

超支化环氧化合物的合成与应用

夏 敏 罗运军 李国平 张文栓

(北京理工大学材料科学与工程学院,北京 100081)

摘要 概述超支化环氧化合物的基本概念、结构及性能特点,介绍超支化环氧化合物的合成方法及途经,并对超支化环氧化合物在环氧树脂改性及环氧树脂基复合材料中的应用研究进行了综述,对其未来的发展方向进行了展望。

关键词 超支化结构 环氧树脂 复合材料 增韧

超支化聚合物作为一种树枝型大分子是近十几年才发展起来的一种新型功能高分子材料。超支化的概念最初是由 P. J. Flory 在 1950 年提出的,他证明了只要单体为 AB_X ($X \geq 2$) 型,且 A、B 均为有反应活性的官能团就能产生超支化结构。然而直到 1990 年 Y. H. Kim 等^[1]报道了 AB_X 型单体的均相聚合能形成超支化聚苯化合物后,超支化聚合物才引起人们的高度重视。而今超支化聚合物的合成与应用已有了深入的发展,人们已能利用包括 AB_X ($X > 1$) 单体自缩聚、自缩合乙烯基聚合、多支化开环聚合等方法合成大量不同结构、不同种类的超支化聚合物,并将其应用于聚合物共混、聚合物膜、共轭高分子材料、涂料及生物与医用材料等诸多领域^[2]。

在环氧树脂(EP)分子中引入超支化的分子结构,则为探索 EP 的合成、改性与应用,以及寻求性能更为优异的 EP 和提高 EP 基复合材料的综合性能提供了一条新的途径。超支化环氧化合物的合成与应用已经引起了人们的极大兴趣。笔者现介绍超支化环氧化合物的基本概念、结构与性能特点,并对国内外超支化环氧化合物的合成与应用的研究进展进行综述。

1 超支化环氧化合物的结构与性能特点

超支化环氧化合物就是具有环氧基团的超支化结构的聚合物,一般来讲,其结构主要包含超支化聚合物的内核主体结构和含有环氧基团的外围端基两大部分。内核可以是不同结构的超支化聚合物,如超支化聚酯、聚醚、聚酰胺、聚醚酮、聚砜等,既可以是芳香族,也可以是脂肪族,不同的超支化内核结构的超支化环氧化合物具有不同的物理与化学性能,如脂肪族超支化聚醚、聚酯内核的超支化环氧化合物具有较低的玻璃化转变温度(T_g),再加上环氧端基为极性较低的基团,使其在室温下往往成为可流动的粘稠液体;而芳香族超支化聚合物如超支化聚 4,4'-双(4'-羟基苯基)戊酸内核的超支化环氧化合物则具有较高的 T_g ,室温下为固体,且不易溶于水。

综合起来看,超支化环氧化合物兼具超支化的分子结构和多官能度的特点。这种超支化环氧聚合物至少应具有的两大优点:①超支化聚合物本身的低粘度、多官能度,以及良好的溶解性和热稳定性等;②环氧端基的存在而具有的较

高环氧值。再加上含有超支化结构的化合物在聚合物共混应用中有效的增韧作用和改善加工工艺性的效果,使得超支化环氧化合物有可能成为一种性能优异的新型功能材料。

2 超支化环氧化合物的合成

通常,超支化环氧化合物的合成分为超支化聚合物的合成和端基的环氧化两个步骤,其合成的关键是环氧基团的引入。可通过以下几种方法来实现环氧化。

2.1 环氧氯丙烷间接法

该方法是以路易斯酸为引发剂,引发超支化聚合物端基中的活性基团与环氧氯丙烷进行开环反应,生成带有邻羟基氯代丙烷的超支化聚合物,然后再在强碱的作用下脱出氯化氢而得到超支化环氧化合物。该方法要求超支化聚合物的端基为羟基、酚基、氨基、羧基等可与环氧氯丙烷发生反应的活性基团,最终产物为缩水甘油醚、缩水甘油胺或(及)缩水甘油酯型的超支化环氧化合物。目前看来,该方法由于其原料易得、反应条件不苛刻且易于控制而成为一条经济易行、能适合于工业生产与应用的合成途径。

瑞士 Perstorp 公司研制的 Boltorn 系列超支化环氧化合物^[3]是以端羟基的超支化聚酯与环氧氯丙烷反应后在强碱条件下脱去氯化氢而制得的。在 23℃ 下测得其二代超支化环氧化合物的环氧值达到 0.35 mol/100 g,粘度为 21.4 Pa·s;三代超支化环氧化合物的环氧值达到 0.32 mol/100 g。其中端羟基超支化聚酯是由 AB_2 单体——二羟甲基丙酸的自缩聚制得,并利用乙氧基季戊四醇为内核分子以控制超支化聚酯的分子量及其分布。

