

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2016.05.004

2,6-萘二羧酸改性双酚 A 环氧树脂的性能^{*}

夏海^{1,2}, 孟军虎¹, 王宏刚¹

(1. 中国科学院兰州化学物理研究所, 固体润滑国家重点实验室, 兰州 730000; 2. 中国科学院大学, 北京 100049)

摘要: 用 2,6-萘二羧酸 (NDCA) 对双酚 A 环氧树脂进行改性, 研究了 NDCA 加入量对双酚 A 环氧树脂黏度、耐热性和力学性能的影响。结果表明, NDCA 能提高环氧树脂的储能模量和玻璃化转变温度, 玻璃化转变温度最高达到 113℃。NDCA 的质量分数小于 0.5% 时, 改性环氧树脂的断裂伸长率随着 NDCA 加入量的增加逐渐提高, 最高达 12%。结合傅立叶变换红外光谱测试, 提出了 NDCA 改性双酚 A 环氧树脂的机理, 并对改性环氧树脂性能增强的机理进行了探讨。

关键词: 2,6-萘二羧酸; 双酚 A 环氧树脂; 耐热性; 力学性能; 动态热机械分析

中图分类号: TQ323.5 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2016)05-0015-04

Properties of Bisphenol A Epoxy Resin Modified by 2, 6-Naphthalenedicarboxylic Acid

Xia Hai^{1,2}, Meng Junhu¹, Wang Honggang¹

(1. State Key Laboratory of Solid Lubrication, Lanzhou Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, China;

2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: Bisphenol A epoxy resin was modified by 2,6-naphthalenedicarboxylic acid (NDCA). The effects of the content of 2,6-naphthalenedicarboxylic acid on the viscosity, heat resistance and mechanical properties of modified resin were studied. As a result, the storage modulus and glass transition temperature of epoxy resin increase with increasing the content of NDCA, the maximum glass transition temperature of modified resin reaches 113℃. Elongation at break is improved when the content of NDCA is between 0–0.5 wt%. The modification mechanism was proposed based on the Fourier transform infrared spectrometer and the reason of performance improvement was analysed.

Keywords: 2,6-naphthalenedicarboxylic acid; bisphenol A epoxy resin; heat resistance; mechanical property; dynamic mechanical analysis

环氧树脂因具有较好的粘附性能、优良的力学性能、化学稳定性和成本低廉等特性, 广泛应用于胶粘剂、涂料、机械和电子封装等领域^[1-2]。由于环氧树脂具有较高的交联密度, 其韧性较差。关于改善环氧树脂韧性的研究较多, 这些方法包括加入橡胶弹性体^[3]、热塑性树脂^[4]或液晶高分子^[5]等形成两相结构, 通过两相界面间的相互作用或者第二相粒子的形变以吸收能量, 从而提高环氧树脂的韧性; 也有其它高分子与环氧树脂形成互穿或半互穿网络以增强其韧性的报道^[6-7]; 或者向环氧树脂分子结构中引入柔性链段或者用超支化聚合物改性以提高其韧性^[8-10]。此外, 环氧树脂的耐热性也是大家所关注的一个问题。提高环氧树脂耐热性的方法主要有 3 种, 包括提高交联密度^[11]、引入极性基团^[12]和增加分子链刚性^[13-14]。2,6-萘二羧酸 (NDCA) 分子具有刚性的平面结构, 两端的两个羧基又可以提供与环氧树脂的交联位点, 所以, 笔者利用 NDCA

对环氧树脂进行了改性, 以增加其耐热性, 同时研究了此改性方法对环氧树脂力学及阻尼性能的影响。

1 实验部分

1.1 主要原材料

双酚 A 环氧树脂: E-51, 环氧值 0.54, 工业级, 南通星辰合成材料有限公司;

辛基缩水甘油醚: 工业级, 安徽新远化工有限公司;

三乙烯四胺: 分析纯, 国药集团化学试剂有限公司;

异氰酸二胺: 99%, 百灵威科技有限公司;

NDCA: 99%, 梯希爱 (上海) 化成工业发展有

^{*} 甘肃省重大科技专项计划 (1302GKDE008)

联系人: 孟军虎, 研究员, 博士生导师, 研究方向为金属基和无机非金属基复合材料

限公司。

1.2 主要仪器及设备

傅立叶变换红外光谱 (FTIR) 仪: Nexus870 型, 美国尼高力仪器公司;

黏度计: DV- II +PRO 型, 美国 Brookfield 公司;

