

新型高冲击韧性环氧乙烷基酯树脂的合成和表征

金 诚^{a*} 王二平^a 朱艳红^b 蒋 杰^a 谷利军^c

(^a新誉集团有限公司 江苏 常州 213166;^b江苏长海复合材料股份有限公司 江苏 常州 213102;

^c云南民族大学化学与生物技术学院,民族药资源化学国家民族事务委员会—教育部共建重点实验室 昆明 650500)

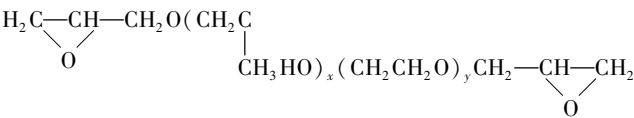
摘 要 通过引入柔性环氧封端聚醚(ETPE)单体,报道了一种温和且高效制备新型高冲击韧性的乙烯基酯树脂(EVER-2)的方法。用傅里叶变换红外光谱(FTIR)、核磁共振氢谱(¹H NMR)和碳谱(¹³C NMR)等技术手段对其结构进行了表征,并对其拉伸强度、弯曲强度和冲击韧性等力学性能和热变形温度进行了测试。结果表明,只需少量的 ETPE 参与反应(约占树脂总质量的 7.9%),EVER-2 固化产物就具有很高的冲击韧性。其 SEM 的冲击断面形貌表明,新型高冲击韧性乙烯基酯树脂为均相结构,其与玻璃纤维有很好的粘结能力。提出了 EVER-2 及其与玻璃纤维复合材料 EVERL-2 可能的增韧机理。

关键词 环氧乙烷基酯树脂;环氧封端聚醚;高冲击韧性;合成

中图分类号:O631.2 文献标识码:A 文章编号:1000-0518(2015)08-0916-06
DOI:10.11944/j.issn.1000-0518.2015.08.140416

环氧乙烷基酯树脂(简称 EVER),是由环氧树脂和不饱和一元羧酸通过开环加成反应而制得的一种热固性树脂。近年来,科研人员对 EVER 的合成与研究日益关注^[14],但由于其冲击韧性和断裂延伸率不高,其应用受到限制。周润培等^[5]将异氰酸酯柔性链段引入乙烯基酯树脂分子结构中来提高异氰酸酯改性的丙烯酸型乙烯基酯树脂(MFE-5)的韧性,固化后树脂的拉伸强度为 65.4 MPa,断裂伸长率达到 5%,但异氰酸酯对人上呼吸道有强刺激性作用。苏江等^[6]用聚乙二醇和有机膨润土复合改性乙烯基酯树脂(MFE),用简支梁冲击试验机测得冲击强度达到 9.98 kJ/m²,但拉伸和弯曲强度均较低。最近,又有不少学者用反应型液体丁腈橡胶^[7-9]对环氧乙烷基酯树脂进行增韧研究,陆士平等^[9]在合成树脂过程中引入端羧基丁腈橡胶 CTBN(10%)与环氧基团反应,树脂固化产物的断裂伸长率为 2.35%,冲击韧性增至 15.37 kJ/m²,热变形温度为 86 ℃。但 CTBN 价格昂贵,不利于工业化生产。Wang 等^[10]用热塑性树脂双酚 A 基聚丙烯酸丁酯(PBA)均聚物和共聚物增韧乙烯基酯树脂,但这种增韧方法的不足之处在于增韧的热塑性树脂用量较大,而且溶解性较差,通常需要溶解于一定量的高沸点溶剂,如二甲基乙酰胺,二甲基亚砷等。因此,热塑性树脂增韧在生产上存在一定困难^[11]。

为提高环氧乙烷基酯树脂的冲击韧性和断裂伸长率,避免树脂拉伸强度、弯曲强度和热变形温度大大下降,本文创新性地将柔性环氧封端聚醚单体(Scheme 1)引入乙烯基酯树脂分子结构中,即聚醚一端的环氧基与甲基丙烯酸反应,另一端和富马酸反应。本文首次采用 TPP/FeCl₂ 催化体系制得新型高冲击韧性环氧乙烷基酯树脂(EVER-2),反应时间仅需 5.5 h,副反应少,环保无“三废”的产生;采用工业化生产中常用、价廉易得的苯乙烯作为稀释剂,合成的新型高冲击韧性乙烯基酯树脂与苯乙烯有很好的混溶性;只需添加很少量的 ETPE(约占树脂总质量的 7.9%),新型乙烯基酯树脂和玻璃纤维/乙烯基酯树脂复合材料就具有很高的冲击韧性。进一步 SEM 的冲击断面形貌表明,EVER-2 的固化产物为典型的韧性断裂,其与玻璃纤维有很好的粘结能力。



