

丙烯酸酯嵌段共聚物合成及其改性环氧树脂的研究

王小兵^{1,2} 何尚锦² 张保龙² 郑威¹ 金子明¹

(1. 中国兵器工业集团第五三研究所, 济南 250031; 2. 南开大学化学系, 天津 300071)

摘要 通过原子转移自由基聚合反应合成了以丙烯酸正丁酯(nBA)、甲基丙烯酸甲酯(MMA)及甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA)为单体的嵌段共聚物,采用凝胶渗透色谱仪、核磁共振波谱仪和傅立叶红外光谱仪对嵌段共聚物的结构与组成进行了确定。然后用合成的嵌段共聚物对环氧树脂(EP)/4,4'-二氨基二苯甲烷体系进行增韧改性,采用动态热机械分析仪、冲击试验机和扫描电子显微镜对增韧效果进行了表征并对增韧机理做了初步分析。结果表明,嵌段共聚物的加入对体系的主转变温度和模量影响不大;在嵌段共聚物中MMA与nBA的物质的量之比为1:1时,嵌段共聚物在EP固化时发生微相分离,缺口冲击强度明显提高。

关键词 环氧树脂 增韧 嵌段共聚物 原子转移自由基聚合

环氧树脂(EP)具有优良的热性能、耐化学腐蚀性、尺寸稳定性及高强度、高模量等性能,在航天、汽车制造等行业被广泛用作粘合剂、金属底漆、防腐涂料等。但是,EP本身的脆性大大限制了它的应用,所以EP的增韧一直是高分子科学领域的重要课题^[1-4]。其中,具有核壳结构的聚丙烯酸酯弹性粒子增韧EP是一个重要研究方向^[5]。一般采用具有橡胶特性的聚丙烯酸正丁酯(PnBA)作为核,采用与EP具有一定相容性的聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)、聚丙烯腈等作为壳。为了增加粒子与EP基体的界面结合力,壳层中有时还加入带有环氧基团的甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA),以实现粒子与EP基体的化学键合。

嵌段共聚物分子链中的不同链段往往具有不同的热力学性质,这就导致嵌段共聚物在成型、共混、溶解时发生相分离,但由于不同链段间有化学键相连,故相分离又受到限制^[6],嵌段共聚物的物理行为是通过嵌段共聚物的分子自组装实现的。近些年来,大分子自组装概念的提出和发展为EP改性开辟了一条新的途径^[7]。

笔者采用原子转移自由基聚合反应(ATRP)合成了甲基丙烯酸甲酯(MMA)、GMA和丙烯酸正丁酯(nBA)的嵌段共聚物(BMG)。然后以合成的嵌段共聚物为改性剂,对EP/4,4'-二氨基二苯甲烷(DDM)固化体系进行增韧改性,并对其冲击性能等做了系统研究。

1 实验部分

1.1 原材料

MMA、nBA: 分析纯,使用前经5%的NaOH溶液洗涤3次,蒸馏水洗涤3次,无水CaCl₂浸泡,

CaH₂除水,减压蒸馏纯化,低温密封保存,天津化学试剂一厂;

GMA: 分析纯,在适量对苯二酚、沉降硫及少量铜丝存在下,减压蒸馏,低温密封保存,天津化学试剂研究所;

苯甲醚: 分析纯, CaH₂除水,搅拌12 h后,减压蒸馏纯化,天津化学试剂一厂;

CuBr、CuCl: 自制;

α -溴代丙酸乙酯: 分析纯,美国Acros公司;

α -'联吡啶(bpy): 分析纯,上海化学试剂公司;

EP: E-51,工业级,岳阳化工厂;

DDM: 化学纯,北京医药集团公司。

1.2 仪器、设备

核磁共振波谱(¹H NMR)仪: Mercury-Vx 300型,美国Varian公司;

傅立叶红外光谱(FTIR)仪: Bio-Rad FTS135型,美国伯乐公司;

凝胶渗透色谱(GPC)仪: Waters 208型,美国Waters公司;

冲击试验机: Charpy X CJ-500型,河北承德材料实验机厂;

