

低 温 快 速 固 化 环 氧 树 脂 胶 粘 剂 的 研 制 *

沈灿军, 罗 炎

(桂林电子科技大学 材料科学与工程研究中心, 广西 桂林 541004)

摘要:以季戊四醇和巯基丙酸为原料合成了季戊四醇四巯基丙酸酯(PTM),与环氧树脂(EP828)扩链反应制得六元硫醇。为了能调制出满足不同环境温度的低温快速固化剂,研究了环氧树脂/六元硫醇/间苯二甲胺(EP828/六元硫醇/mXDA)混合体系的凝胶时间、玻璃化温度、热失重性能和力学性能等特性。研究结果表明,随着六元硫醇摩尔分数的增加,固化体系凝胶化时间明显缩短,固化物韧性增加。与此同时,随着碳硫弱共价键数量逐步增多,固化物力学性能略有降低、耐热性能迅速下降。

关键词:六元硫醇;环氧树脂;室温固化

中图分类号:TQ 323.5 文献标识码:A 文章编号:0258 - 7971(2008)S2 - 0347 - 05

环氧树脂是一类重要的热固性树脂,具有较高的力学、电气和耐热性能,作为高性能复合材料的树脂基体在机械、电子、航空和船舶工业等领域广泛应用^[1]。在环氧树脂应用中,固化剂占有十分重要的位置,环氧树脂固化剂品种繁多,目前低温型固化剂普遍使用脂肪族多胺类固化剂,其毒性较大,对人体皮肤刺激性强烈,与环氧树脂反应体系放热量大、适用期短、固化物柔性差。硫醇在叔胺类固化促进剂的作用下,可以在-20℃的条件下快速固化环氧树脂,目前制取硫醇固化剂多用巯基丙酸酯化^[2]。文献报道^[3]硫醇配以少量叔胺即可作为固化剂使用,但其分子量小、气味大、黏度低;而将硫醇与少量的环氧树脂进行扩链反应,得到的多元硫醇分子量提高,气味减小,黏度适中,不过分流淌,使用方便。为了能调制出满足不同环境温度的快速固化剂,我们将六元硫醇/间苯二甲胺混合固化剂与环氧树脂配合使用,讨论了混合体系中六元硫醇摩尔分数对固化体系凝胶时间、玻璃化温度、耐热性能和力学性能的影响。

1 实 验

1.1 实验原料 3-巯基丙酸,分析纯,Aldrich公司;季戊四醇,化学纯,国药集团化学试剂有限公司;

司;苄基二甲胺,分析纯,国药集团化学试剂有限公司;对甲苯磺酸,分析纯,国药集团化学试剂有限公司;环氧树脂(EP828),工业级,壳牌公司;间苯二甲胺(mXDA),工业级,伊藤忠富隆达化工株式会社。

1.2 实验仪器及测试方法

1.2.1 红外光谱 德国 BRUKER 公司的 TENSOR27型傅立叶变换红外光谱仪,采用反射法进行扫描。

1.2.2 核磁共振氢谱 德国 BRUKER 公司的 AVANCE/500M型核磁共振仪,溶剂采用氯仿。

1.2.3 凝胶时间 采用 GB/T12007.7—1989 的方法测试凝胶时间^[4]。

1.2.4 玻璃化温度 德国耐驰公司的 Phoenix 204型差热分析仪,第1次扫描温度范围25~250℃,升温速率为10℃/min,第2次扫描温度范围为-60~200℃,升温速率为10℃/min,于第2次扫描读取数据。

1.2.5 硬度测试 日本岛津 HV - 1000 显微硬度计,载荷为10g

1.2.6 TG测试 按表1配制胶液后固化24 h,粉碎,取约6mg样品在北京光学仪器厂 WCT - 2A型微机差热天平上测试,氮气流(30 mL/min),升温

* 收稿日期:2008-11-

作者简介:沈灿军(1984-),男,江苏人,硕士生,主要从事高分子材料合成与加工方面的研究。

通讯作者:罗炎,youngliao@vip.sina.com

速率为 10 /min,从 30 升至 650 .