四川大学赵凌等^[4]采用 $A_2 + B_3$ 多支化开环聚合以偏苯三酸酐和环氧氯丙烷为原料制备了端羟基超支化聚酯。该聚酯的端基中含有与羟基相邻的氯甲基,可在碱作用下对羟基封端的超支化聚酯进行闭环反应,合成得到了超支化聚酯型 EP。研究表明,环氧化反应程度与碱性试剂有关,超支化聚酯型 EP 的环氧值可达 0.23 mol/100 g,环氧化反应的转化率达到 57%。

2.2 双键氧化法

利用强氧化剂对不饱和脂肪链进行氧化得到环氧基团,

是工业中生产传统 EP 的一种方法,可以利用该方法来制得超支化环氧化合物。

瑞士 Perstorp 公司采用此法生产了脂肪长链端基中含有环氧基团的超支化环氧化合物^[3]。他们先利用油酸来封端该超支化聚酯的端羟基,得到具有不饱和脂肪链端基的超支化聚酯,然后利用间氯过苯甲酸为氧化剂对不饱和脂肪链中的双键进行氧化,得到了长脂肪链中含有环氧基团的超支化环氧化合物。其三代产品的环氧值约为 0.23 mol/100 g,由于含有长脂肪端基链,其分子之间能产生少许缠结,因此它的粘度较另一类产品高,达到 30 Pa·s(23℃)。这种超支化环氧化合物因具有长脂肪链而与线形聚合物的相容性可以得到显著改善。

2.3 多官能度环氧单体质子转移聚合

利用环氧单体的质子转移聚合是近几年才开发的一种合成超支化环氧化合物的方法,其机理与原子转移自由基聚合类似,是多环氧官能度单体在质子转移催化剂如四丁基氯化铵、四丁基溴化铵等的作用下引发质子转移聚合反应,一步聚合得到超支化环氧化合物。

T. Emrick 等^[5]系统地研究了利用质子转移聚合合法合成的聚酯型和聚醚型超支化聚合物,所使用的引发剂为含氯原子或溴原子的质子转移引发剂,如四丁基氯化铵、四丁基溴化铵等。并开发出几种可利用质子转移机理进行聚合的 AB₂ 单体(如双酚酸二缩水甘油醚、间苯三酚二缩水甘油醚、三羟甲基乙烷二缩水甘油醚等)及 A₂ + B₃ 单体(如季戊四醇三缩水甘油醚 + 丁二醇)。研究表明,利用质子转移引发剂引发聚合这些含有环氧基团的单体时,相对于传统的利用碱作引发剂,能通过改变初始反应时单体的浓度来更有效地控制聚合反应,并控制最终聚合产物的分子量,如利用间苯三酚二缩水甘油醚进行聚合反应时,在其浓度 0.75 mol/L、反应温度 60℃、反应时间 104 h 的条件下制得的超支化芳香族环氧化合物的分子量分布系数可达到 2.1,产率可达到 80% 以上。

质子转移聚合与上述两种方法相比,其区别在于该方法能将环氧化这一步反应放在对单体的环氧化中进行,所得到的多官能度环氧单体经一步聚合即可制得超支化环氧化合物。

3 超支化环氧化合物在 EP 基复合材料中的应用

超支化环氧化合物兼具超支化聚合物的优良特性和高环氧值的特点,其广阔的应用前景是显而易见的,特别是在 EP 基复合材料中应用更为广泛。

(1) 在 EP 共混改性中的应用

将超支化环氧化合物应用于 EP 始于 1998 年,瑞典 L. Boogh 等^[6]研究了 Boltorn-H 30 和 Boltorn-H 50 这两种超支化环氧化合物对二缩水甘油醚双酚 A (DGEBA) 型 EP 的增韧作用及热固性树脂交联过程中的相分离过程。研究结果表明,这两种超支化环氧化合物的增韧效果比现有的其它改性剂的增韧效果好,仅使用 5% 的超支化环氧化合物就能使

DGEBA 型 EP 的韧性值 G_I 提高 6 倍,同时使材料的 K_I 值提高 2.5 倍,而弹性模量、 T_g 和加工性能则不受影响。

J. Russell 等^[7]评估了聚酯型超支化环氧化合物、羧端基丁腈橡胶和氨丙基硅烷等 3 种低粘度增韧改性剂对 DGEBA 型 EP/二乙基甲苯二胺体系和亚甲基四缩水甘油二苯胺型 EP/脂环族二胺体系的增韧效果。研究表明,氨丙基硅烷的增韧效果较差,因为其与 EP 之间缺乏混溶性及相间相互作用;羧端基丁腈橡胶则表现出对 EP 体系很好的增韧效果,但相应地也造成其弹性模量的较大损失;而聚酯型超支化环氧化合物则表现出很好的性能均衡性,它既能有效地提高 EP 的韧性,又对弯曲弹性模量、 T_g 、粘度及凝胶化时间影响很小。