微机控制万能试验机: WDW-200 型, 深圳市新三思材料检测有限公司;

动态热机械分析仪: DMA 242c 型, 德国耐驰公司;

扫描电子显微镜 (SEM): JSM-5600LV 型, 日本电子光学公司。

1.3 试样制备

(1) NDCA 改性环氧树脂及改性环氧树脂的稀释。

首先将环氧树脂在 150℃ 加热搅拌 5 min, 按质量分数 0.1%, 0.3%, 0.5%, 0.8% 分别加入 NDCA, 在 150℃ 下磁力搅拌、恒温密闭反应, 直到混合物中没有 NDCA 粉末沉淀, 并在混合物中用 FTIR 检测不到 NDCA 为止。待冷却后, 向反应后的环氧树脂中加入质量分数 10% 的异辛基缩水甘油醚, 搅拌均匀。

(2) 环氧树脂的固化。

以异氰酸二胺和乙烯四胺为主要成分制备复合固化剂, 与稀释后的改性环氧树脂以化学计量比混合。充分搅拌后抽真空 30 min, 浇铸到不锈钢模具中, 首先在室温下固化 24 h, 然后在 80℃ 固化 16 h, 3~5 d 后脱模。同样的工艺以未改性的环氧树脂做空白对照试验。

1.4 测试与分析

FTIR 分析: 将改性后的环氧树脂均匀涂抹在 KBr 晶体窗片上, 在 FTIR 仪上测试, 扫描范围为 4700~400 cm^{-1} , 分辨率为 0.125 cm^{-1} , 采用盐酸丙酮法^[15]测定改性环氧树脂的环氧值;

黏度测试: 测试温度为 30℃;

拉伸强度按 GB/T 2567-2008 测试;

动态热机械分析: 升温速率为 5℃/min, 加载频率为 1 Hz, 测试模式为三点弯曲模式, 试样尺寸为 60 mm × 10 mm × 4 mm。

2 结果与讨论

2.1 NDCA 改性环氧树脂的结构和改性机理

图 1 显示改性前后环氧树脂的 FTIR 谱图。由图 1 可以看出, 改性后的环氧树脂在 1720 cm^{-1} 处出现酯基的吸收峰, 这说明 NDCA 和环氧树脂发

生了酯化反应。FTIR 谱图中, 其它各主要吸收峰有 3500 cm^{-1} O—H 的伸缩振动; 3055 cm^{-1} 芳环 C—H 伸缩振动; 1684 cm^{-1} 和 1036 cm^{-1} C—O—C 的不对称伸缩振动和对称伸缩振动; 2966, 2872, 2927 cm^{-1} 甲基和亚甲基的伸缩振动; 1607, 1509, 1455 cm^{-1} 苯环骨架伸缩振动; 914 cm^{-1} 环氧基的伸缩振动^[16]。

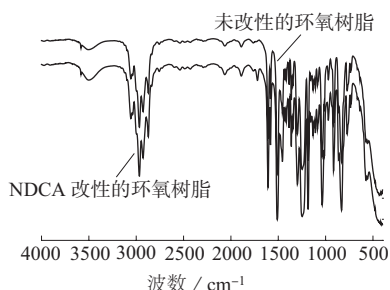


图 1 改性前后环氧树脂的 FTIR 谱图

环氧基容易与具有活泼氢的化合物发生开环反应, 并且羧基和环氧基的反应具有高度的选择性, 只有当羧酸过量时, 才会发生羧基和羟基之间的酯化反应。图 2 为 NDCA 与环氧树脂的反应方程式。此实验中, 环氧基远远过量, 所以认为在此实验中酯化反应发生在 NDCA 的羧基和环氧树脂的环氧基之间, 羧基和羟基的酯化反应基本不发生, 如图 2a。此外, 在高温条件下, 环氧树脂的羟基和环氧基还会发生自交联反应, 如图 2b。