Scheme 1 Chemical structure of ETPE

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

Bruker DRX 400 型核磁共振仪(瑞士布鲁克公司),FT-IR IS10 型红外光谱仪(美国赛默飞世尔科技公司),JSM-6700F 型场发射扫描电镜(日本电子公司)。

除 E44 环氧树脂和苯乙烯(工业级,无锡蓝星石油化工有限公司)以外,其余试剂均为分析纯。

1.2 新型高冲击韧性乙烯基酯树脂的合成

在装有电动搅拌器、温度计和球形冷凝管的 1 L 四口烧瓶中,加入 431.81 g(0.95 mol)环氧树脂 E44,90 g(0.06 mol)环氧封端聚醚,在 60 ℃ 下搅拌熔融,在 N₂ 气保护下加入 0.08 g 对苯二酚、0.1 g 氯化亚铁、2.5 g 三苯基膦和 39.5 g(0.34 mol)富马酸,缓慢滴加 107.61 g(1.25 mol)甲基丙烯酸,逐步升温至 110 ℃ 反应 5.5 h。降温至 90 ℃,并投入 466 g 苯乙烯和 0.2 g 复合阻聚剂,降温至 40 ℃ 得新型高冲击韧性乙烯基酯树脂,记作 EVER-2。FTIR(KBr), σ/cm^{-1} :3449,3057,2968,2870,1725,1608,1581,1511,1455,948,912;¹H NMR(CDCl₃,400 MHz), δ 7.41~7.11 处的多重峰归于乙烯基酯树脂中苯环氢的位移, δ 6.91~6.67 处的多重峰归于富马酸片段中烯基氢的位移, δ 6.13~5.76 处的多重峰归于树脂中甲基丙烯酸片段中亚甲基质子氢的位移, δ 5.72~5.21 处的多重峰归于原料 ETPE 片段中质子氢的位移, δ 4.34~3.98 处的多重峰归于树脂中和醚键相连质子氢位移, δ 2.13 处的单峰归于甲基丙烯酸片段中甲基质子氢的位移。¹³C NMR(CDCl₃,100 MHz), δ :167.6~164.8 处的化学位移归于树脂中酯基上的碳, δ :68.8~65.7 处的位移归于醚键中和氧原子相连碳的位移, δ :50.3 和 44.8 处为树脂中微量的环氧官能团,这些结果与文献[12]中的数据基本一致。

2 结果与讨论

2.1 新型高冲击韧性液体树脂指标

本文合成的新型乙烯基酯树脂为低粘度的淡绿色透明液体,同时树脂也具备了优异的贮存时间(见表 1)。

表 1 新型环氧乙烯基酯树脂(EVER-2)的理化性能
Table 1 Typical property of novel epoxy vinyl ester resin(EVER-2)

Entry	Property	EVER-2
1	Color	light green transparent liquid
2	Viscosity/(mPa·s, 25 ℃)	250 ± 50
3	Acid value/(mg KOH·g ⁻¹)	8.0 ± 2.0
4	Solid content/%	60 ± 3.0
5	Shelf life/Months	11 (room temperature)

2.2 催化剂对反应的影响

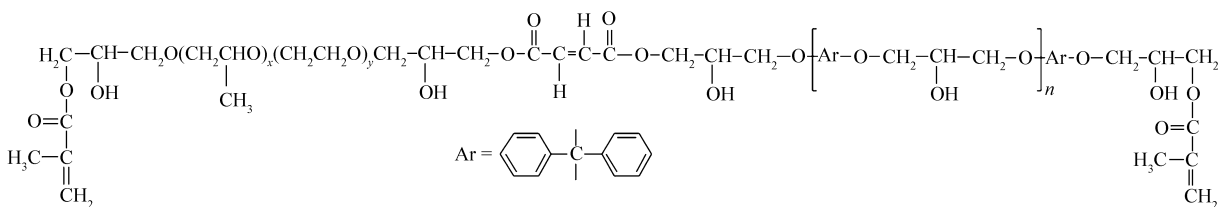
由表 2 可知,采用催化剂三苯基膦(TPP)^[13]催化合成反应的时间较长。结合我们之前对金属铜和铁催化剂应用的研究^[14-20],本文对目标化合物合成分别选用催化剂 TPP、TPP/CuCl₂·H₂O 和 TPP/FeCl₂