动态热机械分析(DMA)仪: DMA242型,德国Netzsch公司;

扫描电子显微镜(SEM): XL30 ESEM型,荷兰Philips公司。

1.3 试样制备

(1) 端溴基PnBA(PnBA-Br)大分子引发剂的

制备

将苯甲醚、bpy、nBA 加入圆底烧瓶, 体系冷却至 0℃并抽真空, 然后通入 N₂, 反复 3 次。然后加入 CuBr 与 α-溴代丙酸乙酯, 重复抽真空与通 N₂ 3 次。然后在 30 min 内升温至 110℃并保温 500 min。反应完成后, 加入体积分数为 50% 的 CH₃OH 水溶液, 收集沉淀物即为 PnBA-Br。60℃下真空干燥 24 h, 备用。

(2) 嵌段共聚物 BMG 的制备

将苯甲醚、bpy、MMA、GMA、PnBA-Br 加入圆底烧瓶, 体系冷却至 0℃并抽真空, 然后通入 N₂, 反复 3 次。然后加入 CuCl, 重复抽真空与通 N₂ 3 次。然后在 30 min 内升温至 90℃并保温 500 min。反应完成后, 加入体积分数为 50% 的 CH₃OH 水溶液, 收集沉淀物即为 BMG。60℃下真空干燥 24 h, 备用。

(3) 试样制备

将 10 g BMG 溶解到 100 g EP 中, 然后加入 26 g DDM, 80℃下真空脱气 20 min, 待气泡排尽后迅速注入模具中, 100℃下固化 1 h, 160℃下固化 2 h, 制得标准试样。

1.4 性能测试

¹HNMR 测试: 溶剂 CDCl₃, 内标四甲基硅烷;

FTIR 测试: KBr 压片, 扫描范围 400 ~ 4 000 cm⁻¹;

GPC 测试: PS 为标样, THF 为流动相, 柱温 25℃, 流速 1.1 mL/min, PnBA 的 Mark-Houwink 方程参数为 $K = 0.000\,074$, $\alpha = 0.75$;

冲击试样尺寸为 35 mm × 6 mm × 4 mm, 采用缺口试样, 按 GB/T 1043 - 1993 测试;

DMA 测试: 试样尺寸为 35 mm × 6 mm × 1.5 mm, 单悬臂模式, 振幅 30 μm, 最大动态力 1.0 N, 温度范围 -150 ~ 200℃, 升温速率 3.0℃/min, 频率为 3.33 Hz;

SEM 观察: 冲击试样断口喷金后, 利用 SEM 观察断口形貌并拍照。

2 结果与讨论

2.1 大分子引发剂 PnBA-Br 和 BMG 的合成及表征

笔者采用 α-溴代丙酸乙酯为引发剂, CuBr 为催化剂, bpy 为配体, 在苯甲醚溶液中合成了大分子引发剂 PnBA-Br。再以 PnBA-Br 为引发剂, CuCl 为催化剂, bpy 为配体, 在苯甲醚溶液中合成了 BMG。图 1 为大分子引发剂 PnBA-Br 与 BMG 的合成路线。