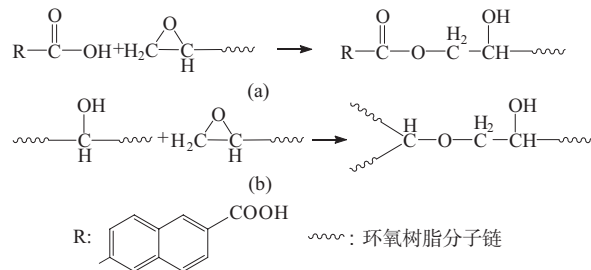


图 2 NDCA 与环氧树脂反应方程式

2.2 NDCA 含量对环氧树脂黏度和环氧值影响

由于环氧基和羧基发生了酯化反应, 所以改性环氧树脂的环氧值减小, 随着 NDCA 加入量的增加, 环氧值逐渐减小。表 1 列出了不同质量分数的 NDCA 改性环氧树脂的环氧值和黏度数据。由表 1 看出, 改性环氧树脂的黏度随着 NDCA 加入量的增大而增加, 这是由于 NDCA 与环氧树脂的环氧基反应后使其分子量增大的缘故。另一方面改性过程中发生了交联反应, 包括羧酸和环氧树脂的交联反应和环氧树脂自身的交联反应。

2.3 NDCA 含量对环氧树脂力学性能的影响

图 3 为 NDCA 含量对改性环氧树脂拉伸强度

表 1 NDCA 含量对环氧树脂黏度和环氧值的影响

项目	NDCA 质量分数 / %				
	0	0.1	0.3	0.5	0.8
环氧值	0.54	0.54	0.53	0.53	0.52
黏度 / (mPa · s)(30℃)	5 563	5 960	6 652	9 108	10 070

和断裂伸长率的影响。环氧树脂经过 NDCA 改性后,拉伸强度有所下降。当 NDCA 质量分数为 0.5% 时,环氧树脂的拉伸强度有所上升,但当 NDCA 质量分数达到 0.8% 时,改性环氧树脂的拉伸强度又大幅下降,降幅达 11 %,由图 3 可以看到,当 NDCA 质量分数不大于 0.5% 时,改性环氧树脂的断裂伸长率随着 NDCA 加入量的增大逐渐增加,从未改性环氧树脂的 10% 增加到 12 %。这是由于 NDCA 改性环氧树脂后,在环氧树脂分子链上引入了萘环,分子空间位阻增加,阻碍了交联反应的进行,导致固化物交联密度降低,使环氧树脂分子链的自由体积变大,受外力作用后,分子链活动范围变大,因此断裂伸长率增加。交联密度的降低同时也导致环氧树脂拉伸强度下降。

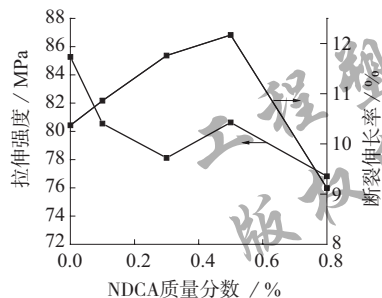


图 3 NDCA 含量对改性环氧树脂拉伸强度和断裂伸长率的影响

图 4 为未改性环氧树脂和改性环氧树脂 (NDCA 的质量分数为 0.5%) 的断口形貌。

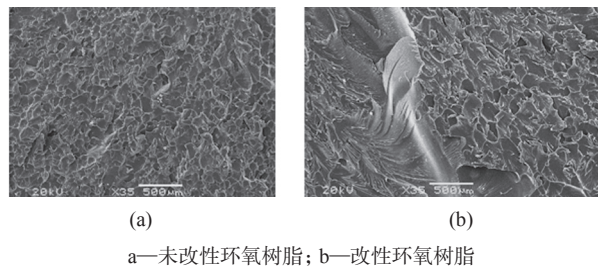


图 4 环氧树脂的断口形貌

从图 4 可以看到,改性后环氧树脂的断口相比于未改性环氧树脂更加粗糙,呈现更多更长的鳞片状形貌,具有更长的撕裂状边缘和许多凹坑,这些现象证明改性后环氧树脂的韧性得到了改善。当 NDCA 质量分数达到 0.8% 时,改性环氧树脂的断裂伸长率下降到 9%。因为当 NDCA 的质量分数小于 0.5% 时,环氧树脂的破坏强度大于屈服强度,所

以断裂伸长率一直是增加的。当 NDCA 质量分数大于 0.5%,环氧树脂的交联密度降低严重,导致强度剧烈下降,使环氧树脂的破坏强度小于屈服强度,分子链来不及发生大的形变就发生了断裂,所以,断裂伸长率下降。