表 2 反应条件的优化
Table 2 Optimization of the reaction conditions

Entry	Catalyst	Temperature/℃	Time/h
1	TPP	105	9.5 ^a
2	TPP	110	8.5 ^b
3	TPP	115	7.5 ^c
4	TPP/CuCl ₂ ·H ₂ O	110	6.0 ^d
5	TPP/FeCl ₂	110	5.5 ^e

a. Too long reaction time, change the resin into gel; b. good mechanical properties; c. mechanical properties' data discretization; d. short reaction time, obtain good mechanical properties; e. shorter reaction time, obtain outsanding mechanical properties.

催化体系进行了比较。结果表明,选择TPP/FeCl₂作为催化剂合成新型乙烯基酯树脂(见 Scheme 2),具有较好的催化效果。

Scheme 2 Chemical structure of EVER-2 ($n = 0.4$)

2.3 ETPE 的量对力学性能的影响

在合成反应时,随着环氧封端聚醚单体的量增大,虽然热变形温度有所下降,但是其冲击韧性得到很大程度上地提高,而拉伸和弯曲强度下降不明显。当环氧封端聚醚的量为 90 g 时,综合力学性能较好,具有较高的增韧效果(见表 3)。

表3 ETPE 量对冲击性能的影响

Table 3 Effect of the amount of ETPE on impact property

Entry	$m(\text{ETPE})/\text{g}$	Impact strength/ $(\text{kJ}\cdot\text{m}^{-2})$	Heat distortion temperature/ $^{\circ}\text{C}$
1	30	3.5 ± 0.5	102 ± 0.5
2	60	12.6 ± 0.5	95 ± 0.5
3	90	20.2 ± 0.3	90 ± 0.5
4	120	22.0 ± 0.2	83.5 ± 0.5

2.4 EVER-1 与 EVER-2 力学性能的比较

富马酸型乙烯基酯树脂记作 EVER-1,其配方是按环氧树脂 E44、甲基丙烯酸和富马酸的摩尔比 1:1.25:0.34 投料反应。而我们合成的新型高冲击韧性树脂是在 EVER-1 配方中引入柔性环氧封端聚醚单体,从而使得聚醚一端的环氧基与甲基丙烯酸反应,另一端的环氧基与富马酸反应。因此,本文设计合成了一种新型高冲击韧性乙烯基酯树脂。从表 4 的数据可知,EVER-2 固化产物的热变形温度下降 15 ℃,但其略高于同类型树脂,且完全符合实际应用的要求。虽然 EVER-2 固化产物的拉伸强度、拉伸模量、弯曲强度、弯曲模量和硬度略低于 EVER-1,但正因为如此,EVER-2 固化产物的韧性得到极大提高。这主要表现在 EVER-2 固化产物的冲击韧性与 EVER-1 相比提高 6.4 倍,断裂延伸率也得到了很大地提高。EVER-1 的韧性来自分子式中括号内的部分,而 EVER-2 固化产物的韧性除了 EVER-1 括号内环氧树脂主链给予的韧性外,ETPE 的聚醚链段赋予了 EVER-2 固化产物优异的韧性。需要指出的是,在韧性大大提高的前提下,其它力学性能并没有明显下降。

表4 EVER-1 和 EVER-2 的力学性能

Table 4 Mechanical properties of EVER-1 and EVER-2

Entry	Mechanical property	EVER-1	EVER-2
1	Tensile strength/MPa	75.9 ± 5	71.4 ± 5
2	Tensile modulus/MPa	3470 ± 50	3120 ± 50
3	Elongation at break/%	2.0 ± 0.2	6.0 ± 0.5
4	Flexural strength/MPa	130.0 ± 5	124.4 ± 5
5	Flexural modulus/MPa	3600 ± 50	3060 ± 50
6	Impact strength/(kJ·m ⁻²)	3.15 ± 0.5	20.2 ± 0.3
7	Heat distortion temperature/°C	106 ± 0.5	90 ± 0.5
8	Hardness	44 ± 1	40 ± 1