图 2、图 3 分别示出大分子引发剂 PnBA-Br 和 BMG 的 ¹HNMR 谱图及主要峰的归属。其中, 化学

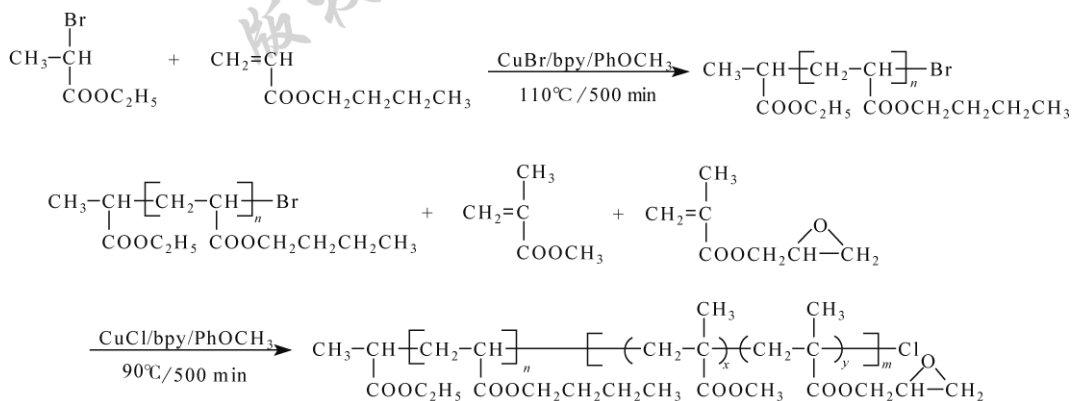


图 1 大分子引发剂 PnBA-Br 与 BMG 的合成路线

位移参数(δ)为 4.037 处的峰归属于—COOCH₂CH₂CH₂CH₃ 中的一OCH₂—基团; δ为 3.589 的峰归属于—COOCH₃中的一OCH₃基团; δ为 2.643、2.858、3.226、3.782、4.300 的峰分别归属于 GMA 中缩水甘油部分的各 H 原子, 这些峰均可视为各共聚结构单元的特征吸收峰^[8]。从图 3 可以看出, 谱图中出现了 MMA 与 GMA 的特征吸收峰, 说明成功合成了 BMG。另外, 在 BMG 中还可以根据峰面积及各峰对应的 H 原子数目计算出各共聚单体在共聚物中

的实际比例。

在 BMG 的 FTIR 谱图中, 910.8 cm⁻¹ 处为环氧基团的特征吸收峰。这就从另一个方面说明大分子引发剂 PnBA-Br 引发了第二单体的聚合反应, 合成了 BMG。

图 4 为大分子引发剂 PnBA-Br 和 BMG 的 GPC 曲线。由图 4 可见, BMG 的 GPC 曲线只出现一个分布较窄的单峰, 未出现任何肩峰, 且分子量比大分子引发剂明显增大, 这说明 BMG 中已经不存在均聚

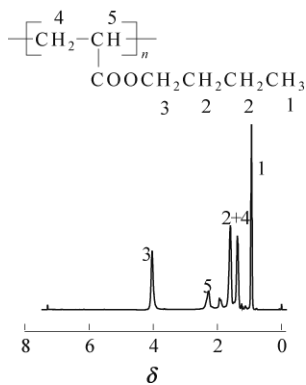


图2 大分子引发剂 PnBA-Br 的¹H NMR 谱图

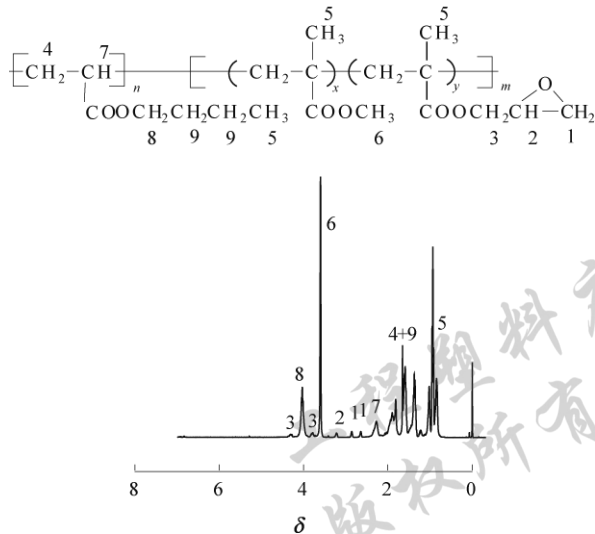


图3 BMG 的¹H NMR 谱图

物^[9]。表1列出了 PnBA-Br 的数均分子量 ($\bar{M}_n$) 及分子量分布。由表1可以看出, GPC 方法测得的 $\bar{M}_n$ 与理论值基本一致, 分子量分布小于 1.5, 并随 $\bar{M}_n$ 的增加而减小, 说明采用 ATRP 成功合成了分子量可控的大分子引发剂。

