

聚酯型聚硫醇固化剂的活性持久性的研究

廖毅彬, 殷瑜, 寇亮亮, 林德洵, 林彩凤, 陆嘉, 薛惠芸, 郑津, 邹友思*

(厦门大学 化学化工学院, 材料学院, 福建 厦门 361005)

摘要: 对比了聚醚型聚硫醇和 2 种聚酯型聚硫醇的活性寿命的差异. 通过红外光谱、 $^1\text{H-NMR}$ 和凝胶时间的测试表征聚硫醇的活性寿命. 结果表明, 以叔胺为促进剂时, 以 β -巯基丙酸为原料制备得到的聚酯型聚硫醇 $\text{P}(\text{SH})_6$ 和聚醚型聚硫醇 $\text{P}(\text{SH})_3$ 固化剂都有良好的活性寿命; 而以 α -巯基乙酸为原料制备得到的聚酯型聚硫醇 $\text{P}(\text{SH})_4$ 固化剂存在活性下降的问题, 2 个月完全失活. 通过红外光谱、 $^1\text{H-NMR}$ 表征活性下降前后其基团的变化提出了可能导致其活性下降的机理及解决的方法.

关键词: 聚酯型聚硫醇; 聚醚型聚硫醇; 季戊四醇巯基乙酸酯; 活性寿命

中图分类号: O 631

文献标志码: A

文章编号: 0438-0479(2014)04-0525-06

目前大多采用低分子质量聚酰胺用于环氧树脂的常温固化, 固化时间需 24 h, 难以适应迅速固化的需要. 聚硫醇是近年来出现的新型的低温快速环氧固化剂, 在室温下, 几乎不与环氧树脂发生反应, 活性差; 但在叔胺类促进剂的作用下, 其巯基上的活泼氢易被夺走, 极易与环氧发生亲核加成反应, 可以在 $-20\sim 0\text{ }^\circ\text{C}$ 和潮湿环境下快速固化(5 min 凝胶)环氧树脂, 固化反应速度很快^[1]. 因此聚硫醇在低温的冬季作业场合及快速修补胶方面有很大优势, 是其他环氧树脂固化剂无法替代的. 由于硫醇类固化剂含有硫柔性链段, 可增韧环氧树脂; 另外硫醇类固化剂有较高的折射率, 可应用在透明性树脂行业^[2].

国内外使用的聚硫醇主要为美、日、德三国的产品^[3], 分为聚醚型和聚酯型 2 类. 由于聚醚型聚硫醇生产工艺冗长, 对设备要求高, 产率低, 国内迄今无工业化产品. 而聚酯型聚硫醇可用巯基乙酸或巯基丙酸作为硫源, 和季戊四醇进行酯化反应获得; 生产设备和工艺简单, 产率高, 目前国内东协化工原料有限公司已产业化, 可完全替代进口产品. 2 种聚酯型聚硫醇中, 以巯基乙酸为原料, 价格较低(3 万多元/t), 反应活性高, 酯化时间约 8 h. 而巯基丙酸原料较贵, 达 5 万多元/t, 反应活性低, 酯化时间需 16 h 以上. 但以巯基乙酸为原料的聚酯型聚硫醇, 在加入叔胺促进剂后的储存阶段, 易发生活性下降的问题. 以何种单体为原

料, 直接影响聚酯型聚硫醇的工业成本和经济效益. 聚酯型聚硫醇如果能克服活性下降的缺点, 将有很强的生命力和良好的市场前景, 因此研究其活性下降原因具有重要的实用意义. 有关聚硫醇活性变化的原因及应对方法的研究国内外迄今未见报道. 本文通过红外光谱(FT-IR)、 $^1\text{H-NMR}$ 和凝胶时间的测试表征 3 种聚硫醇的活性寿命, 并提出了季戊四醇巯基乙酸酯 $\text{P}(\text{SH})_4$ 活性下降的机理及解决的方法.

1 研究部分

1.1 原料和试剂

2,4,6-三(二甲胺基甲基)苯酚(DMP-30), 广州市彬豪化工有限公司; 聚醚型聚硫醇 $\text{P}(\text{SH})_3$, 日本东丽公司; 季戊四醇巯基乙酸酯 $\text{P}(\text{SH})_4$, 季戊四醇巯基丙酸酯 $\text{P}(\text{SH})_6$, 东协化工原料有限公司; 环氧树脂(E-51), 中石化巴陵分公司.

