同,将其分别命名为 EP₁、EP₂、EP₃、EP₄ 和 EP₅,考察反应

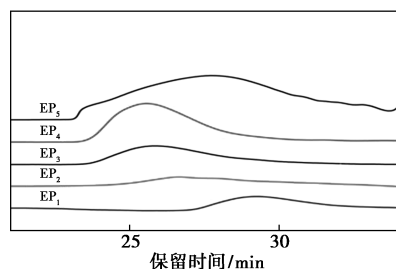


图1 反应时间对 EP₁、EP₂、EP₃、EP₄ 和 EP₅ 分子量的影响

时间对 5 种试样分子量的影响,结果见图 1。由图可见,EP₁、EP₂、EP₃、EP₄ 和 EP₅ 在聚合过程中的重均分子量 M_w 由 24000 增加到 106000,数均分子量 M_n 由 15000 增加到 35000,分子量分布 M_w/M_n 在 1.60~3.40 范围内。

聚合时间达到 5h 后聚合反应基本完成,分子量不再增加。随着反应时间的进行,分子量分布逐渐增大,表明高分子链在增链的过程中还有部分低分子量聚合物存在。在 0~1h 时间段内,分子量有所增加,但是相比 1~2h 内分子量增加速度小,这是因为反应物先以小分子各自聚合形成较低分子量的聚合物,而后分子量快速增加。

2.2 FT-IR 分析

为分析聚合过程中聚合物分子结构的变化,采用 FT-IR 进行表征,结果见图 2。

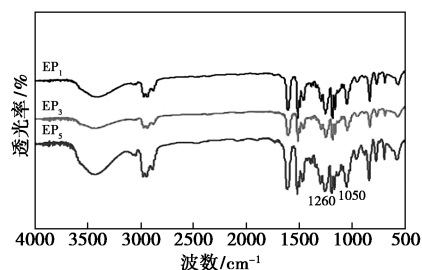


图2 EP₁、EP₃ 和 EP₅ 的 FT-IR 谱图

由图可见,红外吸收谱带 1600cm⁻¹、1500cm⁻¹ 和 1460cm⁻¹ 处为苯环骨架伸缩振动峰,1260cm⁻¹ 处为 C—O—C 对称伸缩振动峰,1180cm⁻¹ 处为酚类 C—O 伸缩振动峰,1050cm⁻¹ 处为脂肪链 C—O—C 对称伸缩振动峰,950~810cm⁻¹ 处为环氧化合物环的伸缩振动谱带,可见 EP₁、EP₃ 和 EP₅ 都有环氧化合物环的伸缩振动谱带存在,表明反应从开始到 5h 结束后环氧基团一直存在,证实了在聚合过程中是先形成以环氧环封端的低分子量聚合物,然后再以低分子量聚合物增链。

2.3 ¹H-NMR 分析

双酚 A、间苯二酚二缩水甘油醚和 EP₁ 的 ¹H-NMR 谱图见图 3。由图可知,双酚 A 酚羟基化学位移为 9.11×10⁻⁶,苯环上两种化学环境氢的化学位移为 6.59×10⁻⁶ 与 6.99×10⁻⁶ 处,甲基的化学位移为 1.50×10⁻⁶;间苯二酚二缩水甘油醚的苯环上 3 种化学环境氢的化学位移为 6.54×10⁻⁶、6.54×10⁻⁶ 与 7.21×10⁻⁶,亚甲基的化学位移为 3.77×10⁻⁶ 与 4.36×10⁻⁶,环氧环上氢的化学位移为 2.61×10⁻⁶ 与 2.82×10⁻⁶;EP₁ 中酚羟基处强度减小,表

明酚羟基参与了聚合反应,化学位移 6.90×10^{-6} 处出现新峰,表明聚合反应后双酚 A 苯环上氢的化学环境发生了变化, 5.43×10^{-6} 处的新峰为醇羟基的化学位移,亚甲基和环氧环上氢的化学环境发生变化,其在化学位移为 4.02×10^{-6} 与 4.08×10^{-6} 处出现新峰。

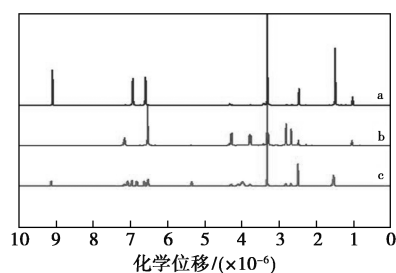


图 3 双酚 A(a)、间苯二酚二缩水甘油醚(b)和 EP₁(c)的 ¹H-NMR 谱图

图 4 为 EP₁、EP₂、EP₃、EP₄ 和 EP₅ 的 ¹H-NMR 谱图。由图可见,以化学位移 1.5×10^{-6} 的甲基积分(6.00)为基准进行积分,对比化学位移为 9.11×10^{-6} 处酚羟基氢的积分面积与化学位移为 2.61×10^{-6} 和 2.82×10^{-6} 处环氧环上氢的积分面积,可知 0~2h 内反应物消耗较快形成低分子量的聚合物且消耗量近似为 1:1,属于 ABA 型交替共聚,2~5h 时间段内间苯二酚二缩水甘油醚的消耗量稍过量于双酚 A,因此可能聚合过程中存在 ABB 型自聚合^[17]。