R. Mezzenga 等^[8]研究了不同环氧值的三代超支化环氧化合物对 DGEBA 型 EP 共混物热力学性能的影响。研究发现,随着环氧值的升高,超支化环氧化合物在 EP 中的溶解性能提高。对于环氧值为 0.27 mol/100 g 的超支化环氧化合物,不论其在 EP 中的含量多少,共混物全为均相;对共混体系韧性的研究表明,当超支化环氧化合物含量一定时,体系的 K_I 值会在某一中间环氧值处存在最大值。

D. Ratna 等^[9]研究了超支化环氧化合物改性三官能度缩水甘油胺 (TGAP) 型 EP 固化时的流变性和相分离行为。结果表明,虽然超支化环氧化合物以较低的速率与胺固化剂反应,但即使用量达到 10% 时凝胶化时间仍变化不大,并且在超支化环氧化合物含量较高时稍有缩短;此时超支化环氧化合物在 120℃ 可与 TGAP 型 EP 互溶,并且在固化后发生完全的相分离;固化体系的冲击强度增加很快,当超支化环氧化合物含量为 20% 时其冲击强度可达到最大值。

J. Russell 等^[10]研究了分子量约 10 500 的超支化环氧化合物对 DGEBA 型 EP/酚醛 EP 混合物/催化酸酐体系的改性作用。研究表明,当超支化环氧化合物的含量为 0 ~ 20% 时,体系的断裂韧性提高近 2 倍,而对加工性能及固化后的耐用性几乎没有不良影响;而弯曲弹性模量和弯曲强度均降低约 30%, T_g 降低约 10%。利用扫描电子显微镜观察试样断面发现超支化环氧化合物的独特结构促进了其与 EP 基体的相互作用,从而使 EP 的韧性获得较大的提高。

(2) 在 EP 纳米复合材料中的应用

为了在大幅度提高 EP 韧性的同时能获得较好的弹性模量甚至使弹性模量有较大的提高,人们正在考虑将超支化环氧化合物和刚性纳米粒子同时引入到 EP 体系中,以期在增韧的同时获得较好的弹性模量。

D. Ratna 等^[11]将 DGEBA 型 EP 和纳米级层状硅酸盐制备的纳米复合材料与超支化环氧化合物共混。他们认为,超支化环氧化合物可以作为增韧相提高 EP 的断裂韧性,而硅酸盐纳米粒子的存在则可弥补因加入超支化环氧化合物而造成 EP 刚性的损失。而实际上纳米粒子的存在也可帮助提高韧性。研究表明,超支化环氧化合物和纳米粘土的加入使 EP 的强度和韧性都得到了提高,但纳米粘土的增强作用

因超支化环氧化合物的存在而被削弱。经与相应的只用超支化环氧化合物改性的二元共混体系的力学性能比较后发现,虽然在该三元共混体系中超支化环氧化合物和纳米粘土均表现出增韧的效果,但净增韧的效果却要比只使用超支化环氧化合物时的效果差。虽然研究并没有取得很好的效果,但这种利用超支化环氧化合物和纳米粒子来制备 EP 基复合材料的方法为复合材料的增韧和保持较高的弹性模量提供了一条新的思路。

4 超支化环氧化合物的增韧机理

超支化环氧化合物能有效地增韧 EP,有两个很重要的机理:即化学诱导相分离和粒子空穴化。由于超支化环氧化合物含有环氧端基,因而与 EP 基体具有很好的相容性,当其具有合适的环氧值时,它能在任何固化温度下与 EP 形成均相体系;在体系固化过程中随着反应的进行,超支化环氧化合物逐步从体系中分离,以粒子的形式存在于 EP 中而形成均匀的微相分离结构。由于超支化环氧化合物分子内部本身有空穴,在外力的作用下,相分离的粒子能出现空穴化,从而诱发空穴化粒子周围的应力集中,导致 EP 内部产生广泛的剪切形变而耗散能量,从而提高 EP 的韧性。