由于嵌段共聚物的 Mark-Houwink 方程参数 K 与 α 都不能确定, 采用 GPC 方法只能测定嵌段共聚物的分子量分布, 并不能测定嵌段共聚物的 $\bar{M}_n$ 。因此笔者先测定大分子引发剂的 $\bar{M}_n$, 再根据¹H NMR

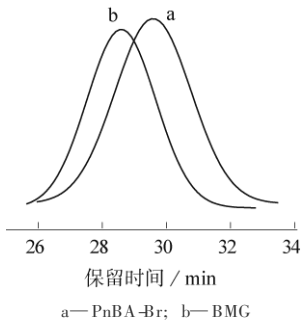


图4 大分子引发剂 PnBA-Br 与 BMG 的 GPC 曲线

表1 大分子引发剂 PnBA-Br 的 $\bar{M}_n$ 与分子量分布

编号	$\bar{M}_n$ (理论值)	$\bar{M}_n$ (GPC实测值)	分子量分布(GPC实测值)
PnBA25	3 200	2 517	1.46
PnBA50	6 400	6 012	1.48
PnBA100	12 800	11 647	1.36
PnBA150	19 200	17 951	1.35

注: PnBA 后数字代表大分子引发剂的设计聚合度。

测定的嵌段共聚物中各共聚链段的比例, 从而计算出 BMG 的 $\bar{M}_n$ 。表2列出 BMG 的 $\bar{M}_n$ 及分子量分布。由表2可以看出, 实际 $\bar{M}_n$ 与理论 $\bar{M}_n$ 比较接近, 并且分子量分布都小于 1.33, 说明采用 ATRP 成功合成了分子量可控的嵌段共聚物。

表2 BMG 的 $\bar{M}_n$ 与分子量分布

编号	nBA/MMA/GMA (理论值)	nBA/MMA/GMA (¹ H NMR 实测值)	$\bar{M}_n$ (理论值)	$\bar{M}_n$ (¹ H NMR 计算值)	分子量分布 (GPC 实测值)
BMG1	25/50/5	19.3/80.7/9.0	8 900	12 060	
BMG2	50/50/5	34.3/65.7/7.1	11 100	16 390	1.19
BMG3	100/50/5	60.2/39.8/3.08	18 500	18 330	1.30
BMG4	150/50/5	79.6/20.4/2.8	23 900	22 240	1.13
BMG5	100/25/2.5	85.6/14.4/2.5	16 100	13 650	1.33
BMG6	100/100/1.0	46.7/53.3/5.4	24 200	23 530	1.19
BMG7	100/150/1.5	39.1/60.9/7.7	29 900	28 350	1.25