1.2 产品表征

1.2.1 产品的配制

工业应用上的聚硫醇固化剂均加入促进剂方便使用, 故本实验以 $\text{P}(\text{SH})_6$ 、 $\text{P}(\text{SH})_4$ 和 $\text{P}(\text{SH})_3$ 分别和 DMP-30 按质量比 15:1 混合配制后备用(后面所提到的聚硫醇都加有 DMP-30 促进剂, 如未加会特别标明).

1.2.2 红外表征

用红外光谱仪 Nicolet Avatar 360 对实验产品进行了表征. 用 FT-IR 跟踪聚硫醇随时间的变化过程, 具体制样过程如下: 每隔一段时间取适量聚硫醇样品

滴加到 KBr 盐片上,进行 FT-IR 检测.

1.2.3 ¹H-NMR 表征

用核磁共振仪 Bruker 400, 氘代三氯甲烷 (CDCl₃)为溶剂,四甲基硅烷(TMS)为内标对聚硫醇进行¹H-NMR 表征.

1.2.4 凝胶时间测试

采用 GB/T 12007.7—1989^[4] 的方法测试凝胶时间.

2 结果与讨论

2.1 P(SH)₄ 的活性寿命表征及失活机理

聚酯型聚硫醇 P(SH)₄ 是由 α-巯基乙酸与季戊四醇在酸性催化剂存在下酯化得到的,由于 α-巯基乙酸中巯基和羧基仅隔一个碳,巯基提高了羧酸羰基的亲电性,使 α-巯基乙酸与季戊四醇更容易发生酯化反应,得到的酯化产物 P(SH)₄ 中巯基活性增大,也易和叔胺促进剂发生副反应.当原料改为巯基丙酸时,2 个吸电子基团的距离加大,吸电子效应减弱,在酯化反应缓慢的同时也减少了酯化产品和叔胺促进剂的副反应,有利于添加促进剂后的聚硫醇的长期存放.

用¹H-NMR 对酯化产物 P(SH)₄ 进行表征,图 1 和 2 为酯化产物 P(SH)₄ 的¹H-NMR 谱图.谱峰 a, b, c 如图上所示;P(SH)₄ 上的巯基氢 H_a 对应的化学位移 δ 为 2.0~2.15, P(SH)₄ 上与巯基相连的亚甲基氢 H_b 对应的化学位移 δ 为 3.25~3.35, δ 在 4.15~4.25 对应的则是 P(SH)₄ 上与酯基相连的亚甲基氢 H_c 的化学位移值,图 2 中其他峰为 DMP-30 的核磁特征峰.此外,δ 在 4.18~4.25(三臂、四臂酯化)和