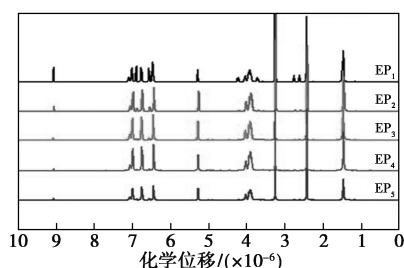


图 4 EP₁、EP₂、EP₃、EP₄ 和 EP₅ 的 ¹H-NMR 谱图

为了探究聚合反应过程,可由反应物间苯二酚二缩水甘油醚与双酚 A 比值的变化来进行判断,结果见表 1。

表 1 核磁共振氢谱图中不同反应时间下酚羟基与环氧基团的比值

	EP ₁	EP ₂	EP ₃	EP ₄	EP ₅
酚羟基	0.81	0.24	0.23	0.14	0.13
环氧基团	0.80	0.23	0.20	0.11	0.10

2.4 DSC 分析

EP₀、EP₁、EP₂、EP₃ 和 EP₄ 的 DSC 曲线见图 5。

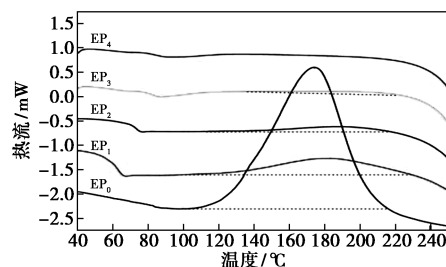


图 5 EP₀、EP₁、EP₂、EP₃ 和 EP₄ 的 DSC 曲线图

由图可知,聚合物的玻璃化转变温度 T_g 范围为 70~95℃。聚合反应发生在 100~230℃ 之间,在此范围内有一个放热峰代表着每个时间段的反应焓,图中所示从 0~4h 期间反应焓从 132.5J/g 减少为 1.95J/g,到达 4h 后聚合反应基本完成,聚合物分子量也达到最大值。0~1h 内反应焓值最大,可知反应物小分子间苯二酚二缩水甘油醚与双酚 A 发生反应形成低分子量的聚合物,1~2h 反应过程中反应焓变低可能是低分子量的聚合物增链反应,直到反应焓变为零,聚合物分子量增大到一定值^[18-19],此 DSC 结果与 GPC 结果相一致。

2.5 TG/DTG 分析

EP₄ 的 TG/DTG 曲线见图 6。

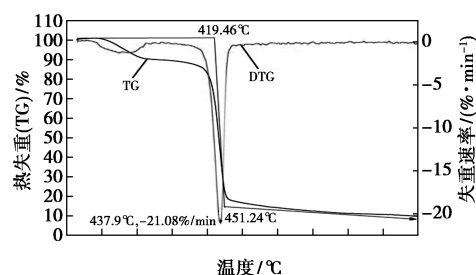


图 6 EP₄ 的 TG/DTG 曲线图

由图可见,热失重曲线显示 EP₄ 的质量损失主要发生在 3 个温度处,105℃ 处质量损失 10.80%,214℃ 处质量损失 5.37%,402℃ 处质量损失为 68.83%。105℃ 处质量损失 10.80% 是因为聚合物中水、DMF 溶剂残留加热挥发所致,214℃ 是聚合反应过程中有双酚 A 残留,加热分解导致样品质量损失 5.37%,402℃ 是 EP₄ 发生急剧热分解,与醚键的热分解温度一致^[20]。

3 结论

间苯二酚二缩水甘油醚与双酚 A 在加料比为

1:1下发生逐步缩聚反应,其重均分子量可达到106000。FT-IR与 ^1H -NMR分析显示,反应中聚合物链以ABA交替共聚物或ABB环氧自开环形成的含醚聚合物两种方式进行增链反应,且先形成低分子量的聚合物,之后低分子量的聚合物发生增链形成高分子量的聚合物。通过DSC分析可知随着反应的进行,聚合物的反应热焓逐渐减小,且在4h时分子量达到最大值;最终形成的聚合物EP₄的玻璃化转变温度 T_g 为95℃,分解温度为402℃,这是醚键的热分解断裂温度,因此聚合物的热稳定性较好。