1.2.7 剪切强度 将表 1 配制的胶液搅拌均匀涂在铁片上,然后将铁片搭接,搭接面积约 4 mm × 12 mm,25 固化 24 h,再在 WDW - E100 型万能拉伸实验仪上进行拉伸试验,测试温度 25 ,拉伸速度 5 mm/min.

1.2.8 弯曲强度及弯曲模量 将表 1 配制的胶液真空脱气下搅拌均匀,注入模具中, 25 /24 h + 60 /2 h 的固化条件固化. 样条尺寸为 4.5 mm × 6.5 mm × 50 mm, 样条打磨后, 再在 WDW - E100 型万能拉伸实验仪上进行弯曲试验, 加载速度为 5 mm /min, 跨距 45 mm.

1.3 PTM 的合成和表征 在装有机械搅拌、温度计、回流冷凝管的 250 mL 三口烧瓶中, 加入 20 g 季戊四醇, 69 g 3 - 硫基丙酸, 160 mL 甲苯和 0.89 g 对甲苯磺酸, 115 回流分水反应 2 h, 采用装有吸水剂的索氏抽提器脱水 2 h, 冷却, 过滤, 去离子水洗至中性, 减压蒸馏出溶剂, 得无色透明粘稠状液

体四巯基丙酸季戊四醇酯 (PTM), 合成反应式见图 1.

从图 2 红外光谱图可以看出, 2570 cm⁻¹ 为 —SH (巯基) 基团的伸缩振动峰, 1750 cm⁻¹ 为 C = O (羰基) 的伸缩振动峰. 图 3 是 PTM 的质子核磁共振图, 图中的 δ = 3.56 ~ 3.65 (5 号) 是季戊四醇的亚甲基共振峰, 根据酯化前后的亚甲基¹H NMR 峰面积, 计算出采用新工艺合成的季戊四醇四巯基丙酸酯的羟基酯化率为 98.2%, 比文献 [5] 报道的酯化率 (91%) 高出 7% 左右.

1.4 扩链反应 称取 35 g PTM 和 10 g EP828 置于烧瓶中, 加热到 100 反应 1 h, 冷却, 得黏稠状的六元硫醇. 反应式见图 4.

1.5 固化体系制备 于室温下, 将 EP828 / 六元硫醇 / mXDA 按设定的比例混合 (表 1), 一部分用于测量凝胶化时间, 另一部分用于制备固化物, 测量其力学性能.



图 1 PTM 的合成路线

Fig. 1 Synthetic route of PTM

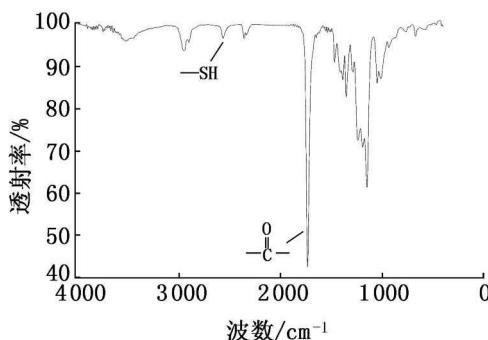


图 2 PTM 的红外光谱图

Fig. 2 IR Spectrum of PTM

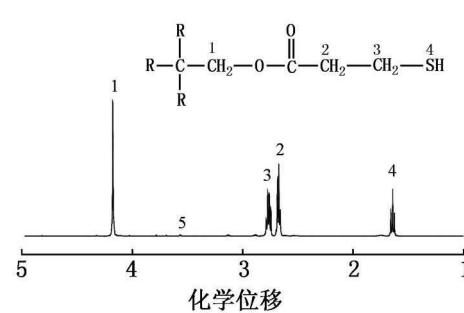


图 3 PTM 的核磁共振图

Fig. 3 HNMR Spectrum of PTM

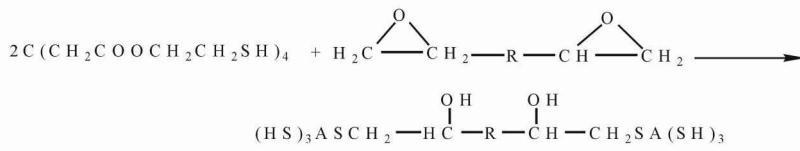


图 4 六元硫醇的扩链反应式

Fig. 4 Preparation of hexabasic mercaptan from Extension - chain reaction

表 1 固化剂与环氧树脂的配比(质量比)