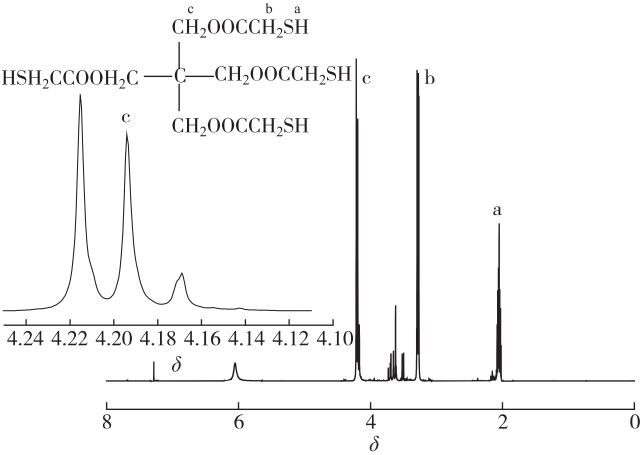


图 1 P(SH)₄ 的¹H-NMR 谱图
Fig. 1 ¹H-NMR spectra of P(SH)₄

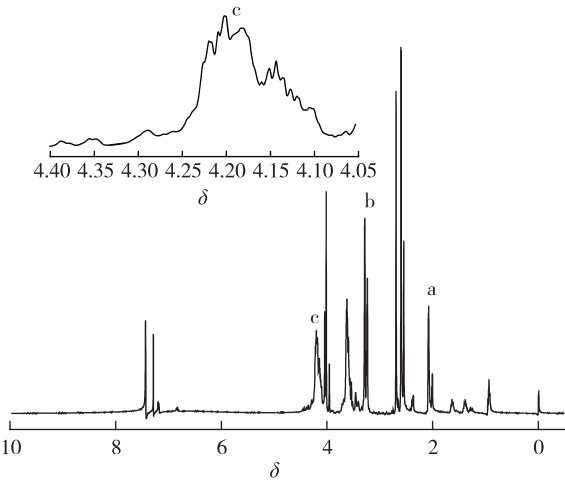


图 2 加入 DMP-30 存放 30 d 后的 P(SH)₄ 的¹H-NMR 谱图
Fig. 2 ¹H-NMR spectra of P(SH)₄ after addition of DMP-30 and 30 days' storage

4.10~4.18(一臂、二臂酯化)积分面积分别与 δ 为 3.25~3.35 的积分面积相比可得积分比,见表 1.而图 2 显示 P(SH)₄ 三臂、四臂酯化含量相比图 1 的减少了,而一臂、二臂酯化物则增多,这表明 P(SH)₄ 加入促进剂 DMP-30 后放置 30 d 出现了酯基降解问题.

表 1 P(SH)₄ 不同存放时间的¹H-NMR 积分比

Tab.1 ¹ H-NMR integral ratio of P(SH) ₄ at different storage time		
δ	图 1 积分比	图 2 积分比
4.18~4.25(三臂、四臂酯化)	0.75	0.67
4.10~4.18(一臂、二臂酯化)	0.12	0.29

表 2 是 P(SH)₄ 和 DMP-30 以质量比 15:1 混合后,存放不同时间后再和环氧树脂固化时测得的凝胶时间,可以看出,随着 P(SH)₄ 存放时间的延长,其和环氧树脂固化时的凝胶时间就越长,最后在存放 60 d 后完全丧失活性,这主要是 P(SH)₄ 失去了活性基团巯基导致的.

表 2 P(SH)₄ 不同存放时间的凝胶时间对比

Tab.2 The comparison of gel time of P(SH) ₄ at different storage time	
P(SH) ₄ 加入 DMP-30 的存放时间/d	凝胶时间/min
0	6
5	7
10	12
20	20
60	完全失活

注: m(P(SH)₄):m(环氧树脂):m(DMP-30)=15:15:1, 温度为室温.

图3为加有DMP-30促进剂的 $P(SH)_4$ 不同存放时间下的FT-IR谱图,由图3可以看出,随着存放时间的延长,位于 $2\,565\text{ cm}^{-1}$ 处的巯基峰、 $1\,732\text{ cm}^{-1}$ 处的羰基峰和 $1\,015\text{ cm}^{-1}$ 处醚基峰不断变小,这显示了 $P(SH)_4$ 巯基、羰基、醚基含量随时间不断地减少导致其固化活性失活的过程。

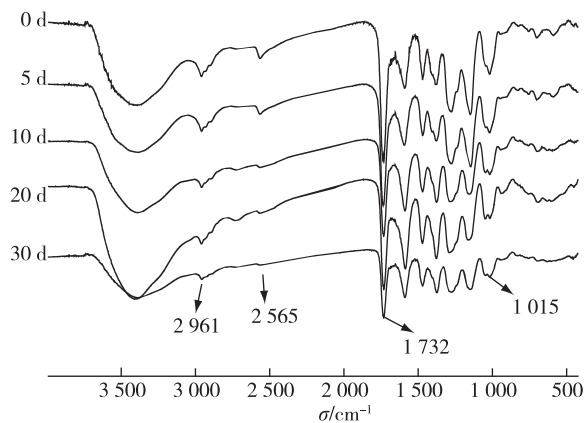


图3 $P(SH)_4$ 不同存放时间下的 FT-IR 谱图

Fig. 3 FT-IR spectra of $P(SH)_4$ at different storage time

由于随存放时间不同 $P(SH)_4$ 中的饱和烷基含量基本不变,因此以C—H的伸缩振动峰 $2\,961\text{ cm}^{-1}$ 为内标,根据 $2\,565\text{ cm}^{-1}$ 处的巯基S—H伸缩振动峰、 $1\,732\text{ cm}^{-1}$ 处的C=O伸缩振动峰和 $1\,015\text{ cm}^{-1}$ 处的C—O伸缩振动峰的变化,利用特征峰的吸光度 A ,按式(1)计算随存放时间推移巯基、醚基和羰基的含量变化。