2.5 SEM 冲击断面形貌分析

为了进一步探讨新型高冲击韧性环氧乙烯基酯树脂固化产物增韧的机理,用 SEM 分别观察了富马酸型乙烯基酯树脂固化产物 EVER-1 和新型高冲击韧性乙乙烯基酯树脂固化产物 EVER-2 在室温下的冲击断面形貌(图 1)。

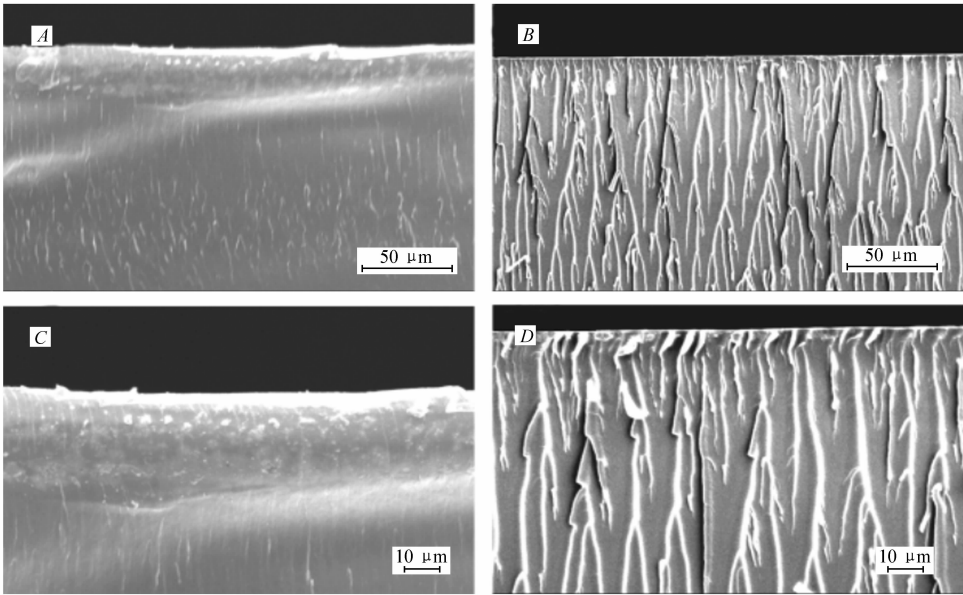


图 1 EVER-1(A,C) 和 EVER-2(B,D) 的断面 SEM 图

Fig. 1 SEM images of fractured surfaces of EVER-1(A), EVER-2(B), EVER-1(C) and EVER-2(D)

由图 1 可知,EVER-1 的固化产物中均出现相分离结构,图 1A 放大后(见图 1C),明显可见有少量凝胶粒子存在,为两相结构;但 EVER-2 的固化产物(图 1B)的放大 SEM 图像中(见图 1D)也未出见相分离结构,说明所合成含聚醚(ETPE)结构的新型乙烯基酯树脂与苯乙烯有很好的混溶性,为均相结构^[21]。很明显地,图 1B 的冲击断面要比图 1A 粗糙很多,并出现了大量的、深深的沟壑和山脊形的微观形貌,这有利于吸收冲击能,从而避免应力集中;而图 1A 冲击断面比较平滑,韧窝较浅,不能抵抗开裂,为典型的脆性断裂,从固化产物的冲击韧性只有 3.5 kJ/m^2 也可以得到佐证。图 1B 的固化产物由于分子结构中引入了聚醚结构,使得树脂体系柔韧性大大提高,因此在受到冲击断裂过程中,不仅产生了典型的、较深的沟壑和山脊形结构,而且出现了大量的银纹。值得一提的是,银纹分散均匀,断裂表面的面积明显大于图 1A 的固化产物,为典型的韧性断裂。这很可能是由于 EVER-2 分子结构中本身含有类似螺旋结构的聚醚链段,由于醚氧键的键角很容易因吸收冲击能量发生改变而具有优异的弹性^[22],因此新型乙烯基酯树脂的固化产物表现出优异的冲击性能。