2.4 NDCA 改性环氧树脂的动态热机械分析

由动态热机械分析能得到材料的储能模量和损耗因子随温度的变化曲线。储能模量能表征材料的刚性,损耗因子即为损耗角正切,可以表征材料阻尼性能的大小。损耗因子峰值温度可以视为材料的玻璃化转变温度。图 5 为 NDCA 加入量对改性环氧树脂储能模量和损耗因子的影响。由图 5a 看出,NDCA 改性有助于提高环氧树脂的刚性。虽然在 25 ~ 70℃ 范围内,当 NDCA 质量分数低于 0.8% 时,未改性环氧树脂的储能模量比改性环氧树脂高,但随着 NDCA 加入量的增加,改性环氧树脂的储能模量逐渐升高,当 NDCA 质量分数为 0.8% 时,改性环氧树脂的储能模量已高于未改性环氧树脂。由图 5 可以看到,改性环氧树脂的耐热性得到了明显的改善,以质量分数为 0.8% 的 NDCA 改性环氧树脂为例,当温度从 28℃ 增加到 90℃ 时,未改性环氧树脂的储能模量已下降了 76 %,而质量分数为 0.8% 的 NDCA 改性环氧树脂的储能模量仅仅下降了 32%。

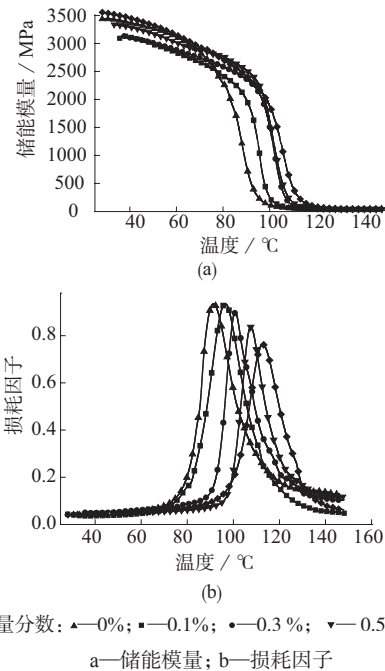


图 5 NDCA 加入量对改性环氧树脂储能模量和损耗因子的影响

从损耗因子曲线可以看到,随着 NDCA 加入量的增加,改性环氧树脂的玻璃化转变温度提高,损耗因子峰值降低,这说明材料的耐热性在提高而阻

尼性能下降。当 NDCA 质量分数为 0.8% 时,玻璃化转变温度提高了 22℃,而损耗因子峰值却降低了 0.18。表 2 列出了未改性及不同 NDCA 加入量改性环氧树脂的玻璃化转变温度和损耗因子峰值。因为萘环是刚性较强的基团,在环氧树脂分子中引入萘环,使分子链刚性增加,分子活动能力下降,所以改性环氧树脂的玻璃化转变温度升高。由于分子链刚性增强,故在外力作用下,分子链不易发生变形或蜷曲,故改性环氧树脂的储能模量得以提高。分子链活动能力的下降,导致其通过分子运动摩擦而耗散能量的能力降低,材料阻尼性能下降。

表 2 改性环氧树脂的玻璃化转变温度和损耗因子峰值

项目	NDCA 质量分数 / %				
	0	0.1	0.3	0.5	0.8
$T_g / ^\circ\text{C}$	91	96	101	108	113
损耗因子峰值	0.94	0.94	0.90	0.84	0.76

3 结论

(1) NDCA 能提高环氧树脂的刚性和耐热性,当 NDCA 质量分数为 0.8% 时,玻璃化转变温度提高了 22℃。改性环氧树脂在温度升高的过程中,刚性损失比未改性环氧树脂小。