$$\alpha(t) = \frac{A(t)_i}{A(t)_{2\,961}}, \quad (1)$$

式中表明 i 处的官能团含量在 t 时刻的红外吸光度比值 $\alpha(t)$ 与其红外特征吸收峰经过 $2\,961\text{ cm}^{-1}$ 处的饱和烷基C—H的伸缩振动峰校正后的吸光度有关。式(1)中 $A(t)_i$ 为 i 处特征峰对应的官能团在 t 时刻的吸光度, $A(t)_{2\,961}$ 为 $2\,961\text{ cm}^{-1}$ 处特征峰对应的官能团在 t 时刻的吸光度。根据 $2\,565\text{ cm}^{-1}$ 处的巯基特征峰、 $1\,732\text{ cm}^{-1}$ 处的羰基特征峰、 $1\,015\text{ cm}^{-1}$ 处醚基特征峰和 $2\,961\text{ cm}^{-1}$ 处的饱和烷基C—H的内标峰在各个时刻的吸光度,按式(1)进行计算并作图,可得巯基、羰基和醚基的含量变化趋势,如图4和5。

由图4可知,二者吸光度比值随存放时间的变长而呈相同的下降趋势,这说明 $P(SH)_4$ 中的羰基、醚基随存放时间的变长发生化学反应而导致含量减少。图5同样反映了 $P(SH)_4$ 中巯基不断地与其他基团发生化学反应而减少。

一般情况下,硫醇在碱性条件下易被氧化^[5-6]。

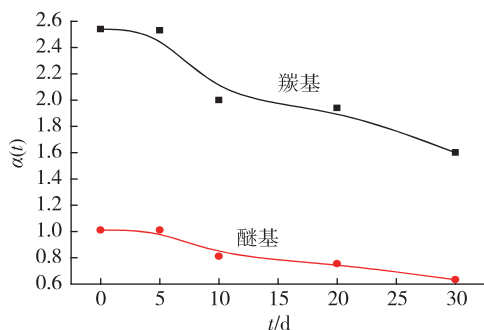


图4 C=O($1\,732\text{ cm}^{-1}$)、C—O($1\,015\text{ cm}^{-1}$)与C—H($2\,961\text{ cm}^{-1}$)红外吸光度比值与存放时间的关系
Fig. 4 The relationship between infrared absorbance ratio of C=O($1\,732\text{ cm}^{-1}$), C—O($1\,015\text{ cm}^{-1}$) to C—H($2\,961\text{ cm}^{-1}$) and storage period