2.2 BMG 改性 EP 的物理力学性能

以合成的 BMG 为增韧改性剂, 对 EP/DDM 固化体系进行增韧改性。图5、表3示出不同的 BMG 对 EP/DDM/BMG 固化体系的动态力学行为的影响。

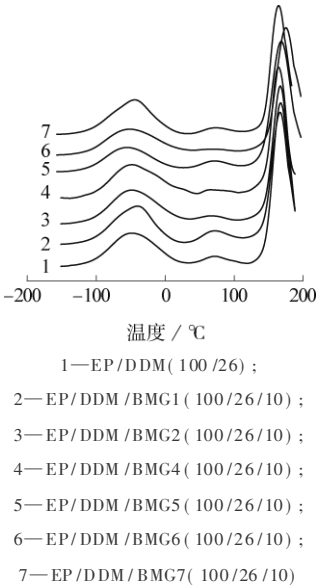


图5 EP/DDM/BMG 固化体系的力学损耗谱图

一般认为 EP 固化体系有 3 个转变: α 转变为环氧网络的主转变; α' 转变为与主转变相关的不完善

网络松弛; β 转变为 EP 胺固化体系中的羟基醚链段 ($-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2-$) 的贡献。由图 5 可以看出, 当 BMG 中的 PMMA 段的聚合度大于 PnBA 段的聚合度时(如图 5 中的 EP/DDM/BMG1 体系), EP/DDM/BMG 固化体系的力学损耗谱图与 EP/DDM 固化体系相近, BMG 的加入使 EP/DDM 固化体系的主转变温度 T_g 和模量略有上升; 这是因为 BMG 中占主要部分的 PMMA 段与 EP 基体相容, 更重要的是链段中含有可反应的环氧基团, 从而增加了体系的交联密度。当 BMG 中 PnBA 段的聚合度大于 PMMA 段的聚合度时(如图 5 中的 EP/DDM/BMG4 体系), β 转变峰明显偏大且向高温移动, 这是 EP 基体 β 转变和 PnBA 玻璃化转变共同作用的结果; 体系的主转变温度 T_g 和模量稍有下降, 但影响不大, 这是因为 BMG 中 PnBA 段虽然与 EP 基体不相容, 但 BMG 分散在 EP 基体后, 分散相仍然通过共价键与基体相连, 削弱了橡胶相对 EP 基体的影响。总的来说, BMG 的加入对体系的主转变温度和模量影响不大, 保留了 EP 高强度、高模量的优良性能。

表 3 EP/DDM/BMG 固化体系的转变温度与模量 (E)

体系配比	$T_g/^\circ\text{C}$	$T_d/^\circ\text{C}$	$T_d/^\circ\text{C}$	E/MPa (-130 $^\circ\text{C}$)	E/MPa (20 $^\circ\text{C}$)
100 g EP + 26 g DDM	-48.0	72.9	168.5	5993	3 009
100 g EP + 26 g DDM + 10 g BMG1	-51.3	72.1	166.1	6 641	3 417
100 g EP + 26 g DDM + 10 g BMG2	-47.6	76.4	173.5	6 875	3 273
100 g EP + 26 g DDM + 10 g BMG3	-29.2	74.0	168.4	5 771	2 733
100 g EP + 26 g DDM + 10 g BMG4	-39.9	73.4	162.9	6 365	2 683
100 g EP + 26 g DDM + 10 g BMG5	-37.5	72.4	166.6	5 396	2 483
100 g EP + 26 g DDM + 10 g BMG6	-46.5	81.3	166.6	5 717	2 694
100 g EP + 26 g DDM + 10 g BMG7	-48.5	67.6	165.3	5 757	2 780

图 6 示出 BMG 中 PMMA 分子量为 5 000 时, PnBA 分子量对材料缺口冲击强度的影响; 图 7 示出 BMG 中 PnBA 分子量为 12 800 时, PMMA 分子量对材料缺口冲击强度的影响。

由图 6、图 7 可以看出, 当 BMG 中 PMMA 或 Pn-BA 含量偏大时, 改性体系的增韧效果均不理想; 只

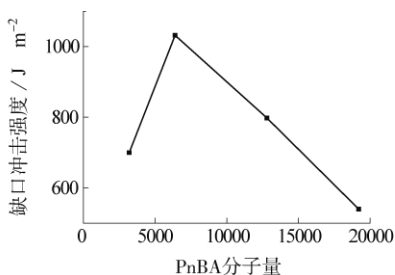


图 6 BMG 中 PnBA 分子量对材料缺口冲击强度的影响

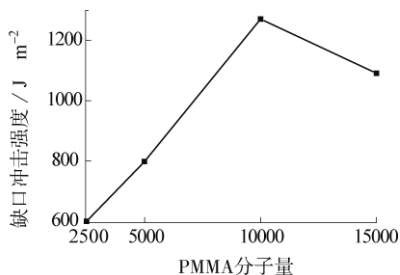
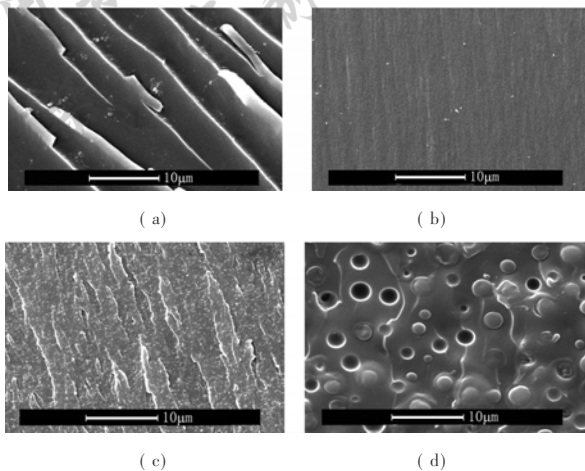