为了进一步研究新型高冲击韧性玻璃纤维/环氧乙烯基酯树脂复合材料固化产物增韧的机理,分别用 SEM 观察了玻璃纤维/EVER-1 复合材料 (EVERL-1) (图 2A) 和玻璃纤维/EVER-2 复合材料 (EVERL-2) (图 2B) 在室温下的冲击断面形貌。图 2A 中 EVERL-1 冲击荷载时的能量传播为典型的线形态。这些线表明了了在复合材料内能量(波)的传播的多方向性,即其大块的能量耗散不是单向性的,因

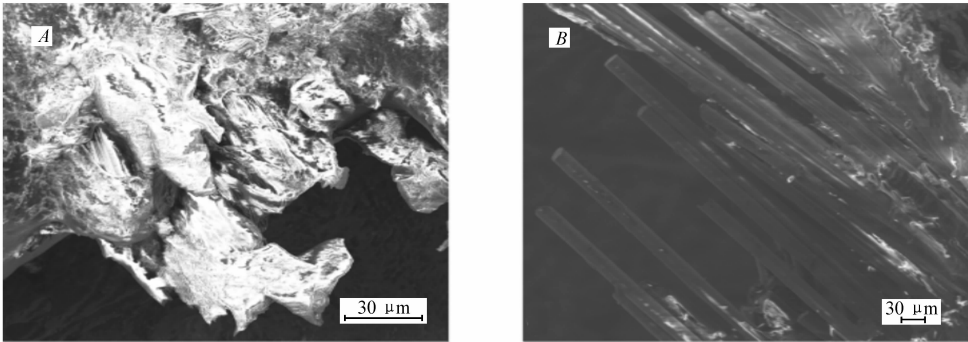


图 2 样品 EVERL-1(A) 和 EVERL-2(B) 的断面 SEM 图

Fig. 2 SEM images of fractured surfaces of EVERL-1(A) and EVERL-2(B)

此,EVERL-1 冲击断面为光滑的、像镜子破裂面的裂纹,为典型的易脆体系图形^[21]。从图 2B 的 SEM 图可以看出,玻璃纤维和树脂之间有很好的粘结能力,这也意味着 EVERL-2 复合材料能承受更高的冲击性能。比较图 2A 和图 2B 的 SEM,可以得到结论:由玻璃纤维到树脂的复合材料(EVERL-2)内部具有更好的冲击能量的转移性能。

3 结 论

以环氧树脂 E44、环氧封端聚醚、甲基丙烯酸和富马酸在 TPP/FeCl₂ 催化下合成了一种新型高冲击韧性乙烯基酯树脂。只需添加很少量的 ETPE(约占树脂总量的 7.9%),乙烯基酯树脂和玻璃纤维/乙烯基酯树脂复合材料就具有很高的冲击韧性。SEM 的冲击断面形貌表明新型高冲击韧性乙烯基酯树脂为典型的韧性断裂,其与玻璃纤维有很好的粘结能力。从力学性能数据来看,虽然新型乙烯基酯树脂的拉伸强度和弯曲强度略有下降,但由于 EVER-2 的分子结构中连有 ETPE 的聚醚结构,其固化产物表现出很高的冲击韧性。综上所述,本文合成的新型乙烯基酯树脂 EVER-2 是一种应用前景好、综合力学性能优异的高韧性乙烯基酯树脂,适用于制作高速铁路弹性垫片、运动头盔和大型风力发电机叶片等各种高性能复合材料制品。