Tab 1 The mixture ratio of curing agent and epoxy resin

固化剂	a	b	c	d	e
EP828	100	100	100	100	100
六元硫醇	0	25	50	75	100
BDMA	0	1.25	2.5	3.75	5
MXDA	18	13.5	9	4.5	0
x(六元 硫醇)%	0	25	50	75	100

2 结果与讨论

2.1 凝胶时间 从图 5 可以看出,随着固化体系中六元硫醇摩尔分数的增加,固化体系凝胶时间逐渐加快。多元硫醇摩尔分数从 0% 增加到 50%,凝胶时间加快迅速,从 50% 增加到 100%,凝胶时间加快缓慢。0 条件下,六元硫醇摩尔分数为 100% 时的凝胶时间是 100 min,是摩尔分数为 0 时的凝

胶时间的 1/11; 25 条件下,六元硫醇摩尔分数为 100% 时的凝胶时间是 10 min,是摩尔分数为 0 时的凝胶时间的 1/25。显然,调整六元硫醇、间苯二甲胺的比例,可以调整固化体系的凝胶化时间。

2.2 玻璃化温度 从图 6 可以看出,随着固化体系中六元硫醇摩尔分数的增加,固化体系玻璃化温度逐渐降低。六元硫醇摩尔分数为 0 时的玻璃化温度是 124.8,摩尔分数为 100% 时的玻璃化温度是 47.5,降低了 62%。显然,随着固化体系中碳硫弱共价键数量逐步增多,增加了固化物中分子链段的柔顺性。

2.3 硬度 图 7 可以看出,随着固化体系中六元硫醇摩尔分数的增加,固化体系维氏硬度逐渐降低。六元硫醇摩尔分数为 0 时的硬度是 29.92 HV,摩尔分数为 100% 时的硬度是 11.59 HV,降低了 61%。同样,随着固化体系中碳硫弱共价键数量逐步增多,碳氮键逐渐被碳硫健取代,增加了固化物分子链段的柔顺性。

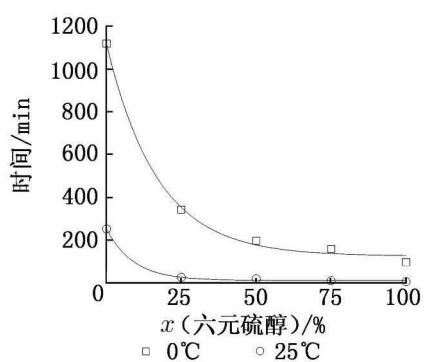


图 5 六元硫醇摩尔分数对固化体系凝胶时间的影响

Fig 5 Influence of the content of hexabasic mercaptan on the gel time of curing systems

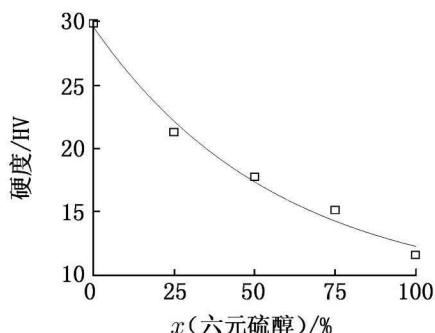


图 7 六元硫醇摩尔分数对固化物硬度的影响

Fig 7 Influence of content of hexabasic mercaptan on

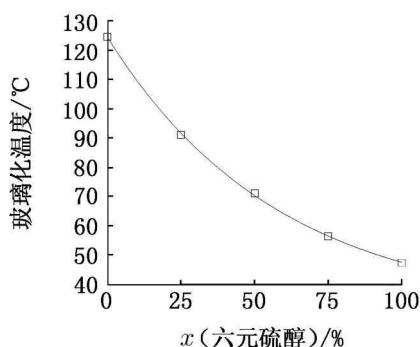


图 6 六元硫醇用量对固化物玻璃化温度的影响

Fig 6 Influence of content of hexabasic mercaptan on T_g of cured systems
hardness degree of cured system