图 7 BMG 中 PMMA 分子量对材料缺口冲击强度的影响

有 PMMA 与 PnBA 含量适中(分子量为 PMMA/Pn-BA = 5 000/6 400 或 10 000/12 800; 物质的量之比均为 1:1) 时, 冲击强度提高最多, 这与 PMMA 和 PnBA 与 EP 基体的相容性密切相关。

图 8 为冲击试样断面的 SEM 照片。由图 8 可以看出, 随着 BMG 中 PnBA 含量的增加, 分离相的尺寸显著增加。BMG 中 PMMA 段聚合度远大于 PnBA 段时(如 BMG1), BMG 中占主要部分的 PM-MA 部分与 EP 相容, 相分离的 PnBA 相畴较小, 起



a—EP/DDM(100/26); b—EP/DDM/BMG1(100/26/10);
c—EP/DDM/BMG2(100/26/10);
d—EP/DDM/BMG4(100/26/10)

图 8 BMG 改性 EP 试样冲击断面的 SEM 照片

增韧作用的粒子尺寸较小, 所以对 EP 冲击性能的改善效果不佳; 反之, BMG 中 PnBA 段聚合度远大于 PMMA 段时(如 BMG4), BMG 中占主要部分的 PnBA 部分与 EP 不相容, 相分离的 PnBA 相畴较大并且界限明显, 对 EP 基体有一定的破坏作用, 所以对冲击性能的改善效果亦不佳。只有当 PMMA 段与 PnBA 段比例适中时, 才能出现理想的相分离情况, PnBA 相可以有效诱发银纹, 吸收冲击能量, 又可以有效地终止银纹, 冲击强度改善效果最好。这与冲击实验结果相吻合。

此外, 在 BMG 改性 EP 体系中, 由于 BMG 的自

组装,可以得到纳米级的微观相分离,这也为制备 EP 纳米材料提供了一种新途径。

3 结论

(1) 采用 ATRP 成功合成了分子量与结构可控的 BMG。

(2) 使用合成的 BMG 对 EP/DDM 固化体系进行改性,BMG 的加入对体系的主转变温度和模量影响不大;在 BMG 中 PMMA 与 PnBA 的物质的量之比为 1:1 时,改性 EP 固化体系的缺口冲击强度提高明显。

参考文献

- [1] Mimura K, Ito H, Fujioka H. Toughening of epoxy resin modified with in situ polymerized thermoplastic polymers [J]. Polymer, 2001, 42: 9 223 - 9 233.
- [2] Chen Tonghui, Li Hansheng, Gao Yue, et al. Study on epoxy resins modified by polycarbonate polyurethanes [J]. J Appl Poly Sci, 1998, 69: 887 - 893.
- [3] 王君龙,梁国正,祝保林. CE/EP/纳米 SiC 复合材料研究 [J].

工程塑料应用, 2007, 35(6): 16 - 19.

- [4] 张保龙,唐广粮,石可瑜,等. 含液晶结构单元改性剂改性环氧树脂性能的研究——柔性链分子量的影响 [J]. 南开大学学报, 1999, 32(2): 1 - 5.
- [5] Tadshi Ashida, Atsushi Katoh, Kohichi Handa, et al. Structure and properties of epoxy resins modified with acrylic particles [J]. J Appl Poly Sci, 1999, 74: 2 955 - 2 962.
- [6] Ikkala O, Ten Brinke G. Functional materials based on self-assembly of polymeric supramolecules [J]. Science, 2002, 295: 2 407 - 2 409.
- [7] 王强华. 自组装纳米技术增韧环氧树脂 [J]. 玻璃钢, 2006(1): 43 - 45.
- [8] Yu Jianming, Philippe Dubois, Robert Jerome. Poly[glycidyl methacrylate (GMA) / methylmethacrylate (MMA) -b-butadiene (B) -b-GMA/MMA] reactive thermoplastic elastomers: synthesis and characterization [J]. J Poly Sci(Part A): Poly Chem, 1997, 35: 3 507 - 3 515.
- [9] 李鲲,郭建华,李欣欣,等. 原子转移自由基聚合合成甲基丙烯酸丁酯与丙烯酸全 烷基乙酯两嵌段共聚合物及其性能的研究 [J]. 高分子学报, 2002(2): 235 - 241.