(2) NDCA 的质量分数为 0~0.5% 之间时,改性环氧树脂的断裂伸长率随着 NDCA 含量的增加逐渐增加,最高达 12%。

(3) NDCA 改性环氧树脂主要发生羧基和环氧基的酯化反应以及部分交联反应。

参考文献

- [1] 赵志鸿,吕召胜,谈桂春,等. 2014 年我国热固性工程塑料进展[J]. 工程塑料应用,2015,41(4):124-133.
Zhao Zhihong, Lyu Zhaosheng, Tan Guichun, et al. Advance in the engineering thermosets of China in 2014[J]. Engineering Plastics Application, 2015, 41(4):124-133.
- [2] 洪彬,王天祯. 环氧树脂应用领域市场分析[J]. 热固性树脂, 2011, 26(3):54-58.
Hong Bin, Wang Tianzhen. Market analysis of epoxy applications[J]. Thermosetting Resins, 2011, 26(3):54-58.
- [3] 吴传芬,陈文静,林长红,等. 橡胶弹性体增韧环氧树脂的结构与性能研究[J]. 热固性树脂,2014,29(3):40-44.
Wu Chuanfen, Chen Wenjing, Lin Changhong, et al. Morphology and properties of rubber elastomer toughened epoxy resins[J]. Thermosetting Resins, 2014, 29(3):40-44.
- [4] 徐亚娟,刘少兵. 热塑性树脂增韧环氧树脂研究进展[J]. 热固性树脂,2010,25(6):43-47.
Xu Yajuan, Liu Shaobing. Research progress of thermoplastics toughened epoxy resins[J]. Thermosetting Resins, 2010, 25(6):43-47.
- [5] 强雪原,王汝敏,胡睿,等. 液晶化合物增韧改性耐高温环氧树脂的研究[J]. 中国塑料,2014,28(10):24-28.
Qiang Xueyuan, Wang Rumin, Hu Rui, et al. Research of liquid crystal compounds toughening heat resistance epoxy resin[J]. China Plastics, 2014, 28(10):24-28.
- [6] Cha J R, Gong M S. Preparation of epoxy / polyelectrolyte IPNs for flexible polyimide-based humidity sensors and their properties[J]. Sensors and Actuators B:Chemical, 2013, 178(3):656-662.
- [7] Balanuca B, Lungu A, Conicov I, et al. Novel bio-based IPNs obtained by simultaneous thermal polymerization of flexible methacrylate network based on a vegetable oil and a rigid epoxy[J]. Polymers for Advanced Technologies, 2015, 26(1):19-25.
- [8] 孙兰兰. 柔性脂肪侧链环氧树脂的合成、结构与性能研究[D]. 武汉: 武汉理工大学,2008.
Sun Lanlan. Study on synthesis, structure and peoperties of epoxy resin modified with aliphatic flexible side chains[D]. Wuhan :Wuhan University of Technology, 2008.
- [9] 张博,王汝敏,江浩,等. 超支化聚合物增韧改性环氧树脂的研究[J]. 工程塑料应用,2014,42(11):6-10.
Zhang Bo, Wang Rumin, Jiang Hao, et al. Study on toughening modification of epoxy resin modified by hyperbranched polymer[J]. Engineering Plastics Application, 2014, 42(11):6-10.
- [10] 陈健,杨云峰. 环氧树脂增韧改性研究进展[J]. 工程塑料应用, 2014, 42(5):130-133.
Chen Jian, Yang Yunfeng. Research progress in toughening and modifying of epoxy resin[J]. Engineering Plastics Application, 2014, 42(5):130-133.
- [11] Yu J W, Jung J, Choi Y M, et al. Enhancement of the crosslink density, glass transition temperature, and strength of epoxy resin by using functionalized graphene oxide co-curing agents[J]. Polymer Chemistry, 2016, 7(1):36-43.
- [12] Zhang Le, Wang Youchuan, Cai Xufu. Effect of a novel polysiloxane-containing nitrogen on the thermal stability and flame retardancy of epoxy resins[J]. J Therm Anal Calorim, 2016, doi: 10.1007/s10973-015-5224-6.
- [13] 张英,都佳,郝文涛. 我国环氧树脂耐热性研究进展[J]. 塑料助剂,2010(6):5-10.
Zhang Ying, Du Jia, Hao Wentao. Progress in modification of thermo resistance of epoxy resin in China[J]. Plastics Additives, 2010(6):5-10.
- [14] 任华,孙建中,吴斌杰,等. 一种新型含萘环结构高耐热型环氧树脂的合成[J]. 浙江大学学报:工学版,2007,41(5):848-852.
Ren Hua, Sun Jianzhong, Wu Binjie, et al. Synthesis of novel high heat resistant epoxy resin containing naphthyl structure[J]. Journal of Zhejiang University:Engineering Science, 2007, 41(5):848-852.
- [15] 陈平,刘胜平,王德中. 环氧树脂及其应用[M]. 北京: 化学工业出版社,2011.
Chen Ping, Liu Shengping, Wang Dezhong. Epoxy resins and their applications[M]. Beijing:Chemical Industry Press, 2011.
- [16] 袁骏. 红外光谱分析在环氧树脂与胺固化剂反应内的一些简单应用[J]. 上海涂料,2003,41(2):30-34.
Yuan Jun. A simple application of infrared spectroscopy analysis in the reaction of epoxy resin and amine hardener[J]. Shanghai Coatings, 2003, 41(2):30-34.