参考文献

- [1] Arribas C, Sepúlveda L, Salom C, et al. Morphology effect on the hydrothermal ageing of a thermoplastic modified epoxy thermoset[J]. *Polymer Engineering & Science*, 2007, 47(6): 960-968.
- [2] Blanco M, López M, De Arcaya P A, et al. Thermoplastic-modified epoxy resins cured with different functionalities amine mixtures; morphology, thermal behavior, and mechanical properties[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2009, 114(3): 1753-1760.
- [3] Komatsu H, Hino T, Endo T, et al. Novel thermally latent self-crosslinkable copolymers bearing oxetane and hemiacetal ester moieties; the synthesis, self-crosslinking behavior, and thermal properties[J]. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 2005, 43(18): 4260-4270.
- [4] Zhang B, Kowsari K, Serjouei A, et al. Reprocessable thermosets for sustainable three-dimensional printing[J]. *Nat Commun*, 2018, 9: 1831.
- [5] Celebi O, Lee C H, Lin Y, et al. Synthesis and characterization of polyoxazoline-polysulfone triblock copolymers[J]. *Polymer*, 2011, 52(21): 4718-4726.
- [6] Wen C S. Synthesis and characterization of phenoxy resins prepared from diglycidyl ether of bisphenol A and various aromatic dihydroxyl monomers[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 1999, 73(12): 2369-2376.
- [7] Perry W O. Process for reacting a phenol with a vicinal epoxy compound in the presence of phosphorus of carbon containing acid, ester or acid ester; US 3948855[P], 1976-04-06.
- [8] Nelson E J, Foulger S H, Smith D W, et al. Semi-fluorinated epoxy thermoplastics containing the α -methylstilbene linkage[J]. *High Performance Polymers*, 2001, 13(3): 101-107.
- [9] Morinaga H, Ujihara Y, Yuto N, et al. Controlled polymerization of epoxides: metal-free ring-opening polymerization of glycidyl phenyl ether initiated by tetra-*n*-butylammonium fluoride in the presence of protic compounds[J]. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 2011, 49(24): 5210-5216.
- [10] White J E H, Pews A P, Kram R G, et al. A new class of epoxy-based thermoplastics[J]. *Journal of Polymer Science: Part A Polymer Chemistry*, 1996, 34(14): 2967-2973.
- [11] Blanco M, López M, Fernández R, et al. Thermoplastic-modified epoxy resins cured with different functionalities amine mixtures; kinetics and miscibility study[J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2009, 97: 969-978.
- [12] Krishnan G S, Thomas P, Murali N, et al. Synthesis, characterization, and thermomechanical properties of poly(acrylonitrile-co-2,3-dimethyl-1,3-butadiene-co-itaconic acid) as carbon fibre polymer precursors[J]. *RSC Advances*, 2016, 6: 6182-6190.
- [13] Shchukina O I, Zaitirakha A V, Smolenkov A D, et al. Anion exchangers with branched functional ion exchange layers of different hydrophilicity for ion chromatography[J]. *Journal of Chromatography A*, 2015, 1408: 78-86.
- [14] Song S, Xing Z, Cheng Z, et al. Functional polyethylene with regularly distributed ester pendants via ring-opening metathesis polymerization of ester functionalized cyclopentene; synthesis and characterization[J]. *Polymer*, 2017, 129: 135-143.
- [15] Penoff M E, Papagni G, Yañez M J, et al. Synthesis and characterization of an epoxy based thermoset containing a fluorinated thermoplastic[J]. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 2007, 45(19): 2781-2792.
- [16] Naumann S, Thomas A W, Dove A P, et al. *N*-heterocyclic olefins as organocatalysts for polymerization preparation of well-defined poly(propylene oxide)[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2015, 54(33): 9550-9554.
- [17] Caroselli C D, Pramanik M, Achord B C, et al. Molecular weight effects on the mechanical properties of novel epoxy thermoplastics[J]. *High Performance Polymers*, 2012, 24(3): 161-172.
- [18] Dello Iacono S, Martone A, Pastore A, et al. Thermally activated multiple self-healing diels-alder epoxy system[J]. *Polymer Engineering & Science*, 2017, 57(7): 674-679.
- [19] Yin Y, Liu M, Wei W, et al. DGEBA/imidazolium ionic liquid systems; the influence of anions on the reactivity and properties of epoxy systems[J]. *Journal of Adhesion Science and Technology*, 2017, 32(10): 1114-1127.
- [20] Siddiqi H M, Siraj A, Khalid N, et al. Thermally stable epoxy polymers from new tetraglycidyl amine-based resin[J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2018, 132(1): 205-214.