STUDY ON BLOCK POLYMERIZATION OF (METH) ACRYLATE AND PROPERTIES OF EP/DDM/COPOLYMER CURED SYSTEMS

Wang Xiaobing^{1,2}, He Shangjin², Zhang Baolong², Zheng Wei¹, Jin Ziming¹

(1. CNGC Institute 53, Jinan 250031, China; 2. Department of Chemistry, Nankai University, Tianjin 300071, China)

ABSTRACT A series of copolymers of methylmethacrylate (MMA), glycidylmethacrylate (GMA) and n-butylacrylate (nBA) were prepared by copper-mediated atom transfer radical polymerization (ATRP). The properties of copolymer were characterized by ¹H NMR, GPC and FTIR. The copolymers were added into epoxy resin (EP) /4,4'-diaminodiphenyl methane (DDM) system as toughening modifier. The properties of EP/DDM/copolymer cured system and toughening mechanism were investigated by impact testing machine, DMA and SEM. Results showed that the glass transition temperature and the modulus of EP/DDM/copolymer cured system were approximate with EP/DDM cured system. When polymerization degree of PMMA/PnBA in block copolymer was 1:1 (mol/mol), micro-phase separation occurred in the cure process of EP, and the best impact strength was obtained.

KEYWORDS epoxy resin, toughening, block copolymer, atom transfer radical polymerization

新型聚氨酯改性环氧树脂

京山北化复合材料厂和有关院校合作,研制出一种专用环氧树脂-双氰胺胶粘剂体系的增韧树脂——聚氨酯改性环氧树脂。这种树脂在合适的配方及固化条件下,剪切强度在 30 MPa 以上、剥离强度 6 ~8 kN/m,且耐冷热冲击、韧性好。目前已批量向一些大型胶粘剂厂商供货,客户反应良好。(化工网)

德国企业开发新 PET 单螺杆挤出系统

德国挤出机械生产企业——Battenfeld Extrusionstechnik 公司已开发出一种新的 PET 用单螺杆挤出系统。据称,该系统无需预干燥物料据称,该系统无需预干燥物料即可直接加工,产能为 800 kg/h ~1000 kg/h,创新之处在于单螺杆挤出机配有专门开发的行星齿轮式脱气段。

据该公司介绍,与单螺杆挤出机加传统预干燥装置相

比,新系统所需投资基本相同,但维修成本和能耗则低得多。行星齿轮系统早就用于 PVC 加工,该技术为有几个绕旋转中心主轴转动的齿轮行星心轴,行星心轴由旋转中心主轴驱动,塑料熔体输送至啮合齿轮,在那里连续提供脱气要求的新表面。辅助单螺杆把脱气的熔体从行星齿轮输送至熔体泵,熔体泵再推压熔体至机头。据悉,首套这种新 PET 加工系统已在欧洲一家工厂运行几个月,原料为新 PET 树脂和清洗干净的回收 PET 瓶料。(中化)

荷兰帝斯曼化工成功研制出 PA4T 聚合体新品

荷兰皇家帝斯曼化工公司最近成功研制出 PA4T 聚合体。这种高性能工程热塑性材料反应了市场小型化和电子产品集中化的主导趋势。它能帮助汽车制造商在降低车身质量的前提下提高能源效率和减少成本消耗。PA4T 具有良好的尺寸稳定性、高熔点、高硬度和较高的力学性能。

(中化)