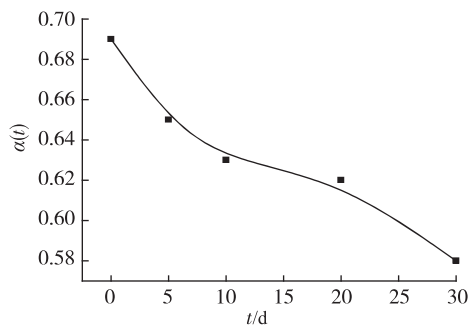


图5 S—H($2\,565\text{ cm}^{-1}$)与C—H($2\,961\text{ cm}^{-1}$)红外吸光度比值与存放时间的关系

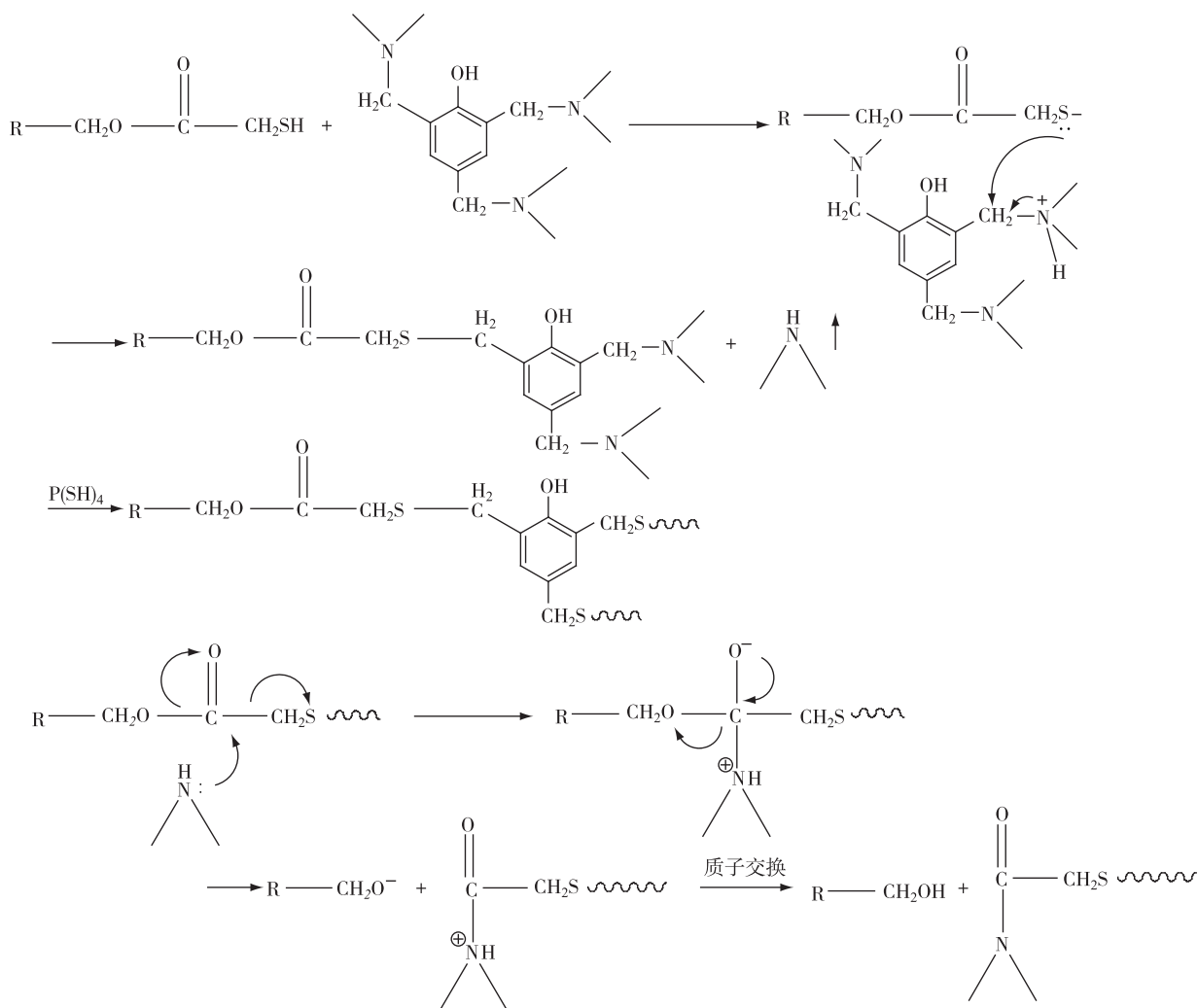
Fig. 5 The relationship between infrared absorbance ratio of S—H($2\,565\text{ cm}^{-1}$) to C—H($2\,961\text{ cm}^{-1}$) and storage period

$P(SH)_4$ 活性下降除此原因外,根据 $^1\text{H-NMR}$ 和FT-IR表征结果可知 $P(SH)_4$ 的巯基、羰基和醚基在促进剂DMP-30的作用下不断地减少,并且其整体黏度变大,产生刺激性难闻气体。在以上实验事实的基础上,提出了 $P(SH)_4$ 固化活性下降的可能机理,如图6所示。

α -巯基乙酸酯化反应合成的 $P(SH)_4$,其结构中的巯基受酯羰基吸电子效应影响,易和叔胺发生作用,生成二甲基胺。酯羰基碳受到硫原子和羰基氧二者双重吸电子效应,导致酯羰基碳容易受到生成的二甲基胺N上孤电子对的亲核进攻,酯基断链,形成稳定的酰胺物质和醇类物质。