2.4 热重分析 聚合物材料热稳定性主要从 3 个方面考虑: 起始失重温度; 50% 失重温度; 高温残重。由表 2 可以看出,随着固化体系中六元硫醇摩尔分数的增加,固化树脂 t_{onset} , t_{50} 和 R_{600} 的残余率逐渐降低。六元硫醇摩尔分数 0 时的固化树脂起始热分解温度是 250, 50% 失重温度是 450, 600 残重是 7.6%; 摩尔分数 100% 时的起始热分解温度是 65, 50% 失重温度是 362, 600 残重是 0.2%。热重分析试验充分显示,随着固化

体系中碳硫弱共价键数量逐步增多,碳氮键逐渐被碳硫健取代,固化物中分子链段的柔顺性逐步增加,固化树脂的耐热性迅速降低.

表 2 固化物的热重分析

Tab. 2 The TG analysis of cured systems

x (六元硫醇) /%	t_{onset}	t_{50} /	R_{600} /%
0	248	457	7.6
25	153	435	4.3
50	113	422	3.8
75	79	384	1.5
100	65	362	0.2

t_{onset} :固化树脂的起始热分解温度; t_{50} :固化树脂的 50% 失重温度;
 R_{600} :固化树脂在 600℃ 时的残重

2.5 力学性能 从图 8(a)可以看出随着固化体系中六元硫醇摩尔分数的增加,固化体系的剪切强度呈逐渐下降的趋势. 六元硫醇摩尔分数为 0 时的剪切强度是 7.59 MPa, 摩尔分数为 100% 时的剪切强度是 6.0 MPa, 降低了 20%. 从图 8(b)与(c)可以看出随着固化体系中六元硫醇摩尔分数的增加, 固化体系的弯曲强度及弯曲模量呈逐渐下降的趋势. 六元硫醇摩尔分数为 0 时的弯曲强度是

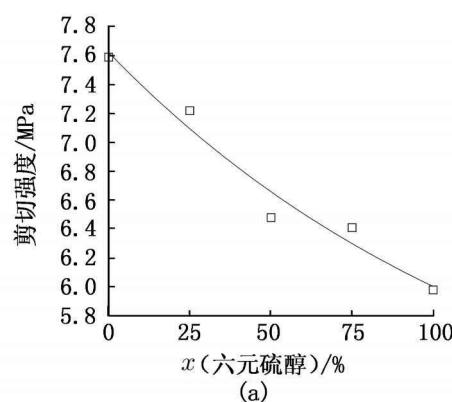
106 MPa, 摩尔分数为 100% 时的弯曲强度是 153 MPa, 降低了 30%; 六元硫醇摩尔分数为 0 时的弯曲模量是 3.8 GPa, 摩尔分数为 100% 时的弯曲模量是 2.86 GPa, 降低了 25%. 碳硫键的键能略小于碳氮键的键能, 随着固化体系中碳硫弱共价键数量逐步增多, 碳氮键逐渐被碳硫健取代, 力学性能略有降低.

3 结 论

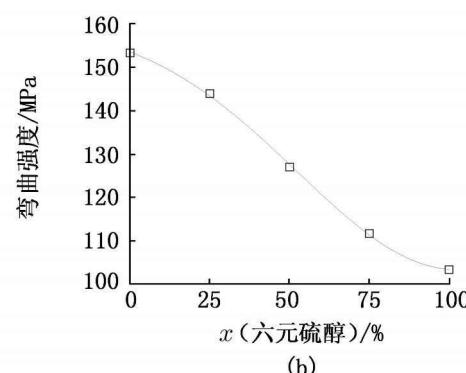
(1) 在实验中采用改良的合成工艺, 可以提高反应单体季戊四醇羟甲基的酯化率, 本实验季戊四醇羟甲基酯化率是 98.2%.