参 考 文 献

- [1] Grishchuk S, Castellà N, Apostolov A A, *et al.* Structure and Properties of Vinyl Ester Resins Modified with Organophilic Synthetic Layered Silicates Bearing Non-and Co-reactive Intercalants[J]. *J Compos Mater*, 2012, **46**:941-947.
- [2] Jin L, Agag T, Ishida H. Use of Allyl-Functional Benzoxazine Monomers as Replacement for Styrene in Vinyl Ester Resins[J]. *Polym Int*, 2013, **62**(1):71-78.
- [3] Yang X J, Li S H, Tang X D, *et al.* Research on Preparation, Properties and UV Curing Behaviors of Novel Myrcene-Based Vinyl Ester Resin[J]. *Adv Mater Res*, 2013, **807**:2826-2830.
- [4] Garg M S, Srivastava D. Effect of Glycidyl Methacrylate(GMA) Content on Thermal and Mechanical Properties of Ternary Blend Systems Based on Cardanol-Based Vinyl Ester Resin, Styrene and Glycidyl Methacrylate[J]. *Prog Org Coat*, 2014, **77**(7):1208-1220.
- [5] ZHOU Runpei, CHEN Hui, FANG Qunying, *et al.* Study of High Toughness and Low Shrinkage MFE-5 Vinyl Ester Resin[J]. *Fiber Reinf Plast Compos*, 2000, (2):21-22(in Chinese).
周润培,陈晖,方群英,等.高韧性、低收缩 MFE-5 乙烯基酯树脂的研究[J].*玻璃钢/复合材料*, 2000, (2):21-22.
- [6] SU Jiang, JIANG Yonghua. Research on Toughening of MFE Vinyl Ester Resin[J]. *Thermoset Resin*, 2007, **22**(1):33-35(in Chinese).
苏江,蒋永华. MFE 乙烯基酯树脂的增韧研究[J].*热固性树脂*, 2007, **22**(1):33-35.
- [7] Auad M L, Frontini P M, Borrajo J, *et al.* Liquid Rubber Modified Vinyl Ester Resins: Fracture and Mechanical Behavior[J]. *Polymer*, 2001, **42**(8):3723-3730.
- [8] Robinette E J, Ziaee S, Palmese G R. Toughening of Vinyl Ester Resin Using Butadiene-Acrylonitrile Rubber Modifiers[J]. *Polymer*, 2004, **45**(18):6143-6154.
- [9] LU Shiping, WANG Tiantang, SHEN Wei. Property Study of Vinyl Ester Resin Toughened with BNR[J]. *Fiber Reinf Plast Compos*, 2002, (6):27-28(in Chinese).
陆士平,王天堂,沈伟.丁腈橡胶增韧乙烯基酯树脂的性能研究[J].*玻璃钢/复合材料*, 2002, (6):27-28.
- [10] Wang S, Wang J L, Ji Q, *et al.* Miscibility and Morphologies of Poly(arylene ether phenyl phosphine oxide/sulfone) Copolymer/Vinyl Ester Resin Mixtures and Their Cured Networks[J]. *J Polym Sci, Part B: Polym Phys*, 2000, **38**(18):2409-2421.
- [11] ZHANG Hongjun, ZHOU Xiaodong, DAI Gance, *et al.* Toughening Glass Fiber Reinforced Vinyl Ester Resin Composite[J]. *Polym Mater Sci Eng*, 2005, **21**(3):21-25(in Chinese).
张宏军,周晓东,戴干策,等.玻璃纤维增强乙烯基酯树脂复合材料的增韧[J].*高分子材料科学与工程*, 2005, **21**(3):21-25.
- [12] Rao B S, Mandec P J, Marechal E. Synthesis of Vinyl Ester Resins Evidence of Secondary Reactions by ¹³C NMR[J]. *Polym Bull*, 1986, **16**(2/3):153-157.
- [13] Sultania M, Rai J S P, Srivastava D. Kinetic Modeling of Esterification of Cardanol-Based Epoxy Resin in the Presence of Triphenylphosphine for Producing Vinyl Ester Resin; Mechanistic Rate Equation[J]. *J Appl Polym Sci*, 2010, **118**(4):1979-1989.
- [14] Gu L J, Jin C. Synthesis and Antitumor Activity of α -Aminophosphonates Containing Thiazole[5,4-b]Pyridine Moiety[J].

Org Biomol Chem, 2012, **10**(35): 7098-7102.