2.2 $P(SH)_3$ 和 $P(SH)_6$ 的活性寿命表征

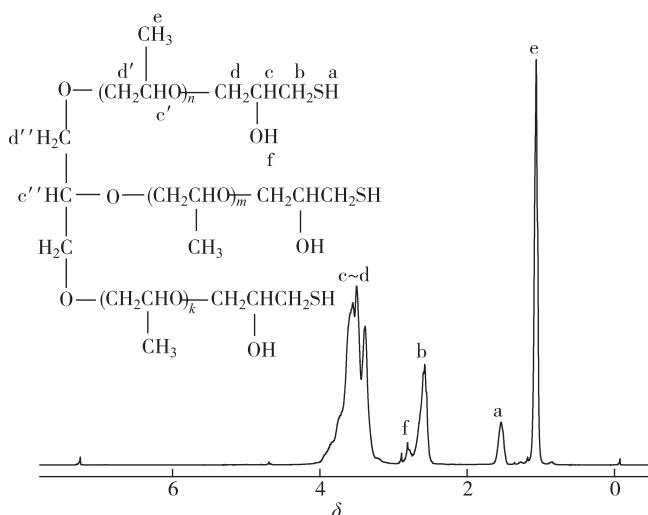
$P(SH)_3$ 和 $P(SH)_6$ 是不同于 $P(SH)_4$ 的2种多硫醇, $P(SH)_6$ 和 $P(SH)_4$ 结构相似,都是属于聚酯型

图 6 $P(SH)_4$ 固化活性下降的反应机理Fig. 6 Reaction mechanism of the decrease in curing activity of $P(SH)_4$

聚硫醇。

用 1H -NMR 对聚硫醇 $P(SH)_3$ 进行了表征,图 7 为 $P(SH)_3$ 的 1H -NMR 谱图。谱峰 a, b, c, d, e, f 如图上所示; $P(SH)_3$ 上的巯基氢 H_a 对应的化学位移值 δ 为 1.56~1.62, $P(SH)_3$ 上与巯基相连的亚甲基氢 H_b 对应的化学位移值 δ 为 2.48~2.70, δ 3.3~3.9 对应的则是 $P(SH)_3$ 上与氧相连的亚甲基氢和次甲基氢 H_{c-d} 的化学位移值, δ 1.0~1.1 对应的则是 $P(SH)_3$ 上甲基氢 H_e 的化学位移值, δ 2.74~2.86 对应的则是 $P(SH)_3$ 上羟基氢 H_f 的化学位移值。

图 8 中 $1\,108\,cm^{-1}$ 处的吸收峰是碳氧键 $C=O$ 的伸缩振动峰, $3\,424\,cm^{-1}$ 处的吸收峰是羟基 $O-H$ 的伸缩振动峰,说明 $P(SH)_3$ 的主链含有大量的柔性碳氧键, $2\,556\,cm^{-1}$ 处的吸收峰是聚硫醇中的巯基 $S-H$ 的伸缩振动峰,此巯基峰强度并不随着存放时间的推移而变小。另外,由表 3 可知其凝胶时间为

图 7 $P(SH)_3$ 的 1H -NMR 谱图Fig. 7 1H -NMR spectra of $P(SH)_3$

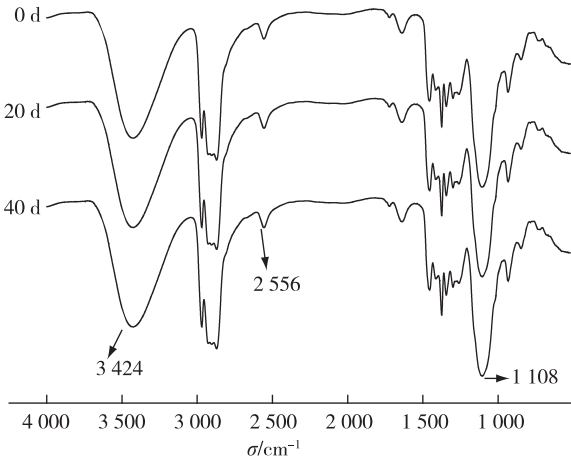


图 8 P(SH)₃ 不同存放时间的 FT-IR 谱图
Fig. 8 FT-IR spectra of P(SH)₃ at different storage time

5.0~6.0 min, 40 d 后凝胶时间保持稳定, 适合工业应用的要求.

用¹H-NMR 对 P(SH)₆ 进行了表征, 图 9 为 P(SH)₆ 的¹H-NMR 谱图. 谱峰 a, b, c, d 如图上所示; P(SH)₆ 上的巯基氢 H_a 的化学位移值 δ 为 1.58~1.62, P(SH)₆ 上与巯基相连的亚甲基氢 H_b 的化学位移值 δ 为 2.70~2.80, δ 为 2.62~2.70 的则是 P(SH)₆ 上与羰基相连的亚甲基氢 H_c, δ 为 4.10~4.20 的则是 P(SH)₄ 上与酯基相连的亚甲基氢 H_d, 其他的峰为扩链剂环氧

树脂和促进剂 DMP-30 的特征峰.