D. Ratna 等^[12]在研究超支化环氧化合物增韧 DGEBA 型 EP/二胺体系后发现,在固化温度 100℃下,超支化环氧化合物可与 DGEBA 型 EP 完全混溶至均相。在固化过程中超支化环氧化合物表面生成的羟基会降低其与 DGEBA 型 EP 的相容性,从而从均相体系中分离而形成微观两相结构,而两相间的固化剂分子再与 DGEBA 型 EP 和超支化环氧化合物上未反应的剩余环氧基团继续反应,从而在刚性基体与粒子相之间形成化学键连结,这正是体系被有效增韧所需要的。改性体系的冲击强度会随着超支化环氧化合物含量的增加而提高,当超支化环氧化合物含量达到 15% 时,体系的冲击强度达到最大值,而后开始降低。改性体系冲击强度的最大值约为未改性 DGEBA 型 EP 的 3 倍。他们从形态学角度对这种现象所作的解释为:固化后超支化环氧化合物在体系中形成微相分离的粒子,由于其分子内部存有空穴,相分离后的粒子能形成空穴化。粒子的空穴化引发 EP 出现银纹而吸收能量,引起 EP 屈服,从而提高了 EP 的冲击强度。当超支化环氧化合物含量大于 20% 时,其粒子间可能相互接近而形成连续的相结构,从而使上述增韧机理不再适用,增韧效果降低。

瑞典 R. Mezzenga 等^[13]研究了超支化环氧化合物改性 EP 的工艺性。他们将具有不同环氧值的超支化环氧化合物

与双酚 A 型 EP 及胺固化剂共混,考察了体系中由化学诱导而产生的相分离及其所引起的固化温度、组分及化学结构的变化对 EP 体系形态的影响。结果表明,固化温度的选择会增强相分离动力学和混合热力学对体系最终形态的影响。由于超支化环氧化合物外围基团的化学反应活性,可以保证固化后粒子与 EP 间良好的粘结性,从而使粒子在不断键的情况下实现大的空穴化。这种效应加之 EP 的塑性形变使得仅含有 20% 的超支化环氧化合物就能使 EP 的断裂韧性增加 1 倍。而且断裂韧性的增加仅导致弹性模量降低 15%、 T_g 降低 15℃。他们认为,微相分离后粒子的空穴化和 EP 的塑性形变是超支化环氧化合物改性 EP 断裂韧性提高的主要原因。

5 结语

超支化环氧化合物兼具超支化聚合物和环氧化合物的特性,具有很广泛的应用范围和广阔的应用前景。除了能作为有效的增韧改性剂用于传统 EP 及其复合材料外,其本身也可成为一种特殊结构的具有低粘度、高环氧值特性的 EP 基体,不论作为增韧改性剂还是基体使用时,都具有良好的工艺性能,固化后具有优良的力学性能。

超支化环氧化合物作为功能性超支化大分子之一,具有许多其它聚合物所不具有的优良性能,对它的研究已经引起广大科技工作者的极大兴趣。目前国外对超支化环氧化合物的合成与应用已做了大量而深入的研究工作,而在国内尚处于起步阶段,我国应予以高度重视,积极开展超支化环氧化合物的合成与应用研究,赶超国外的先进水平。

参考文献

- 1 Kim Y H, et al. J Am Chem Soc, 1990, 112: 4 592
- 2 谭惠民,等.超支化聚合物.北京:化学工业出版社,2005.
- 3 Petterson B., et al. SE 94 /04440, 1994-12-12
- 4 赵凌,等.热固性树脂,2003,18(2):12
- 5 Emrick T, et al. Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry, 2000, 38: 4 850
- 6 Boogh L, et al. Polymer, 1999, 40: 2 249
- 7 Russell J, et al. Polymer International, 2004, 53: 78
- 8 Mezzenga R, et al. Polymer, 2001, 42: 305
- 9 Ratna D, et al. Journal of Applied Polymer Science, 2003, 89: 2 339
- 10 Russell J, et al. Polymer International, 2004, 53: 69
- 11 Ratna D, et al. Polymer, 2003, 44: 7 449
- 12 Ratna D, et al. Journal of Materials Science, 2003, 38: 147
- 13 Mezzenga R, et al. Composite Science Technology, 2001, 61: 787

SYNTHESIS AND APPLICATION OF HYPERBRANCHED EPOXY COMPOUNDS

Xia min, Luo Yunjun, Li Guoping, Zhang Wenshuan

(School of Material Science and Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China)

ABSTRACT The basic concepts, structure and property characteristics of hyperbranched epoxy compounds were generalized, and the methods and approaches of synthesizing epoxy compounds were introduced. The investigation on the applications of hyperbranched epoxy compounds in epoxy composites was summarized and a prospect of such investigations was expected.

KEYWORDS hyperbranched structure, epoxy resin, composite, toughening