- [15] Gu L J, Wang R, Jin C, *et al.* Novel Synthetic Route to α -Aminophosphonates Containing Benzothiazole Moiety[J]. *Chinese J Chem*, 2012, **30**(10): 2483-2487.
- [16] SU Lianzheng, JIN Cheng, GU Lijun. Improved Synthesis and Characterization of 1-Benzyl-3-Alkyl benzotriazolium Ionic Liquids[J]. *Chinese J Appl Chem*, 2013, **30**(8): 867-871 (in Chinese).
宿连征, 金诚, 谷利军. 改进法合成 1-苄基-3-烷基苯并三氮唑类离子液体及其表征[J]. *应用化学*, 2013, **30**(8): 867-871.
- [17] Gu L J, Jin C, Guo J M, *et al.* A Novel Strategy for the Construction of Substituted Benzoxazoles *via* a Tandem Oxidative Process[J]. *Chem Commun*, 2013, **49**(93): 10968-10970.
- [18] Gu L J, Jin C, Zhang H T, *et al.* Copper-Catalyzed Aerobic Oxidative Cleavage of C—C Bonds in Epoxides Leading to Aryl Ketones[J]. *J Org Chem*, 2014, **79**(17): 8453-8456.
- [19] Gu L J, Jin C. Copper-Catalyzed Aerobic Oxidative Cleavage of C—C Bonds in Epoxides Leading to Aryl Nitriles and Aryl Aldehydes[J]. *Chem Commun*, 2015, **51**(30): 6572-6575.
- [20] Gu L J, Jin C, Zhang H T. Nickel *N*-Heterocyclic Carbene Catalyzed C—C Bond Formation: A New Route to Aryl Ketones[J]. *Chem-Eur J*, 2015, **21**(24): 8741-8744.
- [21] ZHAO Liying, MA Huiru, GUAN Jianguo. Influence of Polyether Segment Length on Mechanical Properties of Cured Epoxy Resins Based on Amino-Terminated Poly(ethylene glycol) and Diglycidyl Ether of Bisphenol[J]. *Chem J Chinese Univ*, 2009, **30**(7): 1454-1458 (in Chinese).
赵立英, 马会茹, 官建国. 聚醚链段长度对氨基聚醚-环氧树脂力学性能的影响[J]. *高等学校化学学报*, 2009, **30**(7): 1454-1458.
- [22] Sultania M, Yadav S B, Rai J S P, *et al.* Laminates Based on Vinyl Ester Resin and Glass Fabric A Study on the Thermal, Mechanical and Morphological Characteristics[J]. *Mat Sci Eng A-Struct*, 2010, **527**(18): 4560-4570.

Synthesis and Characterization of Novel High Impact Strength Epoxy Vinyl Ester Resin

JIN Cheng^{a*}, WANG Erping^a, ZHU Yanhong^b, JIANG Jie^a, GU Lijun^c

(^aNew United Group Company Limited, Changzhou, Jiangsu 213166, China;

^bJiangsu Changhai Composite Materials Company Limited, Changzhou, Jiangsu 213102, China;

^cKey Laboratory of Chemistry in Ethnic Medicinal Resources, State Ethnic Affairs

Commission & Ministry of Education, Yunnan Minzu University, Kunming 650500, China)

Abstract With the introduction of flexible epoxy-terminated polyether (ETPE) as the monomer, herein, we reported a facile and efficient synthesis approach for novel epoxy vinyl ester resin (EVER-2) with high impact toughness. The resin was analyzed by Fourier-transform infrared (FTIR), ¹H nuclear magnetic resonance (¹H NMR) and ¹³C nuclear magnetic resonance (¹³C NMR) spectroscopy. Mechanical properties such as tensile strength, flexural strength, impact strength and heat distortion temperature were also determined for EVER-2. The cured resin containing 7.9% mass fraction of ETPE has outstanding performance on impact strength. SEM (scanning electron microscopy) analysis reveals that EVER-2 matrix displays a single-phase morphology and its galss fiber/EVER-2 composite (EVERL-2) exhibits better bonding between the matrix and glass fiber, which means that EVERL-2 can bear more impact strength than galss fiber/ EVER-1 composite (EVERL-1). Moreover, plausible toughening mechanisms of EVER-2 and EVERL-2 were proposed.

Keywords epoxy vinyl ester resin; epoxy-terminated polyether; impact strength; synthesis

Received 2014-12-08; Revised 2015-02-13; Accepted 2015-04-24

Supported by the State Ethnic Affairs Commission; Opening Fund of Key Laboratory of Ethnic Medicine Resource Chemistry (No. MJY090103)

Corresponding author: JIN Cheng, chemical engineer; Tel: 0519-88776678; E-mail: jincheng0519@163.com; Research interests: organic chemistry and materials chemistry