图 10 是 P(SH)₆ 加入 DMP-30 后不同存放时间的 FT-IR 谱图, 1 732 cm⁻¹ 处的吸收峰是羰基 C=O 的伸缩振动峰, 说明 P(SH)₆ 的主链含有大量的刚性碳氧双键, 2 565 cm⁻¹ 处的吸收峰是聚硫醇中巯基 S-H 的伸缩振动峰, 此巯基峰强度并不随着存放时间的推移而变小. 另外, 由表 3 可知其凝胶时间保持稳定, 这说明其活性持久.

表 3 P(SH)₃ 和 P(SH)₆ 产品不同存放时间的固化性能
Tab.3 Curing performance of P(SH)₃ and P(SH)₆ at different storage time

加入 DMP-30 后的 存放时间/d	凝胶时间/min	
	P(SH) ₃	P(SH) ₆
0	5.0	6.0
20	6.0	7.0
40	6.0	6.5

注: m(聚硫醇): m(环氧树脂): m(DMP-30) = 15:15:1, 温度为室温.

P(SH)₃ 结构属于 β-巯基乙醇型, P(SH)₆ 的结构属于 β-巯基丙酸酯型, 二者结构并不像 P(SH)₄ 中与巯基相邻的碳上接有较强的吸电子基团, 因而它们不会像 P(SH)₄ 那样因失去活性导致储存寿命缩短.

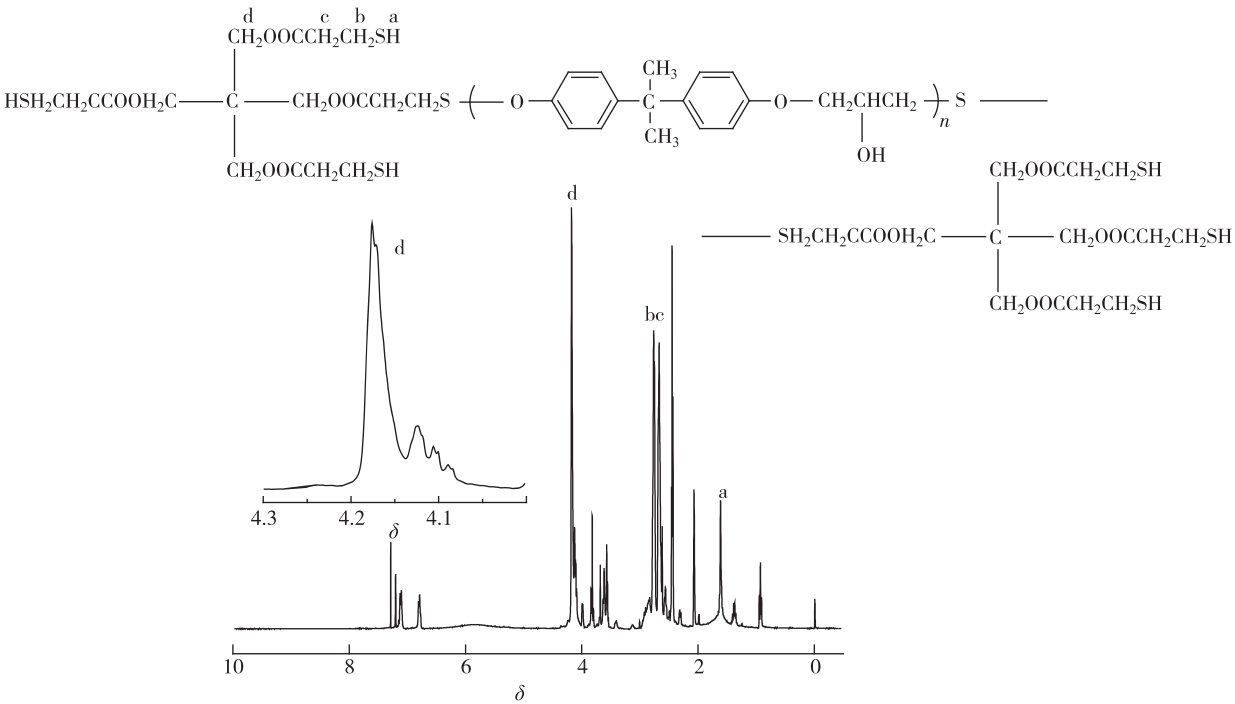


图 9 加 DMP-30 后存放 30 d 后的 P(SH)₆ 的¹H-NMR 谱图
Fig. 9 ¹H-NMR spectra of P(SH)₆ after addition of DMP-30 placed 30 days later