(2) 随着固化体系中六元硫醇摩尔分数的增加, 凝胶时间逐渐加快, 可以通过改变六元硫醇 间苯二甲胺比例来调整凝胶时间, 以满足不同环境温度下实际应用的需要.

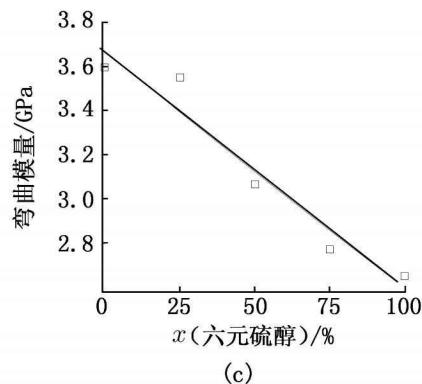
(3) 尽管增加六元硫醇 间苯二甲胺混合物中六元硫醇的比例可以缩短固化体系的凝胶化时间, 但是却是以牺牲固化物力学性能、耐热性能换来的, 因此在根据应用环境调整凝胶化时间, 还需考虑确保足够的力学性能和耐热性能.



(a)



(b)



(c)

图 8 六元硫醇用量对固化物力学性能的影响

Fig. 8 Influence of content of hexabasic mercaptan on mechanical properties of cured systems

参考文献:

- [1] FRIGONE ME, MASCIA CIACIENO. Oligomeric and polymeric modifiers for toughening of epoxy resin [J]. European Polymer Journal, 1995, 31(11): 1021-1029.
- [2] 孙曼灵. 环氧树脂应用原理与技术 [M]. 北京: 机械工业出版社, 2002.
- [3] 康富春, 张宏伟. 硫醇固化剂的合成和应用 [J]. 热固性树脂, 2006, 21(3): 15-16, 19.
- [4] GB/T 12007.7—1989, 环氧树脂凝胶时间测定方法 [S].
- [5] 陈伟伟. 硫基化合物的合成及光固化机理的研究 [D]. 西安: 西北工业大学, 2007.

Development of epoxy resin adhesive with fast-curing feature at low temperature

SHEN Can-jun, LUO Yan

(Research Center of Material Science and Engineering, Guilin University of Electronic Technology, Guilin 541004, China)

Abstract: Pentaerythritol tetrakis(3-mercaptopropionate) (PTM) was prepared from pentaerythritol and mercaptopropionic acid, then was reacted with epoxy resin to yield hexabasic mercaptan with longer extension-chain. In order to formulate fast-curing hardeners suitable for various environment temperatures, the gel time, glass transition temperature and mechanical properties of the mixed system of epoxy resin / hexabasic mercaptan / mXDA are investigated. The results show that the cured system processes characters following below. When content of hexabasic mercaptan of cured system increases, the gelation reaction speeds up obviously and the flexibility increases. When the amount of carbon-sulfur covalent bond of the cured system gradually increases, mechanical properties slightly decrease and heat resistance declines rapidly.

Key words: hexabasic mercaptan; epoxy resin; low temperature, gel time

*(上接第 346页)

Two simplified computing methods of uncertainty degree in the experiment of Newton's rings

HE Xijia

(College of Physics and Electronic Engineering Qujing Normal University, Qujing 655000, China)

Abstract: Uncertainty degree is a difficulty in teaching physical experiment of college. Two computing methods of uncertainty degree in the experiment of Newton's rings is introduced, one is the data to be independent and the other is to be related. These may help students to understand how to calculate the uncertainty degree.

Key words: Newton's rings; uncertainty degree; be independent; be related