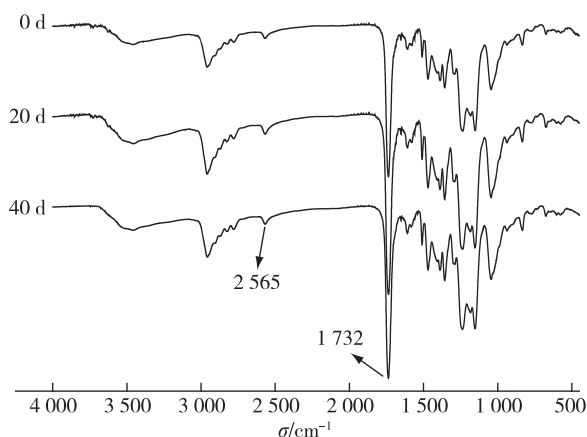


图 10 不同存放时间的 $P(SH)_6$ 的 FT-IR 谱图

Fig. 10 FT-IR spectra of $P(SH)_6$ at different storage time

3 结 论

1) 聚酯型聚硫醇 $P(SH)_3$ 和季戊四醇巯基丙酸酯 $P(SH)_6$ 的活性寿命稳定, 不受 DMP-30 促进剂的影响。

2) 季戊四醇巯基乙酸酯 $P(SH)_4$ 在加入 DMP-30 促进剂后易使其巯基和酯基发生降解, 对环氧树脂固化活性下降。另外通过对其 1H -NMR 和 FT-IR 谱图的

分析, 提出了可能的降解机理。

3) 聚酯型聚硫醇活性下降问题的应对方法: 如大面积使用的场合, 可用季戊四醇巯基乙酸酯 $P(SH)_4$, 使用前再加入促进剂。既可发挥其原料成本低, 反应时间短的优点, 又可避免促进剂引起的副反应。做成双组分胶用于日常修补的, 用季戊四醇巯基丙酸酯 $P(SH)_6$ 较好。

参考文献:

- [1] 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: 160-162.
- [2] 胡张燕, 吴通宇, 李朝龙, 等. 多支化聚硫醇与环氧树脂的固化研究[J]. 塑料, 2009, 38(2): 48-50.
- [3] 李广宇, 李子东, 吉利, 等. 环氧树脂粘胶剂与应用技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2007: 177-180.
- [4] 全国塑料标准化技术委员会. GB/T 12007. 7—1989 环氧树脂凝胶时间测定方法[S]. 北京: 中国标准出版社, 1989.
- [5] 田永亮, 王玉海, 项玉芝, 等. 汽油和液化气中硫醇氧化反应机理的研究进展[J]. 石油化工腐蚀与防护, 2005, 22(5): 1295-1299.
- [6] García Ruano J L, Parra A, Alemán J. Efficient synthesis of disulfides by air oxidation of thiols under sonication[J]. Green Chem, 2008, 10(6): 706-711.

Study on Activity Persistence of Polyester Polysulfide Curing Agent

LIAO Yi-bin, YIN Yu, KOU Liang-liang, LIN De-xun, LIN Cai-feng,
LU Jia, XUE Hui-yun, ZHENG Jin, ZOU You-si*

(College of Chemistry and Chemical Engineering, College of Materials, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

Abstract: The lifetime differences of polyether polysulfides and two kinds of polyester polysulfides were compared in this paper. The lifetime of polysulfide curing agents was characterized by FT-IR, 1H -NMR and gelation time. The results revealed that polyester polysulfides $P(SH)_6$ and polyether polysulfides $P(SH)_3$ composed of 3-mercaptopropionic acid showed a long lifetime when using trialkylamine as accelerator, while polyester polysulfides $P(SH)_4$ composed of 2-mercaptopropionic acid showed a decrease in curing activity and deactivated within two months. Possible mechanism of the decrease in curing activity was proposed based on the investigation of group changes during the deactivation by FT-IR and 1H -NMR.

Key words: polyester polysulfides; polyether polysulfides; pentaerythritolthioglycolic acid ester; lifetime